

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS PARA
ENGENHARIA

**Estudo da Corrosão Eletroquímica da Liga
Ti-13Nb-13Zr Submetida a Diferentes
Condições de Deformação a Quente**

Jamilly Paiva

Itajubá, agosto de 2012.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS PARA
ENGENHARIA

Estudo da Corrosão Eletroquímica da Liga
Ti-13Nb-13Zr Submetida a Diferentes
Condições de Deformação a Quente

Jamilly Paiva

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Materiais para Engenharia como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Materiais para Engenharia.

Área de Concentração: **Metais e Biomateriais**

Orientador: **Prof. Dr. Ricardo Risso Chaves**

Co-Orientador: **Prof. Dr. Edmilson Otoni Corrêa**

Itajubá, agosto de 2012

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Mauá –
Bibliotecária Cristiane N. C. Carpinteiro- CRB_6/1702

P149e

Paiva, Jamilly

Estudo da corrosão eletroquímica da liga Ti-13Nb-13Zr submetida a diferentes condições de deformação a quente. / por Jamilly Paiva. -- Itajubá (MG) : [s.n.], 2012.

89 p. : il.

Orientador : Prof. Dr. Ricardo Risso Chaves.

Coorientador : Prof. Dr. Edmilson Otoni Corrêa.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Itajubá.

1. Liga de titânio. 2. Ti-13Nb-13Zr. 3. Biomaterial. 4. Corrosão. I. Chaves, Ricardo Risso, orient. II. Corrêa, Edmilson Otoni, coorient. III. Universidade Federal de Itajubá. IV. Título.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS PARA
ENGENHARIA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Estudo da Corrosão Eletroquímica da Liga
Ti-13Nb-13Zr Submetida a Diferentes
Condições de Deformação a Quente

Jamilly Paiva

Dissertação aprovada por banca examinadora em 13 de agosto de 2012, conferindo ao autor o título de *Mestre em Materiais para Engenharia*.

Composição da Banca Examinadora:

Prof. Dr. Rubens Caram Junior- FEM/UNICAMP

Prof. Dr. Mirian de Lourdes Noronha Motta Melo - IEM/UNIFEI

Prof. Dr. Edmilson Otoni Corrêa - IEM/UNIFEI (co-orientador)

Prof. Dr. Ricardo Risso Chaves - IEM/UNIFEI (orientador)

Itajubá, agosto de 2012

Dedicatória

À minha mãe Sirlei Rocha Paiva

Ao meu noivo Anderson M. Tavares

À minha Família.

Agradecimentos

Ao meu Orientador, Prof. Dr. Ricardo Risso Chaves, pela competência, dedicação e paciência.

Ao Prof. Dr. Edmilson Otoni Corrêa, pela co-orientação e colaboração.

Aos Professores Dr. Alain Laurent Marie Robin (EEL-USP), Dr. Ângelo Fernando Padilha (USP), Dr. Demétrio Artur Werner Soares (UNIFEI), Dr. Enrico José Giordano (CCDM-UFSCar), Me. Jorge Luiz Rosa (FATEA), Dr. José Célio Dias (UNIFEI), Dra. Mírian de Lourdes Noronha Motta Melo (UNIFEI), Dra. Neide Aparecido Mariano (UNIFAL), Dr. Rossano Gimenes (UNIFEI) e Dr. Rubens Caram Junior (UNICAMP), pela ajuda prestada.

A todos os professores e alunos do programa de pós-graduação em materiais para engenharia.

Aos alunos de pós-graduação integrantes do Lab. de Metalurgia Física e Solidificação da FEM/UNICAMP, Alessandra Cremasco e Rodrigo José Contiere pelo auxílio na execução dos ensaios. Ao aluno de mestrado Ângelo de Souza do IEM/UNIFEI, pelo auxílio na realização da deformação a frio.

Aos funcionários do Laboratório de Metalurgia e Materiais do IEM da UNIFEI: Antônio Benedito da Silva, Marcos Cirilo dos Santos e Jonas Mendes pela grande ajuda prestada. Ao funcionário José Veríssimo R. de Toledo e Wlamir Leandro O. Giffoni do IEPG.

À Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração – CBMM, pela doação de nióbio.

Ao Centro de Estudos de Investigação e Inovação (CEII) de Biomateriais da UNIFEI, pela realização da parte experimental.

À Capes, através do Programa de bolsas, pelo apoio financeiro.

A minha amiga Aline da Silva, pela amizade, por toda ajuda no decorrer do mestrado e pelas horas que passamos juntas.

Aos amigos, Lívio de Carvalho Valeriano, Suelen de Castro e Afrânio Marx Medeiros Pontes, pelo incentivo, colaboração, amizade e convívio profissional.

Ao meu noivo Anderson M. Tavares pela paciência, pelas palavras de incentivo e companheirismo.

Ao meu irmão Claudio Vinícius de Paiva.

Aos meus pais, Sirlei Rocha Paiva e Benedito Claudio de Paiva, que contribuíram para minha formação e meu desenvolvimento.

Agradeço a Deus por ter me guiado e sustentado durante este caminho.

*Algo só é impossível até que alguém duvide e
acabe provando o contrário.
(Albert Einstein)*

Resumo

PAIVA, J. (2012), *Estudo da Corrosão Eletroquímica da Liga Ti-13Nb-13Zr Submetida a Diferentes Condições de Deformação a Quente*, Itajubá, 89p. Dissertação (Mestrado em Materiais para Engenharia), Universidade Federal de Itajubá.

As ligas de titânio apresentam propriedades atrativas para utilização como implantes ortopédicos. Dentre elas, citam-se a sua excelente relação resistência/peso, elevada biocompatibilidade, baixo módulo de elasticidade e boa resistência à corrosão. A liga de titânio Ti-6Al-4V foi uma das primeiras a ser utilizada como implante, porém existem relatos da liberação de elementos tóxicos no interior do corpo humano. Com isso, novas ligas de titânio foram desenvolvidas, tais como as dos sistemas Ti-Al-Nb, Ti-Mo-Zr-Fe, Ti-Nb-Zr e Ti-Nb-Ta-Zr. Neste trabalho foi analisada a liga *near-β* Ti-13Nb-13Zr, a qual apresenta três elementos que não produzem reações adversas nos sistemas biológicos. Os lingotes desta liga foram fundidos em forno a arco voltaico, homogeneizados e deformados a quente, sendo todas essas condições analisadas quanto ao comportamento eletroquímico por meio de ensaio de corrosão em solução de Ringer. Além disso, foram empregadas técnicas de microscopia óptica e eletrônica de varredura, difração de raios-X, análise térmica e ensaio de microdureza Vickers para a caracterização da liga. A análise por difração de raios-X permitiu observar a formação de fase α ou α' acicular para todas as condições estudadas, com pequenos picos de fase β observados para as amostras deformadas. As amostras deformadas apresentaram menor resistência à corrosão quando comparadas as outras condições. Os resultados obtidos para as curvas potenciodinâmicas mostraram a formação de região passiva para todas as condições estudadas.

Palavras-chave

Liga de titânio, Ti-13Nb-13Zr, Biomaterial, Corrosão.

Abstract

PAIVA, J. (2012), *Study of Electrochemical Corrosion of the Ti-13Nb-13Zr Alloy Subjected to Different Conditions of Hot Deformation*, Itajubá, 89p. Master degree Dissertation-Federal University of Itajubá.

Titanium alloys have attractive properties to be used as orthopedic implants. Among them, it may be mentioned the high strength-to-weight ratio and biocompatibility, the low modulus of elasticity and good corrosion resistance. The first titanium alloy to be used as implant material was the Ti-6Al-4V. However, this alloy presents a weakness, as it may release toxic elements in the human body. In order to replace this alloy as biomaterial, new systems of the titanium alloys have been developed, such as Ti-Al-Nb, Ti-Mo-Zr-Fe, Ti-Nb-Zr and Ti-Nb-Zr-Ta. In this work, the near β Ti-13Nb-13Zr alloy, which has low modulus of elasticity and three elements that do not produce adverse reactions in biological systems, was studied. Ingots of this alloy were melted in arc voltaic furnace on water cooled copper crucible, tungsten electrode and under argon inert atmosphere. Samples were cut off from these ingots in order to represent the as cast, homogenized and 10%, 20% and 50% hot worked conditions, which were studied about the electrochemical behavior. The corrosion test was carried in Ringer's solution, kept at 37 ± 2 °C by a thermostatic bath. Techniques of optical and scanning electronic microscopy, X-ray diffraction, thermal analysis and Vickers microhardness testing were also used to characterize the alloy. The X-ray diffraction results allowed one to observe the formation of α phase or α' acicular for all conditions, with small peaks of β phase observed for deformed samples. Deformed samples showed lower corrosion resistance (higher i_{corr} and i_{pass}) than the other two conditions. The results from the potentiodynamic curves showed the formation of a passive region for all sample conditions.

Keywords

Titanium alloys, Ti-13Nb-13Zr, Biomaterial, Corrosion.

Sumário

SUMÁRIO	i
LISTA DE FIGURAS	iii
LISTA DE TABELAS	vi
SIMBOLOGIA	vii
LETRAS LATINAS	vii
LETRAS GREGAS	viii
ABREVIATURAS	ix
SIGLAS	x
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	1
1.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS	1
1.2 OBJETIVOS	4
CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 TITÂNIO E SUAS LIGAS	5
2.1.1 Titânio	5
2.1.2 Classificação das Ligas	7
2.1.3 Microestrutura das Ligas Titânio	10
2.1.4 Processos de Fabricação	11
2.1.5 Propriedades Mecânicas	12
2.1.6 Aplicações das Ligas de Titânio como Biomateriais	13
2.1.7 Liga de Ti-13Nb-13Zr	15
2.2 CORROSÃO ELETROQUÍMICA	18
2.2.1 Introdução	18
2.2.2 Mecanismos Eletroquímicos da Corrosão	19
2.2.3 Polarização e Curvas Experimentais	21
2.2.4 Estudos sobre Corrosão Eletroquímica da Liga Ti-13Nb-13Zr	23
CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	26

3.1 MATERIAIS -----	26
3.2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS -----	27
3.2.1 Preparação dos Materiais -----	27
3.2.2 Fusão da Liga de Titânio em Forno a Arco Voltaico -----	29
3.2.3 Análise Semi-Quantitativa-----	31
3.2.4 Difração de Raios - X -----	32
3.2.5 Análise Térmica-----	32
3.2.6 Tratamento Térmico de Homogeneização -----	32
3.2.7 Preparação dos Corpos de Prova para Conformação Mecânica -----	33
3.2.7.1 Conformação a frio-----	35
3.2.7.2 Conformação a quente -----	37
3.2.8 Preparação Metalográfica-----	38
3.2.9 Microscopia Óptica e Eletrônica de Varredura-----	39
3.2.10 Ensaio de Microdureza Vickers-----	39
3.2.11 Corrosão Eletroquímica-----	50
3.2.11.1 Arranjo experimental e preparação dos eletrodos -----	50
3.2.11.2 Ensaio eletroquímicos -----	51
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES _____	42
4.1 OBTENÇÃO DOS LINGOTES E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS -----	42
4.2 ANÁLISE MICROESTRUTURAL DE TODAS AS CONDIÇÕES	
DA LIGA Ti-13Nb-13Zr -----	45
4.2.1 Condição Bruta de Fusão e Homogeneizada -----	55
4.2.2 Condição Deformada a Frio -----	51
4.2.2 Condição Deformada a Quente com 10, 20 e 30 % de Redução -----	54
4.3 ANÁLISE SEMI-QUANTITATIVA -----	58
4.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X -----	58
4.5 ANÁLISE TÉRMICA -----	63
4.6 ENSAIO DE MICRODUREZA VICKERS -----	65
4.7 ENSAIO DE CORROSÃO ELETROQUÍMICA DA LIGA Ti-13Nb-13Zr -----	69
4.7.1 Curvas de Variação do Potencial de Circuito Aberto, em Função do Tempo-----	69
4.7.2 Curva de Polarização Potenciodinâmica -----	71
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES _____	78
5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS -----	79
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS _____	80
ANEXOS _____	87

Lista de Figuras

Figura 1.1 – Distribuição etária da população brasileira. -----	2
Figura 2.1 – Influência dos elementos de liga no diagrama de fases de ligas de titânio. -----	5
Figura 2.2 – Representação esquemática do diagrama de fase pseudo-binário com elemento β -estabilizador. -----	8
Figura 2.3 – Desenho esquemático de uma prótese total de quadril. -----	14
Figura 2.4 – Microestrutura da liga TZN deformada e solubilizada por 1 hora: (I) 800 °C e (II) 650 °C seguido por resfriamento (a) ao forno, (b) ao ar e (c) em água. -----	16
Figura 2.5 – Microestrutura óptica da liga Ti-13Nb-13Zr na condição bruta de fusão. -----	17
Figura 2.6 – Desenho esquemático de uma pilha eletroquímica. -----	18
Figura 2.7 – Eletrodo de referência de calomelano. -----	19
Figura 2.8 – Curva de polarização anódica esquemática de um metal que exibe transição ativa - passiva. -----	21
Figura 2.9 – Curvas de Polarização: (A) Por circuito aberto e (B) Potenciodinâmica anódica. -----	24
Figura 3.1 – Fluxograma do procedimento experimental. -----	28
Figura 3.2 – Fornos de fusão a arco voltaico: a) da Unicamp e b) da Unifei. -----	30
Figura 3.3 – Materiais sobre o cadinho de cobre pronto para serem fundidos. -----	31
Figura 3.4 – Amostras encapsuladas a vácuo e forno utilizado para homogeneização. -----	33
Figura 3.5 – Amostras embutidas para serem cortadas. -----	34
Figura 3.6 – Modos de deformação. -----	34
Figura 3.7 – Amostra 4C deformada a frio sem controle de velocidade. -----	36
Figura 3.8 – Amostra 2C após usinagem. -----	36
Figura 3.9 – Deformação a quente em máquina de ensaio de tração pertencente ao laboratório CCDM. -----	37
Figura 3.10 – Amostra embutida para o ensaio de corrosão. -----	40
Figura 4.1 – Microestrutura do lingote 1 para condição bruta de fusão (a): por MO e (b), (c) e (d): por MEV. -----	45
Figura 4.2 – Microestrutura do lingote 1 para condição homogeneizada(a): por MO e	

(b) (c) e (d): por MEV. -----	46
Figura 4.3 – Microestrutura por M.O do lingote 2 para condição bruta de fusão (2BF) e homogeneizada (2D). -----	47
Figura 4.4 – Microestrutura por M.O. do lingote 3 para condição bruta de fusão (3BF) e homogeneizada (3D). -----	48
Figura 4.5 – Microestrutura por M.O. do lingote 4 para condição homogeneizada (4A), realizada em regiões diferentes da superfície da amostra. -----	49
Figura 4.6 – Análise quantitativa por (EDS) para a amostra homogeneizada (4A) da liga Ti-13Nb-13Zr. -----	50
Figura 4.7 – Microestrutura por M.O. do lingote 5 para condição bruta de fusão (5BF). -----	51
Figura 4.8 – Corpo de prova da amostra 4C deformada a frio, sem controle de velocidade. -----	52
Figura 4.9 – Fotomicrografias - MEV da superfície de fratura da amostra 4C, deformada a frio. -----	53
Figura 4.10 – Fotomicrografias - MEV, da aresta do CDP que entrou em contato com a superfície da ferramenta após a fratura. -----	53
Figura 4.11 – Micrografia da amostra 2C deformada a frio com controle de velocidade (1mm/mim). -----	54
Figura 4.12 – Aspecto característico de uma amostra submetida à deformação a quente. -----	55
Figura 4.13 – Aspecto da amostra 1B com 50% de deformação. -----	55
Figura 4.14 – Microestruturas MO das amostras do lingote 1 deformadas a quente com (a) 10 %, (b) 20 % e (c) 50 % de redução. -----	56
Figura 4.15 – Microestrutura obtida por MEV para as amostras do lingote 1, deformadas a quente com (a) 10 %, (b) 20 % e (c) 50 % de redução. -----	57
Figura 4.16 – Difractogramas de raios-X obtidos para as amostras do lingote 1 nas condições: bruta de fusão (1BF), homogeneizada (1D), deformadas a quente com 10% (1A), 20 % (1C) e 50 % (1B). -----	59
Figura 4.17 – Diagrama de fases estimado do Ti-Nb para 13% em peso de Zr a partir do diagrama de fase ternário Ti-Nb-Zr. -----	60
Figura 4.18 – Difractogramas de raios-X obtidos para as amostras do lingote 2 nas condições: bruta de fusão (2BF), homogeneizada (2D) e deformada a frio com controle de velocidade (2CDF). -----	61
Figura 4.19 – Difractogramas de raios-X obtidos para as amostras do lingote 3 nas condições: bruta de fusão (3BF), homogeneizada (3D). -----	61
Figura 4.20 – Difractogramas de raios-X obtidos para as amostras do lingote 4 nas condições: homogeneizada (4A) e deformada a frio sem controle de velocidade (4C). -----	62

Figura 4.21 – Difractogramas de raios-X obtidos para as amostras do lingote 5 na condição bruta de fusão (5BF). -----	62
Figura 4.22 – Calorimetria diferencial de varredura da liga Ti-13Nb-13Zr na condição bruta de fusão (taxa de aquecimento de 10 °C/min). -----	63
Figura 4.23 – Calorimetria diferencial de varredura da liga Ti-13Nb-13Zr na condição bruta de fusão (taxa de resfriamento de 10 °C/min). -----	64
Figura 4.24 – Microdureza Vickers para o lingote 1.-----	66
Figura 4.25 – Microdureza Vickers para o lingote 2.-----	66
Figura 4.26 – Microdureza Vickers para o lingote 3.-----	67
Figura 4.27 – Microdureza Vickers para o lingote 4 e 5. -----	67
Figura 4.28 – Curvas de variação do potencial de circuito aberto em função do tempo para as amostras 5BF, 1D, 1A (10%), 1C (20%) e 1B (50%) da liga Ti-13Nb-13Zr em solução de Ringer a 37 °C.-----	69
Figura 4.29 – Curvas de polarização potenciodinâmica para as amostras 5BF, 1D, 1A (10%), 1C (20%) e 1B (50%) da liga Ti-13Nb-13Zr em solução de Ringer a 37 °C. --	71
Figura 4.30 – Curvas de polarização potenciodinâmica para a amostra bruta de fusão (5BF) da liga Ti-13Nb-13Zr em solução de Ringer a 37 °C. -----	73
Figura 4.31 – Curvas de polarização potenciodinâmica para a amostra homogeneizada (1D) da liga Ti-13Nb-13Zr em solução de Ringer a 37 °C. -----	74
Figura 4.32 – Curvas de polarização potenciodinâmica para a amostra deformada com 10% de redução (1A) da liga Ti-13Nb-13Zr em solução de Ringer a 37 °C. -----	75
Figura 4.33 – Curvas de polarização potenciodinâmica para a amostra deformada com 20% de redução (1C) da liga Ti-13Nb-13Zr em solução de Ringer a 37 °C. -----	75
Figura 4.34 – Curvas de polarização potenciodinâmica para a amostra deformada com 50% de redução (1B) da liga Ti-13Nb-13Zr em solução de Ringer a 37 °C. -----	76

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 Propriedades mecânicas das ligas de titânio biomédicas. -----	14
Tabela 3.1 Valores das massas (em gramas) e porcentagens (em peso) para cada elemento.-	29
Tabela 3.2 Nomeações das amostras para cada condição. -----	35
Tabela 3.3 Dados utilizados para a deformação a quente. -----	38
Tabela 3.4 Área de exposição das amostras para ensaio de corrosão eletroquímica. -----	41
Tabela 4.1 Valores de rugosidade média (Ra) para as amostras da liga Ti-13Nb-13Zr.-----	43
Tabela 4.2 Medidas de paralelismo em mm para as amostras da liga Ti-13Nb-13Zr. -----	44
Tabela 4.3 Valores para o diâmetro e altura inicial das amostras do lingote 1. -----	44
Tabela 4.4 Composição nominal (% em peso), obtida para a amostra homogeneizada (4A) da liga Ti-13Nb-13Zr. -----	50
Tabela 4.5 Análise semi-quantitativa (% em peso) para as amostras 1BF, 2BF, 3BF e 4BF. -----	58
Tabela 4.6 Valores de 2θ e respectivas distâncias interplanares $d()$ das reflexões (hkl) das fases α ou α' (hcp) e β (bcc). -----	59
Tabela 4.7 Valores de temperatura para o início da transformação e pico durante o ciclo de aquecimento/resfriamento para o DSC da liga Ti-13Nb-13Zr na condição bruta de fusão. -----	65
Tabela 4.8 Valores de $E_{inicial}$ e E_{ca} para as amostras da liga Ti-13Nb-13Zr. -----	70
Tabela 4.9 Valores de E_{corr} e E_{ca} para as amostras da liga Ti-13Nb-13Zr. -----	72
Tabela 4.10 Valores de i_{corr} e I_{pass} ($\times 10^{-8}$ A/cm ²) para as amostras da liga Ti-13Nb-13Zr. -	72

Simbologia

Letras Latinas

Mi	linha de início da transformação martensítica	
Mf	linha do fim da transformação martensítica	
TA	temperatura ambiente	°C
E	módulo de elasticidade	GPa
Eca	potencial de circuito aberto	V
i	corrente elétrica	$\mu\text{A}/\text{cm}^2$
E _F	potencial de Flade	V
E	potencial de eletrodo	
E _{corr}	potencial de corrosão	V
i _{corr}	corrente de corrosão	A/cm ²
I _{crit}	corrente crítica	A/cm ²
I _p	corrente passiva	A/cm ²
Ra	rugosidade média	μm
Rt	rugosidade total	μm
Ry	rugosidade máxima	μm

Letras Gregas

α	fase do tipo hexagonal compacta	
β	fase do tipo cúbica de corpo centrado	
β_e	% de β estabilizador a partir da qual formam-se ligas β estáveis	
β_m	% de β estabilizador a partir da qual formam-se ligas β metaestáveis	
α'	estrutura martensítica de arranjo hexagonal compacto	
α''	estrutura martensítica de arranjo ortorrômbico	
θ	ângulo de incidência dos raios-X	Graus
λ	comprimento de onda de difração de raios-X	Å
η	sobrevoltagem	

Abreviaturas

BF	bruta de fusão
CCC	estrutura cúbica de corpo centrado
HCP	estrutura hexagonal compacta
Ti -CP	titânio comercialmente puro
Cr-Co	cromo-cobalto
MO	microscópio óptico
MEV	microscópio eletrônico de varredura
DRX	difração de raio-X
DSC	calorimetria diferencial de varredura (<i>differential scanning calorimetry</i>)
ELI	teor extra-baixo de elementos intersticiais (<i>extra low interstitials</i>)
PTFE	politetrafluoretileno
CDP	corpo de prova
MEM	meio essencial mínimo
HV	dureza vickers
TNZ	sistema Ti-Nb-Zr
EIS	espectroscopia de impedância eletroquímica
PBS	solução salina tamponada com fosfato

Siglas

UNIFEI	Universidade Federal de Itajubá
UNICAMP	Universidade Estadual de Campinas
UFSCar	Universidade Federal de São Carlos
UNIFAL	Universidade Federal de Alfenas
DEMA	Departamento de Engenharia de Materiais
FEM	Faculdade de Engenharia Mecânica
CBBM	Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
IEM	Instituto de Engenharia Mecânica
IEPG	Instituto de Engenharia de Produção e Gestão
IPEA	Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
CCDM	Centro de Caracterização e desenvolvimento de Materiais/UFSCar

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

Atualmente, os estudos relacionados ao desenvolvimento de novos materiais para implantes ortopédicos caracterizam-se como uma área de intensa atividade científica. A motivação e interesse por estes materiais está relacionada com a melhoria de condições de vida e ao aumento contínuo e relativamente rápido da expectativa de vida (SOUZA, 2006).

A figura 2.1 mostra uma projeção da distribuição etária da população brasileira, por faixa etária e por sexo, até o ano de 2035. Pode-se notar nesta projeção que a pirâmide etária deverá se inverter no decorrer dos anos.

Segundo números publicados pelo Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada (IPEA), 30% dos brasileiros terão mais de 60 anos ainda na metade deste século. Devido a este fato a procura por estes materiais deve ser ainda maior (SANTOS, 2009).

A expectativa de vida no país aumentou cerca de três anos entre 1999 e 2009, chegando a 73,1 anos. No ano de 2010, segundo dados divulgados pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), a expectativa de vida do brasileiro ao nascer alcançou 73,5 anos (IBGE, 2011).

O aumento da expectativa de vida da população brasileira pode levar a um aumento na incidência de algumas doenças degenerativas, tais como: artrite, osteoporose e artrose. Os pacientes com tais enfermidades necessitam de materiais que possam ser utilizados para reparar funções perdidas.

Os materiais de interesse utilizados para aplicações biomédicas são chamados de biomateriais, podendo ser artificiais ou naturais. Estes biomateriais podem ser utilizados na

cardiologia, odontologia, ortopedia, entre outras áreas da medicina. Na ortopedia, são empregados na fabricação de estruturas ou implantes, a fim de substituir parcial ou totalmente uma função perdida pelo corpo humano, sem que ocorra nenhuma reação adversa quando em contato com o tecido vivo. Diferentes partes do corpo humano podem ser restauradas, como a utilização de válvulas artificiais de coração, stents cardiovasculares, próteses de joelho, quadril, ombro, orelhas e implantes dentários. (GEETHA, 2009).

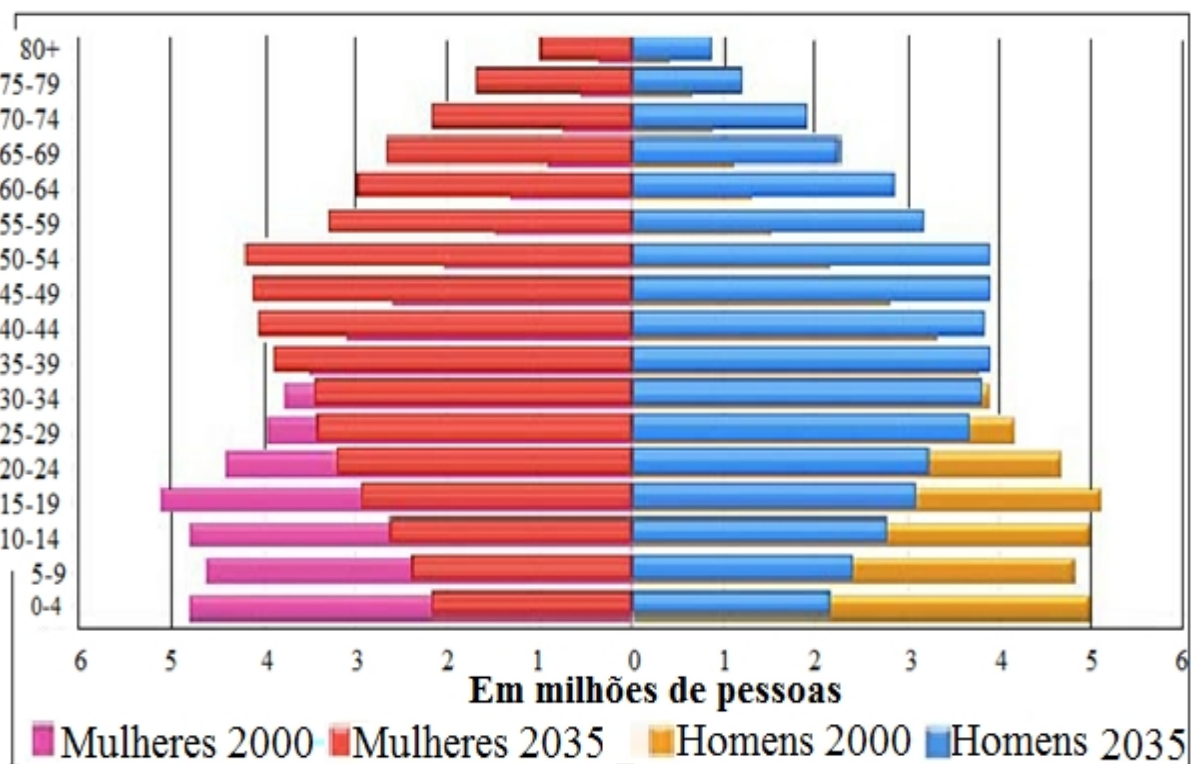


Figura 1.1- Distribuição etária da população brasileira (ABRIL.COM, 2008).

O setor ortopédico é o que apresenta a maior porcentagem do mercado mundial no uso de biomateriais. A razão desse domínio é atribuída a doenças como a osteoporose, a osteoartrite e as cirurgias de revisão de quadril ou joelho relacionadas com problemas de incompatibilidade. Segundo Geetha *et al.* (2009), é esperado entre 2005 e 2030, um aumento de 137% e 607% no número total de cirurgias de revisão de quadril e joelho, respectivamente.

A lista de materiais utilizados para estas aplicações inclui os aços inoxidáveis 316L, ligas Cr-Co e algumas ligas de titânio. Porém, alguns destes materiais exibiram problemas de incompatibilidade e tendência a falhas em uso prolongado (ALAGIĆ, 2010; GEETHA, 2009).

As ligas de titânio são os materiais mais utilizados em implantes ortopédicos (ALAGIĆ, 2010; ALAGIĆ, 2011; GEETHA, 2009; NIEMEYER, 2009). O fato destas ligas se mostrarem mais atrativas para essa aplicação deve-se a suas melhores propriedades, como alta

relação resistência/peso, excelente biocompatibilidade, melhor resistência à corrosão, boa resistência à fadiga e baixo módulo de elasticidade (ASSIS, 2008; GEETHA, 2009).

A liga Ti-6Al-4V, classificada como $\alpha+\beta$, foi a primeira a ser utilizada como material de implante. Porém, esta liga apresenta incompatibilidades, devido ao seu módulo de elasticidade de cerca de 120 GPa, ainda é alto quando comparado com o do osso (máximo de 40 GPa) e à liberação de íons de V e Al, considerados tóxicos ao corpo humano (MAJUMDAR, 2011; GEETHA, 2004).

Com a realização de estudos buscando alternativas para esta liga, as ligas β e *near*- β , ganharam destaque devido ao seu baixo módulo de elasticidade, superior compatibilidade biomecânica e bioquímica em relação às ligas $\alpha+\beta$ (DONATO, 2009).

Dentre estas ligas, a Ti-13Nb-13Zr apresenta excelentes propriedades quando comparadas a outras ligas. Trabalhos publicados indicam que seu módulo de elasticidade pode ser alterado em função do processamento térmico a que a liga é submetida. Como exemplo, a literatura apresenta a possibilidade de obtenção de um módulo de elasticidade de 82 GPa quando a liga é envelhecida a 500 °C, durante 5 horas, ou de até 65 GPa, para a condição resfriada em (BAPTISTA *apud* ALAGIĆ, 2011).

Desta maneira, um controle criterioso dos elementos de liga, da microestrutura, do processamento e do tratamento térmico associado a sua resistência à corrosão, deve ser atendido.

A corrosão de um implante metálico é um assunto ao qual deve-se dar grande atenção no desenvolvimento de materiais para esta aplicação, pois sua ocorrência leva a deterioração do material, podendo liberar elementos tóxicos no interior do corpo humano. O processo de fabricação dos implantes metálicos ortopédicos submete o material a deformações plásticas que modificam a microestrutura do material e, conseqüentemente, influencia o comportamento mecânico e o de corrosão da liga.

A corrosão de um implante metálico é um assunto ao qual deve-se dar grande atenção no desenvolvimento de materiais para esta aplicação, pois sua ocorrência leva a deterioração do material, podendo liberar elementos tóxicos dentro do corpo humano.

1.2 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi estudar o comportamento quanto à corrosão eletroquímica da liga Ti-13Nb-13Zr, desde sua condição bruta de fusão até a processada mecanicamente a quente. Para isso foram comparadas as microestruturas e os resultados do ensaio de microdureza obtidos para todas as condições estudadas.

Capítulo 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 TITÂNIO E SUAS LIGAS

2.1.1 Titânio

A descoberta do titânio foi atribuída, pela primeira vez, ao reverendo britânico William Gregor, um mineralogista e químico, no ano de 1791. Ele reconheceu sua presença em um minério de titânio chamado ilmenita (FeTiO_3). Quatro anos mais tarde, o químico Martin Klaproth por uma observação similar, redescobriu-o em um minério conhecido como rutilo (TiO_2), dando-lhe o nome de titânio (do latim *titans*, filhos da terra). A obtenção do titânio puro ocorreu somente em 1910, quando Mathew Hunter isolou o metal por aquecimento de tetra cloreto de titânio (TiCl_4) com sódio, em uma bomba de aço. Por último, Wilhelm Justin Kroll produziu uma quantidade significativa deste elemento, abrindo caminho para sua exploração industrial (LEYENS, 2003). Os minerais que contêm óxido de titânio com interesse econômico são: a ilmenita (FeTiO_2), o leucóxênio, o rutilo (TiO_2) e mais recente o anatásio (produto de alteração do rutilo) e a perovskita (CaTiO_3) (DOS SANTOS, 2010).

O titânio não é uma substância rara, é considerado como o quarto metal estrutural mais abundante na crosta terrestre, ficando atrás do Al, Fe e Mg. Apresenta um custo elevado devido ao seu processamento para a obtenção a partir do minério, pois é raramente encontrado em altas concentrações e nunca no estado puro (LEYENS, 2003). Em resumo, o seu processo de obtenção pode ser realizado de seis formas diferentes: a) o processo Kroll, que usa o magnésio metálico como redutor do tetracloreto de titânio (TiCl_4); b) o processo Hunter, que

usa o sódio metálico como redutor; c) o processo Dow-Howmet, que é uma redução eletrolítica que tem sido realizada tanto em laboratório como em escala piloto; d) redução gasosa; e) redução com plasma e f) redução metalotérmica. Dentre eles, destaca-se o processo Kroll, que é o responsável, até hoje, pela maioria do titânio metálico produzido no mundo ocidental (MAIA, 2001).

O metal puro apresenta densidade relativamente baixa ($4,5 \text{ g/cm}^3$), elevado ponto de fusão ($1.668 \text{ }^\circ\text{C}$) e um módulo de elasticidade de 107 GPa. Apresenta alta resistência à corrosão em temperaturas normais, sendo considerado um material passivo, por ser capaz de formar uma camada protetora de óxido (CALLISTER, 2002).

O titânio puro apresenta, em temperatura ambiente, estrutura cristalina com reticulado do tipo hexagonal compacta (HCP), chamada de fase α . Uma transformação alotrópica ocorre à temperatura denominada β -transus ($882 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$), resultando em uma estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), conhecida como fase β , que se mantém estável até atingir a temperatura de fusão (BARBOSA, 1998).

Ao titânio podem ser adicionados elementos de liga com o objetivo de melhorar suas propriedades. No entanto, esses elementos interferem em sua transformação de fase, influenciando na temperatura β -transus. Dependendo desta interferência eles podem ser classificados como α -estabilizadores, β -estabilizadores ou neutros (Figura 2.1).

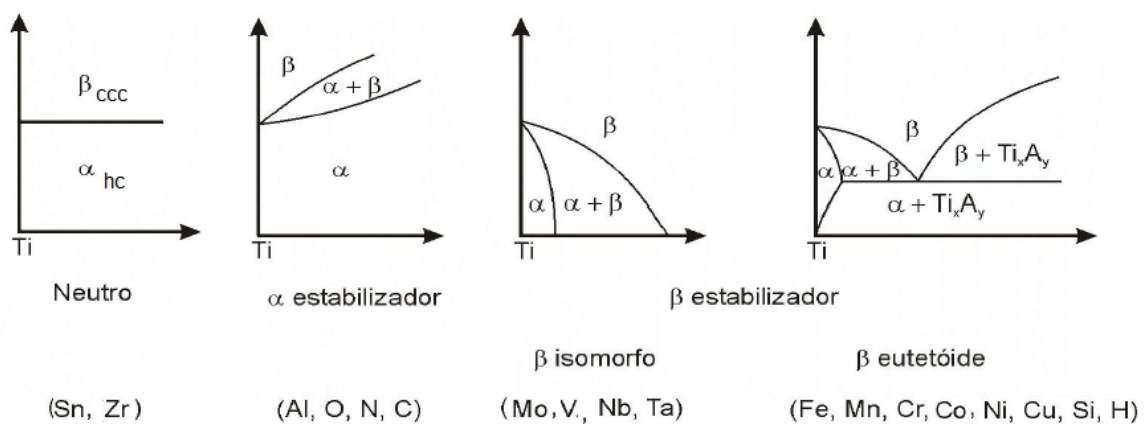


Figura 2.1- Influência dos elementos de liga no diagrama de fases de ligas de titânio (LEYENS, 2003).

A presença de elementos α -estabilizadores estende o campo de fase α para temperaturas mais altas. Nesta categoria estão presentes o alumínio, o oxigênio, o nitrogênio e o carbono (LEYENS, 2003).

Os elementos β -estabilizadores estendem o campo de fase β para temperaturas menores, podendo ser subdivididos em β -isomorfos e β -eutetóides, os quais possuem como

características: a alta solubilidade no titânio e a capacidade de formar compostos intermetálicos, respectivamente (LEYENS, 2003).

Os elementos neutros são aqueles que apresentam pouca ou nenhuma influência sobre a temperatura β -*transus*, mas possuem alta solubilidade em ambas as fases (LEYENS, 2003).

2.1.2 Classificação das Ligas de Titânio

Nos anos de 50 e 60 do século passado, o titânio assumiu um papel importante no campo político e econômico. Por ser um metal leve e resistente à corrosão, chamou a atenção de cientistas para usá-lo tanto na sua forma pura ou formando ligas. Alcançou sucesso nos mercados aeroespacial, militar e indústrias químicas (DONATO, 2009).

Essas características levantaram a hipótese de que o material também poderia ser utilizado como implante (DONATO, 2009). Já que, quando comparadas a outros materiais apresentam melhores propriedades, tais como maior relação resistência/peso, alta resistência à corrosão, melhor biocompatibilidade e menor módulo de elasticidade (AZEVEDO, 2003; RACK, 2006).

As ligas de titânio podem ser classificadas de acordo com as fases presentes em sua microestrutura à temperatura ambiente. Sendo divididas em ligas α , near- α , $\alpha+\beta$, near- β (β metaestável) e β (LEYENS, 2003). Outra forma mais simples de classificação distingue apenas as ligas α , $\alpha +\beta$ e β .

Ligas α

As ligas α são formadas pelo titânio comercialmente puro (CP) e ligas compostas exclusivamente com elementos α -estabilizadores e/ou outros elementos neutros. O titânio CP é diferenciado pelo teor de oxigênio presente na liga, o qual é capaz de aumentar a resistência mecânica e diminuir a ductilidade (LEYENS, 2003).

Quando estas ligas são submetidas a tratamentos térmicos não produzem variações significativas em relação a sua microestrutura e propriedades mecânicas. Qualquer retenção de fase β à temperatura ambiente, até mesmo na forma metaestável não é possível (OLIVEIRA, 2004). Geralmente essas ligas são recozidas ou recristalizadas para remover a tensão residual induzida pelo trabalho a frio (DONACHIE, 1989).

Estas ligas apresentam boa resistência à corrosão e elevada resistência à fluência. Sendo apropriadas em ambientes que requerem altas temperaturas (POLMEAR, 1995). Entre suas aplicações pode-se citar o uso em indústrias químicas e engenharia aeroespacial (LEYENS,

2003). Além das características evidenciadas acima, essas ligas, por apresentarem estrutura cristalina hexagonal compacta (HCP), não exibem transição dúctil-frágil, já que este fenômeno é tipicamente encontrado em estruturas cúbicas de corpo centrado (CCC). Desta maneira, são apropriadas em aplicações criogênicas (LEYENS, 2003).

Em termos de comportamento mecânico, as ligas tipo α apresentam um satisfatório nível de resistência mecânica, tenacidade e soldabilidade, porém possuem alto módulo de elasticidade e baixa forjabilidade (ASM HANDBOOK, p.1771, 1992).

Ligas near- α :

As ligas near- α são aquelas que, na prática, contêm até 2% de elementos β -estabilizadores, os quais introduzem pequenas quantidades de fase β dentro da microestrutura, melhorando sua forjabilidade (POLMEAR, 1995).

A principal característica apresentada por este grupo de ligas está no fato de que foram desenvolvidas para atender às demandas de operações em elevadas temperaturas (até 600° C), já que ela combina a excelente resistência à fluência das ligas α com a alta resistência mecânica das ligas $\alpha + \beta$ (LEYENS, 2003).

Entre outras características, elas apresentam superior resistência à tração em temperatura ambiente, quando comparadas às ligas α , além de exibirem maior resistência à fluência dentre todas as ligas de titânio, em temperaturas acima de 400° C (POLMEAR, 1995).

Ligas $\alpha + \beta$:

As ligas $\alpha + \beta$ são formadas tanto por elementos α -estabilizadores como β -estabilizadores. Elas foram desenvolvidas a fim de obterem melhores propriedades em relação às demais ligas como, por exemplo, excelente resistência mecânica, baixa densidade, melhor resistência à corrosão e boa ductilidade. Em contrapartida, elas apresentam uma diminuição na resistência à fluência e na soldabilidade, sendo inadequadas para temperaturas acima de 400 °C (POLMEAR, 1995).

A liga Ti-6Al-4V é a mais conhecida dessa classe, possuindo grande interesse comercial, principalmente na indústria aeroespacial, devido suas excelentes propriedades (LEYENS, 2003). Esta liga foi a primeira ser utilizada como um biomaterial, seguida pela liga Ti-6Al-7Nb, que foi desenvolvida depois de algumas pesquisas relatarem a toxicidade do vanádio (ASSIS, 2006). Em relação a presença de alumínio nessas ligas foi constatado que o

mesmo pode ser um inibidor do crescimento ósseo, além da possibilidade de induzir o mau de Alzheimer (ZHAO, 2011; NIEMEYER, 2009).

Ligas near- β :

As ligas *near- β* são definidas como aquelas que contêm quantidades suficientes de elementos β -estabilizadores a fim de permitir que a temperatura de transformação $\beta/\alpha + \beta$ fique bem abaixo da temperatura β -*transus* do titânio puro. Estas ligas situam-se entre a linha M_i que intercepta o eixo x da temperatura ambiente (TA) e o ponto de interseção similar da linha β -*transus* (β_e), como pode ser visto na Figura 2.2 (POLMEAR, 1995).

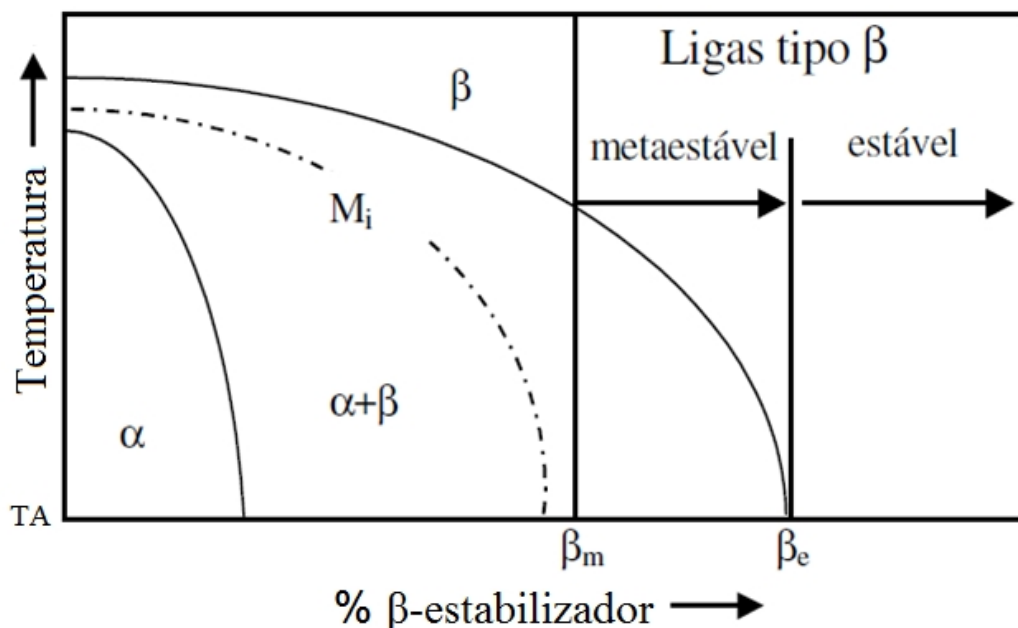


Figura 2.2 Representação esquemática do diagrama de fase pseudo-binário com elemento β -estabilizador (adaptado de LONG, 1998).

Ligas β :

As ligas β apresentam composições mais altas de β -estabilizadores. Elas aparecem à direita do ponto β_m (Figura 2.2). Dependendo da quantidade de β -estabilizadores presentes nas ligas, elas podem ser chamadas de estáveis ou metaestáveis. Para concentrações entre os pontos β_m e β_e (*transus*), sendo a liga resfriada rapidamente, ela será metaestável e terá potencial para a precipitação de fases secundárias durante o envelhecimento. Ligas com concentrações de elementos β -estabilizadores superior ao ponto β_e são denominadas estáveis e nessas ligas não há precipitação de novas fases durante os tratamentos térmicos posteriores

(LONG, 1998). Nessa região as ligas β são consideradas estáveis e caracterizam-se por não exibirem transformação martensítica quando resfriadas rapidamente até a temperatura ambiente (POLMEAR, 1995).

Entre as ligas de titânio, as ligas β formam uma das classes mais versáteis, com respeito ao seu processamento, microestrutura e propriedades mecânicas. (WEISS, 1998).

2.1.3 Microestrutura das Ligas de Titânio

A microestrutura das ligas de titânio é fortemente influenciada pela composição da liga, pelo tamanho e agrupamento das fases α e β , pelas taxas de resfriamento e por processamentos termomecânicos. Estes são considerados como uma complexa sequência de tratamentos que incluem a solubilização, a deformação, a recristalização, o envelhecimento e o recozimento para alívio de tensões (LEYENS, 2003).

A transformação $\beta \rightarrow \alpha$ ocorrida durante o resfriamento é a base para manipulação microestrutural, podendo ocorrer por nucleação e crescimento, ou por transformação martensítica, dependendo da composição da liga (ASM HANDBOOK, p. 1821, 1992).

A estrutura α acicular forma-se durante o resfriamento a partir do campo β . É formada por nucleação e crescimento. Também, pode resultar na formação de uma estrutura com aparência de cesta trançada, conhecida como Widmanstätten. Essas duas estruturas são geralmente intercambiáveis (ASM HANDBOOK, p. 1821, 1992).

Na transformação martensítica, dois tipos de martensitas podem ser formadas. A primeira é designada como α' , a qual possui estrutura cristalina hexagonal compacta. A sua formação ocorre por resfriamento rápido a partir do campo β , para as ligas que apresentam teores moderados de elementos β -estabilizadores (NAG, 2008 *apud* LOPES, 2010). Além dessas características, a martensita α' aparece na forma de agulhas, similar na aparência e no modo de formação à martensita dos aços. A distinção entre essa estrutura e a fase α acicular é uma tarefa difícil, embora a primeira apresente-se com bordas retilíneas (ASM HANDBOOK, p. 1823, 1992).

A segunda martensita é chamada de α'' , sua estrutura cristalina é ortorrômbica, sendo formada em ligas com concentrações maiores de elementos β -estabilizadores. Sua formação pode ocorrer por resfriamento rápido, denominada martensita atérmica ou por aplicação de forças externas, denominada martensita induzida por deformação (NAG, 2008 *apud* LOPES, 2010).

A morfologia apresentada pela estrutura martensítica α' pode ser: martensita massiva e acicular. A primeira ocorre para ligas de titânio de alta pureza e ligas muito diluídas. Já a

martensita acicular ocorre em ligas com alto teor de soluto, consistindo de uma mistura de placas individuais de α (LÜTJERING, 2003).

2.1.4 Processos de Fabricação

O metal titânio passa por quatro etapas principais durante o processamento do minério até o produto acabado. Sendo elas: redução do minério de titânio para titânio esponja, como resumidamente explicado na seção 2.1.1; fusão da esponja ou da esponja mais uma liga mestre para produzir o lingote; fabricação primária, na qual os lingotes são convertidos em perfis, em geral, de pequenas dimensões e; a fabricação secundária de produtos semi-acabados (DONACHIE, 1989).

A fabricação secundária, citada anteriormente, refere-se aos processos de fabricação, podendo-se citar o forjamento em matriz fechada, a extrusão, a conformação a quente e a frio, a usinagem e a soldagem. Cada um destes processos pode influenciar fortemente as propriedades do titânio e suas ligas (DONACHIE, 1988).

Em relação à usinagem, as ligas de titânio possuem características únicas, tornando-as de difícil usinagem. A baixa condutividade térmica é um exemplo apresentado por estas ligas. Esta característica junto ao formato característico do cavaco permite apenas uma pequena área de contato entre o cavaco e a ferramenta, significando que altas temperaturas de corte podem ser geradas durante o processo (POLMEAR, 1995).

Outra característica está na tendência dos cavacos aderirem à aresta de corte, particularmente quando a ferramenta está quente. Isto pode levar a uma redução na vida da ferramenta. As forças de corte podem ser aumentadas por um fator de várias vezes, o que combinado com o baixo módulo de elasticidade, pode causar séria deflexão da peça de trabalho (POLMEAR, 1995).

Além disso, devido à tendência do titânio formar escória com outros metais, o contato deslizante deve ser evitado, implicando que cortes profundos devam ser conduzidos com ferramentas bem afiadas (POLMEAR, 1995).

Normalmente, a estrutura bruta de fusão dos lingotes comerciais de titânio é inicialmente trabalhada a quente em grandes prensas hidráulicas de forjamento, sob baixas taxas de deformação. Com isso, são obtidas placas para posterior laminação em chapas ou folhas. De forma alternativa, esses lingotes podem ser conformados na forma de tarugos para posterior processamento em barras, vergalhões, tubos, seções extrudadas ou arames. Grandes peças forjadas para componentes como discos de compressores para turbina a gás podem ser prensadas diretamente a partir dos lingotes (POLMEAR, 1995).

As ligas de titânio são particularmente suscetíveis à descamação ou desgaste devido ao atrito (*galling*), durante o trabalho a quente e a frio, causando danos à superfície. A lubrificação é um ponto importante e a seleção desses lubrificantes deve levar em conta a possibilidade de reação com o titânio aquecido. A suspensão de grafite ou o bissulfeto de molibdênio são apropriados para ambos os tipos de operação, enquanto que o vidro moído pode ser utilizado para processos como a extrusão a quente (POLMEAR, 1995).

O Ti (CP) e a maioria das ligas na condição recozida tem uma capacidade limitada para ser trabalhada a frio. Um dos maiores problemas está no excesso de recuperação elástica que é uma consequência do baixo módulo de elasticidade e das tensões de escoamento relativamente altas (POLMEAR, 1995).

2.1.5 Propriedades Mecânicas

As propriedades dos materiais são características muito importantes a serem estudadas. Elas podem ser agrupadas em seis diferentes categorias: mecânica, elétrica, térmica, magnética, óptica e deteriorativa. Para cada uma existe um tipo característico de estímulo capaz de provocar diferentes respostas (CALLISTER, 2002).

O comportamento mecânico do material reflete a correlação entre sua resposta ou deformação a uma carga ou força aplicada. É de extrema importância correlacionar as propriedades mecânicas à microestrutura para satisfazer as condições de fabricação dos materiais (CALLISTER, 2002).

Em geral, há essencialmente duas maneiras para melhorar as propriedades das ligas de titânio: adicionar elementos de liga ou via processamento. A adição de elementos de liga estabelece a base para o aumento de resistência por solução sólida, por envelhecimento, permite a formação de estruturas ordenadas (compostos intermetálicos, como os aluminetos de titânio), determina a maioria das propriedades físicas (densidade, módulo de elasticidade, coeficiente de expansão térmica), além de controlar a resistência química (à corrosão e à oxidação).

O processamento permite o balanço cuidadoso do perfil de propriedades dos materiais. Diferentes microestruturas podem ser geradas por meio de tratamento termomecânico, com o objetivo de otimizar a resistência, a ductilidade, a tenacidade, a resistência à corrosão, a resistência à fluência, etc). Como exemplo, pode citar a prensagem a quente isostática, a qual por sua vez, minimiza os defeitos dos componentes produzidos por fundição e pela metalurgia do pó (LEYENS, 2003).

O processamento das ligas de titânio é bem mais complexo quando comparado a outros materiais, como por exemplo, o alumínio e o aço. É necessário a utilização de deformação quase-isotérmica ou isotérmica para controle de microestrutura e propriedades finais.

Entre as ligas de titânio, as ligas β , normalmente compreendem uma etapa de trabalho a quente dentro do campo de fase β para a quebra da estrutura bruta de fusão e um trabalho secundário para produzir uma forma específica. Este trabalho secundário pode ser por forjamento ou laminação realizado acima ou abaixo da temperatura β -*transus*.

2.1.6 Aplicações das Ligas de Titânio como Biomateriais

Os biomateriais são materiais artificiais ou naturais empregados na fabricação de próteses ou implantes, para substituir parcial ou totalmente uma função perdida pelo corpo humano, sem que ocorra reação adversa em contato com o tecido vivo (GEETHA, 2009).

Outra definição importante é a biocompatibilidade, que significa a capacidade do material, quando dentro do organismo, responder satisfatoriamente a função que deve desempenhar (RATNER, 1996).

No setor ortopédico, especificamente, os biomateriais foram responsáveis pelo grande avanço nas cirurgias reconstrutoras de articulações. Os implantes utilizados na substituição articular protética do quadril devem suportar os esforços oriundos da contração muscular, de forças inerciais, do suporte de carga estática e cíclica, resistir ao desgaste das diversas interfaces sem provocar reações adversas ao organismo. Porém, não existe um implante perfeito que consiga atender a todas essas exigências (GOMES, 2010).

Deste modo, cada biomaterial apresenta uma combinação de propriedades particulares, determinadas por sua estrutura, composição e processamento, benéficas em algumas situações, porém com possíveis limitações em outras condições específicas (GOMES, 2010).

Do ponto de vista clínico, a evolução tecnológica ocorrida desde a década de 60, novos materiais permitiram melhorar a fixação biológica dos implantes e apresentaram alternativas para as superfícies articulares. Porém, muitas inovações, longe de representar avanços, resultaram em falhas precoces, ocasionadas em grande parte, pela não compreensão da cinemática e da biomecânica articular, assim como pelo pouco conhecimento dos mecanismos de falhas *in vivo* dos implantes (GOMES, 2010).

Os metais e algumas ligas metálicas possuem propriedades adequadas para a utilização como implantes. Dentre estes, os mais utilizados são o aço inoxidável, as ligas de cobalto-cromo (Co-Cr) e o titânio e suas ligas.

As ligas de Co-Cr são caracterizadas pela elevada resistência mecânica e à corrosão, apresentando como desvantagem a alta rigidez. Os aços inoxidáveis, especialmente o AISI 316L apresentam maior susceptibilidade à corrosão por pite. Há relatos que mais de 90% dos implantes fabricados com este tipo de aço sofrem corrosão, freqüentemente com indícios de corrosão localizada, como a corrosão por pites, a corrosão por fresta e a corrosão sob tensão (ASSIS, 2005).

Assim, as ligas de titânio vêm apresentando grande crescimento, mostrando ser uma área promissora para estudo e desenvolvimento (RACK, 2006). Dentre as propriedades apresentadas pelas ligas de titânio destaca-se o menor módulo de elasticidade, variando entre 55 a 110 GPa. Quando comparado ao do aço inoxidável (cerca de 210 GPa) e às ligas Co-Cr (entre 204 - 240 GPa) apresentam-se mais próximo ao módulo de elasticidade do osso (cerca de 10 – 40 GPa), requisito este que deve ser atendido para evitar o fenômeno da reabsorção óssea, o qual pode levar a fratura do tecido ósseo próximo à prótese (GEETHA, 2009; MAJUMDAR, 2011). A relação das propriedades mecânicas apresentadas pelas ligas de titânio é apresentada na Tabela 2.1. Observa-se que as ligas tipo β são aquelas que apresentam menores módulos de elasticidade, sendo assim as mais promissoras para uso biomédico.

Tabela 2.1 Propriedades mecânicas das ligas de titânio biomédicas (GEETHA, 2009).

Material	Norma	Módulo de Elasticidade (GPa)	Resistência à Tração (MPa)	Tipo de Liga
<i>Primeira geração de biomateriais (1950-1990)</i>				
<i>Titânio comercialmente puro (Grau 1-4)</i>	ASTM 1341	100	240-550	α
Ti-6Al-4V ELI wrought	ASTM F136	110	860-965	$\alpha + \beta$
Ti-6Al-4V ELI Standard grade	ASTM F1472	112	895-930	$\alpha + \beta$
Ti-6Al-7Nb Wrought	ASTM F1295	110	900-1050	$\alpha + \beta$
Ti-5Al-2.5Fe	-	110	1020	$\alpha + \beta$
<i>Segunda geração de biomateriais (1990 em diante)</i>				
Ti-13Nb-13Zr Wrought	ASTM F1713	79-84	973-1037	Metaestável β
Ti-12Mo-6Zr-2Fe (TMZF)	ASTM F1813	74-85	1060-1100	β
Ti-35Nb-7Zr-5Ta (TNZT)		55	596	β
Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr	-	65	911	β
Ti-35Nb-5Ta-7Zr-0.40 (TNZTO)		66	1010	β
Ti-15Mo-5Zr-3Al		82		β
Ti-Mo	ASTM F2066			β

As aplicações para as ligas de titânio são bastante amplas, sendo mais comumente utilizadas na ortopedia, especialmente para juntas artificiais, como próteses parciais ou totais de quadril, prótese de joelho, cotovelo e ombro (ALAGIĆ, 2011).

A cirurgia realizada nas articulações de quadril é denominada artroplastia, o qual trata de um procedimento cirúrgico para substituir parcial ou totalmente estruturas danificadas nesta região. Na Figura 2.3 está apresentado um desenho esquemático de uma prótese total de

quadril com seus respectivos componentes, os quais podem ser substituídos pelo procedimento cirúrgico mencionado anteriormente.

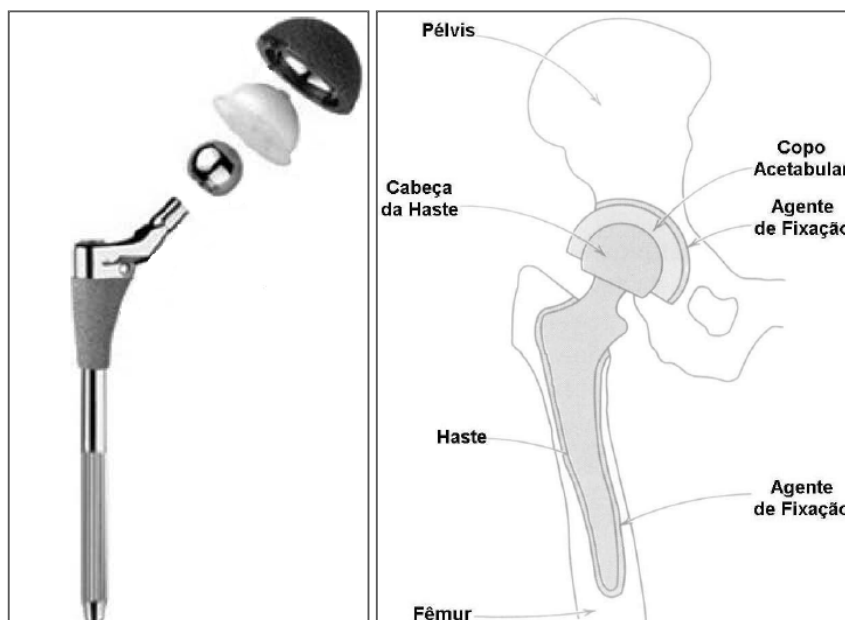


Figura 2.3 Desenho esquemático de uma prótese total de quadril (adaptado de GEETHA, 2009; LOPES, 2010).

Os passos para realização de uma cirurgia de artroplastia incluem a remoção da cabeça femoral e acetábulo deteriorados (encaixe do quadril), o alargamento do fêmur e da área do encaixe para colocação da cabeça femoral artificial e componente acetabular, a colocação de cada prótese (NUCLEUS MEDICAL MEDIA, 1999). Assim sendo, a prótese é composta por três partes basicamente, uma peça que será presa ao quadril, geralmente de material polimérico, uma haste metálica que é inserida ao fêmur (liga de titânio) e uma esfera fabricada em material metálico ou cerâmico que atua na haste metálica.

2.1.7 Liga de Ti-13Nb-13Zr

A liga Ti-13Nb-13Zr foi desenvolvida por Davidson e Kovacs, sendo ela parte de uma nova classe de ligas biomédicas a serem utilizadas como implantes (NIEMEYER, 2009). Estes implantes são empregados especialmente para aplicações ortopédicas. Espera-se que o biomaterial apresente excelente biocompatibilidade, sem a presença de elementos que possam ocasionar reações adversas ao corpo humano, excelente resistência à corrosão, e uma boa combinação de propriedades mecânicas, tais como: alta resistência mecânica, boa resistência a

fadiga, baixo módulo de elasticidade, boa ductilidade e boa resistência ao desgaste (MAJUMDAR, 2011). Esta liga é classificada como near- β , ela é constituída de três dos cinco elementos (Ti, Nb, Zr, Ta e Pt) considerados não nocivos em contato com os tecidos vivos.

Em relação a composição da liga de Ti-13Nb-13Zr, a mesma foi selecionada para minimizar o módulo de elasticidade e manter boa resistência mecânica, ductilidade e trabalhabilidade. Além dessas funções, os constituintes Ti, Nb e Zr, também foram especificados a fim de otimizar a resistência à corrosão e a biocompatibilidade da liga (DAVIDSON, 1994).

O nióbio é um elemento que possui alto ponto de fusão, sendo considerado refratário. Nas ligas de titânio é classificada como um elemento β -estabilizador, o qual possui como principal característica melhorar a resistência à corrosão em altas temperaturas (ASM HANDBOOK, p.1814, 1992). A quantidade de 13% em peso deste elemento minimiza o módulo de elasticidade e reduz a temperatura β -*transus* (DAVIDSON, 1994).

O zircônio apresenta ponto de fusão de 1.852 °C e transformação alotrópica na temperatura de cerca de 870 °C, passando de estrutura cristalina hexagonal compacta (HC), denominada de fase α para estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), conhecida como fase β (ASM HANDBOOK, p.1952, 1992). Entre suas aplicações, seu maior uso está concentrado nas usinas nucleares que a partir da década de 50 estimulou os estudos de extração de zircônio que, isento de háfnio, é um material estrutural valioso devido a sua baixa seção de choque de captura de nêutrons e alta resistência à corrosão e ao calor (CAMPOS, 1993).

O efeito do zircônio junto ao titânio conduz a formação de uma solução sólida contínua, aumentando a resistência mecânica em baixas e médias temperaturas. Quando este elemento é utilizado em quantidades acima de 5-6% pode reduzir a ductilidade e a resistência a fluência (ASM HANDBOOK, p. 1813, 1992). Quando presente para formar a liga Ti-13Nb-13Zr classifica-se como um elemento β -estabilizador que reduz ainda mais o β -*transus* da liga, tornando-a mais trabalhável e capaz de ser endurecida por precipitação, fato este que conduz ao aumento de resistência mecânica. Além de todas essas características, o Zr é altamente resistente à corrosão, devido a formação de uma camada passiva e inerte de óxido em contato com o ar atmosférico (DAVIDSON, 1994).

A combinação desses elementos de liga tornou possível o desenvolvimento de uma estrutura near- β com superior resistência à corrosão em relação as ligas α + β . Na sua estrutura final possui fase α suficiente para fornecer boa resistência mecânica (OLIVEIRA, 2006).

A liga Ti-13Nb-13Zr pode ser tratada termomecanicamente, acima ou abaixo, da temperatura β -*transus*. Sendo sua temperatura de transformação alotrópica igual a 735 °C (DAVIDSON, 1994).

Geetha *et al.* (2001) descreveu o efeito do trabalho mecânico e tratamento térmico para a liga Ti-13Nb-13Zr, verificando a presença de martensita α' quando a mesma foi solubilizada acima da temperatura β -transus e resfriada em água. Já para o tratamento dentro do campo de fase $\alpha+\beta$, foi observado a presença de três microestruturas, sendo elas: α , β e martensita α' , o que foi confirmado por outros trabalhos, como o de Majumdar *et al.* (2011).

Na figura 2.4 são apresentadas algumas dessas microestruturas obtidas após deformação e solubilização (1 hora a 800°C e 650 °C), resfriadas em três condições diferentes. A imagem (Ia) consistiu de uma estrutura widmanstatten formada a partir de grãos β ; a imagem (Ib) de ripas finas de widmanstatten com pré-existência de grãos β e na imagem (Ic) correu a formação de martensita e fase β retida.

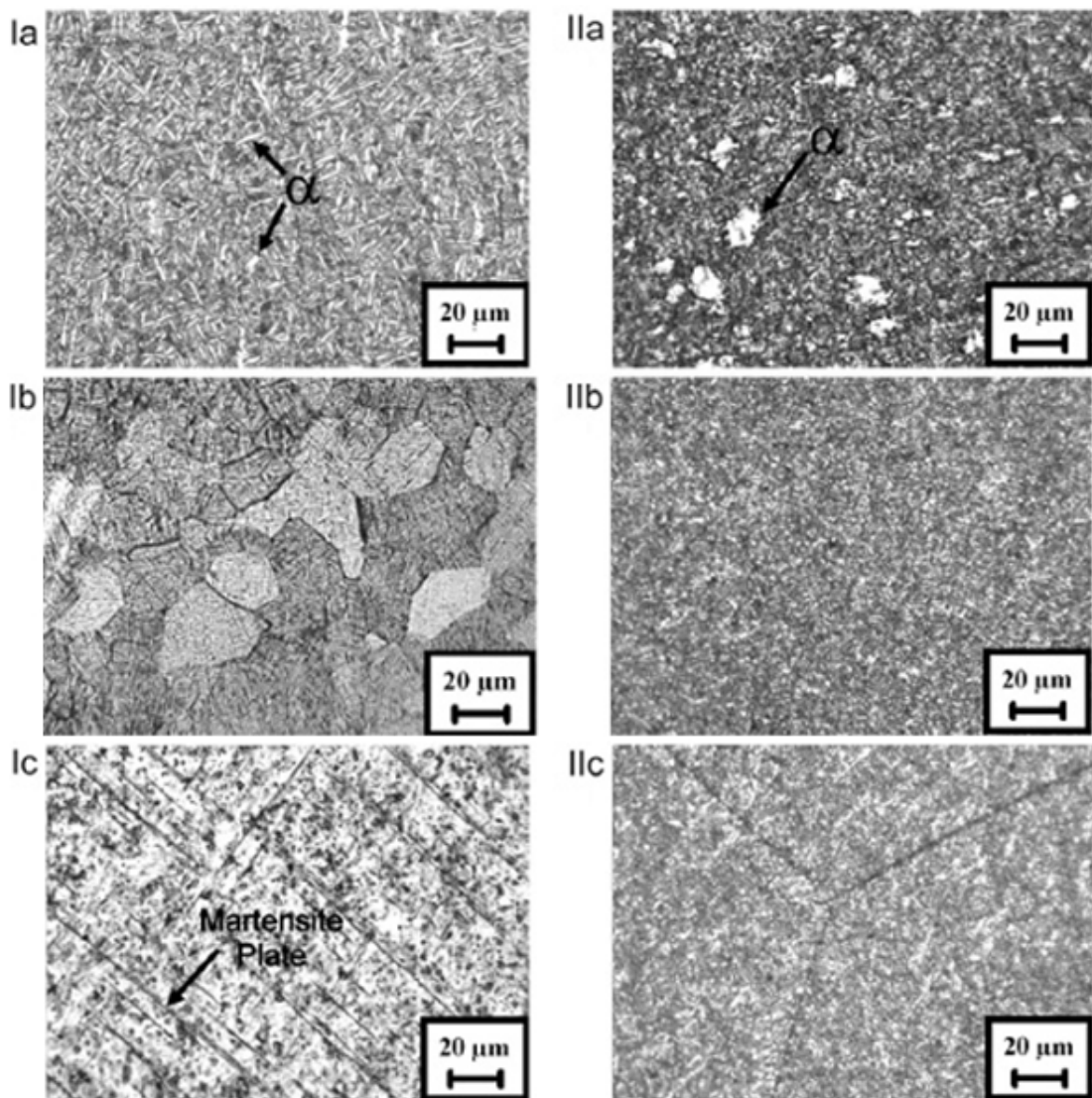


Figura 2.4: Microestrutura da liga TZN deformada e solubilizada por 1 hora: (I) 800 °C e (II) 650 °C seguido por resfriamento (a) ao forno, (b) ao ar e (c) em água (MAJUMDAR, 2011).

A estrutura mostrada em (II a) apresenta substancial engrossamento de α equiaxial com pré existência de grãos α equiaxial primário. A estrutura (IIb) já apresenta grãos α e β transformados em escala muito fina e, por último, a estrutura (IIc) apresenta α globular e alongada em uma matriz β .

Em estudo realizado por LIN (2005) foi mostrado a microestrutura da condição bruta de fusão da liga Ti-13Nb-13Zr (Figura 2.5). Ela se apresenta dominada por uma fase hexagonal α' em uma fina morfologia martensítica acicular.

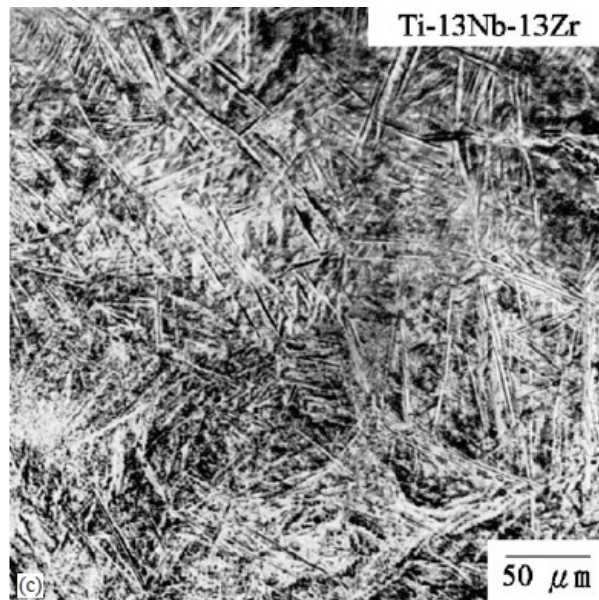


Figura 2.5: Microestrutura óptica da liga Ti-13Nb-13Zr na condição bruta de fusão (LIN, 2005).

2.2 CORROSÃO ELETROQUÍMICA

2.2.1 Introdução

A seleção de materiais para diversas aplicações deve atender alguns propósitos específicos. Uma decisão lógica envolve a consideração de algumas propriedades, tais como: fácil fabricação, acessibilidade, menor custo, entre outros. Frequentemente, a última decisão pela escolha do material é tomada pelo menor custo em detrimento das melhores combinações de propriedades (SHREIR, 1994).

Quando metais estão envolvidos nestas escolhas, as propriedades mecânicas, físicas e químicas devem ser observadas, assim como as interações entre elas. Existem poucas

aplicações nas quais o efeito da interação do metal com meio de reação pode ser completamente ignorada (SHREIR, 1994). Desta maneira é importante observar as características de aplicação do material e qual o efeito que a corrosão pode ocasionar no material.

A corrosão pode ser definida como a deterioração dos materiais, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos, pela ação do meio. Este conceito é considerado também, por alguns autores, para materiais não metálicos. A ocorrência da corrosão faz com que o metal perca algumas de suas qualidades essenciais, tais como a resistência mecânica, a elasticidade e a ductilidade (GENTIL, 1996).

A corrosão de metais ocorre em diferentes tipos de meios, sendo que o principal deles é de longe o meio aquoso (90% de incidência) (WOLYNEC, 2003). Uma reação de corrosão implica na transferência de elétrons entre um elemento químico do material e outro do meio, que pode ocorrer por um mecanismo químico, chamado de corrosão química, ou por um mecanismo eletroquímico, chamado corrosão eletroquímica.

O estudo destes fenômenos tem grande importância, pois estes problemas ocorrem nas mais variadas atividades, como por exemplo nas indústrias química, petrolífera, naval, aeronáutica, na odontologia (restauração metálicas, aparelhos dentários) e na medicina (ortopedia) (GENTIL, 1996).

2.2.2 Mecanismo Eletroquímico da Corrosão

Uma reação é considerada eletroquímica quando os elétrons são transferidos indiretamente, ou seja, difundem-se através da superfície do sólido (metal ou filme) até um ponto onde são recebidos pelo elemento do meio, oxidante. Esse processo faz com que haja a geração de corrente elétrica na interface sólido/meio corrosivo.

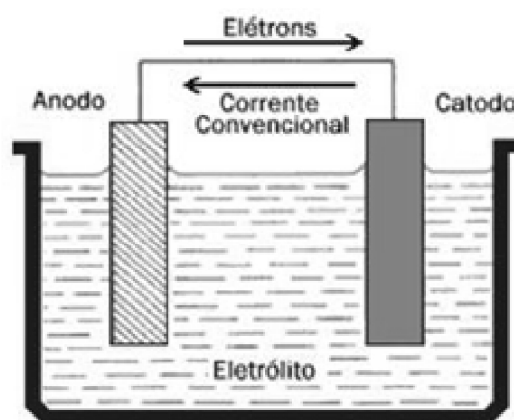
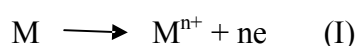


Figura 2.6: Desenho esquemático de uma pilha eletroquímica (GENTIL, 1996).

A região onde ocorre a oxidação é chamada de anodo e aquela em que os elétrons são consumidos denomina-se catodo (GEMELLI, 2001). A Figura 2.6 representa um esquema de pilha eletroquímica com seus componentes básicos.

A característica fundamental do mecanismo eletroquímico é que ele só se verifica em presença de um eletrólito (DUTRA, 1987). Quando um metal está em contato com um eletrólito desenvolve uma diferença de potencial elétrico, fazendo com que os íons metálicos se dissolvam ou que os íons da solução penetrem no metal (GEMELLI, 2001).

Assim é necessário que o metal passe para a forma iônica, o que ocorre segundo a reação anódica representada na equação (I):



A medição direta do potencial é materialmente impraticável, pois qualquer que seja o sistema de medida adotado, o mesmo implicará na imersão de um terminal metálico dentro da solução, que dará origem a outro eletrodo. Para evitar este problema, mede-se a diferença de potencial relativa a um eletrodo de referência, conhecido como eletrodo padrão de hidrogênio (potencial igual a 0,00 V) (WOLYNEC, 2003).

O eletrodo de hidrogênio é de difícil preparação e de utilização delicada. Em laboratórios o uso frequente é do eletrodo de calomelano, o qual é menos preciso, porém bem mais prático. A Figura 2.7, a seguir mostra um desenho esquemático do eletrodo de calomelano saturado.

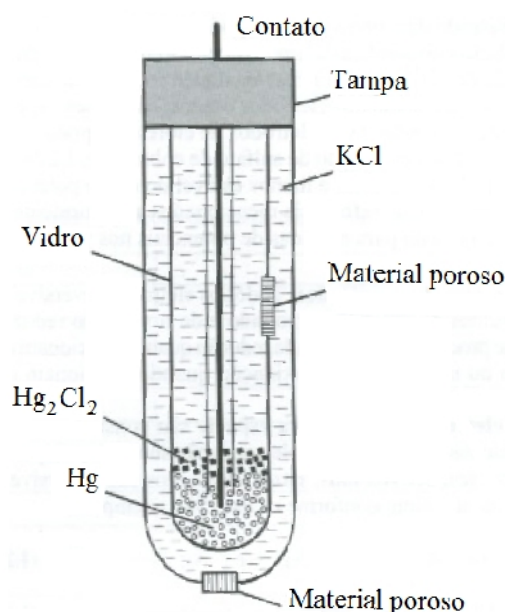


Figura 2.7 Eletrodo de referência de calomelano (GEMELLI, 2001).

2.2.3 Polarização e Curvas Experimentais

A polarização é denominada como a variação do potencial de um eletrodo causado pela passagem da corrente elétrica. A magnitude do deslocamento de cada potencial do seu valor em equilíbrio é chamada de sobrevoltagem, representada pelo símbolo η , a qual é expressa em termos de mais ou menos volts (ou milivolts) em relação ao potencial de equilíbrio (CALLISTER, 2002).

Estando a polarização associada com a densidade de corrente que circula no sistema, ela está diretamente associada à massa corroída e portanto, à velocidade da corrosão, de acordo com as leis de *Faraday* (DUTRA, 1987).

A representação gráfica em diagramas de potenciais de eletrodo (E) *versus* densidade de corrente (i) gera as chamadas curvas de polarização. Para determiná-las experimentalmente é possível utilizar dois métodos, sendo eles o potenciostático (variação descontínua do potencial do eletrodo, modificando-o ponto a ponto e medindo-se a corrente correspondente, após a estabilização) e o galvonostático (variação da corrente que circula no sistema ponto a ponto) (GENTIL, 1996; GEMELLI, 2001).

Os instrumentos utilizados para realizar os ensaios eletroquímicos de corrosão em laboratórios são os potenciostatos, galvonostatos, registradores, miliamperímetros, entre outros.

O material a ser estudado e o meio que ocorrerá a corrosão são colocados em uma célula eletroquímica. A montagem mais clássica é aquela chamada de célula de três eletrodos, constituída do eletrodo de trabalho (material de estudo), eletrodo de referência e um contra-eletrodo, geralmente de platina (GEMELLI, 2001).

Alguns metais e ligas, tais como: cromo, molibdênio, titânio e aços inoxidáveis, apresentam o fenômeno da passivação. Os quais passam a exibir um comportamento eletroquímico mais nobre do que os previstos por suas posições em tabelas de potenciais. Desta forma, o material passa a sofrer corrosão mais lenta (GEMELLI, 2001).

Este processo de passivação pode ser definido pela formação de uma fina camada protetora de óxido ou hidróxido na superfície do metal, que impede o contato do metal com o meio corrosivo (GENTIL, 1996; GEMELLI, 2001).

A representação gráfica para estudar e identificar estes sistemas (metal/meios passivos) pode ser explicado em termos da curva de polarização anódica que exibe um formato geral como exibido na Figura 2.8.

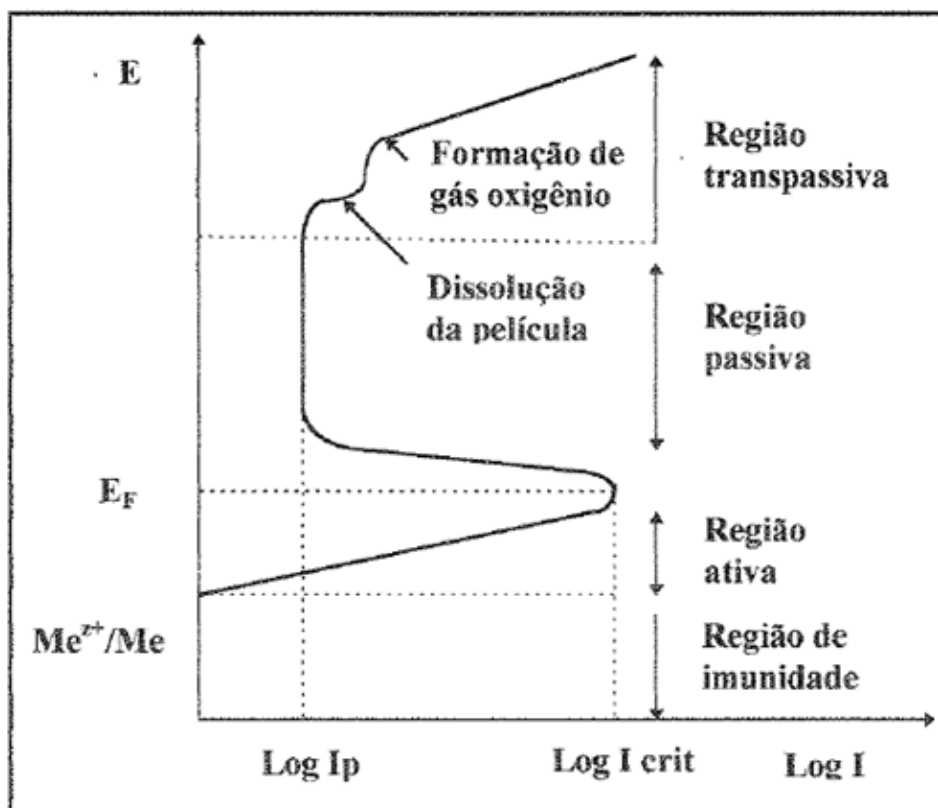


Figura 2.8: Curva de polarização anódica típica de metais que exibem o fenômeno de passivação (PANOSSIAN, 1993 *apud* DA ROSA, 1997).

É possível observar nessa curva que para potenciais relativamente baixos (região ativa) o metal se dissolve. Nessa região ocorre a corrosão ativa, no qual a corrente aumenta exponencialmente com o aumento do potencial. Ao se atingir certo valor de potencial, conhecido como potencial de Flade (E_F), a corrente passa por um máximo (corrente crítica, I_{crit}) e depois há uma diminuição apreciável do valor da densidade de corrente, instalando-se a passividade. Em seguida, a corrente se mantém praticamente constante, (corrente passiva, I_p), mostrando que ela não está sendo comandada pelo potencial (SHREIR, 1994; GENTIL, 1996).

Mesmo para valores de potenciais mais altos, a densidade de corrente pode voltar a aumentar, na chamada região transpassiva. Este comportamento pode ser causado por alguns fenômenos, tais como: estabelecimento de corrosão localizada, início de uma nova reação anódica como a liberação de O_2 (oxidação da água), ou a transpassividade, a qual corresponde a transformação de um óxido que pode ter se formado sobre o metal durante a passividade em um íon solúvel ou em outro óxido, por sua vez, solúvel. (SHREIR, 1994, GENTIL, 1996).

A ruptura localizada do filme passivo a partir de certo potencial é chamada de corrosão por pites, que é de determinação importante na prática. Porém, na curva de polarização

determina-se apenas se o metal é ou não suscetível a corrosão por pite e a faixa de potencial dessa suscetibilidade (GENTIL, 1996).

2.2.4 Estudos sobre Corrosão Eletroquímica da Liga Ti-13Nb-13Zr

A resistência à corrosão é uma propriedade de vital importância na seleção de um material para implante, pois a liberação de íons metálicos ocorre principalmente devido ao seu efeito dentro do corpo humano (ASSIS, 2006; GURAPPA, 2002). Entre os efeitos de incompatibilidade pode-se citar a interferência no crescimento ósseo próximo ao implante, reações adversas ocasionadas no corpo humano, transporte e deposição de íons metálicos em locais seletivos ou em órgãos e possíveis efeitos carcinogênicos ocasionados pelo material implantado por longos períodos de tempo (GURAPPA, 2002).

Os ensaios de corrosão podem ser realizados tanto *in vitro* como *in vivo* utilizando fluidos fisiológicos artificiais (GURAPPA, 2002). Os fluidos fisiológicos em que os implantes ficam expostos são constituídos de cloreto com concentração aproximada de 1% de NaCl, além de estarem mantidas homeostaticamente a 37° C (ASSIS, 2006). Os tipos de soluções encontrados nos estudos para simulação desses fluidos são conhecidos como solução de Ringer, Hanks, Nacl, entre outras.

Entre os materiais biometálicos, as ligas de titânio são as consideradas ideais para aplicações *in vivo*. Por esse motivo, muitos estudos estão interessados na determinação de parâmetros importantes da corrosão dessas ligas (ALAGIĆ, 2010; CAI, 2003).

Os estudos recentes estão voltados para a liga Ti-13Nb-13Zr. Como já citado no item 2.1.7, não apresenta elementos considerados nocivos ao corpo humano. Além de ter sido relatado sua superior resistência à corrosão em relação às demais (DAVIDSON, 1994).

Estudos têm sido publicados sobre a resistência à corrosão da liga Ti-13Nb-13Zr, sendo possível encontrar comparações com outros materiais, variando-se suas condições de tratamento térmico, de processamento, de preparação, de tempo de imersão e de tipo de solução.

O trabalho realizado por Assis *et al.* (2006) analisaram o comportamento das ligas Ti-6Al-4V ELI, Ti-6Al-7Nb e Ti-13Nb-13Zr, em solução de Hanks naturalmente aerada a 37° C. Foram feitas medidas de polarização por circuito aberto, potenciodinâmica e de impedância eletroquímica. Para as três ligas obtiveram-se densidades de corrente muito baixas, além da formação de uma camada de óxido dupla. A mais interna associada à alta impedância e proteção contra a corrosão. A outra apresentava-se como uma camada porosa de baixa impedância, a qual aparentemente, facilitava a osseointegração.

Assis *et al.* (2007) realizaram também um estudo para estas três ligas em longos tempos de imersão em solução de Hanks, naturalmente aerada a 25°C. Este estudo verificou a evolução eletroquímica durante 410 dias, mostrando comportamento similar e alta resistência à corrosão para todas as ligas, típico de materiais passivos. A impedância eletroquímica permitiu verificar uma leve melhoria na resistência à corrosão para a liga Ti-13Nb-13Zr e Ti-6Al-7Nb, comparadas à liga Ti-6Al-4V.

Em outro estudo de Assis *et al.* (2008), apenas a liga de Ti-13Nb-13Zr foi avaliada em tipos diferentes de solução, sendo eles: 0,9% de NaCl, Hanks e um meio de cultura conhecido como meio essencial mínimo (MEM), constituído de sais, vitaminas e aminoácidos. Todos foram ensaiados a 37°C. Verificou-se pelas curvas de polarização de circuito aberto e potenciodinâmico, que a liga apresentou comportamento passivo para todas as soluções. E os estudos por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) mostraram que o maior aumento da densidade de corrente foi associada a solução MEM, sugerindo que este meio parece simular melhor os fluidos fisiológicos do que os outros mais comumente utilizados.

Robin *et al.* (2008) estudaram o comportamento eletroquímico conduzido para o titânio grau 1, a liga comercial Ti-6Al-4V e as ligas Ti-xNb-13Zr, com x= 5, 13 e 20 % em peso de Nb, utilizando técnicas de polarização por circuito aberto em função do tempo, polarização potenciodinâmica e impedância mantidos em solução de Ringer a $37 \pm 1^\circ \text{C}$. Notou-se que as ligas eram passivas nessa solução e que formou-se um filme passivante mais resistente para o sistema TZN do que para os demais. Podendo isto, ser um indicativo de maior resistência à corrosão para essas ligas.

Geetha *et al.* (2004) abordaram em seu trabalho o efeito do tratamento térmico e dos elementos de liga no comportamento de corrosão da liga Ti-13Nb-13Zr para amostras solubilizadas acima e abaixo da temperatura β -transus, resfriadas de diferentes maneiras (em água, ao ar e em forno). Amostras após esses tratamentos foram envelhecidas e também avaliadas. Entre as amostras termicamente tratadas, as que foram tratadas no campo $\alpha+\beta$ e resfriadas em água exibiram maior resistência à corrosão, devido a distribuição uniforme encontrada na três fases geradas, α , α'' e β .

Alagić *et al.* (2011) estudaram o comportamento quanto ao desgaste e à corrosão para a liga Ti-13Nb-13Zr, laminada a frio com 25% de deformação e para a liga Ti-6Al-4V ELI em duas condições microestruturais distintas: martensítica (resfriada em água) e $\alpha+\beta$ (resfriada no forno). O comportamento de corrosão foi realizado em solução de Ringer, mantido a 37 °C. Todas as ligas apresentaram passividade espontânea, mas a formação do filme de óxido ocorreu mais rapidamente para a liga Ti-6Al-4V ELI martensítica. Em relação à resistência à

corrosão, as ligas Ti-6Al-4V ELI martensítica e Ti-13Nb-13Zr foram similares, mostrando melhor resistência comparada a liga de estrutura $\alpha+\beta$.

Para exemplificar as curvas que podem ser obtidas por ensaios eletroquímicos, os resultados obtidos por Niemeyer *et al.* (2009) estão exibidos na Figura 2.7. Neste estudo foram analisadas quatro condições para a liga Ti-13Nb-13Zr em solução salina tamponada com fosfato (PBS), à temperatura ambiente por 24 horas.

Os potenciais de circuito aberto (E_{ca}), mostrado na Figura 2.9 (A), deslocam-se lentamente para potenciais mais positivos em função do tempo, até atingir um estado estável, sugerindo formação de um filme de óxido sobre a superfície.

A Figura 2.9 (B) apresenta as curvas de polarização potenciodinâmica para a condição conforme recebida. Ocorre formação de uma região passiva (região 1), seguida de uma ruptura do filme (região 2) e uma posterior passivação (região 3). Esse pico formado é provavelmente a ruptura do filme de óxido formado e a repassivação dessa região. A região 4 é a formação de um filme de óxido de maior estabilidade, que pode ser ocasionado devido à presença de alguns elementos de liga que diminui a densidade de corrente.

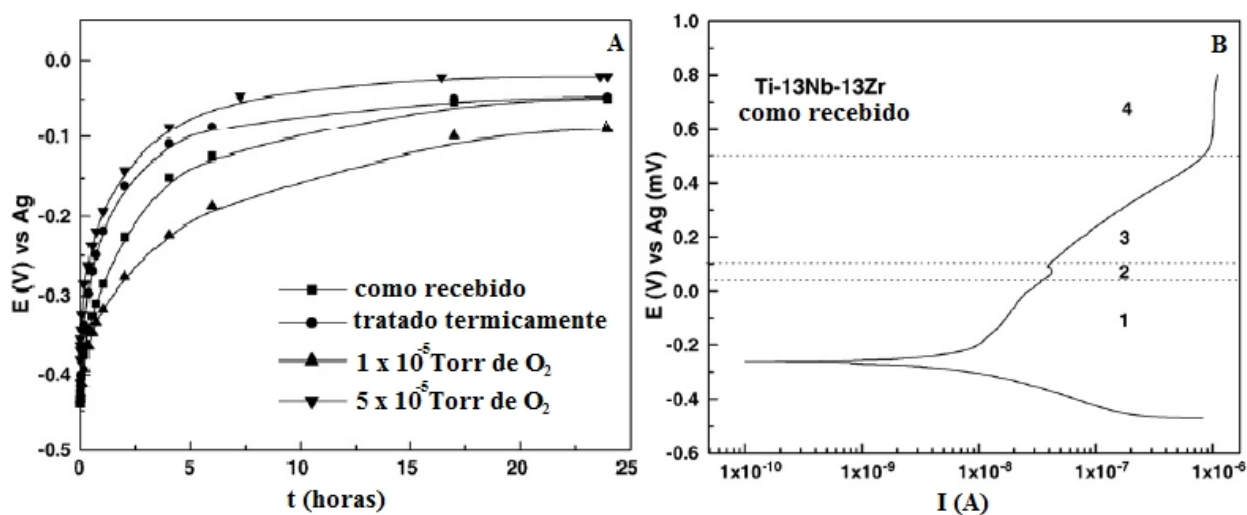


Figura 2.9: Curvas de Polarização: (A): Por circuito aberto e (B): Potenciodinâmica anódica (NIEMEYER, 2009).

Capítulo 3

MATERIAIS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Este capítulo apresenta os detalhes dos materiais empregados na obtenção das amostras da liga estudada, bem como todos os procedimentos experimentais relacionados com a preparação dos materiais, a fusão em forno a arco voltaico, a análise semi-quantitativa, a análise térmica por calorimetria diferencial de varredura (DSC), a técnica de difração de raios-X (DRX), o tratamento térmico de homogeneização, a conformação mecânica a frio e a quente, a caracterização microestrutural por microscopia óptica (MO) e eletrônica de varredura (MEV), a caracterização mecânica por microdureza Vickers e a corrosão eletroquímica.

3.1 MATERIAIS

Neste trabalho foi estudada a liga Ti-13Nb-13Zr (% em peso). O titânio, o nióbio e o zircônio utilizados para produzir a liga apresentavam as seguintes características:

- **Titânio**: este material apresentava grau 2 ASTM, com pureza de 99,2% (em peso). Esta matéria prima foi cedida pelo grupo de Metalurgia Física e Solidificação da Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP, o qual o adquiriu da empresa TiBrasil Ltda;
- **Nióbio**: com pureza de 98,8 % (em peso), foi doado pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração, usinado, com peso líquido de 1,30 Kg ;

- **Zircônio:** com pureza de 99+% (em peso), foi comprado da empresa Sigma-Aldrich Brasil Ltda. Ele se apresentava na forma de esponja, em pedaços pequenos, com peso líquido de 0,1 Kg.

O titânio apresentava-se em formas de retalhos de chapa cortados por cisalhamento ou por chama. O nióbio cedido pela empresa CBMM, por se apresentar em uma forma não adequada para a fusão de lingotes de pequena massa, teve que ser cortado. Uma primeira tentativa empregou o torneamento para se obter cavacos da amostra cedida. Este procedimento não se mostrou adequado por produzir cavacos muito finos, que dificultariam a decapagem. Desta maneira, o corte do nióbio foi realizado em uma cortadora com disco abrasivo, obtendo-se pedaços menores, mais adequados para posterior decapagem. O zircônio como já se apresentava em pequenos pedaços, seguiu diretamente para a pesagem da liga.

3.2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

A Figura 3.1 apresenta um fluxograma com as etapas realizadas durante o procedimento experimental.

3.2.1 Preparação dos Materiais

Primeiramente, os materiais citados no tópico 3.1 foram submetidos a um processo de decapagem, a fim de remover a camada de óxidos e impurezas presentes em sua superfície. Tal procedimento foi realizado devido à alta reatividade apresentada pelo titânio em presença de oxigênio, que pode conduzir à difusão intersticial do oxigênio no titânio causando aumento de dureza.

A decapagem pode ser feita tanto química como mecanicamente. Nesta pesquisa, o titânio e o nióbio foram decapados mecanicamente, sendo utilizado um motoesmeril equipado com uma escova de aço. Conforme mencionado anteriormente, o nióbio apresentava-se em formato de uma barra cilíndrica e, para a obtenção de pedaços menores, ele foi cortado por disco abrasivo próprio para titânio, da marca Struers, cujo código é 20S24 em uma cortadora da marca Discotom. Obtiveram-se pedaços na forma de discos com uma espessura média de 3,5 mm e um diâmetro de aproximadamente 30 mm. Estes discos foram novamente cortados

em quatro pedaços menores para facilitar a obtenção da composição estequiométrica da liga, e desta maneira, possibilitar o processo de fusão.

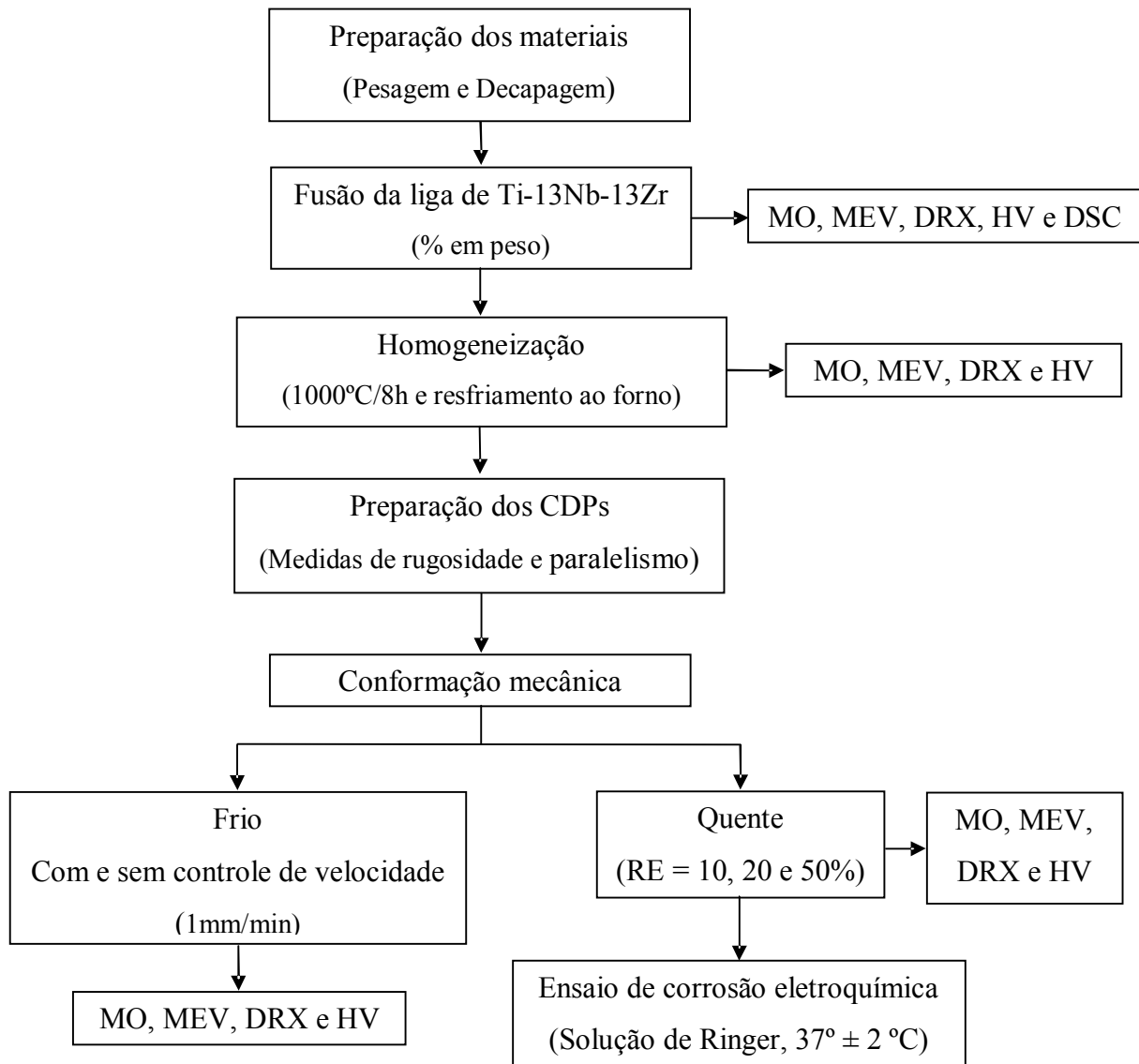


Figura 3.1 Fluxograma do procedimento experimental

Após a decapagem, os materiais foram pesados em balança analítica da marca BEL, modelo 6K, com capacidade máxima de carga de 1.300g. A pesagem das massas obedeceu à seguinte relação estequiométrica: 13% (em massa) de nióbio e, 13% de zircônio, e os 74 % (em massa) restantes de titânio.

Foram pesadas as massas dos respectivos elementos para produção de cinco lingotes, porém com massas diferentes. Estes foram nomeados de lingotes 1, 2, 3, 4 e 5. Suas respectivas massas e porcentagens em peso estão apresentadas na Tabela 3.1, a seguir:

Tabela 3.1 Valores das Massas (em gramas) e porcentagens (em peso) para cada elemento.

	Nióbio		Zircônio		Titânio		Total
	(g)	%	(g)	%	(g)	%	(g)
Lingote 1	2,6380	13,21	2,6378	13,21	14,7736	73,58	20,0494
Lingote 2	3,5325	12,85	3,5750	12,99	20,3496	74,16	27,4571
Lingote 3	2,8267	12,97	2,8334	13,00	16,1263	74,03	21,7864
Lingote4	10,643	13,04	10,647	13,05	60,309	73,91	81,599
Lingote 5	2,6638	13,03	2,6637	13,03	15,1110	73,93	20,4385

3.2.2 Fusão da Liga de Titânio em Forno a Arco Voltaico

A fusão das amostras da liga Ti-13Nb-13Zr deste trabalho foi realizada em forno a arco voltaico com atmosfera controlada de argônio (grau analítico 5.0). Inicialmente foram obtidos os três primeiros lingotes no forno a arco voltaico pertencente ao laboratório de Materiais e Metalurgia da UNIFEI, e posteriormente, o quarto lingote foi preparado no laboratório de Metalurgia Física e Solidificação da UNICAMP. O quinto lingote foi o último a ser produzido, sendo ele também feito no laboratório de Materiais e Metalurgia da UNIFEI, porém após manutenção do forno, devido ao problema relacionado com um vazamento detectado. As etapas seguintes de homogeneização e deformação não foram realizadas neste lingote.

Ambos os fornos empregados consistem de uma câmara de fusão de aço inoxidável, uma bomba mecânica de vácuo, um sistema para a admissão de argônio e um sistema de resfriamento com água do cadinho e do eletrodo de tungstênio, o cadinho de cobre refrigerado e o eletrodo de tungstênio não-consumível. Na Figura 3.2 estão apresentados os fornos utilizados para obtenção dos lingotes.

As diferenças entre os fornos utilizados na UNIFEI e UNICAMP são que o primeiro era constituído de cadinho com capacidade em torno de 40 gramas, câmara de aço inoxidável não refrigerada, abertura do arco com o contato do eletrodo de tungstênio e um eletrodo base, enquanto o outro segundo forno possuía cadinho com capacidade de até 100 gramas, abertura do arco pelo contato eletrodo e material, câmara de aço inoxidável com parede refrigerada a água.

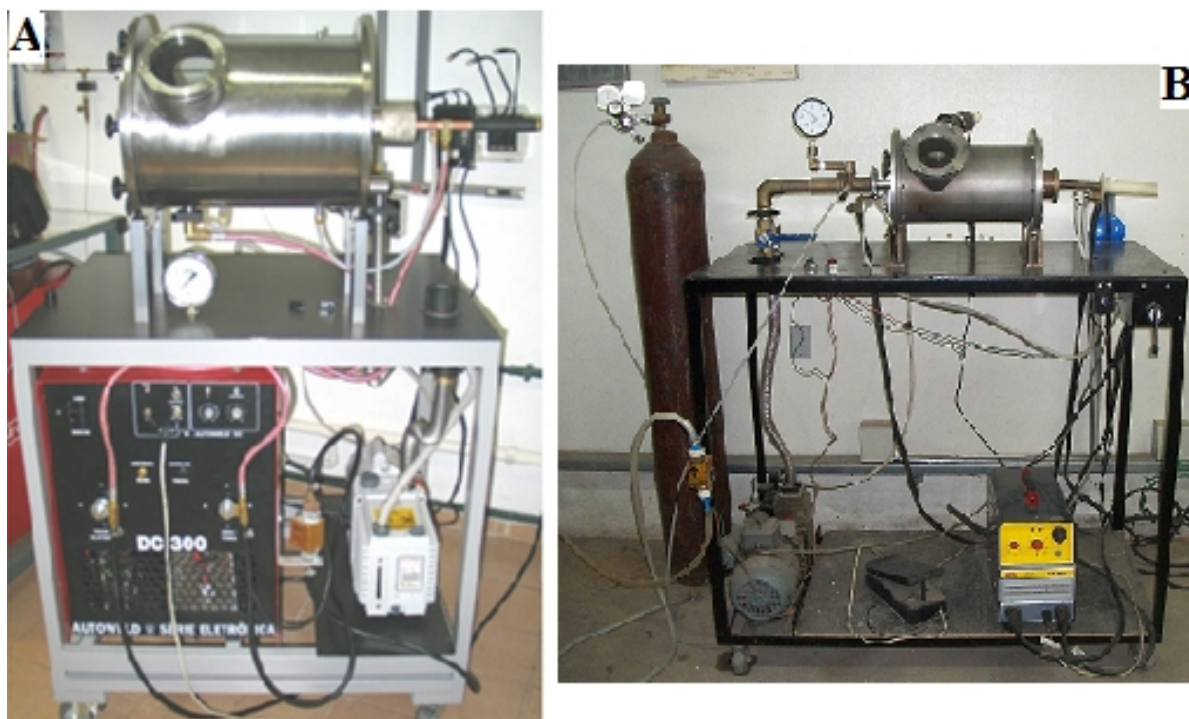


Figura 3.2 Fornos de fusão a arco voltaico: a) da UNICAMP e b) da UNIFEI.

Antes da fusão das ligas, tomou-se o cuidado de limpar os fornos com algodão e acetona para retirar eventuais resíduos presentes em seu interior. Em seguida, as matérias-primas eram colocadas sobre o cadinho de cobre, como mostrado na Figura 3.3. Com o fechamento do forno, efetuava-se o procedimento de lavagem da atmosfera interna, que consistia na retirada de oxigênio pela bomba de vácuo, a qual diminuía a pressão interna até - 76 Kgf/cm². A bomba de vácuo atuava por aproximadamente 10 minutos, sendo que ao final deste tempo a válvula de ligação entre a bomba e a câmara era fechada e a válvula de entrada de argônio aberta até que pressão interna ficasse próxima à pressão externa. Esse ciclo de lavagem era repetido por três vezes.

Com este procedimento efetuado, a fusão era iniciada com a abertura do arco elétrico entre o eletrodo de tungstênio não-consumível e o cadinho. O arco era posicionado sobre o material colocado no cadinho, até que o material fosse fundido completamente. A intensidade da corrente elétrica no arco era controlada por um pedal. Para aumentar a homogeneidade da composição da amostra, inclinava-se a câmara de fusão, que é apoiada sobre rolamentos, fazendo-se com que a amostra se movimentasse de um lado ao outro do cadinho. Com o término da fusão, a corrente era interrompida para extinção do arco voltaico e a solidificação do lingote ocorria sobre o cadinho devido à refrigeração existente.

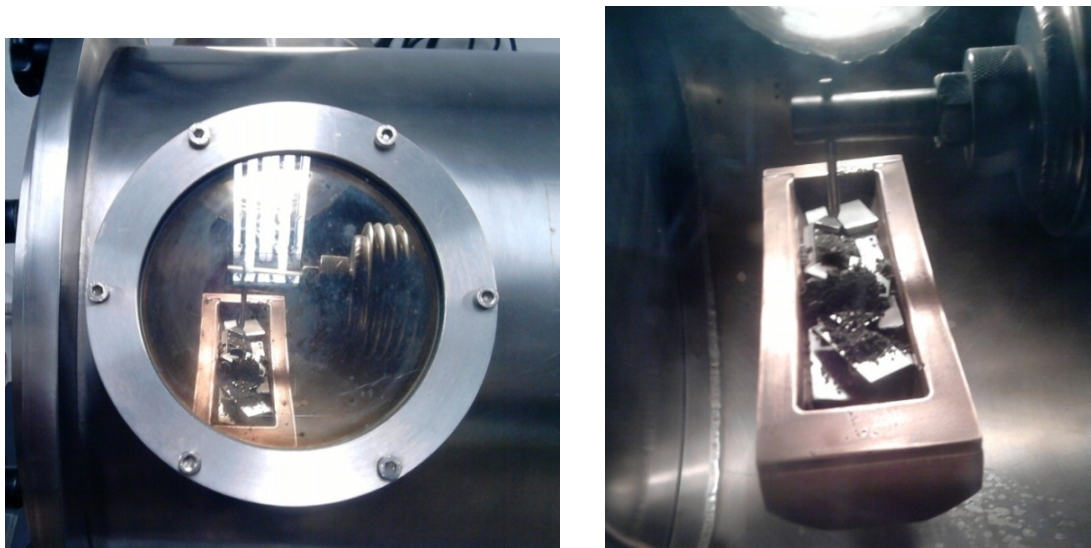


Figura 3.3 Materiais sobre o cadinho de cobre pronto para serem fundidos.

A fim de garantir a homogeneização química dos elementos, já que estes possuem ponto de fusão diferentes, as amostras 1, 2 e 3 foram refundidas por quatro vezes, enquanto a amostra 4, obtida no forno de maior capacidade, foi refundida por sete vezes. Esta refusão consistia em, após o resfriamento do lingote na primeira fusão e da câmara por aproximadamente 15 minutos, virar o lingote 180 graus em seu eixo longitudinal para seguir-se a fusão da parte inferior, a qual permaneceu em contato com o cadinho resfriado a água na fusão anterior. Não foi necessário abrir a câmara do forno para efetuar este procedimento, evitando a perda do vácuo.

Após a fusão dos lingotes, as amostras foram cortadas e separadas para a análise da condição bruta de fusão.

3.2.3 Análise Química

Após a preparação dos lingotes 1, 2, 3 e 4 foi realizado uma análise semi-quantitativa através do microscópio eletrônico da marca Shimadzu, pertencente ao Laboratório de Biomateriais da Unifei. As amostras foram devidamente preparadas por lixamento utilizando sequencialmente lixas de carboneto de silício (SiC) com granas de 220, 320, 400, 600 e 1.200. Efetuou-se o polimento fino em pano com diamante em suspensão de 3 μ m e álcool etílico como refrigerante.

Esta análise foi realizada para conferir a concentração dos elementos titânio, nióbio e zircônio presentes nas amostras. Os resultados obtidos estão apresentados no capítulo 4.

3.2.4 Difração de Raios – X

A técnica de difração de raios-x foi utilizada para a identificação das fases presentes para as amostras estudadas nesse trabalho. Todas as amostras foram preparadas conforme descrito no tópico 3.2.7.

As análises foram feitas utilizando-se um difratômetro da marca Panalytical, modelo X'Pert-PRO, com alvo de Cu ($k\alpha = 0,15406$ nm), pertencente ao laboratório de Caracterização de Materiais do DEMA/FEM/UNICAMP.

3.2.5 Análise Térmica

A técnica de Calorimetria Diferencial de Varredura (*Differential Scanning Calorimetry – DSC*) foi realizada com o objetivo de conhecer as temperaturas de mudança de fase para a liga em estudo. Fez-se a análise em uma amostra da liga Ti-13Nb-13Zr na condição bruta de fusão com a realização de dois ciclos de aquecimento e resfriamento variando a temperatura, de 100°C a 900°C, com uma taxa de 10°C/min. Esta análise foi feita no Laboratório de Metalurgia Física e Solidificação do Departamento de Engenharia de Materiais do DEMA/UNICAMP.

3.2.6 Tratamento Térmico de Homogeneização

Após a etapa de fusão dos lingotes e separação de amostras para a análise da condição bruta de fusão, os lingotes da liga Ti-13Nb-13Zr foram novamente decapados mecanicamente em uma escova de aço montada em um motoesmeril, antes de serem submetidos ao tratamento térmico de homogeneização. O tratamento térmico de homogeneização se faz necessário uma vez que o resfriamento em cadinho de cobre resfriado a água acontece fora das condições de equilíbrio, não permitindo com que as composições das fases sólidas e líquidas se ajustem conforme o diagrama de equilíbrio (CALLISTER, 2002).

As amostras foram encapsuladas sob atmosfera inerte, em um tubo de quartzo, o qual foi fechado com o auxílio de um maçarico. Um dos lados era conectado à mangueira de uma bomba de vácuo para realizar a lavagem da atmosfera. Após este procedimento o vácuo era cessado e tinha início a entrada de argônio. Este procedimento era repetido por três vezes. O encapsulamento das amostras conforme citado acima, permitia com que as amostras não sofressem oxidação durante o aquecimento no forno. As amostras encapsuladas foram

colocadas em forno resistivo pré-aquecido a 1.000 °C durante 8 horas, sendo resfriadas dentro do próprio forno.

Com os lingotes homogeneizados, procedeu-se o corte de uma amostra de cada um destes para a observação e análise desta condição.



Figura 3.4 Amostras encapsuladas a vácuo e forno utilizado para homogeneização.
(Laboratório de Metalurgia Física e Solidificação UNICAMP).

3.2.7 Preparação dos Corpos de Prova para Conformação Mecânica

Primeiramente os lingotes foram cortados por disco abrasivo específico para titânio, da marca Struers, cujo código é 20S24. O uso deste disco facilitou o corte das amostras.

Os lingotes apresentavam-se em formato irregular, assim para garantir o paralelismo do material com o apoio da cortadora eles foram embutidos com resina a frio no formato retangular como apresentados na Figura 3.5.

Após o corte, os CDPs foram devidamente preparados para evitar problemas durante a compressão. Entre estes problemas pode-se citar a presença de atrito entre a superfície do corpo de prova e a máquina, o que pode causar o embarrilamento da amostra (deformação lateral), e a flambagem (encurvamento do material) que pode ser causada pela falta de paralelismo ou devido a corpos de prova que apresentam comprimento muito grande em relação ao diâmetro.



Figura 3.5 Amostras embutidas para serem cortadas.

Durante os ensaios de compressão alguns modos de deformação podem ocorrer. A Figura 3.6 mostra alguns desses modos possíveis de deformação.

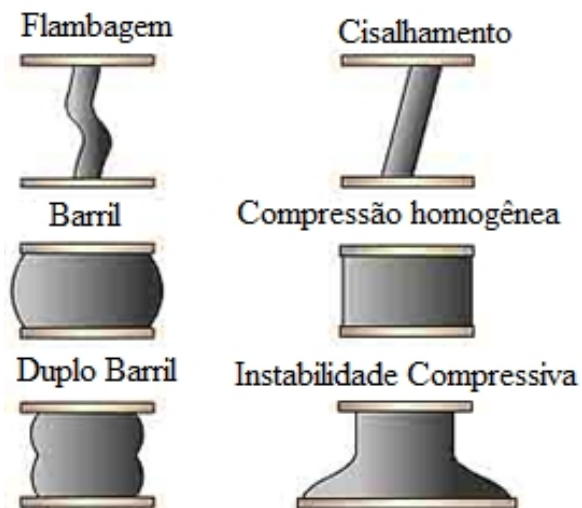


Figura 3.6 Modos de deformação (CENTRO, 1997).

Em geral, considerando L como o comprimento e D o diâmetro do CDP, a flambagem ocorre quando $L/D > 5$, o cisalhamento quando $L/D > 2.5$, o barril duplo quando $L/D > 2$, o barril quando $L/D > 2$ e existência de fricção nas superfícies de contato, a compressão homogênea quando $L/D < 2.0$ e não existe fricção nas superfícies de contato e instabilidade compressiva ocorre pelo amolecimento do material por efeito de carga (CENTRO, 1997).

Para a preparação dos CDPs os mesmos foram lixados com lixas de carboneto de silício e polidos com pasta de diamante $9\mu\text{m}$ para diminuir o atrito. Desta maneira, efetuaram-se as medidas de rugosidades com auxílio de um rugosímetro portátil da marca Mitotoyo,

modelo: SJ201-P. Foram obtidos os valores de rugosidade média (R_a), rugosidade total (R_t) e rugosidade máxima (R_y).

O paralelismo entre as faces das amostras também foi medido com auxílio de um relógio apalpador preso a um bloco magnético colocado sobre uma mesa de desempenho. A medição foi feita entre as extremidades da diagonal maior das amostras, verificando qual era o deslocamento em milímetro do ponteiro do relógio.

Além das etapas citadas acima, os pedaços cortados de cada lingote foram submetidos à usinagem para obtenção de CDPs cilíndricos, exceto aqueles na condição bruta de fusão e homogeneizada e a amostra denominada 4C. A seguir estão apresentadas as denominações das amostras em cada condição estudada neste trabalho.

Tabela 3.2 Nomeações das amostras para cada condição.

Condições	Lingotes				
	1	2	3	4	5
Bruta de Fusão	1BF	2BF	3BF	4BF	5BF
Homogeneizada	1D	2D	3D	4A	-
Deformação a frio sem controle de velocidade	-	-	-	4C	-
Deformação a frio com controle de velocidade	-	2C	-	-	-
Deformada a quente, 10%	1A	2A	3A	4D	-
Deformada a quente, 20%	1C	-	-	4E	-
Deformada a quente, 30%	-	-	-	4F	-
Deformada a quente, 50%	1B	2B	3C	4B	-

3.2.7.1 Conformação mecânica a frio

O processo de conformação a frio foi realizado em duas amostras, sendo elas nomeadas de 4C e 2C. A primeira amostra foi submetida à compressão em uma máquina de tração universal sem controle de velocidade. Como foi empregada uma seção do lingote homogeneizado para este ensaio, a seção transversal das amostras não era cilíndrica, apresentando-se com formato irregular, próximo a uma elipse (Figura 3.7).

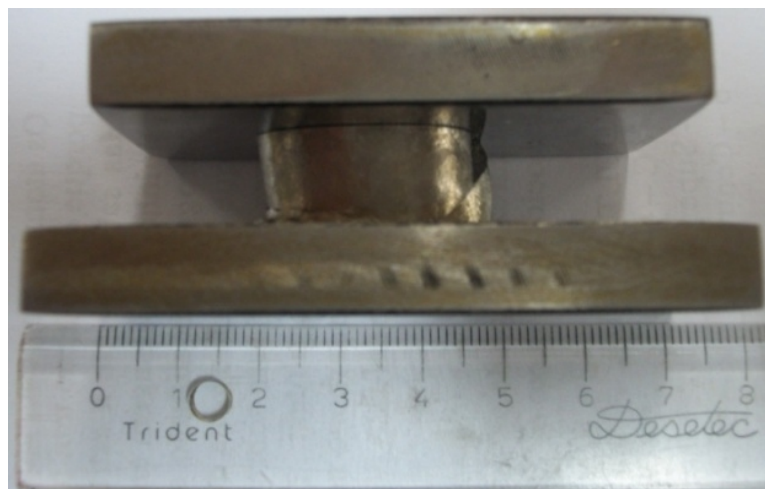


Figura 3.7 Amostra 4C deformada a frio sem controle de velocidade

Após a realização da primeira compressão, o segundo corpo de prova (2C) foi usinado com dimensão de 8,59 mm de diâmetro e altura de 12,70 mm, obedecendo a relação $L/D < 2$ para diminuir a possibilidade de ocorrência de flambagem. Este está apresentado na Figura 3.8. O ensaio de compressão foi realizado em máquina de tração universal com controle de velocidade de 1 mm/min.

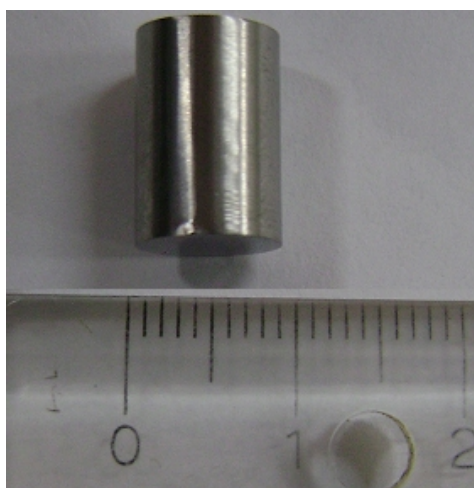


Figura 3.8 Amostra 2C após usinagem.

Para ambas as compressões usou-se fita de politetrafluoretileno (PTFE), conhecido comercialmente por teflon, para recobrir as superfícies das amostras em contato com a ferramenta, diminuindo-se o atrito. Além disto, para evitar deformação no equipamento da máquina foram utilizadas duas placas pequenas, as quais foram temperadas em água para aumentar sua dureza e serem capazes de suportar a carga exercida durante a compressão.

3.2.7.2 Conformação mecânica a quente

Os demais CDPs foram submetido a teste de deformação a quente. O equipamento utilizado para isso foi uma máquina de ensaios de tração, da marca INSTRON[®], com forno para ensaio a quente acoplado, na qual foi instalado um dispositivo que, com o afastamento das garras da máquina, o dispositivo é tracionado e o corpo de prova em seu interior é comprimido pelas superfícies do dispositivo. Com isso, diminui-se a probabilidade de desalinhamento do corpo de prova, o que é comum em um ensaio de compressão.

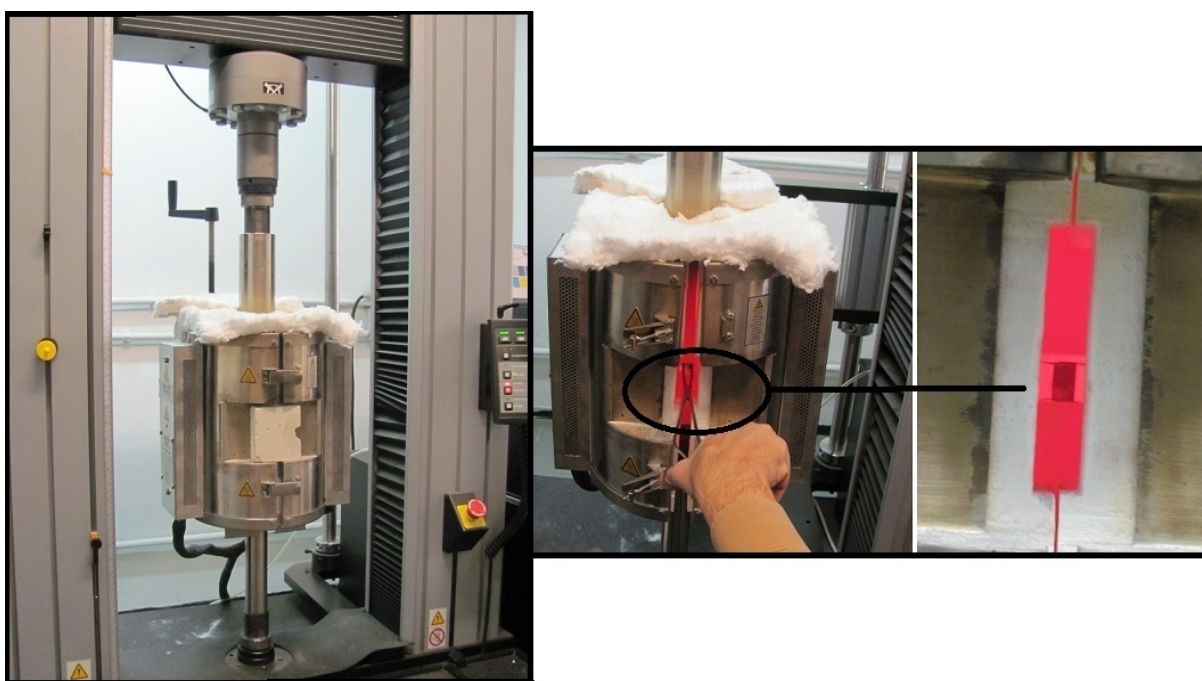


Figura 3.9 Deformação a quente em máquina de ensaio de tração pertencente ao centro de caracterização e desenvolvimento de materiais (CCDM).

O objetivo desta compressão era reduzir a altura dos CDP, deformando-os em diferentes porcentagens de redução. As amostras apresentavam-se na forma cilíndrica, sendo ensaiada a temperatura de 800 °C e taxa de deformação de 5 a 10 mm/min. O tempo de encharque foi de 5 minutos. Foram utilizadas pequenas lâminas de cobre, de 0,13mm de espessura como lubrificante nas duas superfícies de contato entre o CDP e o dispositivo. O ensaio era interrompido quando atingia-se a porcentagem de deformação desejada e as amostras eram resfriadas em água, na temperatura ambiente.

As dimensões dos corpos de prova, como também as informações relatadas acima aparecem na Tabela 3.3:

Tabela 3.3 Dados utilizados para a deformação a quente.

Amostras		Diâmetro (mm)	Altura (mm)	Velocidade de deformação (mm/min)	Temperatura (° C)	Deformação (%)
1	1A	5,42	10,13	10	800	10
	1B	7,77	11,88	5	800	50
	1C	7,93	11,33	5	800	20
2	2A	4,87	11,85	5	800	10
	2B	8,25	12,62	5	800	50
3	3A	6,48	9,05	5	800	10
	3C	8,05	8,75	5	800	50
4	4D	7,55	13,58	5	800	10
	4E	9,35	13,82	5	800	20
	4F	8,70	13,80	5	800	30
	4B	11,30	13,44	5	800	50

3.2.8 Preparação Metalográfica

A preparação metalográfica foi realizada em todas as amostras/ condições do lingote 1, nas condições bruta de fusão e homogeneizada dos lingotes 2, 3 e 4, nas amostras 2C e 4C deformadas a frio e na amostra 5BF.

Para tanto, as amostras foram embutidas em baquelite, em uma embutidora Arotec, modelo PRE 30S. Em seguida, fez-se o lixamento utilizando sequencialmente lixas de carboneto de silício (SiC) com granas de 220, 320, 400, 600 e 1.200. Este processo foi realizado manualmente em uma politriz da marca Struers. Após o lixamento, as amostras eram lavadas em água corrente e efetuava-se o polimento fino em pano com diamante em suspensão de 3 μ m e 1 μ m e álcool etílico como refrigerante. A revelação da microestrutura foi realizada com a solução de Kroll modificada, cuja composição era de 3 ml de ácido fluorídrico (HF), 8 ml de ácido nítrico (HNO₃) e 100 ml de água (H₂O) (DAVIDSON, 1994).

O ataque era interrompido após um tempo entre 3 e 5 segundos, dependendo da amostra. Após o ataque, as amostras eram lavadas em água corrente e secas em ar quente.

3.2.9 Microscopia Óptica e Eletrônica de Varredura

As técnicas de microscopia óptica e eletrônica de varredura foram empregadas para a observação da microestrutura das amostras. A microscopia óptica empregou um equipamento da marca Zeiss-Jenavert, do Laboratório de Metalurgia e Materiais da UNIFEI, o qual possui um *software* para visualização, aquisição e análise de imagens acoplado. Empregaram-se diferentes aumentos para detalhar a área de análise, porém, para fins de comparação, procurou-se registrar imagens com os mesmos aumentos para todas as amostras.

Já a microscopia eletrônica de varredura foi realizada em um equipamento da marca Shimadzu, pertencente ao Laboratório de Biomateriais da UNIFEI.

A análise por MEV foi realizada em todas as condições do lingote 1 como apresentado na Tabela 3.2. Estas amostras foram recobertas com fita de carbono e os aumentos foram de 50x, 400x e 2400x.

Além dessas, a amostra 4C também foi analisada, as quais foram recobertas com ouro. Foi observado duas condições desta amostra: sua superfície deformada (longitudinal) e a superfície de fratura a 45° (transversal) Os aumentos empregados foram de 35x, 43x, 200x e 1000x.

3.2.10 Ensaio de Microdureza Vickers

O ensaio de microdureza Vickers foi realizado em amostras nas condições bruta de fusão, homogeneizada e deformadas (1A, 1B, 1C, 2C e 4C). O equipamento utilizado foi o Microduromêtro, modelo MICROHARDNESS TESTER HV – 1000 da marca DIGIMESS. A medida de dureza consistiu na penetração de uma ponta piramidal de diamante na superfície da amostra com carga de 0,2 Kg.

As amostras foram preparadas com lixas de carboneto de silício de grana 220, 320, 400, 600 e 1200 e polidas com diamante em suspensão de 3µm e 1µm e álcool etílico como refrigerante.

Foram realizadas 10 medições para cada amostra, calculando a média e seus respectivos desvios padrão.

3.2.11 Ensaios de Corrosão

Após a realização do processamento térmico as amostras foram submetidas a ensaios de corrosão eletroquímica. Essa análise é de fundamental importância no estudo de ligas utilizadas como biomateriais, devido ao fato de que a liberação de substâncias no organismo pela ação corrosiva pode ocasionar reações adversas ao corpo humano.

Com a finalidade de estudar a influência dos diferentes graus de conformação sofridos pelo material, todas as condições do lingote 1 foram analisadas quanto ao seu comportamento corrosivo por meio de técnicas eletroquímicas. A amostra do lingote 5, na condição bruta de fusão (5BF), também foi submetida a mesma análise.

3.2.11.1 Arranjo experimental e preparação dos eletrodos

Os ensaios foram realizados em uma célula eletroquímica constituída por um béquer com capacidade de 500 ml de solução o qual possuía uma tampa com furos adaptados para entrada dos eletrodos. Foram três os eletrodos utilizados, sendo eles: o eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS), o contra eletrodo de folha de platina de área total de 12 cm² e o eletrodo de trabalho.



Figura 3.10 Amostra embutida para ensaio de corrosão

Para realização dos ensaios os eletrodos de trabalho foram embutidos com resina epóxi a frio, acelerador e catalisador. Em um dos lados da superfície da amostra fez-se um furo para fixação de um arame de cobre, responsável pelo contato elétrico do material com o equipamento. O outro lado da amostra foi deixado como área de exposição ao meio de ensaio. Na Figura 3.10 mostra como os eletrodos de trabalho se apresentavam para realização do ensaio.

A superfície desses eletrodos foi preparada por lixamento, com o mesmo procedimento adotado no item 3.2.6. Além disso, objetivando verificar a passagem de corrente entre a amostra e o fio de cobre, um voltímetro foi utilizado para este fim. As dimensões das áreas expostas em cada uma das amostras estão apresentadas na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 Área de exposição das amostras para ensaio de corrosão eletroquímica.

Condição	1BF	1D	1A (10%)	1B (50 %)	1C (20%)	5BF
Área (cm ²)	0,99	0,54	0,26	0,59	1,00	0,99

Os ensaios eletroquímicos foram realizados em solução de Ringer, com composição de 8,6g NaCl + 0,3g KCl + 0,33g CaCl₂ + 1000 ml H₂O deionizada. Esta solução foi preparada no Laboratório de Química da USP-Lorena.

3.2.11.2 Ensaios eletroquímicos

Primeiramente foi adicionado ao béquer um volume de 150 ml de solução de Ringer, a qual foi aquecida por meio de um banho termostático na temperatura de 37 ± 2 °C. Este aquecimento foi realizado para simular a temperatura interna do corpo humano.

Após preparação da célula eletroquímica os eletrodos devidamente colocados nos furos da tampa foram conectados ao potenciostato e imersos na solução de Ringer. Desta maneira, iniciavam-se os ensaios de medidas de potencial de circuito aberto (E_{ca}) em função do tempo, onde os eletrodos permaneciam em solução durante um período de 3 horas. Terminado esse período de imersão, seguia-se o ensaio de polarização potenciodinâmica.

Os ensaios de polarização potenciodinâmica foram realizados na faixa de potencial de 0,5 V a 2,0 V, com taxa de varredura de 1 mV/s.

A cada ciclo completo do ensaio, os eletrodos de trabalho eram removidos e lixados em granulometria 1200 para retirada da camada superficial que foi exposta durante o ensaio. Além disso, tanto o béquer como os eletrodos eram lavados em água destilada para realização de novo ensaio. Os ensaios foram obtidos em triplicata para alcançar a reprodutibilidade dos mesmos.

O equipamento utilizado para esses ensaios foi um potenciostato de interface eletroquímica, SOLARTRON, 1287 A, controlado pelo *software* Ecorr, modelo 125587S.

Capítulo 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados que foram alcançados durante o trabalho, incluindo a análise da obtenção dos lingotes e da preparação das amostras submetidas a deformação, a caracterização microestrutural, a análise química, a análise térmica, a análise de difração de raios-X (DRX), as medidas do ensaio de microdureza Vickers, a deformação a frio e a quente e o ensaio de corrosão eletroquímica.

4.1 OBTENÇÃO DOS LINGOTES E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Foram produzidos cinco lingotes, identificados pelos números de 1 à 5. Dentre eles, o lingote 3 mostrou-se oxidado após a fusão em forno a arco voltaico, e por isso não foi submetido a todas as etapas de tratamento e ensaios.

A quarta fusão foi realizada no forno do laboratório de Metalurgia Física e Solidificação da UNICAMP, como mencionado no capítulo 3. Este laboratório teve de ser utilizado, pois após a oxidação decorrente da fusão do terceiro lingote, foi identificada uma fissura na junta de expansão flexível de aço inoxidável do forno. Esta fissura permitia a entrada de oxigênio na câmara de fusão, não sendo possível obter os lingotes de maneira adequada. Esta junta flexível foi encaminhada para manutenção.

Dentre os quatro primeiros lingotes produzidos, optou-se por realizar todos os tratamentos e ensaios para o lingote 1, o qual apresentava tamanho e massa suficiente para se

obter amostras para todas condições em estudo. Para os demais lingotes não foram obtidas amostras em número suficiente para serem submetidas a todos os tratamentos.

O quinto lingote foi produzido para suprir a necessidade de uma amostra na condição bruta de fusão, pois a amostra do lingote 1 nesta condição não apresentou curvas reprodutíveis durante os ensaios de corrosão eletroquímica e seu reduzido tamanho dificultou a preparação do eletrodo. Conforme mencionado no Capítulo 3, para a preparação dos eletrodos de trabalho era necessário fazer um furo em um dos lados da amostra para fixação de um arame de cobre, este, responsável pelo contato elétrico entre a amostra e o equipamento.

Em relação ao procedimento de preparação das amostras a serem deformadas a frio e a quente, primeiramente, tomou-se o cuidado de realizar o lixamento e o polimento em suas superfícies, objetivando diminuir as irregularidades provocadas por sulcos ou marcas na superfície das peças durante a etapa de corte das amostras. Estas podem ter sido ocasionadas pelo contato com a ferramenta, neste caso, o disco de corte abrasivo para titânio.

Tabela 4.1 Valores de rugosidade média (Ra) para as amostras da liga Ti-13Nb-13Zr

Amostras		Ra (μm)		Rt (μm)		Ry (μm)	
		Antes	Após	Antes	Após	Antes	Após
1A	Lado 1	0,72	0,10	7,00	0,78	7,00	0,76
	Lado 2	0,16	0,11	1,80	1,02	1,40	1,02
1B	Lado 1	0,68	0,09	5,60	0,93	5,20	0,93
	Lado 2	0,16	0,08	1,40	0,65	1,30	0,63
1C	Lado 1	0,14	0,09	1,30	0,88	1,10	0,88
	Lado 2	0,16	0,13	1,30	0,81	1,10	0,81
2C	Lado 1	0,12	0,07	1,30	0,79	1,10	0,77
	Lado 2	0,10	0,10	1,10	0,90	0,90	0,82
4C	Lado 1	0,58	0,25	8,80	4,13	8,80	4,13
	Lado 2	0,42	0,10	4,10	1,02	3,50	0,83

Na Tabela 4.1 estão apresentados os valores de rugosidade média (Ra), rugosidade total (Rt) e rugosidade máxima (Ry) encontrados para as amostras submetidas às deformações a quente e a frio. Estes parâmetros foram medidos antes e após o polimento das mesmas, para ambos os lados (lado 1 e 2) de suas superfícies.

Analisando os valores de rugosidade medidos para as amostras, pode se observar que os mesmos, encontrados após o polimento, mostraram-se inferiores aqueles medidos para a

superfície sem polimento. Desta maneira, esse cuidado facilitou a deformação das amostras, permitindo a deformação lateral.

Outra preocupação quanto à preparação das amostras foi a medição do paralelismo. Já que a falta dele pode levar a flambagem das amostras. Esses valores foram obtidos com auxílio de um relógio apalpador e estão apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 Medidas de paralelismo (em milímetros) para as amostras da liga Ti-13Nb-13Zr.

	Amostras utilizadas para medir o paralelismo				
	1A	1B	1C	2C	4C
Diferença entre as extremidades (mm)	0,05	0,17	0,03	0,33	0,81

Nos valores apresentados é possível observar que as amostras 2C e 4C (deformadas a frio) apresentaram as maiores diferenças entre suas extremidades.

Quanto à flambagem, esta pode ser influenciada pela relação comprimento/diâmetro. Análises encontradas na literatura predizem que corpos de prova cilíndricos com razão ($L/D < 5$) são seguros quanto à flambagem e podem ser utilizados em ensaios de compressão para materiais dúcteis e frágeis (ASM HANDBOOK, 2000).

Tabela 4.3 Valores para o diâmetro e a altura inicial das amostras do lingote 1.

Amostras		Diâmetro - D (mm)	Altura - L (mm)	Relação (L/D)
1	1A	5,42	10,13	1,87
	1B	7,77	11,88	1,53
	1C	7,93	11,33	1,43

A Tabela 4.3 apresenta os valores para o diâmetro e altura (comprimento) inicial das amostras do lingote 1. Fazendo-se a relação L/D para estas amostras, verifica-se que todos os valores calculados ficaram abaixo de 5 o que é importante para evitar o problema de flambagem.

4.2 ANÁLISE MICROESTRUTURAL DE TODAS AS CONDIÇÕES DA LIGA TI-13Nb-13Zr

Neste tópico são apresentadas as microestruturas observadas por microscópio óptico (MO) e eletrônico de varredura (MEV), bem como as morfologias encontradas para as amostras nas condições brutas de fusão, homogeneizada, deformada a frio e deformada a quente com 10%, 20% e 50% de redução.

4.2.1 Condição Bruta de Fusão e Homogeneizada

As primeiras figuras a serem apresentadas (Figura 4.1) correspondem às microestruturas feitas em diferentes regiões da parte central da amostra 1BF, com diferentes aumentos para a sua observação. É possível observar a formação de grãos irregulares distribuídos por toda seção, os quais estão repletos de estruturas que se assemelham a ripas/agulhas de fase α em uma matriz de fase β .

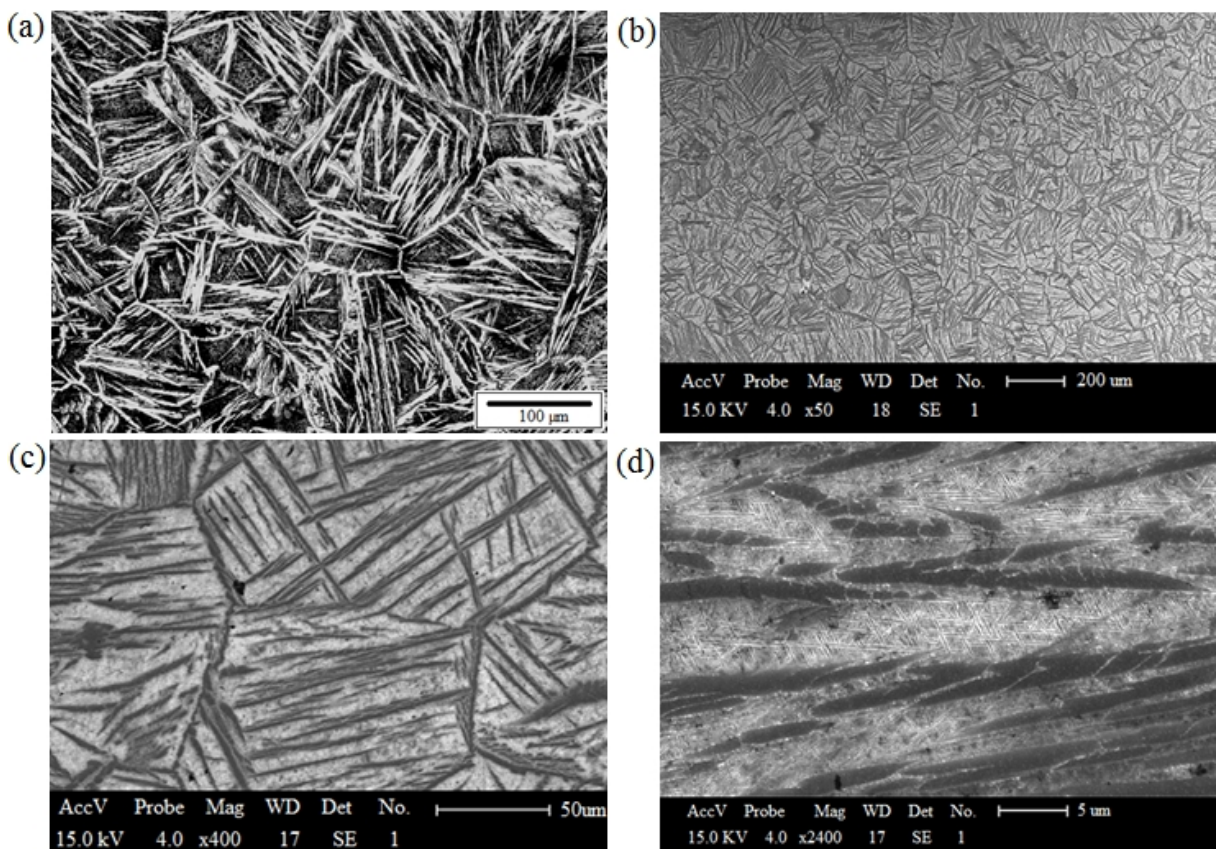


Figura 4.1 Microestruturas do lingote 1 para condição bruta de fusão: (a) por M.O.; (b), (c) e (d): por MEV.

Em estudo realizado por Geetha *et. al.* (2001), a microestrutura encontrada para a liga Ti-13Nb-13Zr na condição bruta de fusão, apresentou uma estrutura acicular da fase α . Outro estudo, feito para a mesma condição desta liga, relatou a presença de α' hexagonal com uma fina morfologia acicular, sendo estas identificadas por difração de raio-x (DRX) (LIN, 2005).

Continuando a analisar o lingote 1, a Figura 4.2 apresenta as microestruturas para sua condição homogeneizada (amostra 1D). É possível observar uma estrutura um pouco mais grosseira para um mesmo aumento quando comparada à estrutura bruta de fusão (Figura 4.1). Este crescimento de grão pode ser explicado pela permanência da amostra em temperatura elevada por um tempo prolongado, uma vez que a amostra foi resfriada no interior do forno.

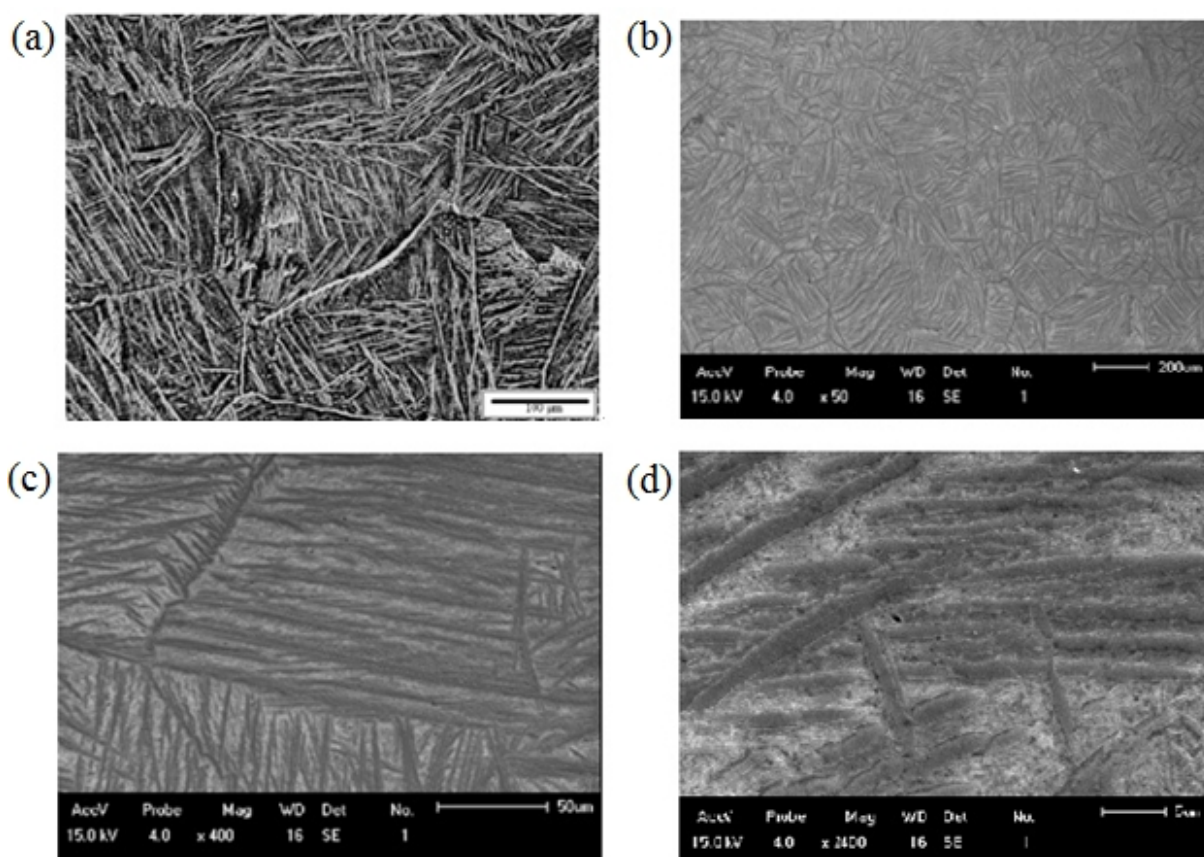


Figura 4.2 Microestrutura do lingote 1 para condição homogeneizada(a): por MO e (b) (c) e (d): por MEV.

Para o lingote 2, as microestruturas obtidas por microscopia óptica na condição bruta de fusão (2BF) e homogeneizadas (2D) estão apresentadas na Figura 4.3, a qual faz uma comparação entre elas para diferentes regiões de análise.

Na condição bruta de fusão foi possível identificar uma estrutura com formato de agulhas de fase α em uma matriz de fase β , como mencionado para as amostras do lingote 1, nesta mesma condição. As agulhas parecem apresentar uma orientação preferencial de

crescimento próximo das bordas, provavelmente em função da direção da transferência de calor. Tal orientação preferencial não foi observada nas micrografias das amostras homogeneizadas.

A região central da amostra na condição bruta de fusão apresentou-se sem orientação preferencial (aleatória). O tratamento de homogeneização (1.000°C, 8 h e resfriamento ao forno) para a amostra 2D resultou, em algumas regiões, em uma estrutura levemente mais grosseira que a apresentada para a condição BF (Figura 4.3).

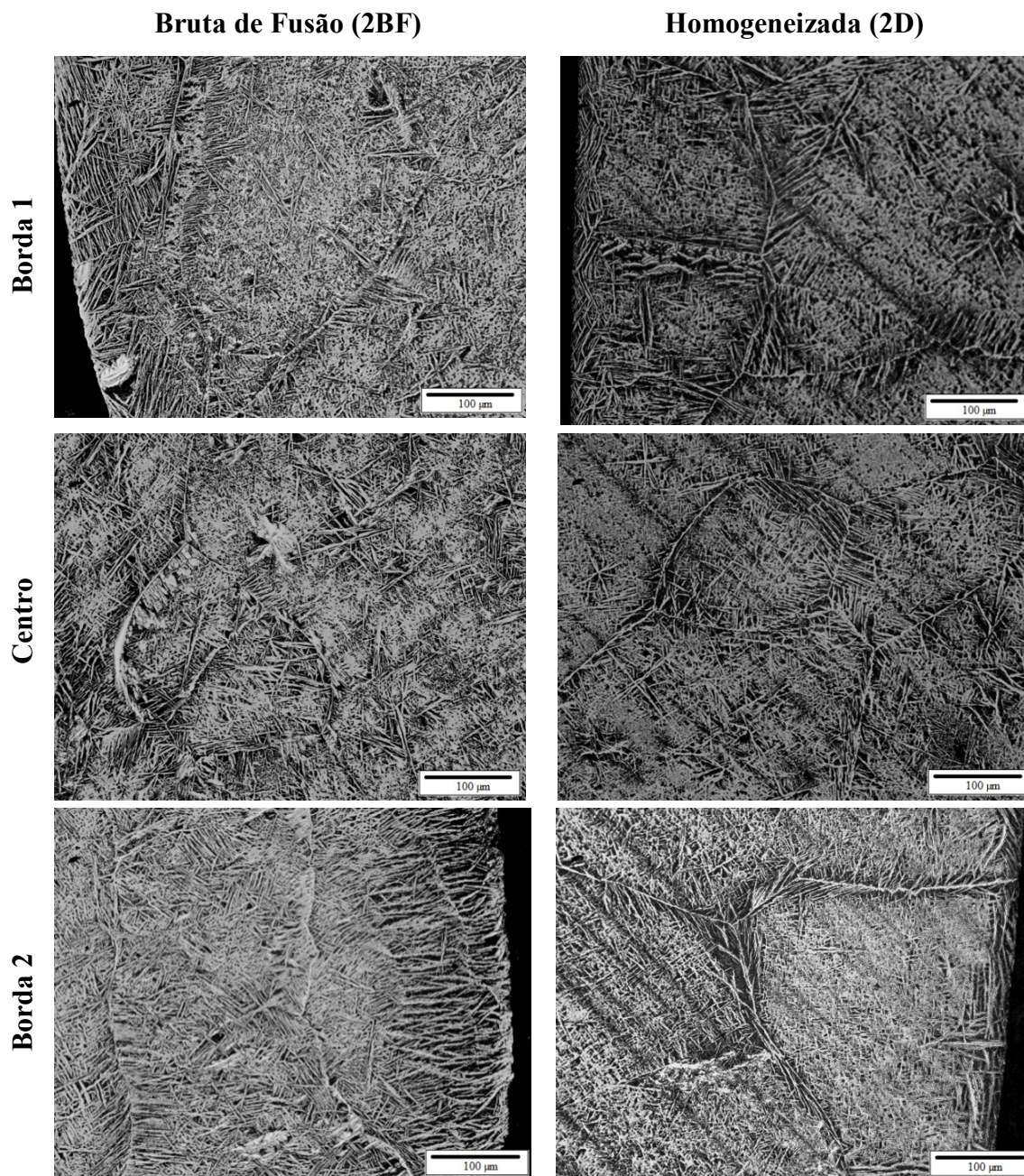


Figura 4.3 Microestrutura por M.O do lingote 2 para condição bruta de fusão (2BF) e homogeneizada (2D).

Para o lingote 3 foram obtidas microestruturas a partir do microscópio óptico para as condições bruta de fusão (3BF) e homogeneizada (3D). As quais estão apresentadas na Figura 4.4.

Nas partes central e de borda, observa-se o aparecimento de estruturas dendríticas. Não é possível observar contornos de grãos bem definidos.

Para a condição homogeneizada as estruturas se apresentam mais grosseiras que para a bruta de fusão. Conforme mencionado, esta amostra sofreu oxidação no interior do forno durante a obtenção do lingote, o que pode ter causado o aparecimento de dendritas em seu interior.

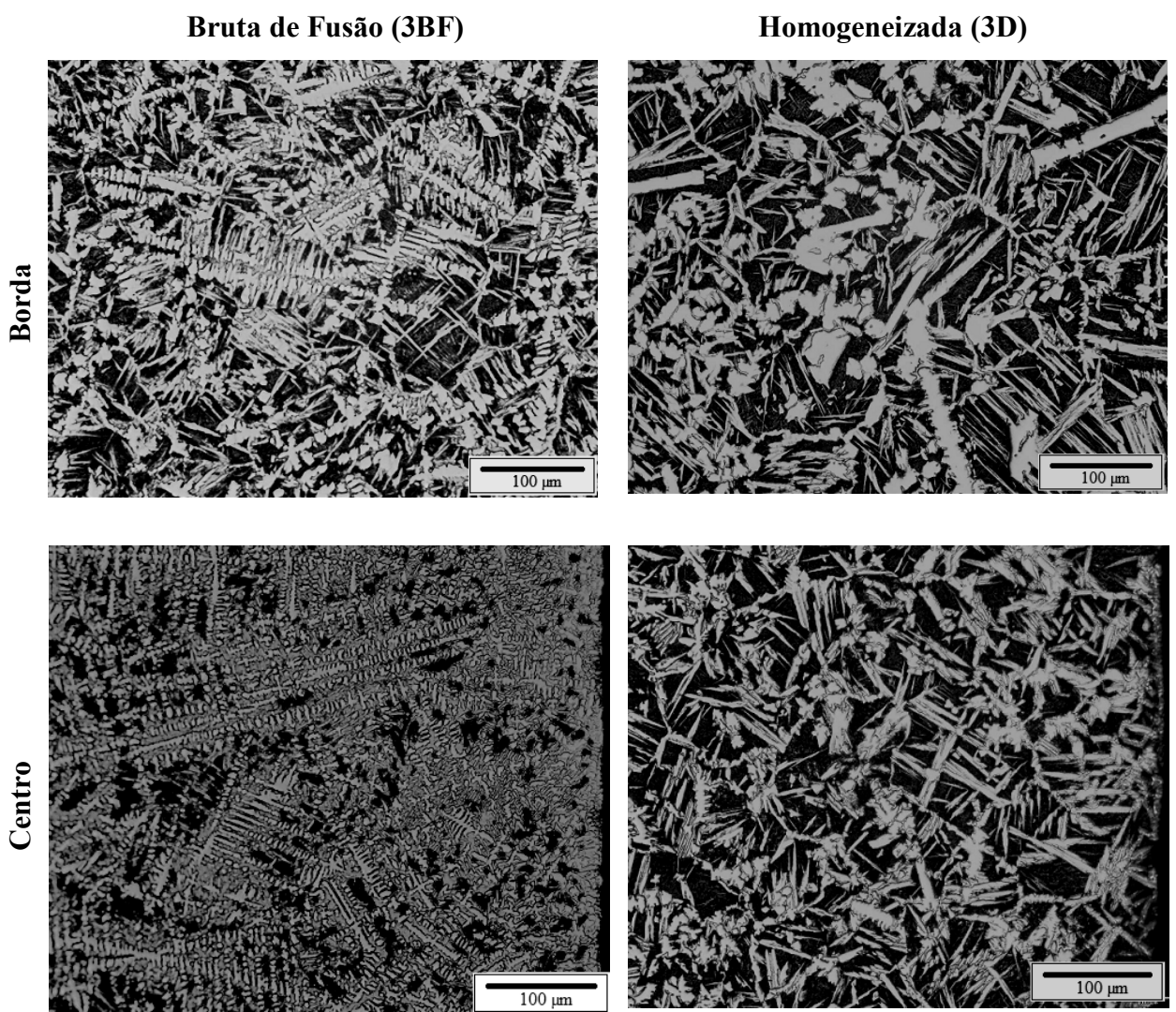


Figura 4.4 Microestrutura por M.O. do lingote 3 para condição bruta de fusão (3BF) e homogeneizada (3D).

Para a amostra homogeneizada (4A) do lingote 4, as microestruturas foram obtidas em microscópio óptico e estão apresentadas nas Figuras 4.5. Na Figura 4.5.a é possível

observar pequenas estruturas, as quais se assemelham a agulhas, além dos contornos de grão primários que se apresentam irregulares. Este formato da Figura 4.5.a foi observado na maior parte a amostra. Contudo, em algumas regiões foram observados pontos escuros circundados por regiões mais claras bem delimitadas, conforme apresentados nas Figuras 4.5.b e 4.5.c. A primeira suposição para tal ocorrência foi a falta de homogeneização da amostra durante a fusão. Minúsculos pedaços de nióbio ou zircônio poderiam não ter fundido totalmente, apesar deste lingote, com cerca de 80 gramas, ter sido refundido por oito vezes no forno a arco da UNICAMP.

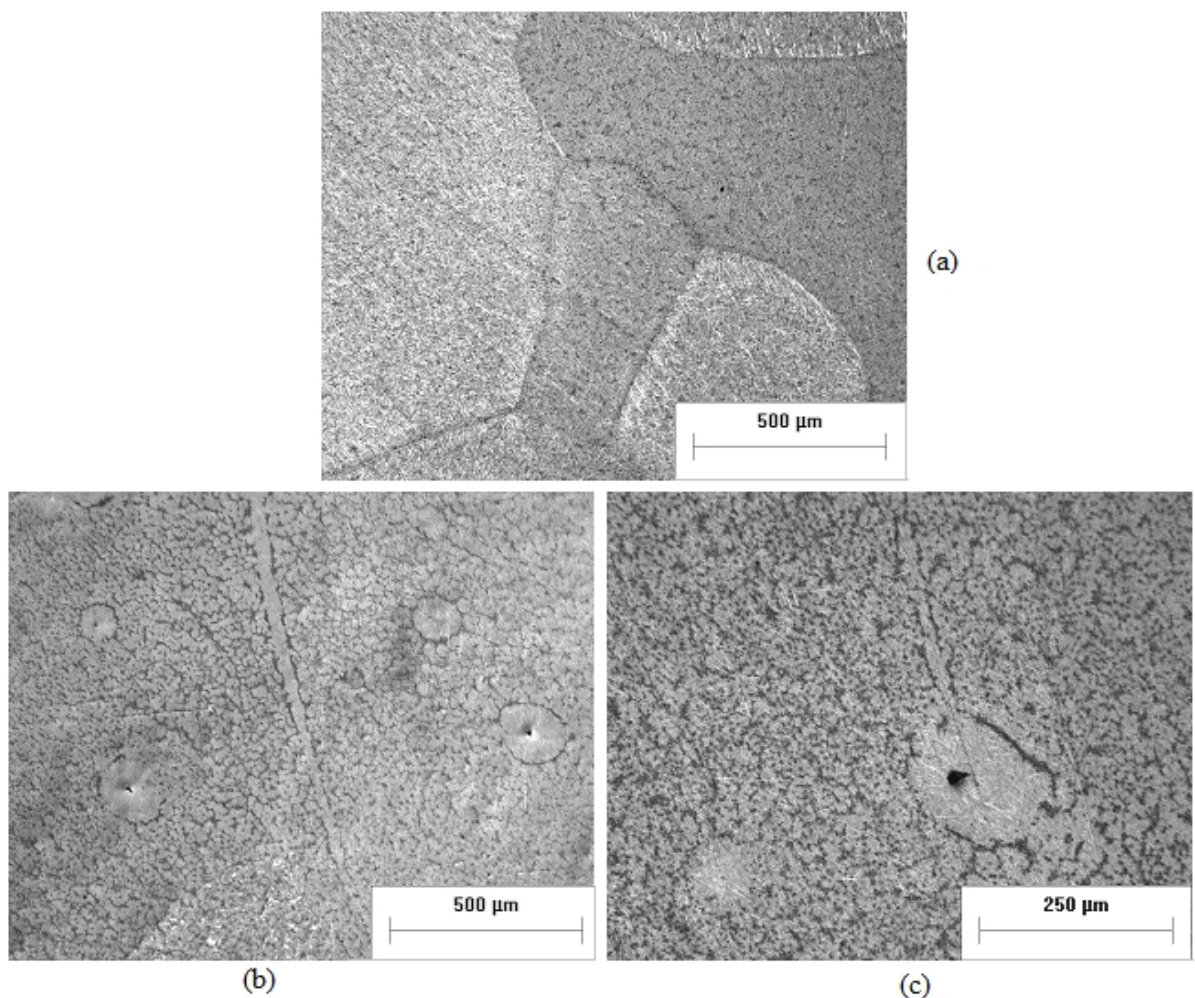


Figura 4.5 Microestrutura por M.O. do lingote 4 para condição homogeneizada (4A), realizada em regiões diferentes da superfície da amostra.

Com o objetivo de verificar a composição nessas regiões, foi realizada análise por EDS em regiões próximas dos pontos escuros. Esta análise pode ser observada na Figura 4.6 e a composição obtida é apresentada na Tabela 4.4.

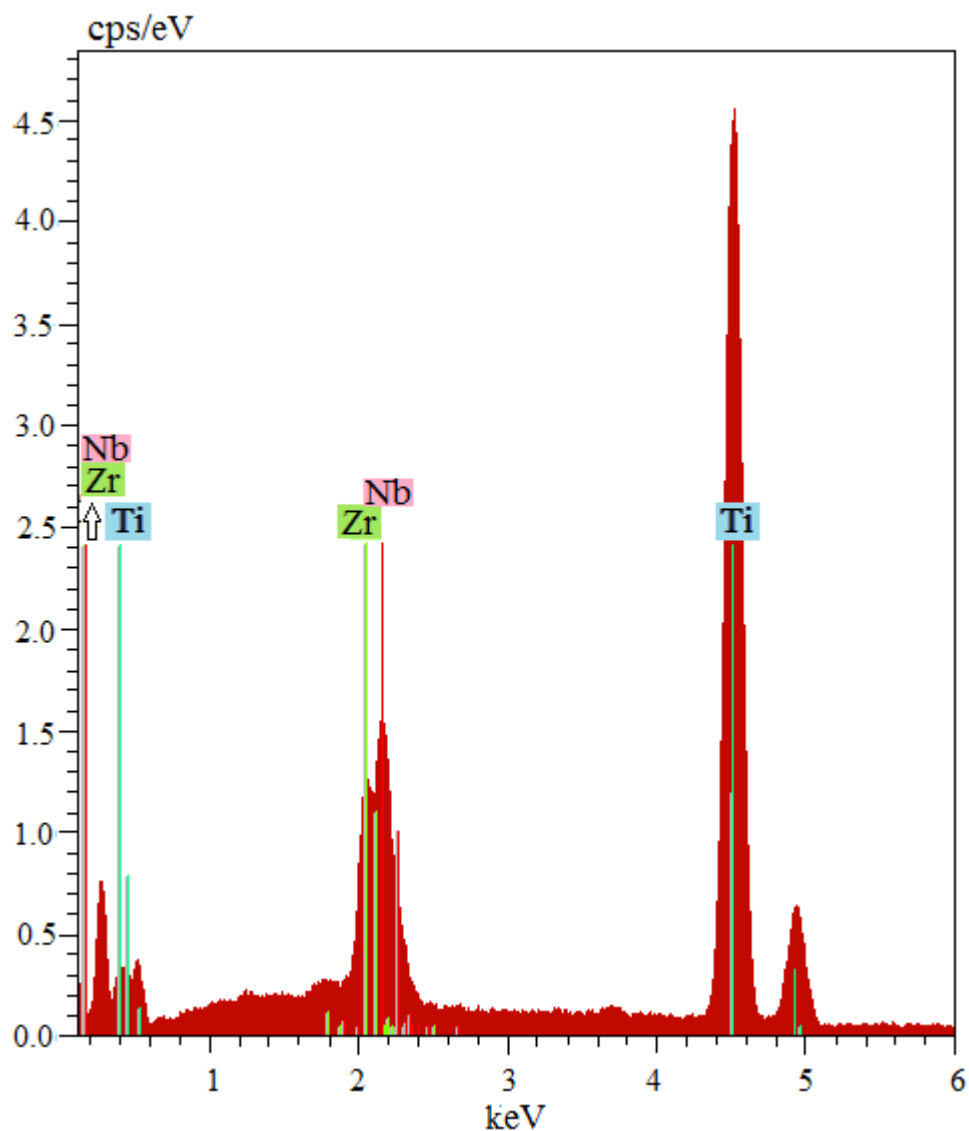


Figura 4.6 Análise quantitativa por (EDS) para a amostra homogeneizada (4A) da liga Ti-13Nb-13Zr.

Tabela 4.4 Composição nominal (% em peso), obtida para a amostra homogeneizada (4A) da liga Ti-13Nb-13Zr.

	Titânio - Ti	Nióbio - Nb	Zircônio - Zr
Ponto 1	77,2	11,5	11,3
Ponto 2	75,0	13,6	11,4
Ponto 3	71,6	15,0	13,4
Ponto 4	73,6	14,1	12,3

Esta análise mostrou que a composição para os pontos analisados permaneceram próxima a da liga, porém em todos os pontos analisados o teor de nióbio, elemento da liga

com maior ponto de fusão, foi superior ao de zircônio e, nos dois últimos pontos analisados, ficou acima do esperado para a composição da liga. No entanto, o microscópio empregado apresentava uma pequena movimentação da região de interesse durante a análise, o que não permitiu garantir que a mesma foi feita sobre o ponto mais escuro.

Para o lingote 5, a microestrutura da amostra bruta de fusão (5BF) foi analisada por microscópio óptico, as quais estão apresentadas nas Figuras 4.7. Nelas observam-se finas estruturas que se assemelham a agulhas. Essas agulhas não parecem apresentar uma direção preferencial.

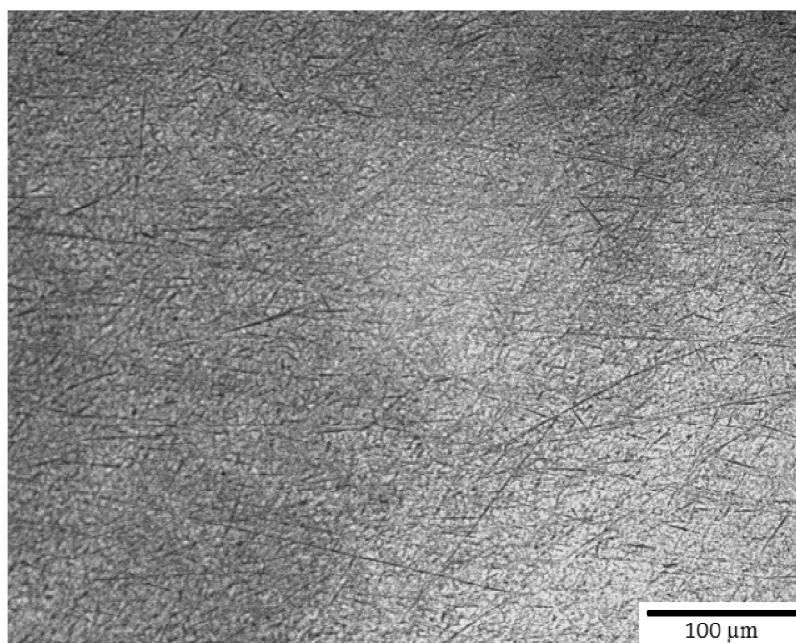


Figura 4.7 Microestrutura por M.O. do lingote 5 para condição bruta de fusão (5BF).

Comparando-se esta microestrutura com as obtidas anteriormente para os demais lingotes (1, 2 e 3) na condição bruta de fusão, não foi possível observar os contornos de grão bem definidos, além de apresentarem estruturas que se assemelham a agulhas muito mais finas.

4.2.2 Condição Deformada a Frio

É sabido que a liga Ti-13Nb-13Zr é possível de sofrer trabalho mecânico a frio (DAVIDSON, 1994). Em um dos primeiros procedimentos de deformação realizados neste trabalho, buscou-se verificar qual seria o comportamento sob deformação a frio da liga após o tratamento de homogeneização. Este procedimento foi realizado para duas amostras, sendo uma proveniente do lingote 2 e outra do lingote 4. A amostra do lingote 4 foi a primeira a ser

deformada a frio, sendo que o primeiro equipamento empregado não apresentava controle da velocidade de deformação.

O objetivo deste ensaio era reduzir a altura da amostra em 50%, utilizando para isso, um cilindro de aço especificamente confeccionado com a altura final requerida para a amostra, o qual foi inserido entre as matrizes da prensa.

Porém, antes de atingir a completa deformação, a amostra não conseguiu suportar a carga durante o processo e acabou por sofrer uma fratura a 45°, conforme apresentado na Figura 4.8.



Figura 4.8 Corpo de prova da amostra 4C deformada a frio, sem controle de velocidade.

Para essa amostra foram feitas análises de microscopia eletrônica de varredura, tanto para a superfície de fratura, quanto para a região que tocou a ferramenta inferior após a ruptura, a qual apresentou uma área de intensa deformação que está destacada em amarelo na Figura 4.8.

A observação desta primeira amostra foi feita em MEV e é apresentada na Figura 4.9. Nestas duas imagens é possível notar a presença de *dimples* ligeiramente alongados em algumas regiões da superfície de fratura, o que indica um comportamento dúctil nesta região,

causado por um esforço de cisalhamento (ASKLAND, 1996). No entanto, a Figura 4.9 apresenta uma região central lisa indicando um mecanismo de fratura intergranular, característico da fratura frágil. Esta aparente fragilidade do material pode ser resultante da combinação da elevada taxa de carregamento empregada e da presença de defeitos internos na amostra, tais como microporosidades e presença de elementos de liga não completamente fundidos.

A superfície apresentada na Figura 4.10 refere-se à aresta do CDP que entrou em contato com a superfície da ferramenta após a fratura. Nesta região, uma pequena área sofreu uma deformação plástica intensa.

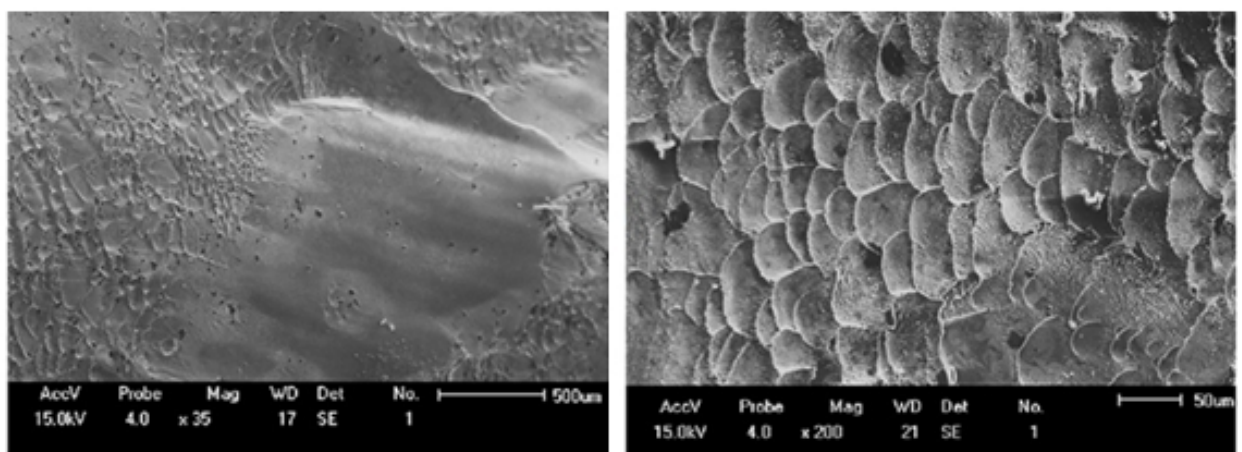


Figura 4.9 Fotomicrografias – MEV da superfície de fratura da amostra 4C deformada a frio.

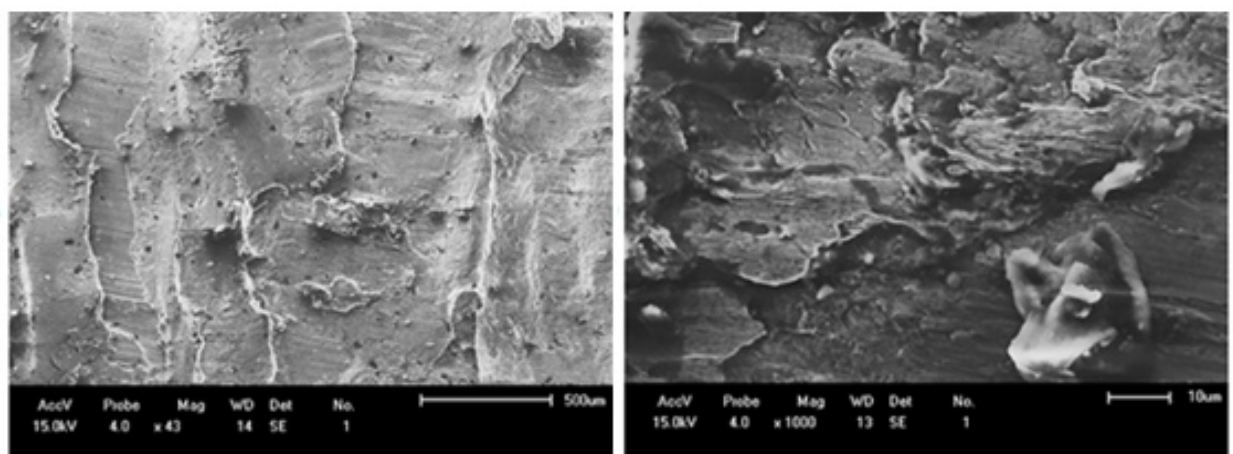


Figura 4.10 Fotomicrografias – MEV da aresta do CDP que entrou em contato com a superfície da ferramenta após a fratura.

A partir do resultado obtido com a deformação a frio da amostra 4C, a amostra 2C foi usinada em um formato cilíndrico e de acordo com as relações C/D mencionado no item 4.1,

antes de ser comprimida a frio. Com isso, esperava-se homogeneizar a condição de deformação da amostra.

Esta amostra (2C), também homogeneizada, foi deformada em uma máquina de ensaio universal com controle de velocidade de deslocamento (1mm/min). Apesar de ter suportado um carregamento expressivo e alguma deformação, decorrentes da redução da velocidade de deformação em comparação com o ensaio anterior, a amostra 2C estilhaçou-se quando o ensaio foi interrompido e a carga removida de forma rápida.

Os pedaços fraturados desta amostra foram analisados por M.O. A Figura 4.11 apresenta uma das micrografias na qual é possível observar a presença de grãos primários de fase β em uma disposição poligonal e, a partir de seus contornos, a presença de agulhas.

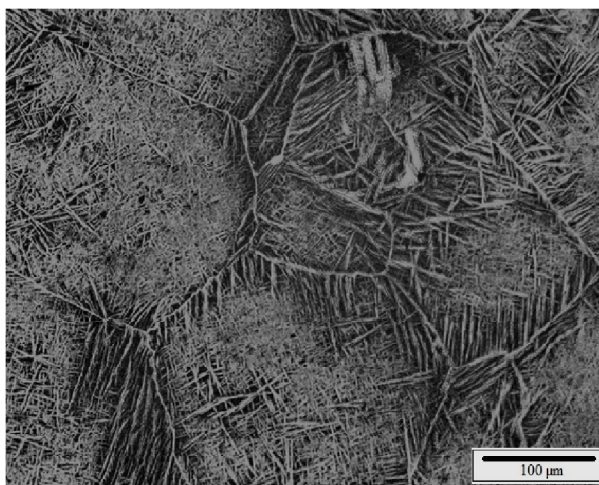


Figura 4.11 Micrografia da amostra 2C deformada a frio com controle de velocidade.

As ligas betas possuem boa trabalhabilidade a frio, principalmente na condição solubilizada. Contudo, a quebra da estrutura bruta de fusão geralmente é alcançada por uma etapa de trabalho a quente. (WEISS, 1998; SEMIATIN, 1996 *apud* LIMA, 2002).

4.2.3 Condição Deformada a Quente com 10, 20 e 50 % de Redução

Após constatar a fragilidade da liga Ti-13Nb-13Zr homogeneizada quando deformada a frio as amostras foram usinadas na forma cilíndrica para serem deformadas a quente em reduções de 10, 20 e 50% da altura inicial. A Figura 4.12 apresenta o aspecto característico das amostras ao final da deformação a quente.



Figura 4.12 Aspecto característico de uma amostra submetida à deformação a quente.

Foi observado um aspecto rugoso na superfície dessa amostra (Figura 4.12), o qual se assemelha com um defeito de superfície conhecido como casca de laranja, encontrado nas superfícies dos materiais, que sofreram aquecimento excessivo ou por tempo de aquecimento prolongado, resultando em grãos grosseiros. Isso porque os grãos superficiais apresentam condição de deformação diferente daqueles do interior, não apresentando tanta restrição à deformação. Isso leva a uma deformação não uniforme produzindo efeito na superfície do material, semelhante ao de casca de laranja, comum aos aços (COLPAERT, 2008; BARBOSA, 1998).

Observa-se também que a amostra da Figura 4.12 apresentou um leve embarrilamento, que também foi observado nas demais amostras, como a apresentada na Figura 4.13. Em geral, procura-se obter uma deformação homogênea, mas o atrito presente nas superfícies de contato entre a matriz e a amostra não permitem essa condição ideal.

E isto pôde ser verificado, pois mesmo com a utilização de uma lâmina de cobre como lubrificante entre matriz e amostra, este fenômeno ocorreu após a deformação.



Figura 4.13 Aspecto da amostra 1B com 50% de deformação.

A Figura 4.14 apresenta as microestruturas das amostras deformadas a quente com 10% (amostra 1A), 20% (1C) e 50% (1B) de redução, obtidas por M.O.

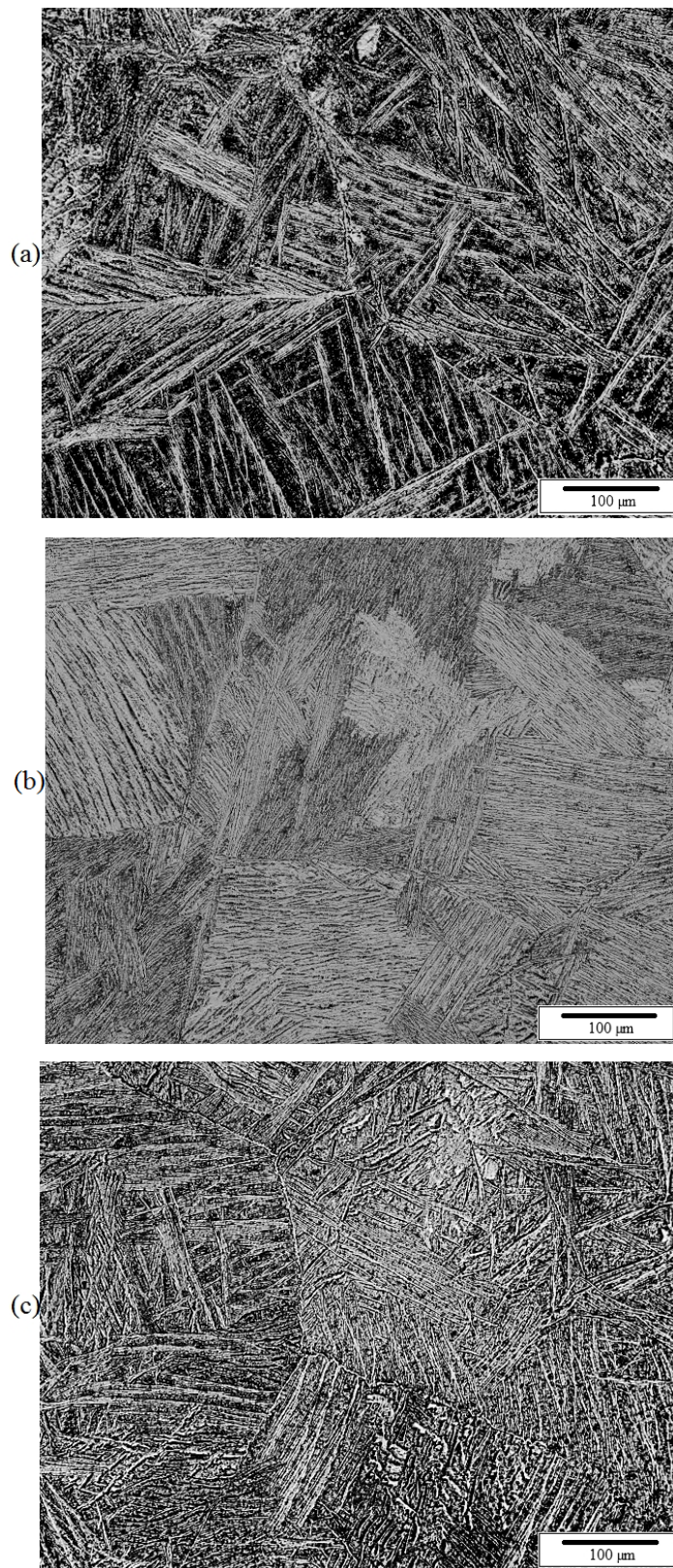


Figura 4.14 Microestruturas MO das amostras do lingote 1 deformadas a quente com (a) 10 %, (b) 20 % e (c) 50 % de redução.

Pode-se notar que as amostras deformadas com 20% e 50% apresentam estrutura mais refinada quando comparadas a amostra deformada com 10% de redução. As agulhas apresentam-se maiores no seu formato quando submetidas a uma menor redução (10%).

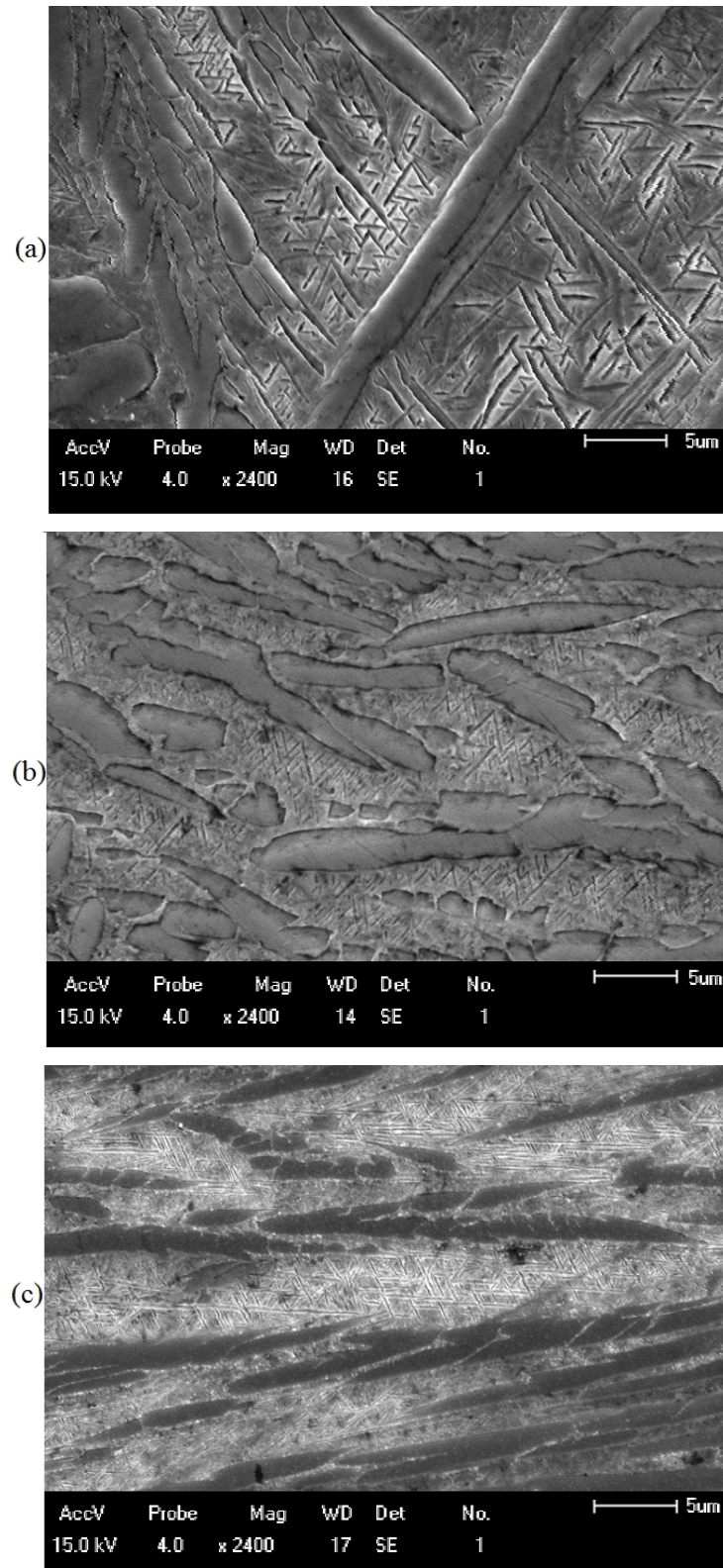


Figura 4.15 Microestrutura obtida por MEV para as amostras do lingote 1, deformadas a quente, com (a) 10 %, (b) 20 % e (c) 50 % de redução.

Nas figuras 4.15.a, b e c, notou-se a presença de fases de espessura menor que 1 μm , sugerindo a formação de martensita α' . Observou-se também que, quanto maior a deformação das amostras, mais finas as microestruturas se apresentaram.

4.3 ANÁLISE QUÍMICA

A análise semi-quantitativa foi realizada por EDS para amostras na condição bruta de fusão dos lingotes 1, 2, 3 e 4. Estas análises foram feitas para verificação da composição química dos lingotes produzidos em forno a arco voltaico. Os resultados estão apresentados na Tabela 4.5. Com a observação desta tabela foi possível notar que os valores encontrados para a composição (% em peso) estavam próximos da composição proposta para a liga Ti-13Nb-13Zr.

Tabela 4.5 Análise Semi-Quantitativa (% em peso) para as amostras 1BF, 2BF, 3BF e 4BF.

	Amostra 1BF	Amostra 2BF	Amostra 3BF	Amostra 4BF
Ti	73,5	74,5	74,0	74,1
Nb	14,1	13,6	13,8	13,6
Zr	12,5	11,9	12,2	12,3

4.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A técnica de difração de Raios X foi empregada para identificar as fases presentes nas amostras após cada condição. Os resultados obtidos são apresentados na forma de difratogramas, cujos picos foram identificados a partir das fichas catalográficas disponíveis na base do ICDS.

A Figura 4.16 exhibe o difratograma de raios-X (DRX) para todas as condições do lingote 1. Aqueles apresentados para as amostras 1BF e 1D não exibiram diferenças significativas quanto aos picos observados. Para as demais amostras, ocorreram o aparecimento de um novo pico em $2\theta = 38,36^\circ$. Utilizando os dados do Ti- α catalogadas no banco de dados ICSD (Anexo 1), este pico é característico da fase α (HCP).

A fase α e α' , ambas HCP, apresentam valores do ângulo de difração 2θ muito próximos entre si, e por esse motivo são difíceis de serem diferenciados. Além disto, os mesmos não são encontrados no banco de dados ICSD para a liga Ti-13Nb-13Zr.

Schneider (2001) relatou em seu trabalho que os valores encontrados para 2θ da liga Ti-13Nb-13Zr podem ser comparados com aqueles encontrados em (POGGIE, 1996) e (YU, 1997). Estes dados são apresentados na Tabela 4.6.

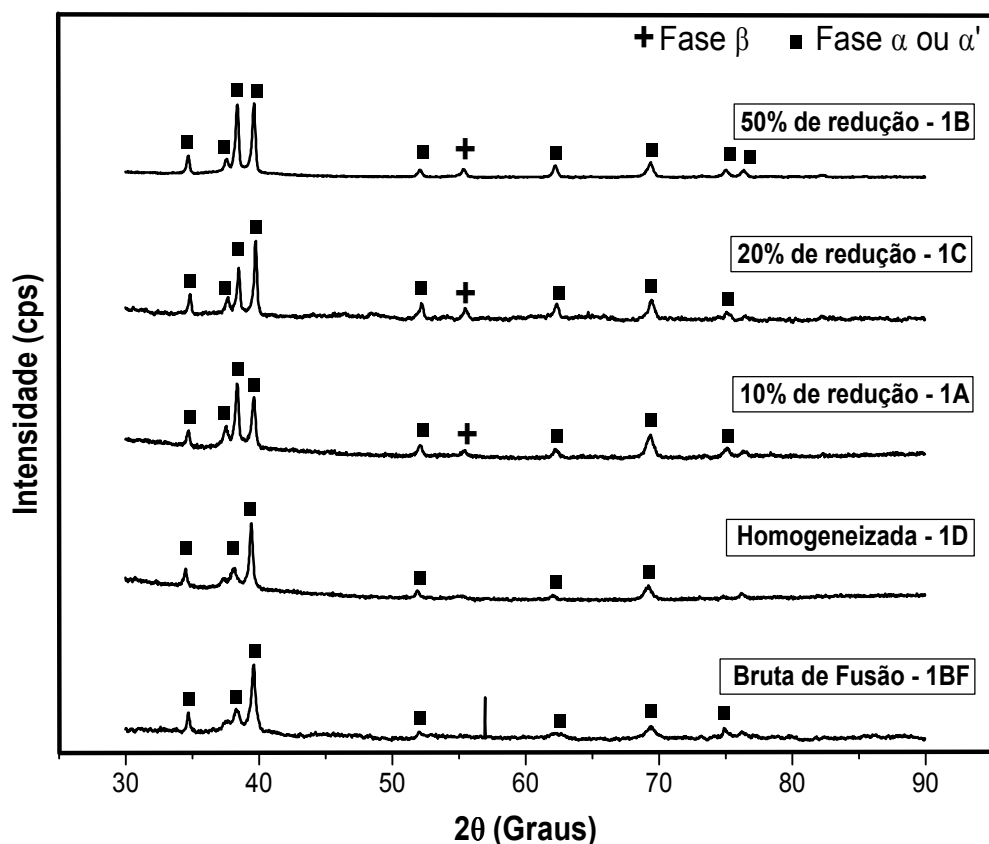


Figura 4.16 Difratogramas de raios-X obtidos para as amostras do lingote 1 nas condições: bruta de fusão (1BF), homogeneizada (1D), deformadas a quente com 10 % (1A), 20 % (1C) e 50 % (1B).

Tabela 4.6 Valores de 2θ e respectivas distâncias interplanares $d(\text{\AA})$ das reflexões (hkl) das fases α ou α' (hcp) e β (ccc) (POGGIE, 1996; YU, 1997 *apud* SCHNEIDER 2001).

Fase α ou α' (HCP)			Fase β (CCC)		
(hkl)	2θ ($^\circ$)	d (\AA)	(hkl)	2θ ($^\circ$)	d (\AA)
(010)	34,65	2,587	(110)	37,98	2,367
(002)	37,98	2,367	(100)	50,10	1,665
(011)	39,65	2,271	(220)	82,50	1,168
(012)	52,35	1,746	(310)	94,50	1,049
(110)	62,10	1,493	-	-	-

Os picos encontrados para as amostras da Figura 4.16 foram comparados aos valores da Tabela 4.6 e Anexo I (Ti- α), sendo identificados como fase α ou α' , exceto para o valor $2\theta=55,5^\circ$, que se comparado com os dados para o Ti- β (Anexo II) existe um pico correspondente.

No estudo de Schneider (2001), os picos para esta mesma liga puderam ser identificados tanto pela literatura α ou α' , quanto pelos dados do Ti- α (JCPDS). Além dessa classificação é citado o trabalho de Davidson (1994) que mostra um diagrama de fases estimado do Ti-Nb para 13% em peso de Zr (Figura 4.17), no qual não é possível encontrar a fase α para nenhuma taxa de resfriamento. Assim, Schneider (2001) relata em seu trabalho que a estrutura da liga na condição bruta de fusão consistia de fase α' , não mencionando a presença da fase β .

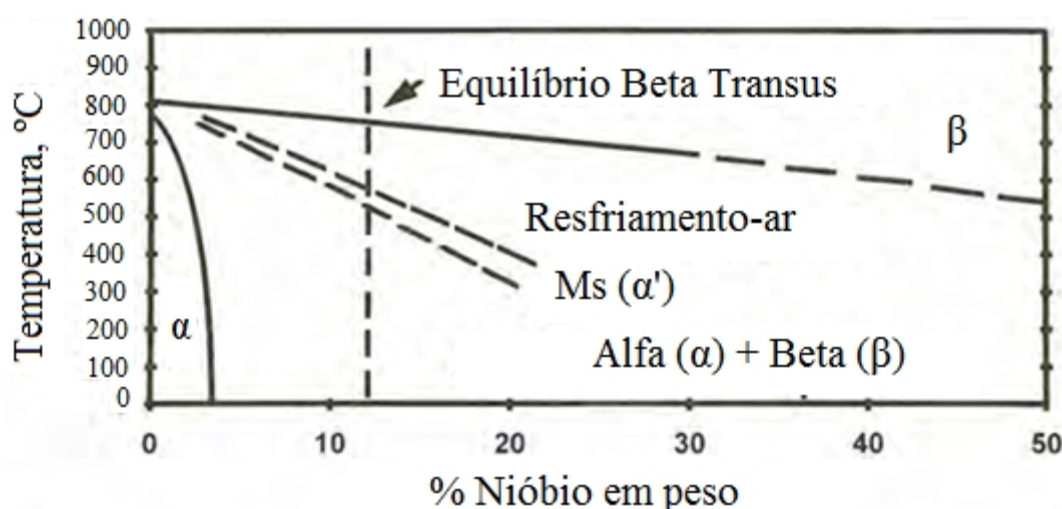


Figura 4.17 Diagrama de fases estimado do Ti-Nb para 13% em peso de Zr a partir do diagrama de fase ternário Ti-Nb-Zr (DAVIDSON, 1994).

Em outro estudo, Lin (2005), foi constatado para a liga Ti-13Nb-13Zr na condição bruta de fusão que os picos eram característicos da fase α' (HCP).

Ainda na Figura 4.16, os picos encontrados para as amostras deformadas, possivelmente podem ser identificados como a fase α' (HCP), já que as amostras, após a deformação acima da temperatura β -transus, sofreram resfriamento em água.

Geetha *et. al* (2001) relatou a presença de fases α e β para amostra nas condições bruta de fusão, sendo sua morfologia acicular por natureza. Enquanto as amostras laminadas a quente, tratadas no campo β e resfriadas com diferentes taxas de resfriamento exibiram fase α' para resfriamento em água, estrutura do tipo cesta trançada (*basket weave*) para amostra resfriada ao forno, e a presença de fase α juntamente com picos muito fracos de fase β .

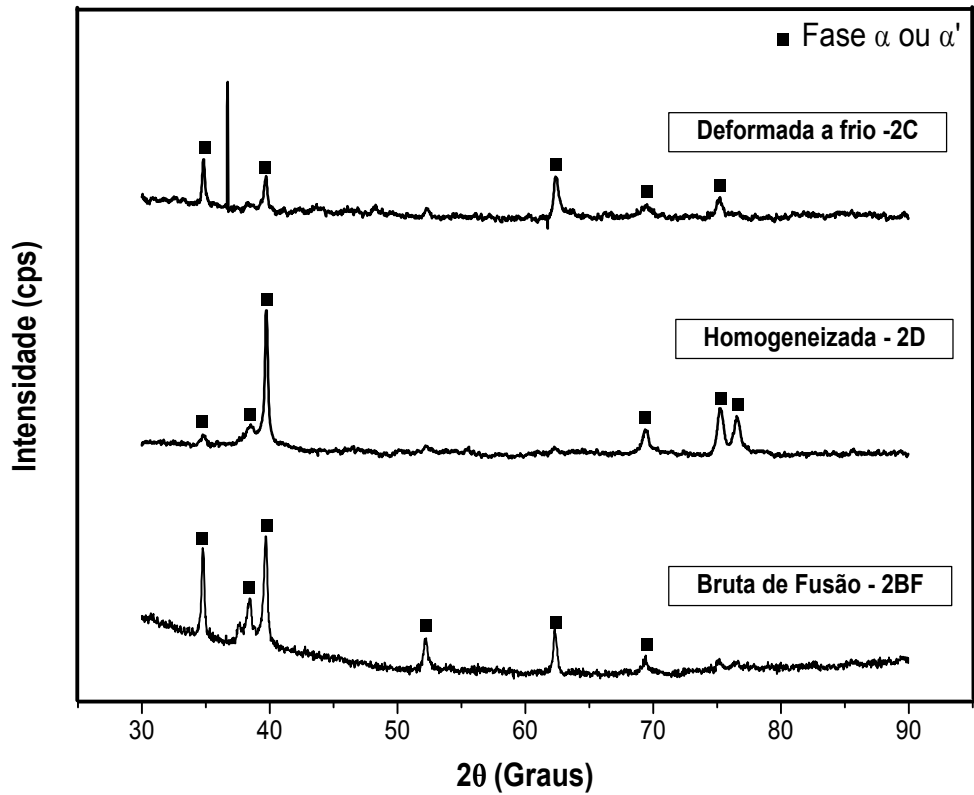


Figura 4.18. Difratomogramas obtidos para as amostras do lingote 2 nas condições: bruta de fusão (2BF), homogeneizada (2D) e deformada a frio com controle de velocidade (2CDF).

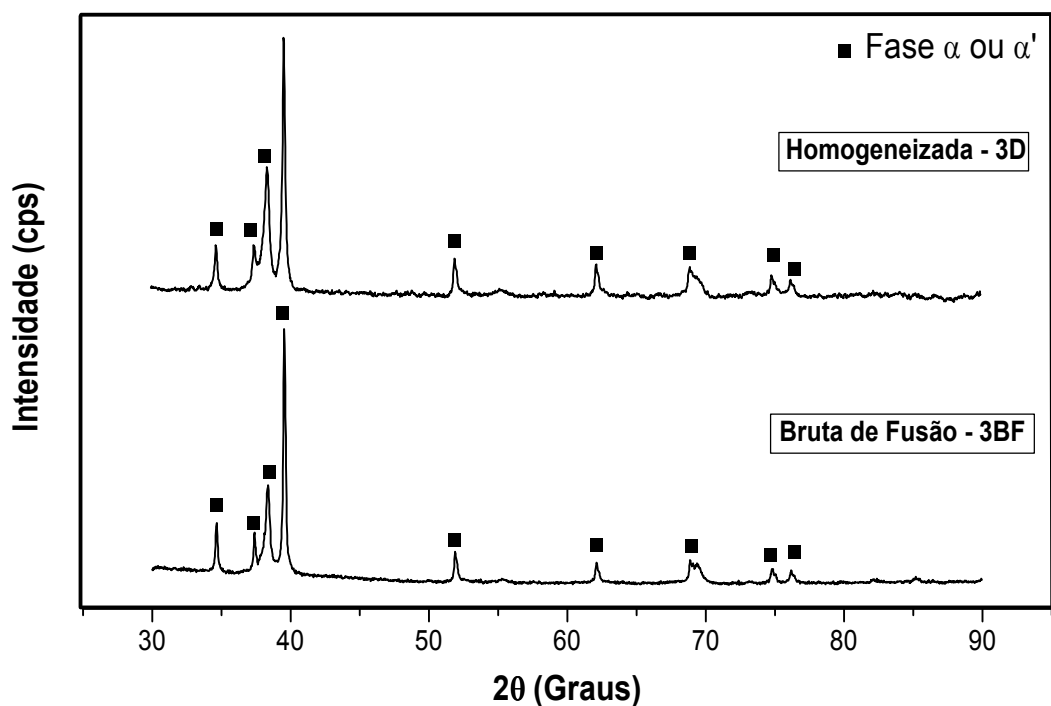


Figura 4.19 Difratomogramas de raios-X obtidos para as amostras do lingote 3 nas condições: bruta de fusão (3BF), homogeneizada (3D).

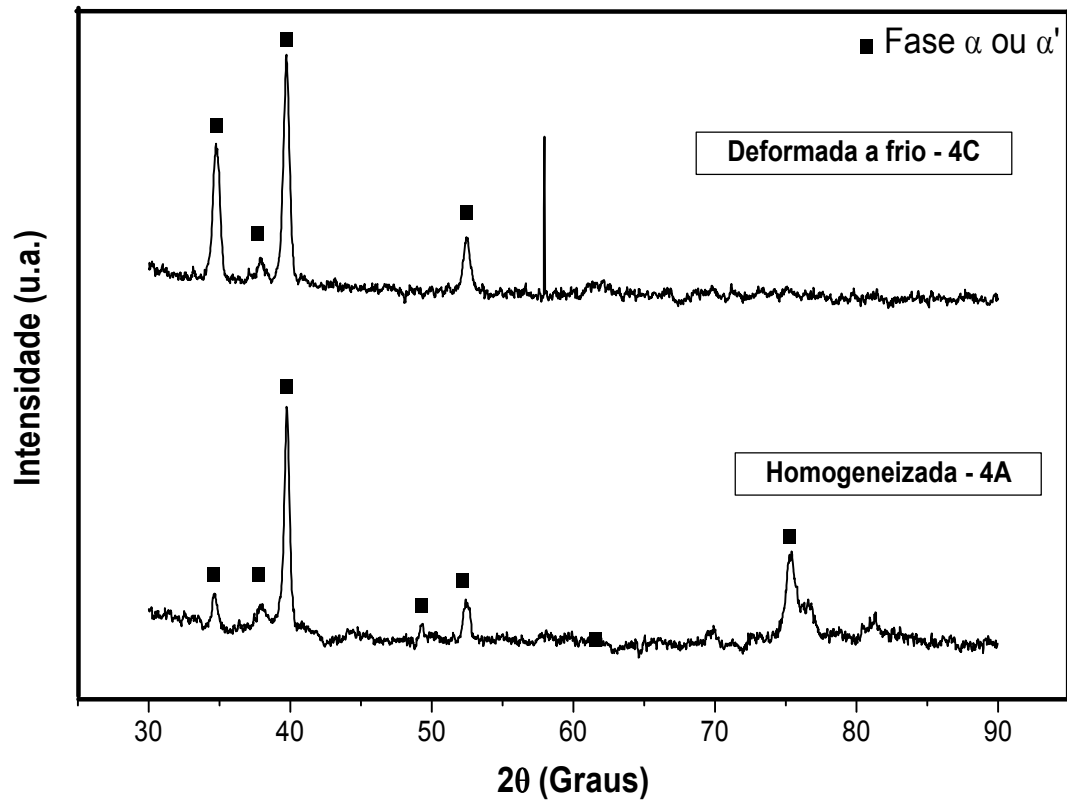


Figura 4.20 Difratoigramas de raios-X obtidos para as amostras do lingote 4 nas condições: homogeneizada (4A) e deformada a frio sem controle de velocidade (4C).

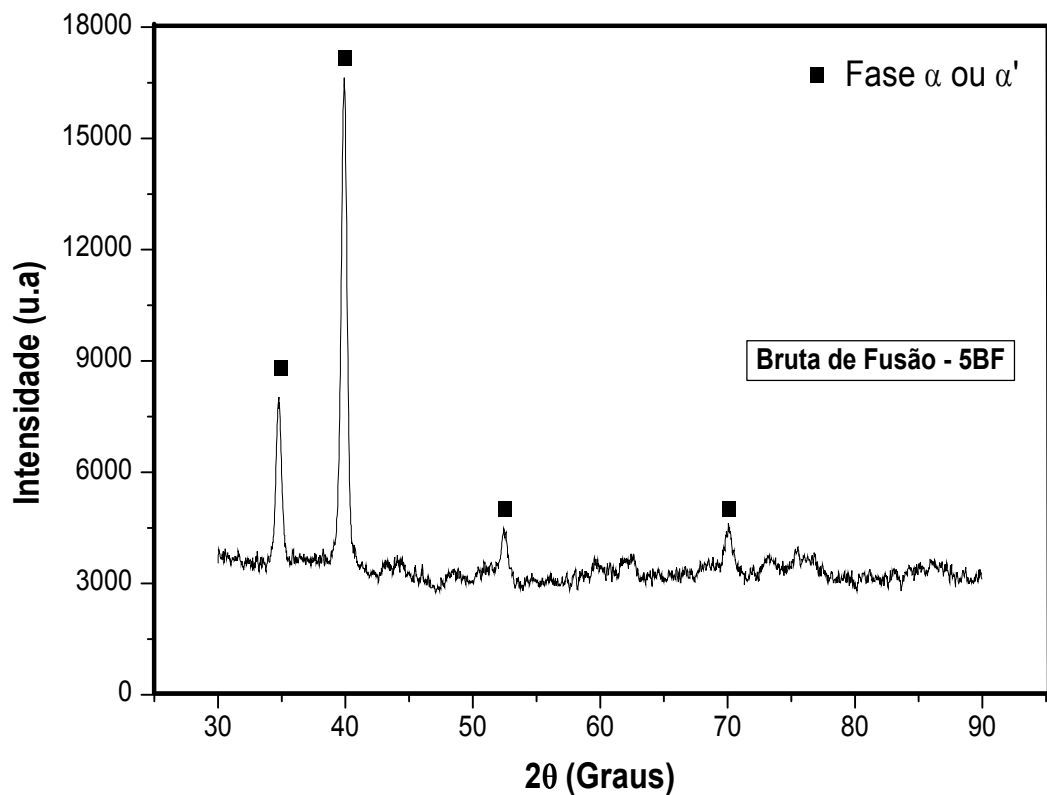


Figura 4.21 Difratoigramas de raios-X obtidos para as amostras do lingote 5 na condição bruta de fusão (5BF).

Nas Figuras 4.18, 4.19, 4.20 e 4.21 as análises por difração de raios-X indicam a presença de fase α ou α' (HCP) para todas as condições analisadas. Os picos encontrados para estas amostras também foram comparados aos mostrados na Tabela 4.6 e Anexo 1.

4.5 ANÁLISE TÉRMICA

A análise térmica foi realizada pela técnica de calorimetria diferencial de varredura - DSC em uma amostra da liga Ti-13Nb-13Zr, que se encontrava na condição bruta de fusão. Realizaram-se dois ciclos de aquecimento/resfriamento com taxa de 10 °C/min, com a temperatura variando entre 100 e 900 °C.

Para melhor visualização dos ciclos obtidos nesta análise, separou-os em dois termogramas, sendo um para o aquecimento e outro para o resfriamento.

A Figura 4.22 apresenta o termograma obtido para os dois ciclos de aquecimento. Nestes, foram traçadas retas alinhadas com a linha de base e com a lateral do pico, com o objetivo de se encontrar a temperatura inicial de transformação de fase.

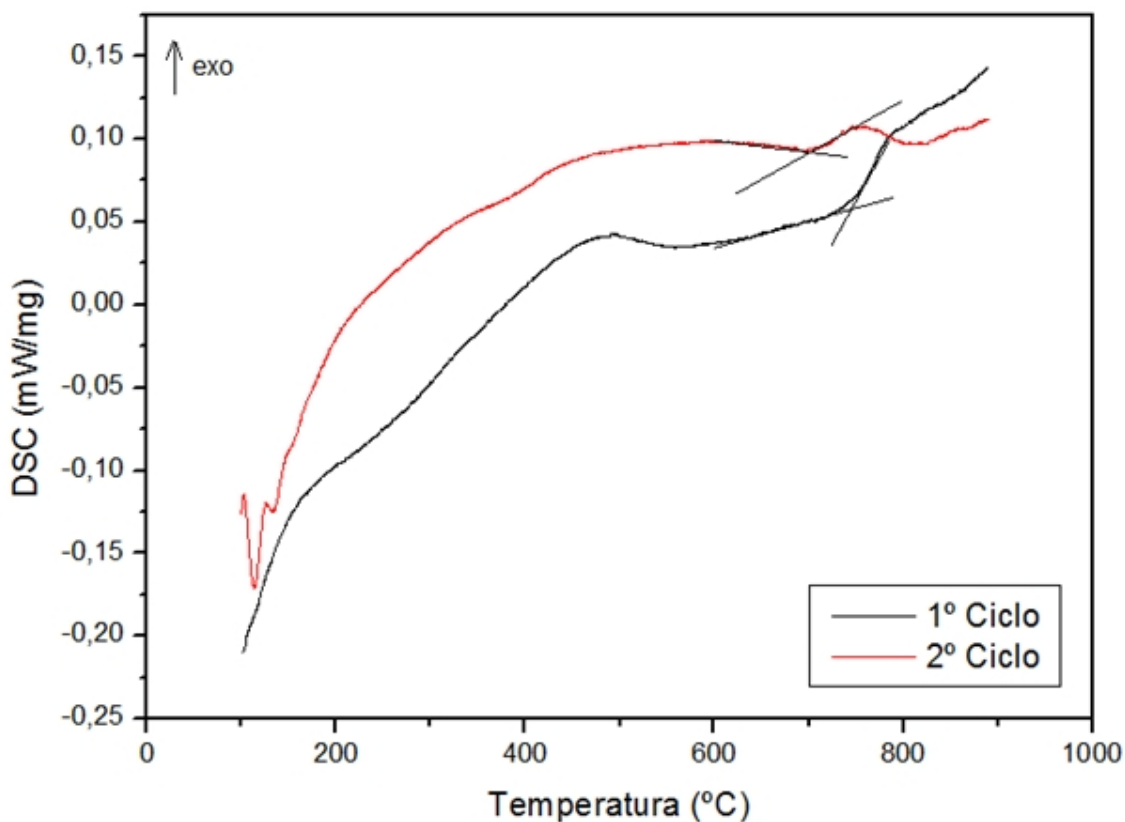


Figura 4.22 Calorimetria diferencial de varredura da liga Ti-13Nb-13Zr, na condição bruta de fusão (taxa de aquecimento de 10 °C/min).

. Para o primeiro ciclo foi possível observar que o início de transformação de fase ocorreu a aproximadamente 743°C, apesar do pico exotérmico não estar muito bem definido. Não sendo observada a evidência de pico endotérmico ou exotérmico.

No segundo ciclo de aquecimento, nota-se que o início de transformação de fase ocorre a aproximadamente 704 °C, seguido da presença de um pico exotérmico a temperatura de 755°C.

A Figura 4.23 apresenta o termograma obtido para os dois ciclos de resfriamento. Para os mesmos, também, foram traçadas retas com o objetivo de encontrar o início de transformação de fase (*onset*). No primeiro ciclo é possível observar que essa transformação começa a ocorrer à temperatura de 641 °C, seguido de um pico exotérmico a 615 °C.

Para o segundo ciclo, o início de transformação ocorre à temperatura de 666 °C com um pico exotérmico a 611 °C.

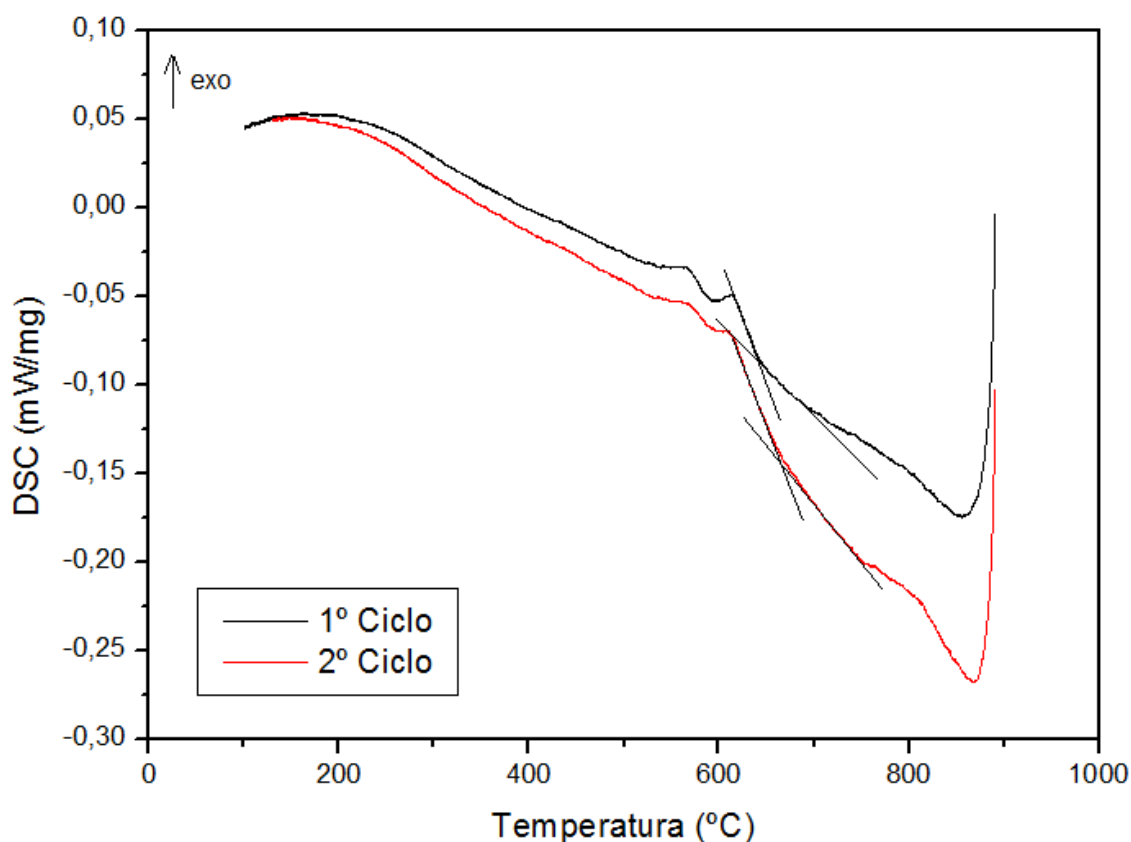


Figura 4.23 Calorimetria diferencial de varredura (DSC) da liga Ti-13Nb-13Zr na condição bruta de fusão (taxa de resfriamento de 10 °C/min).

Todos os valores de início de transformação de fase e pico exotérmico estão apresentados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 Valores de temperatura para o início da transformação e pico durante o ciclo de aquecimento/resfriamento para o DSC da liga Ti-13Nb-13Zr na condição bruta de fusão.

	Início da transformação - (°C)	Pico - (°C)
1º Ciclo (aquecimento)	743	-
2º Ciclo (aquecimento)	704	755
1º Ciclo (resfriamento)	641	615
2º Ciclo (resfriamento)	666	611

Manjumdar *et al.* (2011) realizaram análise de DSC para a liga Ti-13Nb-13Zr, com ciclos de aquecimento/resfriamento (taxa de 10 °C/min), identificando a temperatura de transição β em 740 °C.

Em outro estudo realizado por Gasik (2009) a liga Ti-13Nb-13Zr foi analisada por DSC (taxa de aquecimento de 10 °C/min) em comparação ao titânio comercialmente puro. Na curva de aquecimento foi observado que a transformação $\beta \rightarrow \alpha$ começou a temperaturas menores (600 °C) comparado ao ti c.p. (868 °C), mas a taxa de aquecimento da liga foi cerca de seis vezes maior do que a do ti c.p. O pico observado ocorreu em 753 °C.

4.6 ENSAIO DE MICRODUREZA VICKERS

O ensaio de microdureza Vickers foi realizado para avaliação do comportamento mecânico da liga Ti-13Nb-13Zr. Foram feitas dez medidas para cada condição estudada e calcularam-se suas respectivas médias e desvios padrão. Os valores dessas medidas estão apresentados nos gráficos 4.24, 4.25, 4.26 e 4.27.

Para o lingote 1 (Figura 4.24), observa-se um aumento de dureza da condição bruta de fusão para homogeneizada. Para a amostra deformada a quente com 10% de redução nota-se uma diminuição no valor de dureza quando comparado com a condição homogeneizada. A segunda redução de 20% apresentou um valor de dureza próximo ao anterior. A amostra deformada com 50% de redução aumentou sua dureza em relação às outras condições deformadas.

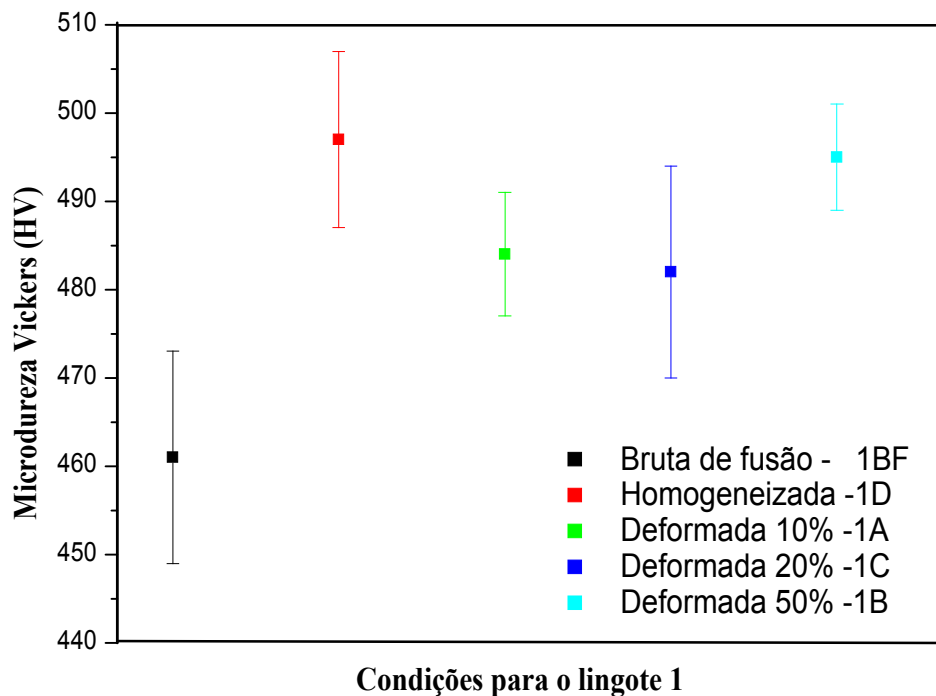


Figura 4.24 Microdureza Vickers para o lingote 1.

Para o lingote 2 (Figura 4.25) nota-se uma diminuição na dureza da condição bruta de fusão para a homogeneizada. Nas condições seguintes de deformação, tanto a quente como a frio, houve um aumento de dureza. Observa-se que dentre estas condições deformadas, a amostra com 50% de redução foi a que apresentou maior dureza.

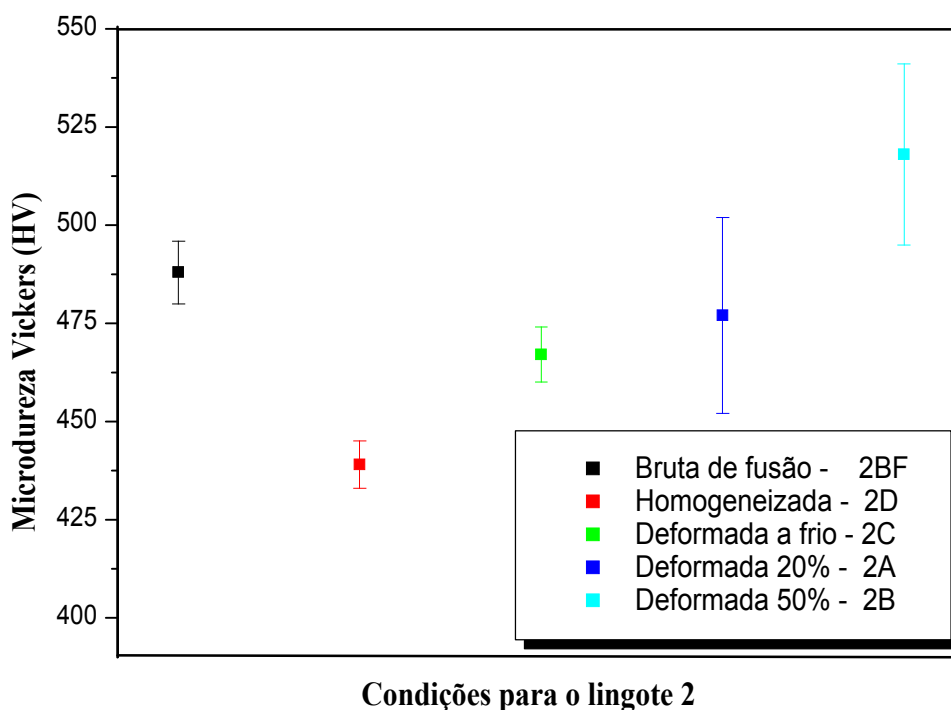


Figura 4.25 Microdureza Vickers para o lingote 2.

Para o lingote 3 (Figura 4.26) observa-se um aumento de dureza da condição homogeneizada em relação a bruta de fusão. Contrariamente ao observado para os lingotes anteriores (1 e 2). Para as amostras deformadas, a dureza diminuiu quando houve aumento de redução de altura.

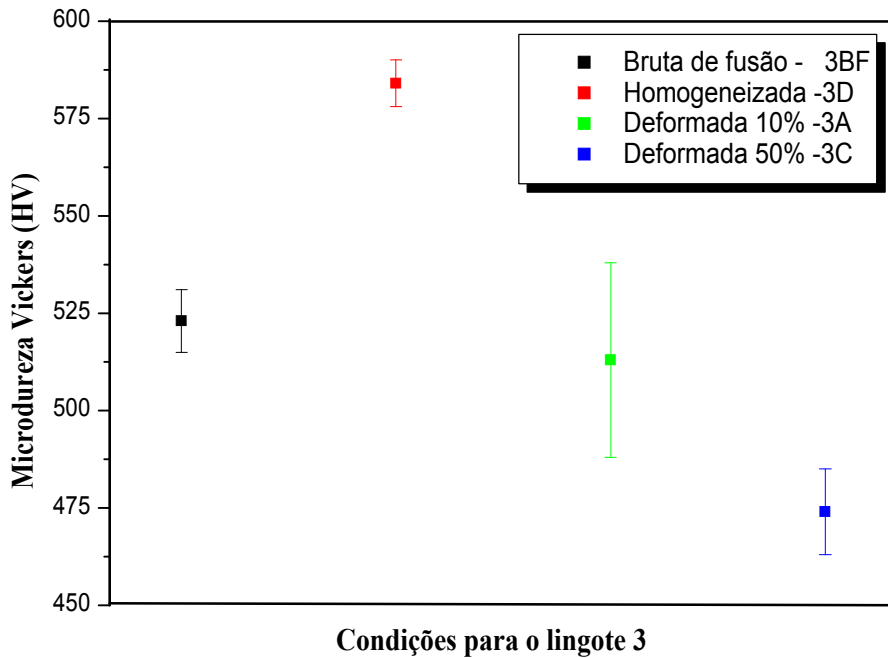


Figura 4.26 Microdureza Vickers para o lingote 3.

Os lingotes 4 e 5 (Figura 4.27) apresentaram aumento na dureza da condição bruta de fusão para a condição homogeneizada. Quando comparado com a amostra deformada a frio, houve uma leve diminuição da dureza em relação à amostra homogeneizada.

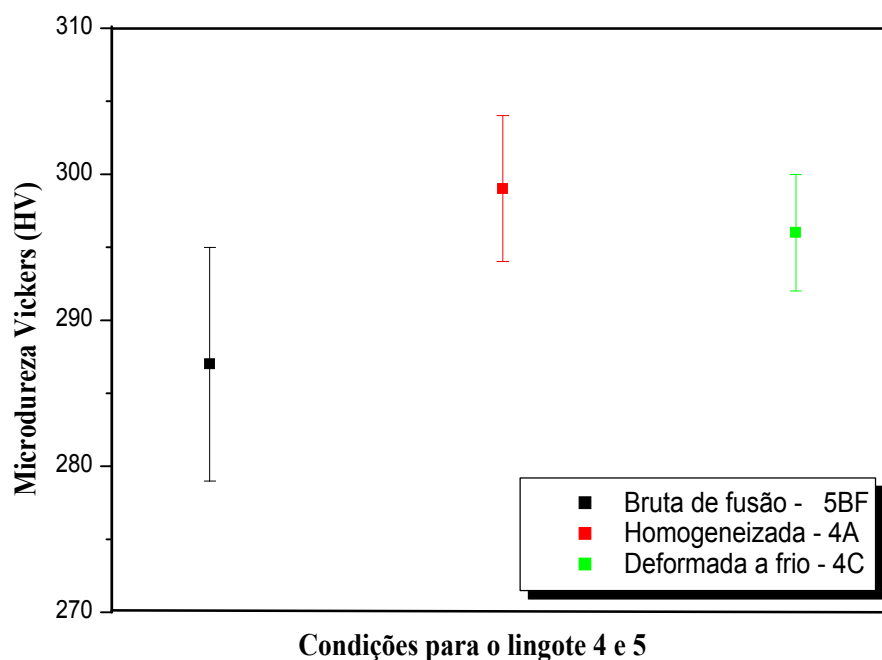


Figura 4.27 Microdureza Vickers para o lingote 4 e 5.

Comparando os lingotes 1 e 2 com os lingotes 4 e 5 para as condições bruta de fusão e homogeneizada, observa-se que os primeiros apresentam diferença relevante na dureza em relação aos últimos. Esta maior dureza pode ter sido ocasionada pela presença de maior quantidade de elementos intersticiais, principalmente o oxigênio. Estes dois primeiros lingotes foram produzidos antes da identificação do vazamento identificado no forno. No entanto, não apresentaram oxidação superficial após a fusão.

Os valores de dureza apresentaram oscilações devido aos diferentes tratamentos em que as amostras foram submetidas. Em relação às dez medidas realizadas em cada amostra foi possível observar que as mesmas apresentaram variação entre si. Isto pode ser evidenciado pelas barras de desvio padrão apresentadas nos gráficos. Estas variações nas durezas podem ser indicativas de que a homogeneidade não foi alcançada completamente, já que uma grande dispersão nos valores de dureza pode ser devido à presença de fases ou elementos segregados com propriedades mecânicas distintas (OLIVEIRA, 2004).

Comparando os valores de dureza encontrados na literatura com os encontrados neste trabalho, apenas os lingote 4 e 5 apresentaram dureza similar. Porém, neste estudo o tratamento térmico e processamento realizado foram diferentes. A dureza para a condição bruta de fusão (5BF) se aproximou de estudos realizados por Schneider (2001), a qual obteve uma média de 300 HV para a liga Ti-13Nb-13Zr na condição bruta de fusão.

No trabalho de Lima (2004) com a liga Ti-13Nb-13Zr sinterizada, ao invés de fundida, as amostras apresentaram dureza de 300 HV.. Além disso, o mesmo autor relata que esse valor de microdureza encontrado está próximo aos valores encontrados na literatura para a condição bruta de fusão que é cerca de 250 HV.

Em relação aos tratamentos térmicos que esta liga pode ser submetida, Guetha *et. al* (2001) observou que a dureza da liga Ti-13Nb-13Zr quando processada termicamente em diferentes condições exibe uma variação de 230 HV para 298 HV. Alagić *et. al.* (2011) encontrou um valor de 285 HV para a mesma liga, porém trabalhada a frio, solubilizada a 900°C por 30 minutos e resfriada em água.

Quanto ao tipo de decapagem, mesmo ela sendo feita mecanicamente neste trabalho, os lingotes 4 e 5 apresentaram valores de dureza próximos aos da literatura que utilizaram a decapagem química. Quanto aos demais lingotes (1,2 e 3), não é possível afirmar que a maior dureza encontrada ocorreu devida a decapagem.

4.7 ENSAIO DE CORROSÃO ELETROQUÍMICA DA LIGA Ti-13Nb-13Zr

4.7.1 Curvas de Variação do Potencial em Circuito Aberto, em Função do Tempo (E_{ca})

As primeiras curvas obtidas estão apresentadas na Figura 4.28, as quais mostram a variação do potencial em circuito aberto em função do tempo (E_{ca}) realizadas para as amostras nas condições bruta de fusão (5BF), homogeneizada (1D), deformada a quente com 10% (1A), 20% (1C) e 50% (1B) de redução. Essas cinco condições foram ensaiadas em solução de Ringer, naturalmente aerada a 37 ± 2 °C.

Para a realização deste ensaio foi utilizado uma amostra da condição bruta de fusão do lingote 5, pois a amostra BF do lingote 1 não apresentou gráficos reprodutíveis para serem utilizados como resultados. Esta amostra foi nomeada de 5BF, como pode ser visto nas curvas obtidas durante o ensaio de corrosão.

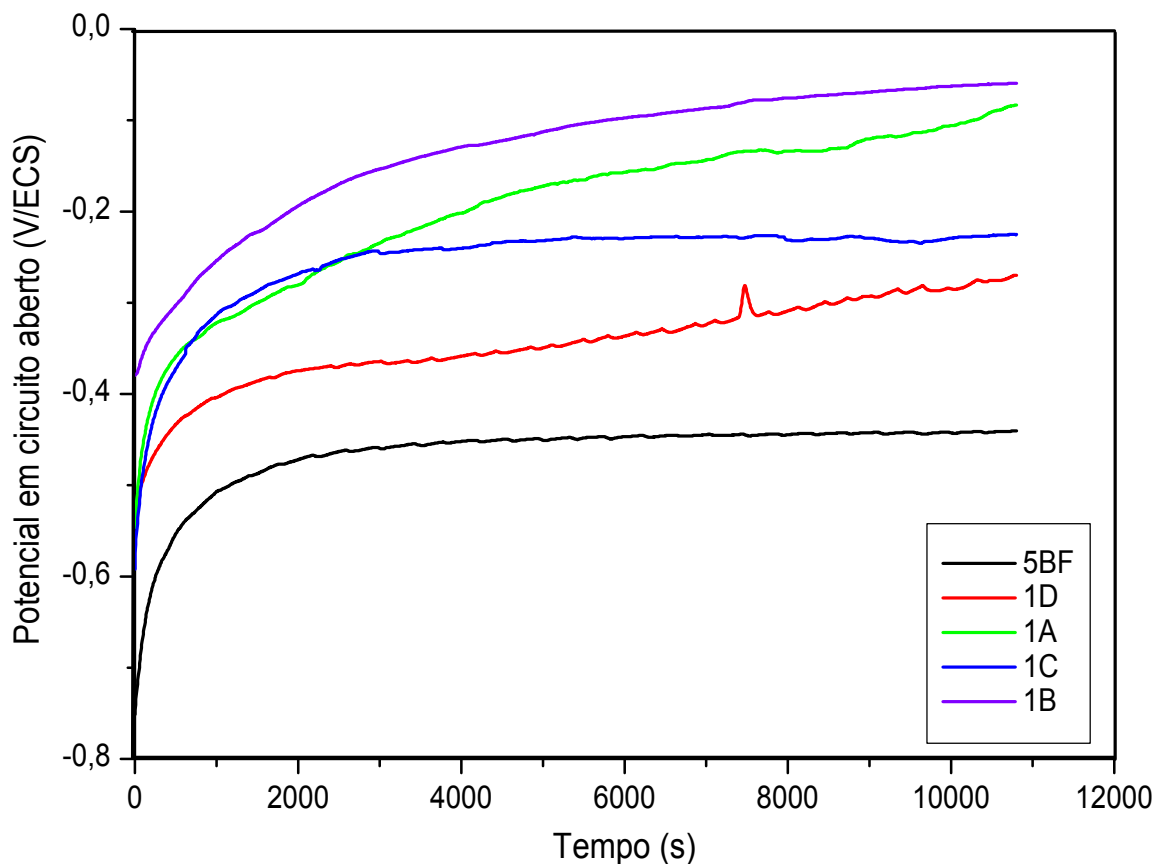


Figura 4.28. Curvas de variação do potencial em circuito aberto em função do tempo para as amostras 5BF, 1D, 1A (10%), 1C (20%) e 1B (50%) da liga Ti-13Nb-13Zr em solução de Ringer a 37 °C.

Os valores dos potenciais medidos nos momentos iniciais de imersão para as cinco condições ensaiadas estão apresentados na Tabela 4.8. Observa-se o deslocamento desses potenciais para valores mais nobres em todas as condições, o que indica a formação e crescimento de filme passivo.

Após três horas de imersão os valores encontrados para os potenciais em circuito aberto (E_{ca}) também foram medidos e estão apresentados na mesma Tabela 4.8.

Tabela 4.8 Valores de $E_{inicial}$ e E_{ca} (V/ECS) para as amostras da liga Ti-13Nb-13Zr.

	Amostras submetidas ao ensaio de corrosão				
	5BF	1D	1A	1C	1B
$E_{inicial}$	-0,752	-0,531	-0,546	-0,592	-0,379
E_{ca}	-0,441	-0,270	-0,084	-0,226	-0,059

Conforme pode ser visto na Figura 4.28, o potencial em circuito aberto das amostras 5BF e 1C se estabilizou após cerca de uma hora de imersão, enquanto o potencial das amostras 1A (deformada com 10% de redução), 1B (deformada com 50% de redução) e 1D (homogeneizada) apresentou um aumento contínuo, parecendo não ter ainda estabilizado após o tempo de três horas. Isto pode representar uma taxa de crescimento mais lenta dos filmes sobre estas três amostras.

É possível encontrar na literatura estudos sobre a corrosão eletroquímica das ligas de titânio, porém não é fácil compará-los, visto que os valores de E_{ca} em soluções fisiológicas mostraram ser altamente dependentes da preparação de superfícies e tratamentos térmicos.

No trabalho de Robin *et al.* (2008), o potencial de circuito aberto da liga Ti-13Nb-13Zr submetida a homogeneização (1.000°C, 1h e resfriamento em água), trabalhada a frio (90% de redução em área) e solubilizada (900°C, 30 min e resfriada em água) foi de -0,080 V/ECS, após três horas de imersão em solução de Ringer. Verificando na tabela 4.8 apresentada anteriormente, nota-se que as amostras 1A e 1B são as que apresentam valores mais próximos ao encontrado por Robin *et al.* (2008).

Geetha *et al.* (2004) mostraram em estudo anterior a Robin *et al.* (2008), que a liga Ti-13Nb-13Zr, tratada termicamente em diferentes condições (solubilização e envelhecimento) e taxas de resfriamento distintas, apresentou variação dos valores de E_{ca} em solução de Ringer, após 1 hora de imersão, de -0,513 a -0,064 V/ECS.

Segundo Assis *et al.* (2004), a liga Ti-13Nb-13Zr apresentou um valor de -0,560 V/ECS logo que foi imersa em solução de Hanks a 37 °C, apresentando estabilização do seu

potencial a 0,180 V/ ECS depois de 24 horas e um aumento para 0,190 V/ ECS, após 56 horas.

Estes estudos relatam a ampla faixa de valores de E_{ca} medidos para esta liga, bem como para as demais ligas de titânio, dependendo da condição em que a amostra se encontra.

4.7.2 Curvas de Polarização Potenciodinâmica

As curvas de polarização potenciodinâmica para as amostras nas condições bruta de fusão (5BF), homogeneizada (1D), deformada a quente com 10% (1A), 20% (1C) e 50% (1B) de redução são apresentadas na Figura 4.29.

Desta curva é possível obter os valores estimados para os potenciais de corrosão (ou de corrente nula) (E_{corr}) por extrapolação da parte catódica da curva de polarização. Estes estão apresentados na Tabela 4.9, junto aos valores de potencial de circuito aberto (E_{ca}), para fins de comparação.

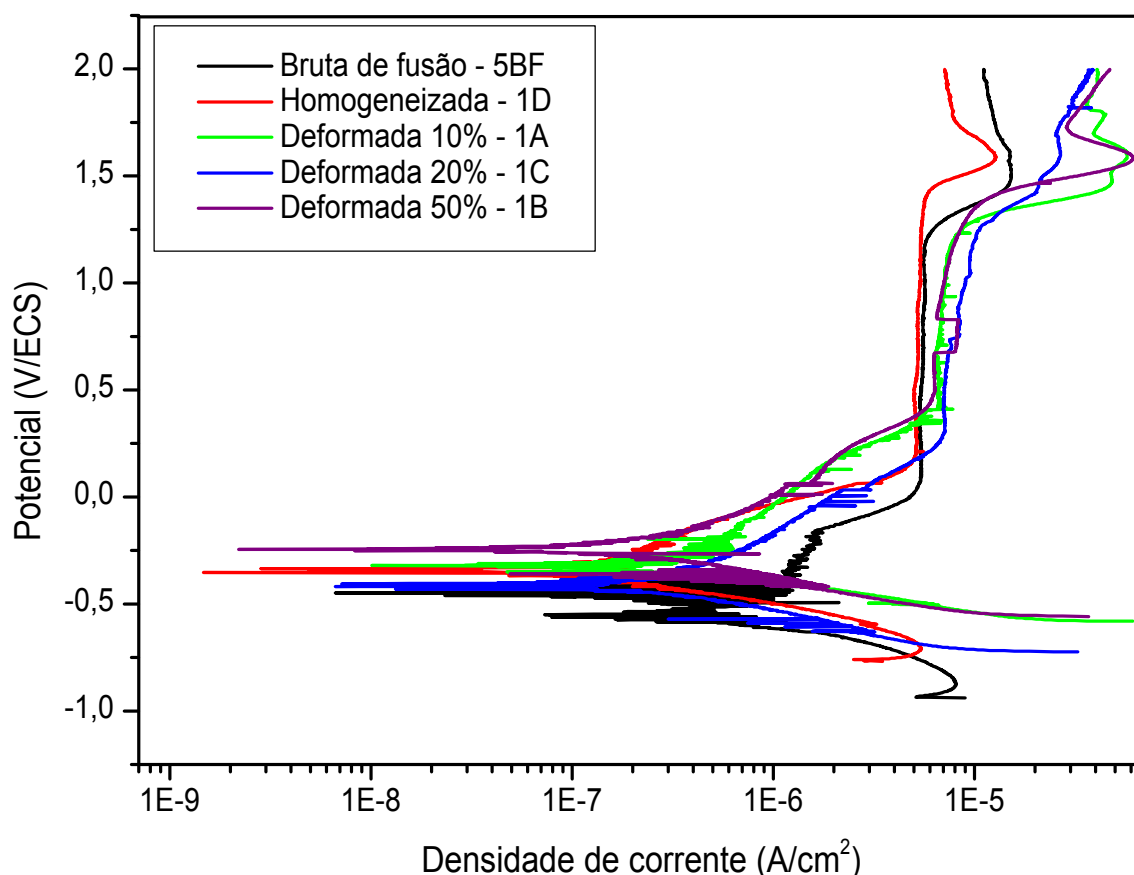


Figura 4.29 Curvas de polarização potenciodinâmica para as amostras 5BF, 1D, 1A (10%), 1C (20%) e 1B (50%) da liga Ti-13Nb-13Zr em solução de Ringer a 37 °C.

Comparando estes valores, é possível perceber que os potenciais de corrosão são mais negativos em relação aos valores medidos em circuito aberto.

Tabela 4.9 Valores de E_{corr} e E_{ca} (V/ECS) para as amostras da liga Ti-13Nb-13Zr.

	Amostras submetidas ao ensaio de corrosão				
	5BF	1D	1A	1C	1B
E_{corr}	-0,551	-0,340	-0,329	-0,418	-0,247
E_{ca}	-0,441	-0,270	-0,084	-0,226	-0,059

Em relação ao potencial de corrosão (E_{corr}), observa-se uma ordem crescente para as condições ensaiadas, sendo a amostra bruta de fusão (5BF) a que apresenta menor potencial, seguida pela amostra com 20% de redução (1C), seguida pela amostra homogeneizada (1D), seguida pela amostra com 10% de redução (1A) e por último a amostra com 50% de redução (1B) que apresentou o maior potencial de corrosão.

As densidades de corrente de corrosão (i_{corr}), de passivação (i_{pass}) e o potencial de passivação (E_{pass}) para as cinco condições estão mostradas na Tabela 4.10. Os valores encontrados mostram se extremamente baixos, representando a alta resistência à corrosão para todas as condições quando ensaiadas em solução de Ringer (ROBIN, 2008; NIEMEYER, 2009).

Tabela 4.10 Valores de i_{corr} , i_{pass} (x $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) e E_{pass} (V/ECS) para as amostras da liga Ti-13Nb-13Zr.

	Amostras submetidas ao ensaio de corrosão				
	5BF	1D	1A	1C	1B
i_{corr}	0,089	0,068	0,235	0,230	0,176
i_{pass}	5,421	5,028	6,547	7,136	6,312
E_{pass}	0,074	0,182	0,413	0,317	0,484

Os valores de densidade de corrente de corrosão e passiva, apresentados na Tabela 4.9 foram da ordem de 10^{-7} A/cm² e 10^{-6} A/cm², respectivamente. Nota-se que estes valores são muito baixos, sugerindo alta resistência à corrosão para todas as amostras em solução de Ringer.

Robin *et al.* (2008) relata em seu trabalho que os valores de densidade de corrente são de difícil comparação com dados publicados na literatura, já que os mesmos dependem da

preparação de superfície, tratamento térmico e tempo de exposição. Porém, estudo realizado por Assis *et al.* (2004) para a liga Ti-13Nb-13Zr, ensaiada em solução de Hanks a 37°C, foi observado valor similar na densidade de corrente passiva. Neste estudo é visto a formação de duas regiões, nas quais os valores de densidade de corrente permaneceram constante (i_{pass}). A primeira região apresentou o valor para i_{pass} de aproximadamente $4 \mu A cm^{-2}$ no intervalo de potencial de 0,540 a 1,300 V/ECS. A segunda região apresentou um valor de i_{pass} igual a $14 \mu A cm^{-2}$, no intervalo de 1,7 a 3,0 V/ECS.

As amostras deformadas 1A (10% de redução), 1C (20% de redução) e 1B (50% de redução) apresentaram menor resistência (maior i_{corr} e maior i_{pass}). Isso é geralmente observado e pode ser relacionado à transformação de fases, tensões internas, mudança de tamanho e forma dos grãos, aumento da densidade de discordâncias, mudança na textura. As amostras deformadas apresentaram diferenças em suas microestruturas, exibindo um refinamento das agulhas de martensita α' quando a porcentagem de redução é aumentada. Conforme apresentado anteriormente, as amostras deformadas a quente apresentaram grãos mais refinados que as não deformadas.

As curvas da Figura 4.29 são apresentadas separadamente para maior detalhamento. Nas Figuras 4.30 e 4.31 são apresentadas as curvas das amostras 5BF e 1D, respectivamente.

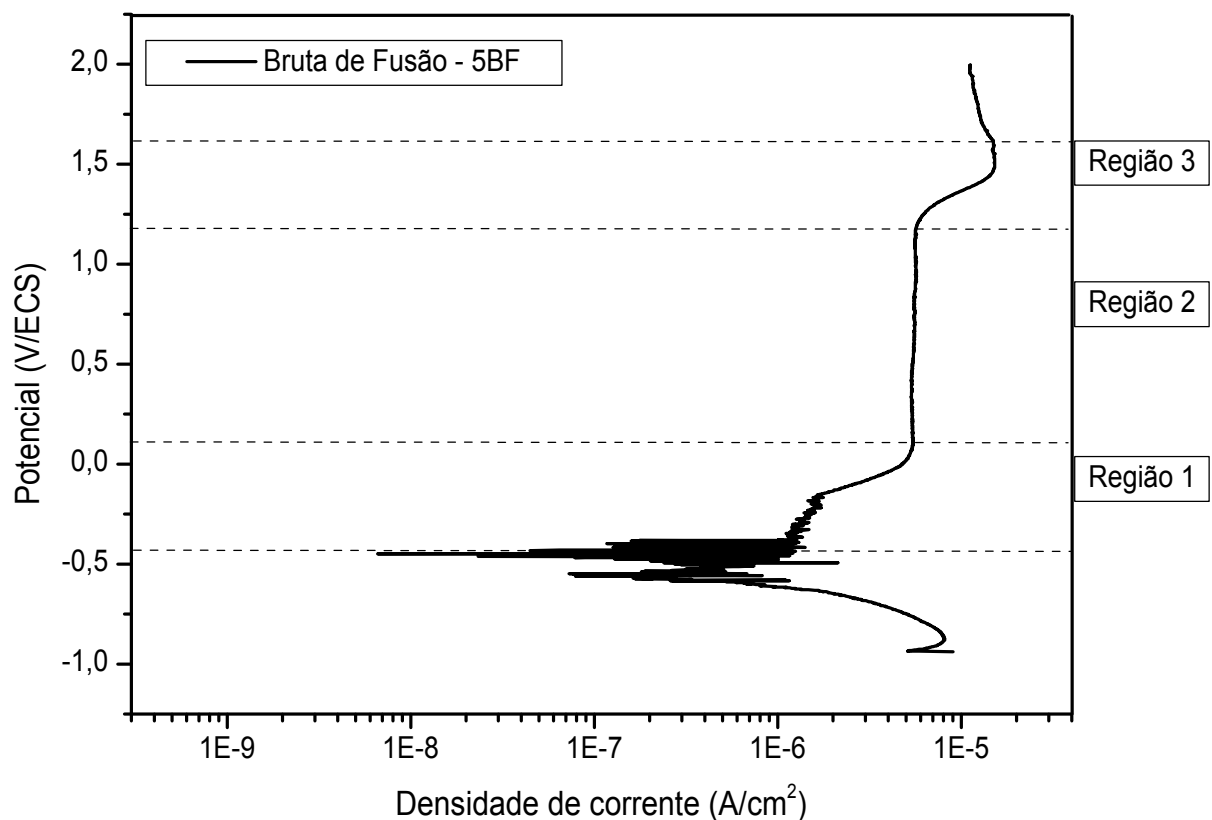


Figura 4.30 Curva de polarização potenciodinâmica para a amostra bruta de fusão (5BF) da liga Ti-13Nb-13Zr, em solução de Ringer, a 37 °C.

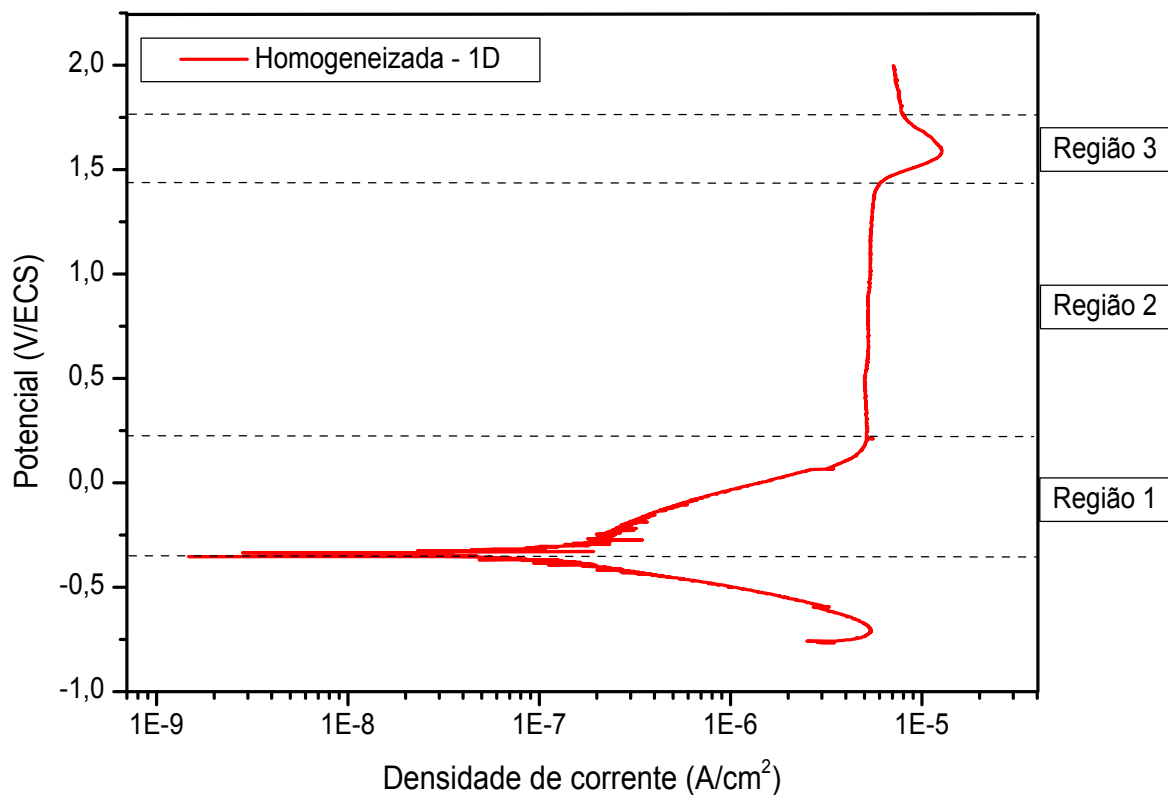


Figura 4.31 Curva de polarização potenciodinâmica para a amostra homogeneizada (1D) da liga Ti-13Nb-13Zr, em solução de Ringer, a 37 °C.

Na região 1, observa-se um aumento nas densidades de corrente até um potencial de aproximadamente 0,074 V/ECS (5BF) e 0,199 V/ECS (1D). Esta região se caracteriza como passiva, na qual está ocorrendo a formação e crescimento do filme de óxido sobre a superfície.

Na região 2 as correntes passam a apresentar um valor de densidade de corrente constante, em uma faixa de potenciais de 0,074 a 1,20 V/ECS para (5BF) e de 0,182 a 1,43 V/ECS para (1D). Esta região também se caracteriza como passiva.

Na região 3 observa-se um novo aumento da densidade de corrente, exibindo a existência de picos de corrente. Esta região, tanto para amostra 5BF e 1D, encontra-se nos intervalos de (1,20 - 1,67 V/ECS) e (1,43 - 1,75 V/ECS), respectivamente.

As curvas de polarização para as outras amostras 1A, 1C e 1B são apresentadas separadamente nas Figuras 4.32, 4.33 e 4.34.

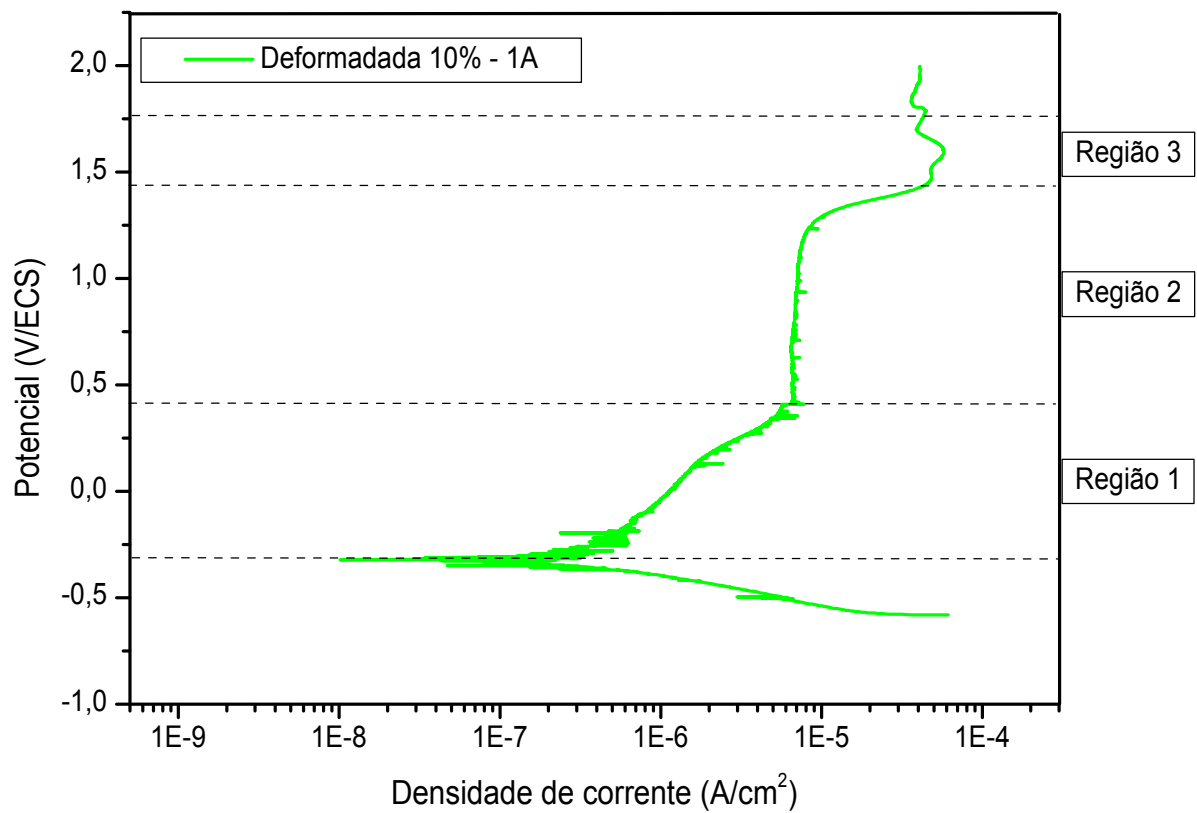


Figura 4.32 Curva de polarização potenciodinâmica para a amostra deformada com 10% de redução (1A) da liga Ti-a3Nb-13Zr, em solução de Ringer, a 37 °C.

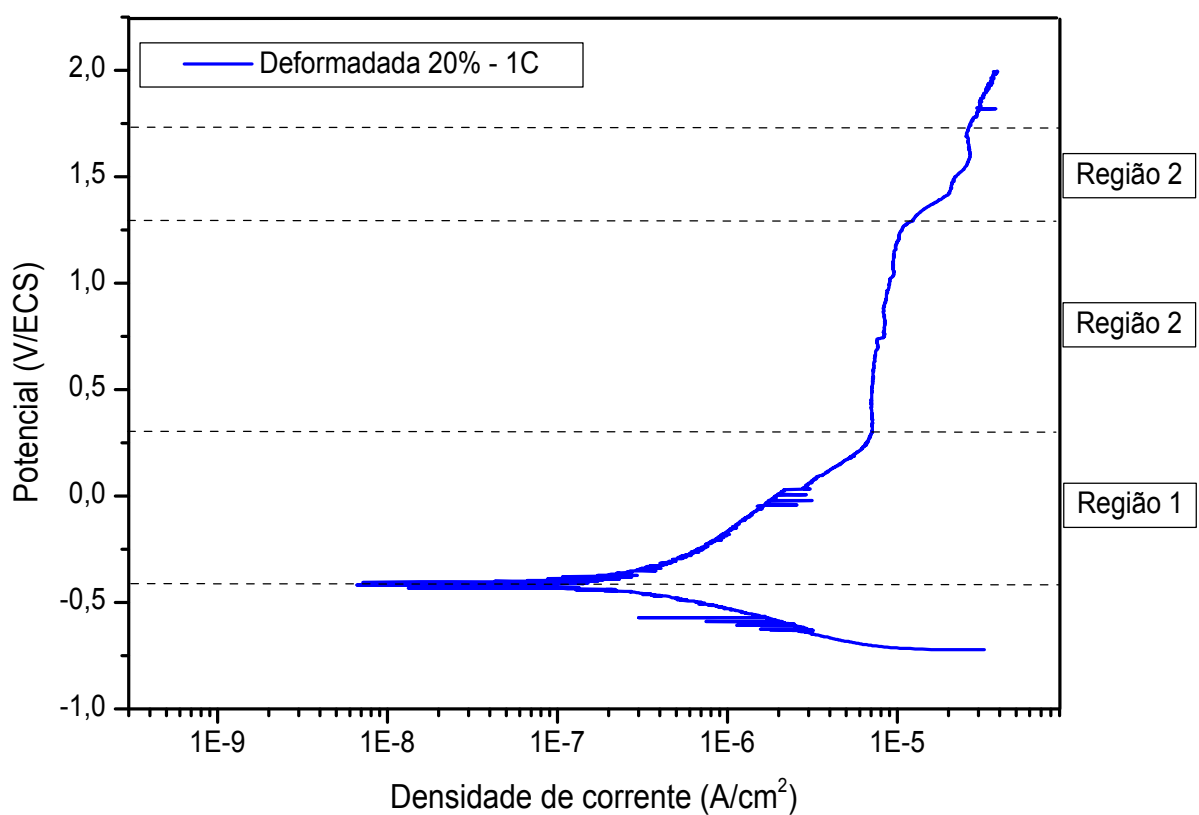


Figura 4.33 Curva de polarização potenciodinâmica para a amostra deformada com 20% de redução (1C) da liga Ti-a3Nb-13Zr, em solução de Ringer, a 37 °C.

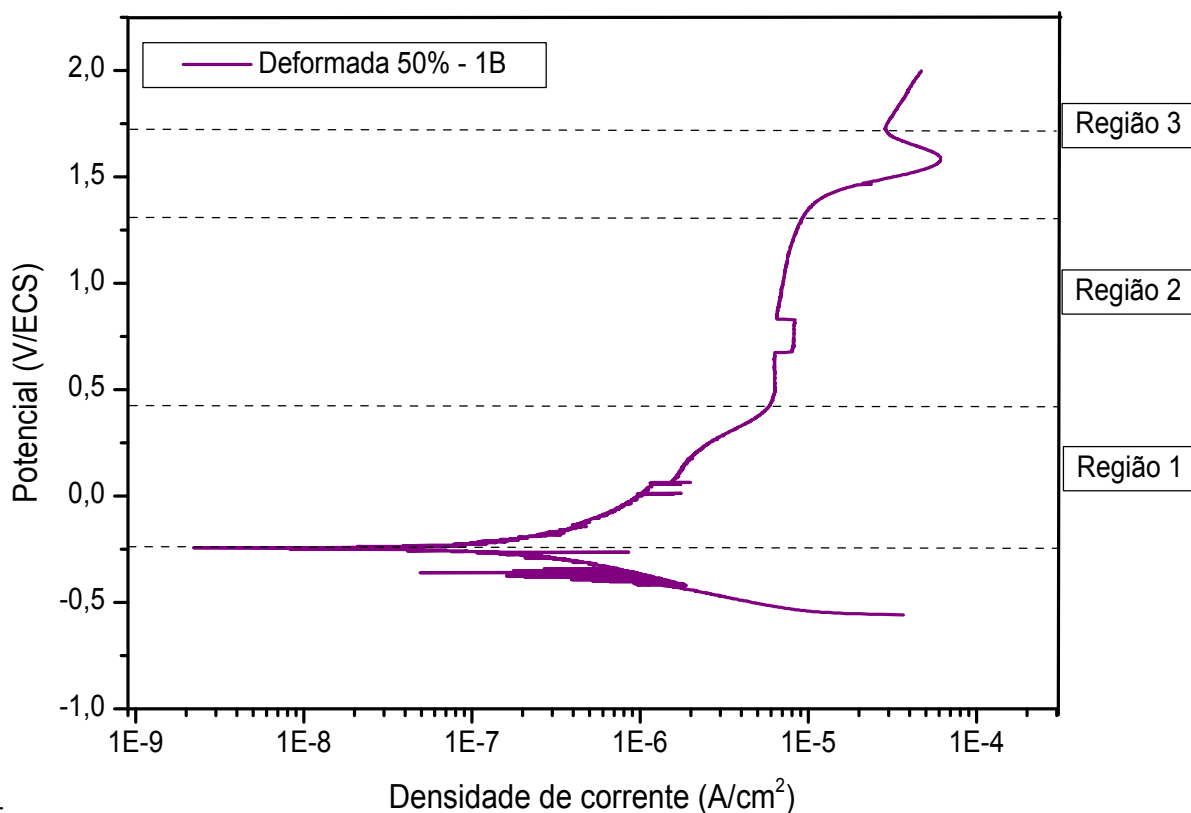


Figura 4.34 Curva de polarização potenciodinâmica para a amostra deformada com 50% de redução (1B) da liga Ti-a3Nb-13Zr, em solução de Ringer, a 37 °C.

Na região 1, as condições 1A e 1B mostram aumento nos seus valores de densidade de corrente até cerca de 0,46 V/ECS, enquanto a densidade de corrente para a amostra 1C aumentou até cerca de 0,31V/ECS. Esta região é chamada de passiva. Comparando essas curvas com às amostras 5BF e 1D, nota-se que as amostras deformada demoraram mais a se passivar.

Na região 2, denominada passiva, vê-se que as amostras passam a apresentar valores de densidades aproximadamente constantes, nos intervalos de potenciais de 0,46 a 1,27 V/ECS para as amostras 1A e 1C e de 0,31 a 1,27 V/ECS para a amostra 1 B. É possível notar, no gráfico 4.34, que a mostra 1B apresenta a formação de um pequeno pico de corrente (0,67 a 0,84 V/ECS), voltando a se estabilizar. Este pico pode indicar a ruptura da camada de óxido sobre a superfície do material.

Na região 3 para a Figura 4.32 e 4.34, as amostras apresentam um pico de corrente, ocorrendo a aproximadamente nos mesmos valores (1,27 – 1,72 V/ECS) para as duas amostras.

Para a Figura 4.33, na região 3, o pico anódico é menos nítido. Porém, após este pico, a densidade de corrente volta a aumentar, assim como visto para as demais amostras. O intervalo desse aumento é aproximadamente o mesmo das curvas da Figura 4.32 e 4.34. Em estudo realizado por Assis *et al.* (2004) o aumento de densidade de corrente para a liga Ti-13Nb-13Zr ocorreu até aproximadamente 0,540 V/ECS.

Em outro estudo feito para a liga Ti-13Nb-13Zr quando ensaiada em solução de Hanks a 25°C e 37°C, por Assis *et al.* (2006), também foi observado aumento na densidade de corrente, porém até cerca de 0,4 V/SCE. Variação esta que pode ser atribuída ao aumento da espessura do óxido insuficiente para compensar o aumento da sobretensão.

Comparando estes valores com os obtidos no presente estudo, é possível observar que as amostras 5BF e 1D mostraram um aumento de densidade de corrente até potenciais menores, sendo eles de: 0,074 V/ECS (5BF) e 0,199 V/ECS (1D). Já as amostras deformadas 1A, 1C e 1B apresentaram aumento de densidade de corrente até valores de 0,46 V/ECS (1A e 1C) e 0,31 V/ECS (1B), os quais estão próximos aos estudos apresentados por Assis *et al.* (2004 e 2006).

Em relação a ocorrência de um pico nas curvas potenciodinâmicas para a liga Ti-13Nb-13Zr, Robin *et al.* (2008) relataram sua ocorrência no intervalo de 1,6 a 1,7 V/ECS, o qual poderia ser atribuído a mudança de fase no filme de óxido passivante. Assis *et al.* (2004) relataram a ocorrência desse pico no intervalo de 1,3 a 1,7 V/ECS.

Comparando os picos observados nesse estudo com os picos do presente trabalho, pode-se observar que os mesmos ocorrem a intervalos aproximadamente iguais. As amostras 5BF e 1D apresentaram os picos no intervalo de (1,20 - 1,67 V/ECS) e (1,43 - 1,75 V/ECS), respectivamente. As amostras 1A, 1C e 1B apresentaram os picos no intervalo de (1,27 - 1,72 V/ECS).

Capítulo 5

CONCLUSÕES

Este trabalho teve como objetivo estudar a corrosão eletroquímica da liga Ti-13Nb-13Zr submetida a diferentes condições de deformação a quente. Os resultados obtidos no presente trabalho, comparados com as informações dos trabalhos de referência permitem concluir que:

- a. A análise microestrutural e de difração de raios-X permitiram observar a formação de fase acicular α para as condições bruta de fusão e homogeneizada. Pequenos picos de fase β foram observados para as amostras deformadas a quente com 10%, 20% e 50% de redução de altura, seguido de resfriamento em água. Essas amostras apresentaram estrutura condizente com a martensita α' .
- b. O procedimento de obtenção da liga com 5 fusões para os lingotes menores, de aproximadamente 40 gramas, foi adequado, uma vez que não se observou grandes alterações microestruturais. Porém, o procedimento de fusão da amostra de 80 gramas, refundida 7 vezes, não se mostrou adequado para homogeneizar completamente a amostra, resultando em variações observadas por microscopia óptica e de varredura.
- c. A análise semi-quantitativa mostrou que a composição das amostras na condição bruta de fusão estavam próximos a composição proposta para a liga Ti-13Nb-13Zr.

d. O tratamento térmico de homogeneização seguido por resfriamento ao forno não conferiu a ductilidade e tenacidade necessárias ao material para ser deformado a frio.

e. As análises das curvas de potencial de circuito aberto indicaram comportamento passivo para as amostras nas condições bruta de fusão, homogeneizada e deformada a quente com 10%, 20% e 50% de redução, quando ensaiadas em solução de Ringer, naturalmente aerada a 37 ± 2 °C. As densidades de corrente encontradas foram pequenas, indicando alta resistência à corrosão para todas as amostras. Porém, estes resultados não permitem diferenciar a resistência à corrosão entre as condições estudadas.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

a. Realizar ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica para todas as demais condições estudadas no presente trabalho;

b. Realizar a deformação a quente com outros valores de redução de altura para análise microestrutural e ensaios de corrosão eletroquímica.

c. Realizar a deformação a frio com diferentes reduções de altura, em amostras homogeneizadas e resfriada em água, objetivando estudar a influência no comportamento eletroquímico da liga, em solução de Ringer a 37 °C.

d. Realizar aquecimento da liga no campo de equilíbrio de fases $\alpha + \beta$ e submetê-la à mesma deformação a quente, objetivando a formação de α'' , que pode promover a diminuição do módulo de elasticidade do material.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRIL.COM. **Aumento da população idosa vai obrigar Brasil a rever políticas de previdência, diz Ipea**, 2008. Disponível em: <<http://www.abril.com.br/pnad-2007/>>. Acesso em: 28 julho 2012.

ALAGIĆ, I. C.; CVIJOVIĆ, Z.; MITROVIĆ, S.; RAKIN, M.; VELJOVIĆ, D.; BABIÉ, M. Tribological Behaviour of Orthopaedic Ti-13Nb-13Zr and Ti-6Al-4V Alloys. **Springer Science**, v. 40, p. 59-70, 2010.

ALAGIĆ, I. C.; CVIJOVIĆ, Z.; MITROVIĆ, S.; PANIĆ, V.; RAKIN, M. Wear and Corrosion Behaviour of Ti-13Nb-13Zr and Ti-6Al-4V Alloys. **Corrosion Science**, v. 53, p. 796-808, 2011.

ASKLAND, D.R. *The Science and Engineering of Materials*, 3rd. ed. Chapman & Hall, 854p, 1996.

ASSIS, S. L.; ROGERO, S. O.; ANTUNES, R. A.; PADILHA, A. F.; COSTA, I. A Comparative Study of the In Vitro Corrosion Behavior and Cytotoxicity of a Superferritic Stainless Steel, a Ti-13Nb-13Zr Alloy, and an Austenitic Stainless Steel in Hank's Solution. 2005.

ASSIS, S. L.; WOLYNEC S.; COSTA, I. Corrosion Characterization of Titanium Alloys by Electrochemical Techniques. **Electrochimica Acta**, v. 51, p. 1815–1819, 2006.

ASSIS, S. L.; WOLYNEC S.; COSTA, I. Electrochemical Evaluation of Ti-13Nb-13Zr, Ti-6Al-4V and Ti-6Al-7Nb Alloys for Biomedical Application by Long-term Immersion Tests. **Materials and Corrosion**, v. 58, nº 5, p. 329–333, 2007.

ASSIS, S. L.; WOLYNEC S.; COSTA, I. The Electrochemical Behaviour of Ti-13Nb-13Zr

Alloy in Various Solutions. **Materials and Corrosion**, v. 59, nº 9, pp. 739–743, 2008.

ASM HANDBOOK. Mechanical Testing and Evaluation. ASM International, v. 8, p.338, 2000.

ASM HANDBOOK. Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special- Purpose Materials. ASM International, v. 2. 1992. p.1771, p.1813, p.1814, p.1821, p.1823, p.1952.

AZEVEDO, C. R. F. **Microestrutura do Titânio e suas Ligas para implantes cirúrgicos**. 2003. p.445-447, Caderno Técnico, Metalurgia & Materials, Instituto de Pesquisas Tecnológicas no Estado de São Paulo.

BARBOSA, C. Handbook Metais & Ligas. **Infomet Informações britadas, fundidas e laminadas**, 1998. Disponível em: <<http://www.infomet.com.br>>. Acesso em: 11 novembro 2011.

CAI, Z.; SHAFER, T.; WATANABE, I.; NUNN. M; E.; OKABE, T. Electrochemical Characterization of Cast Titanium Alloys. **Biomaterials**, v. 24, p. 213-218, 2003.

LIMA, C. R. P.; ROCHA MELLO, G. M.; CARAM, R. Caracterização Microestrutural das Ligas Ti -13Nb-13Zr E Ti-35,3Nb-5,1TA-7,1Zr Processadas através de Forjamento Rotativo (SWAGING) Departamento de Engenharia de Materiais – Faculdade de Engenharia Mecânica – UNICAMP.

CALLISTER, W. D. J. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 5º. ed. Rio de Janeiro: LTC editora, 2002.

CAMPOS, Magali. **Obtenção da Zircônia (ZrO₂) Estabilizada com Ítria (Y₂O₃) via precipitação simultânea**. 1993. 105 p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Autarquia Associada a Universidade de São Paulo. São Paulo.

CENTRO DE INFORMAÇÃO METAL MECÂNICA, CIMM, 1997. Disponível em: <<http://www.cimm.com.br>>. Acesso em 24 fevereiro 2012.

COLPAERT, H. **Metalografia dos Produtos Siderúrgicos Comuns**. 4º. ed. São Paulo: Edgar Blücher LTDA, 2008. 652p.

DA ROSA, S. Estudo da resistência à corrosão da liga Ti-6Al-7Nb para aplicação em implantes ortopédicos. 1997. 99 p. Dissertação de Mestrado - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

DAVIDSON, J. A; MISHRA, A.K; KOVACS, P.; POGGIE, R.A. New Surface- Hardened, Low Modulus, Corrosion-Resistant Ti-13Nb-13Zr Alloy For Total Hip Arthroplasty. **Bio-Medical Materials and Engineering**, v. 4, p. 231-243, 1994.

DONACHIE, M. J. **Titanium: A Technical Guide**. ASM International, Metals Park (OH). 1989.

DONATO, T. A. G. et al. Cytotoxicity study of some Ti alloys used as biomaterial. **Materials Science and Engineering**, v. 29, p. 1365–1369, 2009.

DOS SANTOS, J. F. **Relatório Técnico 36: Perfil do titânio**, 2010 (versão 04). Disponível em:<http://www.mme.gov.br/sgm/galerias/arquivos/plano_duo_decenal/a_mineracao_brasileira/P16_RT36Perfil_do_Titxnio.pdf> Acesso em: 14 fevereiro 2012.

DUTRA, A. C; NUNES, L. P. **Protecao Catodica: Técnica de Combate a Corrosão**. Rio de Janeiro: Jr. Ed. Tecnica, 1987.

FUNDACAO Roberto Marinho. **Telecurso 2000: Mecânica-Metrologia: Curso profissionalizante** -. São Paulo: Globo, 240 p., 2000.

GASIK, M.M.; YU, H. Phase Equilibria and Thermal Behaviour of Biomedical Ti-Nb-Zr Alloy. **17th Plansee Seminar**, v. 1, RM 29/1 – 29/7, 2009.

GENTIL, V. **Corrosão**. 3º. ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e científicos Editora, 1996.

GEETHA, M.; SINGH, A. K.; MURALEEDHARAN, K.; GOGIA, A. K.; ASOKAMANI, R.

Effect of Thermomechanical Processing on Microstructure of a Ti-13Nb-13Zr Alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 329, p. 264-271, 2001.

GEETHA, M.; SINGH, A.K.; GOGIA, A.K.; ASOKAMAN, R. Effect of Thermomechanical Processing on Evolution of Various Phases in Ti-Nb-Zr Alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 384, p. 131-144, 2004.

GEETHA, M.; SINGH, A. K.; ASOKAMANI, R.; GOGIA, A. K. Ti Based Biomaterials, the Ultimate Choice for Orthopaedic Implants - A Review. **Progress in Materials Science**, v. 54, p. 397-425, 2009.

GEMELLI, E. **Corrosão de Materiais Metálicos e sua Caracterização**. Rio de Janeiro. LTC editora, 2001.

GOMES, L. S. M. Biomateriais em Artroplastia de Quadril: Propriedades, Estrutura e Composição. In: Gomes, L. S. M. *et al.* O quadril. Ed. Atheneu, São Paulo. 2010. pp.121-143 Disponível em: <<http://www.drmarcelino.com.br/imagens/pesquisas/7147522.pdf>>

GURAPPA, I. Characterization of Different Materials for Corrosion Resistance under Simulated body Fluid Conditions. **Materials and Characterization**, v. 49, p. 73-79, 2002.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Tábua Completa de Mortalidade – 2010**. 2011. Disponível em: <www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/tabuadevida/2010/default.shtm>. Acesso em: 23 janeiro 2012.

LEYENS, C.; PETERS, M. **Titanium and Titanium Alloys – Fundamentals and Applications**. DLR - German Aerospace Center - Institute of Materials Research, Wiley-VCH, Köln, Germany, 2003.

LIMA, PETRONIO M. Caracterização de revestimentos de hidroxiapatita depositados por aspersão térmica a plasma sobre a liga para aplicações em implantes Ti-13Nb-13Zr dentários. 2004. 152 p. Tese (Doutorado)- Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas. Campinas.

LIN, C.-W.; JU, C.-P.; LIN, J.-H. C.; A comparison of the fatigue behavior of cast Ti-7.5Mo

with c.p. titanium, Ti-6Al-4V and Ti-13Nb-13Zr alloys. **Biomaterials**, v.26, p. 2899-2907, 2005.

LONG, M.; RACK, H. J.. Titanium Alloys in Total Joint Replacement - a materials science perspective. **Biomaterials**, v. 19, p. 1621-1639, 1998.

LOPES, Juliana F. S. C. **Avaliação de processos de deformação plástica, recristalização e envelhecimento de ligas Ti-Nb**. 2010. 112 p. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

LÜTJERING, G.; WILLIAMS, J. C. **Titanium**. Springer - Verlag, Germany, 2003.

MAIA, A. **Titânio - Balanço Mineral Brasileiro**, 2001. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriadocumento/balancomineral2001/titanio.pdf>> Acesso em: 14 fevereiro 2012.

MAJUMDAR, P.; SINGH, S. B.; CHAKRABORTY, M. The Role of Heat Treatment on Microstructure and Mechanical. **Jornal of the Mechanical behavior of Biomedical Materials**, 2011.

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

NUCLEUS MEDICAL MEDIA. Cirurgia de Substituição Total de Quadril, 1999. Disponível em: < <http://www.iv.nucleusinc.com>>. Acesso em 15 agosto 2010.

OLIVEIRA, V. M. **Liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr: microestrutura e propriedades mecânicas e de corrosão**. 2004. 109 p. Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas. Campinas.

POLMEAR, I. J. **Light Alloys: Metallurgy of the Light Metals**. 3°. ed. London: Arnold Ed., 1995.

RACK, H. J.; QAZI, J. I. Titanium Alloys For Biomedical Applications, **Materials Science**

and Engineering, v. 26, p. 1269 - 1277, 2006.

RATNER, B. D.; HOFFMAN, A. S.; SHOEN, F. J., LEMONS, J. E. **Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine**. Academic Press limited, 1996.

ROBIN, A.; CARVALHO, O. A. S.; SCHNEIDER, S. G.; SCHEIDER, S. Corrosion Behavior of Ti-xNb-13Zr Alloys in Ringer's Solution, **Materials and Corrosion**, v. 59, p. 929 - 933, 2008.

SANTOS, R. C.; Unicamp faz hastes ortopédicas de titânio 100% nacionais. Diário da Saúde, 2009. Disponível em <<http://www.diariodasaude.com.br>> Acesso em: 13 setembro 2010.

SCHNEIDER, SANDRA G. **Obtenção e caracterização da liga Ti-13Nb-13Zr para aplicação como biomaterial**. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo, p. 157. 2001.

SHREIR, L. L.; JARMAN, R. A.; BURSTEIN, G. T. (Eds.). **Corrosion: Metal/Environment Reactions**. 3^o. ed. Butterworth-Heinemann, v. 1, 1994.

SOUZA, S. A.; MANICARDI, R. B.; CARAM, R. Estudo das Transformações de Fase em Ligas nos Sistemas Ti-Nb. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - 17^o Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2006.

WEISS, I.; SEMIATIN, S. L. Thermomechanical processing of beta titanium. **Materials Science and Engineering**, v. 243, p. 46–65, 1998.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2003.

ZHAO, C.; Z, X.; CAO, P. Mechanical and Electrochemical Characterization of Ti–12Mo–5Zr Alloy for Biomedical Application. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, p. 8235–8238, 2011.

Referências Bibliográficas (*apud*)

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

NAG, Soumya. Influence of Beta Instabilities on the Early Stages of Nucleation and Growth of Alpha in Beta Titanium Alloys. 2008. 282 p. Tese (Doutorado) – Ohio State University, Ohio.

PANOSSIAN, Z. Corrosão e Proteção contra Corrosão em Equipamentos e Estruturas Metálicas. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 1993. v.2, cap 2: Corrosão Eletroquímica. p. 17-102.

POGGIE, R. A.; KOVACS, P.; DAVIDSON, J. A. Oxygen diffusion hardening of Ti-Nb-Zr alloys. **Materials and Manufacturing Processes**, v. 11, n 2, p. 185-197, 1996.

SEMIATIN, S. L.; SEETHARAMAN V.; WEISS, I. Advances in the science and technology of titanium alloy processing, TMS, Warrendale: Pennsylvania, Estados Unidos, p. 3-73, 1996.

YU, S. Y.; SCULLY, J. R. Corrosion and passivity of Ti-13Nb-13Zr in comparison to other biomedical implant alloys. **Corrosion**, v. 53, n.12, p. 965-976, 1997.

ANEXOS

ANEXO I - CARTAS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X PARA Ti- α



Summary Collection Code 43416

Struct. formula	Ti	Author	Wood, R.M.
Space Group	P 63/m m c(194)	Reference	Proceedings of the Physical Society, London (1962) 80, p783-
Unit Cell	2.95111(6) 2.95111 4.68433(10) 90. 90. 120.	Title of Article	The lattice constants of high purity alpha titanium
Cell Volume	35.33 Å ³ Formula Units per Cell 2	Warnings & Comments	2 Warnings / 4 Comments
Temperature	298.00 K Pressure 0.101325 MPa (default)		
PDF-numbers	01-089-2762 44-1294 R-value		

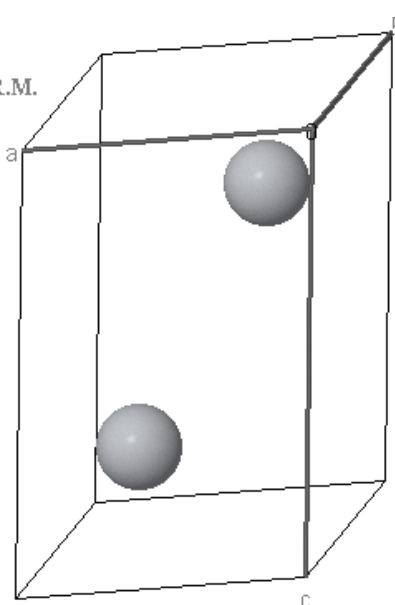
Standardized Crystal Structure Data

Cell Parameters	2.9511 2.9511 4.6843 90.000 90.000 120.000				
Volume	35.33	Formula Units per Cell	2	Calc. Dens.	4.50
Space Group	P 63/m m c(194)	Pearson Symbol	hP2		
Crystal System	hexagonal	Crystal Class	6/mmm	Laue Class	6/mmm
Wyckoff Sequence	c				
Axis Ratios	a/b 1.0000	b/c 0.6300	c/a 1.5873		
Transformation Method	Tidy				
Transformation Info					

EL	Lbl	OxState	WyckSymb	X	Y	Z	TF	SOF
Ti	1	+0.00	2c	0.3333	0.6667	0.2500		

Ti - 1962 Wood R.M.

P 63/m m c
 a=2,951Å
 b=2,951Å
 c=4,684Å
 α=90,0°
 β=90,0°
 γ=120,0°



Ti- α		
(hkl)	Intensidade	2 Θ (°)
(100)	655	35,11
(002)	660	38,43
(101)	2567	40,19
(102)	329	53,03
(110)	344	62,99
(103)	334	70,70
(200)	46	74,21
(112)	336	76,27
(201)	239	77,41
(004)	44	82,34
(202)	54	86,82
(104)	46	92,79

ANEXO II - CARTAS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X PARA Ti-β

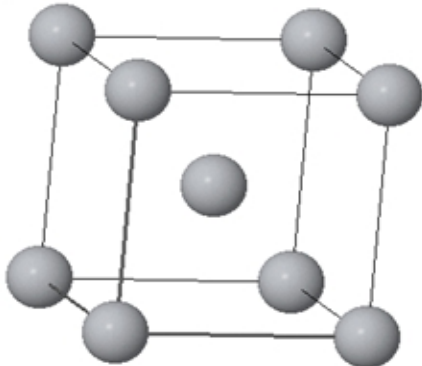


Summary				Collection Code 105247	
Struct. formula	(Nb Ti)			Author	Baden, W.; Weiss, A.
Space Group	I m -3 m(229)			Reference	Zeitschrift fuer Metallkunde (1983) 74, (2) p89-p93
Unit Cell	3.286 3.286 3.286 90. 90. 90.			Title of Article	Roentgenographische und kernmagnetische Untersuchungen am System Niob-Titan-Wasserstoff
Cell Volume	35.48 Å ³	Formula Units per Cell	1	Warnings & Comments	2 Warnings / 2 Comments
Temperature	293.00 K (default)	Pressure	0.101325 MPa (default)		
PDF-numbers	01-071-9955	R-value			

Standardized Crystal Structure Data

Unit Cell Parameters	3.2860 3.2860 3.2860 90.000 90.000 90.000						
Volume	35.48	Formula Units per Cell	1	Calc. Dens.	6.59		
Space Group	I m -3 m(229)	Pearson Symbol	cI2				
Crystal System	cubic	Crystal Class	m-3m	Laue Class	m-3m		
Extinction Sequence	a						
Axis Ratios	a/b	1.0000	b/c	1.0000	c/a	1.0000	
Transformation Method	Tidy						
Transformation Info							
Lbl	OxState	WyckSymb	X	Y	Z	TF	SOF
1	+0.00	2a	0.0000	0.0000	0.0000		0.5000
1	+0.00	2a	0.0000	0.0000	0.0000		0.5000

(Nb Ti) - 1983 Baden W.. We
 I m -3 m
 a=3,286Å
 b=3,286Å
 c=3,286Å
 α=90,0°
 β=90,0°
 γ=90,0°



NbTi		
(hkl)	Intensidade	2θ (°)
(110)	3470	38,75
(200)	514	55,97
(211)	916	70,15
(200)	264	83,14
(310)	371	95,78