

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS
CAMPUS POÇOS DE CALDAS

THAMARA MARIA LAZANHA DA CAL

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE LIGAS Ti-Zr E
Ti-Ta-Zr PRODUZIDAS POR MOAGEM DE ALTA ENERGIA E SUBSEQUENTE
TRATAMENTO TÉRMICO**

POÇOS DE CALDAS/MG

2018

THAMARA MARIA LAZANHA DA CAL

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE LIGAS Ti-Zr E Ti-Ta-Zr PRODUZIDAS POR MOAGEM DE ALTA ENERGIA E SUBSEQUENTE TRATAMENTO TÉRMICO

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Alfenas (UNIFAL-MG) como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.
Orientador: Prof. Dr. Alfeu Saraiva Ramos.
Co-orientadora: Profa. Dra. Neide Aparecida Mariano

POÇOS DE CALDAS/MG

2018

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas
Biblioteca campus Poços de Caldas

C141p Cal, Thamara Maria Lazanha da.

Produção e caracterização microestrutural de ligas Ti-Zr e Ti-Ta-Zr produzidas por moagem de alta energia e subsequente tratamento térmico / Thamara Maria Lazanha da Cal. -- Poços de Caldas/MG, 2018.

75 f. –

Orientador(a): Alfeu Saraiva Ramos.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Alfenas, campus Poços de Caldas, 2018.
Bibliografia.

1. Materiais biomédicos. 2. Ligas de titânio. 3. Moagem de alta energia. 4. Sinterização. I. Ramos, Alfeu Saraiva. II. Título.

CDD – 620.11

Ficha Catalográfica elaborada por Thaís Aparecida de Lima
Bibliotecária-Documentalista CRB6/3032

THAMARA MARIA LAZANHA DA CAL

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE LIGAS Ti-Zr E Ti-Ta-Zr PRODUZIDAS POR MOAGEM DE ALTA ENERGIA E SUBSEQUENTE TRATAMENTO TÉRMICO

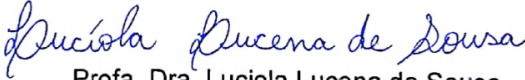
A banca examinadora abaixo-assinada, aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Alfenas. Área de Concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Aprovada em: 12 de março de 2018.



Prof. Dr. Alfeu Saraiva Ramos

Instituição: Universidade Federal de Alfenas - UNIFAL-MG



Profa. Dra. Luciola Lucena de Sousa

Instituição: Universidade Federal de Alfenas – UNIFAL-MG



Prof. Dr. Gilbert Silva

Instituição: Universidade Federal de Itajubá - UNIFEI

Dedico à mulher mais linda, guerreira, incrível, paciente, admirável e justa que já conheci. Ao amor da minha vida: minha mãe.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por iluminar meu caminho, pela saúde, força e coragem em meus momentos de angústia. Por não me deixar desistir.

Agradeço à meus pais, meus grandes guerreiros e exemplos de vida por todo o amor, incentivos e apoio que sempre me deram. A meu pai, que nos deixou em meio à caminhada, mas vive em meu coração. Sei hoje está orgulhoso, e que sempre estará comigo, guiando meus passos.

Agradeço ao Vinicius, por todo carinho, PACIÊNCIA, puxões de orelha e ajuda em meu crescimento profissional e como ser humano. Por todo seu amor incondicional.

Gostaria de agradecer à Sharla, irmã que pude escolher nesta vida, por toda a amizade, amor, cafés, conselhos, companheirismo, paciência e ombro amigo.

À Universidade Federal de Alfenas e a todos os profissionais que forneceram o suporte necessário para que este trabalho pudesse ser realizado. Aos professores do PPG-CEM, pelos ensinamentos. À Lucíola, pela paciência e prontidão em me ajudar, ao Lucas, ao professor Geovani Rodrigues, ao professor Renato Chaves, Stephania e Bárbara. Às instituições parceiras que auxiliaram em meu projeto: DEMAR/ELL/USP, e IFSP.

Dedico um agradecimento especial ao meu orientador Professor Dr. Alfeu Saraiva Ramos, exemplo admirável de profissional e ser humano, que em um momento difícil não deixou que eu desistisse de um sonho, me presenteando com este projeto e se fazendo sempre presente com paciência e confiança ao longo da supervisão de minhas atividades.

“Que os vossos esforços desafiem as impossibilidades, lembrai-vos de que as grandes coisas do homem foram conquistadas do que parecia impossível.”

(Charles Chaplin)

RESUMO

Titânio e suas ligas são vastamente usados como biomateriais para a fabricação de dispositivos ortopédicos/dentários implantáveis, dentro dos quais se destacam os *scaffolds* e outros implantes para reconstrução óssea. No entanto, o Ti e a liga Ti-6Al-4V apresentam limitadas resistência mecânica e biocompatibilidade, respectivamente. Para melhorar tais características, várias novas ligas de titânio contendo a adição de Zr, Mo, Nb e Ta têm sido avaliadas, dentre as quais se destaca a liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr (%-peso). Técnicas de moagem de alta energia têm contribuído para a obtenção de materiais homogêneos, sob o ponto de vista químico e microestrutural. Nesse contexto, o presente estudo visa a caracterização microestrutural e a avaliação da microdureza das ligas Ti-7Zr e Ti-5Ta-7Zr (%-peso) produzidas por moagem de alta energia e subsequente tratamento térmico. As misturas de pós foram processadas por diferentes tempos de moagem: 20, 60, 120, 240 e 640 min. Na sequência, pastilhas cilíndricas de 10 mm de diâmetro foram preparadas por prensagem uniaxial (~120MPa) dos pós-moídos por 640 minutos, seguido de tratamento térmico (1100°C por 4h). Os pós moídos e as amostras tratadas termicamente foram caracterizados por microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura, difratometria de raios X, espectrometria por dispersão de energia (EDS) e microdureza Vickers. Os resultados mostraram que os tamanhos das partículas foram aumentados com a evolução da moagem até 640 min, indicando que os mecanismos de soldagem a frio foram mais acentuados do que os mecanismos de fratura, sendo que esse fato foi mais pronunciado para a mistura de pós de Ti-5Ta-7Zr. Os parâmetros de rede e o volume de célula do Ti- α foram modificados com o aumento do tempo de moagem de pós de Ti-7Zr e Ti-5Ta-7Zr devido à dissolução de átomos de Zr e/ou Ta em sua estrutura cristalina. No caso da liga Ti-5Ta-7Zr, picos da fase Ti- β ficaram mais intensos com o aumento do tempo de moagem. As ligas sinterizadas de Ti-7Zr e Ti-5Ta-7Zr indicaram microestruturas homogêneas de grãos de Ti- α e Ti- $\alpha+\beta$, respectivamente, além da presença significativa de poros decorrentes da rota e dos parâmetros de sinterização adotados, os quais são adequados para a obtenção de *scaffolds* usados para reparação óssea.

Palavras-chave: Biomateriais. Ligas de titânio. Moagem de alta energia. Sinterização.

ABSTRACT

Titanium and its alloys are widely used as biomaterial for fabrication of implantable orthopedic devices such as scaffolds used for bone reconstruction. However, the titanium and the Ti-6Al-4V alloy present limited mechanical strength and biocompatibility, respectively. To enhance to these features, various new titanium alloys containing the addition of Zr, Mo, Nb and Ta have been evaluated such as the Ti-35Nb-5Ta-7Zr (wt.-%) alloy. High-energy milling techniques have has been contributing for obtaining homogeneous materials under the chemical and microstructural characteristics. In this way, the present study aims to perform the microstructural characterization and evaluation of Vickers hardness of the Ti-7Zr and Ti-5Ta-7Zr (wt.-%) alloys produced by high-energy ball milling and subsequent heat treatment. The powder mixtures were processed for different milling times: 20, 60, 120, 240, and 640 min. Following, the cylinder samples with diameter of 10 mm were prepared by axial pressure (~120MPa) from the milled powders for 640 minutes, and heat treatment at (1100°C for 4 h). The as-milled powder mixtures and the sintered samples were characterized by optical microscopy, X-ray diffraction, scanning electron microscopy, energy dispersive spectrometry, and hardness tests. The results indicated that the particle sizes were increased with the milling evolution up to 600 min, indicating that the cold welding mechanisms were more pronounced than the fracture mechanisms, especially in the Ti-5Ta-7Zr powder mixture. The lattice parameters of α -Ti were changed with the increase of milling time, due to the dissolution of Zr and/or Ta atoms in their crystalline structure. Peaks of β -Ti were more intense in XRD pattern of the Ti-5Ta-7Zr alloy with the increase of milling time. The sintered Ti-7Zr and Ti-5Ta-7Zr alloys indicated the presence of homogeneous microstructures of α -Ti and α -Ti+ β -Ti grains, respectively, beside the significant presence of pores from the route and sintering parameters adopted, which are suitable to get scaffolds for bone reconstruction.

Keywords: Biomaterials. Titanium alloys. High-energy ball milling. Sintering.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Exemplos de biomateriais ortopédicos (a) pino para fixação de fratura, (b) haste femoral, (c) prótese total de joelho, (d) placa ortopédica.....	19
Figura 2 – Estrutura cristalina do titânio antes/depois da transformação alotrópica.....	23
Figura 3 – Célula unitária da estrutura hexagonal compacta (fase α) e célula unitária da estrutura cúbica de corpo centrado (fase β).....	23
Figura 4 – Influência dos elementos de liga sobre os diagramas de equilíbrio em ligas de titânio.....	25
Figura 5 – Diagrama de fases parcial de ligas de titânio a partir da adição de elementos β estabilizadores.....	26
Figura 6 – Diagrama de Fases do sistema Ti-Ta.....	31
Figura 7 – Diagrama de Fases do sistema Ti-Zr.....	32
Figura 8 – Estágios durante o processo de moagem de alta energia..	36
Figura 9 – Fluxograma dos ensaios/análises desenvolvidos no presente estudo.....	38
Figura 10 – Moinho de Bolas Planetário Fritsch P-5.....	39
Figura 11 – Microscópio óptico Axio Scope A1.....	40
Figura 12 – Imagem de MEV dos pós do sistema Ti-7Zr obtidos por moagem de alta energia pelos períodos de a)20, b)60, c)120 e d)240 minutos.....	44
Figura 13 – Imagem de MEV dos pós do sistema Ti-5Ta-7Zr obtidos por moagem de alta energia pelos períodos de a)20, b)60, c)120 e d)240 minutos.....	44
Figura 14 – Imagem de MEV dos pós de a)Ti-7Zr e b)Ti-5Ta-7Zr (%-at), recuperados após 640 minutos de moagem..	45
Figura 15 – Imagem de MEV da microestrutura dos pós de Ti-7Zr obtidos por moagem de alta energia pelos períodos de: a) 20, b)60, c)120, d)240 minutos.....	46
Figura 16 – Imagem de MEV da microestrutura dos pós de Ti-5Ta-7Zr obtidos por moagem de alta energia pelos períodos de: a) 20, b)60, c)120, d)240 minutos.....	47
Figura 17 – Imagens de MEV da microestrutura da liga Ti-7Zr após sinterização a 1100°C por 4 h, mostrando a presença das fases Ti- α e Ti- β	48

Figura 18 – Imagens de MEV da microestrutura da liga Ti-5Ta-7Zr após sinterização à 1100°C por 4 h, mostrando a presença das fases Ti- α e Ti- β	49
Figura 19 – Difractogramas de raios X da mistura de pós de Ti-7Zr moída em diferentes tempos: 20, 60, 120, 240 e 640 minutos.....	51
Figura 20 – Difractogramas de raios X da mistura de pós de Ti-5Ta-7Zr moída em diferentes tempos: 20, 60, 120, 240 e 640 minutos.....	51
Figura 21 – Detalhes dos picos principais do titânio na mistura de pós de Ti-7Zr moída em diferentes tempos: 20, 60, 120, 240 e 640 min.....	52
Figura 22 – Detalhes dos picos principais do titânio na mistura de pós de Ti-5Ta-7Zr moída em diferentes tempos: 20, 60, 120, 240 e 640 minutos.....	53
Figura 23 – Difractogramas de raios X das pastilhas Ti-7Zr moídas pelo período de 640 minutos e sinterizadas a 1100°C por 4 horas.....	54
Figura 24 – Difractogramas de raios X das pastilhas Ti-5Ta-7Zr moídas pelo período de 640 minutos e submetidas a tratamento térmico.....	54
Figura 25 – Efeito da composição e do tempo de moagem na posição do pico.....	55
Figura 26 – Efeito da composição e do tempo de moagem na largura máxima à meia altura (FWHM) do pico principal do Ti- α em misturas de pós de Ti-7Zr e Ti-5Ta-7Zr.....	56
Figura 27 – Efeito do tempo de moagem e da composição no: a) parâmetro de rede a; b) parâmetro de rede c; c) volume da célula unitária do Ti- α	57
Figura 28 – Curvas de DSC das misturas de pós de Ti-7Zr moídas por 20, 60, 120, 240 e 640 minutos.....	61
Figura 29 – Curvas de DSC das misturas de pós de Ti-5Ta-7Zr moídas por 20, 60, 120, 240 e 640 minutos.....	62
Figura 30 – Variação de massa ocorrida durante o aquecimento sob fluxo de argônio das misturas de pós de Ti-7Zr moídas por 20, 60, 120, 240 e 640 minutos.....	64
Figura 31 – Variação de massa ocorrida durante o aquecimento sob fluxo de argônio das misturas de pós de Ti-5Ta-7Zr moídas por 20, 60, 120, 240 e 640 minutos.....	64
Figura 32 – Valores de Microdureza Vickers para as amostras Ti-7Zr e Ti-5Ta-7Zr submetidas a moagem de alta energia pelos períodos de: 20, 60, 120 e 240 minutos.....	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais características do titânio comercialmente puro.	21
Tabela 2 – Propriedades mecânicas de ligas metálicas comparadas ao osso cortical.	29
Tabela 3 – Resumo de estudos envolvendo ligas Ti-Zr.	33
Tabela 4 – Teores de Ti, Zr e Fe medidos por EDS (%-em peso) das fases formadas na liga Ti-7Zr produzida após sinterização à 1100°C por 4 h.	48
Tabela 5 – Teores de Ti, Ta e Zr medidos por EDS (%-em peso) das fases formadas na liga Ti-5Ta-7Zr produzida após sinterização à 1100°C por 4 h.	49
Tabela 6 – Posição dos picos (hkl) do titânio, para as misturas de pós de Ti-7Zr moídas por diferentes tempos.	58
Tabela 7 – Posição dos picos (hkl) do titânio, para as misturas de pós de Ti-5Ta-7Zr moídas por diferentes tempos.	59
Tabela 8 – Relação entre os valores de fluxo máximo de calor e sua respectiva temperatura de ocorrência nas ligas Ti-7Zr, para cada tempo de moagem.	62
Tabela 9 – Relação entre os valores de fluxo máximo de calor e sua respectiva temperatura de ocorrência nas ligas Ti-5Ta-7Zr, para cada tempo de moagem.	63
Tabela 10 – Valores de microdureza Vickers (HV) das misturas de pós Ti-7Zr processadas por moagem de alta energia pelos períodos de 20, 50, 120 e 240 minutos.	65
Tabela 11 – Valores de microdureza Vickers (HV) das misturas de pós Ti-5Ta-7Zr processadas por moagem de alta energia pelos períodos de 20, 50, 120 e 240 minutos.	65
Tabela 12 – Valores de microdureza para o titânio puro e ligas do sistema TiZr.	66
Tabela 13 – Valores de microdureza Vickers (HV) das misturas de pós Ti-7Zr e Ti-5Ta-7Zr processadas por moagem de alta energia pelo período de 640 minutos e posterior tratamento térmico.	68

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CCC	– Cúbica de Corpo Centrado
D	– Média dos comprimentos diagonais da impressão
d	– Distância interplanar
DEMAR	– Departamento de Engenharia de Materiais
DRX	– Difração de Raios X
DSC	– <i>Differential Scanning Calorimetry</i> – Calorimetria Exploratória Diferencial
ECAP	– <i>Equal Channel Angular Pressing</i>
EDS	– Espectrometria por Energia Dispersiva
EEL/USP	– Escola de Engenharia de Lorena / Universidade de São Paulo
F	– Força ou carga aplicada
FWHM	– <i>Full Width at Half Maximum</i> – Largura Máxima a Meia Altura
HC	– Hexagonal Compacta
HV	– Dureza Vickers
JCPDS	– <i>Joint Committee of Powder Diffraction Standards</i> – Comitê Misto de Dados de Difração de Pós
MAE	– Moagem de Alta Energia
MEV	– Microscopia Eletrônica de Varredura
MO	– Microscopia Óptica
UNIVAP	– Universidade do Vale do Paraíba
<i>n</i>	– Ordem de difração
Ti cp	– Titânio comercialmente puro
TNTZ	– Liga Titânio – Nióbio – Tântalo - Zircônio
α	– Alfa
β	– Beta
θ	– Ângulo de incidência dos raios X
λ	– Comprimento de onda de difração dos raios X

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVOS	16
2.1 OBJETIVO GERAL	16
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3 JUSTIFICATIVA	17
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
4.1 BIOMATERIAIS METÁLICOS	18
4.2 REVISÃO SOBRE O TITÂNIO	20
4.2.1 O metal titânio	20
4.2.2 Propriedades microestruturais do titânio	22
4.2.3 Ligas de Titânio	24
4.2.4 Uso do titânio como biomaterial ortopédico.....	28
4.3 MOAGEM DE ALTA ENERGIA	33
4.3.1 Processo de Moagem de Alta Energia (MAE)	35
5 MATERIAIS E MÉTODOS	38
5.1 MOAGEM DE ALTA ENERGIA E TRATAMENTO TÉRMICO.....	38
5.2 PREPARAÇÃO METALOGRÁFICA.....	40
5.3 MICROSCOPIA ÓPTICA E MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	40
5.4 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X.....	41

5.5 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)	41
5.6 MICRODUREZA VICKERS	42
6 RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
6.1 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	43
6.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X	50
6.3 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)	60
6.4 – MICRODUREZA VICKERS	65
7 CONCLUSÕES	69
8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	70
REFERÊNCIAS.....	71

1 INTRODUÇÃO

Em 1991, na conferência de Chester, biomateriais foram definidos como “materiais destinados a interagir com sistemas biológicos para avaliar, tratar, aumentar ou substituir qualquer tecido, órgão ou função do organismo” (GUTIERRES et al., 2006). Ao serem aplicados, devem manter suas características estruturais e propriedades e, ao mesmo tempo, substituírem a função para a qual se destinam (XAVIER, 2014). Desta forma, o conhecimento a respeito das características físicas, mecânicas e biológicas é fundamental para direcionar a aplicação de um determinado biomaterial. Deve-se ressaltar que, independente da aplicação específica, estes materiais devem apresentar biocompatibilidade, ou seja, não devem ser tóxicos, alergênicos ou produzir reações imunológicas (XAVIER, 2014). Estes requisitos devem ainda ser aliados a uma aceitável produção em larga escala e a custos viáveis (GUTIERRES et al., 2006).

De acordo com Pires; Bierhalz; Moraes, (2015), o mercado relativo aos biomateriais no ano de 2012 movimentou cerca de US\$ 44 bilhões mundialmente, sendo que, as estimativas para o ano de 2017 sejam da ordem de US\$ 88,4 bilhões, com taxa de crescimento de 22,1% ao ano. Estas estimativas demonstram a grande procura e interesse por estes produtos, capazes de fornecer melhorias no nível de vida, saúde em geral e no bem-estar da população.

As enfermidades relacionadas às articulações ósseas constituem um grande problema médico, cuja solução pode envolver a substituição de tecidos duros (XAVIER, 2014) e o implante de dispositivos ortopédicos, como a fixação de fraturas ósseas e a cirurgia de artroplastia total de quadril, que envolve a recomposição das funções de articulações e ossos através do reparo e substituição por dispositivos articulados (CARDOSO, 2008). Os materiais metálicos (ligas Cr–Co e aços inoxidáveis) tradicionalmente utilizados na confecção de implantes ortopédicos, apresentam elevado módulo de elasticidade (LONG, 1998), o que acaba promovendo fenômenos indesejados como a reabsorção óssea e, eventualmente, a falta de adesão do tecido ósseo próximo à prótese, o que torna o uso do titânio e suas ligas uma alternativa ao uso destes materiais (CARDOSO, 2008).

Titânio e suas ligas têm sido adotados para a confecção de vários dispositivos biomédicos utilizados em implantes ortopédicos e dentários devido à relação de resistência/peso desses materiais, elevada resistência à corrosão em temperaturas abaixo de 590°C (BANERJEE, 2005) e suas características superiores de biocompatibilidade (CASTILHO et al., 2006; OLIVEIRA et al., 2007). O uso de titânio puro em ortopedia é restrito por suas propriedades mecânicas, já que sua forjabilidade e resistência mecânica são baixas à temperatura ambiente. Seu comportamento mecânico, pode, entretanto, ser otimizado com a adição de elementos de liga, que contribuem para definir sua microestrutura (CARDOSO, 2008). Ligas de titânio dos tipos $\alpha + \beta$ e ligas do tipo β apresentam as características mais apropriadas para implantes sujeitos a solicitações mecânicas elevadas. Ligas do tipo $\alpha + \beta$ vêm sendo amplamente empregadas como biomateriais por, no mínimo, três décadas, sendo facilmente disponíveis no mercado. A liga Ti-6Al-4V é atualmente a liga baseada em titânio do tipo $\alpha + \beta$ mais utilizada como biomaterial, porém, estudos vêm questionando a sua biocompatibilidade, sugerindo que o Al e V podem apresentar efeitos tóxicos ao organismo (LONG, 2001). Já as ligas do tipo β apresentam características biomecânicas interessantes, como baixo módulo de elasticidade, que resulta em melhores interações implante – osso. Esta classe de ligas pode ser obtida a partir da adição de elementos metálicos considerados biocompatíveis, como Zr, Ta, Nb e Mo (CARDOSO, 2008). Ligas de titânio contendo elementos como Nb, Ta e/ou Zr, em particular a liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr (FERRANDINI et al., 2007) apresentam boas características de biocompatibilidade e valores de módulo elástico próximos ao dos ossos. Este fator contribui para diminuir a concentração de tensões entre o implante e os ossos (BOTTINO et al., 1999), além de reduzir o período de imobilização de pacientes após o processo cirúrgico e agilizar o início do tratamento fisioterápico. No caso de regiões traumatizadas, o uso de *scaffolds* baseados nestes materiais pode também contribuir para acelerar tal recuperação óssea (HAUGEN et al., 2013).

Apesar de já consolidado, o mercado de biomateriais segue em uma constante busca pelo desenvolvimento de dispositivos cada vez mais adaptados, a fim de reduzir as falhas e deficiências relativas à resistência mecânica, os problemas decorrentes da corrosão e da reduzida biocompatibilidade (XAVIER, 2014).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Realizar a obtenção e caracterização mecânica e microestrutural de ligas Ti-Zr e Ti-Ta-Zr processadas por moagem de alta energia e submetidas à posterior tratamento térmico.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar a análise microestrutural dos produtos moídos e tratados termicamente, utilizando-se dos métodos de microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectrometria de energia dispersiva (EDS), difração de raios X (DRX), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e microdureza Vickers;
- Verificar o potencial do processamento por moagem de alta energia, a partir de elementos puros, na homogeneização química e microestrutural do material;
- Realizar o estudo dos materiais processados e caracterizados para avaliar seu potencial de aplicação em *scaffolds* para reparação óssea.

3 JUSTIFICATIVA

O mercado relativo aos biomateriais apresenta uma significativa relevância e importância mundial. A procura e interesse por tais produtos, que são capazes de fornecer melhorias da saúde e do nível de vida da população é crescente e apresenta elevada importância econômica. Materiais metálicos tradicionalmente utilizados na confecção de implantes ortopédicos como ligas de cobalto, aço inoxidável e níquel apresentam características indesejáveis para sua aplicação como, por exemplo, elevados módulos de elasticidade, o que provocam o aumento de tensões entre a região implante-osso e diminuem a vida útil do implante. O titânio e suas ligas têm sido uma alternativa para a fabricação destes dispositivos médicos e dentários, já que apresentam propriedades mais adequadas. A liga Ti-6Al-4V é atualmente a liga de titânio mais utilizada como biomaterial, porém, seu uso vem sendo questionado em relação à biocompatibilidade dos elementos Al e V, além de a mesma apresentar valores ainda elevados de módulo de elasticidade. Uma alternativa para o problema é o desenvolvimento de ligas de titânio a partir da adição de elementos como Zr e Ta, já que estudos indicam que ligas contendo são capazes de apresentar menores módulos de elasticidade e elevada resistência mecânica, além de apresentar elevada biocompatibilidade. Para o desenvolvimento e futura aplicação de um biomaterial, é fundamental um estudo aprofundado a fim de se conhecer detalhadamente suas propriedades físicas, químicas e mecânicas. Em vista do elevado potencial apresentado pelo titânio para aplicações biomédicas, torna-se, portanto, fundamental o estudo relacionado a sua metalurgia e caracterização, bem como de suas propriedades.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 BIOMATERIAIS METÁLICOS

Biomateriais são definidos como materiais naturais ou sintéticos que se destinam a interagir com sistemas biológicos, de forma a tratar, avaliar, substituir ou aumentar funções (SILVA et al., 2012). Estes materiais compreendem uma fração representativa em produtos empregados na área da saúde, sendo utilizados, por exemplo, em dispositivos biomédicos (tubos de circulação sanguínea, biossensores), materiais implantáveis (suturas, substitutos ósseos, tendões), dispositivos para a liberação de medicamentos (implantes), órgãos artificiais (rim, fígado, coração), dentre muitos outros (PIRES; BIERHALZ; MORAES, 2015).

Durante a pesquisa e desenvolvimento de um biomaterial, são envolvidas diversas etapas desde a seleção até a utilização final do mesmo. Os ensaios relativos à caracterização, composição, microestrutura, propriedades mecânicas e toxicologia são de suma importância para que um novo material possa ser efetivamente utilizado clinicamente (PIRES; BIERHALZ; MORAES, 2015).

Entre os diferentes grupos de biomateriais, a classe dos metais vem sendo amplamente utilizada em componentes estruturais, visando o reforço, estabilização ou substituição de tecidos rígidos, submetidos a esforços de compressão, tração e flexão (PIRES; BIERHALZ; MORAES, 2015), sendo os mesmos usualmente utilizados para a fabricação de implantes e próteses ortopédicas. Este uso se justifica devido ao excelente desempenho mecânico desses materiais, como elevada resistência à fratura em ensaios estáticos e em fadiga (XAVIER, 2014). Grande parte da versatilidade dos metais em usos biomédicos se deve também à sua facilidade de esterilização, à possibilidade de polimento e resistência à abrasão da superfície (PIRES; BIERHALZ; MORAES, 2015). Atualmente, é possível encontrar uma diversa gama de produtos disponíveis para implantes ortopédicos, como próteses, placas, pinos e parafusos, como pode ser observado na Figura 1.

Figura 1 – Exemplos de biomateriais ortopédicos (a) pino para fixação de fratura, (b) haste femoral, (c) prótese total de joelho, (d) placa ortopédica.



Fonte: XAVIER (2014).

Para que um biomaterial metálico apresente um bom desempenho, deve-se garantir que o mesmo atenda a uma série de propriedades requeridas (XAVIER, 2014), como:

- Resistência mecânica: A carga suportada pelo material deve ser maior do que a carga óssea exercida no implante pelo peso do indivíduo.
- Resistência à fadiga: Resistência à aplicação de cargas cíclicas provocadas pela movimentação do indivíduo, que pode levar à ruptura e/ou soltura do implante.
- Resistência ao desgaste: O elevado coeficiente de atrito associado à baixa resistência ao desgaste, entre a cabeça femoral e o acetábulo, provoca a liberação de partículas da prótese. Estas partículas podem levar a uma resposta inflamatória do organismo, provocando danos ao osso que suporta o implante.
- Resistência à corrosão: A corrosão causa a liberação de íons metálicos que podem se acumular em tecidos próximos ou serem transportados pelo organismo, culminando também numa toxicidade local ou sistêmica e na diminuição da vida útil do implante.
- Módulo de elasticidade: A diferença entre o módulo de elasticidade do implante e do osso humano deve ser a menor possível, já que esta pode contribuir

na geração de concentração de tensões, favorecer a ocorrência de mecanismos de morte celular reduzindo/limitando a integração óssea, enfraquecer o osso e culminar na soltura do implante.

- **Biocompatibilidade:** Associada à composição da liga, devendo esta apresentar características apropriadas em relação à interação com o organismo, sem provocar efeitos tóxicos locais e sistêmicos.

Vale ressaltar que fatores como a composição, processamento e microestrutura da liga são importantes para determinar a resistência mecânica e à corrosão, biocompatibilidade e resistência ao desgaste do implante (GOMES, 2010). Outros fatores que influenciam o desempenho de um implante são o projeto, a etapa de esterilização, e o ambiente a que o implante estará sujeito (GOMES, 2010).

4.2 REVISÃO SOBRE O TITÂNIO

4.2.1 O metal titânio

O elemento titânio ocorre de forma abundante na natureza, sendo o quarto metal mais abundante na crosta terrestre (ALEIXO, 2006). Na Tabela 1 podem ser observadas algumas das principais propriedades do titânio puro. Devido à sua elevada reatividade e afinidade por grande parte dos elementos, o titânio não aparece de forma livre na natureza, podendo ser encontrado em pequenas quantidades na maioria das rochas eruptivas, metamórficas e sedimentares (CARDOSO, 2008), fundamentalmente em minerais como o atánásio (TiO_2), a titanita ($\text{CaTi}(\text{OSiO}_4)$), a ilmenita (FeTiO_3) e a perovskita (CaTiO_3) (HERNANDEZ, 2012).

Tabela 1- Principais características do titânio comercialmente puro.

Propriedade	Valor	Unidade
Número atômico	22	
Massa específica	4507	kg/m ³
Massa atômica	47,90	(u.m.a.)
Ponto de fusão	1668	°C
Ponto de ebulição	3260	°C
Raio atômico	0,146	nm
Coeficiente de expansão térmica	8,64	10 ⁻⁶ / °C
Módulo de elasticidade	100	GPa
Calor específico	523	J/ (kg °C)
Condutividade térmica	22	W/(m °C)
Resistividade elétrica	40	10 ⁻⁸ Ω m

Fonte: Adaptado de DONACHIE (1988).

O titânio apresenta-se como metal de transição, exibindo camada incompleta de elétrons. Desta forma, pode formar soluções sólidas substitucionais com elementos de até 20% de diferença de seu raio atômico (ALEIXO, 2012).

O titânio comercialmente puro (Ti cp) apresenta teores de pureza que variam entre 98 a 99,5% (BAUER, 2007). Este elemento, bem como suas ligas, pode reagir com diversos elementos intersticiais, como oxigênio, carbono, hidrogênio e nitrogênio, em temperaturas bem inferiores à sua temperatura de fusão. Pode também formar soluções sólidas ou compostos intermetálicos a partir de reações com outros elementos (ALEIXO, 2006).

O elemento possui baixa massa específica, sendo que suas propriedades podem ser consideravelmente modificadas a partir da adição de elementos de liga e com a realização de tratamentos termomecânicos (HERNANDEX, 2012). O titânio apresenta uma elevada resistência mecânica (limite de resistência à tração de aproximadamente 400 MPa, em temperatura ambiente) (ALEIXO, 2006), sendo resistente como o ferro, porém cerca de 45% mais leve. É cerca de duas vezes mais resistente a deformações mecânicas do que o alumínio, sendo, porém, cerca de

60% mais denso (HERNANDEZ, 2012). Outras características importantes do titânio puro são a sua boa tolerância corpórea e resistência à corrosão, o que o caracteriza como um material compatível para aplicações biológicas.

A resistência à corrosão do titânio está relacionada em grande parte à presença de uma camada natural de óxido de titânio (TiO_2), aderente e estável. Esta camada é uniformemente distribuída pela superfície do material, independente de diferenças em sua microestrutura ou composição (HERNANDEZ, 2012). Denominada como camada de passivação, é responsável pela formação de um filme (XAVIER, 2014) na superfície do implante que o protege à ação de fluidos biológicos. O titânio apresenta uma elevada afinidade pelo oxigênio, o que permite a auto passivação e, conseqüentemente, uma resistência à corrosão significativa (GOMES, 2010). Devido a estas características, é possível a aplicação em diversos meios e temperaturas, sem que o mesmo apresente uma dissolução significativa (HERNANDEZ, 2012).

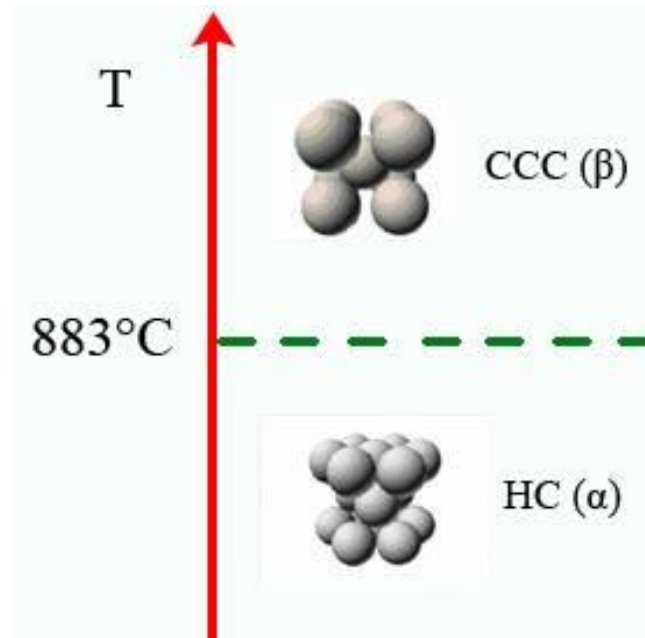
Devido à elevada reatividade apresentada pelo titânio, sua produção é dispendiosa e envolve elevados níveis de complexidade. Sua fusão sob atmosfera normal ou em cadinhos constituídos de óxidos apresenta-se inviável, devido a sua afinidade com o oxigênio, hidrogênio, carbono e nitrogênio. Desta forma, o processamento do titânio é geralmente executado em atmosfera de argônio (ou sob vácuo) e em cadinhos de cobre submetidos ao processo de refrigeração (ALEIXO, 2006).

4.2.2 Propriedades microestruturais do titânio

O titânio puro é alotrópico e pode exibir duas estruturas cristalinas, sob condições de equilíbrio, sendo que cada uma é estável em uma determinada faixa de temperatura (ALEIXO, 2006). Em temperaturas abaixo de $882,5^\circ\text{C}$ a fase α é estável e possui estrutura cristalina na forma hexagonal compacta – HC, sendo que, acima desta temperatura, no aquecimento, passa a se transformar na fase β (cúbica de corpo centrado – CCC), que fica estável até sua fusão, em 1670°C (BAUER, 2007; HERNANDEZ, 2012). A representação esquemática desta transformação,

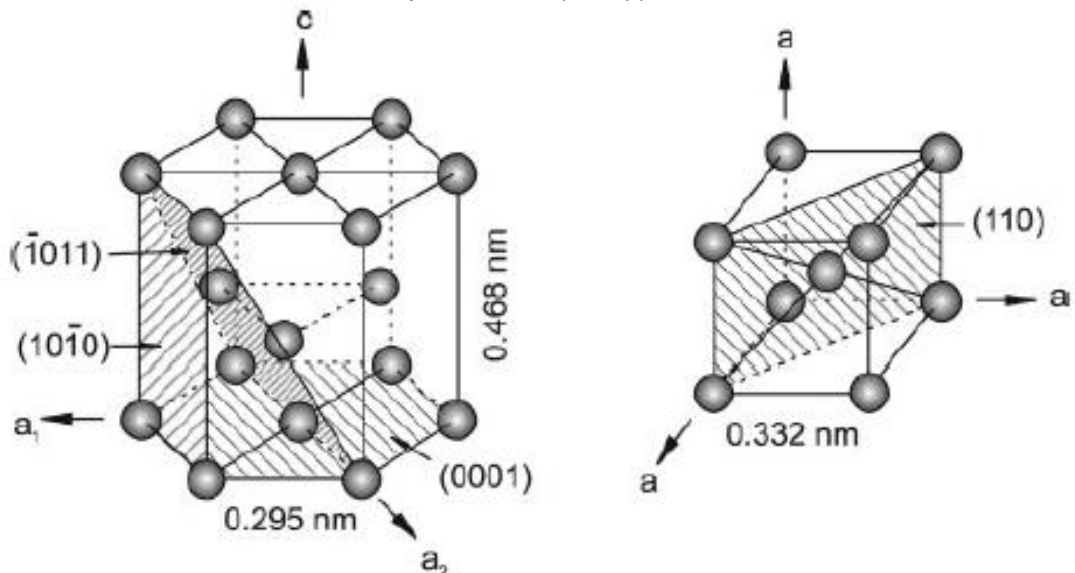
bem como destas duas estruturas cristalinas do titânio podem ser observadas nas Figuras 2 e 3.

Figura 2 – Estrutura cristalina do titânio antes/depois da transformação alotrópica.



Fonte: Adaptado de HERNANDEZ (2012).

Figura 3 – Célula unitária da estrutura hexagonal compacta (fase α) e célula unitária da estrutura cúbica de corpo centrado (fase β).



Fonte: Adaptado de LEYENS (2003).

A existência de duas diferentes estruturas cristalinas, bem como das correspondentes temperaturas de transformação de fases α - β , são de suma importância para sua metalurgia, já que estes fatores influenciam diretamente suas propriedades.

O comportamento mecânico de ligas metálicas está intimamente relacionado à sua microestrutura. A estrutura HC no titânio pode resultar em anisotropia elástica. Desta forma, o módulo de Young nesta fase α pode variar de 145 GPa a 100 GPa, dependendo da direção de carregamento aplicada ao plano. Já a deformação plástica, de modo geral, aumenta da estrutura HC para a CCC devido a maior quantidade de sistemas de deslizamento possíveis de serem ativados (ALEIXO, 2012). O elevado nível de empacotamento observado na estrutura HC também resulta em uma menor difusão atômica, quando comparada à estrutura CCC (XAVIER, 2014).

4.2.3 Ligas de Titânio

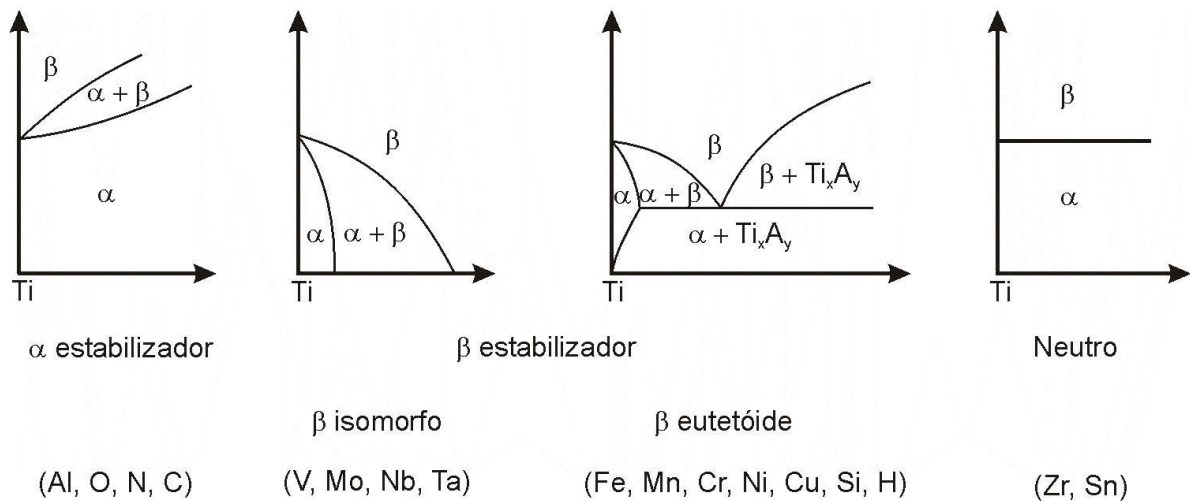
Embora o titânio puro apresente ampla aplicação na indústria, seu comportamento pode não ser adequado para algumas aplicações, o que torna o uso de ligas de titânio uma excelente alternativa. A adição controlada de elementos ao titânio puro, aliada a tratamentos térmicos e termomecânicos, permite a obtenção de ligas mais versáteis (HERNANDEZ, 2012) principalmente em relação a suas propriedades mecânicas.

A adição de elementos de liga ao titânio resulta principalmente na alteração de sua temperatura de transformação alotrópica. Estes elementos são classificados como α estabilizadores, β estabilizadores ou neutros, como observado na Figura 4.

Elementos estabilizadores da fase α (Al, O, N, C, Ga, B, Sn, H) aumentam a temperatura de transformação alotrópica α - β , ampliando sua região de estabilidade α . Já os elementos estabilizadores da fase β diminuem esta temperatura, ampliando sua região de estabilidade β , sendo classificados em β isomorfo e β eutetoide. Elementos β estabilizadores isomorfos (Ta, Mo, V, Ni) caracterizam-se por sua miscibilidade na fase β , e sua adição em concentrações suficientes permite a

estabilização da fase β à temperatura ambiente (ALEIXO, 2006). Já os elementos eutetóides (Fe, Cr, Co, Ni, Cu, Si), caracterizam-se pela formação de sistemas eutetóides com o titânio. Embora apresentem características distintas e limites de solubilidade sólida limitados, são capazes de diminuir a temperatura de transição $\alpha - \beta$ (FERREIRA; MARUYA, 2013). Elementos considerados neutros (Zr e Sn) não provocam efeito na temperatura de transformação alotrópica (XAVIER, 2014).

Figura 4 – Influência dos elementos de liga sobre os diagramas de equilíbrio em ligas de titânio.



Fonte: adaptado de LEYENS (2003).

As ligas de titânio recebem diferentes classificações, de acordo com as fases presentes em sua microestrutura à temperatura ambiente. Normalmente são classificadas em três grandes grupos: ligas α , ligas $\alpha + \beta$ e ligas β .

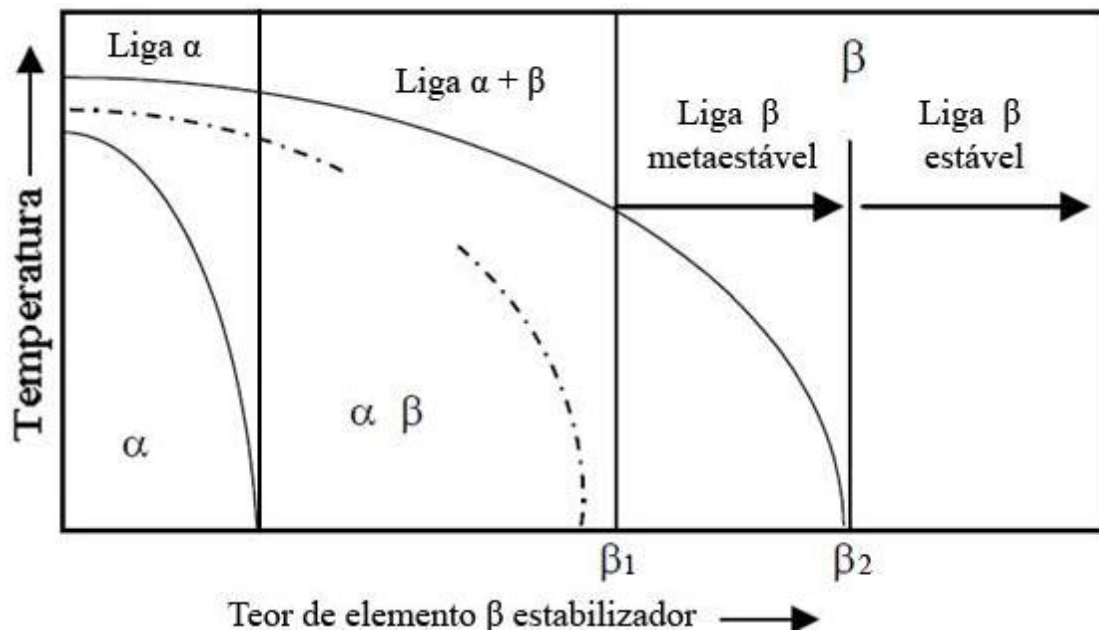
Ligas α englobam o titânio comercialmente puro em seus diversos graus de pureza e também ligas contendo somente elementos α estabilizadores (CARDOSO, 2008), apresentando, à temperatura ambiente, estrutura cristalina do tipo HC. Em virtude de sua composição, estas ligas não exibem retenção da fase β à temperatura ambiente. Podem conter também pequenas quantidades de fase β (2-5%vol), resultante da adição de elementos β estabilizadores. Estas ligas apresentam, em termos de propriedades, elevada resistência mecânica e tenacidade à fratura, elevada resistência à corrosão e alto módulo de elasticidade.

As ligas classificadas como *near- α* contêm a adição de pequenas quantidades de elementos estabilizadores beta, apresentando, portanto, de 5 a 10% de fase β (XAVIER, 2014) em temperatura ambiente.

Ligas do tipo $\alpha + \beta$ são formuladas a partir da adição de um ou mais elementos estabilizadores das fases α e β , de forma que tais fases coexistam à temperatura ambiente, com quantidade de fase β entre 10 e 50% em volume (ALEIXO, 2006). Estas ligas apresentam propriedades mecânicas favoráveis à aplicação em diversas áreas, sendo a liga Ti-6Al-4V a mais utilizada atualmente em setores da indústria aeronáutica e da área da saúde (PATTO, 1973).

Já ligas do tipo β , que são classificadas como estáveis ou metaestáveis, contêm a adição de elementos estabilizadores beta, em volume suficiente para reter tal fase durante o resfriamento convencional e rápido, respectivamente. Ligas do tipo beta metaestável, contêm a adição de elementos estabilizadores β , dentro das faixas β_1 e β_2 observadas na Figura 5. Nesse caso, o teor de elementos estabilizadores β é suficiente para evitar a formação da martensita, resultando em uma liga constituída essencialmente pela fase β . Em ligas do tipo beta estável, a adição de elementos estabilizadores β deve ser superior a β_2 .

Figura 5 – Diagrama de fases parcial de ligas de titânio a partir da adição de elementos β estabilizadores.



Fonte: Adaptado de ALEIXO (2006).

A classe de ligas do tipo β apresenta elevada resistência mecânica, resistência à fadiga e em ambientes agressivos, aliada à menores módulos de elasticidade, fornecendo também uma excelente relação resistência/peso específico (CARDOSO, 2008).

Em aplicações médicas e, em particular, no caso de bioimplantes, as ligas de titânio apresentam destaque principalmente em virtude de seu baixo módulo de elasticidade (mais próximo ao do osso), e pela possibilidade de uso junto a elementos de liga como Nb, Ta e Zr, considerados também biocompatíveis (HERNANDEZ, 2012). Estas se apresentam como um dos mais promissores grupos de ligas de titânio, sendo importante ressaltar que otimizações entre processamento, microestrutura e propriedades resultam na ampliação de potencial e sucesso na aplicação destes materiais.

4.2.3.1 Transformação de fases em ligas de titânio

Assim como nos aços, a alotropia presente no titânio possibilita que, a partir de tratamentos térmicos, algumas ligas exibam variedade de microestruturas, constituindo-se por fases estáveis (α e β) ou metaestáveis (ALEIXO, 2006). As ligas de titânio podem apresentar três fases metaestáveis: as martensíticas hexagonal (α') e ortorrômbica (α'') e fase ω .

As fases martensíticas podem se formar tanto na têmpera como no processo de recozimento em temperaturas intermediárias, ou também pelo resfriamento lento a partir do campo β (ALEIXO, 2006). A fase martensita α' de estrutura hexagonal pode ser formada a partir da adição de teores limitados de elementos β estabilizadores e sob resfriamento rápido. Já a martensita α'' pode ser formada a partir da adição de um teor elevado de elementos β estabilizadores, passando a apresentar estrutura ortorrômbica. (HERNANDEZ, 2012). De acordo com Tang et al. (2000), ligas de titânio contendo elementos betagênicos como Ta, Nb, V e Mo podem formar os dois tipos de estruturas martensíticas. Para baixos teores de elementos de liga, forma-se a martensita tipo α' , que apresenta estrutura e

parâmetros de rede semelhantes aos do titânio. Ao elevar-se o teor de elementos de liga, será formada a martensita de estrutura ortorrômbica tipo α'' (ALEIXO, 2006).

O conhecimento a respeito da precipitação da fase ω é bastante limitado. Sabe-se que, ao realizar-se o resfriamento de ligas do tipo β pode-se promover, além de estruturas martensíticas, a formação da fase ω . Esta fase pode apresentar estrutura hexagonal / trigonal, de acordo com o teor de elementos β estabilizadores presentes na liga. De forma geral, a fase ω é formada em ligas Ti- β metaestável, pobres em elementos β estabilizadores. Pode se formar atérmica ou isotermicamente, sendo que, neste último caso, forma-se em temperaturas de 200 - 500°C (MANSUR et al., 2012). Para algumas aplicações da liga, a formação da fase ω não é considerada desejável, já que esta provoca aumento na dureza e fragilidade severa no material (HERNANDEZ, 2012).

4.2.4 Uso do titânio como biomaterial ortopédico

A utilização do titânio em dispositivos médicos teve início a partir da Segunda Grande Guerra, com os elevados avanços tecnológicos obtidos em setores relacionados a processos de manufatura e desenvolvimento de novos materiais (ALEIXO, 2006). Em um segundo momento, iniciou-se o uso da liga de titânio Ti-6Al-4V (6% de alumínio, 4% de vanádio) (BAUER, 2007), desenvolvida pela indústria aeronáutica e espacial, principalmente devido ao comportamento mecânico otimizado, baixa densidade, elevada disponibilidade e elevada resistência à corrosão apresentada pela liga (ALEIXO, 2006).

O uso de ligas de titânio em aplicações ortopédicas apresenta o objetivo de permitir e restaurar a movimentação e funções dos pacientes lesionados, com a frequente prática de substituição dos tecidos lesionados por dispositivos artificiais (XAVIER, 2014). Devido ao elevado módulo de elasticidade apresentado pelo elemento puro, seu uso é limitado para aplicações em que não ocorram elevadas solicitações mecânicas, como em implantes dentários. Para o uso em implantes ortopédicos, que são sujeitos à elevados níveis de solicitação, o emprego de ligas de titânio faz-se mais apropriado, já que a adição de elementos de liga permite modificar o equilíbrio de fases e, conseqüentemente, alterar suas propriedades

(ALEIXO, 2006). Desta forma, pode-se manter características desejadas, como a elevada resistência inerente ao material, e reduzir o módulo de elasticidade (GOMES, 2010). Conforme já mencionado, um menor valor do módulo de elasticidade pode ser visto como uma vantagem biomecânica, já que uma menor rigidez pode proporcionar melhor distribuição das tensões entre o implante e o osso implantado (ALEIXO, 2006). Dentre as principais aplicações ortopédicas deste material, pode-se citar as membranas não-reabsorvíveis e as microplacas para reconstrução cranial e do buco-maxilo-facial, respectivamente, além das placas e dos parafusos para a osteosíntese, hastes intramedulares e próteses de quadril e de joelho (XAVIER, 2014).

Embora diversos estudos demonstrem um excelente desempenho mecânico da liga Ti-6Al-4V, sendo esta a mais utilizada na área da saúde, seu uso vêm sendo questionado por alguns pesquisadores em relação à sua biocompatibilidade (BAUER, 2007). Estudos têm sugerido que o alumínio e o vanádio apresentam efeitos tóxicos ao organismo (LONG, 2001), podendo liberar íons responsáveis pela descamação da mucosa do trato respiratório e prejudicar a produção sanguínea (BAUER, 2007). A liga ainda apresenta elevado módulo de elasticidade em relação ao dos ossos, que pode ocasionar uma elevada concentração de tensões e prejudicar o correto desempenho do implante (XAVIER, 2014).

A Tabela 2 apresenta uma comparação entre características de diferentes ligas comerciais usualmente empregadas em implantes ortopédicos

Tabela 2 – Propriedades mecânicas de ligas metálicas comparadas ao osso cortical.

Material - Liga Metálica	Limite de Resistência à Tração (MPa)	Limite de Escoamento (MPa)	Módulo de Elasticidade Transversal (GPa)
Osso Cortical	100	80	15
Aço 360L (trabalhado a frio)	>850	>700	200
Aço 360 L (recozido)	>500	>200	200
Titânio (Ti-6Al-4Va)	900	800	100
Cr – Co (recozido)	>300	>300	230
Cr – Co (trabalhado a frio)	>1.500	1000	230

Fonte: adaptado de GOMES (2010).

De acordo com a Tabela 2, pode-se observar que a liga Ti-6Al-4V exibe o menor módulo de elasticidade dentre os materiais apresentados, porém, este valor ainda é elevado se comparado aos valores do módulo de elasticidade dos ossos humanos (CREMASCO, 2012).

4.2.4.1 Ligas TNTZ

Vários trabalhos têm mostrado a importância do desenvolvimento de novas ligas de titânio, isentas de alumínio e vanádio, para a fabricação de dispositivos biomédicos implantáveis, contendo elementos ligantes mais toleráveis, sob o ponto de vista de toxicidade (BERNHARD et al., 2009; CREMASCO et al., 2011; LONG; HACK, 2001).

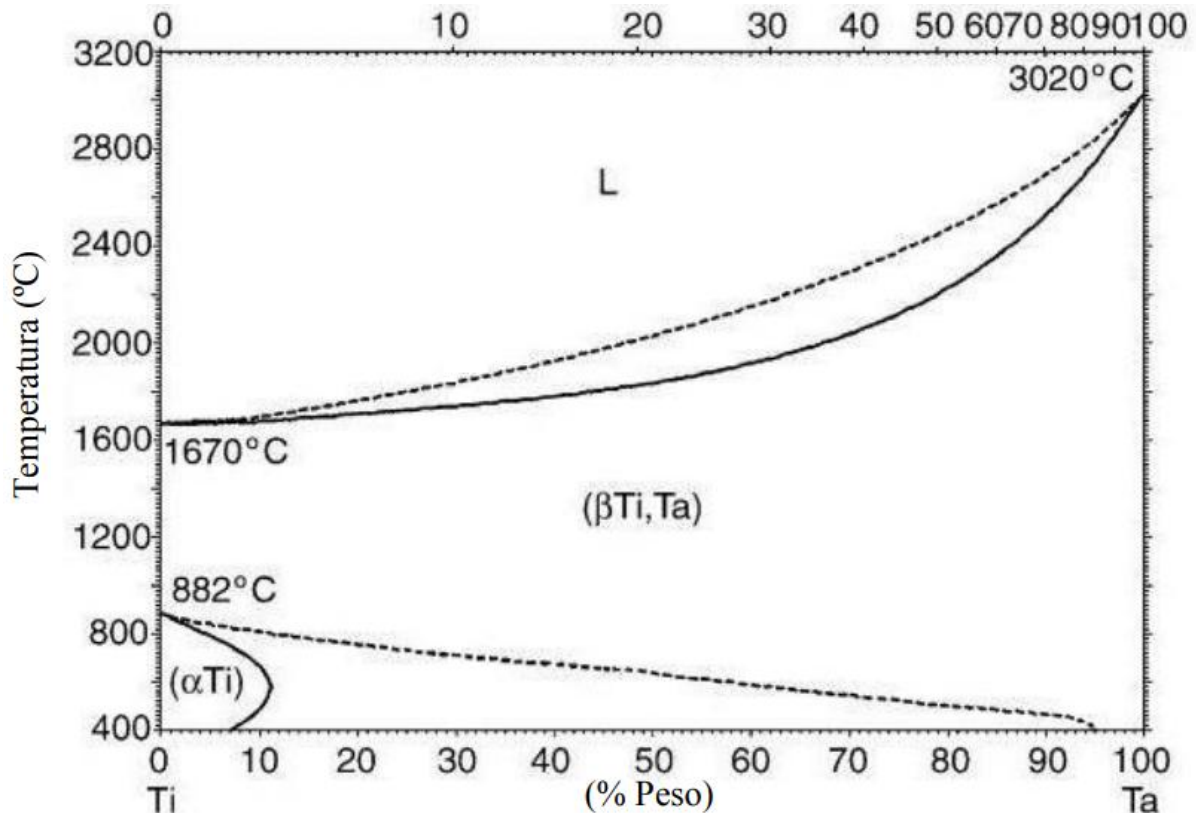
Novas ligas de titânio do tipo β contendo a adição de nióbio, molibdênio, zircônio e/ou de tântalo têm sido consideradas para aplicações biomédicas. Dentre as ligas de titânio mais promissoras neste sentido, destacam-se as ligas Ti-13Nb-13Zr e Ti-35Nb-7Zr-5Ta (FERRANDINI et al., 2007), também conhecidas como ligas TNTZ. Estas ligas apresentam elevada biocompatibilidade, baixos valores de módulo elástico (~55GPa) e uma resistência à corrosão superior àqueles relatados para a liga Ti-6Al-4V (KURODA et al., 1998).

Santos (2006) concluiu, por meio de estudos envolvendo a liga Ti-35Nb, que o nióbio age como forte estabilizador da fase beta, diminuindo o módulo de elasticidade em cerca de 30% em relação às ligas Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb. Estes resultados ainda são aliados à elevada biocompatibilidade apresentada pela liga. O tântalo tem sido usado em aplicações biomédicas e odontológicas desde a década de 90, devido à sua excelente biocompatibilidade e adesão com cerâmicas (KONATU et al., 2016). O efeito da adição do tântalo sobre o módulo de elasticidade dinâmico do titânio foi avaliado por diversos autores, que concluíram a influência significativa do elemento na diminuição dos valores de módulo de elasticidade das ligas, aliadas à combinação de elevada resistência mecânica, características altamente desejáveis em aplicações biomecânicas (KONATU et al., 2016).

O diagrama de fases do sistema Ti-Ta está mostrado na Figura 6. O titânio e o tântalo apresentam raios atômico/covalente de 140 (176, calculado)/136 e 200/138

pm (pico metro), respectivamente. Este diagrama de fases é considerado do tipo isomorfo pelo fato de existir uma vasta faixa solubilidade entre os componentes numa vasta faixa de temperatura.

Figura 6 – Diagrama de Fases do sistema Ti-Ta.

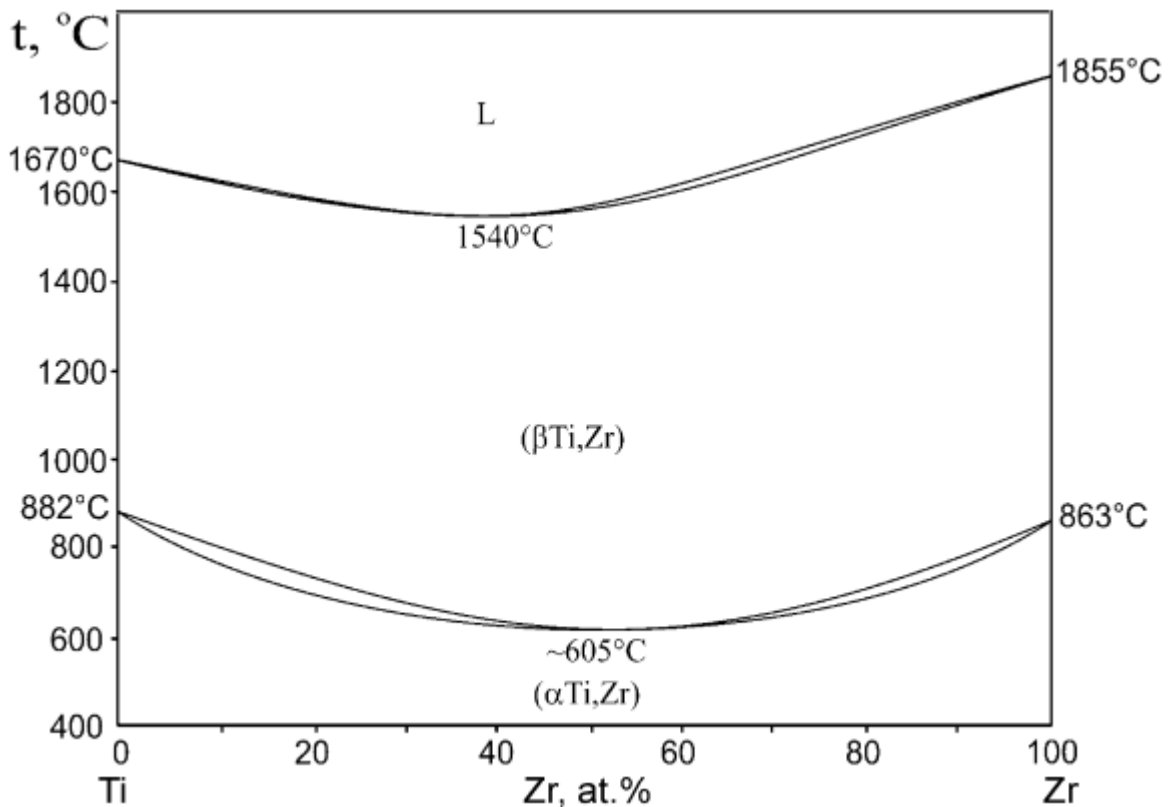


Fonte: Adaptado de KONATU (2014).

O zircônio é considerado por muitos autores como um elemento β estabilizador de baixa intensidade, desta forma, também definido como elemento neutro (RIBEIRO; SILVA, 2015). O titânio e o zircônio pertencem ao mesmo grupo da tabela periódica, apresentando propriedades químicas semelhantes. Por possuírem valência equivalente e diferença de raios atômicos inferior à 9%, o sistema Ti-Zr apresenta-se como solução completa para sólidos da fase β (CCC – em altas temperaturas) e solução completa para sólidos da fase α (HC – em baixas temperaturas) (VICENTE, 2010).

A Figura 7 apresenta o diagrama de fases do sistema Ti-Zr. De acordo com o diagrama, pode-se observar que ambos os metais apresentam alotropia. Pode-se observar também que com o aumento no teor de zircônio a temperatura β -transus, de transformação alotrópica do titânio é diminuída. Isto acontece até por volta de 70% em peso de zircônio, a partir do qual a temperatura de transição do titânio volta a aumentar.

Figura 7 – Diagrama de Fases do sistema Ti-Zr.



Fonte: Adaptado de SALTYKOV *et al.* (2008).

Estudos envolvendo ligas Ti-Zr de forma geral vem demonstrando excelentes resultados de desempenho, como pode ser observado na Tabela 3. Estes resultados mostram que estas ligas apresentam além de excelente biocompatibilidade (equivalente à do Ti cp) (FONSECA, 2016), resistência a tração superior à do titânio CP, baixa densidade e maior resistência à corrosão.

Tabela 3 – Resumo de estudos envolvendo ligas Ti-Zr.

Autor	Tipo	Detalhe	Principais Resultados
Sista et al. (2011)	TiZr (50%Zr)	TiZr comparado com Ti cp e TiNb utilizando osteoblastos MC3T3 e rugosidade	Maior adesão em TiZr, espalhamento similar, maior expressão de osteocalcina
Bernhard et al.; (2009)	TiZr (13% a 17% Zr) - SLActive® - Roxolid ®	TiZr comparado com Ti cp utilizando células osteoblásticas MG-63	TiZr é compatível com superfície SLActive, tão compatível quanto o Ti cp, maior limite de escoamento e maior resistência a tensão (40 – 60%)
Zhang et al.; (2009)	TiZr (12%Zr)	TiZr comparado com Ti cp, Ti6Al4V, TiNbTaZr e 316L utilizando células osteoblásticas CEM e MC3T3-E1	Maior resistência a corrosão das ligas que continham Zr
Kobayashi et al., (1995)	TiZr (0 a 100% Zr)	TiZr comparado com Ti6Al4V e Ti-Zr-6Al-4V	Dureza aumentou com a quantidade de zircônio, sendo 2,5 vezes maior que o Ti cp com 50% de Zr

Fonte: BERNHARD et al. (2012).

As propriedades apresentadas por estes elementos, bem como suas ligas, os tornam potencialmente viáveis na aplicação como biomateriais. Estas características também podem contribuir para acelerar o processo de osseointegração, reduzindo o período de imobilização de pacientes, que é considerado uma etapa crítica na fase pós-cirúrgica. Visa-se, desta forma, contribuir para o desenvolvimento de materiais que possam agilizar o processo de recuperação do paciente e o início de seu tratamento fisioterápico (FERRANDINI et al., 2007).

4.3 MOAGEM DE ALTA ENERGIA

Desde a década de 60, as técnicas de moagem de alta energia (MAE) vêm sendo empregadas na produção de superligas à base de Ni e de Fe endurecidas por

dispersão de óxidos e na síntese de compostos intermetálicos. O método é simples e possibilita a produção de materiais nanocristalinos e estruturas metaestáveis (soluções sólidas supersaturadas e fases amorfas) a partir de pós de partida (FALCÃO, 2011; MANUEL, 2008; PINTO, 2008). O processo de moagem é normalmente realizado a seco e propicia a ocorrência de mecanismos de soldagem a frio e de fratura, o que pode resultar em mudanças significativas na microestrutura do material, a partir de micro deformação e a macro deformação da rede cristalina as quais são decorrentes de mecanismos de dissolução elementar (intersticial ou substitucional) e deformação plástica, respectivamente, o que possibilita o refinamento de partículas e ocorrência de reações químicas.

As técnicas utilizadas nas etapas de mistura e moagem dos pós, bem como a definição de parâmetros são determinantes e apresentam efeito direto em características como tamanho, dispersão e distribuição de tamanho de partículas (PINTO, 2008). Alguns dos parâmetros mais importantes a serem definidos são (SURYANARAYANA, 2001):

- Tipo de moinho, que dentre os modelos disponíveis para MAE podem diferir principalmente em relação à capacidade, dimensões, mecanismos de moagem, eficiência, arranjos para aquecimento/ refrigeração, etc.
- Recipiente de moagem, que deve ser projetado a fim de resistir aos impactos e cisalhamento provocados pelas esferas de moagem, a fim de evitar seu desgaste e possível contaminação das amostras.
- Temperatura de moagem, que interfere diretamente na constituição do produto final. O aumento na temperatura de moagem proporciona uma maior difusividade (maior mobilidade atômica), resultando no aniquilamento de defeitos e tensões geradas na moagem, o que pode contribuir para a ocorrência de mecanismos de recuperação e/ou recristalização dos pós.

- Velocidade de moagem, já que, quanto maior a velocidade de moagem, maior será a energia introduzida no sistema. Deve-se destacar a existência de uma velocidade crítica, a partir da qual, a força centrífuga supera a força gravitacional, fazendo com que as esferas se “fixem” nas paredes do recipiente, diminuindo a eficiência do processo.
- Tempo de moagem, que constitui o parâmetro mais importante a ser considerado, sendo considerado ideal aquele em que os mecanismos de fratura e de soldagem das partículas atingem o equilíbrio.
- Relação de massa esferas/pó, que influencia a introdução de energia durante a moagem. Ao aumentar a relação, aumenta-se a frequência de colisões por partícula, o que aumenta a introdução de energia ao material.
- Atmosfera de moagem, que deve ser controlada a fim de minimizar a contaminação ou possibilitar a formação de fases desejáveis nos pós, como no caso de síntese de nitretos e hidretos metálicos. Geralmente, a MAE de misturas de pós metálicos é conduzida sob vácuo ou atmosfera inerte, sendo a manipulação dos pós normalmente realizada no interior de uma cabina (Glove Box), que opera de acordo com a atmosfera de interesse.

4.3.1 Processo de Moagem de Alta Energia (MAE)

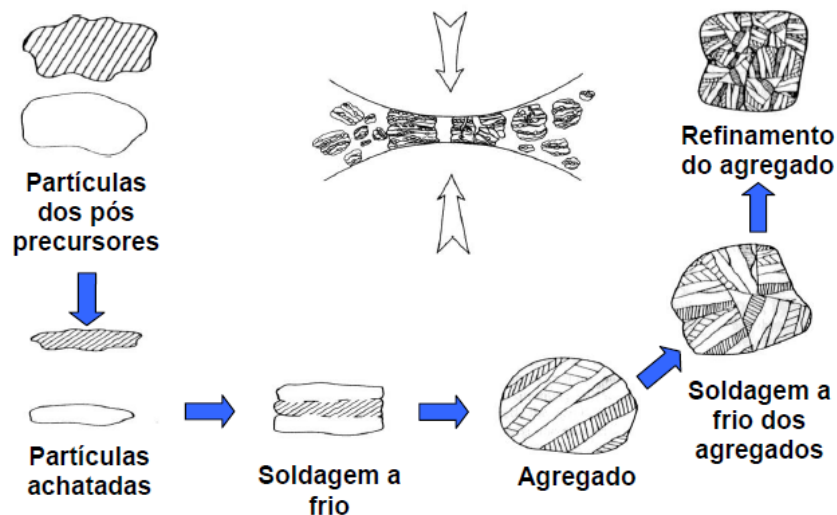
O processo de MAE inicia-se com a mistura, em proporções adequadas, dos pós de partida. Esta mistura é levada ao recipiente de moagem, sendo adicionadas as esferas (ou meios) de moagem, respeitando-se a correta relação de proporção entre a massa da amostra e das esferas. O recipiente de moagem é então fechado e acoplado ao moinho, dando-se início ao processo de moagem (PINTO, 2008).

Durante o processo de moagem ocorre o movimento entre as esferas e os pós, resultando em colisões entre as mesmas, os pós e a parede do vaso de moagem. Com o aumento no tempo de moagem, existe a tendência de haver um

aumento do tamanho da partícula; ou seja, ocorre a soldagem a frio das partículas dos pós. De forma simultânea aos mecanismos de soldagem, os mecanismos de endurecimento das partículas por deformação e por solução sólida são acentuados com o aumento do tempo de moagem, aumentando os mecanismos de fratura frágil e/ou falha por fadiga e reduzindo os tamanhos das partículas (ZHANG, 2004).

Assim, o aumento do tempo de moagem leva a um equilíbrio entre os mecanismos de soldagem a frio e de fratura das partículas, resultando no refinamento do tamanho de partículas e da microestrutura dos agregados, além da formação de soluções sólidas, intermetálicos e fases amorfas (FALCÃO, 2011).

Figura 8 – Estágios durante o processo de moagem de alta energia.



Fonte: BENJAMIN; VOLIN (1974).

No processo de moagem de alta energia, pode-se processar misturas de pós com componentes: dúctil-dúctil, dúctil-frágil e frágil-frágil. Em todos eles, os estágios de moagem ocorrem de forma semelhante diferindo apenas em sua intensidade, já que, em sistemas com materiais dúcteis, o aumento do tamanho e partículas é mais acentuado do que no sistema frágil-frágil, em que os mecanismos de fratura tornam-se dominante (PINTO, 2008). Em sistemas do tipo dúctil-dúctil, observa-se a tendência das partículas à soldagem a frio, bem como a aderência das mesmas nas superfícies das esferas e do recipiente de moagem (FALCÃO, 2011). Este fato se

deve aos fortes e frequentes impactos realizados pelas esferas durante o processo de moagem, e pode contribuir para minimizar a contaminação proveniente do material das esferas e do vaso.

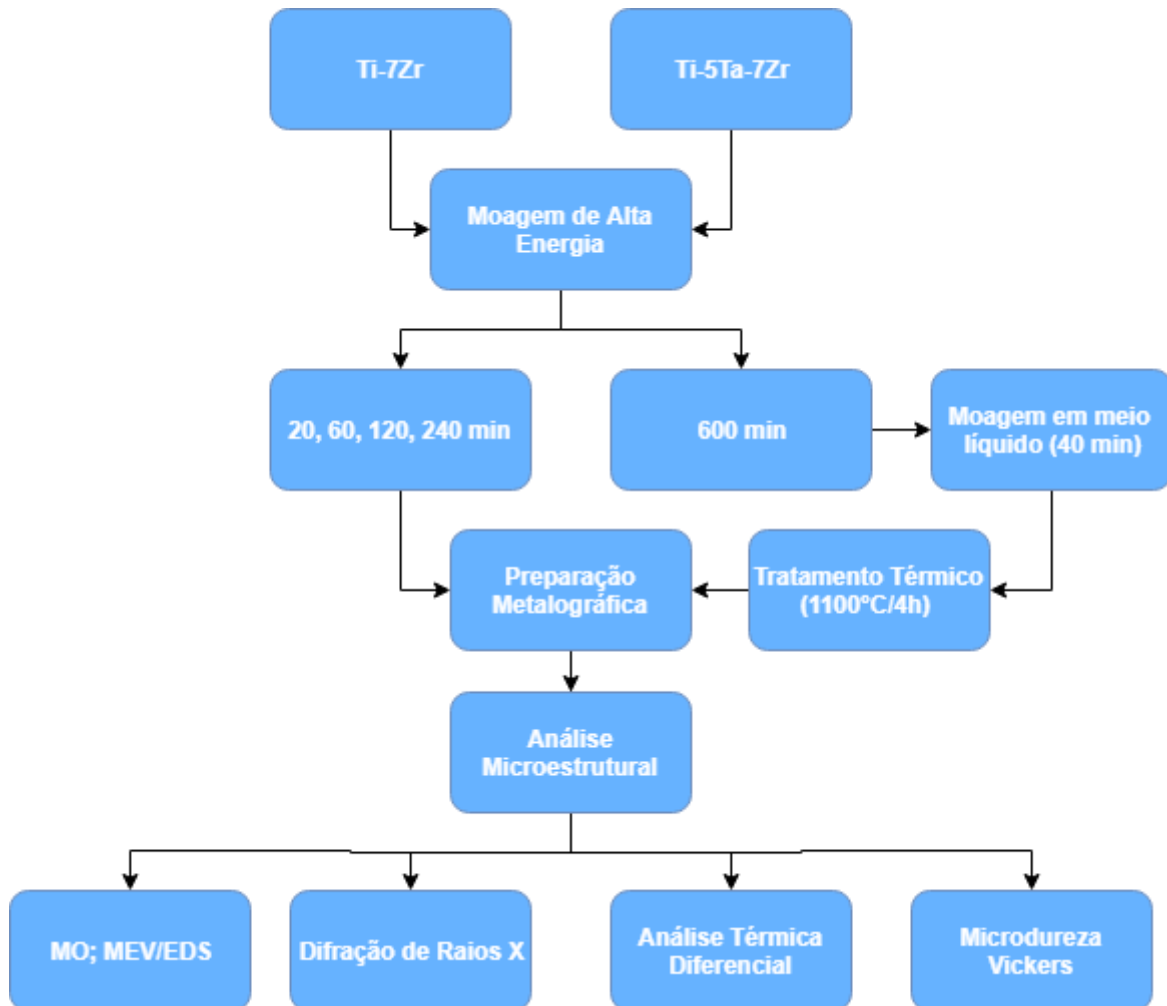
Estudos têm indicado que as propriedades mecânicas do titânio (previamente produzido por técnicas convencionais de fusão) podem ser alteradas, de forma significativa, mediante processo que envolve deformação plástica severa do material, o qual é denominado ECAP (*Equal Channel Angular Pressing*) e combina etapas de extrusão e dobramento (VALIEV; ZHU, 2005). Nestes estudos, os valores de ductilidade foram mantidos próximos aos iniciais, enquanto que os valores do limite de resistência à tração foram até três vezes superiores àqueles obtidos quando o material foi submetido a tratamentos térmicos e processamentos termomecânicos convencionais (VALIEV; ZHU, 2005). Estes resultados foram explicados com base na presença de estruturas homogêneas de grãos finos coexistindo com nanoestruturas localizadas nas proximidades dos contornos de grão do titânio deformado. Todavia, estes resultados têm sugerido que materiais nanoestruturados podem apresentar propriedades mecânicas diferenciadas.

Estudos anteriores envolvendo a moagem de alta energia de misturas de pós de Ti-Nb indicaram que a homogeneização química e microestrutural foi atingida com o aumento do tempo de moagem (MARTINS et al., 2006; RAMOS et al., 2005). Deve-se destacar, no entanto, o limitado número de informações encontradas na literatura a respeito do processamento de misturas de pós Ti-X (X = Ta, Zr) por moagem de alta energia.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

O presente estudo foi elaborado tendo como principal objetivo a produção e caracterização de ligas de Ti-7Zr e Ti-5Ta-7Zr (%-peso) produzidas por moagem de alta energia e subsequente tratamento térmico, conforme está ilustrado na Figura 9.

Figura 9 – Fluxograma dos ensaios/análises desenvolvidos no presente estudo.



Fonte: Próprio autor.

5.1 MOAGEM DE ALTA ENERGIA E TRATAMENTO TÉRMICO

O experimento de moagem de alta energia das misturas de pós de Ti-7Zr e Ti-5Ta-7Zr (%-peso) foi realizado a seco, a partir dos pós elementares de Ti, Zr e Ta, em um moinho de bolas planetário Fritsch P-5 (Figura 10) sob atmosfera de argônio,

usando vasos (225 mL) e esferas (12 mm de diâmetro) de aço inoxidável, velocidade de 200 rpm e uma relação de massas esferas-pós de 10:1. Os pós moídos foram manipulados em atmosfera inerte (Ar) no interior de uma cabina *glove box*, a fim de minimizar a contaminação atmosférica e possíveis riscos de ignição espontânea. Os tempos de moagem foram variados em 20, 60, 120, 240 e 600 minutos. Para aumentar a recuperação de pós no interior do vaso após 600 minutos de moagem a seco, foi realizada uma etapa adicional de 40 minutos de moagem em meio líquido (álcool isopropílico), sendo essa amostra descrita nesse trabalho como moída por 640 minutos. Estas etapas foram realizadas anteriormente ao início do desenvolvimento deste trabalho, em equipamento disponível na UNIVAP.

Figura 10 – Moinho de Bolas Planetário Fritsch P-5.



Fonte: FRITSCH¹ – Catálogo virtual.

Para a obtenção de pastilhas com 10 mm de diâmetro, os pós de Ti-7Zr e de Ti-5Ta-7Zr moídos por 600 minutos e submetidos a moagem em meio líquido por 40 minutos, foram preparados por prensagem axial (~120MPa) seguido de tratamento térmico (1100°C por 4 h), sob atmosfera de argônio. Esta etapa foi realizada em equipamento disponível no DEMAR-EEL-USP.

¹ Disponível em http://www.fritsch.de/uploads/media/e_Ball_Mills.pdf; Acesso em jan. 2018.

5.2 PREPARAÇÃO METALGRÁFICA

A preparação metalográfica das partículas de pós e das amostras sinterizadas de Ti-7Zr e Ti-5Ta-7Zr foi conduzida de acordo com a norma ASTM E3. As amostras foram embutidas a quente, em baquelite, seguido de lixamento utilizando as lixas de SiC com grana de 220, 320, 400, 600 e 1200 mesh. Na sequência, as amostras previamente lixadas foram então polidas com o auxílio de soluções de alumina (1 μm e 0,5 μm), até a completa eliminação de riscos. Para a revelação da microestrutura, foi utilizada uma solução aquosa contendo 10% em volume de ácidos, sendo estes HF e HNO₃ na proporção de 36 mL de H₂O para 1 mL de HF e 3 mL de HNO₃. As amostras ficaram imersas por até 5 segundos nesta solução.

5.3 MICROSCOPIA ÓPTICA E MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Após o ataque químico, as amostras foram analisadas por microscopia óptica (MO), utilizando-se o microscópio óptico da marca Zeiss modelo Axio Scope A1, mostrado na Figura 11, o qual tem uma câmera digital acoplada. Esta etapa foi realizada no ICT-UNIFAL – Poços de Caldas.

Figura 11 – Microscópio óptico Axio Scope A1.



Fonte: Próprio autor.

As amostras embutidas das ligas de Ti-7Zr e Ti-5Ta-7Zr foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em equipamento marca Hitachi modelo TM3000, instalado no DEMAR/EEL/USP. As imagens em MEV foram obtidas nos modos elétrons secundários e elétrons retroespalhados, de acordo com a necessidade de informações: morfológicas ou identificação de fases. A preparação das amostras para análise nesta etapa envolveu procedimento semelhante ao da análise realizada por microscopia óptica. Os teores dos elementos presentes nas fases nos pós de Ti-7Zr e Ti-5Ta-7Zr moídos e tratados termicamente foram determinados por espectrometria por dispersão de energia (EDS), em termos de Ti, Zr, Ta e Fe. Pelo menos três medidas foram realizadas por fase.

5.4 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

A técnica de difratometria de raios X (DRX) foi realizada com o objetivo de identificar as fases presentes nas misturas de pós de Ti-7Zr e Ti-5Ta-7Zr, assim como nas amostras dessas ligas após sinterização. Esta etapa foi realizada em um equipamento instalado no DEMAR-EEL-USP, de marca Panalytical e modelo Empyrean, no qual os seguintes parâmetros foram empregados: radiação Cu-K α , tensão de 40kV, corrente de 30 mA, 0,02° passo angular, faixa de varredura (2 θ) de 20° a 80° e tempo de contagem por passo de 25s/ponto.

Os picos presentes nas referidas amostras foram indexados com o auxílio das fichas existentes no JCPDS e dos programas de computador Powdercell e Origin. Para identificar o efeito do tempo de moagem e da adição de zircônio e de tântalo na estrutura cristalina do titânio, os valores da largura máxima à meia altura (FWHM – *Full Width at Half Maximum*) do pico principal do Ti- α , assim como os parâmetros de rede e o volume da célula unitária do Ti- α foram também avaliados.

5.5 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi realizada para observar as temperaturas de transformações de fase nas misturas de pós Ti-7Zr e Ti-5Ta7Zr

moídas pelos períodos de 20, 60, 120, 240 e 640 minutos. O ensaio foi realizado em um analisador térmico simultâneo NETZSCH STA 449F3, disponível no Laboratório LabMat na UNIFAL-MG – Campus Poços de Caldas. As análises foram realizadas em cadinho de alumina, sob atmosfera de argônio, com taxa de aquecimento de 10°C/minuto numa faixa de temperatura de 30°C a 1000°C, sendo o resfriamento mantido pela inércia do forno.

5.6 MICRODUREZA VICKERS

Informações sobre o efeito do tempo de moagem e da composição no endurecimento (ou amolecimento) dos pós-moídos e das amostras sinterizadas de Ti-7Zr e Ti-5Ta-7Zr foram obtidas a partir de medidas de microdureza Vickers. Os ensaios foram realizados de acordo com a norma NBR-6507, em um microdurômetro Insize modelo ISH- TDV2000 disponível no IFSP (São João da Boa Vista – SP).

O ensaio de microdureza foi realizado nas amostras de Ti-7Zr e Ti-5Ta-7Zr moídas pelos períodos de 20, 60, 120 e 240 minutos, sendo tomadas 3 medidas em cada amostra. Para as amostras moídas por 640 minutos e posteriormente sinterizadas, foram tomadas 7 medidas em cada amostra. Os parâmetros utilizados foram cargas de 100 gf, com período de aplicação de 15 segundos, sendo as medidas disponibilizadas pelo próprio microdurômetro, calculadas em HV (microdureza Vickers).

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

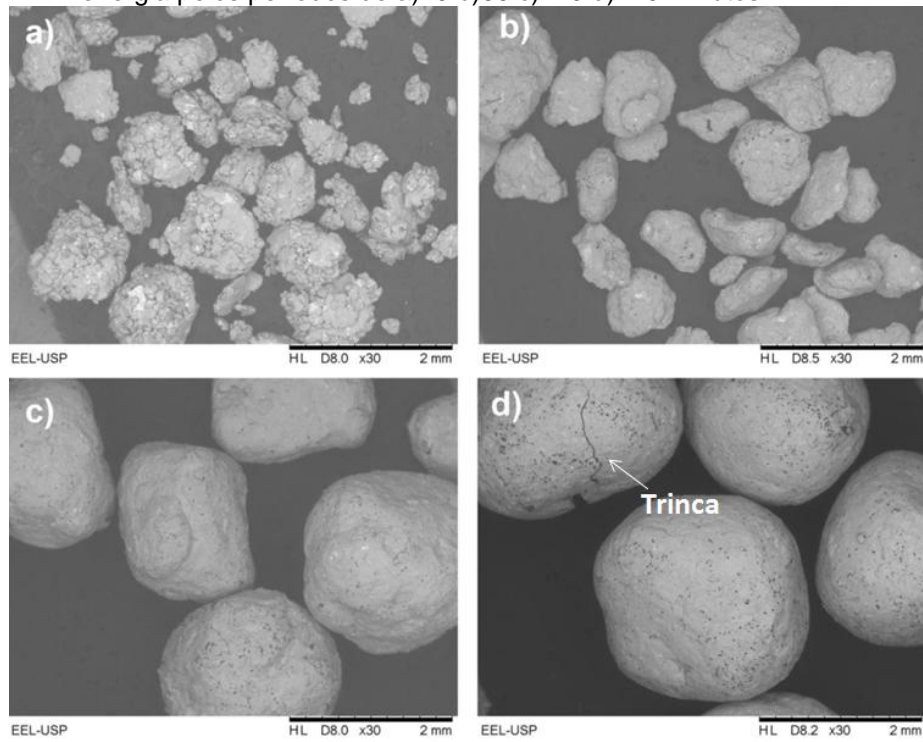
Os resultados obtidos e suas correspondentes discussões a partir dos ensaios realizados estão apresentados em função da técnica de caracterização utilizada.

6.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As Figuras 12 e 13 mostram as micrografias obtidas por MEV das partículas de pós Ti-7Zr e Ti-5Ta-7Zr processados em diferentes tempos de moagem. Inicialmente, os pós de titânio apresentavam morfologia esférica, enquanto que o tântalo e o zircônio apresentavam morfologias irregulares. Em ambas as misturas de pós moídas por 20 minutos, pode ser notada a presença de partículas arredondadas e achatadas, além de partículas menores que ficaram agregadas nas superfícies das partículas maiores, ricas em titânio. Ao contrário do que se esperava, as misturas de pós de Ti-7Zr apresentaram menores tamanhos de agregados do que as misturas de pós de Ti-5Ta-7Zr, tendo em vista que o tântalo é o mais dúctil dos metais. No entanto, a maior distorção e entropia geradas na estrutura cristalina do Ti- α pela dissolução parcial de átomos de tântalo, pode ter contribuído para acentuar os mecanismos de fratura das partículas nos estágios iniciais de moagem.

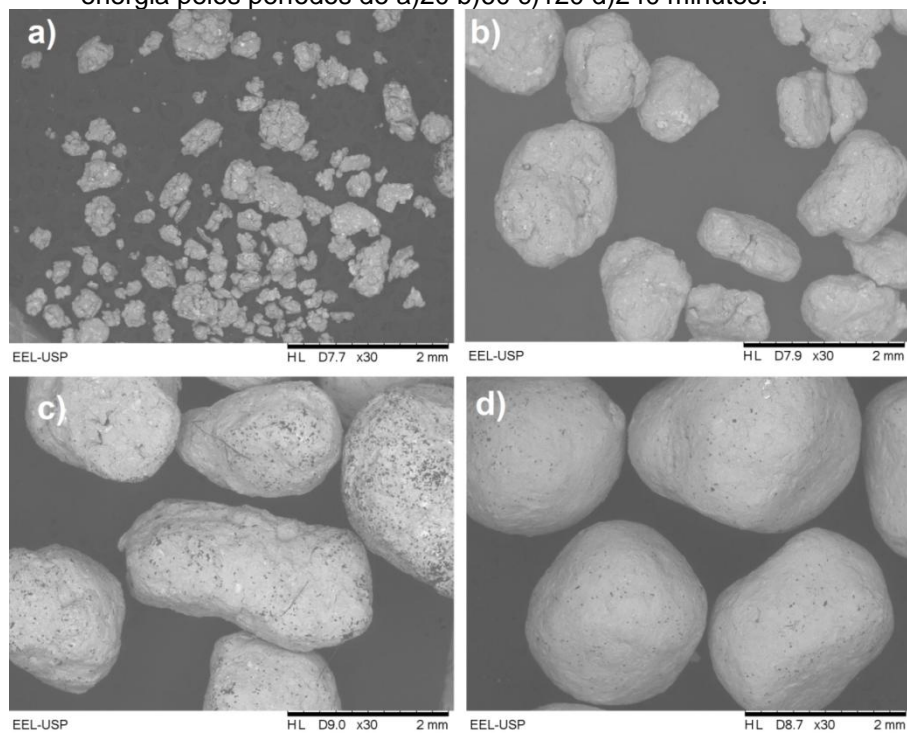
Com o aumento do tempo de moagem, pode ser notada a presença de trincas na superfície de algumas partículas, sugerindo que os mecanismos de endurecimento de metais estão acontecendo. No entanto, as partículas ficaram arredondadas e os tamanhos das partículas das misturas de pós de Ti-7Zr e Ti-5Ta-7Zr foram aumentados com o prolongamento do tempo de moagem até 640 minutos, indicando que os mecanismos de soldagem a frio foram mais acentuados do que os mecanismos de fratura. Todavia, a distribuição dos tamanhos das partículas tornou-se mais uniforme com o aumento do tempo de moagem.

Figura 12 – Imagem de MEV dos pós do sistema Ti-7Zr obtidos por moagem de alta energia pelos períodos de a)20 b)60 c)120 d)240 minutos.



Fonte: Próprio autor.

Figura 13 - Imagem de MEV dos pós do sistema Ti-5Ta-7Zr obtidos por moagem de alta energia pelos períodos de a)20 b)60 c)120 d)240 minutos.



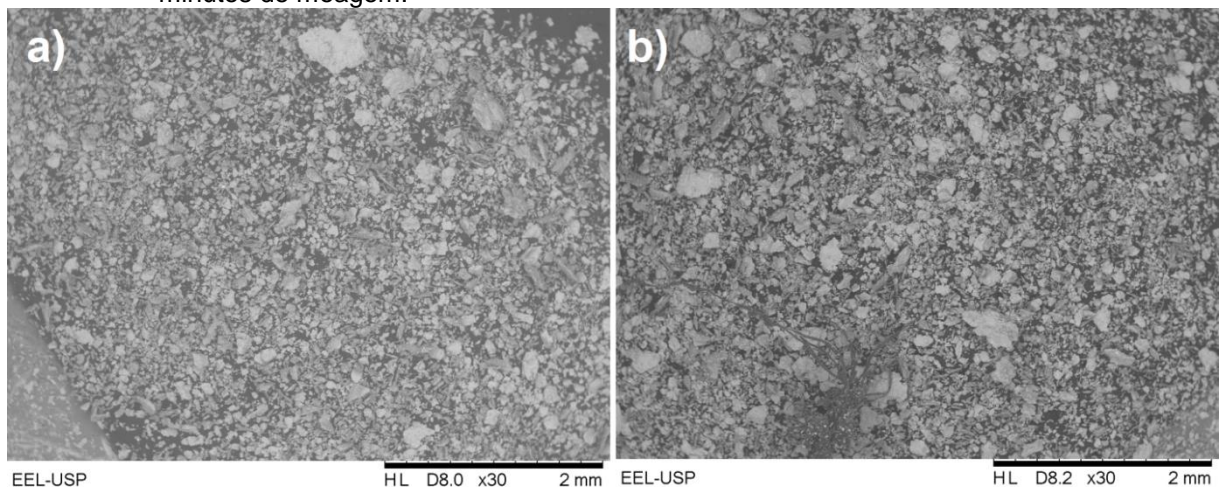
Fonte: Próprio autor.

As imagens de MEV dos pós de Ti-7Zr e Ti-5Ta-7Zr recuperados após moagem em meio líquido estão mostrados na Figura 14.

Nas misturas de pós estudadas, ocorreu a predominância dos mecanismos de soldagem a frio no processo de moagem de alta energia. Desta forma, após a moagem pelo período de 600 minutos foi notada a tendência excessiva de aglomeração das partículas nas paredes internas do vaso de moagem, bem como dos corpos moedores utilizados. O período adicional de 40 minutos de moagem em meio líquido utilizando álcool isopropílico foi necessário para aumentar a recuperação destas amostras.

A morfologia observada pode ser justificada pelo fato de que com a soldagem e aderência do material, as partículas foram submetidas a sucessivas compactações e, conseqüentemente, diferentes intensidades de impacto durante o período de moagem. Desta forma, as amostras recuperadas apresentaram morfologia heterogênea, bem como a presença de partículas finas e com formato irregular.

Figura 14 - Imagem de MEV dos pós de a)Ti-7Zr e b)Ti-5Ta-7Zr (%-at), recuperados após 640 minutos de moagem.

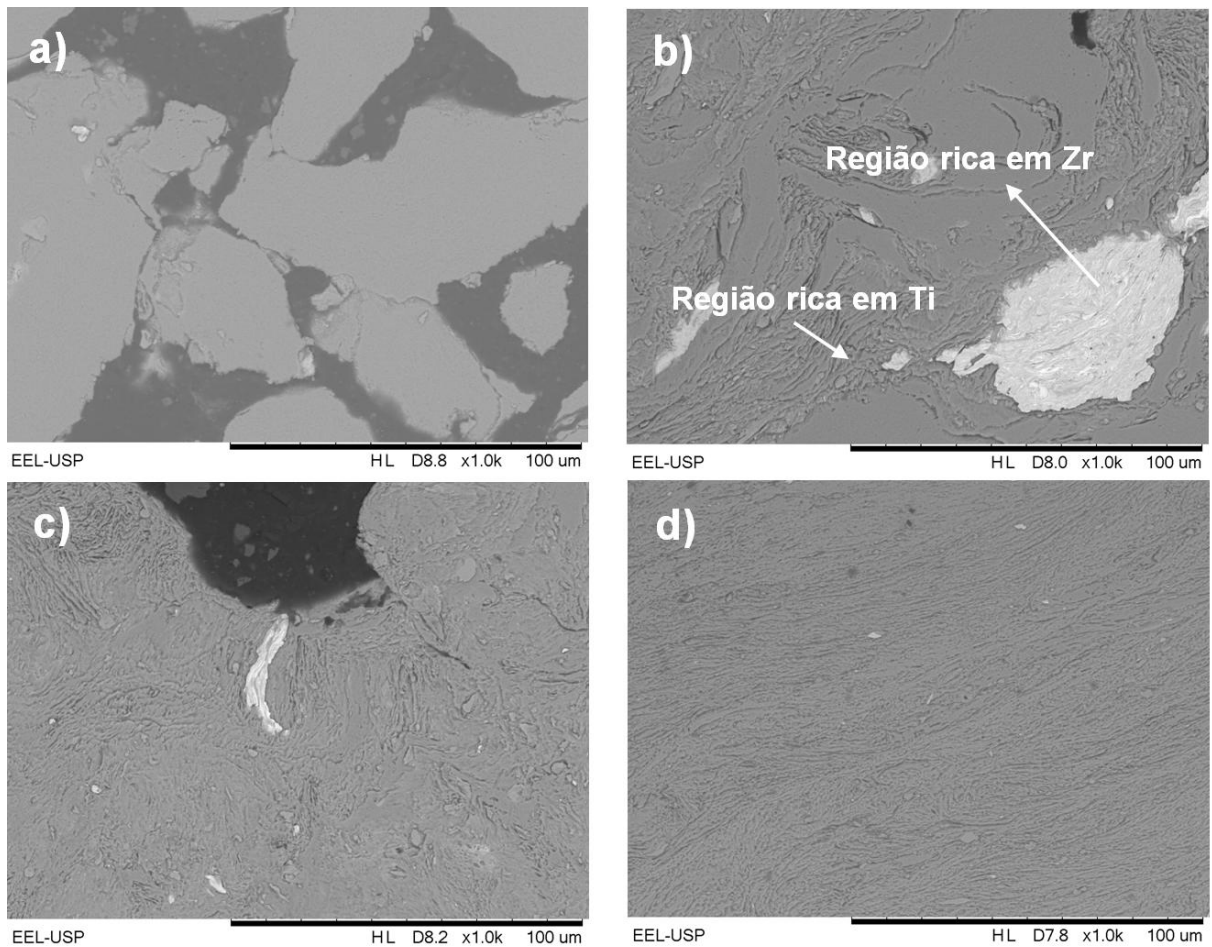


Fonte: Próprio autor.

As Figuras 15 e 16 mostram as microestruturas das partículas das misturas de pós de Ti-7Zr e Ti-5Ta-7Zr, as quais indicaram a presença de regiões mais claras que são ricas em zircônio e zircônio/tântalo, respectivamente. Inicialmente, as partículas de zircônio e de tântalo ficaram localizadas preferencialmente próximas da superfície das partículas de titânio, a partir de seu aprisionamento durante colisões.

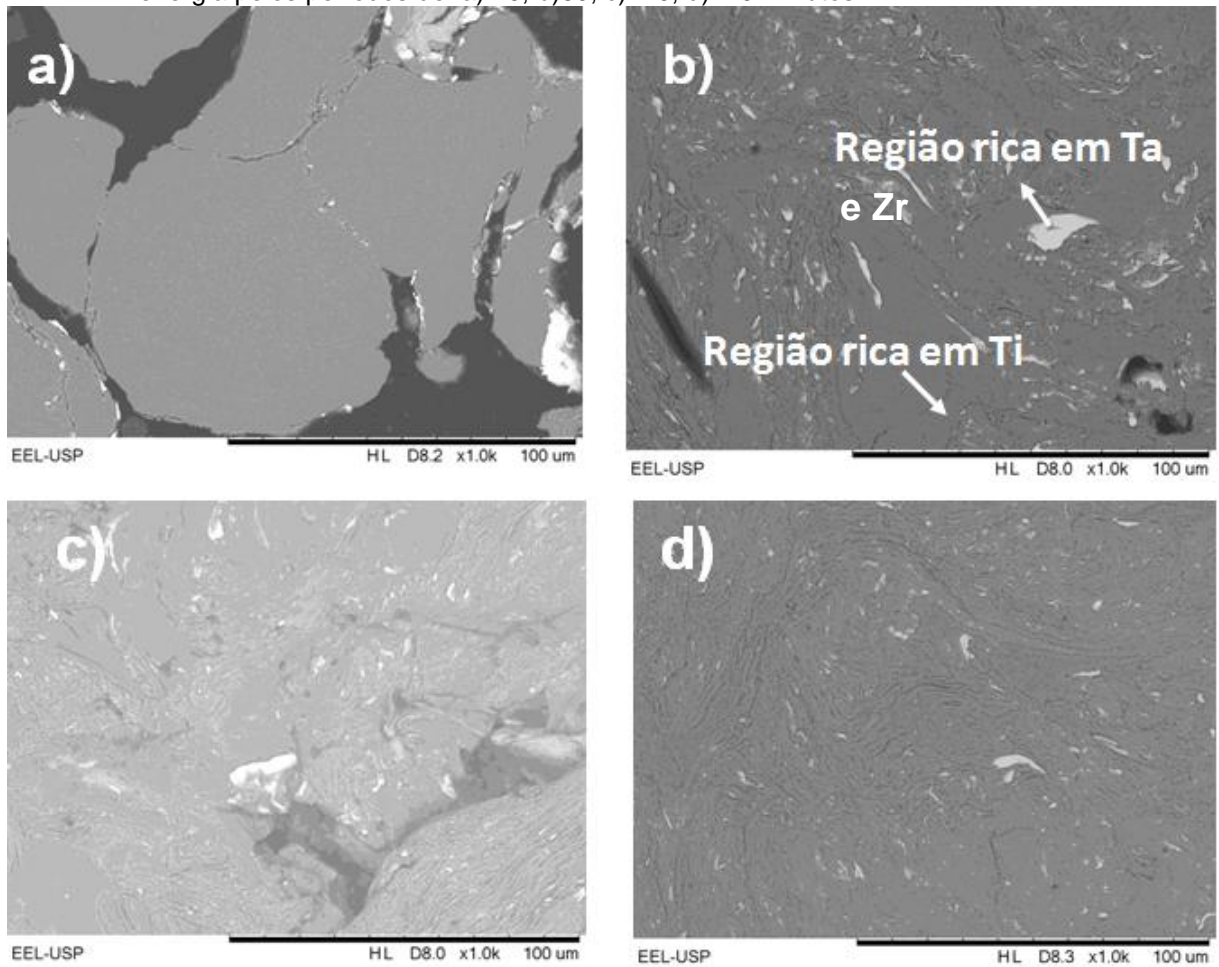
Pode ser notado que tais regiões foram reduzidas e uniformemente distribuídas com o aumento do tempo de moagem, indicando que a dissolução atômica de Zr e Ta pode ter ocorrido parcialmente no Ti- α . Independente da composição química, as partículas de pós indicaram também a presença de estruturas deformadas similares de um material processado por forjamento rotativo.

Figura 15 – Imagem de MEV da microestrutura dos pós de Ti-7Zr obtidos por moagem de alta energia pelos períodos de: a) 20, b)60, c)120, d)240 minutos.



Fonte: Próprio autor.

Figura 16 - Imagem de MEV da microestrutura dos pós de Ti-5Ta-7Zr obtidos por moagem de alta energia pelos períodos de: a) 20, b)60, c)120, d)240 minutos.



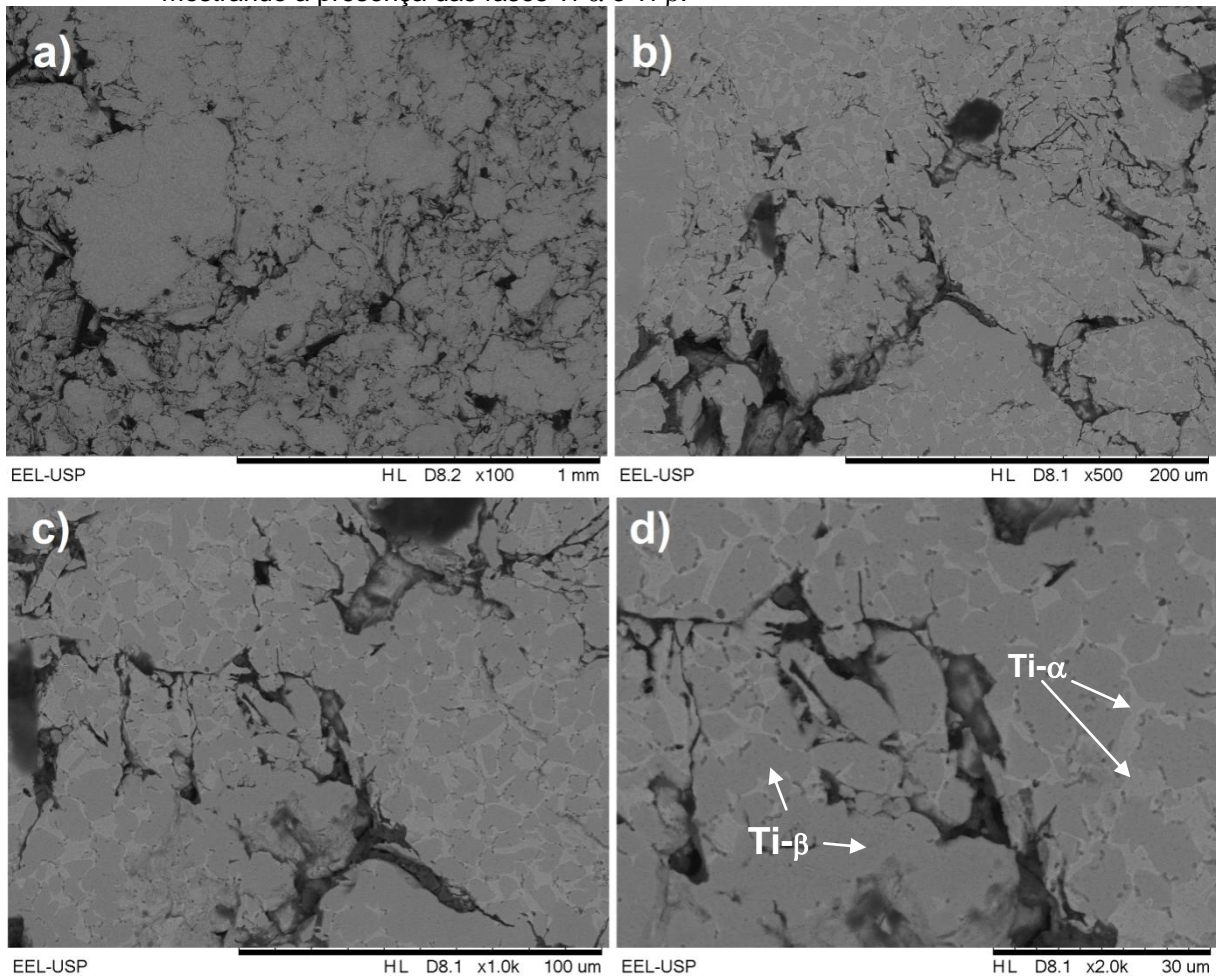
Fonte: Próprio autor.

As Figuras 17 e 18 mostram as micrografias das ligas Ti-7Zr e Ti-5Ta-7Zr moídas pelo período de 640 minutos e submetidas à sinterização a 1100°C por 4h, e as Tabelas 4 e 5 apresentam os teores das fases formadas nas microestruturas destas ligas. Foi observada, em ambas as composições, a presença de ferro. Pode-se afirmar que este elemento foi incorporado ao material analisado na forma de contaminante, sendo liberado devido ao desgaste sofrido pelas esferas e paredes internas do moinho durante o processo de moagem.

No caso da liga ternária, como esperado, a fase de Ti- β apresentou maiores teores de tântalo, tendo em vista que tal elemento é estabilizador dessa fase. Uma medida global da região avaliada indicou teores de Ti, Ta e Zr próximos de 88,6; 6,2 e 5,2 %-peso, respectivamente, os quais estão próximos da composição nominal da

liga. Nesta liga, os teores de ferro ficaram inferiores a 0,5 e 6%-peso nas regiões claras (Ti- α) e escuras (Ti- β), respectivamente. No caso da liga Ti-7Zr, os resultados de EDS indicaram que o ferro incorporado durante a moagem pode ter contribuído para estabilizar a fase de Ti- β . De forma similar, os teores de ferro na região clara foram inferiores a 3%-peso, enquanto que na região escura foram inferiores a 1%-peso.

Figura 17 – Imagens de MEV da microestrutura da liga Ti-7Zr após sinterização a 1100°C por 4 h, mostrando a presença das fases Ti- α e Ti- β .



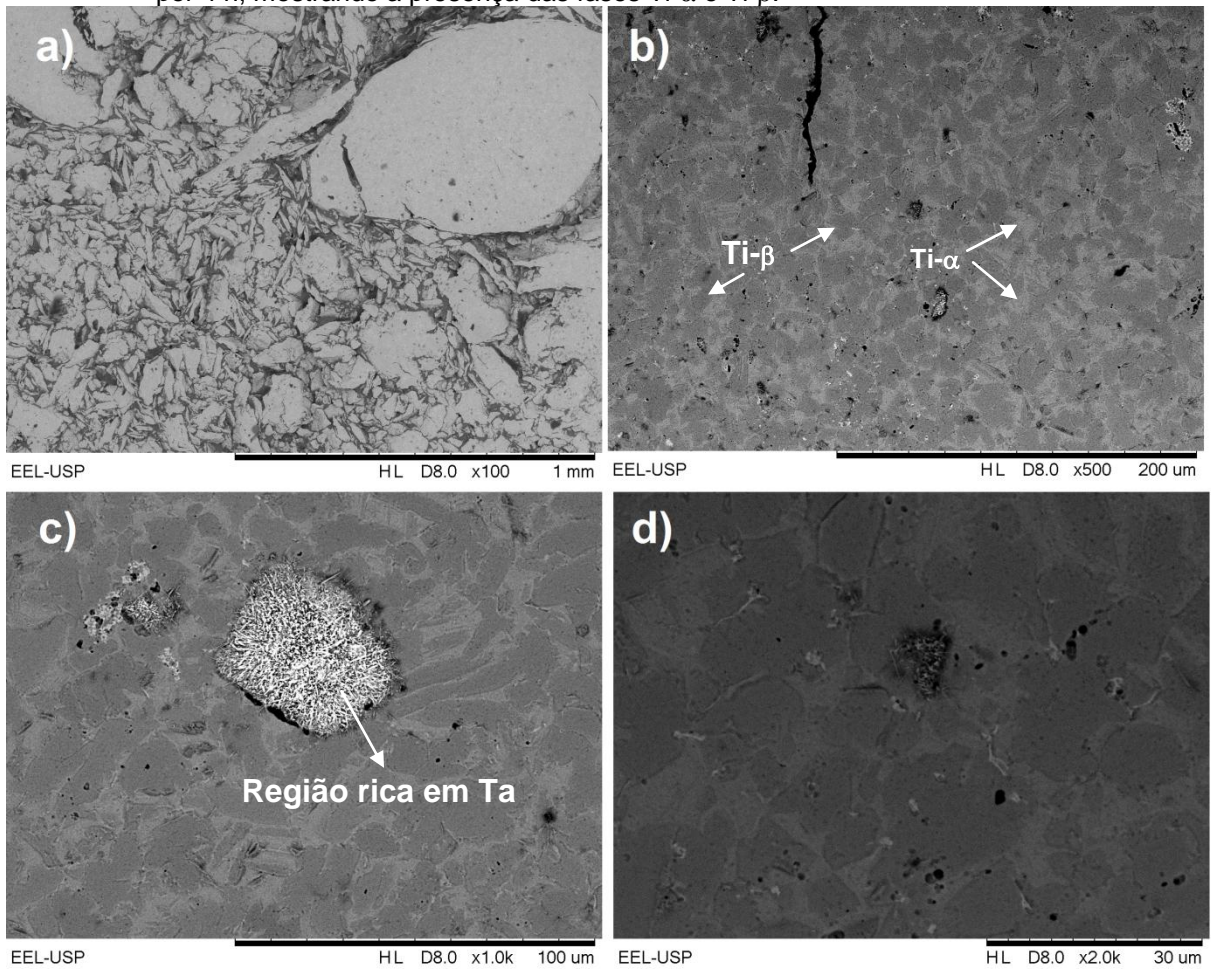
Fonte: Próprio autor.

Tabela 4 – Teores de Ti, Zr e Fe medidos por EDS (%-em peso) das fases formadas na liga Ti-7Zr produzida após sinterização à 1100°C por 4 h.

Fase / Elemento	Ti	Fe	Zr
Ti- α	92,2 – 94,2	0,8 – 1,0	4,7 – 7,0
Ti- β	90,9 – 93,7	1,0 – 2,8	5,3 – 6,3

Fonte: Próprio autor.

Figura 18 - Imagens de MEV da microestrutura da liga Ti-5Ta-7Zr após sinterização à 1100°C por 4 h, mostrando a presença das fases Ti- α e Ti- β .



Fonte: Próprio autor.

Tabela 5 - Teores de Ti, Ta e Zr medidos por EDS (%-em peso) das fases formadas na liga Ti-5Ta-7Zr produzida após sinterização à 1100°C por 4 h.

Fase / Elemento	Ti	Fe	Ta	Zr
Ti- α	90,1 – 91,6	0,2 – 0,4	3,8 – 5,3	4,6 – 5,6
Ti- β	85,5 – 86,8	4,2 – 5,9	7,6 – 8,9	5,0 – 6,3

Fonte: Próprio autor.

6.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

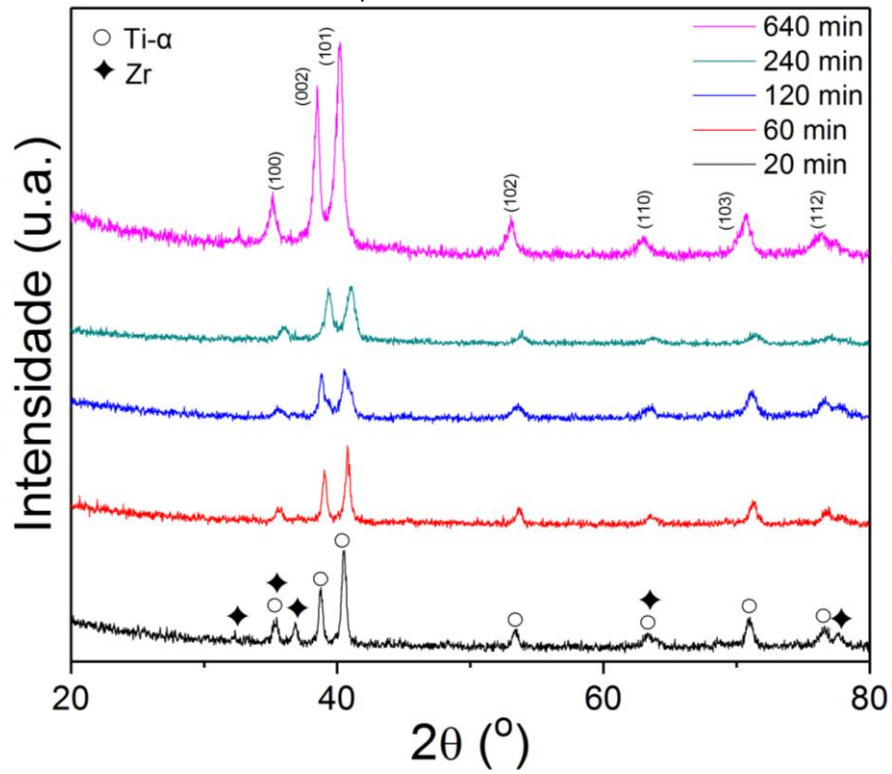
Os difratogramas de raios X (DRX) das misturas de pós de Ti-7Zr e Ti-5Ta-7Zr (%-peso) estão mostrados nas Figuras 19 e 20, respectivamente. Picos de Ti- α e Zr estão presentes em pós Ti-7Zr moídos por 20 minutos. De forma análoga, picos de Ti- α , Ta e Zr foram também identificados no difratograma da liga Ti-5Ta-7Zr moída por 20 minutos. Após 120 minutos de moagem, a intensidade dos picos ficou reduzida, e os picos de Zr e Ta não foram indexados, sugerindo que os átomos destes elementos ficaram dissolvidos na estrutura cristalina do Ti- α formando soluções sólidas substitucionais.

Pode-se observar que nos difratogramas referentes às amostras moídas pelo período de 640 minutos, os picos de Ti- α apresentam maior intensidade e estreitamento. Deve-se lembrar que estas amostras, originalmente moídas por 600 minutos, foram submetidas a uma etapa adicional de moagem em meio isopropílico pelo período de 40 minutos, com a finalidade de aumentar sua recuperação no interior do vaso de moagem. Desta forma, durante o processamento, este material foi submetido a diferentes intensidades de compactação e impacto, apresentando-se, portanto, heterogêneo e justificando o comportamento observado.

A fase Ti- α (hexagonal compacta) apresenta suas duas principais reflexões próximas de um ângulo de difração (2θ) 40° , as quais estão relacionadas com os planos cristalográficos (101) e (002). A fase Ti- β (CCC – Cúbica de Corpo Centrado) apresenta seu pico mais intenso relacionado com o plano cristalográfico (110), o qual é coincidente com o plano (002) do Ti- α .

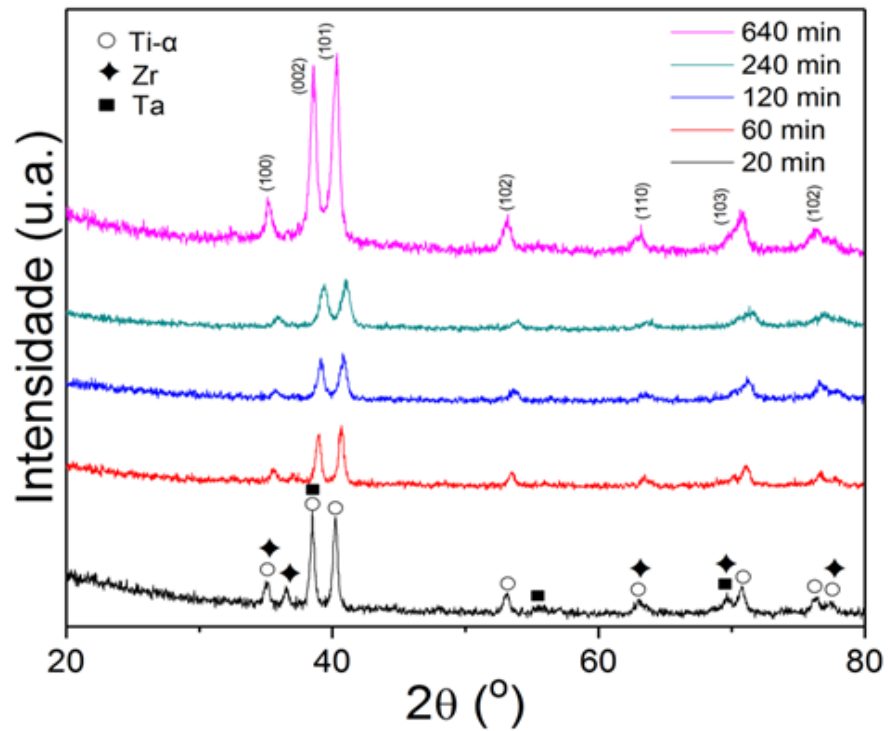
Nesse estudo, notou-se que a relação de intensidade entre os picos do Ti- α , (101) e (002), foi modificada com o aumento do tempo de moagem, indicando que a fase Ti- β foi estabilizada durante a moagem de misturas de pós de Ti-7Zr e Ti-5Ta-7Zr. Apesar da característica de neutralidade do zircônio, os resultados têm indicado que a fase de Ti- β pode ser estabilizada por deformação plástica.

Figura 19 - Difratogramas de raios X da mistura de pós de Ti-7Zr moída em diferentes tempos: 20, 60, 120, 240 e 640 min.



Fonte: Próprio autor.

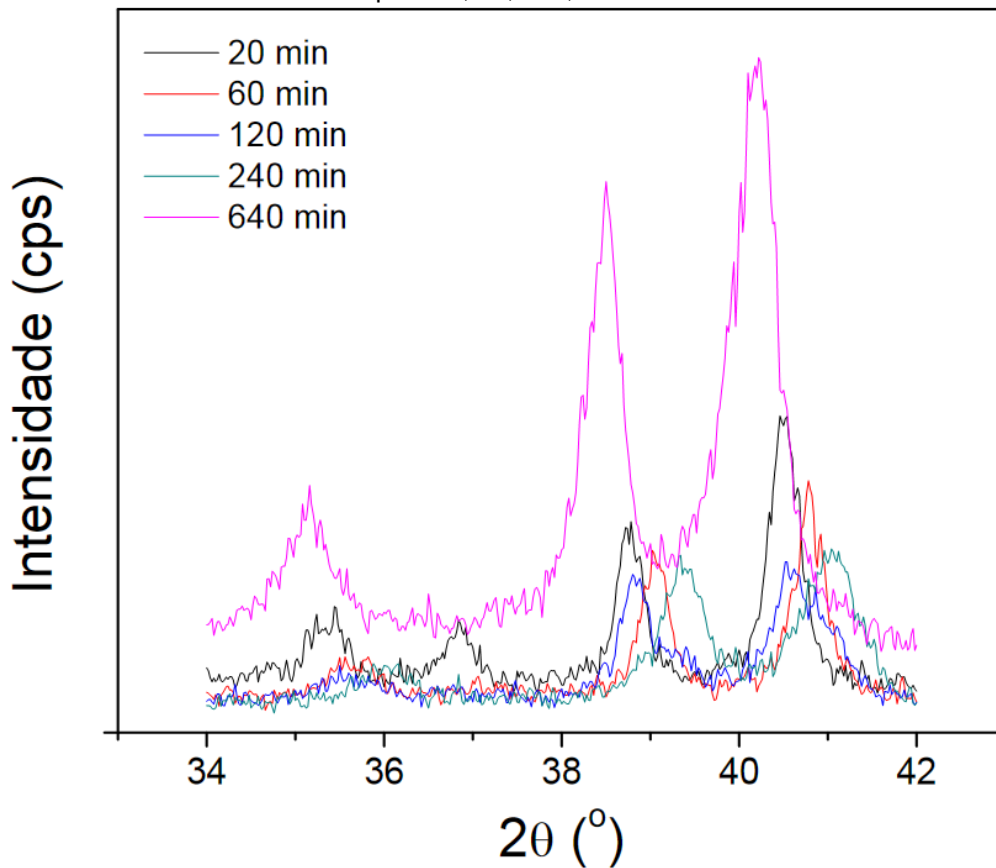
Figura 20 – Difratogramas de raios X da mistura de pós de Ti-5Ta-7Zr moída em diferentes tempos: 20, 60, 120, 240 e 640 min.



Fonte: Próprio autor.

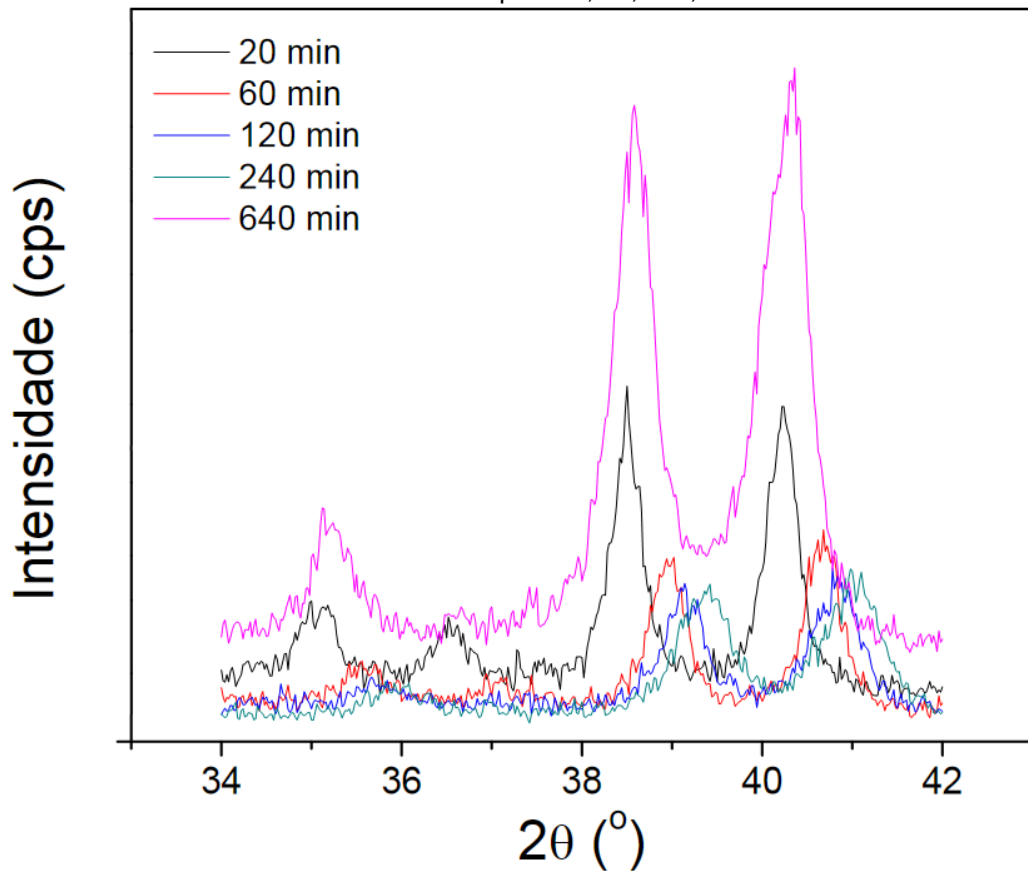
Os detalhes dos picos principais da mistura de pós de Ti-7Zr e Ti-5Ta-7Zr estão mostrados nas Figuras 21 e 22, respectivamente. Pode ser notado que a intensidade dos picos foi reduzida com aumento do tempo de moagem até 240 minutos, e aumentada após moagem por 640 minutos. Estes fatos podem ser explicados pela ocorrência de mecanismos de deformação plástica severa e a formação subsequente e parcial da fase de Ti- β , respectivamente.

Figura 21 – Detalhes dos picos principais do titânio na mistura de pós de Ti-7Zr moída em diferentes tempos: 20, 60, 120, 240 e 640 min.



Fonte: Próprio autor.

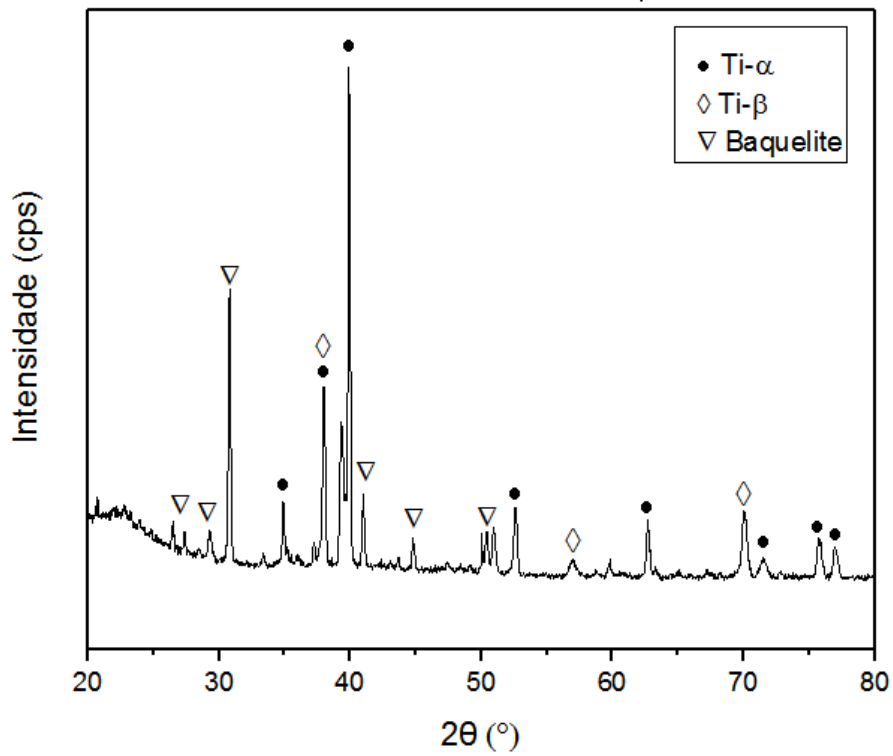
Figura 22 – Detalhes dos picos principais do titânio na mistura de pós de Ti-5Ta-7Zr moída em diferentes tempos: 20, 60, 120, 240 e 640 min.



Fonte: Próprio autor.

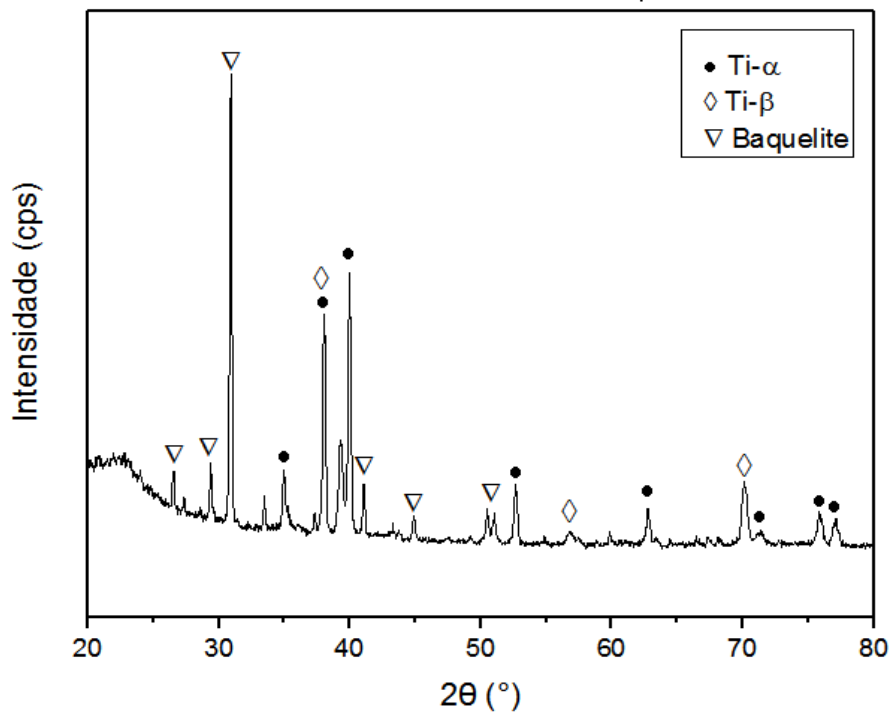
As Figuras 23 e 24 mostram os difratogramas das pastilhas Ti-7Zr e Ti-5Ta-7Zr sinterizadas a 1100°C pelo período de 4 horas. Foram identificados os picos referentes ao Ti- α e Ti- β , o que confirma a estabilização da fase β em ambas as amostras analisadas. Os picos relativos ao Ta e Zr não foram indexados, já que, após a sinterização, apresentam-se dissolvidos nas estruturas do titânio alfa e beta. O aumento na intensidade e o estreitamento dos picos, quando comparado às fases em pós moídos pode ser relacionado à maior cristalinidade, redução de defeitos e à solubilização completa do Zr e Ta na estrutura do titânio, resultantes do processo de sinterização.

Figura 23 – Difratoformas de raios X das pastilhas Ti-7Zr moídas pelo período de 640 minutos e sinterizadas a 1100°C por 4 horas.



Fonte: Próprio autor.

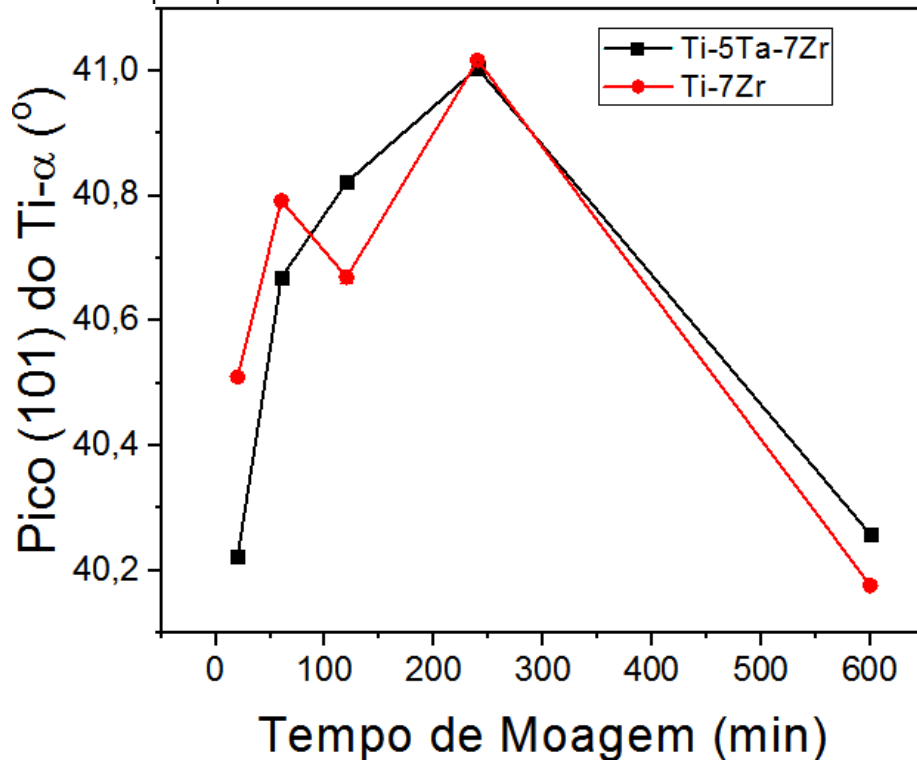
Figura 24 – Difratoformas de raios X das pastilhas Ti-5Ta-7Zr moídas pelo período de 640 minutos e sinterizadas a 1100°C por 4 horas.



Fonte: Próprio autor.

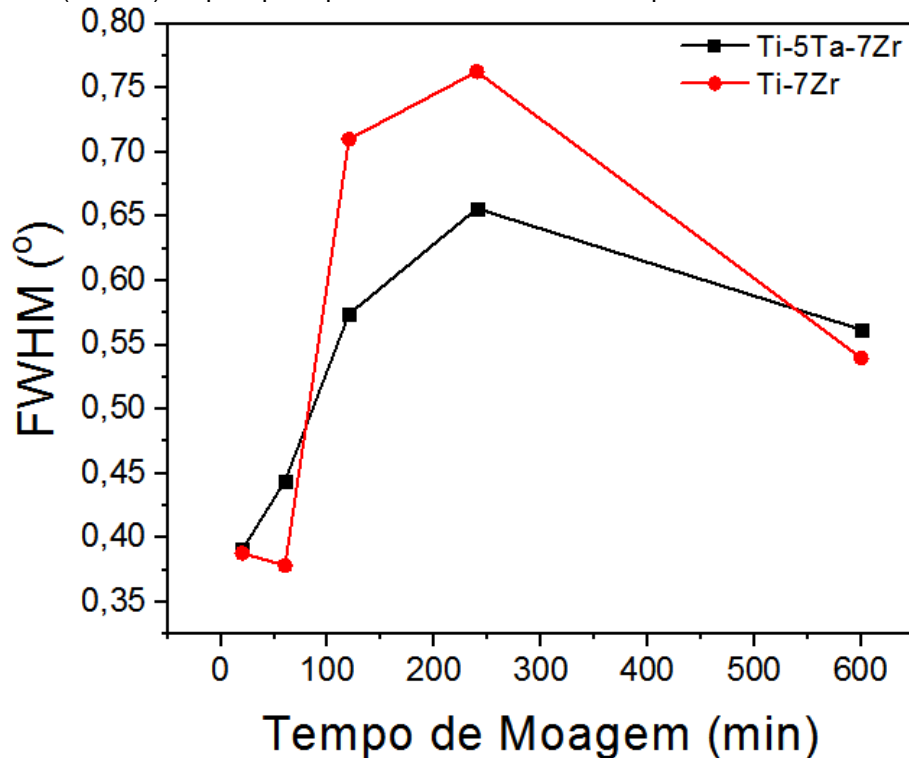
As Figuras 25 e 26 mostram o efeito da composição e do tempo de moagem na posição do pico principal (101) do Ti- α e seus valores da largura máxima à meia altura (FWHM) em misturas de pós de Ti-7Zr e Ti-5Ta-7Zr. Em pós moídos até 240 minutos, notou-se uma tendência de alargamento e de deslocamento do pico principal (101) do Ti- α para maiores ângulos de difração, o que deve estar relacionado com a dissolução elementar e a deformação plástica severa ocorrida durante o processo. No entanto, os resultados sugerem que o aumento da temperatura contribuiu para a ocorrência de mecanismos de difusão atômica e a aniquilação de defeitos cristalinos, gerando o deslocamento do ângulo de difração para menores ângulos de difração e a redução dos valores de FWHM. Todavia, o tântalo apresenta ductilidade superior do que o titânio e o zircônio, o que contribui para aumentar os mecanismos de soldagem a frio, em detrimento da ocorrência de mecanismos de fratura.

Figura 25 – Efeito da composição e do tempo de moagem na posição do pico principal do Ti- α .



Fonte: Próprio autor.

Figura 26 – Efeito da composição e do tempo de moagem na largura máxima à meia altura (FWHM) do pico principal do Ti- α em misturas de pós de Ti-7Zr e Ti-5Ta-7Zr.



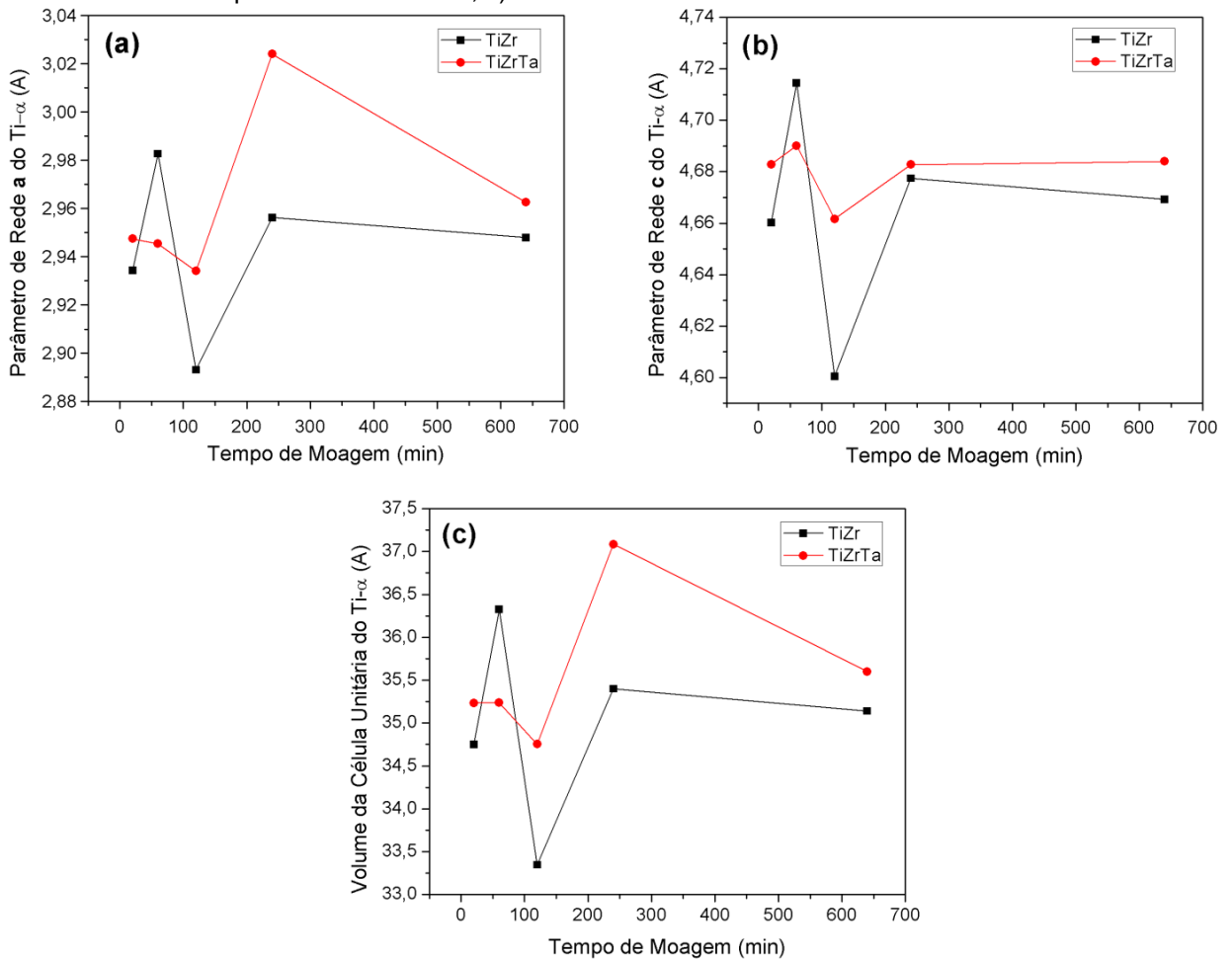
Fonte: Próprio autor.

A Figura 27 mostra a influência da composição e do tempo de moagem nos parâmetros de rede (**a** e **c**) e no volume da célula unitária do Ti- α , para as misturas de pós de Ti-7Zr e Ti-5Ta-7Zr. O titânio, o zircônio e o tântalo apresentam raios atômicos de 0,1475, 0,1616 e 0,1490 nm, respectivamente.

Exceto para a mistura de pós moída por 60 minutos, foi notado que os parâmetros de rede do Ti- α foram aumentados, de forma mais pronunciada, na mistura de pós de Ti-5Ta-7Zr, o que está relacionado com a dissolução adicional de tântalo na sua estrutura cristalina. Conseqüentemente, o volume da célula unitária do Ti- α foi aumentado em misturas de pós de Ti-5Ta-7Zr. Notou-se ainda que o parâmetro de rede **a** do Ti- α foi reduzido após 640 minutos de moagem da mistura de pós de Ti-5Ta-7Zr e, conseqüentemente, do seu volume de célula. Este fato sugere que o aumento da temperatura pode ter reduzido a quantidade de defeitos cristalinos previamente formados durante a moagem, limitando a dissolução atômica do tântalo na estrutura cristalina do Ti- α . Estudos anteriores visando à preparação

da liga Ti-6Al-7Nb indicaram que tratamentos térmicos abaixo de 1300°C não foram suficientes para promover a dissolução do Al e do Nb (HENRIQUES, 1999), enquanto que temperaturas menores são suficientes para promover a recristalização e a recuperação dinâmicas das fases de Ti- α e Ti- β , respectivamente, em estrutura deformadas (WU, 2017).

Figura 27 – Efeito do tempo de moagem e da composição no: a) parâmetro de rede a; b) parâmetro de rede c; c) volume da célula unitária do Ti- α .



Fonte: Próprio autor.

De acordo com Manuel (2008), o decréscimo nos parâmetros de rede e volume da célula unitária observado para maiores tempos de moagem podem estar diretamente relacionados à redução do tamanho de partículas e/ou refinamento das estruturas presentes no processo. No caso de misturas de pós com componentes dúcteis, apesar dos tamanhos das partículas aumentarem com o aumento do tempo

de moagem, o refinamento das estruturas pode provocar microdeformação na estrutura cristalina do material, reduzindo, conseqüentemente, o tamanho dos cristalitos e os parâmetros relacionados. Pode-se destacar também que o aumento no tempo de moagem promove um aumento da taxa de deformação o que resulta em um maior grau de encruamento das partículas, devido ao aumento do número de discordâncias, resultantes do processo de moagem. Desta forma, as variações da microdeformação da rede cristalina estão relacionadas com mecanismos competitivos de deformação e recuperação/recristalização dinâmica que ocorrem com o aumento do tempo de moagem, o que pode justificar o comportamento apresentado pelas ligas durante a moagem.

Os difratogramas das amostras Ti-7Zr e Ti-5Ta-7Zr foram submetidos a um refinamento para a observação da variação na posição dos picos do titânio, de acordo com o tempo de moagem. Os resultados obtidos estão apresentados nas Tabelas 6 e 7.

Tabela 6 – Posição dos picos (hkl) do titânio para as misturas de pós de Ti-7Zr moídas por diferentes tempos.

Tempo moagem (min)	Picos (hkl)								
	100	002	101	102	110	103	200	112	201
20	35,38	38,77	40,55	53,38	63,38	70,96	*	76,60	77,68
60	35,68	39,03	40,79	53,65	63,57	71,27	*	76,78	77,95
120	35,57	38,89	40,55	53,61	63,54	71,11	*	76,63	77,79
240	35,99	39,35	41,02	53,92	63,73	71,26	*	77,21	*
640	35,14	38,50	40,20	53,07	63,00	70,76	*	76,40	77,48

* Posições não determinadas pelo refinamento devido ao ruído.

Fonte: Próprio autor.

Tabela 7 – Posição dos picos (hkl) do titânio, para as misturas de pós de Ti-5Ta-7Zr moídas por diferentes tempos.

Tempo moagem (min)	Picos (hkl)								
	100	002	101	102	110	103	200	112	201
20	35,10	38,50	40,24	53,10	636,03	70,78	*	76,29	77,44
60	35,55	38,98	40,69	53,46	63,47	71,06	*	76,70	77,80
120	35,68	39,16	40,79	53,62	63,46	71,19	*	76,56	78,02
240	35,99	39,43	41,05	53,96	63,69	71,32	*	77,10	78,26
640	35,20	35,58	40,34	53,18	63,19	70,68	*	76,40	77,40

* Posições não determinadas pelo refinamento devido ao ruído.

Fonte: Próprio autor.

Através da análise das Tabelas 6 e 7, pode-se observar que em ambas as misturas analisadas, os picos 100, 002, 101 e 102 sofrem um deslocamento significativamente maior que os picos 110, 103, 112 e 201. Este fato pode estar relacionado às distorções na rede cristalina do titânio durante o processo de moagem, diminuindo a intensidade dos picos e alargando-os.

Nos difratogramas, o aumento nos parâmetros de rede pode ser definido por uma diminuição nos ângulos de difração para cada pico, ou seja, se a fase está sofrendo um aumento nos parâmetros de rede, observa-se um deslocamento do conjunto de picos para ângulos menores (esquerda). A partir da análise dos resultados, pode-se observar que comparado ao tempo de moagem de 20 minutos, em ambas as misturas de pós os picos sofrem um deslocamento para a direita, ou seja, para ângulos maiores de difração e conseqüentemente menores parâmetros de rede, para tempos de moagem de 60, 120 e 240 minutos. Para as amostras moídas pelo período de 640 minutos, observa-se o oposto, ou seja, ocorre o deslocamento dos picos para ângulos menores.

Este deslocamento inicial para a direita observado nos períodos iniciais de moagem pode estar relacionado ao aumento de temperatura e aos defeitos gerados pelos mecanismos de deformação plástica severa durante o processamento, fazendo com que a dissolução elementar tenha sido dificultada e, somente em maiores períodos de moagem tenha havido uma significativa dissolução do zircônio e tântalo no titânio.

Pode-se concluir que o desaparecimento dos picos relacionados aos elementos Zr e/ou Ta nas amostras moídas a partir de 60 minutos não tenha apresentado efeitos imediatos nos parâmetros de rede analisados, embora o aumento observado nos mesmos para maiores tempos de moagem corrobore com a afirmação de que o zircônio e/ou o tântalo foram efetivamente incorporados ao titânio formando soluções sólidas substitucionais.

6.3 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

As Figuras 28 e 29 mostram as curvas de DSC das misturas pós de Ti-7Zr e Ti-5Ta-7Zr moídas por diferentes tempos de moagem. Nestes gráficos, os picos decorrentes de reações exotérmicas estão direcionados para cima. Independente da composição química e do tempo de moagem, foi notada a presença de um pico exotérmico largo cujas temperaturas máximas foram localizadas próximo a 580°C.

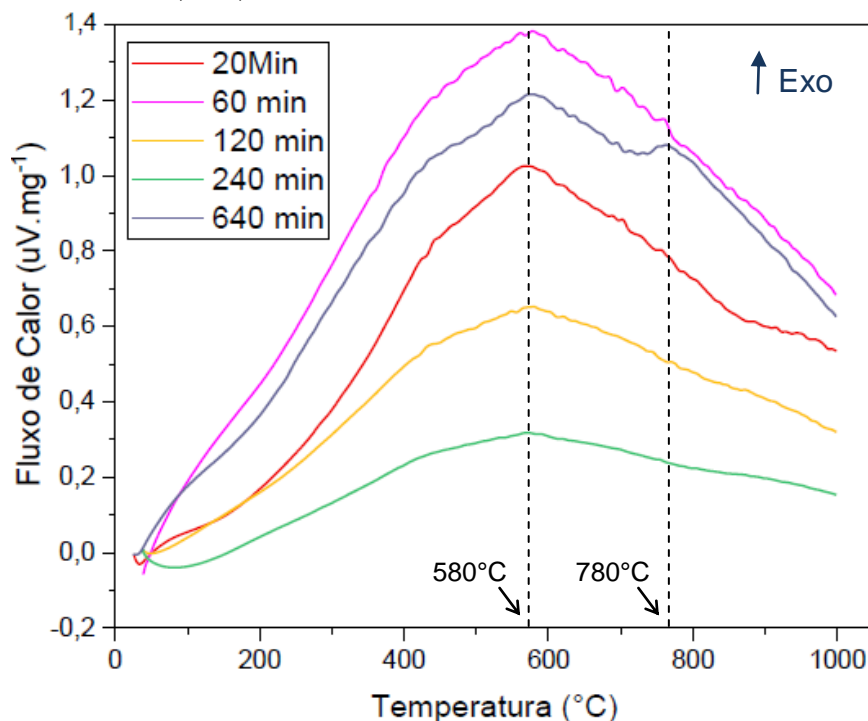
As Tabelas 8 e 9 apresentam os valores do fluxo de calor liberado e da temperatura máxima da mistura de pós de Ti-7Zr e Ti-5Ta-7Zr moídas por diferentes tempos. No caso da mistura de pós de Ti-7Zr, observa-se que os maiores calores foram liberados para as ligas com menores tempos de moagem devido ao maior calor de dissolução, o que é justificável pela maior presença de zircônio e/ou tântalo nas misturas de pós-reagentes. É importante ser ressaltado que a amostra moída por 640 minutos apresenta partículas liberadas após diferentes tempos de moagem, o que justifica seus resultados intermediários. Neste contexto, nenhuma tendência foi notada para a mistura de pós de Ti-5Ta-7Zr moída por diferentes tempos, o que pode estar relacionado com a maior dificuldade de difusão atômica do tântalo no titânio.

Segundo Silva (2017), a absorção térmica ocorrida entre 400 a 800°C pode estar relacionada aos mecanismos de difusão atômica. Bortolini Junior (2016) realizou análise DSC em ligas Ti-30Ta, observando pela análise, a ocorrência de uma variação exotérmica próxima a 650°C e uma variação endotérmica próxima a 750°C, eventos relacionados à transformação da fase α'' a partir da fase β , com início em 650°C e término em 750°C. Os resultados indicaram que a adição de Ta

levou à estabilidade da fase β em temperaturas inferiores, já que ela é estável entre 800 e 1000°C. Ele considera como temperatura β -transus a temperatura relacionada ao início da transformação da fase $\alpha - \beta$. De forma semelhante, algumas curvas de DSC das misturas de pós de Ti-7Zr e Ti-5Ta-7Zr obtidas neste trabalho indicaram uma mudança da sua inclinação sugerindo a ocorrência de uma reação endotérmica próxima a 780°C, temperatura que pode ser atribuída à transformação de fase α para fase β .

Em um estudo de Konatu (2014) envolvendo a liga Ti-30Ta, notou-se uma variação exotérmica da curva DSC com pico próximo a 650°C, o que também foi relacionado à decomposição de α'' para a formação das fases α e β . O titânio apresenta essa região bifásica entre 800 e 1000°C, o que indicou que a adição do tântalo diminuiu o patamar de temperatura para estabilidade da fase β . Em seu estudo, concluiu que a temperatura β -transus ocorreu próxima a 650°C, na qual a fase β iniciou sua formação durante aquecimento.

Figura 28 – Curvas de DSC das misturas de pós de Ti-7Zr moídas por 20, 60, 120, 240 e 640 minutos.



Fonte: Próprio autor.

Figura 29 – Curvas de DSC das misturas de pós de Ti-5Ta-7Zr moídas por 20, 60, 120, 240 e 640 minutos.

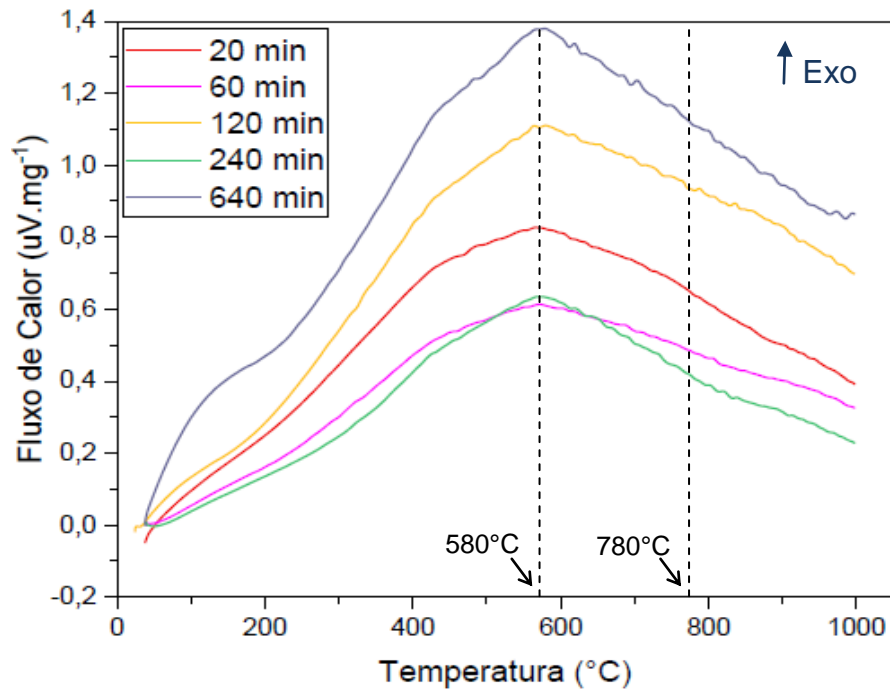


Tabela 8 – Relação entre os valores de fluxo máximo de calor e sua respectiva temperatura de ocorrência nas ligas Ti-7Zr, para cada tempo de moagem.

Tempo de Moagem (min)	Fluxo Máximo de Calor (uV.mg ⁻¹)	Temperatura (°C)
20	1,02579	569,25
60	1,38292	576,95
120	0,6522	578,91
240	0,31805	571,21
640	1,21532	574,58

Fonte: Próprio autor.

Tabela 9 – Relação entre os valores de fluxo máximo de calor e sua respectiva temperatura de ocorrência nas ligas Ti-5Ta-7Zr, para cada tempo de moagem.

Tempo de Moagem (min)	Fluxo Máximo de Calor (uV.mg⁻¹)	Temperatura (°C)
20	0,82683	566,28
60	0,61355	571,24
120	1,10018	579,89
240	0,63487	573,65
640	1,3789	575,58

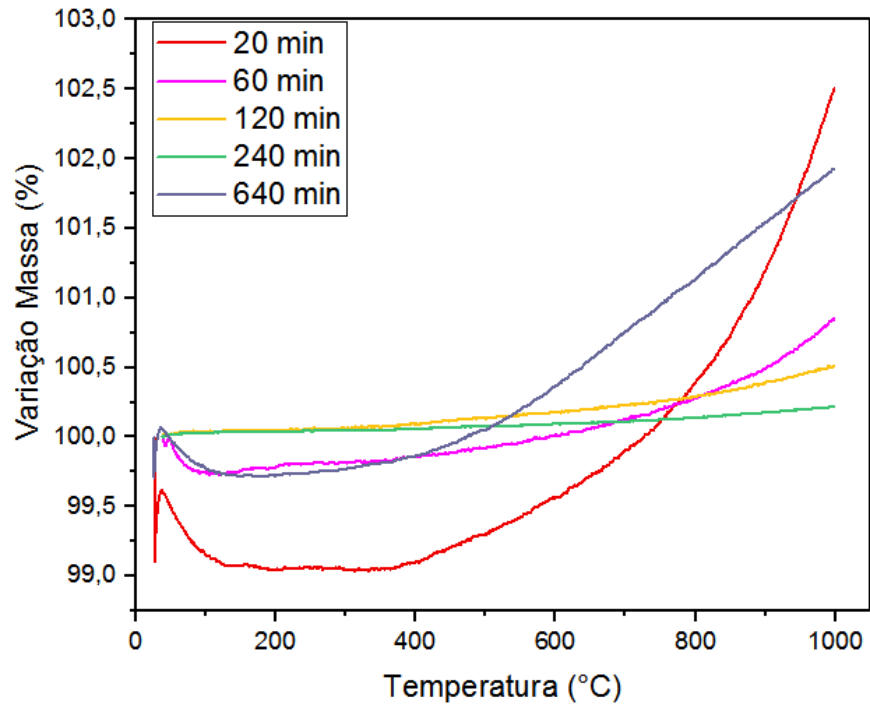
Fonte: Próprio autor.

As Figuras 30 e 31 mostram a variação de massas durante o aquecimento sob fluxo de argônio das misturas de pós de Ti-7Zr e Ti-5Ta-7Zr até 1100°C, respectivamente. Ganhos de massas de até 2,5% e 1,75% ocorreram em pós de Ti-7Zr e Ti-5Ta-7Zr, respectivamente. No caso de aquecimento de matérias-primas de pureza controlada e com baixos teores de oxigênio, os mecanismos de oxidação normalmente acontecem pela superfície.

No caso das misturas de pós de Ti-7Zr, o ganho de massa foi aumentado para misturas de pós com menores tempos de moagem, ou seja, com menores tamanhos de partículas, maior área superficial e, conseqüentemente, maior reatividade. As misturas moídas por 640 minutos, contendo partículas finas obtidas após a recuperação, também apresentaram maiores ganhos de massa.

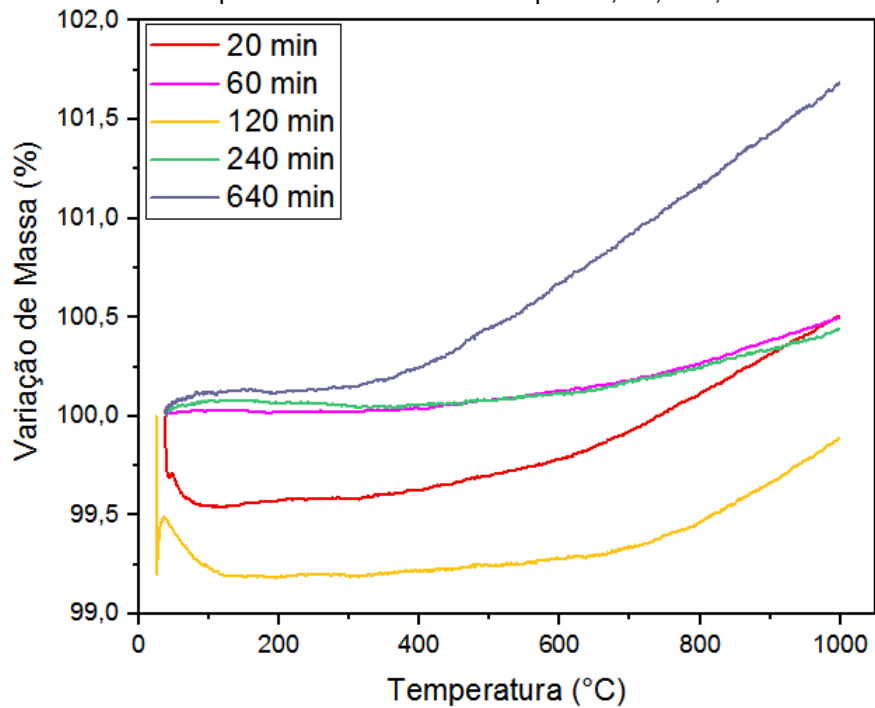
Durante o aquecimento de pós de Ti-5Ta-7Zr, observou-se que a mistura moída pelo período de 640 minutos apresentou o maior ganho de massa, fato justificado por seus menores tamanhos de partículas e, conseqüentemente, maior reatividade. Para as demais amostras, não foram observadas tendências durante o aquecimento.

Figura 30 – Variação de massa ocorrida durante o aquecimento sob fluxo de argônio das misturas de pós de Ti-7Zr moídas por 20, 60, 120, 240 e 640 minutos.



Fonte: Próprio autor.

Figura 31 – Variação de massa ocorrida durante o aquecimento sob fluxo de argônio das misturas de pós de Ti-5Ta-7Zr moídas por 20, 60, 120, 240 e 640 minutos.



Fonte: Próprio autor.

6.4 – MICRODUREZA VICKERS

Os valores de microdureza Vickers obtidos para as misturas de pós Ti-7Zr e Ti-5Ta-7Zr moídas por 20, 60, 120 e 240 minutos, bem como seus valores médios e respectivos desvios padrão podem ser observados nas Tabelas 10 e 11 a seguir.

Tabela 10 – Valores de microdureza Vickers (HV) das misturas de pós Ti-7Zr processadas por moagem de alta energia pelos períodos de 20, 50, 120 e 240 minutos.

Tempo de moagem (min)	Microdureza Vickers (HV) – Pontos analisados			
	1	2	3	VM/DP *
20	283	272	274	276 ± 6 HV
60	296	268	307	290 ± 20 HV
120	331	319	312	321 ± 9 HV
240	336	312	336	328 ± 14 HV

* VM – Valor Médio DP – Desvio Padrão
Fonte: Próprio autor.

Tabela 11 – Valores de microdureza Vickers (HV) das misturas de pós Ti-5Ta-7Zr processadas por moagem de alta energia pelos períodos de 20, 50, 120 e 240 minutos.

Tempo de moagem (min)	Microdureza Vickers (HV) – Pontos analisados			
	1	2	3	VM/DP *
20	253	262	252	255 ± 6 HV
60	308	290	267	288 ± 21 HV
120	320	338	324	327 ± 9 HV
240	390	412	388	397 ± 13 HV

* VM – Valor Médio DP – Desvio Padrão
Fonte: Próprio autor.

Vicente (2010) realizou a determinação de valores de microdureza para ligas do sistema Ti-Zr, como pode ser observado na Tabela 12. Tais dados foram obtidos a partir de amostras fundidas em cadinho de grafite, sem controle da taxa de resfriamento. De acordo com Vicente (2010), a introdução de uma nova fase ou elemento substitucional em um material dificulta, de modo geral, o movimento de discordâncias e o deslocamento atômico no mesmo, sendo que esta falta de mobilidade atômica pode ser diretamente relacionada à dureza do material. Desta forma, conclui-se que é natural o fato de ligas de titânio apresentarem valores de

dureza superiores aos do titânio comercialmente puro, concluindo-se também que a dureza é proporcional à quantidade de inserção de elementos substitucionais.

Tabela 12 - Valores de microdureza para o titânio puro e ligas do sistema TiZr.

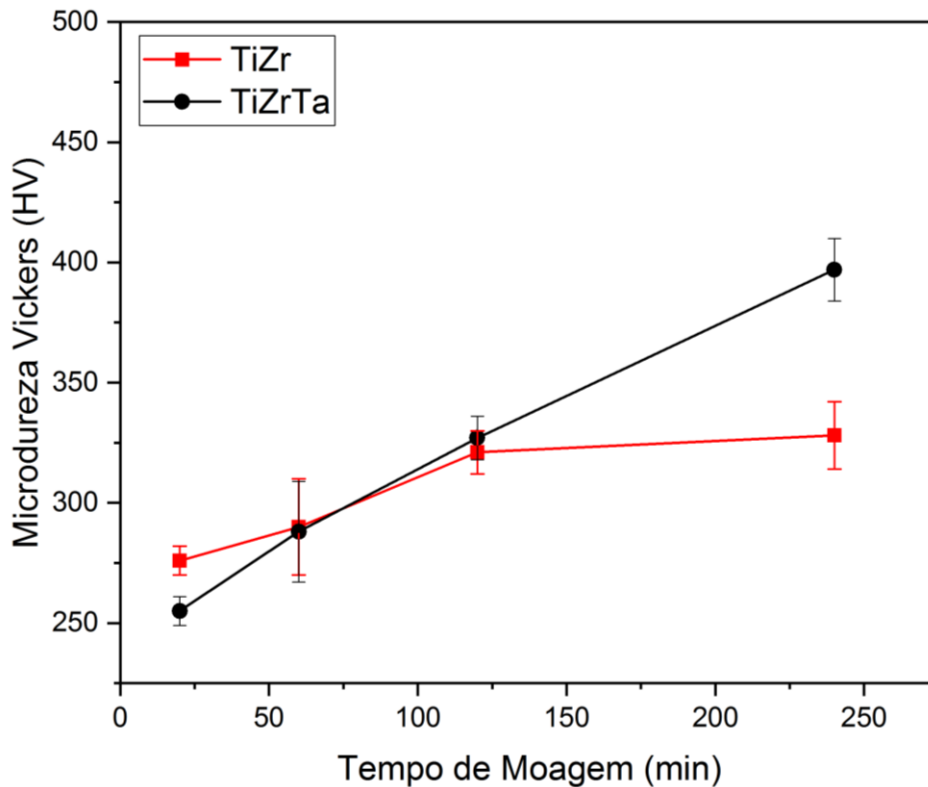
Liga	Dureza (HV)
Ti-cp	186
Ti-10Zr	266
Ti-20Zr	308
Ti-30Zr	315
Ti-40Zr	350

Fonte: VICENTE, (2010).

Em ambas as misturas de pós estudadas, observa-se que os valores encontrados para a microdureza apresentam-se superiores aos do titânio puro e, análogos aos valores encontrados na literatura para misturas semelhantes (Ti-10Zr), nos períodos iniciais de moagem (20 a 60 minutos). Observa-se que a partir de 120 minutos de moagem o valor de microdureza é aumentado significativamente em ambas as composições, atingindo valores comparados à ligas contendo teores muito maiores de zircônio (Ti-40Zr) submetidas a processamento convencional. Este aumento na microdureza observado nas amostras estudadas pode ser devido tanto à formação de solução sólida substitucional do titânio com o tântalo e/ou zircônio a partir do aumento no tempo de moagem, quanto pela ocorrência dos mecanismos de deformação plástica severa durante a moagem de alta energia, resultando em aumento significativo na dureza das amostras. Diferenças mais significativas nos valores de microdureza observadas nas medições de uma mesma amostra podem ser justificadas pela coleta de dados em pontos de regiões mais ricas em Ti, Ta ou Zr.

A Figura 32 apresenta o gráfico comparativo entre a variação da microdureza nas misturas de pós Ti-7Zr e Ti-5Ta-7Zr moídas pelos períodos de 20, 60, 120 e 240 minutos de moagem.

Figura 32 - Valores de Microdureza Vickers para as amostras Ti-7Zr e Ti-5Ta-7Zr submetidas a moagem de alta energia pelos períodos de: 20, 60, 120 e 240 minutos.



Fonte: Próprio autor.

De acordo com os dados obtidos e a análise do gráfico, pode-se observar que, embora ambas as misturas tenham apresentado a tendência ao aumento na microdureza com o aumento do tempo de moagem, a mistura de pós contendo tântalo apresentou um aumento na dureza mais pronunciado do que a mistura contendo apenas zircônio e moída por 240 minutos, o que pode estar relacionado com os maiores tempos necessários para a dissolução de tântalo no titânio.

As misturas Ti-7Zr e Ti-5Ta-7Zr moídas pelo período de 640 minutos, prensadas uniaxialmente na forma de pastilhas e submetidas a tratamento térmico também foram analisadas em relação à sua microdureza. Os resultados obtidos para ambas as composições podem ser observados na Tabela 13.

Tabela 13 – Valores de microdureza Vickers (HV) das misturas de pós Ti-7Zr e Ti-5Ta-7Zr processadas por moagem de alta energia pelo período de 640 minutos e posterior tratamento térmico.

Amostra	Microdureza Vickers (HV) – Pontos analisados							VM/DP*
	1	2	3	4	5	6	7	
Ti-7Zr	391	371	426	388	380	412	441	401 ± 26 HV
Ti-5Ta-7Zr	471	401	484	404	413	454	446	439 ± 33HV

* VM – Valor Médio DP – Desvio Padrão

Fonte: Próprio autor.

Quando comparado com o titânio puro, pode-se observar que ambas as composições apresentaram aumento nos valores de microdureza, que pode ser explicado tanto devido à continuidade no processo de formação de solução sólida dos elementos Ta e Zr com o titânio pelo aumento no tempo de moagem, quanto ao aumento das tensões residuais do processo de moagem de alta energia e diminuição na porosidade do material no tratamento térmico. Contudo, as ligas Ti-7Zr e Ti-5Ta-7Zr produzidas por 640 minutos de moagem e subsequente sinterização não apresentaram uma variação significativa de dureza, sugerindo que os defeitos gerados pela moagem foram mais significativos do que as distorções geradas pela dissolução atômica do zircônio e do tântalo.

7 CONCLUSÕES

As seguintes conclusões podem ser feitas a partir da realização desse estudo:

- Os tamanhos das partículas foram aumentados e seus formatos ficaram arredondados durante a moagem, tendo prevalecido, nos sistemas estudados, os mecanismos de soldagem a frio até o período de 600 minutos de moagem;
- Os parâmetros de rede e o volume da célula unitária do Ti- α foram alterados durante a moagem, assim como ocorreu uma variação no seu ângulo de difração e nos valores de FWHM, indicando que distorções foram geradas durante a moagem devido à ocorrência de dissolução elementar e a deformação plástica severa ocorrida durante a moagem;
- O aumento do tempo no processo de moagem contribuiu para a homogeneização química e refino microestrutural das misturas de pós de Ti-7Zr e Ti-5Ta-7Zr;
- Apesar dos parâmetros adotados para a sinterização (ou seja, tratamentos térmicos abaixo de 1300°C), a liga de Ti-5Ta-7Zr apresentou uma microestrutura de equilíbrio formada pelas fases Ti- α e Ti- β , as quais dissolveram até 5,3 e 8,9 %-peso de tântalo, respectivamente.
- O ferro incorporado durante a moagem contribuiu para a estabilização da fase de Ti- β na microestrutura da liga de Ti-7Zr sinterizada à 1100°C por 4 h, tendo em vista que o ferro é um elemento β estabilizador.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados encontrados nesse estudo, os seguintes trabalhos se tornam atrativos para uso dessas ligas para aplicações como *scaffolds*:

- Produzir esses materiais usando agentes controladores de processo e/ou outras técnicas de moagem, visando produzir pós com dimensões micrométrica e nanométricas;
- Produzir corpos de prova a partir de diferentes técnicas e sinterização;
- Realizar ensaios in-vitro e in-vivo para obter informações sobre o efeito da composição química e do tempo de moagem;
- Realizar ensaios de corrosão em diferentes meios corpóreos;
- Modificação superficial do material, através de oxidação anódica e formação de nanotubos.

REFERÊNCIAS

ALEIXO, G. T. **Estabilidade e metaestabilidade de fases em ligas Ti-Nb**. 2006. 87 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica (FEM), Universidade Estadual de Campinas (UNESP), Campinas, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 6507: Materiais Metálicos – Determinação da dureza Vickers**. Rio de Janeiro, 2005.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS (ASTM). **ASTM E 3: Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens**. Annual Book of ASTM Standards, 2017.

BANERJEE, R.; NAG, S.; FRASER, H. L. Microstructural evolution and strengthening mechanisms in Ti-Nb-Zr-Ta, Ti-Mo-Zr-Fe and Ti-Mo biocompatible alloys. **Journal Of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 16, n. 7, p.679-685, jul. 2005.

BAUER, J. R. O. **Propriedades mecânicas do titânio comercialmente puro e da liga Ti-6Al-4V fundidos em diferentes ambientes**. 2007. 62 f. Tese (Doutorado em Odontologia) – Faculdade de Odontologia, Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2007.

BENJAMIN J. S.; VOLIN, T. E. Mechanisms of mechanical alloying, **Metallurgical Transactions**, v. 5, n.8, p. 1929-1934, 1974.

BERNHARD et al. The binary TiZr alloy - A newly developed Ti alloy for use in dental implants. **Forum Implantol**, v. 5, p. 30–39, 2009.

BORTOLINI JUNIOR, C. **Influência da deformação a frio na recristalização da liga Ti30Ta para aplicações médicas**. 2016. 78 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia (FEG), Universidade Estadual Paulista (UNESP), Guaratinguetá, 2016.

BOTTINO, M. A. et al. Oxidação e corrosão na união dos implantes osseointegrados com diferentes ligas metálicas. **Brazilian Dental Science**, São José dos Campos, v.2, n.1, p.76-84, jan.-jun., 1999.

CARDOSO, F. F. **Análise de parâmetros de influência na microestrutura e propriedades de ligas Ti-Mo-Zr aplicadas em próteses ortopédicas.** 2008. 89 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica (FEM), Universidade Estadual de Campinas (UNESP), Campinas, 2008.

CASTILHO, G.A.A.; MARTINS M.D; e MACEDO W.A.A. Surface characterization of titanium based dental implants. **Brazilian Journal of Physics**, v.36, n°3, p.1004-1008, set. 2006.

CREMASCO, A. et al. Effects of alloying elements on the cytotoxic response of titanium alloys. **Materials Science and Engineering**, v.31, n.5, p.833-839, jul. 2011.

DONACHIE, M. J. **Titanium: A technical guide.** 2. ed. *ASM Internacional*. Ohio: Metals Park, 2000,.

FALCÃO, R. B. **Obtenção do TiFe por moagem com alta energia.** 2011. 72 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear – Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2011.

FERRANDINI, P.L. et al. Aging response of the Ti-35Nb-7Zr-5Ta and Ti-35Nb-7Ta alloys. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 433, n. 16, p. 207-210, mai. 2007.

FONSECA, Y. R. **Caracterização das ligas Ti-43Nb e Ti-30Nb-8Zr.** 2016. 96 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2016.

GOMES, L. S. M. Biomateriais em artroplastia de quadril: propriedades, estrutura e composição. **O Quadril**. São Paulo: Atheneu, 2010.

GUTIERRES, M. et al. Substitutos ósseos – Conceitos gerais e estado actual. **Arquivos de Medicina**, Porto, v. 19, n. 4, p.153-162, 2006.

HAUGEN, H. D. et al. Porous ceramic titanium dioxide scaffolds promote bone formation in rabbit peri-implant cortical defect model. **Acta Biomaterialia**. v. 9, n. 2, p. 5390-5399, fev. 2013.

HENRIQUES, V. A. R. et al. Obtenção de ligas de titânio por metalurgia do pó. In: XV CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA MECÂNICA, 15, 1999, Águas de Lindoia. **Anais...**Águas de Lindoia: 1999. p. 147-156.

HERNANDEZ, A. F. **Avaliação do comportamento microestrutural e em fadiga da liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta sinterizada e termicamente tratada.** 2012. 158 f. Tese (Doutorado em Ciências Mecânicas) – Faculdade de Tecnologia, Universidade de Brasília (UNB), Brasília, 2012.

KONATU, R. T. **Análise da rota de processamento liga Ti-30Ta visando aplicação biomédica.** 2014. 59 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia (FEG), Universidade Estadual Paulista (UNESP), Guaratinguetá, 2014.

KONATU, R. T. et al. Análise do processamento da liga Ti30Ta visando aplicação biomédica. **Archives Of Health Investigation**, v. 5, n. 5, p.235-240, out. 2016.

KURODA, D. et al. Design and mechanical properties of new β type titanium alloys for implant materials. **Materials Science and Engineering**, v. 243, n. 1-2, p. 244-249, mar. 1998.

LEYENS, C.; PETERS, M. **Titanium and titanium alloys : fundamentals and applications.** DLR – German Aerospace Center. Institute of Materials Research, Wiley VCH, Köln: Germany, 2003, 379p.

LONG, M.; RACK, H.J. Friction and surface behavior of selected titanium alloys during reciprocating-sliding motion. **Wear**, v. 249, n. 1-2, p. 157-167, abr. 2001.

LONG, M.; RACK, H.J. Titanium alloys in total replacement: a materials science perspective. **Biomaterials**, v.19, n. 18, p.1621-1639, set. 1998.

MARTINS, A. B. et al. High-energy ball milling of Ni-Ti and Ni-Ti-Nb powders. **Materials Science Forum**, v. 530-531, p. 211-216, nov. 2006.

MANUEL, J B. **Efeito da moagem de alta energia na microestrutura e nas propriedades magnéticas do compósito WC-10%p.Co.** 2008. 117 f. Dissertação

(Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Faculdade de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Natal, 2008.

MANSUR, L. S. et al. Influência da precipitação da fase ω na dureza das ligas Ti-10Mo-20Nb e Ti-12Mo-13Nb. **Cadernos UniFOA**, n. 18, p. 27-31, abr. 2012.

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

PATTO, U. S. Aplicação e tecnologia das ligas de titânio. **Metallurgia**, v. 26, p. 11-23, 1973.

PIRES, A. L. R.; BIERHALZ, A. C. K.; MORAES, A. M. Biomaterials: types, applications and market. **Química Nova**, São Paulo, v. 38, n. 7, ago. 2015.

PINTO, G. B. **Análise do efeito do tempo da moagem de alta Energia no tamanho de cristalito e microdeformação da rede cristalina do WC-Co**. 2008. 82 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Natal, 2008.

RAMOS, A. S. et al. Preparation of Nb-40Ti powders by high-energy milling. **Materials Science Forum**, v. 498-499, p.146-151, abr. 2005.

SALTYKOV, V. A. et al. Isothermal section at 1400°C of the Ti–Zr–Sn system. **Journal Of Alloys And Compounds**, v. 459, n. 1-2, p.348-353, jul. 2008.

SANTOS, D. R. **Obtenção da liga Ti-35Nb por metalurgia do pó para utilização em próteses ortopédicas**. 2006. 155 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia (FEG), Universidade Estadual Paulista (UNESP), Guaratinguetá, 2006.

SILVA, M. A. da et al. Biomateriais e sua biocompatibilidade numa abordagem multidisciplinar na área da saúde, alimentos funcionais e medicina regenerativa. **Revista Eletrônica da Univar**, Mato Grosso, v. 1, n. 8, p. 87-90, jul. 2012.

SILVA, J. M. **Caracterização da liga Ti-15Zr visando aplicações biomédicas**. 2015. 57 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em

Engenharia de Materiais) – Faculdade de Engenharia (FEG), Universidade Estadual Paulista (UNESP), Guaratinguetá, 2015.

SURYANARAYANA, C. Mechanical Alloying and Milling. **Progress in Materials Science**. v. 46. n. 1-2, p. 1-184, jan. 2001.

VALIEV, Z.; ZHU, Y. T. Nanostructured materials by high-pressure severe plastic deformation. **Materials Science and Engineering**. v. 410-411, p. 5-7, mar. 2005.

VAN VLACK, L. H. **Princípio de ciência e tecnologia dos materiais**. 12. ed. rev. e ampl. Rio de Janeiro: Blucher, 1998.

VICENTE, F B. **Influência do oxigênio nas propriedades anelásticas e biocompatibilidade de ligas Ti-5Zr e Ti-10Zr**. 2010. 115 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista (UNESP), Bauru, 2010.

XAVIER, T. T. A. **Ligas de titânio para implantes ortopédicos – seleção de materiais utilizando a abordagem Ashby**. 2014. 44 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia de Manufatura) – Faculdade de Ciências Aplicadas, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Limeira, 2014.

WU, F. et al. Study on hot deformation and microstructural evolution of Ti-55 high-temperature titanium alloy. **Metals**, v. 319, n.7, p. 2119-2124, 2017.

ZHANG, D. I. Processing of advanced materials using high-energy mechanical milling. **Progress In Materials Science**, v. 49, n. 3-4, p. 537-560, jan. 2004.