

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Raul Oliveira de Araújo

**INFLUÊNCIA DO ZIRCÔNIO E DO OXIGÊNIO NA ESTRUTURA,
MICROESTRUTURA, E PROPRIEDADES MECÂNICAS DE LIGAS DO SISTEMA
Ti-Mo-Zr**

Bauru (SP)

2017

Raul Oliveira de Araújo

**INFLUÊNCIA DO ZIRCÔNIO E DO OXIGÊNIO NA ESTRUTURA,
MICROESTRUTURA, E PROPRIEDADES MECÂNICAS DE LIGAS DO SISTEMA
Ti-Mo-Zr**

Tese apresentada como requisito à obtenção do título de Doutor à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais – Doutorado, área de concentração Ciência dos Materiais, sob a orientação do Prof. Dr. Carlos Roberto Grandini.

Bauru (SP)

2017

Araújo, Raul Oliveira de.

Influência do zircônio e do oxigênio na estrutura, microestrutura e propriedades mecânicas de ligas do sistema Ti-Mo-Zr /Raul Oliveira de Araújo, 2017

126 f.: il. CDROM.

Orientador: Carlos Roberto Grandini

Tese (Doutorado)- Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2017

1. Biomateriais. 2. Ligas de titânio. 3. Estrutura. 4. Propriedades mecânicas I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE RAUL OLIVEIRA DE ARAÚJO, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 28 dias do mês de agosto do ano de 2017, às 14:30 horas, no(a) Anfiteatro da Pós-Graduação da Faculdade de Ciências - UNESP/Bauru, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. CARLOS ROBERTO GRANDINI do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru / UNESP, Prof^ª Dr^ª NEIDE KAZUE KUROMOTO do(a) Departamento de Física / Universidade Federal do Paraná, Prof. Dr. CONRADO RAMOS MOREIRA AFONSO do(a) Departamento de Engenharia de Materiais / Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia / UFSCar, Prof^ª Dr^ª ALESSANDRA CREMASCO do(a) Departamento de Engenharia de Materiais / UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, Prof. Dr. CARLOS NELSON ELIAS do(a) Engenharia de Materiais / INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da TESE DE DOUTORADO de RAUL OLIVEIRA DE ARAÚJO, intitulada **EFEITO DO ELEMENTO SUBSTITUCIONAL E DO OXIGÊNIO INTERSTICIAL NA ESTRUTURA, MICROESTRUTURA, EM ALGUMAS PROPRIEDADES MECÂNICAS SELECIONADAS E BIOCAMPATIBILIDADE DE LIGAS DO SISTEMA Ti-Mo-Zr**. Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: Aprovado. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. CARLOS ROBERTO GRANDINI

Prof^ª Dr^ª NEIDE KAZUE KUROMOTO

Prof. Dr. CONRADO RAMOS MOREIRA AFONSO

Prof^ª Dr^ª ALESSANDRA CREMASCO

Prof. Dr. CARLOS NELSON ELIAS

Por sugestão da banca, o título passa a ser: "INFLUÊNCIA DO ZIRCÔNIO E DO OXIGÊNIO NA ESTRUTURA, MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES MECÂNICAS DE LIGAS DO SISTEMA Ti-Mo-Zr!"

Faculdade de Ciências - Câmpus de Bauru -
Av. Luiz Edmundo Corrêa Coube, 14-01, 17083-380, Bauru - São Paulo
www.unesp.br/poemat/CNPJ: 48.061.918/0028-44.

Carlos Roberto Grandini
Carlos Roberto Grandini, ABSE
RG 12.326.693-2

**Dedico este trabalho aos meus pais Luiz Alfredo de Araújo
e Evanice Oliveira de Araújo e a Laura Teófilo Ferreira**

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar aos meus pais, Luiz Alfredo de Araújo e Evanice Oliveira de Araújo, por tudo que fizeram, e ainda fazem por mim.

À minha namorada Laura, por todo amor, companheirismo e carinho...

Ao meu irmão Rafael e a sua família por todo apoio e amizade.

Ao meu orientador Carlos Roberto Grandini, pela orientação, amizade e as oportunidades oferecidas, me guiando na carreira científica desde a iniciação científica e proporcionando as melhores condições possíveis para a realização deste trabalho. E a sua esposa Nádia Grandini.

Aos professores e funcionários do POSMAT.

Ao técnico Willians Govedise pelo excelente trabalho realizado.

Aos amigos de laboratório pelas valoras discussões e companhia agradável. Aos meus amigos de infância pela amizade e apoio.

Ao professor Dr. João Carlos Silos Moraes e a professora Dra. Marília Afonso Rabelo Buzalaf por gentilmente ceder as instalações dos laboratórios para as realizações das medidas de microdureza.

Ao técnico Rover Belo pelo auxílio nas laminações das ligas.

À FAPESP (proc. 2013/09063-5), Capes, CNPq e FUNDUNESP, pelo apoio financeiro que fomentou as atividades relacionadas a este trabalho.

À minha família.

E a todos que contribuíram de forma direta e/ou indireta para realização deste trabalho.

“A vida é como andar de bicicleta. Para manter o equilíbrio,
é preciso se manter em movimento.”

Albert Einstein

ARAÚJO, R.O. Influência do zircônio e do oxigênio na estrutura, microestrutura e propriedades mecânicas de ligas do sistema Ti-Mo-Zr 2017. 126f. Tese (Doutor em Ciência e Tecnologia de Materiais) – UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru (SP), 2017.

RESUMO

Devido a uma série de fatores como o número de acidentes nos esportes, trânsito, doenças como artrite, artrose e osteoporose, a perda das funções biológicas em função do envelhecimento entre outros, acarretam a procura por materiais com a capacidade de cumprir a função de substituir partes ou funções orgânicas do corpo humano. Entre os materiais com a função de substituir tecidos humanos que suportam cargas, estão a classe dos metais, dentre esta classe destacam-se as ligas de Co-Cr, o aço ASTM F138, o titânio puro e a liga Ti-6Al-4V. Porém há a necessidade de ligas que promovam uma melhor compatibilidade mecânica e biológica. Este trabalho visa a preparação e caracterização das ligas Ti-10Mo-xZr ($x = 5, 10, 15$ e 20 %p), para aplicações como biomaterial. Estas ligas foram submetidas a tratamentos termomecânicos, de laminação à quente, tratamento térmico de recozimento, tratamento térmico de solubilização e tratamento térmicos em atmosfera controlada de oxigênio, para a incorporação deste elemento na liga. As ligas foram caracterizadas quimicamente por espectroscopia de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES), espectroscopia de dispersão de energia (EDS), além de análises de gases e de densidade; caracterizações estruturais e microestruturais por medidas de difração de raios X, refinamento dos difratogramas pelo método de Rietveld, microscopias óptica e eletrônica de varredura; caracterizações mecânicas por microdureza Vickers e módulo de elasticidade e caracterização biológica por ensaios de citotoxicidade *in vitro*. As ligas apresentaram a estequiometria prevista e boa homogeneidade química. Com relação a estrutura e microestrutura houve a predominância da fase β a qual aumentou a estabilidade com a concentração de zircônio em detrimento de outras fases como α , α'' e ω . A microdureza diminuiu com o acréscimo do percentual de zircônio (de 451 HV para 372 HV), devido a uma maior estabilidade da fase β em detrimento das fases secundárias. O mesmo comportamento é verificado em relação ao módulo de elasticidade (de 98 GPa para 77 GPa). Com relação a influência do oxigênio houve aumento na microdureza e módulo de elasticidade com o acréscimo deste elemento. Os testes biológicos não indicaram efeitos citotóxicos. Em se tratando de aplicações biológicas a liga Ti-10Mo-20Zr torna-se a mais promissora por possuir menor módulo de elasticidade em comparação com o aço ASTM F138, Co-Cr, Ti-cp, Ti-6Al-4V e Ti-15Mo.

Palavras-chave: Biomateriais, ligas de titânio, estrutura, propriedades mecânicas

ARAUJO, R.O. Influence of zirconium and oxygen on the structure, microstructure and mechanical properties of alloys of the Ti-Mo-Zr system. 2017. 126p. Thesis (PhD in Materials Science and Technology) – UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru (SP), 2017.

ABSTRACT

Due to several factors such as the number of accidents in sports, traffic, diseases like arthritis, osteoporosis, and the loss of biological functions related to aging, among others, lead to a search for materials with the ability to fulfill the function of replacing parts or organic functions of the human body. Among the materials with the function of replacing human tissues that load-bearing, are the class of metals, and among this class are the Co-Cr alloys, the ASTM F138 stainless steel, the pure titanium and the Ti-6Al-4V alloy. However, there is a need for alloys that promote better mechanical and biological compatibility. In this sense, this work aims at the preparation and characterization of the Ti-10Mo-xZr alloys ($x = 5, 10, 15$ and 20 wt%) for biomaterial applications. These alloys were subjected to several kinds of thermomechanical treatments, such as hot rolling, annealing, solubilization and heat treatment in an oxygen controlled atmosphere, in order to incorporate this element into the alloy. The alloys were chemically characterized by inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES), energy dispersive spectroscopy (EDS), in addition to gas and density analyzes. Structural and microstructural characterization were made by X-ray diffraction measurements, with refinement by Rietveld's method, optical and scanning electron microscopy. Mechanical characterization was made by Vickers microhardness and elastic modulus measurements, and biological characterization was made by *in vitro* cytotoxicity assays. The alloys presented desirable stoichiometry with good chemical homogeneity. Regarding to structure and microstructure, there is a predominance of β phase, which becomes more stable with the increase in zirconium concentration in detriment of other phases as α' , α'' and ω . In this way, the microhardness decreases with the addition of the substitutional element (from 451 HV to 372 HV), due to a higher β phase stability, in detriment of those secondary phases. The same behavior was verified in relation to the elastic modulus (from 98 GPa to 77 GPa). With respect to the influence of oxygen, there is an increase in the values of microhardness and elastic modulus with the addition of this element. Biological tests did not indicate cytotoxic effects. For biological applications, the Ti-10Mo-20Zr alloy becomes the most promising because it has a low elastic modulus compared to ASTM F138 stainless steel, Co-Cr, cp-Ti, Ti-6Al-4V and Ti-15Mo alloy.

Keywords: Biomaterials, titanium alloys, structure, mechanical properties

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Materiais metálicos utilizados <i>in vivo</i> para suporte de carga. Adaptado de (Nakano, 2010)	20
Figura 2: Estrutura cristalina da fase alfa e beta. Adaptado de (Peters et al., 2005)	25
Figura 3: Efeito dos elementos de liga no diagrama de fase de ligas de titânio (Lütjering e Williams, 2003)	26
Figura 4: Diagrama de fases de equilíbrio do sistema Ti-Mo. Adaptado de (Lide, 2007)	29
Figura 5: Diagrama de fases de equilíbrio do sistema Ti-Zr, as linhas coloridas representam as variações de zircônio propostas nas ligas objeto de estudo. Adaptado de (International et al., 1992)	31
Figura 6: Mecanismo de solução sólida adaptado de (International et al., 1992)	33
Figura 7: Interstícios na estrutura α -Ti e Zr (Banerjee e Mukhopadhyay, 2010).....	34
Figura 8: Estrutura da α -titânio com a posição dos interstícios (Conrad, 1981)	35
Figura 9: Efeito de elementos intersticiais nos parâmetros de rede do titânio (Jaffee, 1958)	36
Figura 10: Diagrama de fases titânio-oxigênio (Banerjee e Mukhopadhyay, 2010)	36
Figura 11: Processos de gaseificação e degaseificação para a) N ₂ – Metal b) O ₂ – Metal adaptado de (Miranda, 1994)	38
Figura 12: Diagrama $\bar{M}_d - \bar{B}_0$ com a localização de diversas - com a localização de diversas ligas de titânio (Abdel-Hady et al., 2006)	42
Figura 13: Forno utilizado para fusão das ligas	44
Figura 14: Cadinho de cobre refrigerado a água	44
Figura 15: Sistema de tratamentos térmicos	45
Figura 16: Laminadora utilizada	46
Figura 17: Amostra das ligas do sistema Ti-10Mo-Zr, após a laminação	47
Figura 18: Sistema de tratamento térmico para solubilização e dopagens.....	48
Figura 19: Pressão de oxigênio no tubo de quartzo em função do tempo	49

Figura 20: Sistema Sonelastic® utilizado para o cálculo do módulo de elasticidade	55
Figura 21: Representação de uma barra vibrando no modo fundamental (ASTM E1876-15, 2015)	56
Figura 22: Amostra posicionada para as medidas de Módulo de Elasticidade	57
Figura 23: Analisador dinâmico mecânico (DMA)	59
Figura 24: Fluxograma: processamentos/nomenclatura/caracterizações	62
Figura 25: Mapeamento dos elementos de liga para as amostras das ligas (a) Ti-10Mo-5Zr; (b) Ti-10Mo-10Zr; (c) Ti-10Mo-15Mo; (d) Ti-10Mo-20Zr	65
Figura 26: Densidade das amostras das ligas do sistema Ti-10Mo-Zr, utilizadas neste trabalho	66
Figura 27: Difratoograma de raios X e micrografias óptica e eletrônica de varredura da liga Ti-10Mo-5Zr em função dos tratamentos termomecânicos.....	68
Figura 28: Difratoograma de raios X e da liga Ti-10Mo-5Zr em função dos tratamentos termomecânicos, com ampliação em ângulos específicos	68
Figura 29: Difratoograma de raios X e micrografias óptica e eletrônica de varredura da liga Ti-10Mo-10Zr em função dos tratamentos termomecânicos	69
Figura 30: Difratoograma de raios X e da liga Ti-10Mo-10Zr em função dos tratamentos termomecânicos, com ampliação em ângulos específicos	69
Figura 31: Difratoograma de raios X e micrografias óptica e eletrônica de varredura da liga Ti-10Mo-15Zr em função dos tratamentos termomecânicos	70
Figura 32: Difratoograma de raios X e da liga Ti-10Mo-15Zr em função dos tratamentos termomecânicos, com ampliação em ângulos específicos	70
Figura 33: Difratoograma de raios X e micrografias óptica e eletrônica de varredura da liga Ti-10Mo-20Zr em função dos tratamentos termomecânicos	71
Figura 34: Difratoograma de raios X e da liga Ti-10Mo-20Zr em função dos tratamentos termomecânicos, com ampliação em ângulos específicos	71
Figura 35: Difratoograma de raios X da liga Ti-10Mo-5Zr refinada pelo método de Rietveld	74
Figura 36: Quantidade de fases presentes nas amostras das ligas Ti-10Mo-Zr para as condições bruta de fusão (#0), laminação (#1) e recozimento (#2)	76
Figura 37: Quantidade de fases presentes nas amostras das ligas Ti-10Mo-Zr para as	

condições #0 e #2	74
Figura 38: Quantidade de fases presentes na micrografia da amostra Ti-10Mo-5Zr#1	77
Figura 39: Parâmetros de rede das ligas obtidos pelo método de Rietveld	78
Figura 40: Efeito dos tratamentos térmicos na microdureza das ligas TMZ	80
Figura 41: Módulo de elasticidade de ligas do sistema Ti-Mo	82
Figura 42: Efeito dos tratamentos térmicos no módulo de elasticidade das ligas TMZ	82
Figura 43: Difração de raios X das ligas Ti-Mo resfriadas em água (WQ) e em ar (AC); micrografia óptica da liga Ti-10Mo resfriada em água (WQ) (Wang et al., 2017)	85
Figura 44: Difratoograma de raios X e micrografias óptica e eletrônica de varredura das ligas TMZ solubilizadas	86
Figura 45: Difratoograma de raios X e das ligas TMZ solubilizadas, com ampliação ângulos em específicos	87
Figura 46: Volume da célula unitária das ligas TMZ solubilizadas	88
Figura 47: Microdureza das ligas do sistema Ti-10Mo-Zr, estudadas neste trabalho, em comparação com outros sistemas de ligas	89
Figura 48: Microdureza e módulo de elasticidade das ligas do sistema TMZ	90
Figura 49: Quantidade de oxigênio em função dos processamentos realizados	91
Figura 50: Difratoograma de raios X e micrografias óptica e eletrônica de varredura da liga Ti- 10Mo-5Zr em função da quantidade de oxigênio	92
Figura 51: Difratoograma de raios X e da liga Ti-10Mo-5Zr em função dos tratamentos térmicos em atmosfera de oxigênio, com ampliação em ângulos específicos	93
Figura 52: Difratoograma de raios X e micrografias óptica e eletrônica de varredura da liga Ti- 10Mo-10Zr em função da quantidade de oxigênio	93
Figura 53: Difratoograma de raios X e da liga Ti-10Mo-10Zr em função dos tratamentos térmicos em atmosfera de oxigênio, com ampliação em ângulos específicos	94
Figura 54: Difratoograma de raios X e micrografias óptica e eletrônica de varredura da liga Ti-10Mo-15Zr em função da quantidade de oxigênio	94
Figura 55: Difratoograma de raios X e da liga Ti-10Mo-15Zr em função dos tratamentos térmicos em atmosfera de oxigênio, com ampliação em ângulos específicos	95
Figura 56: Difratoograma de raios X e micrografias óptica e eletrônica de varredura da liga Ti- 10Mo-20Zr em função da quantidade de oxigênio	95

Figura 57: Difratoograma de raios X e da liga Ti-10Mo-20Zr em função dos tratamentos térmicos em atmosfera de oxigênio, com ampliação em ângulos específicos	96
Figura 58: Parâmetros de rede das ligas TMZ em função do oxigênio em liga	97
Figura 59: Microdureza em função da concentração de oxigênio	99
Figura 60: Módulo de elasticidade em função da concentração de oxigênio	99
Figura 61: Módulo de elasticidade de ligas utilizadas como implantes, a liga Ti-10Mo-20Zr e o osso humano	101
Figura 62: Espectro anelástico das ligas Ti-10Mo-5Zr e Ti-10Mo-10Zr, laminadas, medidas em 1 Hz	101
Figura 63: Espectro anelástico da liga Ti-10Mo-10Zr#2 em várias frequências sem o background	102
Figura 64: Tempo de relaxação como uma função da temperatura para a liga Ti-10Mo-10Zr#2	103
Figura 65: Curva de Arrhenius para o coeficiente de difusão para o oxigênio na liga Ti-10Mo-10Zr	103
Figura 66: Citotoxicidade das ligas Ti-10Mo-Zr estudadas neste trabalho	106
Figura A1: Difratoograma de raios X das ligas TMZ refinadas pelo método de Rietveld ..	123
Figura B1: Quantidade de fases presentes na micrografia da amostra Ti-10Mo-5Zr#0 ...	124
Figura B2: Quantidade de fases presentes na micrografia da amostra Ti-10Mo-10Zr#0 .	124
Figura B3: Quantidade de fases presentes na micrografia da amostra Ti-10Mo-10Zr#2 .	124
Figura B4: Quantidade de fases presentes na micrografia da amostra Ti-10Mo-15Zr#0 .	125
Figura B5: Quantidade de fases presentes na micrografia da amostra Ti-10Mo-15Zr#2.	125
Figura B6: Quantidade de fases presentes na micrografia da amostra Ti-10Mo-20Zr#0..	125
Figura B7: Quantidade de fases presentes na micrografia da amostra Ti-10Mo-20Zr#2.	126

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades dos elementos titânio, molibdênio e zircônio (Lide, 2007; Banerjee e Mukhopadhyay, 2010)	24
Tabela 2: Principais pontos e reações do diagrama de fases Ti-Zr (BANERJEE e MUKHOPADHYAY, 2007)	32
Tabela 3: Raios dos sítios intersticiais na fase alfa e beta do titânio (Conrad, 1981)	35
Tabela 4: Relação de alumínio e molibdênio equivalente para as ligas Ti-10Mo-Zr estudadas neste trabalho	40
Tabela 5: Valores de B_0 e M_d para diferentes elementos de liga (ABDEL-HADY, HINSHITA e MORINAGA, 2006)	41
Tabela 6: Valores médios de B_0 e M_d para as ligas estudadas	41
Tabela 7: Composição química das ligas, via ICP-OES	63
Tabela 8: Composição química das amostras das ligas Ti-10Mo-Zr, obtida por EDS	63
Tabela 9: Quantidade de oxigênio e nitrogênio nas ligas após a fusão	64
Tabela 10: Parâmetros de méritos dos refinamentos, das condições fundida (#0), laminada (#1) e recozida	74

SUMÁRIO

1. Introdução	17
1.1 Objetivos	21
2. Revisão Bibliográfica	22
2.1 O titânio, molibdênio e zircônio	22
2.2 O sistema Ti-Mo	27
2.3 O sistema Ti-Zr	30
2.4 O sistema Ti-Mo-Zr	31
2.5 O sistema Ti-O e os processos de gaseificação	33
2.6 Desenvolvimento teórico de liga	38
3. Procedimento Experimental	43
3.1 Preparação das ligas	43
3.2 Tratamentos Termomecânicos	43
3.2.1 Tratamento Térmico de Homogeneização	44
3.2.2 Laminação à Quente	45
3.2.3 Tratamento Térmico de Recozimento	46
3.2.4 Tratamento Térmico de Solubilização e Dopagem com Oxigênio	47
3.3 Análise Química	48
3.4 Densidade	49
3.5 Difração de Raios X	50
3.6 O Método de Rietveld	51
3.7 Microscopia Óptica e Eletrônica de Varredura	52
3.8 Microdureza	53
3.9 Módulo de Elasticidade	53
3.10 Espectroscopia Mecânica	57
3.11 Biocompatibilidade	60
4. Resultados e Discussões	63
4.1 Caracterização Química	63
4.2 Efeito dos Tratamentos Termomecânicos	66
4.2.1 Análise Estrutural e Microestrutural	66
4.2.2 Refinamento pelo Método de Rietveld	73
4.3 Efeito do Elemento Substitucional Zircônio	83
4.4 Efeito do Oxigênio Intersticial	90

4.5 Espectroscopia Mecânica	100
4.6 Biocompatibilidade (Citotoxicidade)	105
5. Conclusões	107
6. Sugestões para Trabalhos Futuros	109
7. Referências	110

1. Introdução

Os biomateriais são usados em dispositivos médicos para melhorar a qualidade de vida do paciente e/ou salvar vidas. Um biomaterial pode ser usado para substituir uma parte ou função do corpo de maneira segura, confiável, econômica e fisiologicamente aceitável. (Ratner, 2004).

As civilizações antigas já utilizavam materiais sintéticos para o tratamento de defeitos no esqueleto. Egípcios e etruscos utilizaram materiais metálicos para tratamento de lesões ósseas como fixação de fraturas. Um crânio datado de 2000 A.C. encontrado no Peru mostrou a utilização de placa de ouro para correção óssea (Narayan, 2010).

Os primeiros procedimentos cirúrgicos envolvendo biomateriais ou não, em geral não foram bem-sucedidos devido a problemas de infecção. Estes problemas tendem a ser mais graves no caso de biomateriais, uma vez que o implante atua como barreira às células imunológicas competentes do organismo. Desta forma, o uso de biomateriais não era um procedimento seguro até o advento de técnicas cirúrgicas assépticas desenvolvidas pelo Dr. J. Lister em 1860 (Park e Bronzino, 2002).

Geralmente, as características e as propriedades de um material para utilização como biomaterial podem ser agrupadas em quatro categorias. Uma dessas categorias está associada à biocompatibilidade. Materiais biocompatíveis não devem irritar os tecidos do hospedeiro, não devem provocar resposta inflamatória anormal, não devem ocasionar reações imunológicas ou alergênicas e não podem causar câncer. Deste modo, a biocompatibilidade envolve a aceitação de um implante artificial pelos tecidos em contato e pelo organismo de uma forma geral (Wong, 2007). Outra característica importante é que os materiais devem ser capazes de suportar a esterilização, devem ser funcionais e manufaturáveis. A funcionalidade de um dispositivo médico depende da capacidade do material ser adequado para uma função específica (Teoh, 2004).

Ao longo dos anos, várias definições de biomateriais são empregadas. Uma destas definições é que os biomateriais são “materiais sintéticos, bem como de origem natural, em contato com o tecido, sangue e fluidos biológicos, destinados a serem utilizados como próteses, diagnóstico, terapias e armazenamento, sem afetar negativamente o organismo vivo e seus componentes” (Bruck, 1980). Black (1992) define biomateriais como “um material utilizado como dispositivo médico, destinado a interagir com sistemas biológicos” (Black, 1992). Outra definição foi dada por Williams (1997), “qualquer substância (exceto as drogas)

ou a combinação de substâncias, sintética ou de origem natural, a qual pode ser usada por qualquer período de tempo, como um todo ou como parte de um sistema que trata, complementa, ou substitui qualquer tecido, órgão, ou função do corpo” (Williams, 1987).

No Brasil a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa) define materiais e artigos implantáveis como: *materiais e artigos de uso médico ou odontológico, destinados a serem introduzidos total ou parcialmente no organismo humano ou em orifício do corpo, ou destinados a substituir uma superfície epitelial ou superfície do olho, através de intervenção médica, permanecendo no corpo após o procedimento por longo prazo, e podendo ser removidos unicamente por intervenção cirúrgica* (Anvisa, 2015).

Dados relacionados ao Brasil revelam que entre o período de 1995 a 2000 houve um crescimento de 107% nos gastos do Sistema Único de Saúde (SUS) relacionados a órteses, próteses e materiais, sendo que os números vão de R\$ 116,9 milhões a R\$ 242,7 milhões (Belloti, 2009). Em 2007, os custos de procedimentos cirúrgicos ortopédicos realizados pelo SUS ultrapassaram o valor de R\$ 575 milhões, dos quais R\$ 38 milhões foram gastos com a compra de próteses para procedimentos de artroplastia de quadril e joelho (Materiais Avançados 2010-2022, 2010). Segundo dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) relacionados ao censo de 2010, 24% da população brasileira possui algum tipo de deficiência. Em números, isto equivale a aproximadamente 46 milhões de pessoas, sendo que destas, em torno de 13,2 milhões afirmam possuir alguma deficiência motora permanente (Confecção e manutenção de órteses, próteses, e meios auxiliares de locomoção, 2013). Espera-se que em 2050 a população brasileira seja de 259,8 milhões de habitantes com expectativa de vida de 81,3 anos. Assim, a diminuição das taxas de fecundidade e mortalidade significará uma maior população de idosos (INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA, 2010). Estes dados e estimativas nos mostram a importância do estudo e desenvolvimento de dispositivos utilizados como biomaterial, já que nesta faixa etária é mais comum a necessidade de próteses e procedimentos cirúrgicos devido a problemas de osteoporose, artroplastia, artrite, artrose, etc. Além de idosos uma vasta parcela da população necessita utilizar biomateriais devido a acidentes no trânsito, e diversos outros problemas relacionados a saúde.

Os biomateriais podem ser classificados em três grupos de acordo com suas propriedades e características requeridas. O primeiro grupo inclui os materiais bioinertes, que tem como foco a busca de materiais com propriedades físicas adequadas para coincidir com as do tecido substituído ocasionando uma resposta tóxica mínima no hospedeiro. O segundo grupo inclui os materiais bioativos e biodegradáveis. Materiais bioativos devem possuir a

habilidade de interação com o ambiente biológico melhorando a resposta biológica e a ligação tecido/superfície. A bioatividade é qualquer interação ou efeito que os materiais podem exercer sobre as células, com o intuito de conduzir ou induzir a comportamentos específicos. Materiais bioabsorvíveis possuem a capacidade de se degradarem enquanto um novo tecido se regenera. O terceiro grupo de biomateriais deve ser capaz de estimular respostas celulares a nível molecular. Estes materiais devem englobar de forma combinada os conceitos de bioatividade e biodegradabilidade (Navarro *et al.*, 2008; Narayan, 2010).

Materiais metálicos são usados como materiais estruturais em diversos dispositivos médicos na área de cirurgia ortopédica, sistema circulatório e dentário. Em torno de 70% de materiais estruturais utilizados são metálicos. Os metais possuem excelentes vantagens para utilização como biomaterial devido a suas propriedades que estão relacionadas as ligações metálicas e algumas dessas propriedades são alta resistência e ductibilidade, facilidade em ser trabalhado, tenacidade, elasticidade e rigidez adequadas, além de alta eletrocondutividade. Os metais são essenciais para a fabricação de implantes ortopédicos por que eles podem substituir a função de tecidos duros, utilizados como fixadores ósseos, articulações artificiais, fixadores externos, etc. Na área odontológica, os metais são usados como restauradores, fios e implantes. Em certas aplicações eles não devem ser substituídos por cerâmicas ou polímeros (Hanawa, 2010). A Figura 1, mostra uma série de aplicações dos materiais metálicos no corpo humano para suporte de carga.

O titânio e suas ligas tem sido utilizados para fins de aplicações médicas basicamente como implantes ortopédicos, odontológicos e cardiovasculares. Sua utilização é justificada quando comparamos algumas de suas propriedades com biomateriais metálicos tradicionais utilizados para estas aplicações, como as ligas de Co-Cr e o aço ASTM F138. As ligas de titânio possuem melhor resistência a corrosão, biocompatibilidade superior e menor módulo de elasticidade que outras ligas metálicas, o que é importante do ponto de vista de compatibilidade mecânica (Qiu *et al.*, 2015).

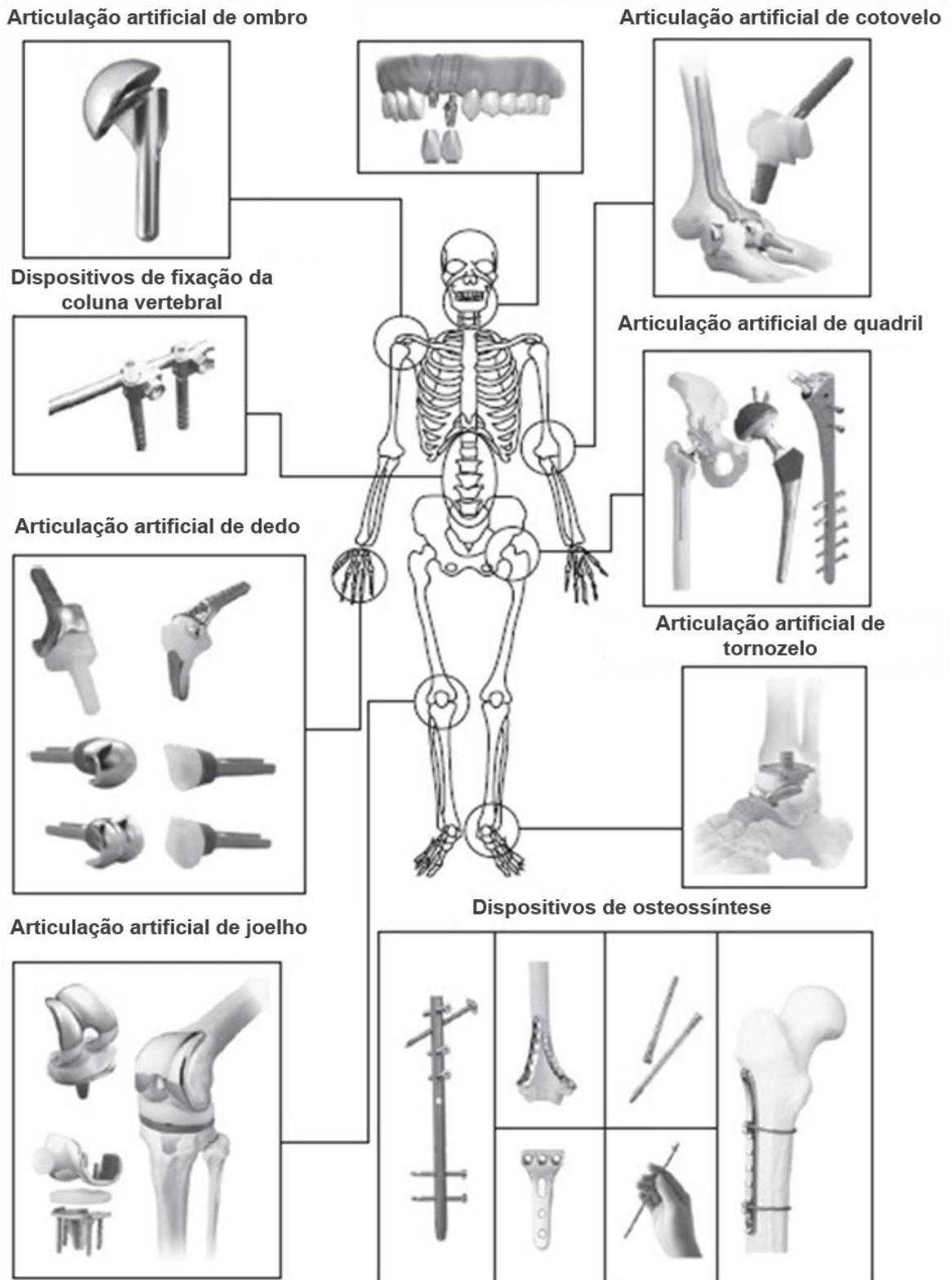


Figura 1: Materiais metálicos utilizados *in vivo* para suporte de carga. Adaptado de (Nakano, 2010).

1.1 Objetivos

Como objetivo geral este trabalho visa a preparação e o estudo das novas ligas de Ti-10Mo-xZr ($x = 5, 10, 15$ e 20 % em peso) para possíveis aplicações biológicas, tornando-se uma alternativa as principais ligas utilizadas atualmente, como as ligas de Co-Cr, o aço ASTM F138 e a liga Ti-6Al-4V.

Como objetivos específicos espera-se:

- a) Verificar a influência na estrutura, microestrutura, microdureza e módulo de elasticidade das ligas Ti-10Mo-xZr devido:
 - Ao elemento substitucional zircônio;
 - Aos efeitos dos tratamentos termomecânicos de laminação e recozimento;
 - Ao oxigênio intersticial.

- b) Avaliar a biocompatibilidade das ligas por meio de testes de citotoxicidade indireta;

2. Revisão Bibliográfica

2.1 O titânio, molibdênio e zircônio

O minério de titânio de ocorrência mais explorado é a ilmenita, de onde é obtido cerca de 88% da produção mundial de titânio, sendo que o restante é proveniente do rutilo, mineral com maior teor, entretanto mais escasso. Somadas as reservas na forma de ilmenita e rutilo juntas totalizam 715 Mt, sendo que mais de 65% das reservas estão localizadas na China (28,0%), Austrália (25,7%) e Índia (12,9%). As reservas brasileiras de ilmenita e rutilo representam em torno de 0,4% do total mundial. O Brasil foi o maior produtor da América Latina, com 1,1% da produção mundial de titânio em 2013. Os principais municípios produtores no Brasil são Mataraca (PB), São Francisco de Itabapoana (RJ) e Santa Bárbara de Goiás (GO). Está previsto um investimento de R\$ 800 milhões pela Rio Grande Mineração para um projeto de exploração de titânio e zircônio no Rio Grande do Sul, na cidade de São José do Norte, onde as atividades devem ter início em 2017, com o objetivo de produzir anualmente 400 mil toneladas de ilmenita, 20 mil toneladas de rutilo e 50 mil toneladas de zircônio (DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL, 2014).

A ocorrência do molibdênio na natureza se dá em cerca de 50 minerais, no qual a molibdenita (MoS_2) merece destaque como principal minério. As principais reservas de molibdênio estão em depósitos primários, como co-produto e/ou subproduto da exploração de cobre ou em depósitos do tipo “molibdênio-pórfiro”. Outras ocorrências também estão associadas aos skarnitos (Mo-W, Mo-Cu, Mo), pegmatitos e greisses (Mo-W-Sn). As reservas de molibdênio no Brasil estão associadas à skarnitos (RN e PB), mineralizações com urânio (MG, SC), sub/coproducto em pegmatitos (BA), depósitos em granitos (SC, RS, RR) e epitermais (PA), destacando a sua presença nos depósitos de cobre de Salobo e Breves (PA) (DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL, 2014). O molibdênio, é um metal de elevada dureza, porém mais dúctil que o tungstênio. Tem um alto módulo de elasticidade (329 GPa), e apenas tungstênio (3422 °C) e tântalo (3020 °C), têm pontos de fusão mais altos. É um agente de liga valioso, pois contribui para o endurecimento e tenacidade dos aços temperados e revenidos. Também melhora a resistência do aço a altas temperaturas (Lide, 2007). Em ligas de titânio melhora a resistência à corrosão, sendo considerado ainda um ótimo estabilizador da fase beta, necessitando de uma menor

porcentagem em peso na liga para estabilizar esta fase, em comparação com o nióbio e o tântalo (Kumar e Narayanan, 2008).

Presente principalmente nos minerais zirconita ($ZrSiO_4$) e badeleíta (ZrO_2), o zircônio é utilizado em várias aplicações na indústria devido a sua alta resistência a corrosão e mecânica, principalmente nos setores de fundição, de cerâmica e de refratários. Também é utilizado como revestimento de reatores nucleares e aditivos em aços de alta resistência. Os depósitos do minério de zircônio no Brasil estão associados aos minerais pesados de titânio como a ilmenita ($FeTiO_3$) e o rutilo (TiO_2) e de estanho (cassiterita, SnO_2). As principais reservas estão localizadas nos estados do Amazonas, Rio de Janeiro, Minas Gerais, São Paulo, Paraíba, e em menor relevância nos estados do Tocantins e Bahia (DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL, 2014). O zircônio é um elemento de liga atrativo pois é considerado extremamente biocompatível, possui excelente biocompatibilidade *in vivo*, não havendo evidência de mutagenicidade ou carcinogenicidade, além de possuir boa resistência à corrosão e osteocompatibilidade, igualando ou até mesmo superando o titânio (Biesiekierski *et al.*, 2012). A adição de zircônio ao titânio provoca aumento da resistência à corrosão, melhora da biocompatibilidade e leva à diminuição do ponto de fusão (Ho *et al.*, 2009; Hsu *et al.*, 2009). Na presença de elementos beta estabilizadores ajuda a estabilização da fase beta (Abdel-Hady *et al.*, 2006; Correa *et al.*, 2015), embora seja considerado um elemento neutro

Devido à sua transformação alotrópica, o titânio possui duas estruturas cristalinas diferentes. Esta transformação tem uma importância central na variedade de propriedades que as ligas de titânio podem abranger. O titânio puro, assim como muitas de suas ligas, possuem a estrutura cristalina hexagonal compacta (fase α) estável à temperatura ambiente. Porém, em altas temperaturas, a estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (fase β) é estável.

Na Tabela 1 são apresentadas algumas propriedades do titânio, molibdênio e zircônio.

Para o titânio puro a temperatura de transformação da fase α para fase β é 882 °C, a Figura 2 mostra a célula unitária das duas fases com seus planos mais densos e direções (Peters *et al.*, 2005).

Tabela 1: Propriedades dos elementos titânio, molibdênio e zircônio (Lide, 2007; Banerjee e Mukhopadhyay, 2010).

Propriedades	Titânio	Molibdênio	Zircônio
Símbolo	Ti	Mo	Zr
Número atômico	22	42	40
Massa Atômica (g/mol)	47,87	95,94	91,22
Ponto de Fusão	1668 °C	2623 °C	1855 °C
Ponto de Ebulição	3287 °C	4639 °C	4409 °C
Estrutura Cristalina	Fase alfa (α) < 882 °C Fase beta (β) > 882 °C	Cúbica de Corpo Centrado (β)	Fase alfa (α) < 863 °C Fase beta (β) > 863 °C
Raio Atômico (nm)	0,145	0,139	0,159
Densidade (g.cm⁻³)	Fase alfa (α): 4,54 Fase beta (β): 4,35	10,22	Fase alfa (α): 6,51
Valência	+2, +3 e +4	+2, +3, +4, +5 e +6	+2, +3, +4
Eletronegatividade (escala de Pauling)	1,54	2,16	1,33
Módulo de Elasticidade	106,0 GPa	261,0 GPa	94,9 GPa

A temperatura de transição de fase depende da composição da liga. Metais dos grupos IIIA e IVA (alumínio, gálio e estanho) e elementos intersticiais (boro, carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio), aumentam a temperatura de transição de fase α para a fase β e são denominados α -estabilizadores. Já a adição de β -estabilizadores como os β -isomorfos (molibdênio, vanádio, tântalo e nióbio) e os β -eutetóides (cromo, manganês, ferro, silício, cobalto, níquel e cobre), tendem a diminuir a temperatura de transição de fase α para β . Os elementos β -isomorfos possuem alta solubilidade com o titânio enquanto os β -eutetóides formam sistemas eutetóides.

Elementos como o zircônio e o estanho são ditos neutros quando formam soluções sólidas com o titânio, pois não alteram de forma significativa a temperatura de transição de fase β (Collings, 1984; Lütjering e Williams, 2003). A Figura 3 apresenta diagramas mostrando o efeito dos elementos de liga, na estabilidade de fases do titânio.

Com base nas microestruturas as ligas de titânio podem ser classificadas como “ α ”, “ β ” e “ $\alpha+\beta$ ” (Welsch *et al.*, 1993).

As ligas α ou quase- α possuem excelente resistência à corrosão, excelente biocompatibilidade e boa soldabilidade, entretanto esta classe de ligas não podem ter aumento significativo da resistência por meio de tratamentos térmicos. Possuem baixa forjabilidade abaixo da temperatura β -transus, tendo uma gama estreita de temperaturas de forjamento e possuem baixa resistência mecânica à temperatura ambiente. Suas aplicações médicas se restringem basicamente aos graus de titânio puro em placas de suporte para ossos, parafusos, implantes de articulação de quadril, “stents”, e dispositivos na área odontológica. (Chen e Thouas, 2015).

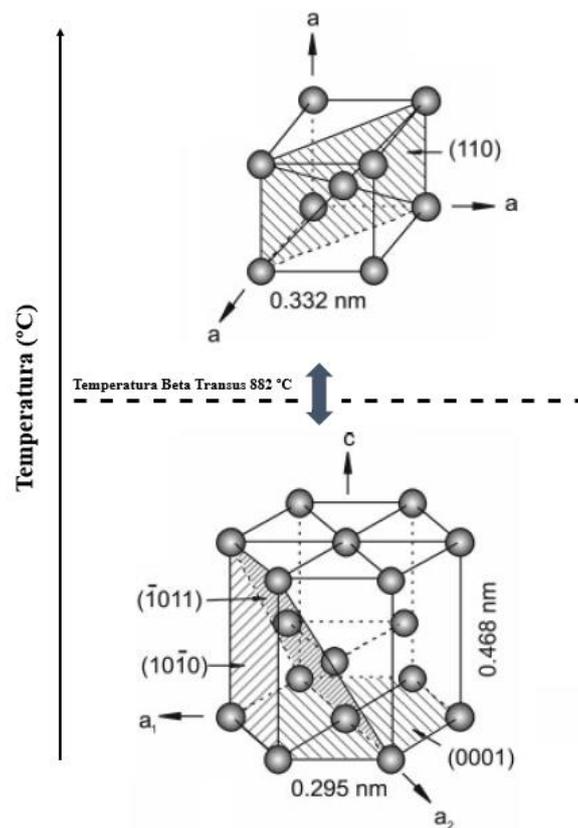


Figura 2: Estrutura cristalina da fase alfa e beta. Adaptado de (Peters *et al.*, 2005).

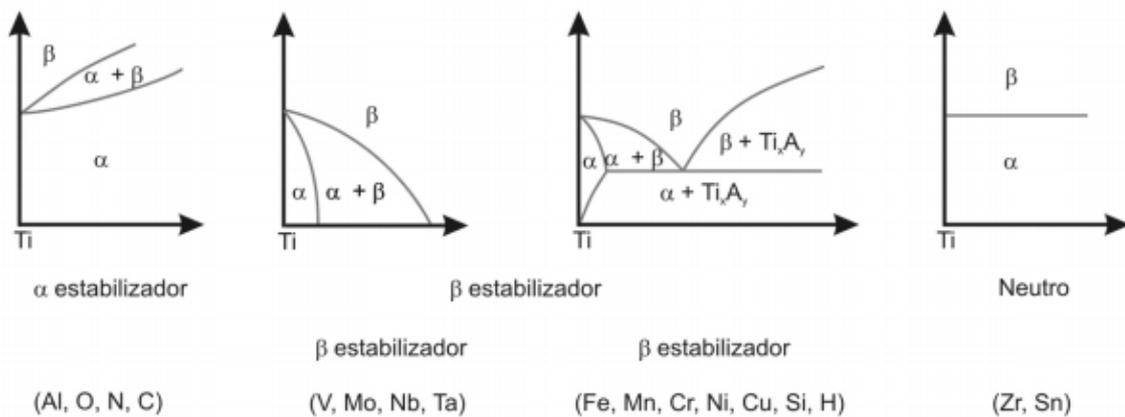


Figura 3: Efeito dos elementos de liga no diagrama de fase de ligas de titânio (Lütjering e Williams, 2003).

As ligas $\alpha+\beta$ geralmente apresentam facilidade de fabricação e alta resistência em temperatura ambiente. Estas ligas podem conter entre 10 a 50% de fase β em temperatura ambiente. As propriedades das ligas $\alpha+\beta$ podem ser controladas por tratamentos térmicos usando o ajuste microestrutural da quantidade de fase β presente (Welsch *et al.*, 1993). Ligas de titânio baseadas em alumínio e vanádio foram consideradas para utilização como biomaterial por possuir maior resistência mecânica e ao desgaste do que o titânio puro, em especial a liga Ti-6Al-4V ($\alpha + \beta$), que foi desenvolvida e utilizada principalmente na indústria aeroespacial (este uso representa mais de 50% do titânio total como uso industrial), porém devido a problemas de biocompatibilidade associados a efeitos tóxicos resultado da dissolução de vanádio nos fluidos corpóreos foi desenvolvida a liga Ti-6Al-7Nb (Avelar-Batista Wilson *et al.*, 2014). Muitos estudos e usos clínicos vem reportando considerações quanto ao desempenho a longo prazo das ligas Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb levantando preocupações também referente à liberação de íons alumínio (Perl e Brody, 1980; Walker *et al.*, 1989; Wapner, 1991; Landsberg *et al.*, 1992; Eisenbarth *et al.*, 2004; Biesiekierski *et al.*, 2012). Devido a propriedades únicas como superelasticidade e efeito de memória de forma ligas de Ti-Ni geralmente são utilizadas como fios ortodônticos e “stents” intravasculares, embora utilizado com segurança para fios ortodônticos, a liberação de íons níquel e seus possíveis efeitos tóxicos tem sido relatado em outros tipos de aplicações (Heintz *et al.*, 2001; Qiu *et al.*, 2015).

Em ligas de titânio β , esta fase pode ser completamente retida em temperatura ambiente por meio de um rápido resfriamento a partir de altas temperaturas (região de campo β). Ligas nestas condições, após tratamento de solubilização, possuem excelente capacidade

de serem forjadas e boa conformação a frio. Ligas do tipo β (metaestável ou estável) possuem boa resistência à corrosão e melhor biocompatibilidade quando comparada com outras ligas $\alpha+\beta$. Além de elevada resistência, estas ligas podem combinar estas propriedades com um baixo módulo de elasticidade por meio de tratamentos térmicos específicos (Chen e Thouas, 2015). Se o material implantado possuir um módulo de elasticidade substancialmente maior do que o módulo de elasticidade do osso ao redor, isto pode levar a um fenômeno conhecido como “stress shielding”, que está relacionado com as tensões aplicadas às quais são absorvidas pelo implante, em vez do osso, o que leva à reabsorção do osso pelo corpo, o que pode ocasionar complicações como fratura óssea e afrouxamento do implante. Em geral, o módulo de elasticidade do osso cortical pode variar entre 6,0 a 26,6 GPa (Rho *et al.*, 1997; Biesiekierski *et al.*, 2012).

Neste sentido, como forma de buscar ligas com melhores propriedade mecânicas e biocompatibilidade, estão sendo consideradas ligas de titânio β . Entre os elementos β -estabilizadores tem se destacado o nióbio, tântalo, molibdênio e zircônio. Estudos tem mostrado que o zircônio e o estanho possuem efeito beta-estabilizador, quando estes atuam em conjunto com outros elementos betagênicos presentes na liga, atuando de forma a suprimir a presença de outras fases metaestáveis como α' e ω (Abdel-Hady *et al.*, 2006; Hao *et al.*, 2006; Morinaga *et al.*, 2006; Zheng *et al.*, 2006; Abdel-Hady *et al.*, 2007).

2.2 O sistema Ti-Mo

A Figura 4 mostra o diagrama de equilíbrio de fases do sistema Ti-Mo, a linha verde no gráfico representa a quantidade de 10% em peso de molibdênio das ligas utilizadas neste trabalho. As fases presentes no diagrama são a cúbica de corpo centrado (β -Ti, Mo), onde o titânio e o molibdênio são completamente miscíveis acima da temperatura de 882 °C e a hexagonal compacta α -Ti (Mo), onde a solubilidade do molibdênio é no máximo 0,1% em peso. Estão presentes ainda a fase cúbica de corpo centrado β -Ti, a fase hexagonal compacta α -Ti e a fase cúbica de corpo centrado Mo. O sistema exhibe um gap de miscibilidade em (β -Ti, Mo) e a reação monoeutetóide: (β -Ti) \leftrightarrow (α -Ti) + (Mo), ocorre em cerca de 695 °C (Terauchi, 1977). As fases martensíticas metaestáveis (hexagonal compacta α' e ortorrômbica α'') e a fase- ω atérmica (hexagonal ou trigonal) também podem ocorrer no sistema Ti-Mo (Banerjee e Mukhopadhyay, 2010), para condições de resfriamento fora do equilíbrio (como processos de têmpera)

Pelo diagrama de equilíbrio de fases com 10% em peso de molibdênio em 1700 °C entra-se na região líquido+sólido. Em torno de 1680 °C, todo o material está no estado sólido (β Ti, Mo), e com 800 °C inicia-se a formação de precipitados de alfa na matrix beta até aproximadamente 400 °C.

Ligas do sistema Ti-Mo são largamente estudadas principalmente em sua estrutura, microestrutura e propriedades mecânicas. Ho e colaboradores (1999) estudaram o sistema Ti-Mo (em concentrações de 6% até 20% em peso de molibdênio) e observaram que quando a concentração de molibdênio é de 6% em peso, a fase martensítica α'' começa a se formar; quando a concentração é de 7,5% em peso, a estrutura da liga é dominada pela martensítica α'' e quando a concentração é de 10% em peso ou mais, a fase β cúbica de corpo centrado é dominante (Ho *et al.*, 1999). Assim, é necessário um mínimo de 10% em peso de molibdênio para estabilizar a fase beta (Bania, 1994). Com relação às propriedades mecânicas, a liga Ti-7,5Mo possui os menores valores de dureza e módulo de elasticidade flexural e o autor relaciona este resultado com a microestrutura α'' , observada nesta liga. Sugano e colaboradores (1998) estudaram os mecanismos de fratura por fadiga das ligas Ti-15Mo (% em peso) e Ti-17Mo, não sendo observadas diferenças significativas no comportamento de fadiga destas ligas nos testes realizados em ar. Nos testes realizados em vácuo, foram observadas diferenças na extensão e intensidade da deformação por fadiga (Sugano *et al.*, 1998). Oliveira e colaboradores (2007) estudaram ligas de Ti-Mo com 4 a 20% em peso de molibdênio. Os resultados mostraram que a estrutura cristalina das ligas é sensível à concentração de molibdênio. Para a liga Ti-4Mo existe uma mistura das fases hexagonal α' e ortorrômbica α'' , sendo que a fase α'' é quase que unicamente observada quando é atingido 6% em peso de molibdênio. Acima de 10% em peso de molibdênio existe significativa retenção da fase β e para concentrações de 15% e 20% em peso de molibdênio, verificou-se apenas retenção da fase β . Estudos eletroquímicos neste trabalho mostraram boa resistência à corrosão em solução de Ringers para todas as concentrações de molibdênio analisadas (Oliveira *et al.*, 2007a).

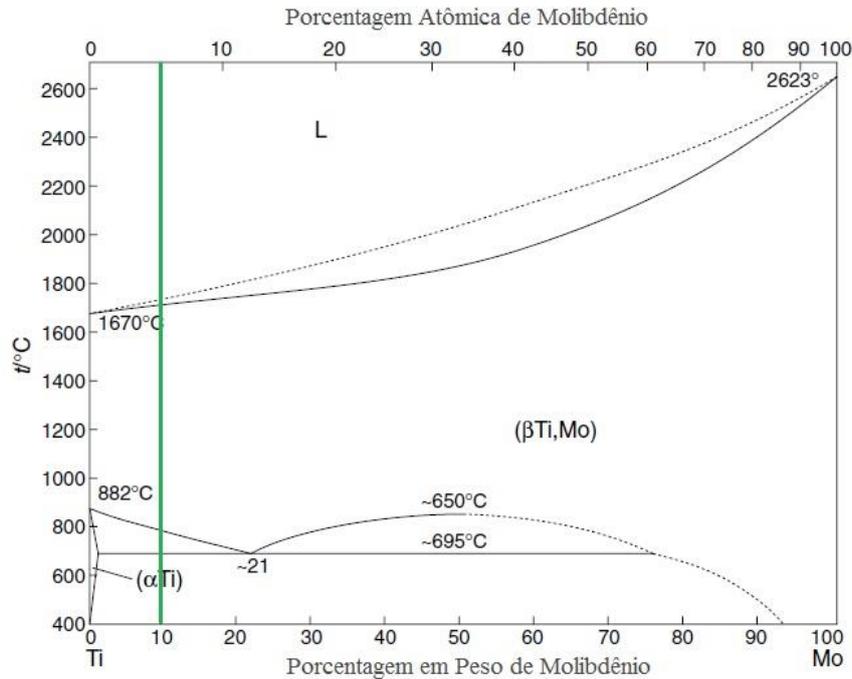


Figura 4: Diagrama de fases de equilíbrio do sistema Ti-Mo, com a porcentagem em 10% em peso com destaque em verde Adaptado de (Lide, 2007).

Chen e colaboradores (2006) estudaram ligas de Ti-Mo entre 5 e 20% em peso de molibdênio, obtendo resultados semelhantes a Ho e colaboradores (1999), Bania e colaboradores (1994) e Oliveira e colaboradores (2007), com relação à microestrutura (Bania, 1994; Ho *et al.*, 1999; Oliveira *et al.*, 2007a). Segundo este estudo, o molibdênio favorece o refinamento cristalino melhorando a plasticidade das ligas Ti-Mo. Também foi relatado que o coeficiente de atrito e resistência ao desgaste seco é melhor em concentrações de 10% em peso de molibdênio (Chen *et al.*, 2006).

Com relação ao potencial de resistência à corrosão de ligas Ti-Mo, estudos envolvendo a liga Ti-15Mo em uma solução de 0,15 M de NaCl variando a concentração de NaF (0,001 até 0,5 M) mostraram que a liga Ti-15Mo é mais atrativa em aplicações de implantes dentários em comparação com o Ti-cp e a liga Ti-6Al-4V, devido a capacidade de formar uma película passiva estável na presença de íons fluoreto e da densidade de corrente estável no potencial de oxidação intra-oral (Kumar *et al.*, 2010). Em outro estudo de ligas de titânio com a presença de molibdênio em condições fisiológicas simuladas por meio dos resultados da análise de espectroscopia de impedância eletroquímica, Gonzalez e Mirza-Rosca (1999) afirmaram que o molibdênio aumentou a estabilidade da película passiva, pela formação de óxidos de molibdênio insolúveis (González e Mirza-Rosca, 1999).

A liga de Ti-15Mo preparada por fusão a arco voltaico e forjada rotativamente foi estudada por Martins Jr. e colaboradores (2011), por meio de medidas de densidade, difração de raios X, microscopia óptica, microdureza, módulo de elasticidade, e ensaios de citotoxicidade *in vitro* (Martins Júnior *et al.*, 2011). Os resultados indicaram uma predominância da fase beta de estrutura cristalina cúbica de corpo centrado e as propriedades mecânicas aliada aos testes citotóxicos indicaram um alto potencial para uso em aplicações ortopédicas. Em outro trabalho, Martins Jr. e Grandini (2012) analisaram e quantificaram a presença das fases β e α' por meio do refinamento dos difratogramas de raios X utilizando o método de Rietveld, de ligas Ti-15Mo submetidas a tratamento térmico de homogeneização e dopagem em diferentes pressões parciais de oxigênio (Martins *et al.*, 2012). Os resultados indicaram que as quantidades de oxigênio não influenciaram na quantidade da fase α' .

2.3 O sistema Ti-Zr

O zircônio é um elemento de liga neutro, que não altera significativamente a temperatura de transição alotrópica do titânio quando adicionado ao titânio, contudo é utilizado como agente endurecedor (Correa, D. R. N. *et al.*, 2014). O zircônio possui propriedades químicas e físicas semelhantes ao titânio, além de possuir solubilidade sólida completa. A adição do elemento provoca aumento da resistência à corrosão da liga, melhora da biocompatibilidade e leva à diminuição do ponto de fusão de ligas com elementos refratários (Ho *et al.*, 2009; Hsu *et al.*, 2009). Ligas de zircônio exibem alta resistência mecânica, tenacidade a fratura e resistência a corrosão (Nie *et al.*, 2014).

As ligas binárias do sistema Ti-xZr ($x = 10, 20, 30, 40\%$ em peso) foram estudadas por Ho e colaboradores (2008) e apresentaram propriedades vantajosas como resistência à tração superior ao titânio puro, boa biocompatibilidade e excelente recuperação elástica, sendo consideradas interessantes para aplicações odontológicas (Ho *et al.*, 2008).

Correa e colaboradores (2014) estudaram o efeito do elemento substitucional zircônio na estrutura, propriedades mecânicas e biocompatibilidade das ligas Ti-5Zr, Ti-10Zr e Ti-15Zr. As ligas foram preparadas por fusão à arco voltaico e posteriormente forjadas e caracterizadas pela análise química, densidade, difração de raios X, microscopia óptica, microdureza, módulo de elasticidade e ensaios de citotoxicidade. Os resultados indicaram a formação da fase α' , a dureza das ligas foi superior ao do titânio puro com valor em torno de 250 HV, sendo que a liga que apresentou o menor valor de módulo de elasticidade foi a Ti-

5Zr (85 GPa). Os resultados de biocompatibilidade *in vitro* não apresentaram reações adversas (Correa, D. R. N. *et al.*, 2014).

O diagrama de fases de equilíbrio desse sistema pode ser visualizado na Figura 5, onde as linhas no gráfico mostram as porcentagens em peso das ligas propostas neste estudo. Este sistema é um exemplo de um sistema α - β isomorfo, enquanto o Ti-Mo e Ti-V constituem exemplos importantes de sistemas β -isomorfos. As fases de equilíbrio que ocorrem no sistema Ti-Zr são líquido (L), β (Ti,Zr), α (Ti,Zr), β -Ti, α -Ti, β -Zr e α -Zr. Neste sistema também é possível encontrar as fases de não equilíbrio como a martensita α' , e a fase ω (Banerjee e Mukhopadhyay, 2010).

Os principais pontos e reações do sistema Ti-Zr estão mostrados na Tabela 2.

2.4 O sistema Ti-Mo-Zr

Devido a este sistema não possuir um diagrama de fases ternário na literatura, uma forma de se avaliar o comportamento em equilíbrio destas ligas são analisando os diagramas de fases binários dos sistemas Ti-Mo e Ti-Zr em conjunto com os dados provenientes da literatura em relação ao sistema Ti-Mo-Zr.

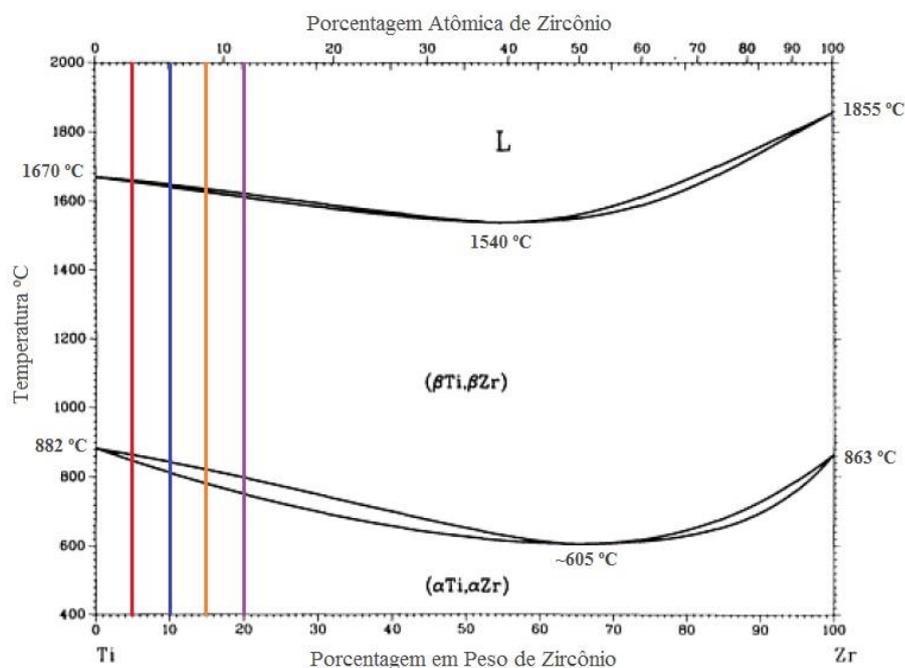


Figura 5: Diagrama de fases de equilíbrio do sistema Ti-Zr, as linhas coloridas representam as variações de zircônio propostas nas ligas objeto de estudo. Adaptado de (International *et al.*, 1992).

Tabela 2: Principais pontos e reações do diagrama de fases Ti-Zr (Banerjee e Mukhopadhyay, 2010).

Reação de Fase	Tipo de Reação	Temperatura (°C)	Composição (%p Zr)
$L \Leftrightarrow (\beta\text{Ti}, \beta\text{Zr})$	Congruente	1540 ± 15	54
$L \Leftrightarrow \beta\text{Ti}$	Fusão	1670	0
$L \Leftrightarrow \beta\text{Zr}$	Fusão	1588	100
$(\beta\text{Ti}, \beta\text{Zr}) \Leftrightarrow (\alpha\text{Ti}, \alpha\text{Zr})$	Congruente	605 ± 10	67
$\beta\text{Ti} \Leftrightarrow \alpha\text{Ti}$	Alotropia	882	0
$\beta\text{Zr} \Leftrightarrow \alpha\text{Zr}$	Alotropia	863	100

Ho e colaboradores (2012) estudaram a estrutura e propriedades de ligas Ti-10Zr-xMo (x = 1; 3; 5; 7,5; 10; 12,5; 15; 17,5 e 20% em peso). Os resultados indicaram que as ligas têm suas estruturas cristalinas e propriedades mecânicas alteradas com a variação de molibdênio. Com a concentração de 1% em peso de molibdênio a estrutura não sofreu alterações significativa permanecendo hexagonal compacta α' assim como a Ti-10Zr. Entre 3 e 5% em peso foi observado a fase martensítica α'' e acima de 7,5% em peso iniciou-se a retenção da fase metaestável β . Na liga Ti-10Zr-7,5Mo foi ainda possível observar a fase ω . Com relação às propriedades mecânicas, todas as ligas apresentam boa ductilidade sendo que a liga Ti-10Zr-5Mo apresentou o menor valor de módulo de elasticidade, em torno de 88 GPa, e em conjunto com a liga Ti-10Zr-12,5Mo apresentaram a melhor relação resistência/módulo de elasticidade, 20,1 e 20,4, respectivamente. Estas propriedades em conjunto com as excelentes capacidades de recuperação elástica indicam potencial uso para aplicação deste sistema como biomaterial (Ho *et al.*, 2012).

Zhao e colaboradores (2011) investigaram a relação entre deformações induzidas e a microestrutura e propriedades mecânicas como módulo de elasticidade e resistência à tração por meios de ensaios de tração em ligas de Ti-30Zr-xMo (x = 5, 6, 7% em peso). As ligas foram submetidas a um tratamento de solubilização e laminação a frio. Após a solubilização, as ligas apresentavam a fase β e uma pequena quantidade de fase ω , e baixo módulo de elasticidade, entre 74 e 66 GPa. Após a laminação a estrutura era predominantemente da fase beta com a presença da fase α' (a qual diminuía com o acréscimo de zircônio), a fase ômega foi totalmente suprimida após a laminação. Desta forma, autores relacionaram as transformações de fases nas ligas devido a deformação induzida com a alteração nas propriedades mecânicas das ligas (Zhao *et al.*, 2011).

Estudos tem mostrado (Zhao *et al.*, 2011; Ho *et al.*, 2012; Correa *et al.*, 2015; Kuroda *et al.*, 2016) que as ligas do sistema Ti-Mo-Zr possuem propriedades desejáveis para utilização como biomaterial, por possuírem baixo módulo de elasticidade, alta resistência à tração e possuírem alta citocompatibilidade

2.5 O sistema Ti-O e os processos de gaseificação

A dissolução de átomos em metais pode ser caracterizada por duas formas, se o tamanho dos átomos (soluto) do elemento adicionado na matriz metálica (solvente) for de tamanho comparável a esta, teremos a introdução de elementos substitucionais na matriz, por outro lado se os átomos adicionados forem suficientemente menores, estes átomos podem ocupar os espaços entre os elementos da estrutura cristalina, neste caso teremos a introdução de elementos intersticiais. Alguns átomos de soluto que podem ocupar estes espaços na matriz metálica são o hidrogênio, nitrogênio, carbono, boro e oxigênio. A Figura 6 mostra um diagrama da formação de soluções sólidas. O oxigênio tende a formar compostos com os metais. A adição de outros elementos na estrutura cristalina pode causar uma distorção nos parâmetros de rede e um aumento em sua energia interna. Estas distorções levam a um fortalecimento da liga aumentando sua dureza, ou seja, um endurecimento por solução sólida. Átomos de soluto podem ser adicionados até um limite de solubilidade o qual é determinado pela termodinâmica do sistema, neste limite a distorção e a energia atingem um valor crítico (International *et al.*, 1992).

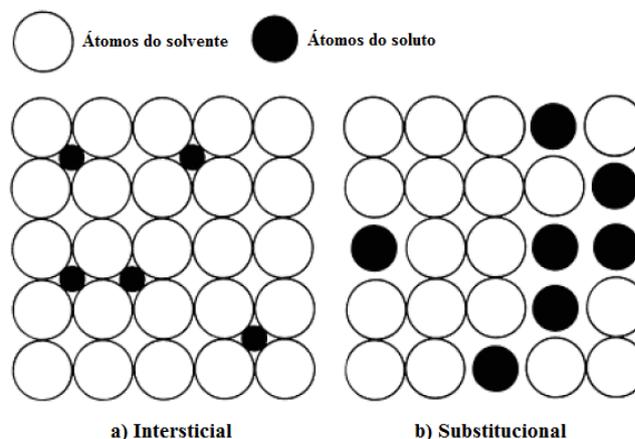


Figura 6: Mecanismo de solução sólida adaptado de (International *et al.*, 1992).

Na estrutura cristalina α -Ti e Zr os átomos de oxigênio dissolvidos ocupam sítios intersticiais octaédricos da rede hexagonal, estes sítios intersticiais estão cerceados por seis átomos de metais da matriz, os átomos de soluto ocupam preferencialmente estes sítios pois os sítios octaédricos são maiores do que os tetraédricos, conforme mostra a Figura 7 (Banerjee e Mukhopadhyay, 2010).

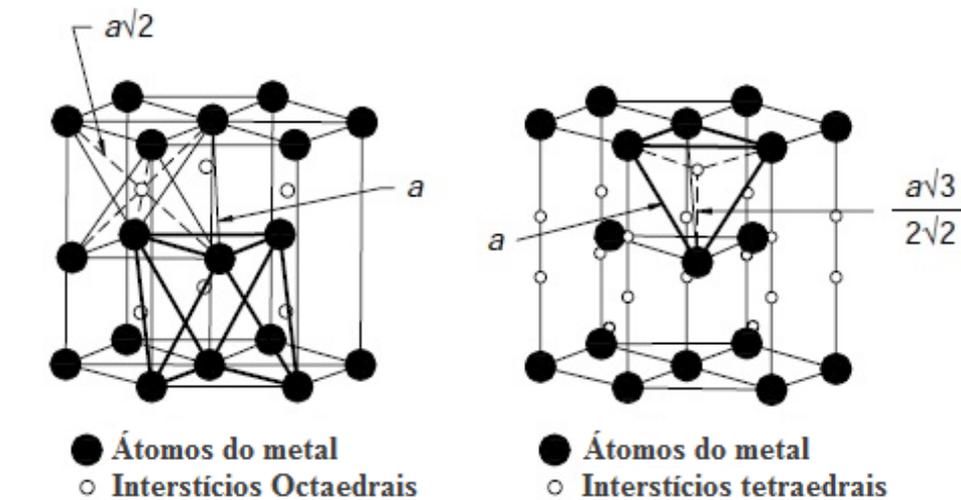


Figura 7: Interstícios na estrutura α -Ti e Zr (Banerjee e Mukhopadhyay, 2010).

A Figura 8, mostra a estrutura cristalina α -titânio e a localização dos sítios intersticiais octaédricos (pequenos círculos abertos) e tetraédricos (pequenos círculos hachurados). As coordenadas dos sítios octaédricos são $\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{4}$, $\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{3}{4}$ que é equivalente a um vetor

$\frac{1}{12} [04\bar{4}3]$ cuja magnitude é $a/\sqrt{2}$ a partir da origem. Quatro sítios tetraédricos são permitidos

por célula e estão localizados nas coordenadas $\frac{2}{3} \frac{1}{8} \frac{1}{8}$, $\frac{2}{3} \frac{1}{8} \frac{7}{8}$, $00 \frac{3}{8}$, $00 \frac{5}{8}$. Desta forma existem um

sítio octaédrico e dois tetraédricos por átomos de titânio. Assumindo os átomos de titânio como esferas rígidas de raio r , o raio máximo de um elemento acondicionado nos sítios octaédricos e tetraédricos são $0,41r$ e $0,22r$ respectivamente. Alguns elementos intersticiais como oxigênio, nitrogênio, carbono e hidrogênio possuem raios atômicos de $0,60 \text{ \AA}$; $0,71 \text{ \AA}$; $0,77 \text{ \AA}$; $0,46 \text{ \AA}$; respectivamente (Conrad, 1981). O tamanho dos sítios intersticiais octaédricos e tetraédricos para a fase alfa e o sítio tetraédrico para a fase beta do titânio, estão na Tabela 3.

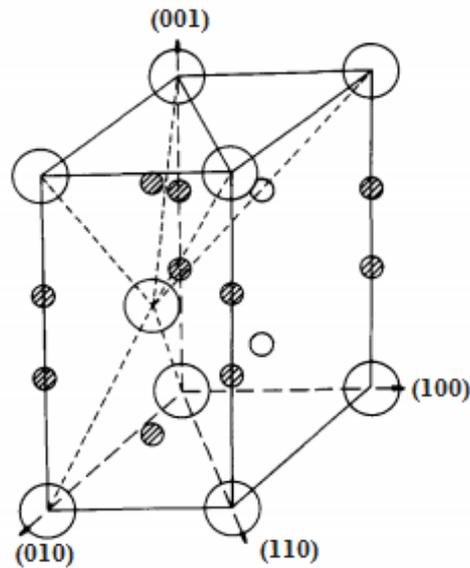


Figura 8: Estrutura da α -titânio com a posição dos interstícios (Conrad, 1981).

Tabela 3: Raios dos sítios intersticiais na fase alfa e beta do titânio (Conrad, 1981).

	Raio octaedral (Å)	Raio tetraedral (Å)
α -Ti	0,61	0,33
β -Ti	---	0,44

Observa-se que o sítio octaedral é maior do que o tetraedral tanto na fase alfa quanto na beta do titânio, os elementos intersticiais citados possuem raios comparáveis e/ou ligeiramente maiores do que o raio do sítio octaedral. Elementos como oxigênio, nitrogênio e carbono são mais suscetíveis a ocupar os sítios octaedrais, reforçando seu caráter alfa estabilizador, já o hidrogênio pode ocupar os sítios tetraedrais da estrutura beta, atestando seu caráter beta estabilizador (Conrad, 1981).

A incorporação de átomos de oxigênio em α -Ti e Zr causa uma ligeira variação nos parâmetros de rede. O parâmetro a_0 permanece constante com a introdução de nitrogênio e oxigênio enquanto o parâmetro de rede c_0 aumenta. Isto foi verificado observando a razão c/a do titânio experimental com os dados teóricos, conforme mostra a Figura 9 (Jaffee, 1958).

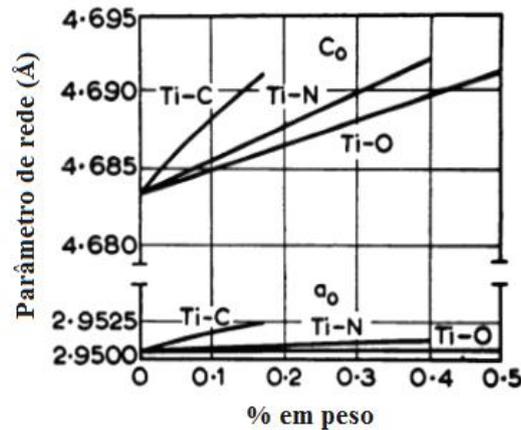


Figura 9: Efeito de elementos intersticiais nos parâmetros de rede do titânio (Jaffee, 1958).

O diagrama de fases do sistema Ti-O (Figura 10) mostra que o oxigênio auxilia na estabilização da fase α , já que a linha β -transus aumenta significativamente com o acréscimo de oxigênio, o máximo de oxigênio solúvel na fase alfa é da ordem de 33% at., uma larga faixa de solubilidade persiste na temperatura ambiente, porém compostos de átomos de oxigênio ocorrem em concentrações abaixo de 5 % at (Conrad, 1981; Okamoto, 2011).

Os vários graus de titânio comercialmente puro diferem principalmente na quantidade de oxigênio. Como elemento intersticial o oxigênio auxilia no aumento da resistência e reduz a ductibilidade. Em determinadas concentrações a ductibilidade permanece satisfatória e a resistência a corrosão é melhorada (Kornilov, 1973; Welsch *et al.*, 1993).

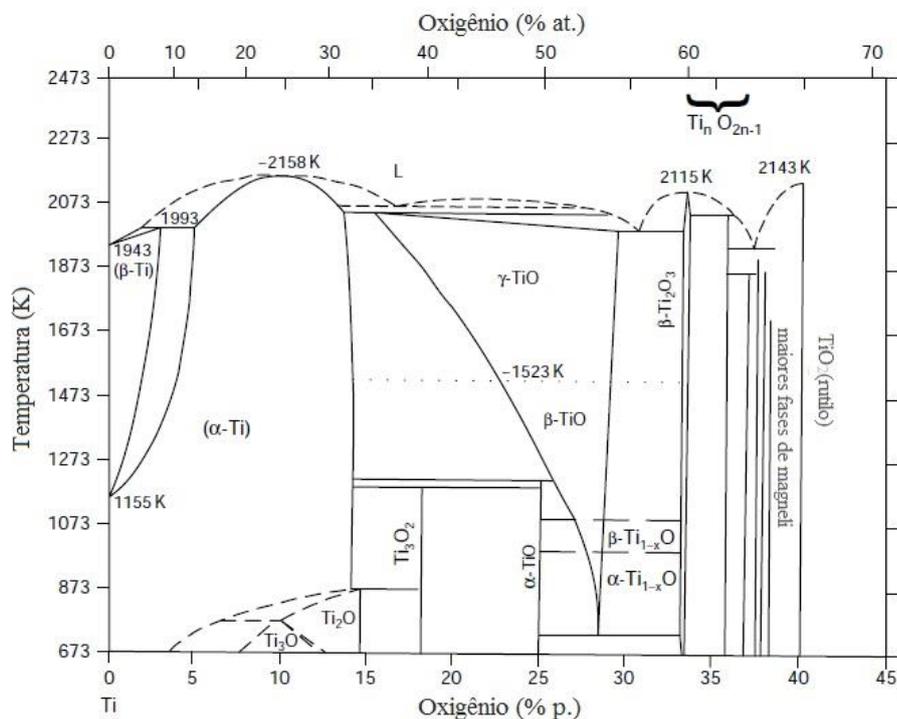


Figura 10: Diagrama de fases titânio-oxigênio (Banerjee e Mukhopadhyay, 2010).

A seguinte equação resume a interação entre um gás diatômico e átomos deste gás dissolvidos em um metal sólido.



onde: A pode representar H , N ou O e Me o metal.

Em reações metal-gás as seguintes etapas estão envolvidas (Miranda, 1994):

- i) Transporte das moléculas diatômicas na fase gasosa de encontro a superfície do metal aonde ocorre a adsorção física;
- ii) Adsorção química dissociativa, processo na qual ocorre a dissociação das moléculas do gás na superfície do metal;
- iii) Reações de penetração através de interfaces gás/sólido, neste processo os átomos do gás superam a barreira de potencial da superfície;
- iv) Difusão dos átomos na rede cristalina.

Em geral em reações de metal-gás ocorre a absorção ou a liberação de átomos de não-metais, as quais são as reações de absorção e desgaseificação. Em reações de dissolução do gás no metal destacam-se as seguintes moléculas diatômicas: H_2 , N_2 , O_2 e CO .

Os processos de absorção e liberação de oxigênio e nitrogênio para a maioria dos metais refratários sob determinadas condições de equilíbrio são os mesmos, e estão resumidos na equação (1) e representados na Figura 11 (Fromm e Hörz, 1980).

Tanto o oxigênio quanto o nitrogênio apresentam o mesmo mecanismo de gaseificação, enquanto o processo de desgaseificação difere para o oxigênio, pois sua remoção acontece na forma da evaporação de óxidos voláteis que se formam na superfície do material, estes passos estão representados na figura pelas passagens V e VI.

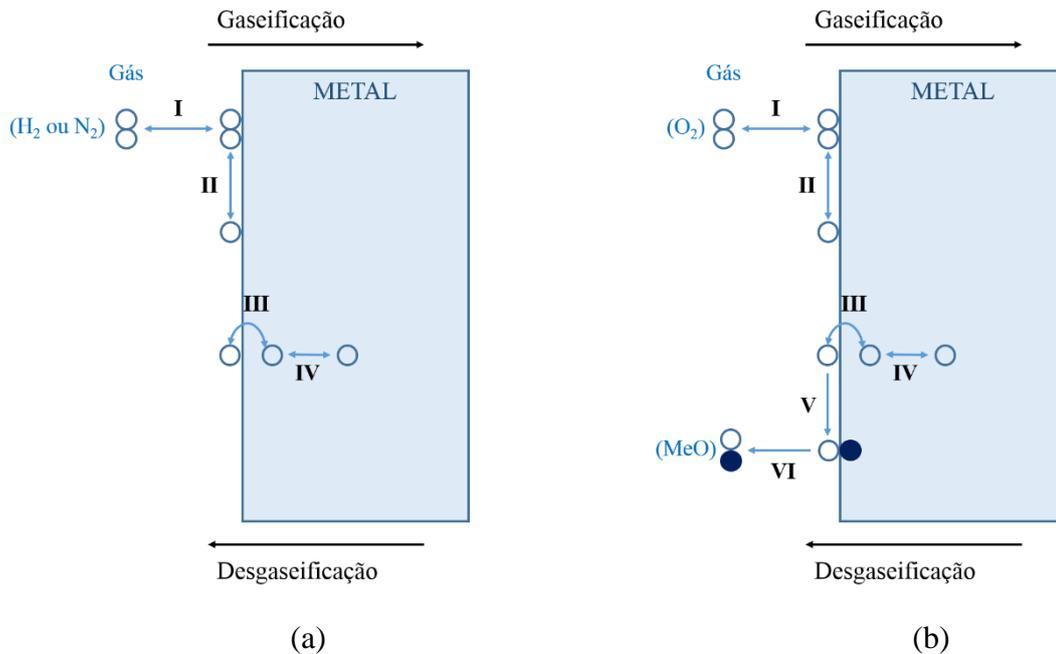


Figura 11: Processos de gaseificação e degaseificação para a) N₂ – Metal b) O₂ – Metal adaptado de (Miranda, 1994)

2.6 Desenvolvimento teórico de liga

As propriedades das ligas de titânio são essencialmente determinadas pela composição química, estrutura e microestrutura. Deste modo, obter uma previsão teórica sobre determinadas características e propriedades das ligas antes de sua preparação é uma forma interessante de minimizar erros e custos na produção de ligas para uma determinada aplicação. Um destes métodos onde é possível ter uma ideia sobre a estrutura da liga antes de sua produção é através das concentrações de alumínio e molibdênio equivalente. Por intermédio deste método empírico é possível classificar e agrupar as ligas de acordo com a quantidade de elementos α e β estabilizadores. O zircônio tem o efeito de diminuir a temperatura *transus* ($\alpha+\beta$) a uma razão muito baixa e por este motivo pode ser considerado como uma adição neutra. Por outro lado, o zircônio ocupa a mesma coluna da Tabela Periódica do titânio (grupo IV) e como uma consequência desta similaridade química, o zircônio pode substituir o titânio em uma liga multicomponente e desta forma aumentar a quantidade de componente α estabilizador. Por esta razão, pode ser considerado como um α estabilizador (BOYER, WELSCH e COLLINGS, 1994). Porém, outros estudos afirmam que o zircônio quando adicionado em conjunto com um elemento β estabilizador, tende a melhorar a estabilização da fase β (Abdel-Hady *et al.*, 2006; Abdel-Hady *et al.*, 2007). Desta

forma, o zircônio atua na estabilização de uma determinada fase dependendo dos outros elementos que compõem a liga. A definição de alumínio e molibdênio equivalentes é dada por (Welsch *et al.*, 1993; Boyer *et al.*, 1994):

$$[Al]_{eq} = [X][Al] + [X] \frac{[Zr]}{6} + [X] \frac{[Sn]}{3} + 10[X][O] \quad (2)$$

$$[Mo]_{eq} = [X][Mo] + [X] \frac{[Ta]}{5} + [X] \frac{[Nb]}{3,6} + [X] \frac{[W]}{2,5} + [X] \frac{[V]}{1,5} + 1,25[X][Cr] + 1,25[X][Ni] + 1,7[X][Mn] + 1,7[X][Co] + 2,5[X][Fe] \quad (3)$$

onde: [X] é a concentração do elemento X em porcentagem em peso da liga.

É possível observar que enquanto alumínio e oxigênio são fortes α estabilizadores, estanho e zircônio são fracos. Pode-se verificar a eficácia dos elementos de transição na estabilização da fase β , a qual aumenta na seguinte ordem tântalo, nióbio, tungstênio, vanádio, molibdênio, cromo, níquel, manganês, cobalto e ferro, sendo que o último é o mais forte estabilizador da fase beta.

Em geral, ligas de titânio α possuem $Al_{eq} < 8$ e $Mo_{eq} < 1$, excelente resistência à corrosão, boa resistência mecânica, alto módulo de elasticidade e baixa ductilidade. Por esta razão, são utilizadas principalmente na indústria química e processos de engenharia. O alumínio é o mais importante elemento de liga para estabilizar a fase α , aumentando a resistência e diminuindo a densidade. Ligas quase- α são caracterizadas por $6 < Al_{eq} < 10$ e $Mo_{eq} < 2$, sendo ideais para aplicações em altas temperaturas (~500-550 °C). Estas ligas possuem excelente resistência a fluência, devido às pequenas quantidades de fase β . Em ligas com alto teor de alumínio, podem ocorrer problemas por corrosão sob tensão, por isso a maioria das ligas possui um limite de 6% de alumínio. Ligas $\alpha+\beta$ são ligas com $5 < Al_{eq} < 10$ e $2 < Mo_{eq} < 8$, podendo ser tratadas termicamente por solubilização, tempera e envelhecidas para aumentar a resistência, além de possuírem boa formabilidade. A liga $\alpha+\beta$ mais popular é a Ti-6Al-4V, a qual representa mais do que 50% do mercado de titânio. Ligas de titânio β (metaestável) apresentam em geral os valores de $Al_{eq} < 6$ e $Mo_{eq} = 15-30$ e ligas β (estável) $Mo_{eq} > 30$. As ligas do tipo β (estável e metaestável) tem encontrado aplicações principalmente como próteses e implantes ortopédicos, em virtude de seu menor módulo de

elasticidade comparado as ligas α , além de sua excelente resistência à corrosão e biocompatibilidade (Bieler, 2005; Peters *et al.*, 2005).

Alguns exemplos importantes de ligas de titânio comerciais são: Ti-5Al-2,5Sn (ligas α); Ti-8Al-1Mo-1V, Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo (ligas quase α); Ti-6Al-4V, Ti-6Al-2Sn-6V, Ti-3Al-2,5V (ligas $\alpha+\beta$); Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo, Ti-5Al-2Sn-2Zr-4Cr-4Mo, Ti-3Al-10V-2Fe (ligas quase β); Ti-13V-11Cr-3Al, Ti-15V-3Cr-3Al-3Sn, Ti-4Mo-8V-6Cr-4Zr-3Al, Ti-11,5Mo-6Zr-4,5Sn (ligas β) (Banerjee e Mukhopadhyay, 2010). Com base nos valores de alumínio e molibdênio equivalente das ligas citadas e mostradas na Tabela 4, pode-se presumir que as ligas Ti-10Mo-xZr ($x = 5, 10, 15, 20$ % em peso) são classificadas como ligas quase- β .

Estudos mais recentes para o planejamento de ligas tem se baseado no cálculo de orbitais moleculares de estruturas eletrônicas através do método de *cluster* variacional discreto (DV- $X\alpha$) (Morinaga *et al.*, 2006; 2007). Este método do orbital molecular DV- $X\alpha$ foi construído com base na aproximação de Hartree-Fock-Slater envolvendo cálculo de orbitais moleculares e interações entre sistemas com muitos elétrons, utilizando o potencial $X\alpha$ de Slater (Morinaga e Yukawa, 1997). Dois parâmetros obtidos a partir destes cálculos são utilizados para o *design* de liga: B_0 , o parâmetro de ordem da ligação e M_d , o nível de energia do orbital. B_0 é definido como o número de elétrons que ocupam um determinado orbital atômico, sendo uma medida de intensidade de ligação covalente aumentando com o acréscimo de B_0 (Morinaga e Yukawa, 1997; Morinaga *et al.*, 2006). M_d correlaciona a eletronegatividade e o raio metálico do elemento. M_d aumenta com o acréscimo do raio atômico do elemento de liga, devido à fraca interação que ocorre quando os elétrons estão mais afastados do núcleo. Com o acréscimo de M_d , a eletronegatividade decresce segundo os valores preditos do modelo. Assim, M_d está relacionado com o nível de energia da camada d do metal de transição que está sendo ligado. Os cálculos destes parâmetros foram realizados por diferentes elementos de liga, utilizando o titânio como elemento base da matriz, como pode ser observado na Tabela 5 (Abdel-Hady *et al.*, 2006).

Tabela 4: Relação de alumínio e molibdênio equivalente para as ligas Ti-10Mo-Zr estudadas neste trabalho.

Ligas	[Al] _{eq}	[Mo] _{eq}
Ti-10Mo-5Zr	0,83	10
Ti-10Mo-10Zr	1,67	10
Ti-10Mo-15Zr	2,5	10
Ti-10Mo-20Zr	3,33	10

Tabela 5: Valores de B_0 e M_d para diferentes elementos de liga (ABDEL-HADY, HINSHITA e MORINAGA, 2006).

3d	Bo	Md (eV)	4d	Bo	Md (eV)	5d	Bo	Md (eV)
Ti	2,790	2,447	Zr	3,086	2,934	Hf	3,110	2,975
V	2,805	1,872	Nb	3,099	2,424	Ta	3,144	2,531
Cr	2,779	1,478	Mo	3,063	1,961	W	3,125	2,072
Mn	2,723	1,194	Te	3,026	1,294	Re	3,061	1,490
Fe	2,651	0,969	Ru	2,704	0,859	Os	2,980	1,018
Co	2,529	0,807	Rh	2,736	0,561	Ir	3,168	0,677
Ni	2,412	0,724	Pd	2,208	0,347	Pt	2,252	0,146
Cu	2,114	0,567	Ag	2,094	0,196	Au	1,953	0,258

Para uma determinada liga, são utilizados os valores médios de B_0 e M_d , os quais são obtidos a partir das seguintes equações:

$$\bar{B}_0 = \sum_i x_i (B_0)_i \quad (4)$$

$$\bar{M}_d = \sum_i x_i (M_d)_i \quad (5)$$

onde: x_i é a fração atômica de cada elemento i ; $(B_0)_i$ é o parâmetro de ordem de ligação do elemento i e $(M_d)_i$ o nível de energia do orbital d do elemento i da liga.

Calculados os valores médios de B_0 e M_d para a liga (Tabela 6), é possível por meio da Figura 12, prever a estrutura cristalina da liga e ter uma previsão do valor do módulo de elasticidade da liga.

Tabela 6: Valores médios de B_0 e M_d para as ligas estudadas.

Ligas	\bar{B}_0	\bar{M}_d (eV)
Ti-10Mo-5Zr	2,813	2,435
Ti-10Mo-10Zr	2,823	2,449
Ti-10Mo-15Zr	2,832	2,463
Ti-10Mo-20Zr	2,843	2,479

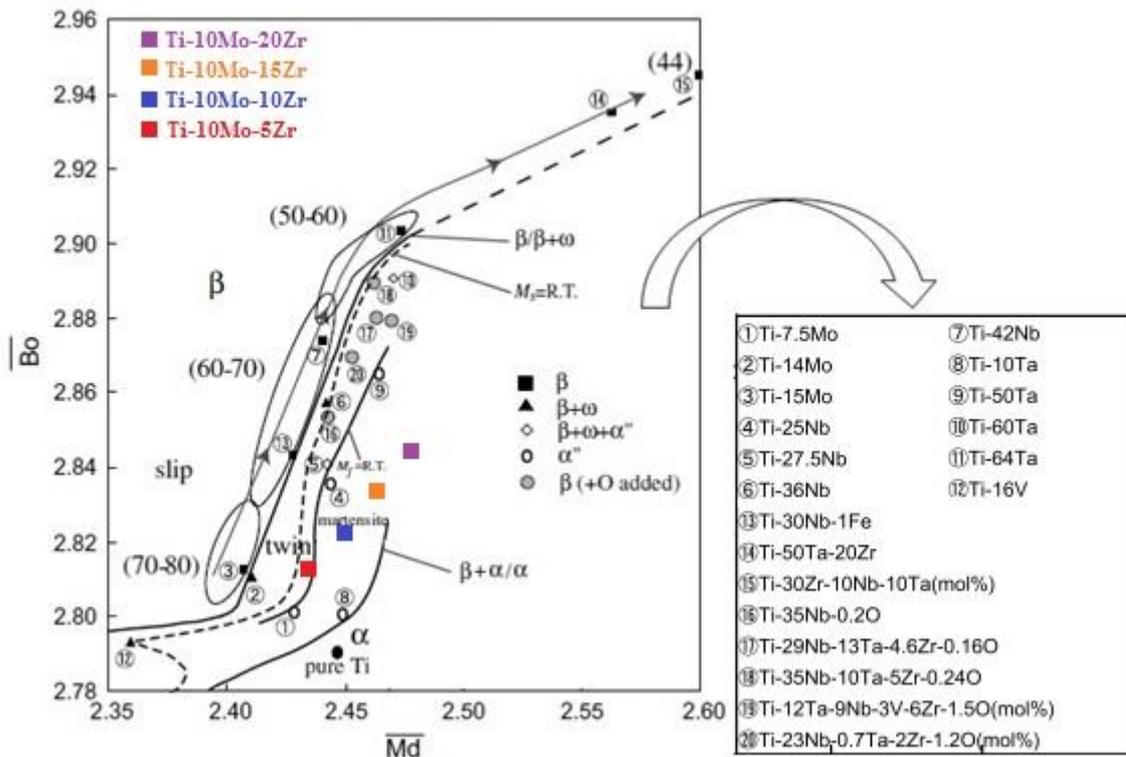


Figura 12: Diagrama $\bar{M}_d - \bar{B}_0$ com a localização de diversas ligas de titânio (Abdel-Hady *et al.*, 2006).

É possível verificar pelo diagrama, regiões de fases α , β , α'' incluindo a região $\beta+\omega$. É possível observar ainda, regiões de diferentes tipos de deslizamento de planos, e de módulo de elasticidade. No diagrama também estão previstas regiões onde as martensitas são formadas, inclusive com a indicação do início M_s e do final M_f da transformação em temperatura ambiente. Observa-se, pelo diagrama, que a liga Ti-10Mo-5Zr está localizada em uma região β metaestável e à medida em que aumenta-se a quantidade de zircônio com os incrementos de 10, 15 e 20% em peso, maior é a estabilidade da fase α , em detrimento de outras fases secundárias como por exemplo α'' e a fase ω .

Este trabalho mostra o comportamento oposto, no qual o acréscimo de zircônio aumenta a estabilidade da fase β em relação as fases α , α'' e ω .

3. Procedimento Experimental

3.1 Preparação das ligas

As ligas Ti-10Mo-xZr ($x = 5, 10, 15$ e 20% em peso) foram preparadas no Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais da UNESP-Bauru, fundindo os elementos precursores de alta pureza titânio, molibdênio e zircônio, nas proporções idealizadas para as estequiometrias referidas. O método utilizado foi a fusão em forno a arco voltaico com eletrodo de tungstênio não consumível e cadinho de cobre refrigerado a água, em atmosfera inerte de argônio (concentração $99,99\%$). Este método garante que as amostras fiquem livres de contaminação, além de propiciar uma boa homogeneidade química e microestrutural. As Figuras 13 e 14 mostram fotografias do forno utilizado.

Antes da fusão, os metais foram decapados quimicamente com o objetivo de eliminar possíveis impurezas superficiais, utilizando uma solução de ácidos nítrico e fluorídrico na proporção de 4:1, respectivamente. Posteriormente, os materiais foram enxaguados em água e lavados com acetona em lavadora ultra-sônica por vinte minutos. Após este tempo, os elementos precursores foram separados em suas estequiometrias e colocados no cadinho de cobre dentro da câmara do forno. No interior da câmara fechada, foi realizado vácuo da ordem de 10^{-1} mbar por 10 minutos. Após, o vácuo foi interrompido com a injeção de argônio o qual permaneceu na câmara por 5 min. Este procedimento é uma lavagem no sistema conhecida como purga, e foi repetida 5 vezes. Na última injeção de argônio, a pressão foi mantida a 1 atm para dar início ao processo de fusão dos metais.

Os lingotes das ligas Ti-10Mo-5Zr, Ti-10Mo-10Zr, Ti-10Mo-15Zr e Ti-10Mo-20Zr, foram fundidos e refundidos no mínimo seis vezes, e a cada fusão o lingote era girado em 180 graus, para que ficasse garantida a homogeneização. Este processo foi realizado para cada liga do sistema. Cada lingote foi preparado para que ao final do processo estivesse com uma massa de aproximadamente 60 gramas.

Após a fusão as ligas foram submetidas a tratamentos termomecânicos.

3.2 Tratamentos Termomecânicos

Os processamentos termomecânicos têm por objetivos conformar a geometria das amostras para determinada função e alterar a estrutura e a microestrutura por meio de taxas

controladas de deformação, aquecimento e resfriamento. Alguns parâmetros levados em consideração nos tratamentos térmicos são a temperatura máxima ao qual o metal é aquecido; o tempo de permanência nesta temperatura; a taxa de aquecimento e a taxa de resfriamento. Estes parâmetros alteram a estrutura e microestrutura das ligas de titânio refletindo em suas propriedades mecânicas (Weiss e Semiatin, 1998).



Figura 13: Forno utilizado para fusão das ligas.



Figura 14: Cadinho de cobre refrigerado a água.

A Figura 15 mostra o sistema de tratamentos térmicos em Alto-Vácuo do Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais. Para a realização dos tratamentos térmicos a amostra foi acondicionada em suportes de alumina. Neste sistema, o suporte de alumina contendo a amostra é colocado dentro de um tubo de aço por meio de uma escotilha, a cerâmica garante que a amostra não fique em contato direto com o tubo de aço do tratamento, o que poderia resultar em contaminação. Após este processo é realizado alto-vácuo da ordem de 10^{-6} Pa por meio de uma bomba mecânica e turbomolecular.

3.2.1 Tratamento Térmico de Homogeneização

Após a fusão, as ligas foram submetidas a um tratamento de homogeneização cujo objetivo é obter uma melhor homogeneidade química, estrutural e microestrutural, eliminando tensões internas e gradientes de resfriamento advindos do processo de fusão. Para este

tratamento as ligas brutas de fusão foram aquecidas a uma temperatura abaixo da de fusão, para que os átomos dos elementos de liga possam se difundir eliminando possíveis microsegregações.



Figura 15: Sistema de tratamentos térmicos.

No tratamento térmico as ligas foram aquecidas no forno em vácuo da ordem de 10^{-6} Pa, a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ a uma taxa de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e mantidas nessa temperatura por 24 horas. Posteriormente foram resfriadas a uma taxa de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

3.2.2 Laminação à Quente

A laminação foi realizada para que as amostras estivessem com a forma geométrica adequada para a realização dos ensaios de módulo de elasticidade e posteriormente para os ensaios de espectroscopia mecânica (atrito interno), além de poder aumentar a resistência mecânica das ligas.

As ligas de titânio β possuem alta capacidade de formabilidade a frio em relação a ligas de titânio com estrutura $\alpha+\beta$. Isto acarreta uma diminuição nos custos melhorando as possibilidades de utilização como um produto comercial (Boyer *et al.*, 1994). Vários fatores devem ser levados em consideração na escolha do processo de conformação mecânica, como o tipo de conformação, a dureza do material, a dimensão da amostra e redução do diâmetro ou

espessura. Desta forma, neste trabalho, por prudência realizou-se laminação a quente, para que não houvesse nenhuma trinca no material (Jiang, Wang, *et al.*, 2015).

A laminação foi realizada em um laminador FENN, mostrado na Figura 16, no Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos. O processo consistiu em aquecer as amostras em um forno mufla até 1000 °C durante 20 min, seguido da laminação onde a espessura era reduzida de 1 em 1 mm. A cada redução, as amostras retornaram ao forno para que mantivessem a temperatura em torno de 1000 °C. Ao final do processo, as amostras ficaram com a forma de chapa com aproximadamente 3 mm de espessura.



Figura 16: Laminadora utilizada.

Devido ao processo de aquecimento e resfriamento ter sido realizado sem controle da atmosfera, formou-se uma camada de óxido na superfície dos materiais e para remover essa camada de óxido superficial foi realizado uma decapagem nas amostras com solução de ácidos HNO_3 e HF na proporção 4:1, respectivamente. Posteriormente, foram lavadas em água e limpas com acetona em uma lavadora ultrassônica. A Figura 17 mostra uma das ligas após a laminação e a decapagem.

3.2.3 Tratamento Térmico de Reozimento

O tratamento térmico de recozimento consiste basicamente em aquecer a liga a uma temperatura elevada durante determinado tempo com resfriamento lento. O principal objetivo deste tratamento é obter uma estrutura cristalina mais estável termodinamicamente ou morfologicamente. Este tratamento pode auxiliar no alívio de tensões internas provenientes de

deformações plásticas, aumentar a ductibilidade e tenacidade, além de melhorar a homogeneização da composição e propriedades (Shi, 2006).



Figura 17: Amostra das liga do sistema Ti-10Mo-Zr, após a laminação.

O tratamento térmico de recozimento foi realizado nas amostras após a laminação, consistindo em aquecer as amostras até 1000 °C. Esta temperatura foi escolhida por estar em uma região do campo β com base nos diagramas binários dos sistemas Ti-Mo e Ti-Zr, já que não foi possível ter acesso ao diagrama ternário. A taxa de aquecimento adotada foi de 10 °C/min e as amostras permaneceram no patamar de 1000 °C durante 6 horas. Posteriormente foram resfriadas lentamente com o forno desligado. O vácuo durante o tratamento foi em torno de 10^{-6} Pa.

3.2.4 Tratamento Térmico de Solubilização e Dopagem com Oxigênio

Após o tratamento térmico de recozimento, as ligas foram submetidas ao tratamento térmico de solubilização. Este tratamento consistiu em aquecer as ligas com uma taxa de 10 °C/min, sob vácuo da ordem de 10^{-5} Pa, até que atingissem a temperatura de 1000 °C, as amostras ficaram neste patamar de temperatura durante 2 horas. Posteriormente foram resfriadas rapidamente na água. Este tratamento foi efetuado utilizando-se um tubo de quartzo (no qual as amostras eram acondicionadas) conectado ao sistema de tratamento térmico, Figura 18.

As dopagens com o oxigênio foram realizadas após o tratamento térmico de solubilização. A 1ª dopagem consistiu em aquecer as amostras a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, em um vácuo da ordem de 10^{-5} Pa, atingida a temperatura de 1000 °C, fechou-se a escotilha que conecta o tubo de quartzo a bomba de vácuo, e foi inserido uma pressão parcial de oxigênio da ordem de 10^2 Pa no tubo de quartzo e durante 2 horas foi monitorado o

decaimento da pressão de oxigênio dentro do tubo. Após a dopagem, as amostras foram resfriadas rapidamente na água para reter o elemento intersticial na estrutura cristalina.

A 2^o dopagem foi realizada de modo semelhante a 1^o dopagem, exceto que a pressão no interior do tubo de quartzo foi mais elevada. A pressão de oxigênio foi da ordem de 10^3 Pa.

Os valores utilizados para temperatura, tempo, pressão de oxigênio e espessura da amostra preparada para dopagem com o oxigênio foram tomados com o objetivo de obter uma difusão homogênea em todo o material, o que, segundo os cálculos, é necessário um mínimo de 32 minutos (Vicente, 2014)

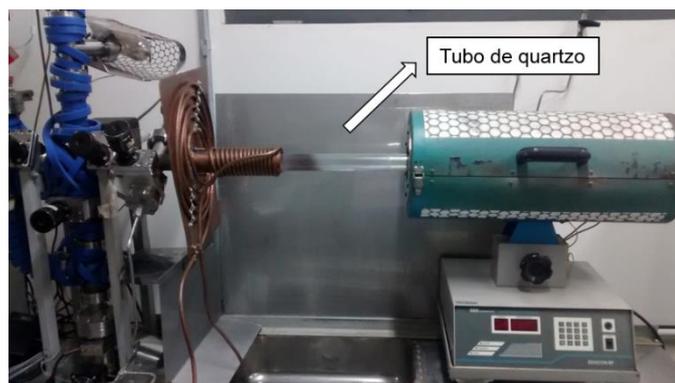


Figura 18: Sistema de tratamento térmico para solubilização e dopagens.

Nas curvas apresentadas na Figura 19 é possível verificar, que existe uma queda brusca da pressão de oxigênio no interior do tubo nos primeiros minutos da dopagem, a qual está associada a absorção do oxigênio pelas amostras. Posteriormente, há uma estabilização na pressão de oxigênio a qual se mantém constante até o final da dopagem, indicando que o sistema está bem isolado do meio externo.

3.3 Análise Química

A composição química das ligas foi determinada pela técnica de espectroscopia de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES), utilizando um espectrômetro, modelo VISTA, da Varian, do Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM), e espectroscopia de dispersão de energia (EDS), utilizando o equipamento da marca Oxford, modelo INCA X-ACT o qual utiliza o software INCA ANALYZER, acoplado ao microscópio eletrônico de varredura Carl Zeiss, modelo EVO LS15, em ampliação de 1000x durante 60 segundos. A técnica ICP-OES é muito utilizada para análises químicas tanto qualitativa quanto quantitativa de materiais sólidos.

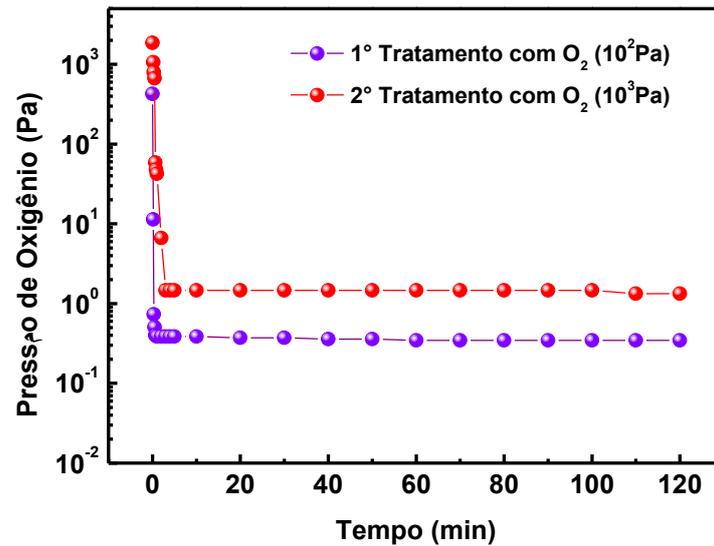


Figura 19: Pressão de oxigênio no tubo de quartzo em função do tempo.

Para verificar o teor de elementos intersticiais (oxigênio e nitrogênio) nas amostras foi utilizado um analisador de gases LECO TC-400 do Laboratório de Metalurgia Física e Solidificação, Faculdade de Engenharia Mecânica, Unicamp, Campinas – SP. As análises foram efetuadas por meio do método de fusão sob gás inerte, com detecção do oxigênio por infravermelho e do nitrogênio pela diferença de condutividade térmica.

3.4 Densidade

A densidade das ligas foi determinada com base no princípio de Arquimedes, utilizando a água como fluido, cuja densidade à temperatura em que foram realizadas as medidas é 0,9984 g/cm³ (Lide, 2007). A densidade das amostras foi obtida por meio de uma balança analítica modelo Explorer, da Ohaus Corporation, com seu “Kit” de determinação de densidade.

O primeiro passo foi medir a massa dos lingotes no ar e posteriormente em água, com o auxílio do “Kit” de medida de densidade. Estas etapas foram repetidas várias vezes para aumentar a precisão. Por fim a densidade foi obtida utilizando a fórmula (6) (Nussenzveig, 2001):

$$\rho_{amostra} = \frac{m}{m - m_{liq}} \rho_{liq} \quad (6)$$

onde: ρ_{liq} é a densidade do líquido;
 m_{liq} é a massa do corpo medida imerso no fluido;
 ρ_{amostra} é a densidade do corpo.

A densidade teórica das ligas Ti-Mo-Zr foi obtida por meio da fórmula (7) (Callister Jr., 2006):

$$\rho = \frac{\left(\frac{\rho_{\text{Ti}}m_{\text{Ti}}}{M_{\text{Ti}}}\right) + \left(\frac{\rho_{\text{Mo}}m_{\text{Mo}}}{M_{\text{Mo}}}\right) + \left(\frac{\rho_{\text{Zr}}m_{\text{Zr}}}{M_{\text{Zr}}}\right)}{\left(\frac{m_{\text{Ti}}}{M_{\text{Ti}}} + \frac{m_{\text{Mo}}}{M_{\text{Mo}}} + \frac{m_{\text{Zr}}}{M_{\text{Zr}}}\right)} \quad (7)$$

onde: ρ é a densidade teórica da amostra; m_{Ti} é a massa de titânio; m_{Mo} é a massa de molibdênio; m_{Zr} é a massa de zircônio; M_{Ti} é a massa atômica do titânio; M_{Mo} é a massa atômica do molibdênio e M_{Zr} é a massa atômica do zircônio.

3.5 Difração de Raios X

A cada condição de processamento foram realizadas medidas de difração de raios X utilizando-se o método do pó, em um equipamento da marca Rigaku, modelo D/MAX – 2100/PC, controlado por um microcomputador. A radiação utilizada foi a K_{α} do cobre, com comprimento de onda $\lambda = 1,544 \text{ \AA}$. A corrente utilizada foi de 20 mA e potencial de 40 kV, com passo de 0,02 graus e tempo de permanência de 3,2 segundos, em um intervalo de 20° a 100° no modo tempo fixo. Estes parâmetros foram escolhidos para que os difratogramas tivessem a melhor resolução possível para serem refinados pelo método de Rietveld. Este equipamento e estes parâmetros foram utilizados para caracterizar as amostras após a fusão, laminação e recozimento.

Para as condições após o tratamento térmico de solubilização, 1° dopagem e 2° dopagem foi utilizado um equipamento de bancada MiniFlex modelo 600/RIGAKU, o qual trabalha com uma potência de 600 W, permitindo a realização de medidas mais rápidas com boa resolução. A corrente utilizada foi de 15 mA com potencial de 40 kV, um tempo de permanência de 0,15 s e passo de 0,02 graus, de 20 a 100°, no modo tempo fixo.

3.6 O Método de Rietveld

O refinamento das estruturas cristalinas pelo Método de Rietveld é uma técnica bastante útil para determinar os parâmetros de rede além de poder determinar a quantidade de fases presentes. Quando se faz o ajuste entre o difratograma calculado teoricamente pelo método com o obtido experimentalmente, é dito que o difratograma foi refinado (Rietveld, 1969).

Os parâmetros refinados são a melhor solução para o refinamento, quando se obtém a melhor configuração entre os difratogramas calculados teoricamente e os experimentais. A quantificação de fases se dá pela intensidade relativa entre os padrões de difração de cada fase.

O difratograma experimental é obtido pelo processo de aquisição de dados passo-a-passo com incremento de 2θ constante. Este padrão observado contém a intensidade dos pontos medidos (y_{oi}). O difratograma calculado é definido pelos n pontos calculados (y_i) na mesma localização dos pontos observados.

Pode-se obter a intensidade calculada pela seguinte expressão (Rietveld, 1969):

$$y_i = \varphi_{rsi} \sum_{\varphi} S_{\varphi} \sum_{h\varphi} J_{h\varphi} L_{p_{h\varphi}} |F_{h\varphi}|^2 G_{h\varphi} A_{h\varphi} P_{h\varphi} + Y_{bi} \quad (8)$$

onde: φ_{rsi} está relacionado com a correção da rugosidade superficial no ponto i ; S é uma constante que ajusta a intensidade e a altura dos picos; J_h é a multiplicidade da reflexão h ; L_{ph} é o fator de Lorentz e de polarização; F_h é o fator de estrutura; G_{hi} é uma função com a finalidade de ajustar a forma dos picos no padrão de difração; A_{hi} é a função assimetria do i -ésimo ponto; P_h é uma função para corrigir a orientação preferencial e Y_{bi} é uma função que corrige a intensidade da radiação de fundo no i -ésimo ponto.

No Método de Rietveld varia-se os parâmetros fazendo com que a soma do quadrado da diferença entre a intensidade observada e a calculada ($\varepsilon_i^2 = (y_i - y_{oi})^2$) atinja o menor valor possível. A quantidade a ser minimizada é dada por:

$$M_q = \sum j w_j (y_{oi} - y_i)^2 = \sum j w_j (\varepsilon_i)^2 \quad (9)$$

onde: o peso é $w_j = 1/y_{oi}$.

Durante e após o refinamento, alguns indicadores estatísticos revelam a sua qualidade. Em combinação com estes indicadores é necessário durante todo o processo de refinamento a observação visual do ajuste entre o difratograma calculado e o experimental. Esta visualização é útil para evitar erros grosseiros além de auxiliar o operador na escolha das melhores decisões para o refinamento.

Matematicamente, R_{wp} é o índice que melhor reflete o progresso do refinamento, pois no numerador é o resíduo o qual é minimizado. O índice R_{exp} é o valor esperado para o R_{wp} . No programa General Analyzer System Structure (GSAS) (Larson e Dreele, 2004) a qualidade do ajuste (GOF) é definido pela Equação (12), onde N_{obs} é número de observações e N_{var} é o número de variáveis do método mínimo quadrados.

$$R_{wp} = \left\{ \frac{\sum_{i=1}^n w_i (y_i(obs) - y_i(calc))^2}{\sum_{i=1}^n (w_i(abs))^2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (10)$$

$$R_{exp} = 100 \left\{ \frac{(n-p)}{\sum_{i=1}^n w_i y_i^2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (11)$$

$$X^2 = \frac{M}{N_{abs} - N_{var}} \quad (12)$$

O método de Rietveld foi aplicado utilizando o programa GSAS (General System Analyzer Structure) (Larson e Dreele, 2004) e sua interface gráfica EXPGUI (Toby, 2001). Para realização do refinamento foram utilizadas as fichas cristalográficas nº 653279-ICSD (beta); nº 653280-ICSD (Marques *et al.*) do titânio, a ficha nº 643962-ICSD do molibdênio e a ficha nº 9008559 do zircônio, todas retiradas do banco de dados do INORGANIC CRYSTAL STRUCTURE DATABASE (Icsd, 2013). Uma amostra padrão de Y_2O_3 foi utilizada para obter a contribuição experimental do equipamento nos padrões de difração.

3.7 Microscopia Óptica e Eletrônica de Varredura

Para a análise das morfologias e dos dados provenientes do microscópio óptico e eletrônico de varredura as amostras foram cortadas e embutidas à quente em baquelite em uma embutidora semi-automática modelo PRE 30Mi, da Arotec. Posteriormente, as amostras

embutidas foram lixadas com lixas d'água marca 3M, com granulações de 150, 180, 220, 360, 400, 500, 600, 1200 e 1500 Mesh. Após o lixamento, foi realizado o polimento da superfície com alumina 1,0 μm , utilizando um pano de polimento para metais não ferrosos, da marca Buehler. O lixamento e o polimento foram realizados em uma politriz Arotec, modelo Aropol-2V. Para revelar a microestrutura das amostras, foi realizado um ataque químico em solução ácida contendo 85% de água, 10% de ácido nítrico e 5% de ácido fluorídrico, durante aproximadamente 30 segundos. Para realização das análises no MEV foi necessário passar tinta prata ligando a amostra ao fundo do baquelite para que houvesse a condução necessária evitando os efeitos de carregamento da amostra.

As micrografias obtidas por microscopia óptica foram realizadas por meio de um microscópio Olympus BX51M com software Olympus Soft Imaging Solutions GmbH, pertencente ao Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais, UNESP – Bauru. O microscópio eletrônico utilizado foi um Carl Zeiss LS15, com software SMARTSEM Zeiss, pertencente ao Departamento de Física, da Faculdade de Ciências da UNESP – Bauru.

3.8 Microdureza

Para realização dos testes de microdureza Vickers, as amostras foram lixadas e polidas conforme o procedimento descrito na seção 3.7. O microdurômetro utilizado foi um Shimadzu HMV-2, o qual é acoplado a um microcomputador que fornece o valor obtido pelo microdurômetro por intermédio de uma interface. Os testes foram realizados com uma carga de 0,200 kgf (1,961 N) pelo tempo de 60 segundos, sendo que para cada amostra foram realizadas cinco identificações. As medidas foram realizadas no Laboratório de Bioquímica da Faculdade de Odontologia da USP, Campus de Bauru, em colaboração com a Prof. Dra Marília Afonso Rabelo Buzalaf, e na UNESP - Campus de Ilha Solteira em colaboração com o Prof. Dr. João Carlos Silos Moraes. Os testes seguiram as recomendações contidas nas normas (ASTM E92–16, 2016; ASTM E384–16, 2016).

3.9 Módulo de Elasticidade

O módulo de elasticidade pode ser definido como a relação entre a deformação e a tensão na região elástica do material submetido a tração ou compressão. Em aplicações como suporte de carga é um importante parâmetro a ser considerado. Como implante metálico, a elevada diferença entre o módulo de elasticidade do implante em comparação com o osso

pode levar ao efeito de “stress shielding”, ocasionando perda óssea, e necessidade de uma nova cirurgia de revisão. O módulo de elasticidade está intimamente relacionado com a força de ligação atômica nos materiais. O módulo de elasticidade em uma liga é mais sensível a fases presentes do que a outros fatores. Em ligas com a presença de várias fases, o módulo de elasticidade é uma contribuição individual do módulo de cada fase pelas suas respectivas frações volumétricas (Majumdar *et al.*, 2008). Estudos em ligas forjadas de Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr (% em peso) sugerem que o módulo de elasticidade da martensita α'' é comparável a fase β (Hao *et al.*, 2002).

Diversas técnicas podem ser utilizadas para medir o módulo de elasticidade de um material, alguns métodos são: quase-estáticos, ultra-som e métodos dinâmicos. Os métodos quase-estáticos basicamente consistem em uma aplicação de uma carga, sendo monitorada a deformação produzida pela tensão e por meio dos dados monta-se um gráfico tensão-deformação. Uma das desvantagens desta técnica é que geralmente o corpo de prova fica inutilizado após a medida, e são necessários vários corpos de prova para os testes (Van Vlack, 1977).

A velocidade de ondas ultrassônicas em um sólido está diretamente relacionada com as propriedades elásticas do material. Assim a técnica de ultra-som consiste em verificar a atenuação das ondas de ultra-som na amostra e o módulo de elasticidade é obtido por meio da velocidade do som no material, e superposição de dois pulsos sonoros (Majumdar *et al.*, 2008). Os métodos dinâmicos permitem além de obter o módulo de elasticidade, informação qualitativas sobre a integridade do componente mecânico. Nesta técnica, o material de ensaio não é destruído podendo ser posteriormente utilizado para sua função.

Entre os ensaios dinâmicos tem-se o método de excitação por impulso, que basicamente consiste em colocar o corpo de prova em um modo de vibração por meio de um agente mecânico (excitação, “pancada”) e por intermédio de um microfone o equipamento capta esta vibração informando a frequência de ressonância do material. Com base nessas informações e características geométricas e físicas da amostra é possível determinar o módulo de elasticidade.

O módulo de elasticidade das ligas foi obtido utilizando-se o sistema Sonelastic®, no Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais da UNESP-Bauru, por meio da técnica de excitação por impulso, conforme mostra a Figura 20.



Figura 20: Sistema Sonelastic® utilizado para o cálculo do módulo de elasticidade.

Segundo a norma (ASTM E1876-15, 2015) um sistema para obtenção das frequências naturais pelo método de excitação por impulso é composto das seguintes partes:

- Pulsador;
- Transdutor: receptor que converte a energia mecânica de vibração em sinal elétrico;
- Sistema eletrônico: amplificador, frequencímetro;
- Sistema de suporte.

Na extensão de uma barra apoiada livremente existe uma série de nós e anti-nós. A frequência de oscilação no modo fundamental corresponde aos pontos nodais localizados a $0,224xL$ (onde L é o comprimento da barra) de cada extremidade, os anti-nós estão posicionados no centro e nas extremidades. A Figura 21 representa uma barra na forma de paralelepípedo oscilando em seu modo fundamental.

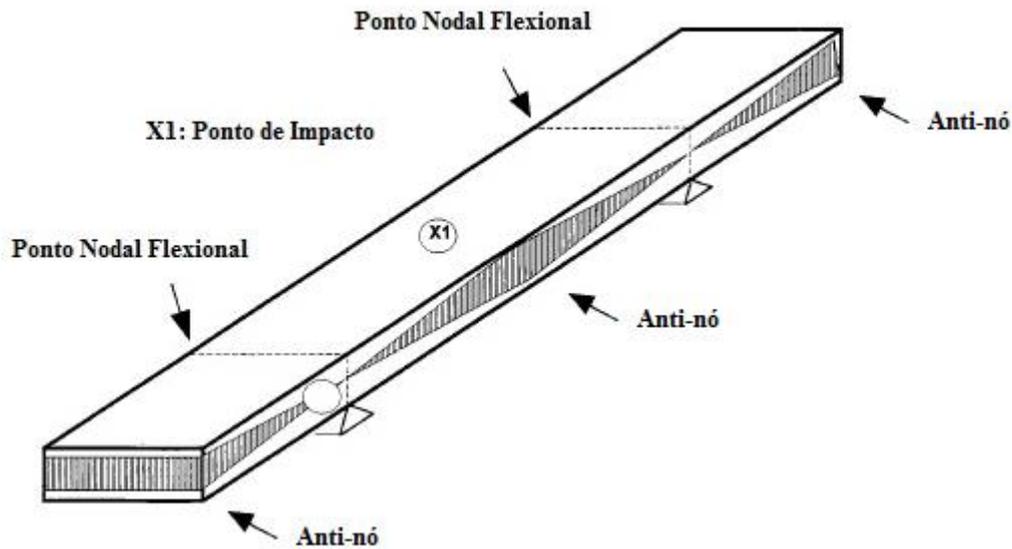


Figura 21: Representação de uma barra vibrando no modo fundamental (ASTM E1876-15, 2015).

A norma (ASTM E1876-15, 2015) estabelece as equações utilizadas para o cálculo do módulo de elasticidade para uma barra de secção retangular excitada em flexão:

$$E = 0,9465 \left(\frac{mf_f^2}{b} \right) \left(\frac{L^3}{t^3} \right) T_1 \quad (13)$$

onde: m é a massa da barra; L é o comprimento da barra; b é a largura da barra; t é a espessura da barra; f_f é a frequência de ressonância fundamental flexional e T_1 é um fator de correção para o modo fundamental flexional.

Se a razão comprimento/espessura for maior ou igual a 20 ($L/t \geq 20$). O fator de correção T_1 é dado por:

$$T_1 = \left[1,000 + 6,585 \left(\frac{t}{L} \right)^2 \right] \quad (14)$$

Para a realização dos ensaios, a amostra em forma de paralelepípedo com razão $L/t \geq 20$, foi apoiada nos dois pontos nodais localizados a $0,224xL$ de cada extremidade. Esta

configuração permite que se obtenha a frequência de ressonância ou modo fundamental. Após a excitação, a amostra gera uma resposta acústica, a qual é captada e processada pelo software do equipamento, revelando as frequências naturais de vibração do material. Por meio da frequência fundamental de oscilação, das dimensões e da massa do corpo e por meio das equações de Picket é possível calcular o módulo de elasticidade do material (ASTM E1876-15, 2015). A Figura 22 mostra uma fotografia do aparato utilizado nas medidas do módulo de elasticidade. Os corpos de prova possuíam aproximadamente 30 mm de comprimento, 3 mm de largura e 1 mm de espessura.



Figura 22: Amostra posicionada para as medidas de Módulo de Elasticidade.

3.10 Espectroscopia Mecânica

Um dos objetivos de uma análise dinâmico-mecânica (DMA) é relacionar propriedades mecânicas com relaxações a nível atômico/molecular associadas a deformações microscópicas provenientes de rearranjos atômicos (Cassu e Felisberti, 2005).

O atrito interno pode ser observado onde a introdução de um defeito pontual produza algumas distorções as quais tem uma simetria mais baixa do que a do reticulado. Cada tipo de átomo do soluto intersticial dá origem a um pico anelástico em uma temperatura distinta, dependendo da frequência de medida. Microscopicamente, o atrito interno pode ser

considerado como o resultado da interação entre as distorções e vibrações externas aplicadas (Nowick e Berry, 1972).

Em processos deste tipo, termicamente ativados, é válida a equação de Arrhenius:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{E}{KT}} \quad (15)$$

onde: τ é o tempo de relaxação; τ_0^{-1} é a frequência de ocorrência do processo de relaxação; τ_0 é o tempo de relaxação fundamental; E é a energia de ativação do processo de relaxação; K é a constante de Boltzmann e T é a temperatura.

A equação básica de atrito interno para um único processo de relaxação é dada por (Nowick e Berry, 1972):

$$Q^{-1}(\omega\tau) = \Delta \left(\frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \right) \quad (16)$$

onde: Δ é a intensidade de relaxação, $\omega = 2\pi f$ é a frequência angular e f a frequência de oscilação do sistema.

Resolvendo a equação (16) para τ , obtemos:

$$\tau = \frac{1}{\omega} \left(\frac{\Delta}{2Q^{-1}} \pm \sqrt{\left(\frac{\Delta}{2Q^{-1}} \right)^2 - 1} \right) \quad (17)$$

Considerando Δ inversamente proporcional à temperatura, obtemos (Weller *et al.*, 1981):

$$\Delta = \frac{2Q_p^{-1}T_p}{T} \quad (18)$$

onde: Q_p^{-1} e T_p são a intensidade do atrito e da temperatura do pico, respectivamente.

Resolvendo a Eq. (17) para τ e usando a solução proposta por (Weller *et al.*, 1981) para Δ , o tempo de relaxação pode ser expresso por:

$$\tau = \frac{1}{\omega} \left(\frac{Q_P^{-1} T_P}{Q^{-1} T} \pm \sqrt{\left(\frac{Q_P^{-1} T_P}{Q^{-1} T} \right)^2 - 1} \right) \quad (19)$$

As medidas de atrito interno foram realizadas utilizando-se o equipamento Metravig modelo DMA25 (Figura 23), que pertence ao Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais da UNESP-Bauru. Para realização dos ensaios, as amostras foram cortadas em formatos de paralelepípedos posicionadas em um mandril de tração. A medida foi realizada com variação de temperatura de 27 °C a 427 °C com taxa de aquecimento de 4 °C/min. As frequências de oscilação medidas foram de 1, 5, 10, 20, 30 e 40 Hz. Por meio dos ensaios é obtido o gráfico de atrito interno em função da temperatura para as frequências de oscilação monitoradas.



Figura 23: Analisador dinâmico mecânico (DMA).

3.11 Biocompatibilidade

Para determinar se um material pode ser utilizado como biomaterial é necessário fazer uma avaliação quanto à sua biocompatibilidade. Segundo a American Dental Association (Sugano *et al.*)/ American National Standard Institute (ANSI) existem exigências para a avaliação da biocompatibilidade. Primeiramente são realizados os testes *in vitro*, os quais se encaixam os testes de citotoxicidade. Na próxima etapa o material é testado *in vivo*, avaliando o potencial imunogênico em animais de pequeno porte, como por exemplo, testes de irritação dérmica, implantação subcutânea e intra-óssea. O terceiro passo é a utilização no local a que se destina o material, primeiramente em animais de grande porte, seguida de testes em primatas não-humanos e finalmente em humanos, com a aprovação do Comitê de Ética em Pesquisa (Takamori, 2004).

O objetivo do teste de biocompatibilidade *in vitro* é simular reações biológicas aos materiais quando estes são implantados no corpo humano (Miranda, 1994). Estes métodos visam a redução de custos no desenvolvimento de novos materiais, reduzindo a probabilidade de resultados inesperados quando são realizados testes clínicos com animais, e ainda, reduzir o número de animais sacrificados para a realização dos testes de biocompatibilidade (Iso10993-5, 1999).

Devido à grande complexidade e diversidade de métodos de investigação sobre a avaliação da biocompatibilidade de um material, a International Organization for Standardization (ISO) propôs normas para a padronização de procedimentos para determinação da biocompatibilidade. A principal norma é a ISO 10993 – Biological Evaluation of Medical Devices. A ISO 10993-5 estabelece um guia para avaliação da citotoxicidade *in vitro* (Iso_10993, 2005).

Ensaio de citotoxicidade tradicionais analisam alguns parâmetros, tais como divisão celular ou reações enzimáticas, definindo o potencial de degeneração ou morte celular pelo material analisado. Também podem analisar reações inflamatórias (Miranda, 1994). Os ensaios de citotoxicidade fornecem informações da segurança do material estudado, além de indicar se um material deve ser descartado ou se poderá ser objeto de posteriores estudos *in vivo* (Takamori, 2004).

Os testes de citotoxicidade podem ser realizados direta ou indiretamente. No teste direto, as células são colocadas em contato direto com o material a ser analisado. No teste indireto, com ajuda de solventes, são extraídas substâncias do material em teste, então o extrato do material é colocado em contato com as células. Em ambos os testes podem ser

realizadas análises qualitativas, com base na morfologia celular e quantitativas com a contagem do número de células vivas.

Para os ensaios de citotoxicidade foi utilizada uma linhagem MC3T3-E1 (pre-osteoblastos, subclone 4). Após a obtenção do tapete celular, as células foram mantidas e cultivadas em meio de cultura adequado, contendo antibióticos (100U/ml penicilina, 100mg/ml estreptomicina) e 10% Soro Fetal Bovino (SFB, Laborclin, Pinhais, PR, Brasil). Durante todo o experimento as células foram mantidas a 37°C e à atmosfera de 5% de CO₂.

As células MC3T3 - E1 foram semeadas a 50000 células / mL em placas de cultura de 96 poços. Em paralelo, para obtenção do meio condicionado das ligas, estas foram mantidas em meio de cultivo [(sem soro fetal bovino) (0,2 mg/mL)] por 24 horas em estufa à 37 °C. No dia seguinte, as células foram tratadas com o meio condicionado, respeitando 100 uL/poço e mantida em estufa por mais 24 horas. A citotoxicidade dos implantes foi posteriormente avaliada por intermédio de um teste colorimétrico utilizando 3 - [4,5 - dimetiltiazol - 2 - il] - brometo de 2,5- difenil. Resumidamente, o meio de cultura foi suavemente removido e 100 ul de solução de MTT (1 mg de MTT / ml de meio de cultura) foi adicionado a cada poço, mantido durante 3 h a 37 °C. Após a incubação, o meio foi suavemente removido e o formazano formado foi suspenso em 100 uL de DMSO. Após este processo, a absorbância foi medida a 570 nm utilizando um leitor de microplacas (Biotek, USA). Como grupo controle, foram consideradas as células aderidas e mantidas sem o tratamento com o meio condicionado, porém na presença do meio de cultivo (o mesmo utilizado para condicionar as ligas).

Os testes obedeceram as recomendações da norma técnica ISO 10993-12 (Iso_10993, 2005) para materiais com formas irregulares. Os testes de citotoxicidade foram realizados com a colaboração do Prof. Dr. William Fernando Zambuzzi, do Departamento de Química e Bioquímica do Instituto de Biociências da UNESP – Campus de Botucatu.

O fluxograma da Figura 24, mostra as nomenclaturas utilizadas neste trabalho, correspondente a cada tipo de processamento e caracterizações.

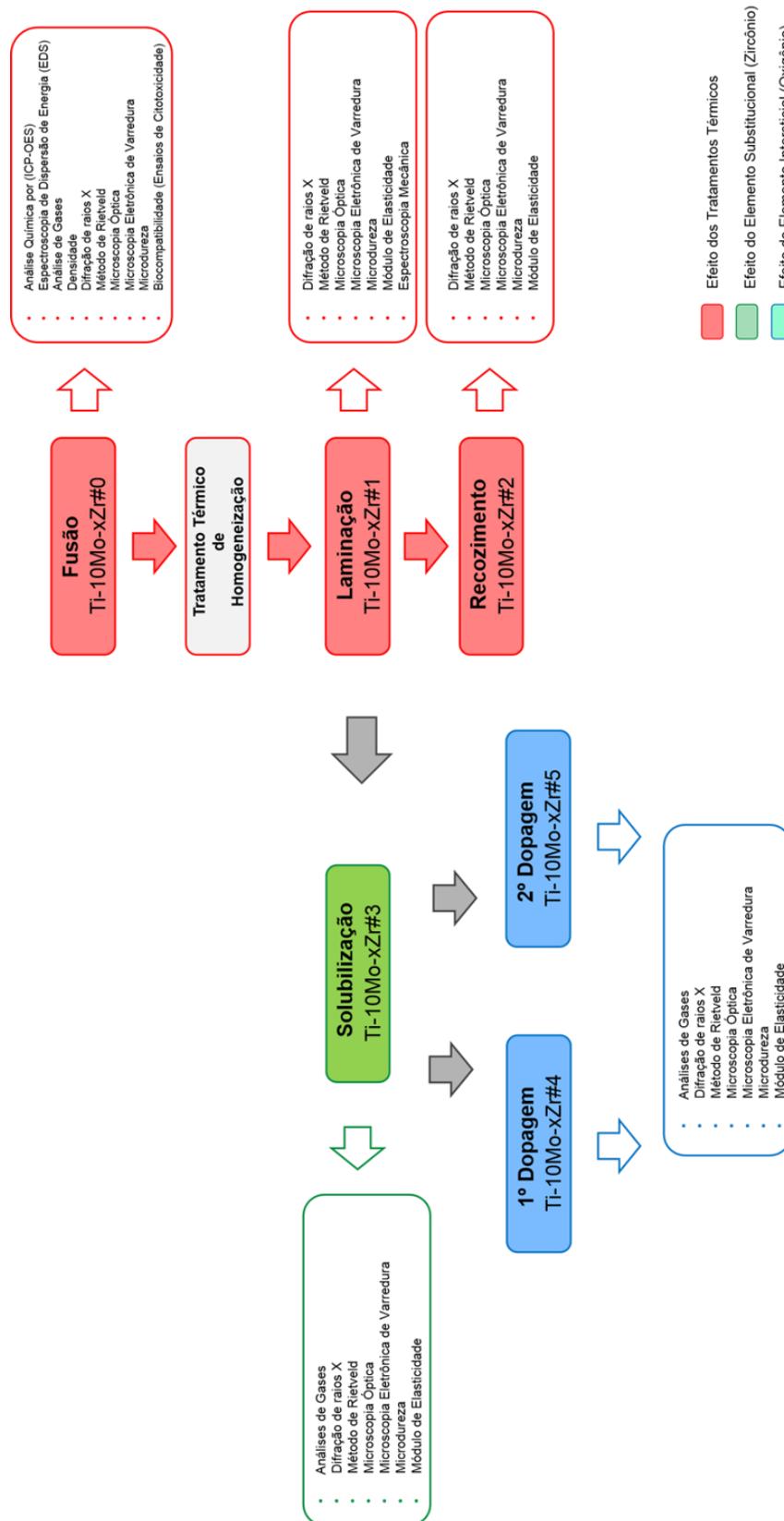


Figura 24: Fluxograma: processamentos/nomenclatura/caracterizações.

4. Resultados e Discussões

4.1 Caracterização Química

A composição química das ligas foi determinada pela técnica de espectroscopia de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES), pela espectroscopia de dispersão de energia (EDS) e pela análise de gases. A Tabela 7 mostra as composições químicas das ligas por ICP-OES. Na Tabela 8 é apresentada a quantidade dos elementos titânio, molibdênio e zircônio em liga. Na Tabela 9 são apresentados os resultados das análises de gases.

Tabela 7: Composição química das ligas, via ICP-OES.

Ligas	Elementos (% em peso)							
	Mo	Zr	Fe	Hf	Cu	Cr	Ni	Ti
Ti-10Mo-5Zr	9,42	5,23	0,10	0,042	0,008	<0,035	<0,024	Balanço
Ti-10Mo-10Zr	9,59	10,80	0,10	0,12	<0,006	<0,035	<0,024	Balanço
Ti-10Mo-15Zr	9,66	16,21	0,08	0,19	<0,006	<0,035	<0,024	Balanço
Ti-10Mo-20Zr	9,44	21,05	0,08	0,27	<0,006	<0,035	<0,024	Balanço

A técnica de EDS se baseia no princípio de emissão de raios-X característicos, emitidos pela amostra mediante a interação entre o feixe de elétrons e os átomos constituintes da amostra.

Tabela 8: Composição química das amostras das ligas Ti-10Mo-Zr, obtida por EDS.

Ligas	Mo (%p)	Zr (%p)
Ti-10Mo-5Zr	11,0 ± 0,2	5,7 ± 0,2
Ti-10Mo-10Zr	11,1 ± 0,2	10,9 ± 0,2
Ti-10Mo-15Zr	11,2 ± 0,2	15,9 ± 0,2
Ti-10Mo-20Zr	10,7 ± 0,2	21,4 ± 0,2

As ligas do sistema Ti-10Mo-Zr não possuem uma norma específica sobre a quantidade máxima e mínima dos constituintes de liga. Porém, as ligas Ti-15Mo e Ti-12Mo-6Zr-2Fe são normatizadas para utilização em implantes pelas normas (ASTM F2066-13, 2013) e (ASTM F1813-13, 2013). A norma ASTM F 2066 estabelece que a quantidade de molibdênio da liga Ti-15Mo deve estar entre 14 e 15% em peso. A norma ASTM F 1813 estabelece que a liga Ti-12Mo-6Zr-2Fe deve possuir uma quantidade de molibdênio entre 11 e

13% em peso e zircônio entre 5 e 7% em peso. Transportando esta margem de diferença de composição das ligas destas normas para as ligas do sistema Ti-10Mo-Zr, observa-se que todas as ligas possuem a composição próximas aos valores nominais. Observa-se que o acréscimo de zircônio na liga propicia um leve aumento na quantidade de háfnio determinado pela técnica de ICP, ambos os elementos zircônio e háfnio são quimicamente semelhantes, e ambos são encontrados nos mesmos minerais e composto, o que torna muito difícil a sua separação. Justificando a presença de pequena quantidade de háfnio nas ligas Ti-Mo-Zr.

Tabela 9: Quantidade de oxigênio e nitrogênio nas ligas após a fusão.

Elemento	Ti-10Mo-5Zr	Ti-10Mo-10Zr	Ti-10Mo-15Zr	Ti-10Mo-20Zr
Oxigênio	0,200 ± 0,004	0,208 ± 0,006	0,227 ± 0,005	0,201 ± 0,007
Nitrogênio	0,008 ± 0,002	0,009 ± 0,001	0,007 ± 0,001	0,004 ± 0,001

Pelos resultados das análises de gases verifica-se que todas as ligas possuem quantidade similar de oxigênio e nitrogênio exceto a liga Ti-10Mo-15Zr que difere levemente das outras amostras. Todas as ligas analisadas possuem a quantidade de intersticiais dentro da norma (ASTM F67-13, 2013) para o titânio puro grau II para aplicações em implantes cirúrgicos. Esta norma estabelece um máximo de 0,25% em peso de oxigênio e um máximo de 0,03% em peso de nitrogênio. Como o oxigênio e o nitrogênio podem influenciar nas propriedades mecânicas das ligas é de suma importância que os valores estejam nos níveis de referência da norma, mesmo por que no decorrer do trabalho as ligas foram dopadas com oxigênio para avaliar a sua possível influência na estrutura, microestrutura e nas propriedades mecânicas.

Por meio da técnica de EDS foi possível realizar um mapeamento da distribuição dos elementos de liga nas amostras. Na Figura 25, os pontos em vermelho representam o titânio, os pontos em verde representam o zircônio, e o molibdênio é representado pelos pontos azuis. Pelo mapeamento, pode-se observar que a quantidade de pontos verdes aumenta com o acréscimo de zircônio na liga, enquanto os pontos em azul permanecem constantes, além de revelar uma boa distribuição dos elementos nas ligas, indicando a boa homogeneidade química das amostras e a inexistência de segregados.

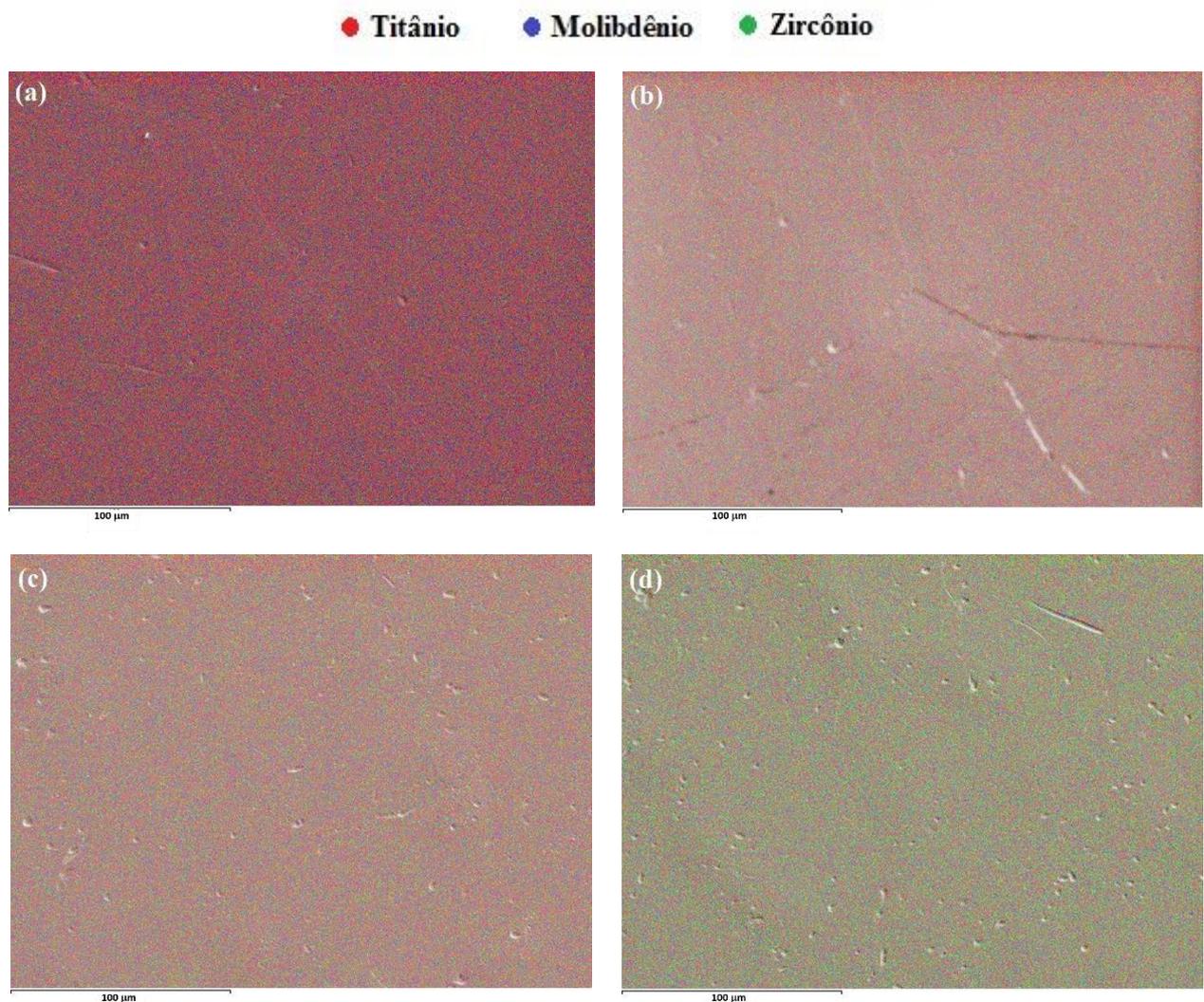


Figura 25: Mapeamento dos elementos de liga para as amostras das ligas (a) Ti-10Mo-5Zr; (b) Ti-10Mo-10Zr; (c) Ti-10Mo-15Mo; (d) Ti-10Mo-20Zr.

A Figura 26 mostra os resultados da densidade das ligas após a fusão em forno a arco. É possível observar que a densidade das ligas aumentou com o acréscimo de zircônio. O aumento na quantidade de zircônio reflete ao mesmo tempo uma diminuição na quantidade de titânio e como a densidade do zircônio ($6,51 \text{ g/cm}^3$) é maior do que a do titânio ($4,51 \text{ g/cm}^3$), era esperado que as densidades das ligas aumentassem. Observa-se que as densidades das ligas estão próximas dos seus valores teóricos indicando que a estequiometria das ligas foi obedecida, corroborando os dados de composição química.

As ligas estudadas apresentam maior densidade do que o Ti-cp e a liga Ti-6Al-4V, e valores similares ao da liga Ti-15Mo, todas normatizadas para implantes (ASTM F67-13, 2013; ASTM F136-13, 2013; ASTM F2066-13, 2013). Entretanto, possuem valores muito menores do que outras ligas utilizadas na indústria ortopédica, tais como o aço inoxidável e

ligas à base de cobalto. Em geral, um baixo valor de densidade é requerido em implantes, pois uma alta densidade pode ocasionar a adição de peso extra ao redor dos órgãos onde estão localizados os implantes, fazendo com que estes fiquem submetidos a tensões indevidas (Teoh, 2004; Zhou e Luo, 2011).

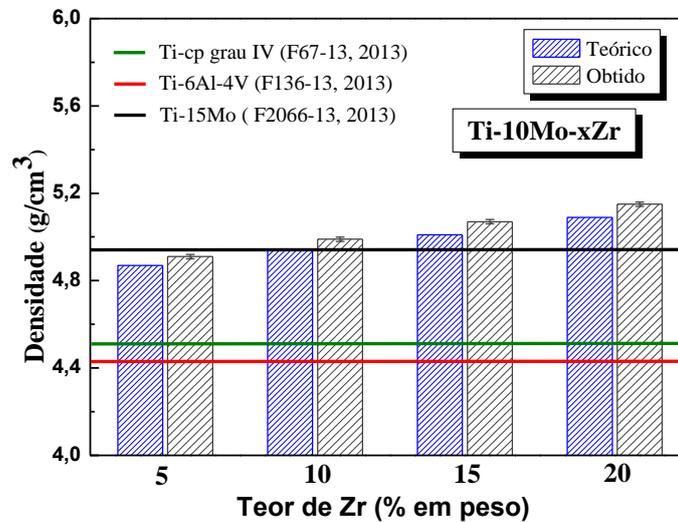


Figura 26: Densidade das amostras das ligas do sistema Ti-10Mo-Zr, utilizadas neste trabalho.

4.2 Efeito dos Tratamentos Termomecânicos

4.2.1 Análise Estrutural e Microestrutural

Nas Figuras de 27 a 34, são mostrados os difratogramas de raios X para as amostras das ligas de Ti-10Mo-xZr. Segundo os difratogramas todas as ligas possuem a predominância da estrutura cúbica de corpo centrado (fase β). Estes resultados estão de acordo com estudos em ligas do sistema Ti-Mo (Bania, 1994; Ho *et al.*, 1999; Oliveira *et al.*, 2007b; Kumar e Sankara Narayanan, 2011; Cardoso *et al.*, 2014) onde se conclui ser necessário um mínimo de 10% em peso de molibdênio para que haja a predominância desta estrutura em ligas binárias de Ti-Mo. Entretanto, a quantidade de fase β não depende exclusivamente da porcentagem em peso de molibdênio na liga, mas outros fatores como a taxa de resfriamento da liga após o tratamento térmico e o tipo de tratamento termomecânico realizado influem significativamente na estrutura destas ligas. Estudos relacionando os efeitos do elemento substitucional, do tratamento térmico de solubilização e de diferentes tratamentos térmicos de

envelhecimento na estrutura e microestrutura de ligas de Ti-xMo (3; 5; 6; 7,5; 8; 8,5; 9; 9,5; 10 e 15 % em peso) concluíram que a fase β é predominante na liga com 10% em peso de molibdênio quando resfriada em altas taxas (Cardoso *et al.*, 2014).

A formação de fases martensíticas em ligas de titânio ocorre com rápidos resfriamentos a partir de altas temperaturas. Algumas fases que podem ser formadas devido a este processo são as fases α' , α'' além da fase ω atômica. O tratamento térmico de recozimento realizado com resfriamento lento, a partir da região de campo β induziu a formação da fase α .

As fases identificadas nos difratogramas foram sensivelmente influenciados pelos processamentos. Uma das variáveis que divergiu de um processamento para o outro, foi a taxa de resfriamento das amostras a partir do campo β das ligas. Após a fusão as ligas estavam acomodadas no cadinho refrigerado a água, ocasionando um gradiente de resfriamento a partir da superfície que não estava em contato. Este gradiente não garante uma homogeneidade estrutural/microestrutural em todo o lingote. Isto pode ser observado se comparados os difratogramas com as micrografias ópticas e de MEV. Enquanto no difratograma de raios X verificamos picos referentes a fase α'' e possível fase ω (Figura 27 e 28), nas micrografias observamos apenas a morfologia característica da fase β . Esta taxa de resfriamento foi suficiente para garantir a predominância da fase β para as ligas Ti-Mo-Zr estudadas.

Com relação às micrografias, observa-se somente a morfologia característica da fase β , com estrutura cristalina cúbica de corpo centrado. Os resultados da liga Ti-10Mo-10Zr estão de acordo com Ho e colaboradores (Ho *et al.*, 2012), que fundiram a liga Ti-10Mo-10Zr em arco voltaico com eletrodo de tungstênio em atmosfera de argônio e despejaram em cadinho de grafite para conformação mecânica. Os autores verificaram nesta liga a predominância da morfologia da fase β . Pelas micrografias, ainda é possível observar uma boa homogeneidade, os grãos e contornos de grãos. Pode-se observar grãos com diferentes orientações cristalográfica. Os pontos pretos nas micrografias são devidos a alterações do relevo da superfície da amostra e/ou corrosão por pite devido ao ataque químico utilizado para revelar a microestrutura.

As micrografias obtidas com o microscópio eletrônico de varredura foram realizadas com ampliações maiores (2000x), que a do microscópio óptico para identificar possíveis fases secundárias (α e α'') nas regiões dos contornos e interior dos grãos.

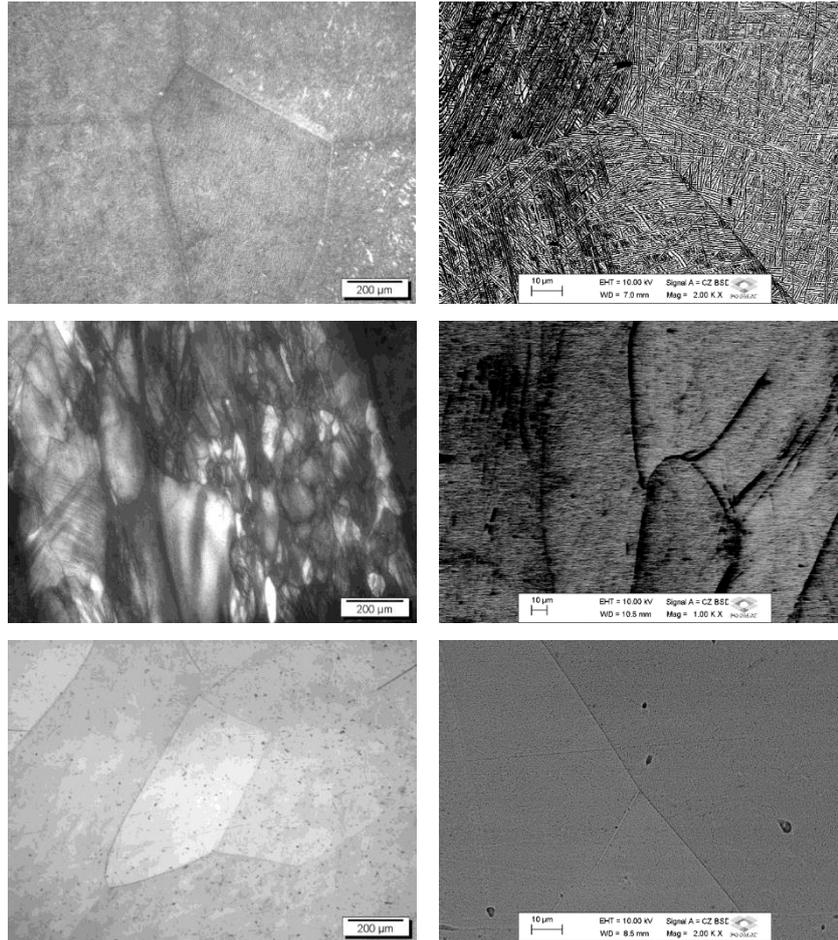
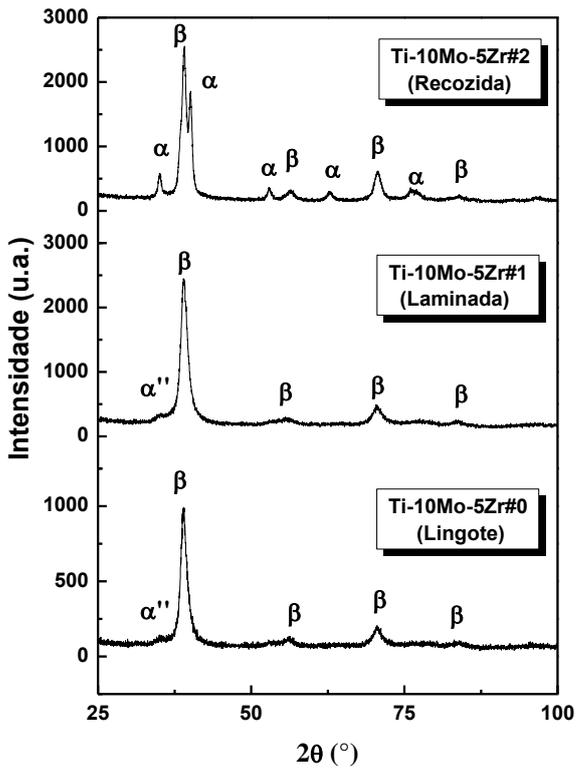


Figura 27: Difratoograma de raios X e micrografias óptica e eletrônica de varredura da liga Ti-10Mo-5Zr em função dos tratamentos termomecânicos.

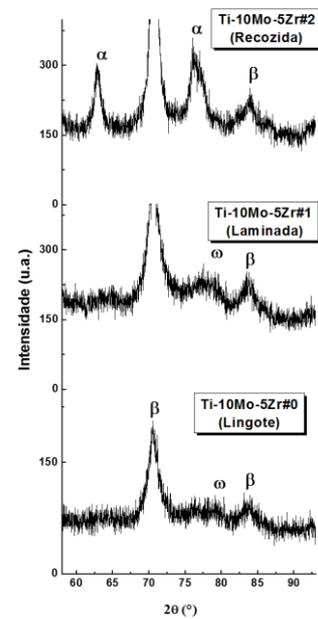
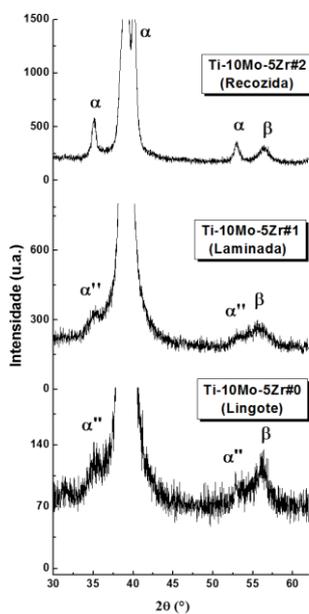


Figura 28: Difratoograma de raios X e da liga Ti-10Mo-5Zr em função dos tratamentos termomecânicos, com ampliação em ângulos específicos.

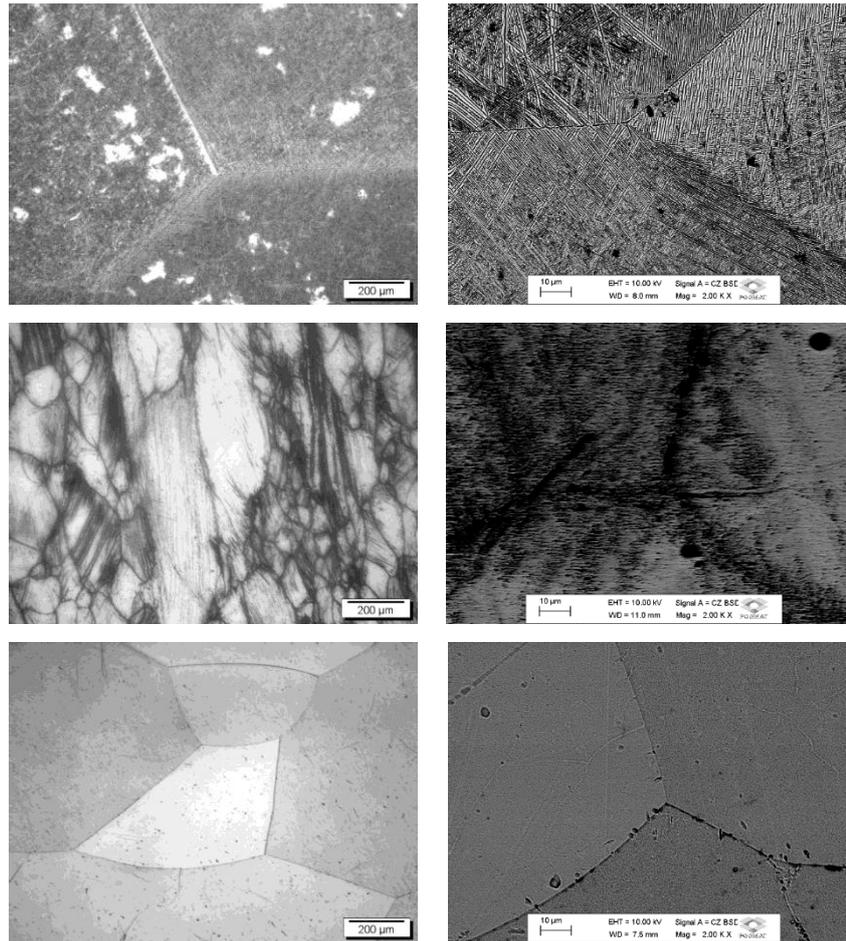
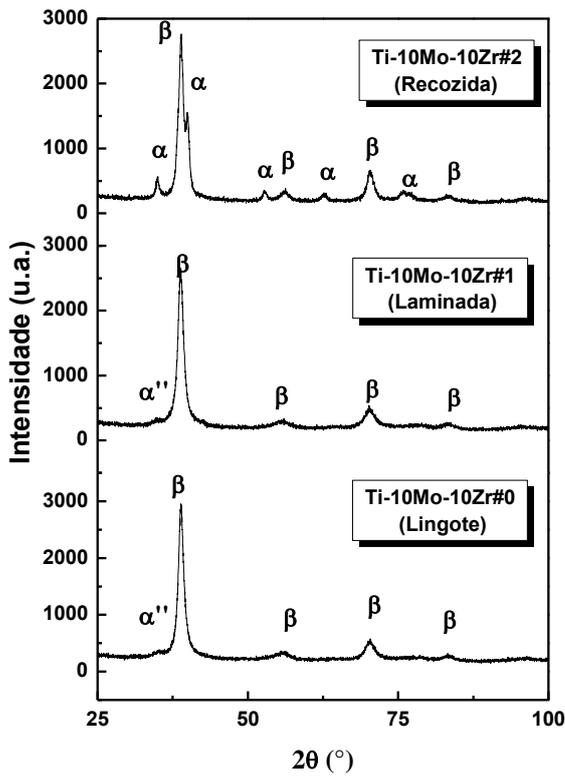


Figura 29: Difratoograma de raios X e micrografias óptica e eletrônica de varredura da liga Ti-10Mo-10Zr em função dos tratamentos termomecânicos.

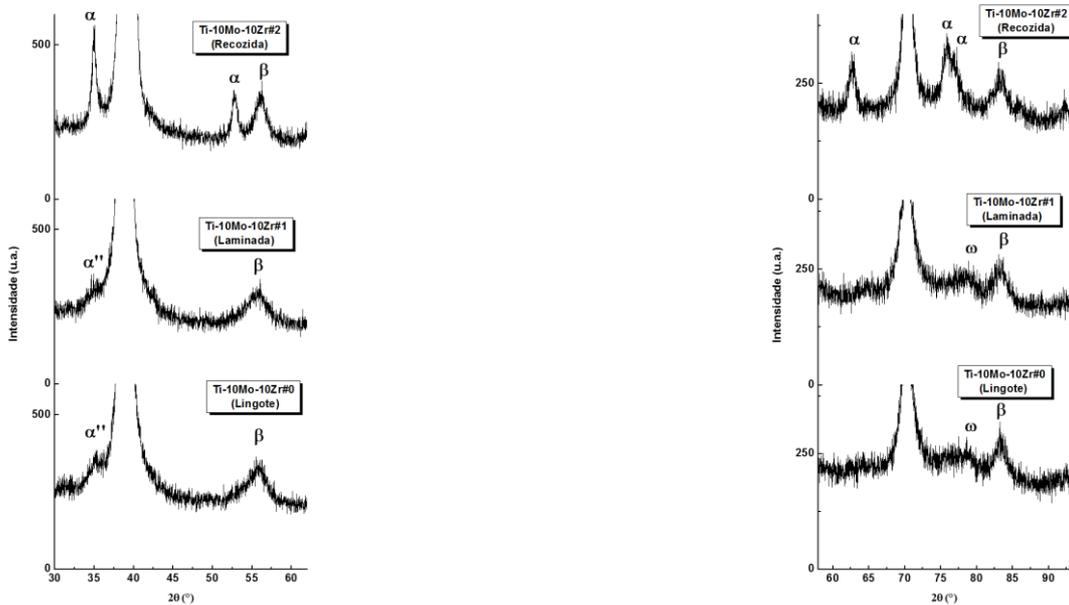


Figura 30: Difratoograma de raios X da liga Ti-10Mo-10Zr em função dos tratamentos termomecânicos, com ampliação em ângulos específicos.

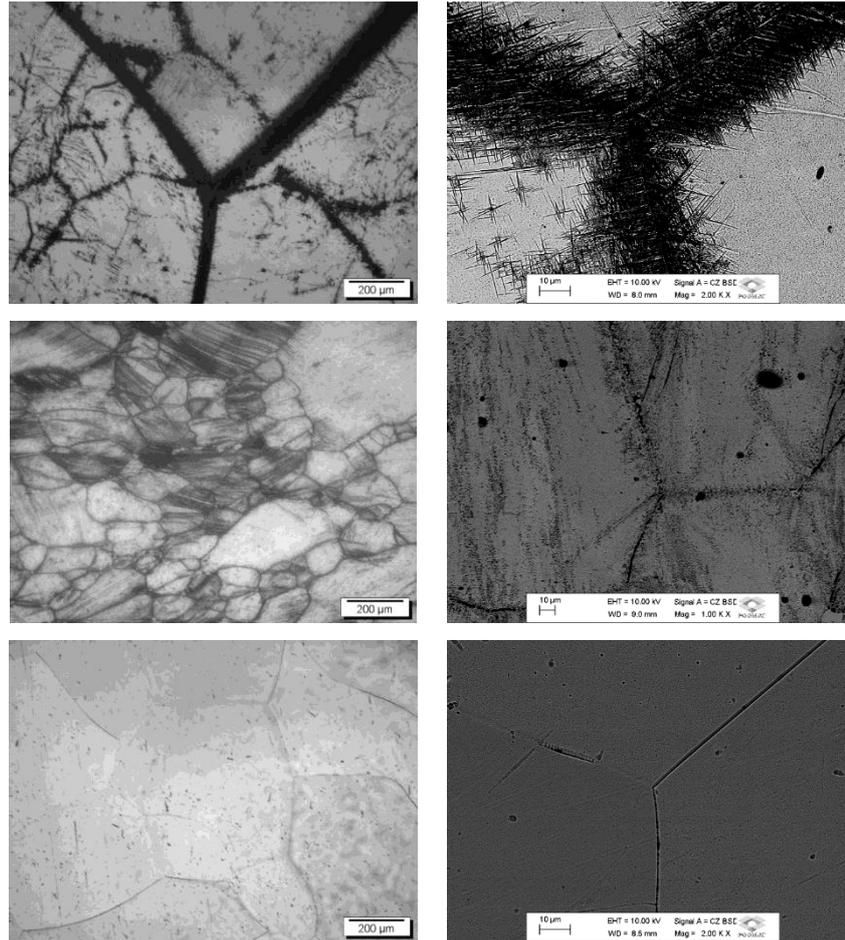
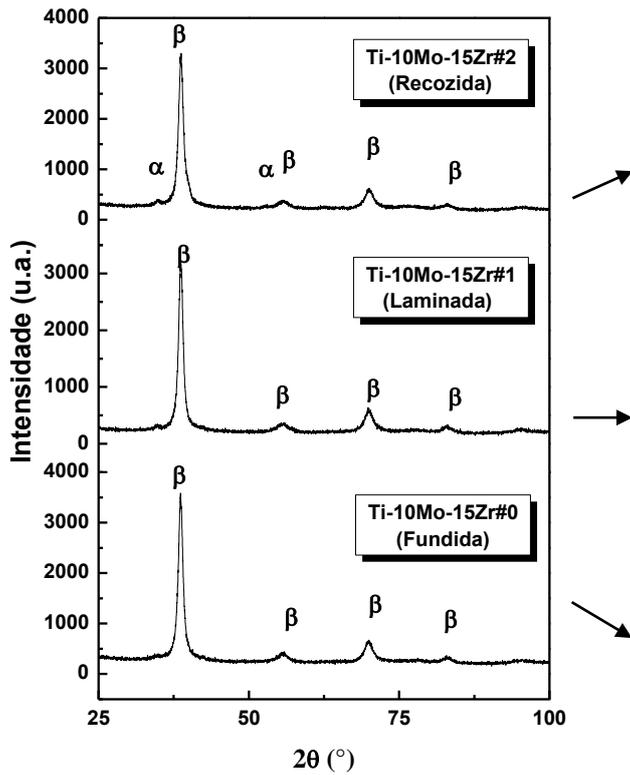


Figura 31: Difratoograma de raios X e micrografias óptica e eletrônica de varredura da liga Ti-10Mo-15Zr em função dos tratamentos termomecânicos.

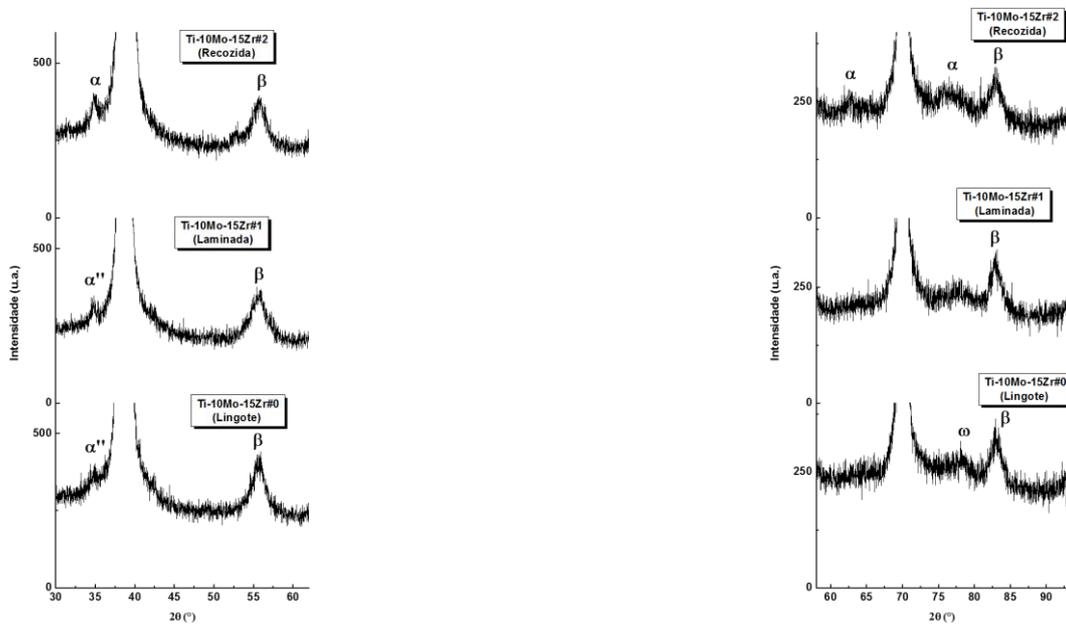


Figura 32: Difratoograma de raios X e da liga Ti-10Mo-15Zr em função dos tratamentos termomecânicos, com ampliação em ângulos específicos.

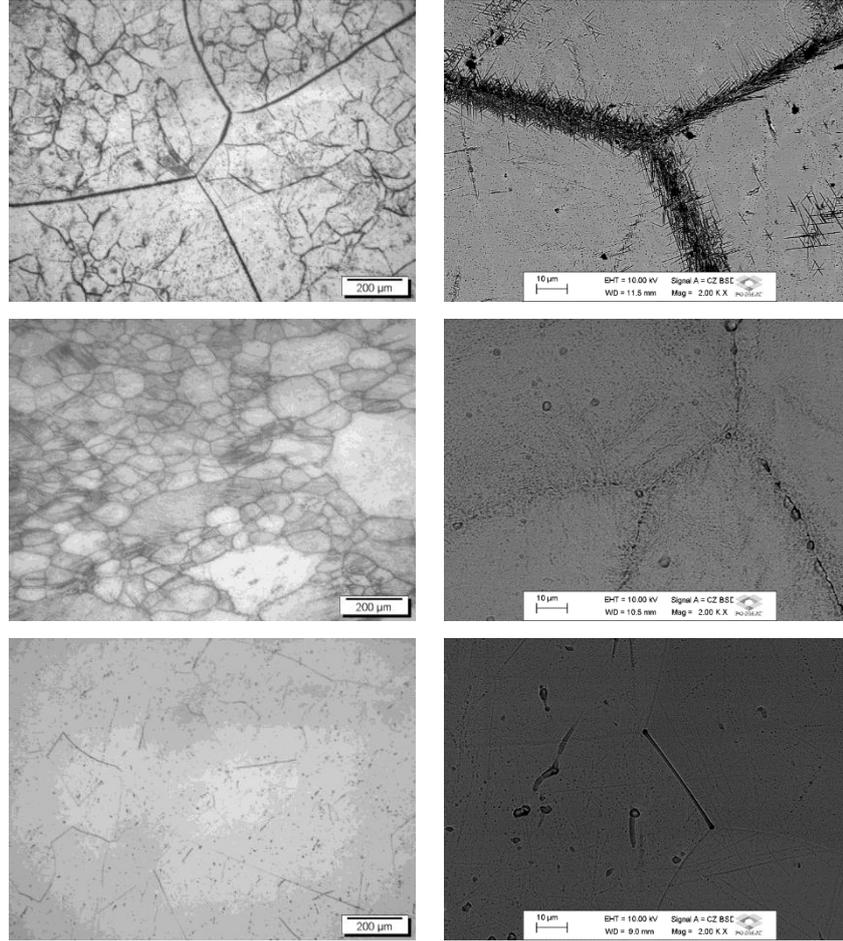
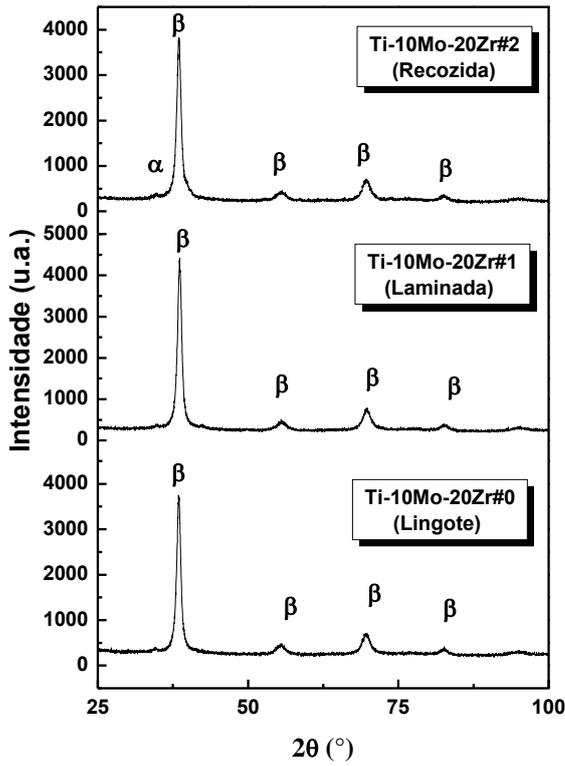


Figura 33: Difratoograma de raios X e micrografias óptica e eletrônica de varredura da liga Ti-10Mo-20Zr em função dos tratamentos termomecânicos.

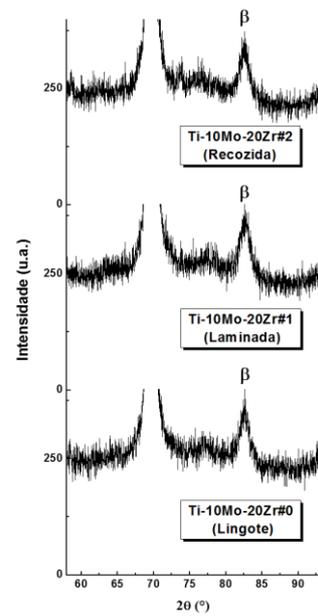
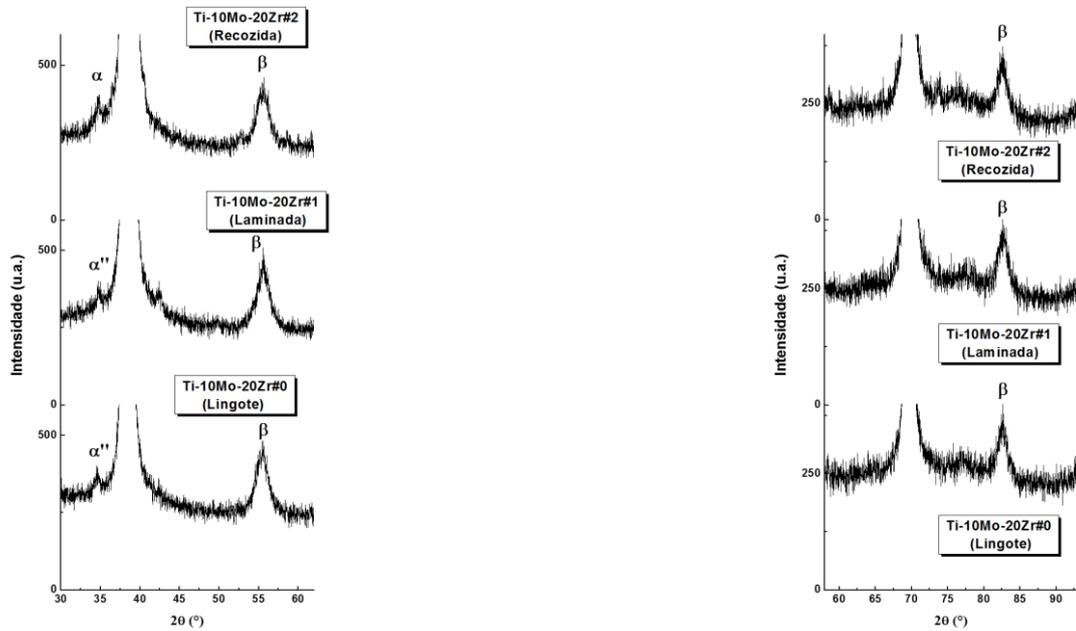


Figura 34: Difratoograma de raios X e da liga Ti-10Mo-20Zr em função dos tratamentos termomecânicos, com ampliação em ângulos específicos.

O detector de elétrons retroespalhados (BSE) foi utilizado para, mostrar a diferença de contraste devido ao número atômico dos elementos. Regiões onde existe a presença de elementos com maior número atômico aparecem mais claras na micrografia, enquanto regiões com menor número atômico aparecem mais escuras.

Por intermédio das micrografias obtidas pelo microscópio eletrônico de varredura não foi possível observar a presença da fase α'' nos lingotes Ti-10Mo-xZr#0 ($x = 5, 10, 15$ e 20 %p), em concordância com as micrografias obtidas pelo microscópio óptico. Isto está relacionado à área da região da amostra que foi preparada para as análises microscópicas. Como as amostras estão na condição após fusão, elas possuem a morfologia característica de ligas que foram solidificadas com gradientes de temperatura. Schneider (2001), mostrou que após a fusão da liga Ti-13Nb-13Zr haviam três regiões com microestruturas diferentes no lingote: na região superior, no meio e na parte em contato com o cadinho. Portanto a parte preparada pode ser de uma região em contato com o cadinho, onde houve um resfriamento mais rápido, retendo somente a fase β (Schneider, 2001). Os resultados corroboraram os difratogramas de raios X e as micrografias ópticas.

Dobromyslov e Elkin (2006) estudaram uma serie de ligas binárias de titânio analisando a presença da fase ortorrômbica α'' . Em ligas de Ti-Mo fundidas a arco voltaico e após tratamento de homogeneização na região de campo β com posterior resfriamento rápido, encontraram a formação da martensita α'' entre 7,7 – 11,3 % em peso de molibdênio. Segundo estes autores, as temperaturas de formação martensítica M_s para α' e α'' são descritas pela mesma curva e neste caso o tipo de microestrutura martensítica não deve mudar fortemente de uma transformação hexagonal α' para ortorrômbica α'' , porém existem diferenças morfológicas e de distribuição destas martensitas. Estas características podem variar de um sistema para outro (Dobromyslov e Elkin, 2006).

Após a laminação, observa-se a presença predominante de picos característicos da fase β com picos de baixa intensidade da fase α'' os quais podem ser devido ao resfriamento no ar e/ou pela formação da martensita induzida por deformação. Este resultado indica claramente o caráter metaestável das ligas, nas quais a estrutura é fortemente influenciada devido aos parâmetros de tensão aplicada, aquecimento, resfriamento e conseqüentemente ao processamento realizado. Devido ao processo de deformação plástica oriunda do processo mecânico, verifica-se nas micrografias das ligas após a laminação (#1), que os grãos estão deformados longitudinalmente, porém não é observado grande encruamento, pois o processo foi realizado em altas temperaturas e a cada deformação as amostras eram novamente

aquecidas recristalizando o material. As micrografias das ligas laminadas corroboram os dados obtidos por difração de raios X, mostrando a presença predominante da fase β . Este fato está ligado à taxa de resfriamento deste processo e como as ligas foram aquecidas até 1000 °C (região de campo β) a taxa de resfriamento ao ar foi mais elevada permitindo uma maior retenção desta fase.

O tratamento térmico de recozimento propiciou a recristalização da liga e o crescimento no tamanho dos grãos, com contornos de grãos formando ângulos de aproximadamente 120°. Este tratamento alterou de forma significativa a microestrutura das ligas, promovendo o aparecimento de estruturas aciculares características da fase α de forma intragranular e nos contornos de grão. Nos metais, as transformações de fases ocorrem de forma heterogênea, devido ao processo de difusão atômica ocorrer mais rapidamente nas regiões de contornos de grão. Assim, a nova fase aparece primeiro nesta região (Callister Jr., 2006).

Com base nos resultados estruturais e microestruturais pode-se afirmar que as ligas seguem o modelo de desenvolvimento teórico das ligas proposto por Morinaga e colaboradores (Morinaga e Yukawa, 1997; Morinaga *et al.*, 2006; 2007) tornando-se mais beta estáveis com o acréscimo de zircônio.

4.2.2 Refinamento pelo Método de Rietveld

Com o objetivo de obter mais informações sobre os difratogramas de raios X, foi realizado o refinamento utilizando o método de Rietveld. Este método permite determinar os parâmetros de rede da estrutura cristalina, além de analisar quantitativamente as fases presentes. Como em geral as propriedades dos materiais são fortemente influenciadas pela sua estrutura e microestrutura é de suma importância a determinação e quantificação das fases no material. Deste modo o método de Rietveld é uma ferramenta poderosa para correlacionar as propriedades mecânicas e as estruturas cristalinas dos materiais.

A Figura 35 mostra um dos difratogramas de raios X refinados pelo método de Rietveld. Os outros difratogramas refinados são apresentados no *Apêndice A*. A Tabela 10 mostra os parâmetros de mérito obtidos pelo refinamento.

Por meio dos padrões de difração de raios X refinados, pode-se observar um bom ajuste entre o difratograma obtido experimentalmente e o padrão calculado pelo método, indicando que o refinamento foi realizado de forma satisfatória. Além do ajuste visual, é

possível saber sobre a qualidade do refinamento pelos parâmetros de mérito que o software fornece, em R_{wp} temos o resíduo no numerador, o qual deve ser minimizado, refletindo o progresso do refinamento. Em um refinamento perfeito o valor de X^2 deve ser igual a 1, porém na prática valores abaixo de 5 refletem um refinamento otimizado. Assim, estes conjuntos de dados indicam que todos os refinamentos foram realizados satisfatoriamente.

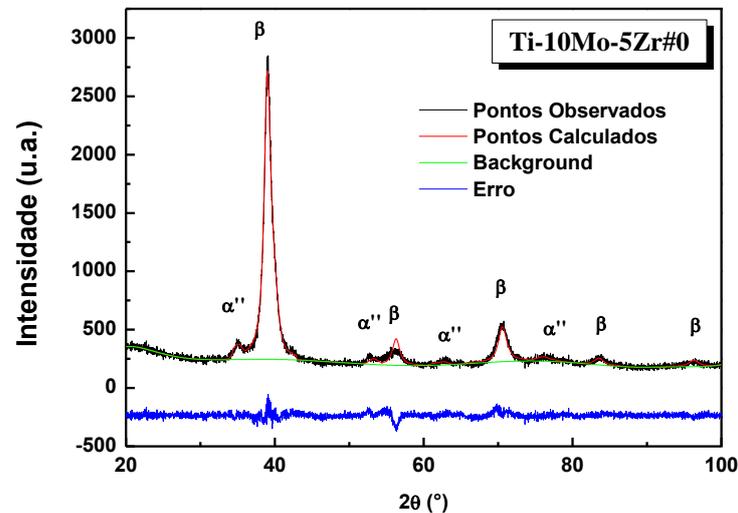


Figura 35: Difratoograma de raios X da liga Ti-10Mo-5Zr refinada pelo método de Rietveld.

Tabela 10: Parâmetros de méritos dos refinamentos, das condições fundida (#0), laminada (#1), e recozida (#2).

Ligas	R_{exp} (%)	R_{wp} (%)	X^2
Ti-10Mo-5Zr#0	5,71	7,65	1,736
Ti-10Mo-5Zr#1	6,16	7,88	1,712
Ti-10Mo-5Zr#2	6,90	8,76	2,039
Ti-10Mo-10Zr#0	5,94	7,88	1,867
Ti-10Mo-10Zr#1	5,69	7,36	1,634
Ti-10Mo-10Zr#2	5,73	7,69	1,664
Ti-10Mo-15Zr#0	5,63	7,46	1,863
Ti-10Mo-15Zr#1	5,44	7,09	1,598
Ti-10Mo-15Zr#2	6,12	7,96	1,838
Ti-10Mo-20Zr#0	5,19	6,72	1,533
Ti-10Mo-20Zr#1	5,79	7,54	1,880
Ti-10Mo-20Zr#2	5,17	6,96	1,689

Com base no refinamento, foi possível determinar a quantidade de fases presentes nas amostras. Diversos trabalhos utilizaram as ferramentas do método de Rietveld para

quantificação de fases em ligas de titânio. Martins Jr. e colaboradores (2012), quantificaram as fases (β e α') presentes na liga Ti-15Mo em decorrência dos tratamentos térmicos com e sem atmosfera de oxigênio utilizando o Método de Rietveld (Severino Martins e Grandini, 2012).

Em outro trabalho, o refinamento de difratogramas de raios X por intermédio do método de Rietveld permitiu quantificar a fase martensítica α'' em ligas de Ti-xNb ($x = 8, 12$ e 16). Os autores verificaram que a ortorrômbicidade diminui com a quantidade de nióbio. Neste estudo, verifica-se que os parâmetros de mérito estão entre as seguintes faixas de valores: $2,222 < x^2 < 2,751$; $12,627\% < R_p < 17,526$ e $16,752\% < R_{wp} < 23,792\%$. Estes valores mostram que os parâmetro de mérito para as liga de Ti-10Mo-xZr são satisfatórios (Banumathy *et al.*, 2009). Outros estudos se valeram das ferramentas do método de Rietveld para o estudo de ligas Ti-Nb (Pathak *et al.*, 2014), Ti-Al (Sahu, 2006) e Ti-Zr, Correa e colaboradores (2014), que estudaram a quantidade de fases α e α' em ligas Ti-Zr com 5, 10 e 15% em peso de zircônio (Correa, D. R. N. *et al.*, 2014). Recentemente a liga Ti-27Nb-13Zr produzida por metalurgia do pó teve a quantidade de fases em função do tempo de moagem determinados pelo método de Rietveld (Mendes *et al.*, 2016).

A Figura 36, mostra a quantidade das fases β , α e α'' presentes em cada amostra. Observa-se claramente a influência dos tratamentos térmicos nas porcentagens de cada fase presente em liga. Diversos fatores podem contribuir para o acréscimo da fase α em ligas de titânio β metaestável, como a quantidade do elemento substitucional, o tipo de tratamento térmico e a taxa de resfriamento. Para o titânio puro, a taxa de resfriamento crítica é $100\text{ }^\circ\text{C/s}$, enquanto que em liga de Ti-Nb com 15% at. de nióbio é reduzida para $0,3\text{ }^\circ\text{C/s}$ (Banumathy *et al.*, 2009). Desta forma, como ao final da laminação (#1) as ligas foram resfriadas ao ar a uma taxa de resfriamento presumidamente maior em relação a recozida (#2), era esperado que houvesse uma maior retenção da fase β em relação à fase α . Após a laminação, quase todas as ligas apresentaram a estrutura cúbica de corpo centrado e somente a liga Ti-10Mo-5Zr apresentou quantidade inferior a 2% de fase α'' . Vale ressaltar que o método de Rietveld detectou 17% de fase α'' após a fusão para a liga Ti-10Mo-5Zr, entretanto as micrografias ópticas e eletrônicas de varredura (BSE) não mostraram esta fase, todavia convém lembrar que o resfriamento após a fusão é realizado com alto gradiente de temperatura fazendo com que a amostra não esteja homogênea estruturalmente e microestruturalmente. Assim, o pó que foi utilizado para a obtenção dos difratogramas de raios X pode ter sido diferente da região onde foi realizada a micrografia.

O tratamento térmico de recozimento (#2) proporcionou uma quantidade significativa de formação da fase α , o que mostra claramente o caráter metaestável das ligas, indicando que a temperatura de transformação de fase se encontra acima da temperatura ambiente.

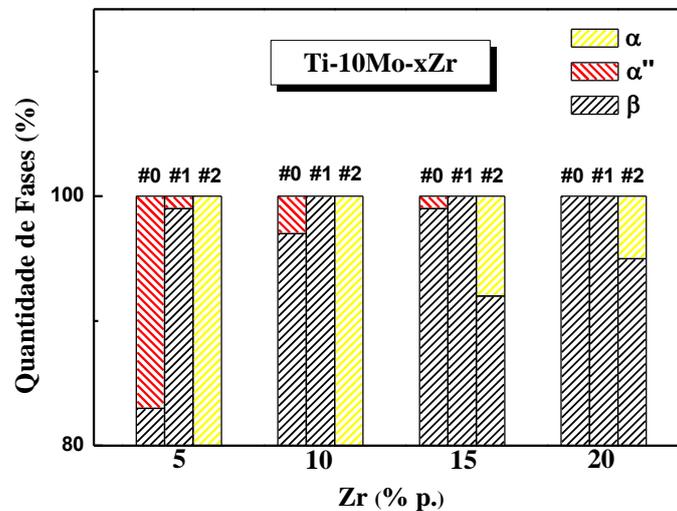


Figura 36: Quantidade de fases presentes nas amostras das ligas Ti-10Mo-Zr para as condições bruta de fusão (#0), laminação (#1) e recozimento (#2).

A Figura 37 mostra a quantidade de fases presente nas amostras após a fusão (#0) e tratamento térmico de recozimento (#2), utilizando o microscópio óptico por meio do software Olympus Soft Imaging Solutions GmbH. Esta técnica é baseada na intensidade da luz refletida pela amostra e de acordo com este parâmetro, uma determinada área (fase presente na amostra) da micrografia é destacada por uma cor. Deste modo, o software faz a contagem de cada área dando a porcentagem de cada fase presente no material. É interessante observar que após a fusão, as micrografias apresentaram 99% de fase β , o que difere do valor obtido pelo método de Rietveld para as ligas com 5 e 10% em peso de zircônio. Este resultado reforça mais uma vez que a estrutura e microestrutura dos lingotes não estão homogêneos devido ao gradiente de temperatura durante o resfriamento. Após o tratamento térmico de recozimento os resultados referentes a fase β corroboram a quantificação realizada pelo método de Rietveld.

A Figura 38 nos mostra a micrografia da liga Ti-10Mo-5Zr recozida (#2) analisada pelo software do microscópio óptico, onde as áreas verdes e amarelas são referentes as fases β

e α , respectivamente. As outras micrografias analisadas se encontram no *Apêndice B*, onde as áreas vermelhas estão relacionadas a fase α' '.

A Figura 39, mostra os valores dos parâmetros de rede da estrutura cristalina cúbica de corpo centrado para todas as ligas em relação aos tratamentos realizados.

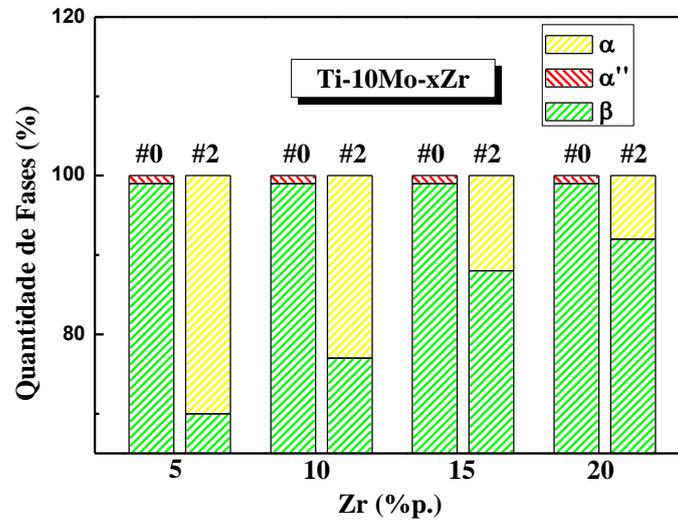


Figura 37: Quantidade de fases presentes nas amostras das ligas Ti-10Mo-Zr para as condições lingote (#0) e recozida (#2).

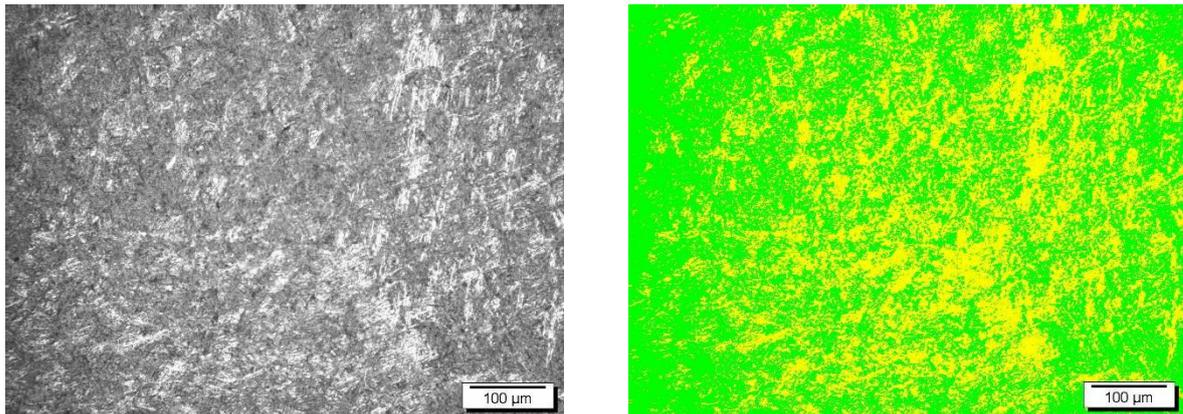


Figura 38: Quantidade de fases presentes na micrografia da amostra Ti-10Mo-5Zr#1.

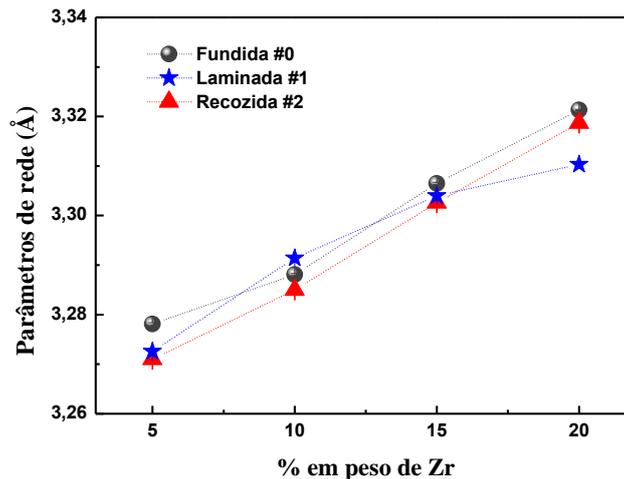


Figura 39: Parâmetros de rede das ligas obtidos pelo método de Rietveld.

Em ligas de Ti-Mo o acréscimo de molibdênio ocasiona uma redução nos parâmetros de rede da fase β devido ao raio atômico do molibdênio ser menor (1,39 Å) do que o raio atômico do titânio (1,45 Å) (Delvat *et al.*, 2008). Em ligas Ti-10Mo-xZr, a quantidade de molibdênio permanece constante. Logo, a variação nos parâmetros de rede está associada à substituição de átomos de titânio por átomos de zircônio.

Em ligas de Ti-Zr contendo 5, 10 e 15% em peso de zircônio houve um aumento nos parâmetros de rede da fase α e α' (Correa, Diego Rafael Nespeque *et al.*, 2014). Nas ligas Ti-10Mo-xZr verifica-se que o aumento de zircônio substitucional faz com que os parâmetros de rede da fase β das ligas sofram um acréscimo, o que está associado ao raio atômico do zircônio (1,59 Å) ser maior do que o do titânio (1,45 Å). A substituição em intervalos constantes de titânio por zircônio pressupõe que o aumento nos parâmetros de rede seria idealmente linear, o que não é observado na Figura 39. Assim, outros fatores podem estar associados como os tratamentos termomecânicos realizados, e a presença das fases α e α'' na liga e a quantidade de elementos intersticiais como o nitrogênio e o oxigênio. Desta forma, a relação entre os tratamentos termomecânicos e a variação nos parâmetros de rede é complexa.

A microdureza de um material é um importante parâmetro a ser considerado para aplicações biológicas em regiões suscetíveis a padrões de carga complexos como aplicações dentárias. Além disso, a microdureza pode ser usada como um parâmetro que define as propriedades mecânicas do material em relação à sua microestrutura (Sanosh *et al.*, 2010).

A resistência e a dureza em um material estão relacionadas com a mobilidade das discordâncias e como a deformação plástica é fortemente ligada à capacidade de mobilidade

destas discordâncias, a dureza e a resistência mecânica do material podem ser alteradas por meio de tratamentos termomecânicos. Em geral quanto mais facilitado é o movimento das discordâncias em um material, menor a dureza (Callister Jr., 2006).

Inúmeros fatores podem influenciar na microdureza de uma liga, como endurecimento por solução sólida, endurecimento por precipitação de fases e a estrutura cristalina (Kumar e Narayanan, 2008). O endurecimento por solução sólida substitucional é associado à restrição ao movimento de discordâncias. As estruturas cristalinas e microestruturas das ligas de titânio podem ser modificadas por meio de tratamentos térmicos. As modificações podem ser relacionadas a precipitações de fases secundárias. Em materiais onde coexistem mais de uma fase podem resultar em uma maior dificuldade de movimento das discordâncias.

De acordo com a literatura (Davis *et al.*, 1979; Duerig *et al.*, 1982; Ho *et al.*, 2008), a fase ortorrômbica α'' é uma estrutura intermediária entre as fases β e α . A estrutura ortorrômbica envolve menos tensões para produzir uma discordância do que a estrutura α' . As tensões menores estão relacionadas com seus valores menores de microdureza. As discordâncias se movem preferencialmente em direções e planos de maior densidade atômica. Em geral os valores de microdureza das fases de ligas de titânio segue a ordem $\omega > \alpha' > \alpha'' > \beta > \alpha$. A fase β possui maior número de sistemas de escorregamento em relação à fase α . Porém, a estrutura α possui planos com alta densidade atômica o que facilita o movimento das discordâncias fazendo com que, em geral, os valores de microdureza da fase α seja menor do que a β (Lee *et al.*, 2002; Hsu *et al.*, 2009; Gabriel *et al.*, 2013; Hernandez *et al.*, 2013). Entretanto, na literatura é possível identificar outra sequência na dureza em relação as fases: $\omega > \alpha/\alpha' > \alpha'' > \beta$ (Gabriel *et al.*, 2013). Porém neste trabalho (nas ligas TMZ) os resultados são melhores discutidos com base na primeira configuração, ou seja, $\omega > \alpha' > \alpha'' > \beta > \alpha$.

A Figura 40 mostra os valores da microdureza das ligas em função dos tratamentos termomecânicos efetuados.

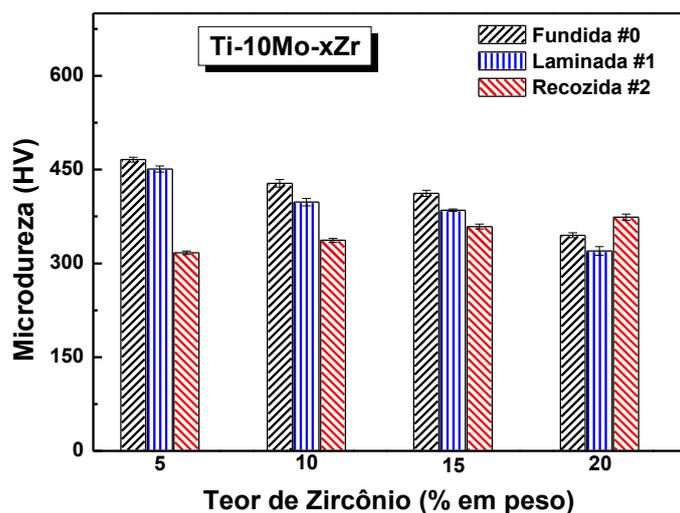


Figura 40: Efeito dos tratamentos térmicos na microdureza das ligas TMZ.

Os resultados sugerem que a microdureza das ligas é fortemente influenciada pela estrutura e microestrutura. Há uma diminuição da microdureza da liga bruta de fusão com o acréscimo de zircônio substitucional. O refinamento pelo método de Rietveld mostrou uma diminuição da fase martensita α'' com o acréscimo de zircônio. Nas Figuras 27, 29, 31 e 33 é mostrada uma ampliação dos difratogramas de raios X para as ligas TMZ#0 (lingote), indicando o decréscimo na intensidade da fase α'' com o acréscimo de zircônio. Além disso, é possível observar um pico de menor intensidade em torno de 79° para a liga Ti-10Mo-5Zr#0 o qual pode estar associado à fase ω . Portanto, a concentração destas fases minoritárias nas ligas TMZ, propicia uma menor mobilidade das discordâncias, ou seja, um endurecimento por precipitação de fase, explicando os maiores valores encontrados para as ligas com menores quantidades de zircônio. Com o aumento da concentração de zircônio, as fases secundárias foram suprimidas pela fase β , ocasionando uma diminuição da microdureza,

É conhecido que o processo de conformação mecânica como forjamento e laminação podem aumentar a resistência mecânica dos metais. Os fatores envolvidos no processo podem influenciar na microdureza dos materiais, como a diminuição de espessura durante cada passo no laminador, processamento a quente ou a frio, a taxa de resfriamento, a temperatura de laminação, etc. (Zhou e Luo, 2011; Jiang, Wang, *et al.*, 2015). O processo de laminação fez com que os valores de microdureza das ligas fossem reduzidas com o acréscimo de zircônio em relação a condição anterior (fusão), evidenciando um comportamento análogo aos das ligas após a fusão, onde as fases α'' e a possível fase ω são suprimidas pela fase β .

O tratamento térmico de recozimento propiciou a formação da fase α , conforme observado pelo refinamento dos difratogramas e pelas micrografias. Como já mencionado, a fase α possui menor microdureza do que a fase β , esta consideração é válida quando se trata de um material monofásico. As ligas Ti-10Mo-5Zr e Ti-10Mo-10Zr homogeneizadas possuem alta quantidade da fase α , ocasionando uma brusca diminuição da microdureza em relação ao estado bruto de fusão. Entretanto, na liga com 20% em peso de zircônio, houve aumento na microdureza com o tratamento térmico de recozimento.

As propriedades mecânicas das ligas se encontram intimamente relacionadas com suas características estruturais e microestruturais. Levando-se em consideração as estruturas cúbica de corpo centrado e hexagonal compacta, as ligas β estável e metaestável possuem menor módulo de elasticidade e verifica-se que a distância entre os átomos é maior na fase β (Lütjering e Williams, 2003). Desta forma, efeitos como diferenças nas forças de ligações atômicas por átomos distintos em conjunto com a estrutura do material influem em seu módulo de elasticidade. É bem conhecido que a fase ω possui o maior módulo de elasticidade do que a fase α' , sendo esta maior do que a fase α'' , e a fase β a de menor módulo (Collings, 1984). Entretanto Ho e colaboradores (Ho *et al.*, 1999) encontraram o menor módulo de elasticidade para a liga Ti-7,5Mo com predominância da fase α'' . Em outro estudo Hao e colaboradores (Hao *et al.*, 2002) citaram que as fase α'' e β possuíam módulos de elasticidade próximos na liga Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr. Em um estudo com ligas de Ti-Nb, Lee e Lin sugerem a seguinte configuração quanto a ordem de magnitude do módulo de elasticidade em ligas de titânio $\omega > \alpha > \alpha' > \alpha'' > \beta$ (Lee *et al.*, 2002; Gabriel *et al.*, 2013)

A Figura 41 mostra o módulo de elasticidade de um conjunto de ligas metaestável e β estável do sistema Ti-Mo em comparação com o Ti-cp. Pela figura observa-se que a liga Ti-10Mo possui menor módulo de elasticidade do que o titânio puro, a liga com 10% em peso de molibdênio possui uma estrutura predominantemente β e o acréscimo de molibdênio faz com que melhore a estabilização da fase β em detrimento de outras fases como α' e ω (Ho *et al.*, 1999; Ho, 2008; Martins Júnior *et al.*, 2011; Zhao *et al.*, 2012), proporcionando uma diminuição no módulo de elasticidade. Porém, a partir de 17% em peso de molibdênio o módulo de elasticidade começa a aumentar com o acréscimo de molibdênio, sendo atribuído à diminuição dos parâmetros de rede da célula unitária devido ao aumento de molibdênio substitucional (Zhao *et al.*, 2012; Araújo, 2013).

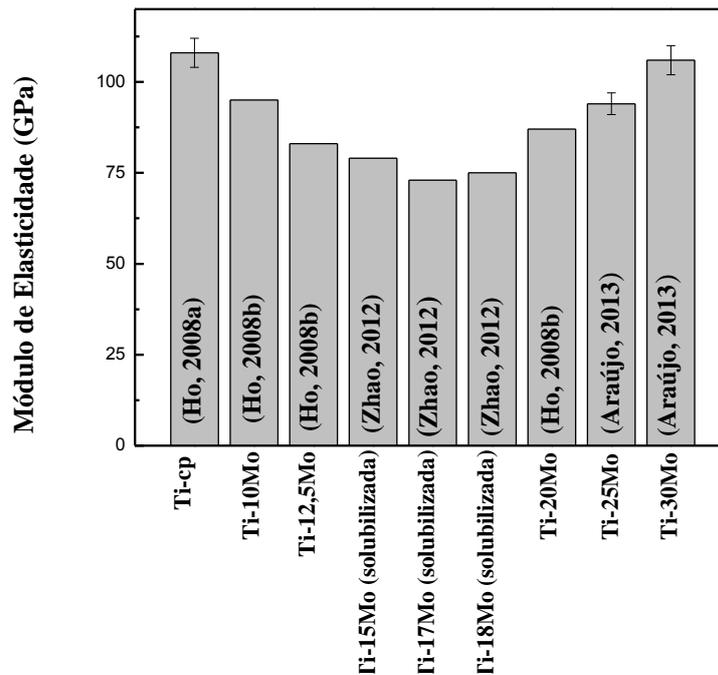


Figura 41: Módulo de elasticidade de ligas do sistema Ti-Mo.

Na Figura 42, são mostrados os módulos de elasticidade das ligas estudadas neste trabalho, após os tratamentos termomecânicos efetuados. Neste gráfico, foram utilizadas as condições laminadas e recozidas pois nestas condições as amostras possuíam a geometria adequada para os ensaios. Foi adicionado a esta figura, o módulo de elasticidade da liga Ti-10Mo-25Zr (laminada), pois esta liga é objeto de estudo de iniciação científica do mesmo grupo.

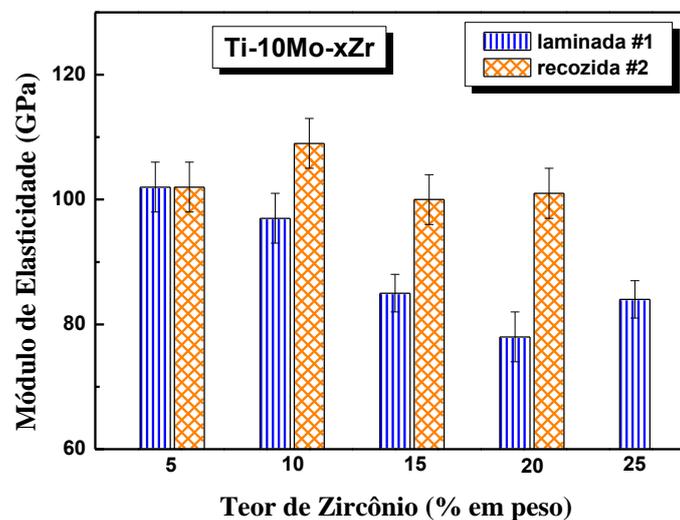


Figura 42: Efeito dos tratamentos térmicos no módulo de elasticidade das ligas TMZ.

Analisando os dados das amostras após a laminação, verifica-se que o acréscimo de zircônio diminuiu significativamente o módulo de elasticidade das ligas de 102 GPa (Ti-10Mo-5Zr#1) até 78 GPa (Ti-10Mo-20Zr#1). Esta redução está relacionada com as fases presentes na estrutura do material, devido ao processo de laminação ter sido realizado com aquecimento a 1000 °C e resfriamento ao ar. Essa taxa de resfriamento proporcionou uma maior retenção da fase β . Além disso, o zircônio atua significativamente para estabilização desta fase na presença de outro elemento β estável (molibdênio) conforme mostraram os dados estruturais e microestruturais. O conjunto desses fatores que aumentaram a quantidade da fase β influenciaram na diminuição do módulo de elasticidade, visto que esta fase possui o menor módulo de elasticidade quando comparadas com outras fases em ligas de titânio. Já o acréscimo de zircônio em 25% em peso de liga, fez com que houvesse um aumento no módulo de elasticidade para 84 GPa (Ti-10Mo-25Zr#1), resultado similar ao encontrado em ligas do sistema Ti-Mo, onde após a completa estabilização da fase β , o módulo de elasticidade começa a subir, estando relacionado a intensidade das forças de ligação.

Após o tratamento térmico de recozimento, os resultados estruturais e microestruturais mostraram aumento da fase α . Observa-se pelos resultados de módulo de elasticidade que a presença desta fase fez com que o módulo das amostras se elevassem em relação a condição anterior, com exceção para a liga Ti-10Mo-5Zr que possui menores quantidades de zircônio.

Em geral, a tendência da redução do módulo de elasticidade está associada aos elementos que estabilizam a fase β e reduzem a força de ligação da rede. Sabe-se que ligas de titânio β possuem menor valores do que ligas α e $\alpha + \beta$. Valores típicos são da ordem de 70-90 GPa para condições temperadas (resfriamento rápido) e entre 100-105 GPa para condições recozidas (resfriamento lento) (Lütjering e Williams, 2003).

4.3 Efeito do Elemento Substitucional Zircônio

Nesta seção será analisado o efeito do zircônio na estrutura, microestrutura e nas propriedades mecânicas (microdureza e módulo de elasticidade), das ligas após o tratamento térmico de solubilização.

Ligas do sistema Ti-Mo tem sido estudadas com relação a sua estrutura e microestrutura. Diversos estudos mostram que há variação da estrutura com a quantidade em

peso de molibdênio. Segundo a literatura com 4 % em peso de molibdênio encontra-se a presença das fases hexagonal α' e a ortorrômbica α'' ; com 6 % em peso existe a predominância da fase α'' ; com 10 % existe uma alta presença da fase β , e acima de 15% de molibdênio há a predominância da fase β . Estes resultados, em geral, levam em consideração as ligas obtidas após a fusão ou tratamento térmico de solubilização, onde a taxa de resfriamento é um fator determinante na quantidade de fase β e martensíticas presentes (Bania, 1994; Ho *et al.*, 1999; Chen *et al.*, 2006; Oliveira *et al.*, 2007b; Martins Júnior *et al.*, 2011).

Recentemente Wang e colaboradores (2017) estudando ligas de Ti-xMo (x = 10, 11 e 12 % em peso) mostraram com resultados de difração de raios X, microscopia óptica e eletrônica de transmissão, que a liga Ti-10Mo resfriada em água é constituída das fases α'' e ω além da fase β , e a liga resfriada ao ar contém maior quantidade de fase ω , e com o acréscimo de molibdênio as fases α'' e ω são suprimidas pela fase β , conforme mostra a Figura 42 (Wang *et al.*, 2017).

No sistema Ti-Zr existem menos trabalhos abordando a estrutura e microestrutura destas ligas em comparação com o sistema Ti-Mo. Segundo a literatura, o zircônio quando adicionado ao titânio puro age como um elemento neutro visto que possui uma temperatura de transformação alotrópica próxima ao do titânio, além de possuir a presença das mesmas fases acima e abaixo desta temperatura. Ligas de Ti-Zr contendo 5, 10 e 15 % em peso de zircônio apresentam uma estrutura predominante da fase α' (Correa, D. R. N. *et al.*, 2014). Outro estudo com as ligas de Ti-xZr (x = 10, 20, 30 e 40% em peso) após a fusão, mostraram uma estrutura da fase α (Ho *et al.*, 2009). Em ligas de Ti-Al, a adição de zircônio propiciou a estabilização da fase β em amostras submetidas ao tratamento térmico de solubilização, entretanto a estrutura β não foi preservada em tratamento térmico de envelhecimento (Jiang, Zhou, *et al.*, 2015).

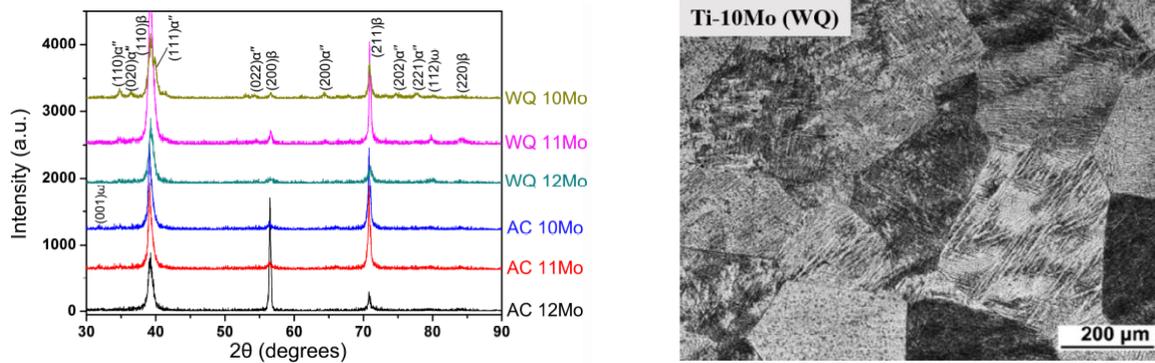


Figura 43: Difração de raios X das ligas Ti-Mo resfriadas em água (WQ) e em ar (AC); micrografia óptica da liga Ti-10Mo resfriada em água (WQ) (Wang *et al.*, 2017)

Ligas ternárias de Ti-15Zr-xMo ($x = 0, 5, 10$ e 15 %) apresentaram uma alteração estrutural e microestrutural da fase α' na liga Ti-15Zr, para uma mistura das fases β mais α'' , na liga Ti-15Zr-5Mo. Com o aumento para 10% em peso de molibdênio, há maior retenção da fase β , a qual é a única fase presente na liga Ti-15Zr-15Mo. Para ligas Ti-15Mo-xZr ($x = 0, 5, 10$ e 15 % em peso) há a predominância da fase β em todo o sistema (Correa *et al.*, 2015). Segundo Zhang e colaboradores a liga Ti-50Zr-2Mo é constituída pelas fases $\alpha'+\beta$. A liga Ti-50Zr-4Mo é constituída pelas fases $\alpha''+\beta$. A liga Ti-50Zr-8Mo é predominantemente constituída pela fase β com uma pequena porcentagem da fase α'' . Este estudo reforça a ação beta estabilizadora do zircônio nas liga ternárias a base de titânio, zircônio e molibdênio (Zhang *et al.*, 2017).

Kuroda e colaboradores estudaram o sistema Ti-20Zr-xMo ($x = 0; 2,5; 5; 7,5$ e 10 % em peso). A microestrutura da liga Ti-20Zr era constituída da fase α' , com 2,5% em peso de molibdênio possuía as fases α' , α'' e β , com o acréscimo de molibdênio a fase α' era suprimida e as ligas tornavam-se mais beta estáveis até 10% em peso de molibdênio (Kuroda *et al.*, 2016).

A Figura 44 apresenta os difratogramas das ligas em comparação com o Mo-cp. Observa-se que as posições dos picos estão deslocadas em relação ao difratograma do molibdênio, o que é devido aos maiores valores de parâmetros de rede e conseqüentemente das distâncias interplanares. Observa-se que com o aumento de zircônio nas ligas estudadas, o parâmetro de rede sofreu acréscimo e as distâncias interplanares também aumentaram. Assim, nestes difratogramas as posições dos picos da fase β foram deslocadas para a esquerda com o acréscimo de zircônio. Os picos observados nos difratogramas das ligas aparecem mais largos

do que o Mo-cp, sendo que o alargamento se deve às características físicas das amostras como tamanho de cristalito e microdeformação.

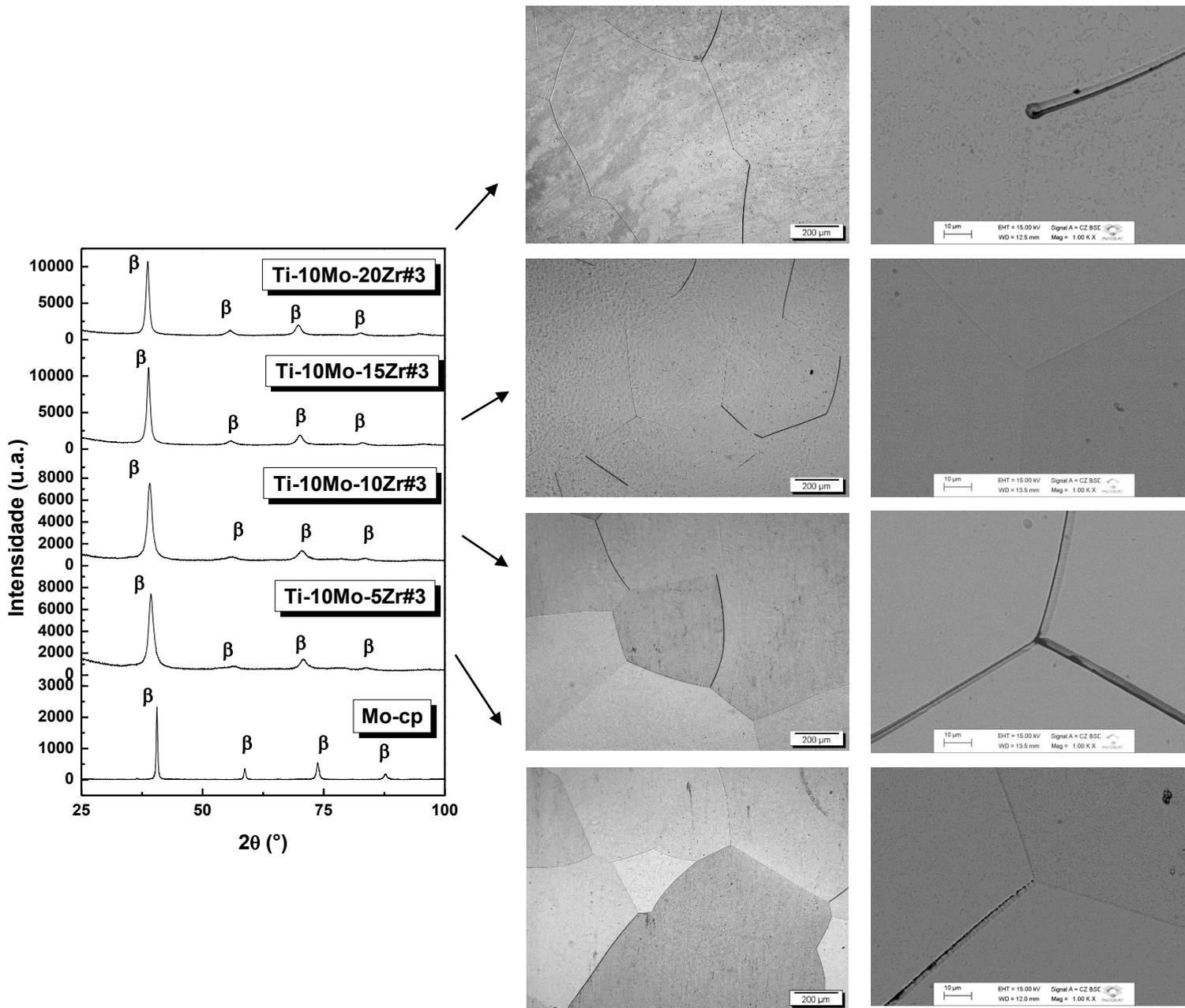


Figura 44: Difratoograma de raios X e micrografias óptica e eletrônica de varredura das ligas TMZ solubilizadas .

Os difratogramas indicam que o acréscimo de zircônio substitucional aumenta a estabilidade da fase β , pois a altura dos picos está relacionada com a quantidade desta fase presente na estrutura. Estas alturas aumentam com o aumento de zircônio e suprimem a presença de outras fases como a α e α'' .

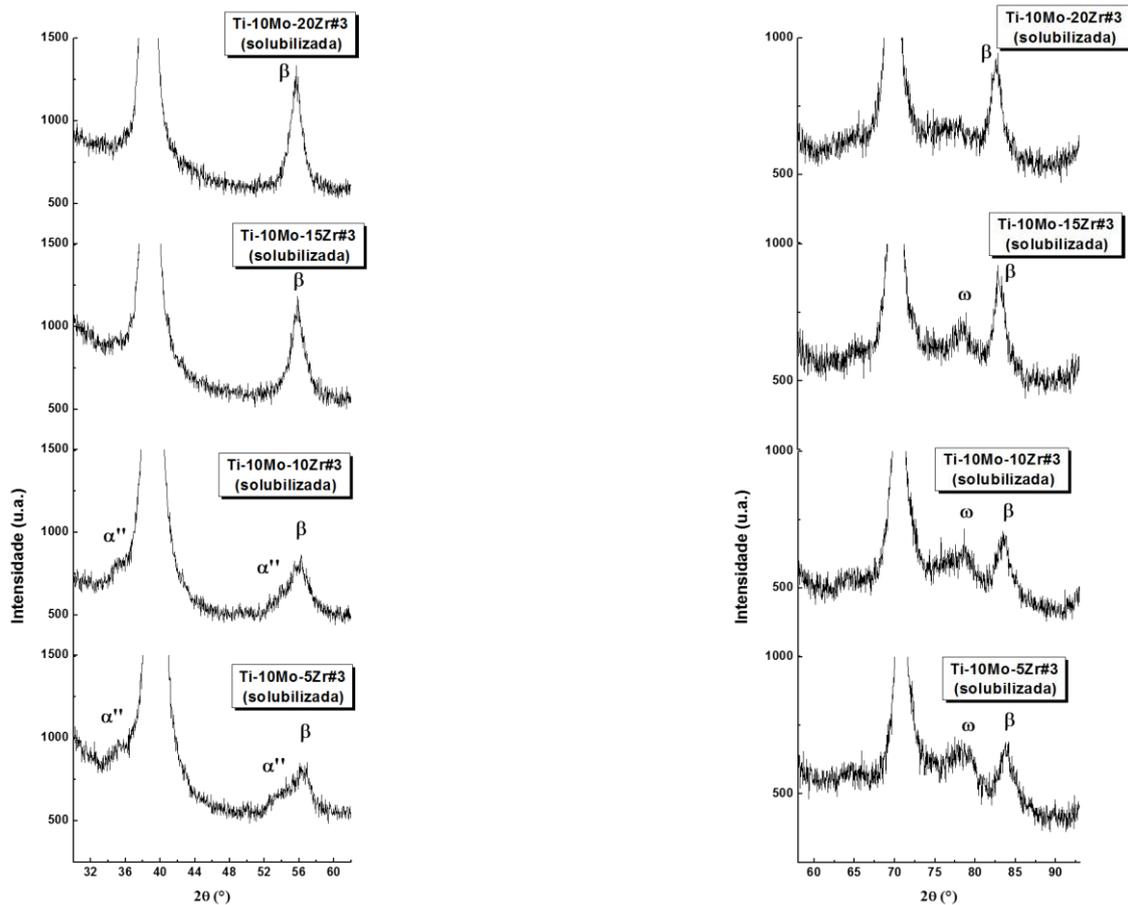


Figura 45: Difratoograma de raios X e das ligas TMZ solubilizadas , com ampliação em ângulos específicos.

Os resultados das ligas Ti-10Mo-xZr ($x = 5, 10, 15$ e 20) estão de acordo com os apresentados por Ho e colaboradores (2012) os quais estudaram as ligas ternárias Ti-10Zr-xMo ($x = 1; 3; 5; 7,5; 10; 12,5; 15; 17,5; 20$ % p). Ho e colaboradores (2012) observaram que um mínimo de 7,5% em peso de molibdênio é necessário para retenção da fase β . Ainda nesta liga, foi observada a presença da fase ω .

A comparação dos difratogramas das ligas solubilizadas (condição #3) permite avaliar a atuação do zircônio substitucional na estrutura. Pelos difratogramas ampliados em ângulos específicos, Figura 45, é possível verificar que a liga Ti-10Mo-5Zr#3 possui maior quantidade de fase α'' e possível fase ω . A adição de zircônio na liga propiciou a redução das fases α'' e ω e uma maior estabilização da fase β , fato que pode ser verificado pela maior intensidade dos picos desta fase com o acréscimo de zircônio. Estes dados corroboram a literatura (Abdel-Hady *et al.*, 2006; Abdel-Hady *et al.*, 2007), onde sugerem que o zircônio atua como um elemento β estabilizador quando adicionado em ligas de titânio na presença de um elemento β estabilizador. Este resultado também foi observado por Ho e colaboradores (Ho *et al.*, 2012).

Nas micrografias mostradas na Figura 44, é possível observar grãos equiaxiais da fase β .

Conhecendo λ e medindo θ é possível calcular d_{hkl} e as dimensões da cela unitária. Com base na Lei de Bragg:

$$\lambda = 2d_{hkl} \text{sen}\theta \quad (20)$$

A relação entre o parâmetro de rede e a distância interplanar para a estrutura CCC é dada pela expressão (Cullity, 2011):

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (21)$$

Desta forma, foi possível calcular os parâmetros de rede da célula unitária da fase β . Conforme já foi analisado, o acréscimo de zircônio na liga propicia o aumento dos parâmetros de rede e consequentemente o volume da célula unitária.

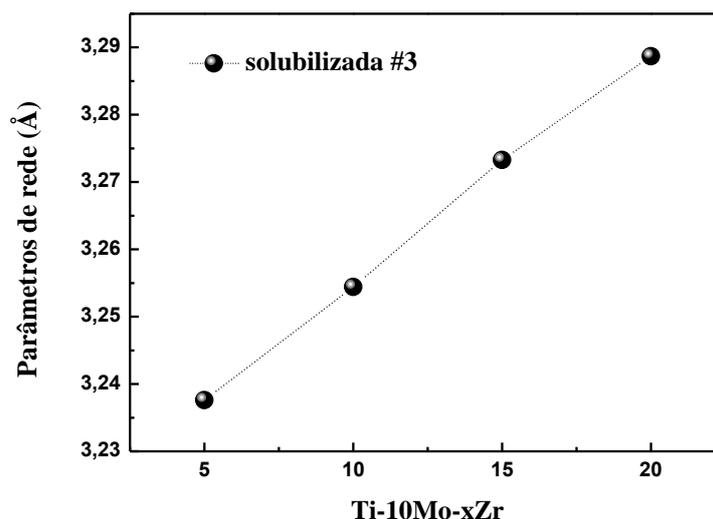


Figura 46: Volume da célula unitária das ligas TMZ solubilizadas.

Os resultados de microdureza para as ligas binárias do sistema Ti-Mo, apresentadas na Figura 47, possuem maiores valores de microdureza do que o Ti-cp e isto está relacionado ao endurecimento por solução sólida. Ainda é possível observar a diminuição da microdureza das ligas β metaestáveis (Ti-10Mo) com o acréscimo de molibdênio em 20% em peso (liga β

estável). Essa diminuição da microdureza está relacionada a maior estabilidade da fase β , em detrimento de outras fases como a ω , a qual é conhecida por possuir maiores valores de dureza entre as ligas de titânio.

As ligas do sistema TMZ (representadas na cor verde) apresentam o mesmo padrão decrescentes de microdureza com o acréscimo de zircônio (Figura 47). O zircônio é conhecido por inibir a formação da fase ω , em razão disto, essa diminuição na microdureza das ligas está relacionado à maior estabilização da fase β , a qual possui menor microdureza do que a fase α' e ω (Lee *et al.*, 2002; Min *et al.*, 2008).

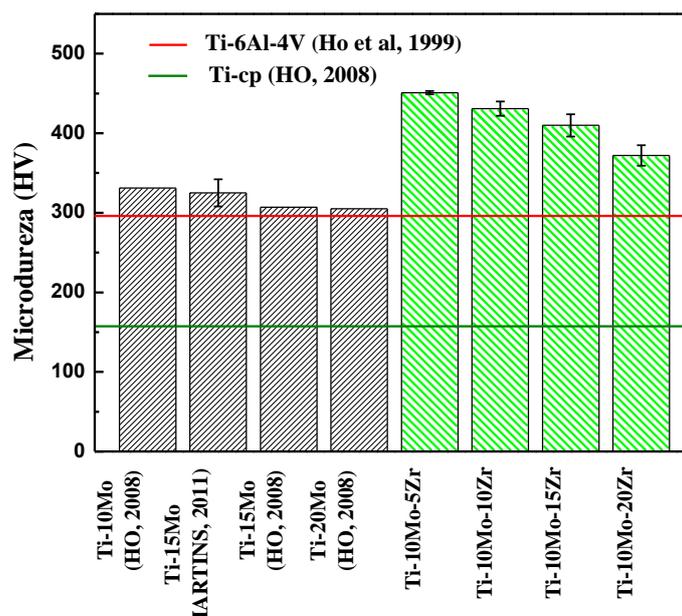


Figura 47: Microdureza das ligas do sistema Ti-10Mo-Zr, estudadas neste trabalho, em comparação com outros sistemas de ligas.

A variação do módulo de elasticidade em função da quantidade de zircônio é mostrado na Figura 48. Os resultados indicam que houve grande variação no módulo de elasticidade em função do zircônio. Conforme já mencionado, ligas metaestáveis apresentam valores típicos da ordem de 70-90 GPa para condições temperadas (resfriamento rápido) (Lütjering e Williams, 2003). Também é de conhecimento que ligas de titânio metaestável apresentam redução no módulo de elasticidade e esta propriedade é afetada pela formação de precipitados da fase ω na matriz β . Em determinadas direções cristalográficas o módulo de elasticidade da fase ω no titânio pode ser maior do que 220 GPa. Desta forma, até mesmo pequenas frações volumétricas desta fase podem afetar os valores de módulo de elasticidade da liga (Tane *et al.*, 2013; Nejezchlebová *et al.*, 2016).

Para menores concentrações em peso de zircônio, é possível verificar os maiores valores de módulo de elasticidade das ligas. Este comportamento pode indicar a presença de pequenas quantidades de fase ω , a qual se reduz com o aumento na quantidade de zircônio, refletindo a diminuição nos valores de microdureza e de módulo de elasticidade.

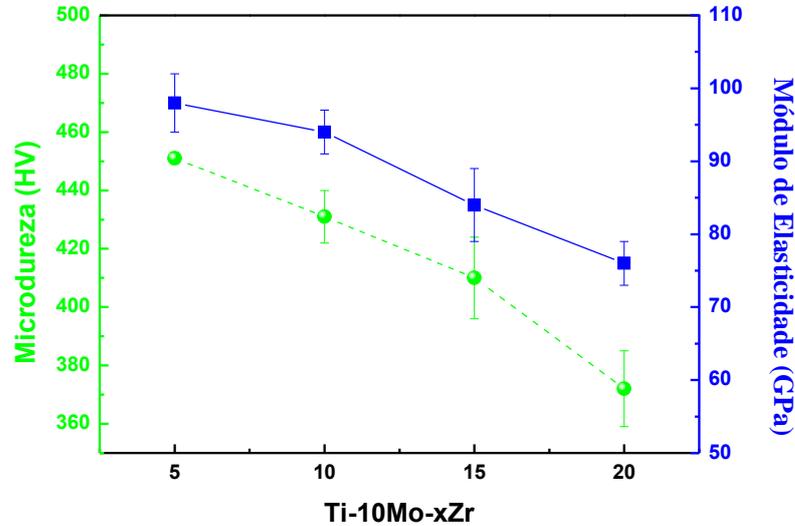


Figura 48: Microdureza e módulo de elasticidade das ligas do sistema TMZ.

4.4 Efeito do Oxigênio Intersticial

Para avaliar a influência do oxigênio na estrutura e nas propriedades mecânicas das ligas TMZ, foram avaliadas as ligas solubilizadas (#), após 1° dopagem com oxigênio (#4) e após a 2° dopagem com oxigênio (#5). A Figura 49 mostra a concentração de oxigênio em função destes processamentos.

É possível verificar um aumento na concentração de oxigênio na liga em função do aumento de pressão de oxigênio no tubo de quartzo durante o tratamento térmico para as ligas Ti-10Mo-5Zr e Ti-10Mo-10Zr. Para as ligas Ti-10Mo-15Zr e Ti-10Mo-20Zr o aumento na pressão de oxigênio durante o tratamento não aumentou a concentração deste elemento em liga. Diversos fatores podem influenciar a absorção deste elemento, como a composição química das ligas, a formação dos óxidos ZrO_2 e Mo_2O_5 , a presença de defeitos e precipitados de fases, além dos parâmetros como o tempo e a temperatura (Warburton e Turnbull, 1975; Cerreta *et al.*, 2006; Martins *et al.*, 2014; Vicente e Grandini, 2014).

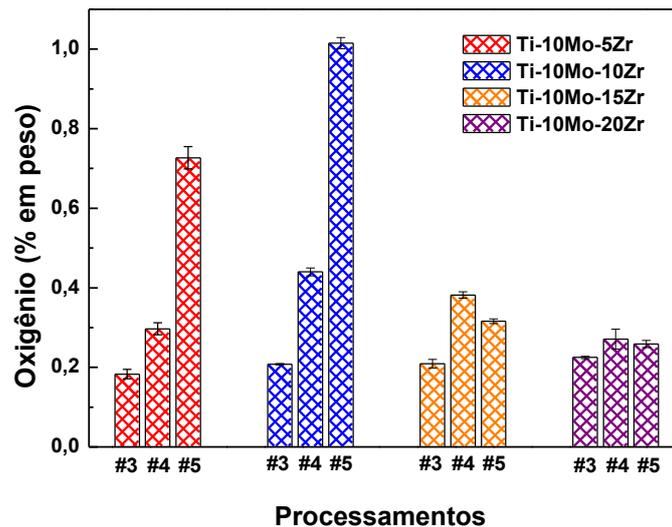


Figura 49: Quantidade de oxigênio em função dos processamentos realizados.

A estrutura das ligas, conforme esperado pelas análises anteriores do elemento substitucional zircônio, é constituída principalmente pela fase β com picos de menor intensidade da fase α'' e possível fase ω . É interessante observar que o acréscimo de oxigênio na liga fez com que fosse possível observar as estruturas martensíticas da fase α'' no interior e nos contornos de grãos.

A fase ω é formada devido ao colapso de planos $\{111\}$ da fase β . Foi reportado anteriormente, que a adição de oxigênio em ligas de titânio pode suprimir a fase ω atérmica, reduzindo a estabilidade da fase beta (Niinomi *et al.*, 2016). No caso da fase ω atérmica, os átomos de oxigênio atuam como uma barreira durante o colapso dos planos, interferindo no deslocamento atômico durante a transformação da fase ω (Niinomi *et al.*, 2016). Liu e colaboradores, estudaram as ligas ternárias Ti-(9,8,7)Cr-0,2O (% em peso), onde a quantidade de oxigênio na liga é suficiente para suprimir a fase ω atérmica (Liu, H. *et al.*, 2015). Qazi e colaboradores, estudaram as transformações de fase nas ligas Ti-35Nb-7Zr-5Ta-(0,06; 0,46 e 0,68 %p.)O, solubilizadas e envelhecidas. O estudo mostra que um acréscimo na quantidade de oxigênio promove a formação da fase α em detrimento da ω . As ligas envelhecidas a 427 °C por 8 horas apresentaram as fases $\beta+\omega$, $\beta+\omega+\alpha$ e $\beta+\alpha$. O aumento da quantidade de oxigênio influenciou ainda na morfologia da fase ω de circular para elipsoidal (Qazi *et al.*, 2005). Entretanto, nas ligas de Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr, Niinomi e colaboradores verificaram que o oxigênio intersticial melhora a estabilidade da fase ω isotérmica (Niinomi *et al.*, 2016). Com base nas Figuras 51, 53 e 55, é possível verificar que o pico associado a fase ω (em

torno de 79°) diminui de intensidade com o acréscimo de oxigênio, estando de acordo com a literatura (Niinomi *et al.*, 2016) e sendo mais um indicativo de que este pico se refere a esta fase.

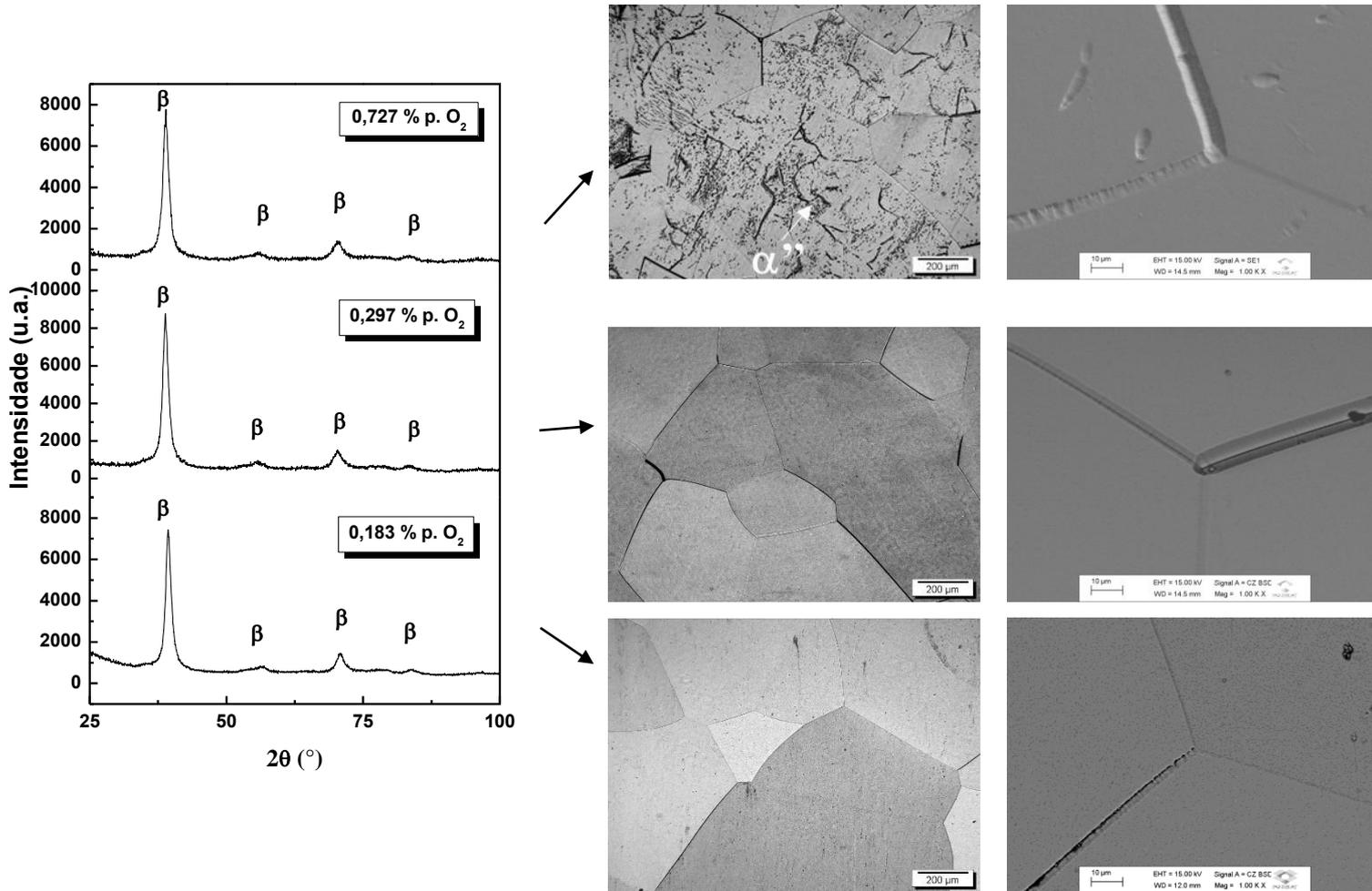


Figura 50: Difratoograma de raios X e micrografias óptica e eletrônica de varredura da liga Ti-10Mo-5Zr em função da quantidade de oxigênio.

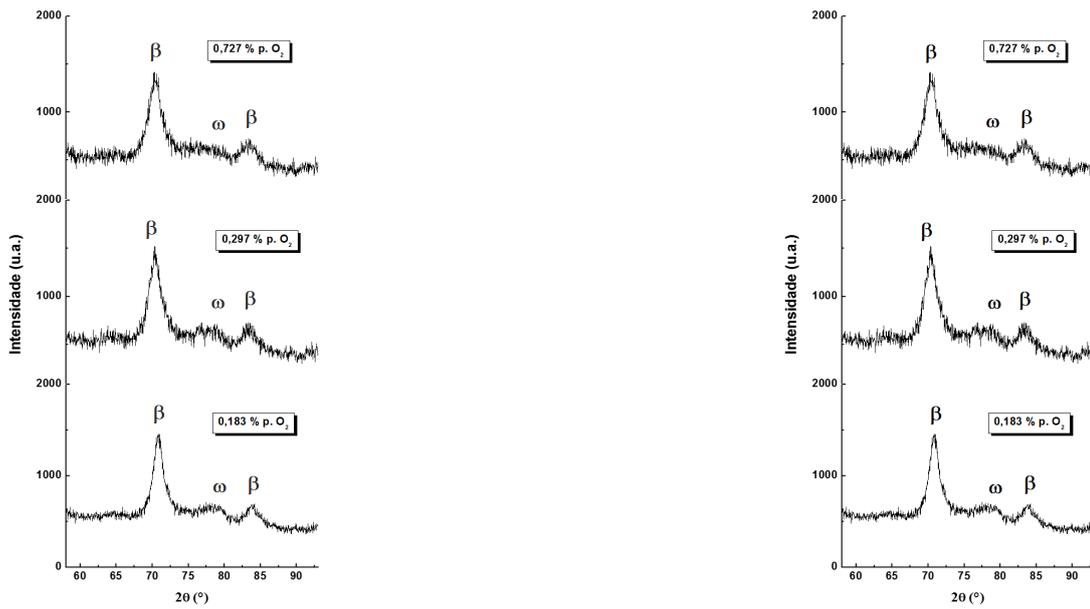


Figura 51: Difratoograma de raios X e da liga Ti-10Mo-5Zr em função dos tratamentos térmicos em atmosfera de oxigênio, com ampliação em ângulos específicos.

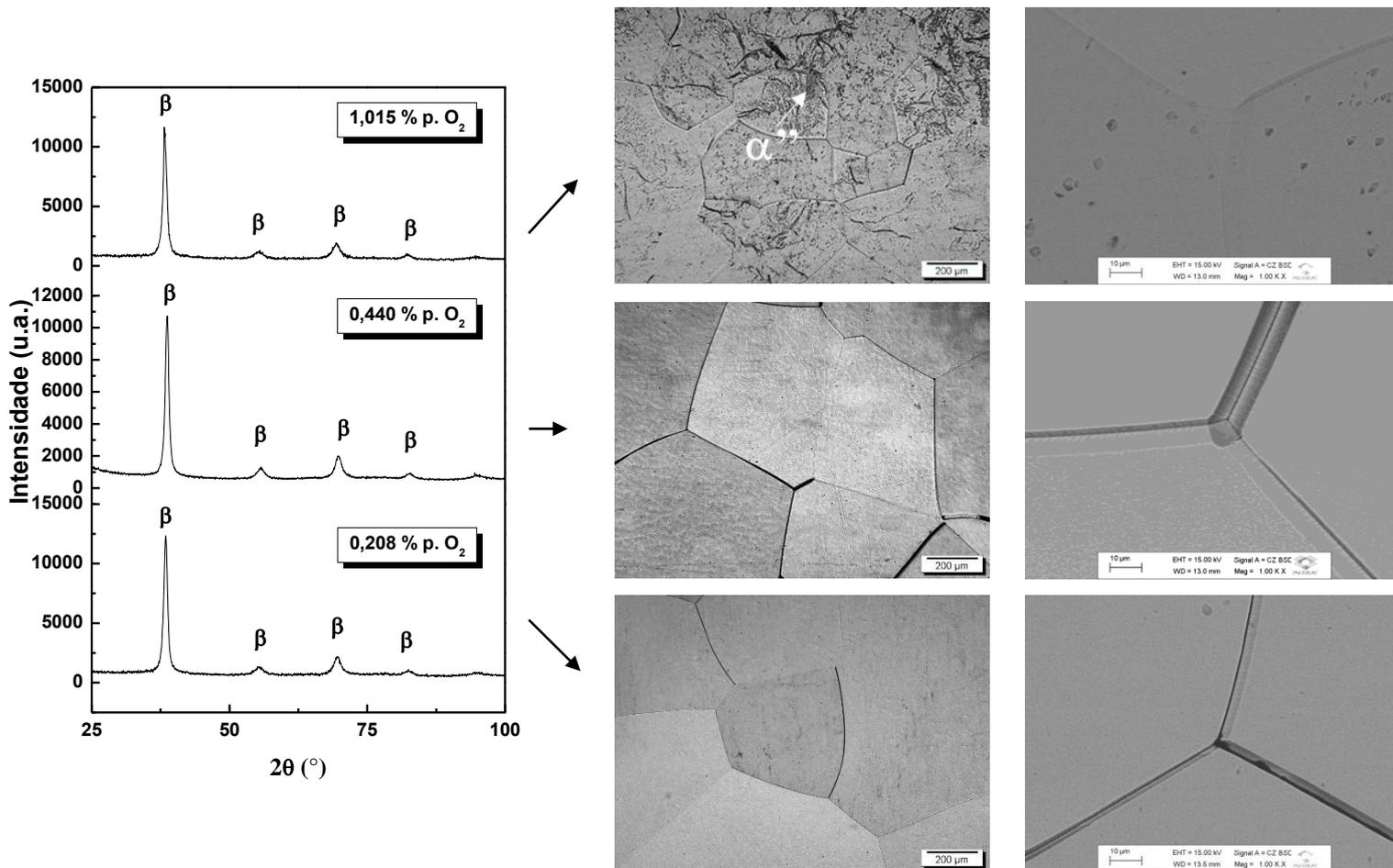


Figura 52: Difratoograma de raios X e micrografias óptica e eletrônica de varredura da liga Ti-10Mo-10Zr em função da quantidade de oxigênio.

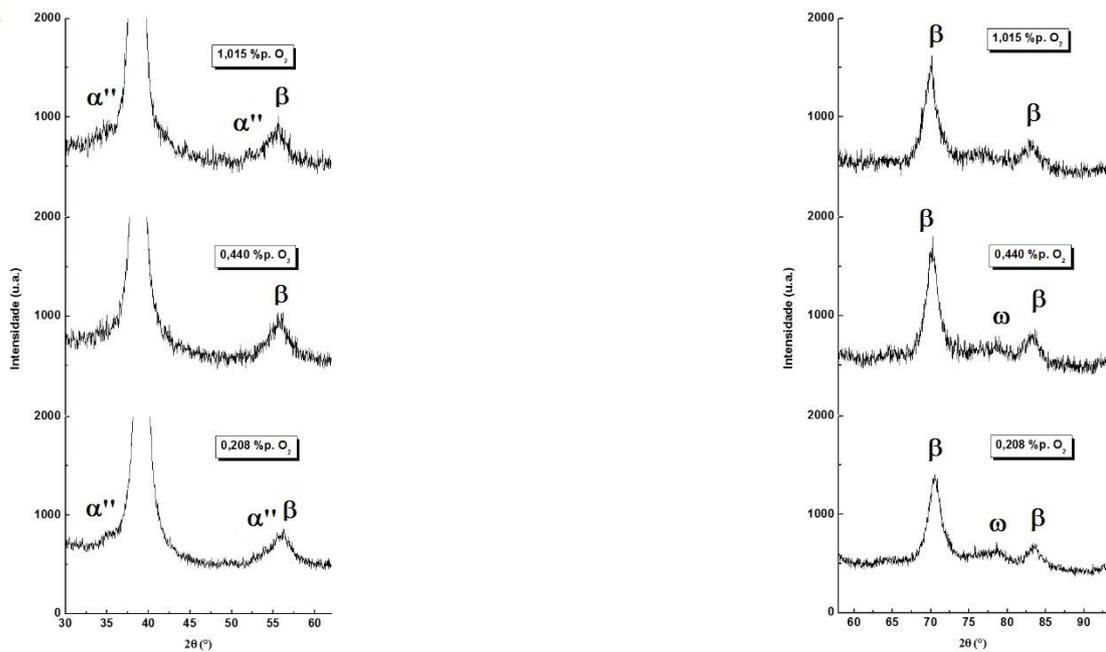


Figura 53: Difratoograma de raios X e da liga Ti-10Mo-10Zr em função dos tratamentos térmicos em atmosfera de oxigênio, com ampliação em ângulos específicos.

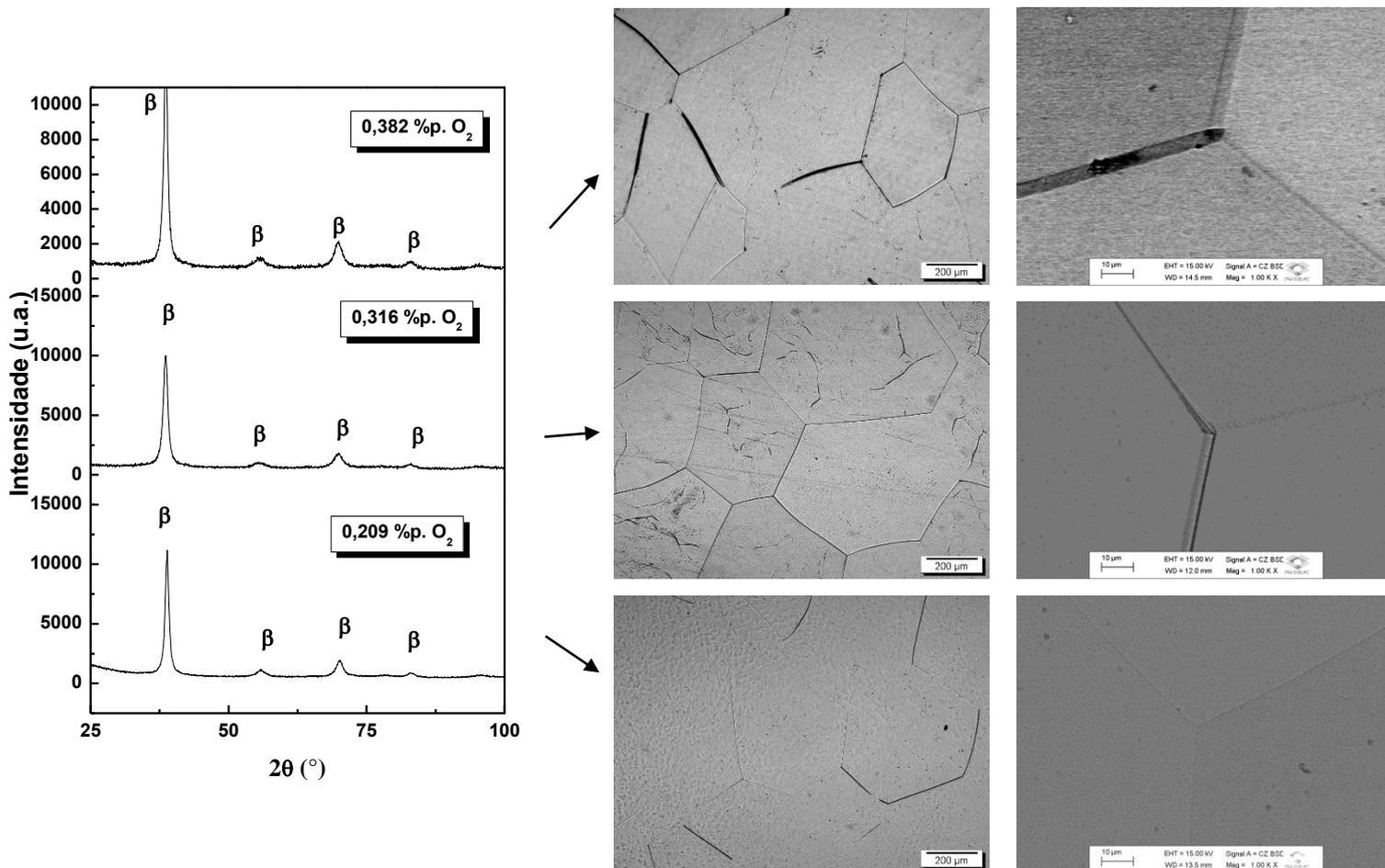


Figura 54: Difratoograma de raios X e micrografias óptica e eletrônica de varredura da liga Ti-10Mo-15Zr em função da quantidade de oxigênio.

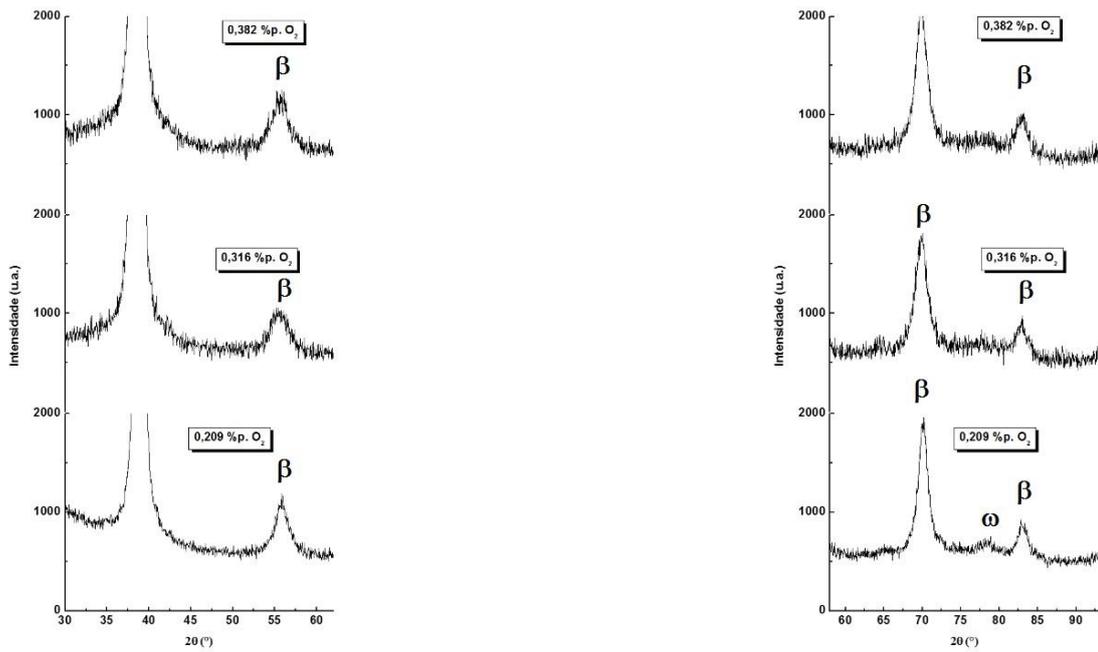


Figura 55: Difratoograma de raios X e da liga Ti-10Mo-15Zr em função dos tratamentos térmicos em atmosfera de oxigênio, com ampliação em ângulos específicos.

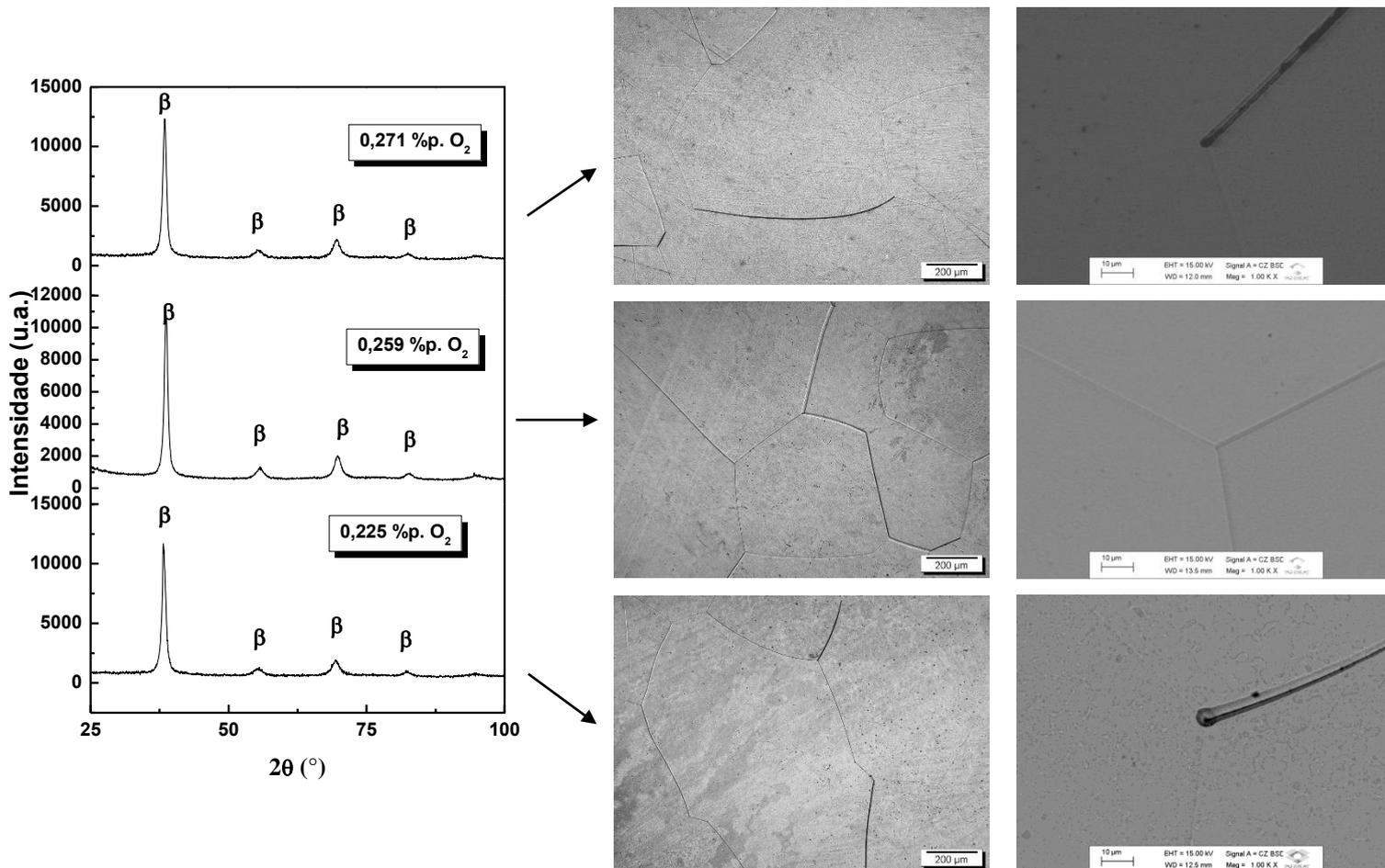


Figura 56: Difratoograma de raios X e micrografias óptica e eletrônica de varredura da liga Ti-10Mo-20Zr em função da quantidade de oxigênio.

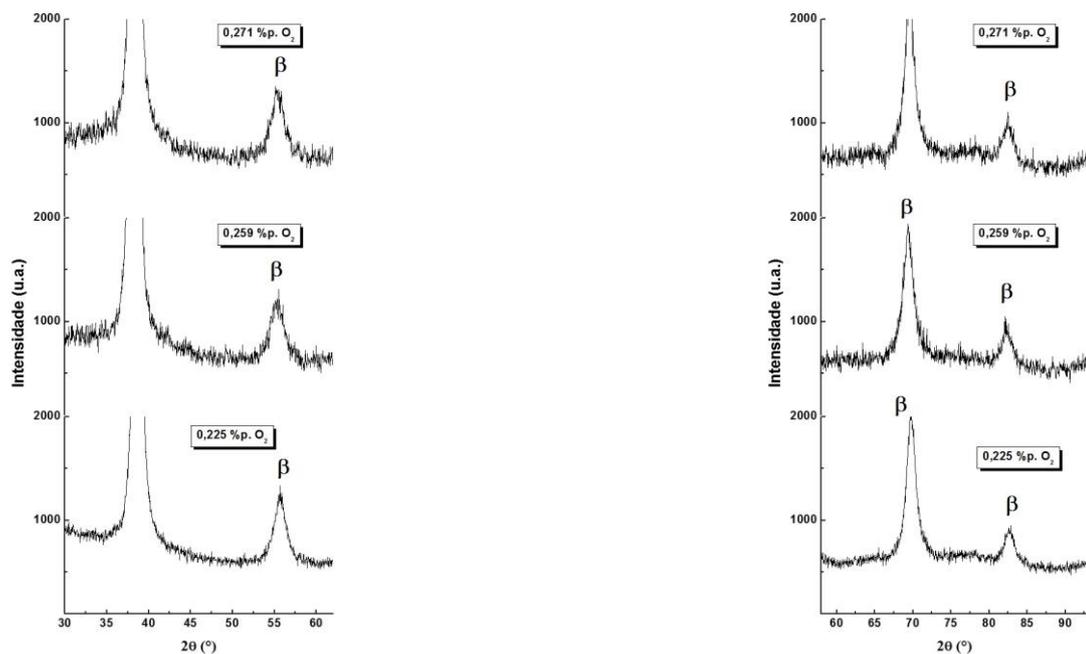


Figura 57: Difratoograma de raios X e da liga Ti-10Mo-20Zr em função dos tratamentos térmicos em atmosfera de oxigênio, com ampliação em ângulos específicos.

Com base nas posições dos picos nos difratogramas foi possível calcular os parâmetros de rede das ligas dopadas com oxigênio (Figura 58). É possível verificar o aumento nos parâmetros de rede com o acréscimo de oxigênio na liga. Este resultado está de acordo com a literatura onde verifica-se uma expansão nos parâmetro de rede do titânio puro e da liga Ti-6Al-4V associado à absorção de oxigênio e nitrogênio (Jaffee, 1958; Montanari *et al.*, 2008). O parâmetro de rede da liga Ti-10Mo-5Zr não sofre alteração acima da concentração de 0,3 % em peso de oxigênio. Este resultado sugere que parte do oxigênio pode estar ocupando as regiões de contornos de grão.

Com relação à influência da quantidade de oxigênio nas propriedades mecânicas de ligas de titânio, um aumento de 0,06 para 0,46 % em peso aumenta o limite de escoamento de 530 MPa para 937 MPa e ocasiona um leve decréscimo da elongação de 21% para 19% em ligas de Ti-35Nb-7Zr-5Ta solubilizadas (Rack e Qazi, 2006). Foi analisado a influência do percentual de oxigênio de 0,17 a 0,30% em peso nas ligas de Ti-6Al-4V após tratamentos térmicos de solubilização entre as temperaturas de 600 e 1200 °C e tratamentos de envelhecimentos entre 200 e 550 °C. O estudo concluiu que o módulo de elasticidade varia linearmente com o acréscimo de oxigênio, independentemente do tratamento térmicos

realizado. O módulo de elasticidade variou de 107-109 GPa com o aumento de oxigênio (0,17-0,30 % em peso) nas amostras resfriadas rapidamente da temperatura a 800 °C (Lee e Welsch, 1990).

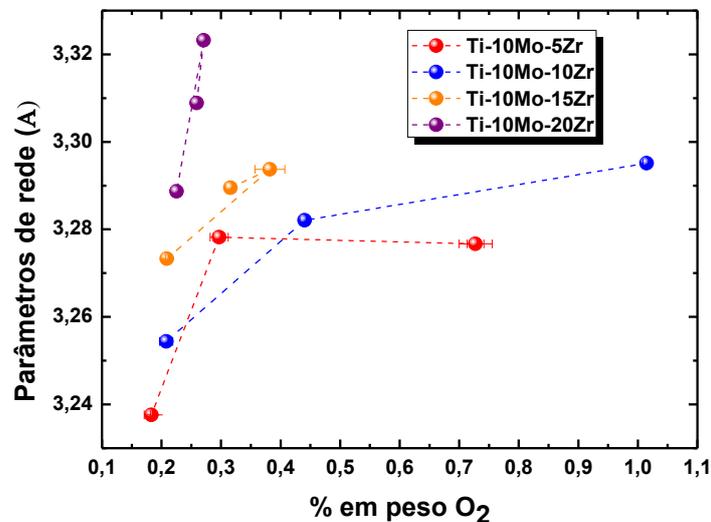


Figura 58: Parâmetros de rede das ligas TMZ em função do oxigênio em liga.

Nakai e colaboradores estudaram o efeito da quantidade de oxigênio na microestrutura e propriedades mecânicas da liga Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr utilizada como biomaterial. As quantidades de oxigênio estudadas foram de 0,1 a 0,4 % em peso. As ligas foram estudadas após tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento. As ligas solubilizadas apresentaram somente a estrutura da fase beta e o acréscimo de oxigênio propiciou aumento na dureza (175-214 HV), na resistência a tração (600-900 MPa) e no módulo de elasticidade (~60-80 GPa). A elongação diminuiu. Em ligas envelhecidas a 723 K por 259,2 ks o aumento na quantidade de oxigênio auxiliou no acréscimo do tamanho e da fração volumétrica da fase α . A mudança na microestrutura foi acompanhada pelo aumento na dureza (275-375 HV), resistência a tração (1000-1400 Mpa) e módulo de elasticidade (~90-100 GPa) (Nakai *et al.*, 2009).

Em ligas de Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr com concentrações de oxigênio de 0,14; 0,33 e 0,70 % em peso, a β -transus aumenta em 43 K com a adição de 0,1% de oxigênio. A dureza das ligas aumentaram (200-370 HV) com o acréscimo de oxigênio assim como a resistência a tração (600-1100 MPa). A liga com maior concentração de oxigênio apresentou boa ductibilidade combinada com alta resistência mecânica (Geng *et al.*, 2011).

O aumento da resistência mecânica das ligas por solução sólida com oxigênio é um componente benéfico quando tratado em aplicações biomédicas para fixação da coluna (Liu, H. *et al.*, 2015). Quando se trata de aplicações para dispositivos de coluna, uma mudança no módulo de elasticidade da liga é satisfatória. Esta alternância nos valores de módulo de elasticidade pode ser alcançada por transformação da fase ω induzida por deformação e com adição de quantidades controladas de oxigênio. Liu e colaboradores investigaram a influência do oxigênio nas ligas Ti-10Cr-xO ($x = 0,06; 0,2; 0,4$ e $0,6$ % em peso) para aplicações como dispositivos de fixação de coluna. Os autores destacaram a concentração de 0,2% em peso como ideal neste sistema por possuir alta resistência a tração (1200 MPa), aceitável alongamento (8%), e ótima citocompatibilidade. A liga Ti-10Cr-0,2O possui a maior variação no módulo de elasticidade após o tratamento térmico de solubilização e laminação (78-95 GPa) entre todas as ligas estudadas devido a diminuição da fase ω atérmica (Liu, Huihong *et al.*, 2015).

As Figuras 59 e 60, apresentam os resultados de microdureza e módulo de elasticidade em função da concentração de oxigênio. A microdureza aumenta com o aumento da concentração de oxigênio, seguindo o comportamento indicado na literatura (Nakai *et al.*, 2009; Geng *et al.*, 2011; Liu, Huihong *et al.*, 2015). Isto está relacionado ao aumento na dificuldade de movimento das discordâncias devido a presença do oxigênio. Este mesmo comportamento foi observado em ligas de Ti-Zr (Vicente *et al.*, 2014) e Ti-Nb (Da Silva *et al.*, 2011). O módulo de elasticidade também sofreu acréscimo com o aumento na concentração de oxigênio (embora tenha diferentes magnitudes dependendo da composição de liga), seguindo tendência semelhante aos parâmetros de rede. Este resultado reforça a relação entre o módulo de elasticidade e a força das ligações interatômicas.

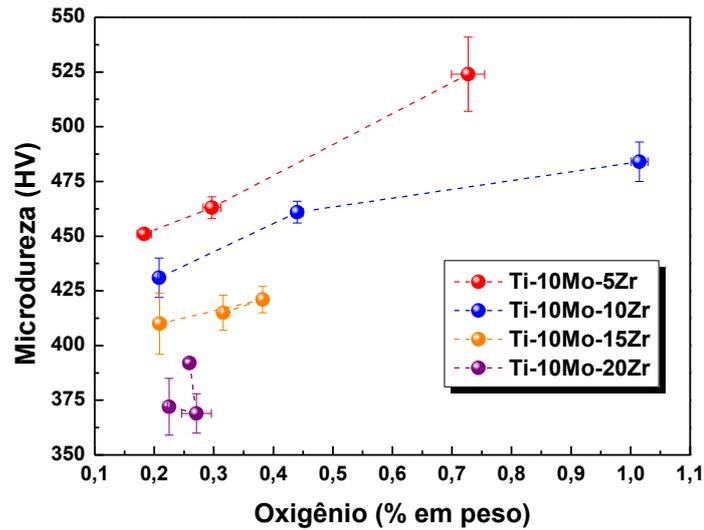


Figura 59: Microdureza em função da concentração de oxigênio.

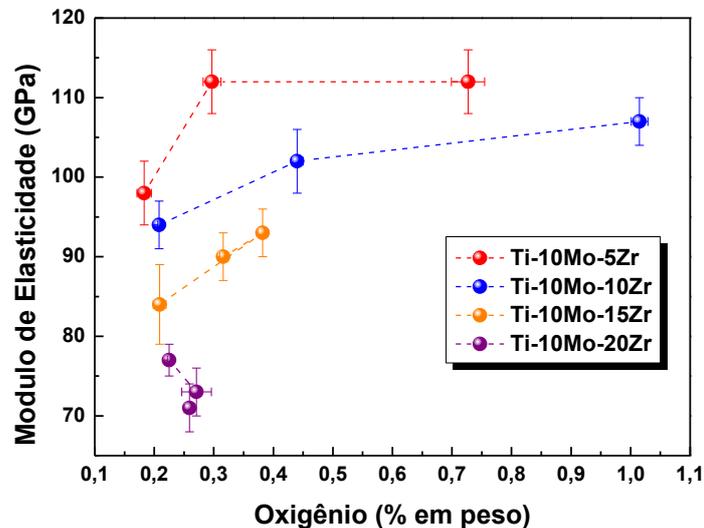


Figura 60: Módulo de elasticidade em função da concentração de oxigênio.

A Figura 61, mostra que a liga Ti-10Mo-20Zr (com 0,26 %p de oxigênio) possui menor módulo de elasticidade em comparação com as principais ligas utilizadas como implantes, como as ligas de Cr-Co, aço ASTM F138, Ti-6Al-4V e o Ti-cp. O módulo de elasticidade mais próximo ao do osso é desejável do ponto de vista de compatibilidade mecânica, visto que um material implantado com alto módulo de elasticidade pode blindar o osso de tensões, ocasionando uma perda de densidade óssea. Este efeito é conhecido como

“stress shielding” e suas causas podem levar a um afrouxamento dos implantes e consequentemente a uma cirurgia de revisão precoce (Geetha *et al.*, 2009).

4.5 Espectroscopia Mecânica

A Figura 62 mostra o espectro anelástico (atrito interno e módulo de elasticidade) para as ligas Ti-10Mo-5Zr e Ti-10Mo-10Zr após a laminação a quente, medidos na frequência de 1,0 Hz. Com relação ao módulo de elasticidade, pode-se verificar um comportamento característico de experimentos dinâmicos nos quais o módulo de elasticidade decresce com o aumento da temperatura. Este fenômeno é típico da maioria dos metais onde há um maior amolecimento com o acréscimo de temperatura (Nowick e Berry, 1972; Callister Jr., 2006). Verifica-se que a amostra Ti-10Mo-5Zr não possui picos característicos de processos de relaxação, o que é característico de ligas com predominância de fase α (Puskar, 2001). Como foi observado nos resultados estruturais e microestruturais, a liga Ti-10Mo-5Zr possui a maior quantidade desta fase em relação à fase β . O aumento do atrito interno acima de 600 K para as amostras é resultado da deformação plástica da rede (Fast, 1976). Um típico pico de atrito interno é localizado em torno de 650 K para a liga Ti-10Mo-10Zr, que é característico de um processo de relaxação causado por reorientação induzida por tensão de átomos intersticiais ao redor de átomos substitucionais na matriz metálica (Nowick e Berry, 1972; Puskar, 2001). Para esta liga há uma maior predominância da fase β . O background do atrito interno foi estimado da curva de atrito interno da liga Ti-10Mo-5Zr, uma função exponencial foi usada para a retirada da contribuição do equipamento (background) (Puskar, 2001).

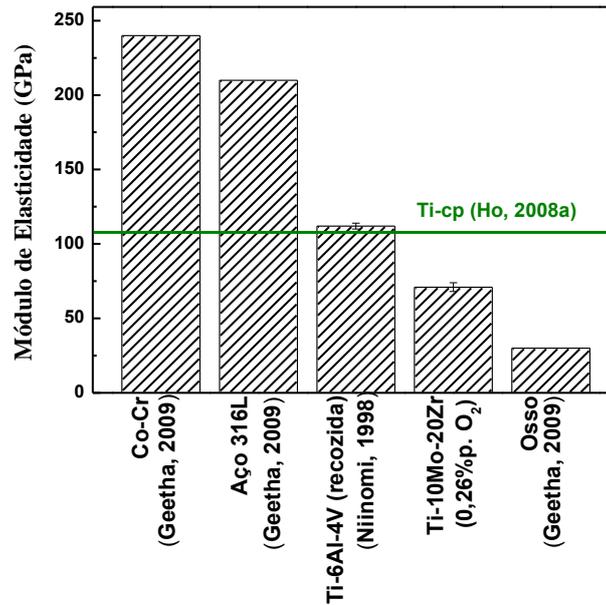


Figura 61: Módulo de elasticidade de ligas utilizadas como implantes, a liga Ti-10Mo-20Zr e o osso humano.

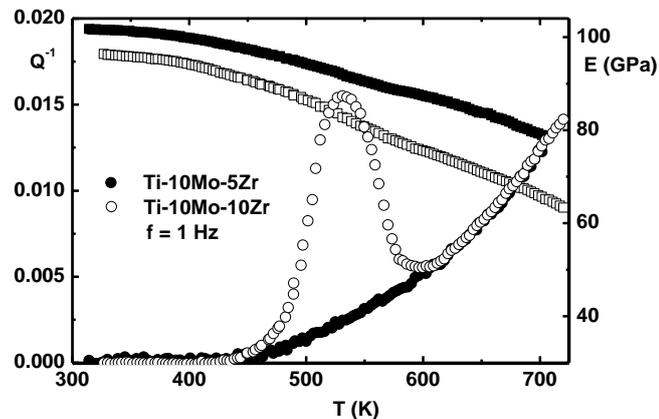


Figura 62: Espectro anelástico das ligas Ti-10Mo-5Zr e Ti-10Mo-10Zr, laminadas, medidas em 1 Hz.

A Figura 63, mostra o espectro anelástico para a liga Ti-10Mo-10Zr, medida em diferentes frequências após a extração do background. É possível observar que a estrutura de relaxação se desloca para maiores temperaturas com o aumento da frequência de oscilação, denotando um comportamento termicamente ativado da estrutura de relaxação. Isto é característico de picos que representam um processo de relaxação causado por reorientação induzida por tensão de defeitos pontuais (M. S. Blanter, 2007). Pode-se observar pelas Figuras 62 e 63 que o espectro anelástico é assimétrico, o que é característico de espectros que são compostos pela soma de processos de relaxação únicos (Nowick e Berry, 1972). Quando

mais do que um processo de relaxação está presente, um comportamento mais complicado do espectro anelástico é esperado e a interação de defeitos podem alargar os picos com a distribuição de tempos de relaxação. Deste modo, o espectro de relaxação é a superposição de vários picos de Debye (Nowick e Berry, 1972; M. S. Blanter, 2007).

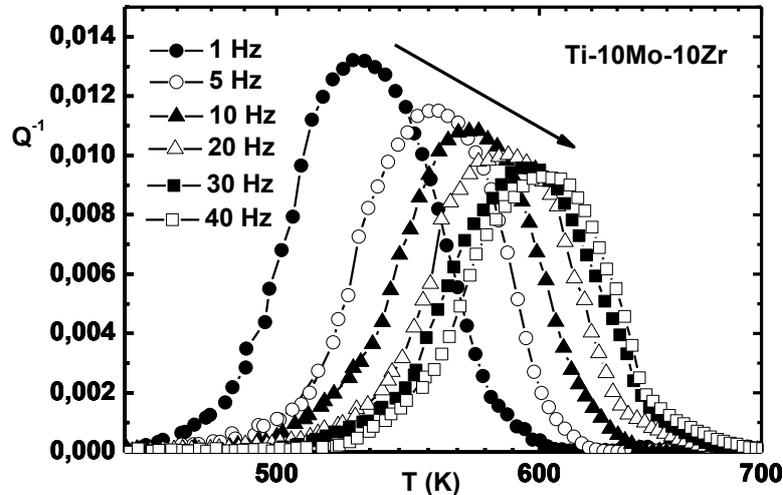


Figura 63: Espectro anelástico da liga Ti-10Mo-10Zr#2 em várias frequências sem o background.

O atrito interno e a frequência nas proximidades do pico é medido como uma função da temperatura, fornecendo a energia de ativação E e o fator pré-exponencial τ_0 do processo de relaxação, de acordo com a Lei de Arrhenius. Assim, usando os dados presentes na Figura 63 e a equação (19), uma linha reta pode ser obtida fazendo um gráfico do logaritmo de τ em função do inverso da temperatura, como mostrado na Figura 64. Usando uma regressão linear foi obtido a entalpia de ativação, E , e o tempo fundamental de relaxação, τ_0 , para a difusão do oxigênio na liga Ti-10Mo-10Zr. Os valores obtidos foram $\tau_0 = (1,8 \pm 0,2) \times 10^{-16}$ s e $E = (1,55 \pm 0,01)$ eV.

Usando o tempo de relaxação, foi possível calcular o coeficiente de difusão D pela equação (Nowick e Berry, 1972):

$$D = \frac{a^2}{36\tau} \quad (22)$$

onde: a é o parâmetro de rede.

O coeficiente de difusão do oxigênio na liga Ti-10Mo-10Zr é mostrado na Figura 65, para cada frequência medida. Usando uma regressão linear, o fator pré-exponencial, D_0 , e a energia de ativação, E , para a difusão de oxigênio na liga Ti-10Mo-10Zr foram obtidos. Os valores encontrados foram $D_0 = (1,6 \pm 0,5) \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ e $E = (1,55 \pm 0,01) \text{ eV}$.

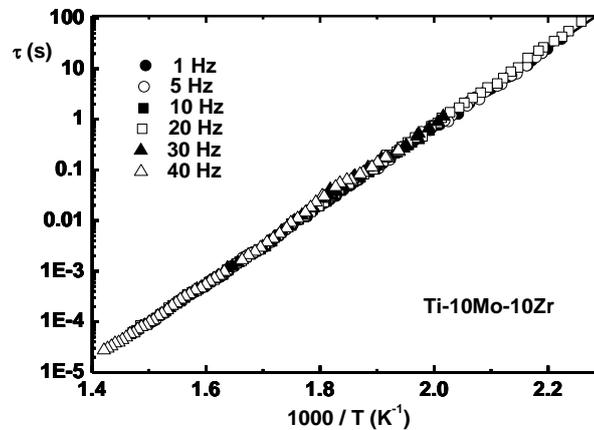


Figura 64: Tempo de relaxação como uma função da temperatura para a liga Ti-10Mo-10Zr#2.

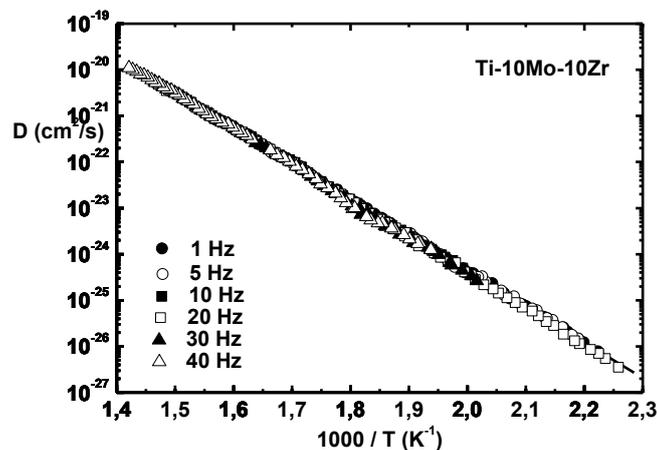


Figura 65: Curva de Arrhenius para o coeficiente de difusão para o oxigênio na liga Ti-10Mo-10Zr.

Os valores de energia de ativação e difusividade encontrados na literatura são muito controversos para a difusão de oxigênio no titânio e suas ligas. David e colaboradores (David *et al.*, 1979) usando proporções de oxigênio obtidas por reação nuclear, encontraram 2,08 eV e $0,45 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$. Roe e colaboradores (Roe *et al.*, 1960) encontraram 2,98 eV e $3,14 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$. Lutz e colaboradores (Lutz *et al.*, 2007) estudaram a liga Ti-6Al-4V e encontraram a energia de ativação entre 0,98 e 1,00 eV para o “bulk” e difusão de superfície, respectivamente. Por meio da técnica do pêndulo de torção, Nogueira e colaboradores (Nogueira *et al.*, 2008) usando espectroscopia anelastica, obtiveram 1,46 eV para a entalpia de

ativação e $23,4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ para a difusividade do oxigênio na liga Ti-10Mo. Em outro estudo, Nogueira e colaboradores (Nogueira e Grandini, 2012) estudaram a difusividade de oxigênio na liga Ti-20Mo usando espectroscopia anelástica, onde foram obtidos valores de 1,46 eV para entalpia de ativação e $11,2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ para difusividade. Martins e colaboradores (Martins *et al.*, 2012) estudaram a difusão de oxigênio usando espectroscopia anelástica por meio do pêndulo de torção na liga Ti-15Mo obtendo entre 0,039 a 0,054 eV para entalpia de ativação e 0,02 a $7,0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ para a difusividade do oxigênio, o qual era fortemente relacionado com a quantidade de oxigênio contida em liga. O primeiro estudo da liga ternária Ti-Mo-Zr foi realizado por Vicente e Grandini (Vicente e Grandini, 2014), onde os autores estudaram três ligas com diferentes concentrações de zircônio Ti-15Mo-xZr (x = 5, 10 e 15%p.) e obtiveram 0,66 a 0,76 eV para a energia de ativação e entre 10×10^{-4} a $34 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ para a difusividade de oxigênio, o qual era dependente da concentração de oxigênio.

De acordo com Mehrer (Mehrer, 2007), a difusão de oxigênio no titânio varia com a adição de elementos de liga. A energia de ativação do processo pode variar de 0,48 a 2,98 eV pela adição de até 10% de outros elementos, explicando desta forma a discrepância nos resultados experimentais. Esta discrepância pode também ser explicada pelo fato de que os picos podem ser compostos de mais do que um processo de relaxação, neste caso, a estrutura de relaxação é decomposta em uma distribuição de tempos de relaxação. Outro importante fator é que a difusão de oxigênio em ligas β de titânio é fortemente dependente da concentração de oxigênio (Song *et al.*, 2008).

4.6 Biocompatibilidade (Citotoxicidade)

Segundo a literatura em ligas de Ti-4Al-6V processadas por meio de jateamento com partículas de óxido de alumínio e passivação de óxido nítrico (por meio de um ataque químico com ácido nítrico) os processamentos criaram uma superfície rugosa média de 1,73 μm , o qual os autores relacionaram ser o motivo da boa biocompatibilidade observada (Velasco-Ortega *et al.*, 2010). Faria e colaboradores (2008), investigaram a citotoxicidade *in vitro* em discos de Ti-cp e Ti-6Al-4V após a fusão não observando efeitos citotóxicos (Faria *et al.*, 2008). Entretanto em outro estudo onde foi investigado o efeito citotóxico da liga Ti-6Al-4V em contato com células de osteoblastos em períodos de 4, 8 e 15 no meio de cultura, foi reportado uma diminuição da viabilidade celular MC3T3-1 após o 4 dia, no entanto esta redução foi restabelecida após o 8º dia (Citeau *et al.*, 2005).

Ligas de titânio contendo alumínio exibem uma camada de óxido de alumínio em sua superfície o qual pode acarretar efeitos citotóxicos (Esposito *et al.*, 1998). Enquanto o vanádio pode diminuir a taxa de crescimento das células MC3T3-1 ao redor da liga Ti-6Al-4V devidos aos efeitos citotóxicos relacionados a liberação de íons vanádio (Okazaki *et al.*, 1998). Neste mesmo artigo Okazaki e colaboradores (1998) mostraram usando pó metálico de vários metais, que os íons metálicos de titânio, zircônio, estanho, nióbio e tântalo não tinham efeito evidente na taxa de crescimento de células de fibroblastos L929 e osteoblastos MC3T3-E1.

Em relação ao molibdênio Pypen e colaboradores (1998) investigaram a citotoxicidade por meio da ISO 10993-5 de pós de nióbio e do molibdênio e de ligas de nióbio-molibdênio compactados e sinterizados. Enquanto o nióbio puro foi considerado não-citotóxico o molibdênio puro foi considerado moderadamente tóxico inibindo o crescimento celular, entretanto as ligas Nb-10Mo e Nb-20Mo não apresentaram efeitos citotóxicos (Pypen *et al.*, 1998).

Outro estudo também cita a relação entre o molibdênio e a baixa proliferação das células e da atividade mitocondrial (Eisenbarth *et al.*, 2004), em contrapartida, vários estudos tem demonstrado a boa citocompatibilidade de ligas de titânio contendo molibdênio (Ho *et al.*, 1999; Trentani *et al.*, 2002; Nag *et al.*, 2005; Martins Júnior *et al.*, 2011; Neacsu *et al.*, 2015), assim os possíveis efeitos citotóxicos do molibdênio parecem estar atrelados a sua quantidade em liga.

A Figura 66, mostra os resultados de citotoxicidade das ligas em comparação com o controle negativo. A norma ISO 10993-12 (ISO 10993, 2005) estabelece uma diferença menor do que 30% do controle negativo como um indicio da ausência de citotoxicidade para materiais com formas irregulares. Não houve grandes variações nos níveis de absorbância com o acréscimo de zircônio e considerando a margem de erro experimental e o valor estipulado pela norma em relação ao controle negativo, as ligas não indicam efeitos citotóxicos, corroborando os resultados da literatura onde nas concentrações estudadas o molibdênio como elemento de liga não afeta a biocompatibilidade destes materiais.

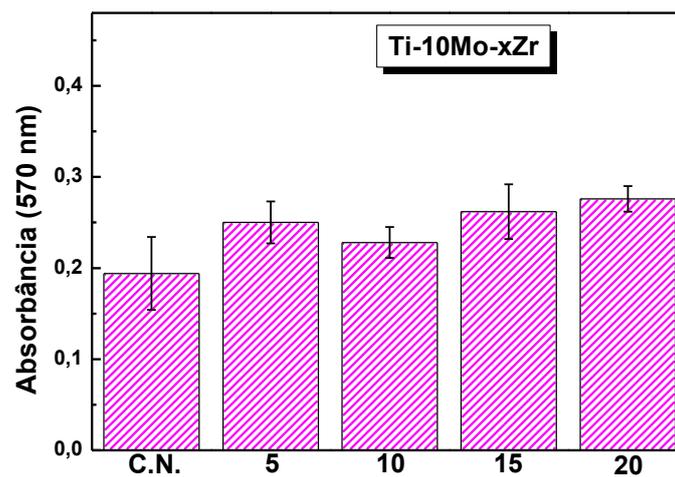


Figura 66: Citotoxicidade das ligas Ti-10Mo-Zr estudadas neste trabalho.

5. Conclusões

As técnicas utilizadas para determinação da composição química mostraram que a fusão a arco voltaico produziu ligas com a estequiometria desejada e ótima homogeneidade química.

Em relação à estrutura e microestrutura das ligas, estas sofreram forte influência dos tratamentos termomecânicos (laminação e recozimento) aos quais foram submetidas. A laminação propiciou uma maior estabilidade da fase β com pequenas frações de fase α'' . Após o tratamento térmico de recozimento as ligas apresentaram estrutura predominante da fase β com frações consideráveis da fase α . Em se tratando do elemento substitucional, maiores quantidades de zircônio em liga auxiliaram na formação da fase β em detrimento da fase α'' e da fase ω . Os resultados de difração de raios X sugerem a presença da fase ω atômica, nas condições de processamento nos quais as ligas foram submetidas a um rápido resfriamento em água. Com relação a influência do oxigênio na estrutura e microestrutura, este elemento atua de forma a reduzir a presença da fase ω , e auxiliando na presença da fase α'' .

As propriedades mecânicas das ligas foram modificadas de acordo com as mudanças estruturais e microestruturais. A microdureza apresentou menores valores para altas concentrações de fases α e baixa concentração de oxigênio. A faixa de valores ficou compreendida entre 291 HV e 524 HV. Ligas com maiores quantidades de fase β e menores quantidades de oxigênio apresentaram menores valores de módulo de elasticidade, os quais ficaram compreendidos entre 73 - 112 GPa.

As medidas de espectroscopia mecânica (atrito interno) foram realizadas nas ligas Ti-10Mo-5Zr e Ti-10Mo-10Zr após a laminação a quente, e foram observadas estruturas de relaxação na liga Ti-10Mo-10Zr, as quais estão associadas com a difusão de oxigênio intersticial em solução sólida da liga. Ainda foi possível obter a partir dos dados a energia de ativação e a difusividade de oxigênio na liga.

Os resultados de biocompatibilidade mostraram que não houve nenhuma resposta citotóxica. Os valores de leitura de absorvância estão próximos ao do controle negativo indicando que as ligas não liberaram nenhum componente tóxico.

A combinação de análises de custos, química, estrutural/microestrutural, mecânica e biológica, sugerem que a liga Ti-10Mo-20Zr é a mais promissora dentre as estudadas para utilização como biomaterial, por possuir uma densidade menor em comparação com o aço

ASTM F138 e ligas de Co-Cr, forte presença da fase β com boa dureza 369 HV e baixo módulo de elasticidade (73 GPa), indicando uma melhor compatibilidade mecânica com os tecidos vivos.

6. Sugestões para Trabalhos Futuros

Algumas sugestões de trabalhos futuros nas ligas TMZ sem e com o elemento intersticial oxigênio seriam:

Estudos de análises térmicas como TG/DSC para determinação da temperatura de transição das fases martensíticas e da β -transus. Esta determinação de temperatura de transição seria importante nas especificações das temperaturas utilizadas para os tratamentos térmicos a partir da região de campo beta das ligas, reduzindo custos de processamentos.

Confirmar a presença da fase ω nas ligas por meio de microscopia eletrônica de transmissão.

A substituição de tecidos por biomateriais, significa que o material implantado será submetido a processos de desgaste e aos fluidos corpóreos, desta forma seria interessante investigar a resistência a corrosão e tribocorrosão destas ligas.

Análise de outras propriedades mecânicas como fadiga, resistência à tração, limite de escoamento e alongamento, indicando dessa maneira qual região corpórea estas ligas seriam mais apropriadas.

7. Referências

- ABDEL-HADY, M. et al. Phase stability change with Zr content in β -type Ti–Nb alloys. **Scripta Materialia**, v. 57, n. 11, p. 1000-1003, 12// 2007. ISSN 1359-6462.
- ABDEL-HADY, M.; HINOSHITA, K.; MORINAGA, M. General approach to phase stability and elastic properties of β -type Ti-alloys using electronic parameters. **Scripta Materialia**, v. 55, n. 5, p. 477-480, 2006. ISSN 13596462.
- ANVISA. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. 2015. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/wps/portal/anvisa/anvisa/home/produtossaude!/ut/p/c4/04_SB8K8xLLM9MSSzPy8xBz9CP0os3hnd0cPE3MfAwMDMydnA093Uz8z00B_A3dzE_2CbEdFAMnTZrQ!/?1dmy&urile=wcm%3Apath%3A/anvisa+portal/anvisa/inicio/produtos+para+a+saude/publicacao+produtos+para+a+saude/materiais+e+artigos+implantaveis>.
- ARAÚJO, R. O. **EFEITO DO OXIGÊNIO EM SOLUÇÃO SÓLIDA NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E BIOCMPATIBILIDADE DE LIGAS DO SISTEMA Ti-Mo**. 2013. (Mestre). (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – UNESP, Bauru
- ASTM E92–16. **Standard Test Methods for Vickers Hardness and Knoop Hardness of Metallic Materials**: ASTM International 2016.
- ASTM E384–16. **Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials**: ASTM International 2016.
- ASTM E1876-15. **Standard Test Method for Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio by Impulse Excitation of Vibration**: ASTM International 2015.
- ASTM F67–13. **Standard Specification for Unalloyed Titanium, for Surgical Implant Applications (UNS R50250, UNS R50400, UNS R50550, UNS R50700)**: ASTM International 2013.
- ASTM F136–13. **Standard Specification for Wrought Titanium-6Aluminum-4Vanadium ELI (Extra Low Interstitial) Alloy for Surgical Implant Applications (UNS R56401)**: ASTM International 2013.
- ASTM F1813-13. **Standard Specification for Wrought Titanium-12Molybdenum-6Zirconium-2Iron Alloy for Surgical Implant (UNS R58120)**: 5 p. 2013.
- ASTM F2066-13. **Standard Specification for Wrought Titanium-15 Molybdenum Alloy for Surgical Implant Applications (UNS R58150)**: 6 p. 2013.
- AVELAR-BATISTA WILSON, J. C. et al. On the response of Ti–6Al–4V and Ti–6Al–7Nb alloys to a Nitron-100 treatment. **Surface and Coatings Technology**, v. 260, p. 335-346, 2014. ISSN 02578972.

BANERJEE, S.; MUKHOPADHYAY, P. **Phase Transformations: Examples from Titanium and Zirconium Alloys**. Elsevier Science, 2010. ISBN 9780080548791.

BANIA, P. Beta titanium alloys and their role in the titanium industry. **JOM**, v. 46, n. 7, p. 16-19, 1994/07/01 1994. ISSN 1047-4838.

BANUMATHY, S.; MANDAL, R. K.; SINGH, A. K. Structure of orthorhombic martensitic phase in binary Ti-Nb alloys. **Journal of Applied Physics**, v. 106, n. 9, p. 093518, 2009. ISSN 00218979.

BELLOTI, J. C. Cenário atual do uso de próteses ortopédicas- Discussão sobre próteses nacionais versus importadas. **Diagn. tratamento**, v. 14, n. 1, 2009.

BIELER, T. R. T., R.M.; ZENG, L. **Alloys: Titanium**. USA: Elsevier, 2005.

BIESIEKIERSKI, A. et al. A new look at biomedical Ti-based shape memory alloys. **Acta Biomater**, v. 8, n. 5, p. 1661-9, May 2012. ISSN 1878-7568 (Electronic) 1742-7061 (Linking).

BLACK, J. **Biological performance of materials: fundamentals of biocompatibility**. Dekker, 1992. ISBN 9780824784393.

BOYER, R.; WELSCH, G.; COLLINGS, E. W. **Materials properties handbook: titanium alloys**, ASM International. Materials Park, OH, USA: 1994.

BRUCK, S. D. **Properties of Biomaterials in the Physiological Environment**. Boca Raton, FL: CRC Press, 1980.

CALLISTER JR., W. D. **Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais**. 2ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.

CARDOSO, F. F. et al. Ti-Mo alloys employed as biomaterials: effects of composition and aging heat treatment on microstructure and mechanical behavior. **J Mech Behav Biomed Mater**, v. 32, p. 31-8, Apr 2014. ISSN 1878-0180 (Electronic) 1878-0180 (Linking).

CASSU, S. N.; FELISBERTI, M. I. COMPORTAMENTO DINÂMICO-MECÂNICO E RELAXAÇÕES EM POLÍMEROS E BLENDDAS POLIMÉRICAS. **Quim. Nova**, v. 28, n. 2, p. 9, 2005.

CERRETA, E. et al. The influence of oxygen content on the α to ω phase transformation and shock hardening of titanium. **Journal of Applied Physics**, v. 100, n. 1, p. 013530, 2006. ISSN 0021-8979 1089-7550.

CHEN, Q.; THOUAS, G. A. Metallic implant biomaterials. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 87, p. 1-57, 2015. ISSN 0927796X.

CHEN, Y.-Y. et al. Microstructures and properties of titanium alloys Ti-Mo for dental use. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 16, p. s824-s828, 2006. ISSN 10036326.

CITEAU, A. et al. In vitro biological effects of titanium rough surface obtained by calcium phosphate grid blasting. **Biomaterials**, v. 26, n. 2, p. 157-165, 2005/01/01/ 2005. ISSN 0142-9612.

COLLINGS, E. W. **The Physical Metallurgy of Titanium Alloys**. ASM, Ohio: 1984.

Confecção e manutenção de órteses, próteses, e meios auxiliares de locomoção. Brasília: MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2013.

CONRAD, H. Effect of interstitial solutes on the strength and ductility of titanium. **Progress in Materials Science**, v. 26, n. 2, p. 123-403, 1981/01/01 1981. ISSN 0079-6425.

CORREA, D. R. N.; KURODA, P. A. B.; GRANDINI, C. R. Structure, Microstructure, and Selected Mechanical Properties of Ti-Zr-Mo Alloys for Biomedical Applications. **Advanced Materials Research**, v. 922, p. 75-80, 2014. ISSN 1662-8985.

CORREA, D. R. N. et al. Effect of the substitutional elements on the microstructure of the Ti-15Mo-Zr and Ti-15Zr-Mo systems alloys. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 4, n. 2, p. 180-185, 2015. ISSN 22387854.

CORREA, D. R. N. et al. The effect of the solute on the structure, selected mechanical properties, and biocompatibility of Ti-Zr system alloys for dental applications. **Materials Science and Engineering: C**, v. 34, p. 354-359, 1/1/ 2014. ISSN 0928-4931.

CULLITY, B. D. **Elements of X Ray Diffraction**. BiblioBazaar, 2011. ISBN 9781178511420.

DA SILVA, L. M. et al. Influence of heat treatment and oxygen doping on the mechanical properties and biocompatibility of titanium-niobium binary alloys. **Artif Organs**, v. 35, n. 5, p. 516-21, May 2011. ISSN 1525-1594 (Electronic) 0160-564X (Linking).

DAVID, D. et al. Etude de la diffusion de l'oxygene dans le titane α oxyde entre 700 °c et 950 °c. **Journal of the Less Common Metals**, v. 65, n. 1, p. 51-69, 1979/05/01 1979. ISSN 0022-5088.

DAVIS, R.; FLOWER, H. M.; WEST, D. R. F. The decomposition of Ti-Mo alloy martensites by nucleation and growth and spinodal mechanisms. **Acta Metallurgica**, v. 27, n. 6, p. 1041-1052, 1979.

DELVAT, E. et al. Microstructure, mechanical properties and cytocompatibility of stable beta Ti-Mo-Ta sintered alloys. **J Mech Behav Biomed Mater**, v. 1, n. 4, p. 345-51, Oct 2008. ISSN 1878-0180 (Electronic) 1878-0180 (Linking).

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. 2014. Disponível em: < <http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/sumario-mineral-2014> >. Acesso em: 05 de fev. 2016.

DOBROMYSLOV, A. V.; ELKIN, V. A. The orthorhombic α'' -phase in binary titanium-base alloys with d-metals of V–VIII groups. **Materials Science and Engineering: A**, v. 438-440, p. 324-326, 2006. ISSN 09215093.

DUERIG, T. W. et al. Formation and reversion of stress induced martensite in Ti-10V-2Fe-3Al. **Acta Metallurgica**, v. 30, n. 12, p. 2161-2172, 12// 1982. ISSN 0001-6160.

EISENBARTH, E. et al. Biocompatibility of beta-stabilizing elements of titanium alloys. **Biomaterials**, v. 25, n. 26, p. 5705-13, Nov 2004. ISSN 0142-9612 (Print) 0142-9612 (Linking).

ESPOSITO, M. et al. Biological factors contributing to failures of osseointegrated oral implants: (II). Etiopathogenesis. **European Journal of Oral Sciences**, v. 106, n. 3, p. 721-764, 1998.

FARIA, A. C. L. et al. In vitro cytotoxicity of dental alloys and cpTi obtained by casting. **Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials**, v. 85B, n. 2, p. 504-508, 2008. ISSN 1552-4981.

FAST, J. D. **Gases in Metals**. Macmillan, London: 1976.

FRATZL, P. L. F. V., G. MIEKELEY, W. THE GROWTH OF W-PHASE INCLUSIONS IN Ti-20at.% Mo AND THE COMPETITION BETWEEN ELASTIC AND SURFACE ENERGIES. 1991.

FROMM, E.; HÖRZ, G. Hydrogen, nitrogen, oxygen, and carbon in metals. **International Metals Reviews**, v. 25, n. 1, p. 269-311, 1980/01/01 1980. ISSN 0308-4590.

GABRIEL, S. B. et al. Maximisation of the ratio of microhardness to the Young's modulus of Ti–12Mo–13Nb alloy through microstructure changes. **Materials Science and Engineering: C**, v. 33, n. 6, p. 3319-3324, 8/1/ 2013. ISSN 0928-4931.

GEETHA, M. et al. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review. **Progress in Materials Science**, v. 54, n. 3, p. 397-425, 2009. ISSN 00796425.

GENG, F.; NIINOMI, M.; NAKAI, M. Observation of yielding and strain hardening in a titanium alloy having high oxygen content. **Materials Science and Engineering: A**, v. 528, n. 16–17, p. 5435-5445, 6/25/ 2011. ISSN 0921-5093.

GONZÁLEZ, J. E. G.; MIRZA-ROSCA, J. C. Study of the corrosion behavior of titanium and some of its alloys for biomedical and dental implant applications. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 471, n. 2, p. 109-115, 8/13/ 1999. ISSN 1572-6657.

HANAHA, T. 1 - Overview of metals and applications. In: NIINOMI, M. (Ed.). **Metals for Biomedical Devices**: Woodhead Publishing, 2010. p.3-24. ISBN 978-1-84569-434-0.

HAO, Y. L. et al. Effect of Zr and Sn on Young's modulus and superelasticity of Ti–Nb-based alloys. **Materials Science and Engineering: A**, v. 441, n. 1–2, p. 112-118, 12/15/ 2006. ISSN 0921-5093.

HAO, Y. L. et al. Young's modulus and mechanical properties of Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr in relation to α'' martensite. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 33, n. 10, p. 3137-3144, 2002/10/01 2002. ISSN 1073-5623.

HEINTZ, C. et al. Corroded nitinol wires in explanted aortic endografts: An important mechanism of failure? **Journal of Endovascular Therapy**, v. 8, n. 3, p. 248-253, 2001.

HERNANDEZ, J. et al. Microstructures and Hardness Properties for β -Phase Ti-24Nb-4Zr-7.9Sn Alloy Fabricated by Electron Beam Melting. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 29, n. 11, p. 1011-1017, 11// 2013. ISSN 1005-0302.

HO, W.-F. Effect of Omega Phase on Mechanical Properties of Ti-Mo Alloys for Biomedical Applications. **Journal of Medical and Biological Engineering**, v. 28, n. 1, p. 47-51, 2008.

HO, W.-F. et al. Evaluation of low-fusing porcelain bonded to dental cast Ti-Zr alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 471, n. 1-2, p. 185-189, 2009. ISSN 09258388.

HO, W.-F. et al. Effects of molybdenum content on the structure and mechanical properties of as-cast Ti-10Zr-based alloys for biomedical applications. **Materials Science and Engineering: C**, v. 32, n. 3, p. 517-522, 2012. ISSN 09284931.

HO, W. F. et al. Structure, mechanical properties, and grindability of dental Ti-Zr alloys. **J Mater Sci Mater Med**, v. 19, n. 10, p. 3179-86, Oct 2008. ISSN 0957-4530 (Print) 0957-4530 (Linking).

HO, W. F.; JU, C. P.; CHERN LIN, J. H. Structure and properties of cast binary Ti-Mo alloys. **Biomaterials**, v. 20, n. 22, p. 2115-2122, 11// 1999. ISSN 0142-9612.

HSU, H.-C. et al. The structure and mechanical properties of as-cast Zr-Ti alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 488, n. 1, p. 279-283, 2009. ISSN 09258388.

ICSD, I. S. C. D., 2013. Disponível em: < <http://icsd.ill.eu/icsd/index.php> >. Acesso em: 20 de out. de 2013.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. 2010. Disponível em: < <http://www.ibge.gov.br/home/presidencia/noticias/30082004projecaopopulacao.shtm> >. Acesso em: 20 de fev. 2016.

INTERNATIONAL, A.; COMMITTEE, A. I. A. P. D.; COMMITTEE, A. I. H. **ASM Handbook**. ASM International, 1992.

ISO10993-5, I. O. F. S. **Biological evaluation of medical devices. Part 5: Tests for cytotoxicity: in vitro methods**. Genebra, Suíça. 1999.

ISO_10993. **Biological evaluation of medical devices. Part 5: Test for cytotoxicity: in vitro methods**, International Organization for Standardization. Genebra (Sweden) 2005.

JAFFEE, R. I. The physical metallurgy of titanium alloys. **Progress in Metal Physics**, v. 7, p. 65-163, 1958/01/01 1958. ISSN 0502-8205.

JIANG, X. J. et al. Effect of rolling temperature on microstructure and mechanical properties of a TiZrAl alloy. **Materials Science and Engineering: A**, v. 635, p. 36-42, 2015. ISSN 09215093.

JIANG, X. J. et al. Influence of Zr content on β -phase stability in α -type Ti–Al alloys. **Materials Science and Engineering: A**, v. 639, p. 407-411, 2015. ISSN 09215093.

KORNILOV, I. I. Effect of oxygen on titanium and its alloys. **Metal Science and Heat Treatment**, v. 15, n. 10, p. 826-829, 1973. ISSN 1573-8973.

KUMAR, S.; NARAYANAN, T. S. Corrosion behaviour of Ti-15Mo alloy for dental implant applications. **J Dent**, v. 36, n. 7, p. 500-7, Jul 2008. ISSN 0300-5712 (Print) 0300-5712 (Linking).

KUMAR, S.; SANKARA NARAYANAN, T. S. N. Evaluation of corrosion behaviour of Ti–25Mo alloy in chloride medium. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 41, n. 1, p. 123-127, 2011/01/01 2011. ISSN 0021-891X.

KUMAR, S.; SANKARA NARAYANAN, T. S. N.; SARAVANA KUMAR, S. Influence of fluoride ion on the electrochemical behaviour of β -Ti alloy for dental implant application. **Corrosion Science**, v. 52, n. 5, p. 1721-1727, 2010. ISSN 0010938X.

KURODA, P. A. B.; BUZALAF, M. A. R.; GRANDINI, C. R. Effect of molybdenum on structure, microstructure and mechanical properties of biomedical Ti-20Zr-Mo alloys. **Materials Science and Engineering: C**, v. 67, p. 511-515, 2016/10/01/ 2016. ISSN 0928-4931.

LANDSBERG, J. P.; MCDONALD, B.; WATT, F. Absence of aluminium in neuritic plaque cores in Alzheimer's disease. **Nature**, v. 360, n. 6399, p. 65-68, 1992.

LARSON, A. C.; DREELE, R. B. V. **General Structure Analysis System (GSAS)**. Los Alamos National Laboratory Report LAUR 2004.

LEE, C. M.; JU, C. P.; CHERN LIN, J. H. Structure–property relationship of cast Ti–Nb alloys. **Journal of Oral Rehabilitation**, v. 29, n. 4, p. 314-322, 2002. ISSN 1365-2842.

LEE, Y. T.; WELSCH, G. Young's modulus and damping of Ti–6Al–4V alloy as a function of heat treatment and oxygen concentration. **Materials Science and Engineering: A**, v. 128, n. 1, p. 77-89, 1990/08/15 1990. ISSN 0921-5093.

LIDE, D. R. Handbook of Chemistry and Physics. In: (Ed.). 87 ed. CRC Press: New York (USA), 2007.

LIU, H. et al. beta-Type titanium alloys for spinal fixation surgery with high Young's modulus variability and good mechanical properties. **Acta Biomater**, Jun 20 2015. ISSN 1878-7568 (Electronic) 1742-7061 (Linking).

LIU, H. et al. Mechanical properties and cytocompatibility of oxygen-modified β -type Ti–Cr alloys for spinal fixation devices. **Acta Biomaterialia**, v. 12, p. 352-361, 1/15/ 2015. ISSN 1742-7061.

LÜTJERING, G.; WILLIAMS, J. C. **Titanium**. Springer, 2003. ISBN 9783540429906.

LUTZ, T.; GERLACH, J. W.; MÄNDL, S. Diffusion, phase formation and segregation effects in Ti6Al4V after oxygen PIII. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 15, p. 6690-6694, 4/23/ 2007. ISSN 0257-8972.

M. S. BLANTER, I. S. G., H. NEUHÄUSER AND H.-R. SINNING. **Internal Friction in Metallic Materials: A Handbook**. Springer-Verlag, Heidelberg: 2007.

MAJUMDAR, P.; SINGH, S. B.; CHAKRABORTY, M. Elastic modulus of biomedical titanium alloys by nano-indentation and ultrasonic techniques—A comparative study. **Materials Science and Engineering: A**, v. 489, n. 1-2, p. 419-425, 2008. ISSN 09215093.

MARQUES, I. D. SILVA V. et al. Tribocorrosion behavior of biofunctional titanium oxide films produced by micro-arc oxidation: Synergism and mechanisms. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 60, p. 8-21, 7// 2016. ISSN 1751-6161.

MARTINS, J. J. et al. Influence of Oxygen Content and Microstructure on the Mechanical Properties and Biocompatibility of Ti–15 wt%Mo Alloy Used for Biomedical Applications. **Materials**, v. 7, n. 1, p. 232-243, 2014. ISSN 1996-1944.

MARTINS, J. R. S. et al. Diffusion of Oxygen and Nitrogen in the Ti-15Mo Alloy Used for Biomedical Applications. **Defect and Diffusion Forum**, v. 326-328, p. 696-701, 2012.

MARTINS JÚNIOR, J. R. S. et al. Preparation and characterization of Ti-15Mo alloy used as biomaterial. **Materials Research**, v. 14, n. 1, p. 107-112, 2011. ISSN 1516-1439.

Materiais Avançados 2010-2022. Brasília: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2010.

MEHRER, H. **Diffusion in Solids: Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes**. Spinger-Verlag, Berlin: 2007.

MENDES, M. W. D. et al. A new titanium based alloy Ti–27Nb–13Zr produced by powder metallurgy with biomimetic coating for use as a biomaterial. **Materials Science and Engineering: C**, v. 63, p. 671-677, 6/1/ 2016. ISSN 0928-4931.

MIN, X. H. et al. Effect of Fe and Zr additions on ω phase formation in β -type Ti–Mo alloys. **Materials Science and Engineering: A**, v. 497, n. 1-2, p. 74-78, 2008. ISSN 09215093.

MIRANDA, P. E. V. R., J.A.R. **Gases em metais e ligas: Fundamentos e aplicações na engenharia**. EDC, Rio de Janeiro: 1994.

MONTANARI, R. et al. Lattice expansion of Ti–6Al–4V by nitrogen and oxygen absorption. **Materials Characterization**, v. 59, n. 3, p. 334-337, 2008. ISSN 10445803.

MORINAGA, M.; MURATA, Y.; YUKAWA, H. Alloy Design Based on the DV- $X\alpha$ Cluster Method. In: ADACHI, H.; MUKOYAMA, T., *et al* (Ed.). **Hartree-Fock-Slater Method for Materials Science: The DV- $X\alpha$ Method for Design and Characterization of Materials**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2006. p.23-48. ISBN 978-3-540-31297-0.

_____. Molecular orbital approach to alloy design. In: BOZZOLO, G.; NOEBE, R. D., *et al* (Ed.). **Applied Computational Materials Modeling: Theory, Simulation and Experiment**. Boston, MA: Springer US, 2007. p.255-306. ISBN 978-0-387-34565-9.

MORINAGA, M.; YUKAWA, H. Alloy design with the aid of molecular orbital method. **Bulletin of Materials Science**, v. 20, n. 6, p. 805-815, 1997. ISSN 0973-7669.

NAG, S.; BANERJEE, R.; FRASER, H. L. Microstructural evolution and strengthening mechanisms in Ti–Nb–Zr–Ta, Ti–Mo–Zr–Fe and Ti–15Mo biocompatible alloys. **Materials Science and Engineering: C**, v. 25, n. 3, p. 357-362, 2005. ISSN 09284931.

NAKAI, M. *et al*. Effect of Oxygen Content on Microstructure and Mechanical Properties of Biomedical Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr Alloy under Solutionized and Aged Conditions. **Materials Transactions**, v. 50, n. 12, p. 2716-2720, 2009. ISSN 1347-5320 1345-9678.

NAKANO, T. 3 - Mechanical properties of metallic biomaterials A2 - Niinomi, Mitsuo. In: (Ed.). **Metals for Biomedical Devices**: Woodhead Publishing, 2010. p.71-98. ISBN 978-1-84569-434-0.

NARAYAN, R. J. The next generation of biomaterial development. **Philos Trans A Math Phys Eng Sci**, v. 368, n. 1917, p. 1831-7, Apr 28 2010. ISSN 1364-503X (Print) 1364-503X (Linking).

NAVARRO, M. *et al*. Biomaterials in orthopaedics. **J R Soc Interface**, v. 5, n. 27, p. 1137-58, Oct 6 2008. ISSN 1742-5689 (Print) 1742-5662 (Linking).

NEACSU, P. *et al*. In vitro performance assessment of new beta Ti–Mo–Nb alloy compositions. **Materials Science and Engineering: C**, v. 47, n. Supplement C, p. 105-113, 2015/02/01/ 2015. ISSN 0928-4931.

NEJEZCHLEBOVÁ, J. *et al*. The effect of athermal and isothermal ω phase particles on elasticity of β -Ti single crystals. **Acta Materialia**, v. 110, p. 185-191, 5/15/ 2016. ISSN 1359-6454.

NIE, L. *et al*. beta-Type Zr-Nb-Ti biomedical materials with high plasticity and low modulus for hard tissue replacements. **J Mech Behav Biomed Mater**, v. 29, p. 1-6, Jan 2014. ISSN 1878-0180 (Electronic) 1878-0180 (Linking).

NIINOMI, M. *et al*. Influence of oxygen on omega phase stability in the Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr alloy. **Scripta Materialia**, v. 123, p. 144-148, 10// 2016. ISSN 1359-6462.

NOGUEIRA, R.; GRANDINI, C.; CLARO, A. Oxygen diffusion in Ti–10Mo alloys measured by mechanical spectroscopy. **Journal of Materials Science**, v. 43, n. 17, p. 5977-5981, 2008/09/01 2008. ISSN 0022-2461.

NOGUEIRA, R. A.; GRANDINI, C. R. Oxygen Diffusion in Ti-20Mo Alloys, Used as Biomaterial, Measured by Mechanical Spectroscopy. **Defect and Diffusion Forum**, v. 326-328, p. 702-707, 2012.

NOWICK, A. S.; BERRY, B. S. **Anelastic Relaxation in Crystalline Solids**. Academic Press. New York: 1972.

NUSSENZVEIG, H. M. **Curso de física básica: Fluidos, oscilações e ondas, calor**. Edgard Blucher, 2001. ISBN 9788521202998.

OKAMOTO, H. O-Ti (Oxygen-Titanium). **Journal of Phase Equilibria and Diffusion**, v. 32, n. 5, p. 473-474, 2011. ISSN 1863-7345.

OKAZAKI, Y. et al. Corrosion resistance, mechanical properties, corrosion fatigue strength and cytocompatibility of new Ti alloys without Al and V. **Biomaterials**, v. 19, n. 13, p. 1197-1215, 1998/06/01/ 1998. ISSN 0142-9612.

OLIVEIRA, N. T. C. et al. Development of Ti–Mo alloys for biomedical applications: Microstructure and electrochemical characterization. **Materials Science and Engineering: A**, v. 452–453, p. 727-731, 4/15/ 2007a. ISSN 0921-5093.

_____. Development of Ti–Mo alloys for biomedical applications: Microstructure and electrochemical characterization. **Materials Science and Engineering: A**, v. 452-453, p. 727-731, 2007b. ISSN 09215093.

PARK, J. B.; BRONZINO, J. D. **Biomaterials: Principles and Applications**. CRC Press, 2002. ISBN 9781420040036.

PATHAK, A. et al. Orthorhombic martensitic phase in Ti–Nb alloys: A first principles study. **Computational Materials Science**, v. 83, p. 222-228, 2014. ISSN 09270256.

PERL, D. P.; BRODY, A. R. Alzheimer's disease: X-ray spectrometric evidence of aluminum accumulation in neurofibrillary tangle-bearing neurons. **Science**, v. 208, n. 4441, p. 297-299, 1980.

PETERS, M. et al. Structure and Properties of Titanium and Titanium Alloys. In: (Ed.). **Titanium and Titanium Alloys**: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005. p.1-36. ISBN 9783527602117.

PUSKAR, A. **Internal Friction of Materials**. Cambridge (UK): Cambridge International Science Publishing: 2001.

PYPEN, C. M. et al. Comparison of the cytotoxicity of molybdenum as powder and as alloying element in a niobium-molybdenum alloy. **J Mater Sci Mater Med**, v. 9, n. 12, p. 761-5, Dec 1998. ISSN 0957-4530 (Print) 0957-4530.

QAZI, J. I. et al. Phase transformations in Ti–35Nb–7Zr–5Ta–(0.06–0.68)O alloys. **Materials Science and Engineering: C**, v. 25, n. 3, p. 389-397, 5// 2005. ISSN 0928-4931.

QIU, K. J. et al. Microstructure, mechanical properties, castability and in vitro biocompatibility of Ti-Bi alloys developed for dental applications. **Acta Biomater**, v. 15, p. 254-65, Mar 2015. ISSN 1878-7568 (Electronic) 1742-7061 (Linking).

RACK, H. J.; QAZI, J. I. Titanium alloys for biomedical applications. **Materials Science and Engineering: C**, v. 26, n. 8, p. 1269-1277, 9// 2006. ISSN 0928-4931.

RATNER, B. D. E. A. **Biomaterial Science: An Introduction to Materials in Medicine**. 2^o ed. Elsevier Academic Press: Londres: 2004.

RHO, J.-Y.; TSUI, T. Y.; PHARR, G. M. Elastic properties of human cortical and trabecular lamellar bone measured by nanoindentation. **Biomaterials**, v. 18, n. 20, p. 1325-1330, 10// 1997. ISSN 0142-9612.

RIETVELD, H. M. Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structure. **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, p. 65-71, 1969.

ROE, W. P.; PALMER, H. R.; OPIE, W. R. Diffusion of Oxygen in Alpha and Beta. Titanium. **Transactions of American Society of Metals**, v. 52, p. 191-200, 1960.

SAHU, P. Lattice imperfections in intermetallic Ti–Al alloys: an X-ray diffraction study of the microstructure by the Rietveld method. **Intermetallics**, v. 14, n. 2, p. 180-188, 2// 2006. ISSN 0966-9795.

SANOSH, K. P. et al. Vickers and Knoop Micro-hardness Behavior of Coarse-and Ultrafine-grained Titanium. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 26, n. 10, p. 904-907, 2010. ISSN 10050302.

SCHNEIDER, S. G. **Obtenção e caracterização da liga Ti-13Nb-13Zr para aplicação como biomaterial**. 2001. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Aplicações). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, São Paulo

SEVERINO MARTINS, J. R.; GRANDINI, C. R. Structural characterization of Ti-15Mo alloy used as biomaterial by Rietveld method. **Journal of Applied Physics**, v. 111, n. 8, p. 083535, 2012.

SHI, D. **Introduction to Biomaterials**. Tsinghua University Press, 2006. ISBN 9787302108078.

SONG, M. H. et al. Diffusion of oxygen in β -titanium. **Scripta Materialia**, v. 59, p. 623-626, 2008.

SUGANO, M. et al. A microstructural study of fatigue fracture in titanium–molybdenum alloys. **Materials Science and Engineering: A**, v. 243, n. 1–2, p. 163-168, 3/15/ 1998. ISSN 0921-5093.

TAKAMORI, E. R. **Estudo in vitro da citotoxicidade do osso bovino misto quimicamente tratado**. 2004. (Mestre). (Mestrado em Biologia Funcional e Molecular), Universidade Estadual de Campinas, Campinas

TANE, M. et al. Elastic properties of single-crystalline ω phase in titanium. **Acta Materialia**, v. 61, n. 20, p. 7543-7554, 12// 2013. ISSN 1359-6454.

TEOH, S. H. **Engineering Materials for Biomedical Applications**. World Scientific Pub., 2004. ISBN 9789812560612.

TERAUCHI, S. Investigation of titanium-molybdenum binary phase-diagram. **Journal of the Japan Institute of Metals**, v. 41, n. 6, p. 632-637, 1977.

TOBY, B. H. EXPGUI, a Graphical User Interface for GSAS. **Journal of Applied Crystallography**, v. 34, p. 210-213, 2001.

TRENTANI, L. et al. Evaluation of the TiMo₁₂Zr₆Fe₂ alloy for orthopaedic implants: in vitro biocompatibility study by using primary human fibroblasts and osteoblasts. **Biomaterials**, v. 23, n. 14, p. 2863-2869, 2002/07/01/ 2002. ISSN 0142-9612.

VAN VLACK, L. H. **Princípios de Ciência dos Materiais**. 3º ed. São Paulo: Edgard Blücher: 1977.

VELASCO-ORTEGA, E. et al. In vitro evaluation of cytotoxicity and genotoxicity of a commercial titanium alloy for dental implantology. **Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis**, v. 702, n. 1, p. 17-23, 9/30/ 2010. ISSN 1383-5718.

VICENTE, F. et al. The Influence of Small Quantities of Oxygen in the Structure, Microstructure, Hardness, Elasticity Modulus and Cytocompatibility of Ti-Zr Alloys for Dental Applications. **Materials**, v. 7, n. 1, p. 542, 2014. ISSN 1996-1944.

VICENTE, F. B. **EFEITO DO OXIGÊNIO INTERSTICIAL NO MÓDULO DE ELASTICIDADE DE LIGAS Ti-15Mo-xZr (x= 5, 10, 15 %p)**. 2014. 136 (Doutor). (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – UNESP, Bauru

VICENTE, F. B.; GRANDINI, C. R. Diffusion of Oxygen in Ti-15Mo-xZr Alloys Studied by Anelastic Spectroscopy. **Defect and Diffusion Forum**, v. 354, p. 159-165, 2014. ISSN 1662-9507.

WALKER, P. R.; LEBLANC, J.; SIKORSKA, M. Effects of aluminum and other cations on the structure of brain and liver chromatin. **Biochemistry**, v. 28, n. 9, p. 3911-3915, 1989.

WANG, C. H. et al. The effects of α'' and ω phases on the superelasticity and shape memory effect of binary Ti-Mo alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 720, p. 488-496, 2017. ISSN 09258388.

WAPNER, K. L. Implications of metallic corrosion in total knee arthroplasty. **Clinical Orthopaedics and Related Research**, n. 271, p. 12-20, 1991.

WARBURTON, W. K.; TURNBULL, D. 4 - Fast Diffusion in Metals. In: (Ed.). **Diffusion in Solids**: Academic Press, 1975. p.171-229. ISBN 978-0-12-522660-8.

WEISS, I.; SEMIATIN, S. L. Thermomechanical processing of beta titanium alloys—an overview. **Materials Science and Engineering: A**, v. 243, n. 1–2, p. 46-65, 3/15/ 1998. ISSN 0921-5093.

WELLER, M. et al. Accurate determination of activation enthalpies associated with the stress-induced migration of Oxygen or Nitrogen in Tantalum and Niobium. **Acta Metallurgica**, v. 29, n. 6, p. 1047-1054, 1981. ISSN 0001-6160.

WELSCH, G.; BOYER, R.; COLLINGS, E. W. **Materials Properties Handbook: Titanium Alloys**. ASM International, 1993. ISBN 9780871704818.

WILLIAMS, D. F. **Definition in Biomaterials. In: Progress in Biomedical Engineering**. Amsterdam: Elsevier: 1987.

WONG, J. Y. B., J. D. **BIOMATERIALS**. CRC Press: New York: 2007.

ZHANG, S. et al. Martensitic transition and shape memory effect of Ti-Zr-Mo series alloys. **Intermetallics**, v. 88, p. 55-60, 2017. ISSN 09669795.

ZHAO, X.; NIINOMI, M.; NAKAI, M. Relationship between various deformation-induced products and mechanical properties in metastable Ti-30Zr-Mo alloys for biomedical applications. **J Mech Behav Biomed Mater**, v. 4, n. 8, p. 2009-16, Nov 2011. ISSN 1878-0180 (Electronic) 1878-0180 (Linking).

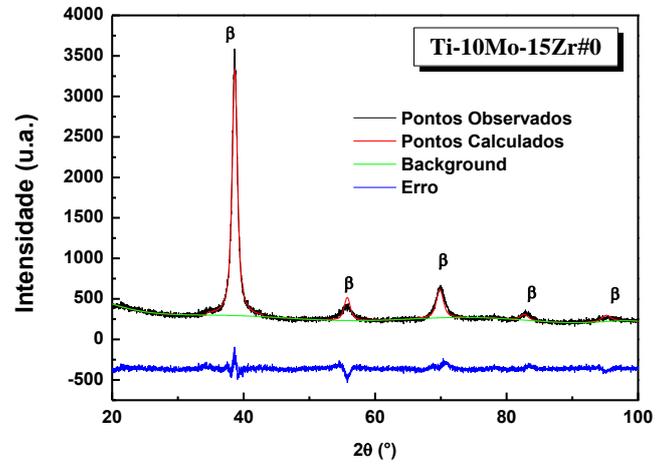
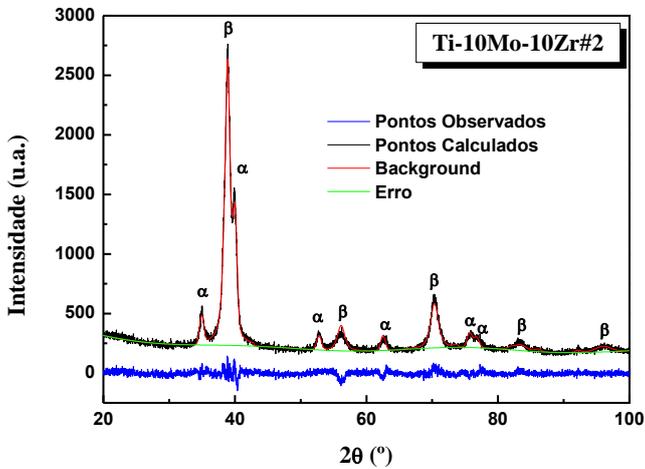
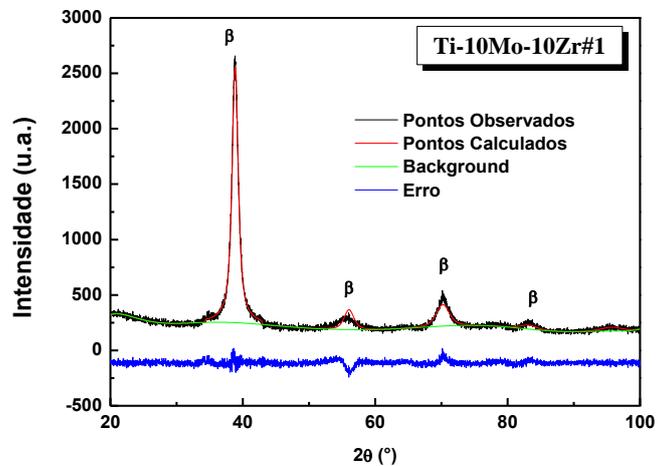
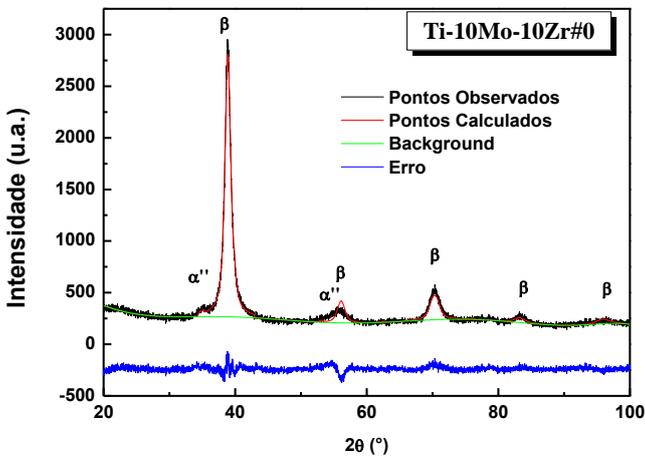
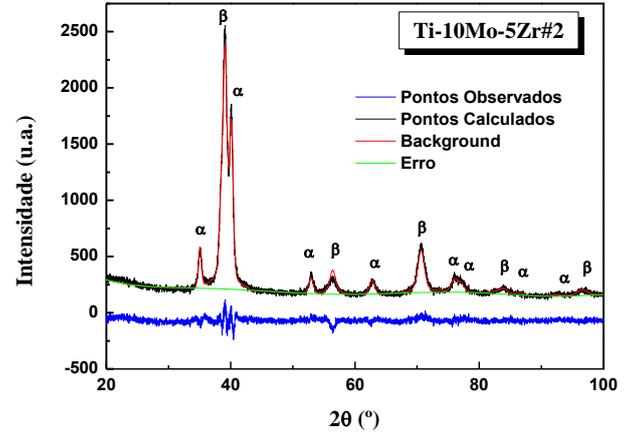
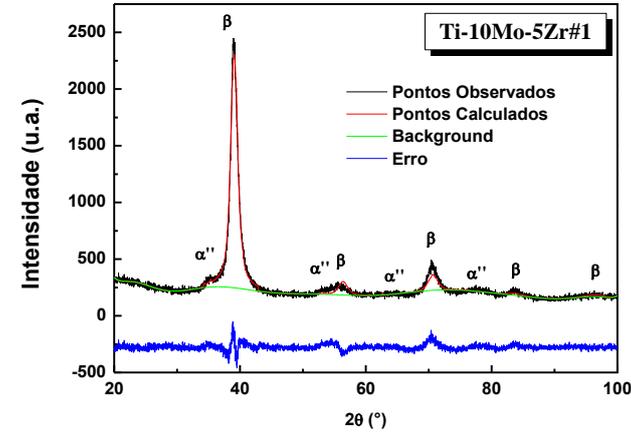
ZHAO, X. et al. Beta type Ti-Mo alloys with changeable Young's modulus for spinal fixation applications. **Acta Biomater**, v. 8, n. 5, p. 1990-7, May 2012. ISSN 1878-7568 (Electronic) 1742-7061 (Linking).

ZHENG, Y. F. et al. Corrosion behaviour of Ti–Nb–Sn shape memory alloys in different simulated body solutions. **Materials Science and Engineering: A**, v. 438–440, p. 891-895, 11/25/ 2006. ISSN 0921-5093.

ZHOU, T. et al. Pseudo-elastic deformation behavior in a Ti/Mo-based alloy. **Scripta Materialia**, v. 50, n. 3, p. 343-348, 2004. ISSN 13596462.

ZHOU, Y.-L.; LUO, D.-M. Microstructures and mechanical properties of Ti–Mo alloys cold-rolled and heat treated. **Materials Characterization**, v. 62, n. 10, p. 931-937, 2011. ISSN 1044-5803.

Apêndice A – Difratogramas refinados pelo método de Rietveld.



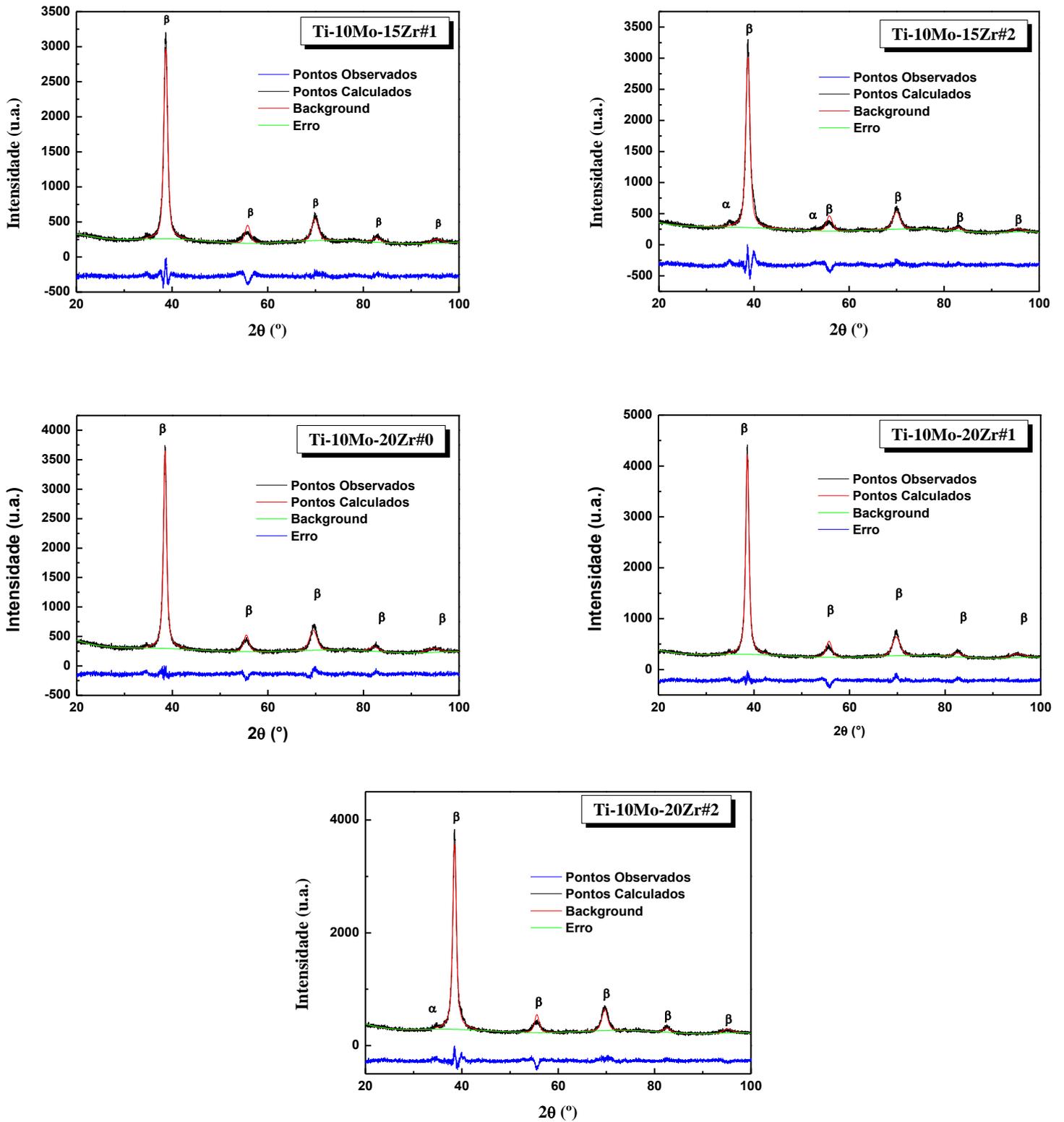


Figura A1: Difratoograma de raios X das ligas TMZ refinadas pelo método de Rietveld

Apêndice B – Quantidade de fases nas micrografias analisadas pelo microscópio óptico.

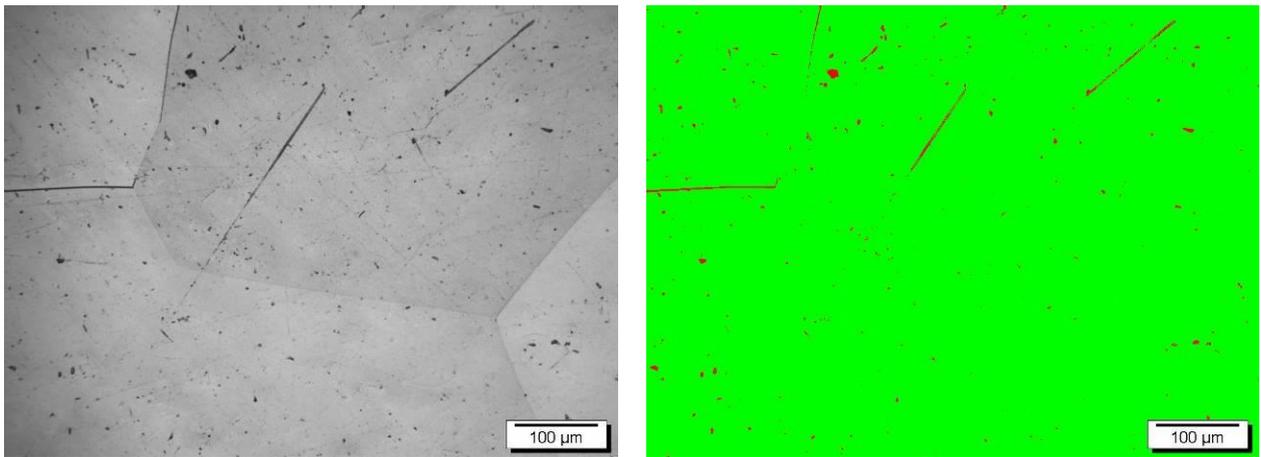


Figura B1: Quantidade de fases presentes na micrografia da amostra Ti-10Mo-5Zr#0.

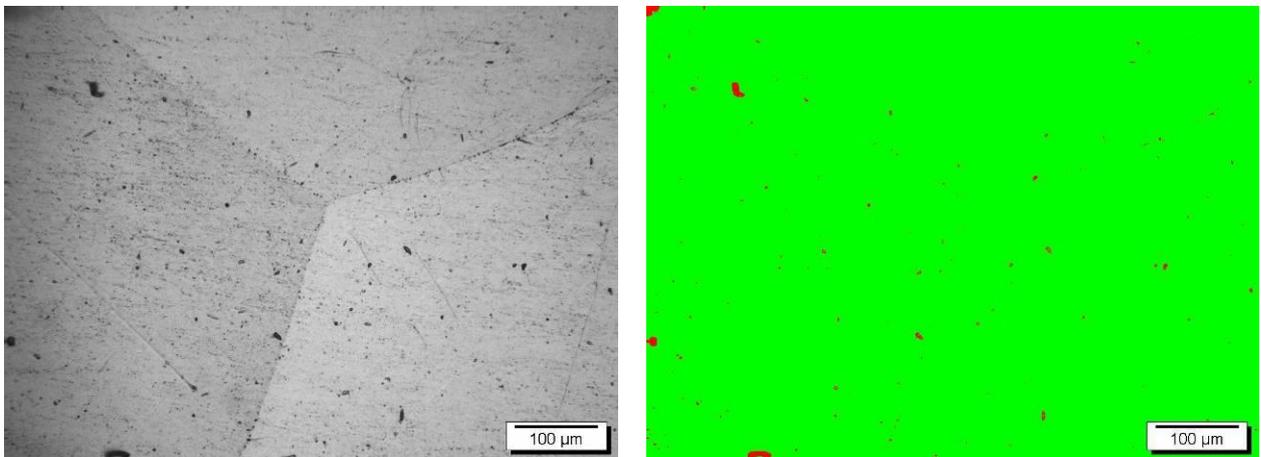


Figura B2: Quantidade de fases presentes na micrografia da amostra Ti-10Mo-10Zr#0.

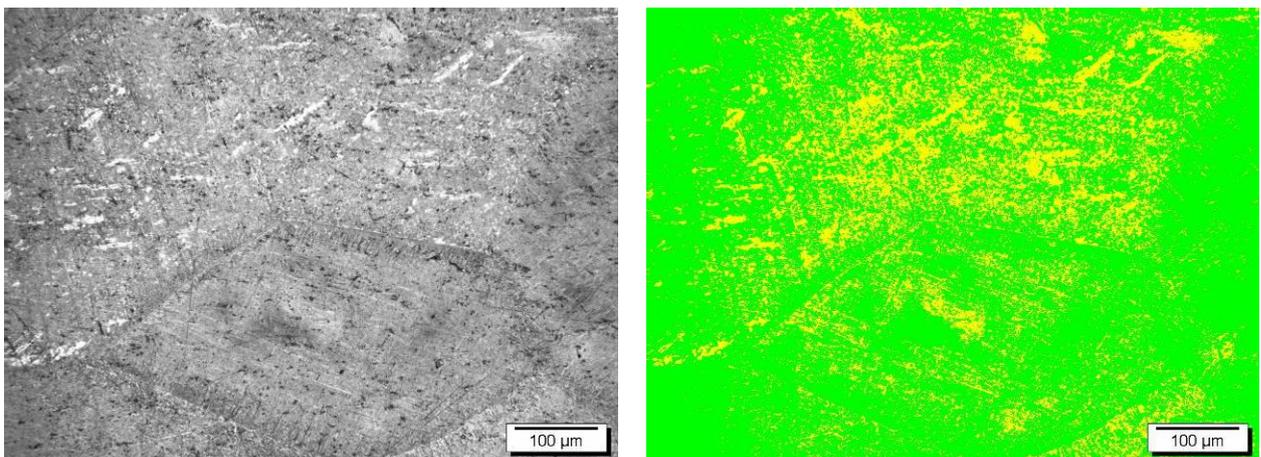


Figura B3: Quantidade de fases presentes na micrografia da amostra Ti-10Mo-10Zr#2.

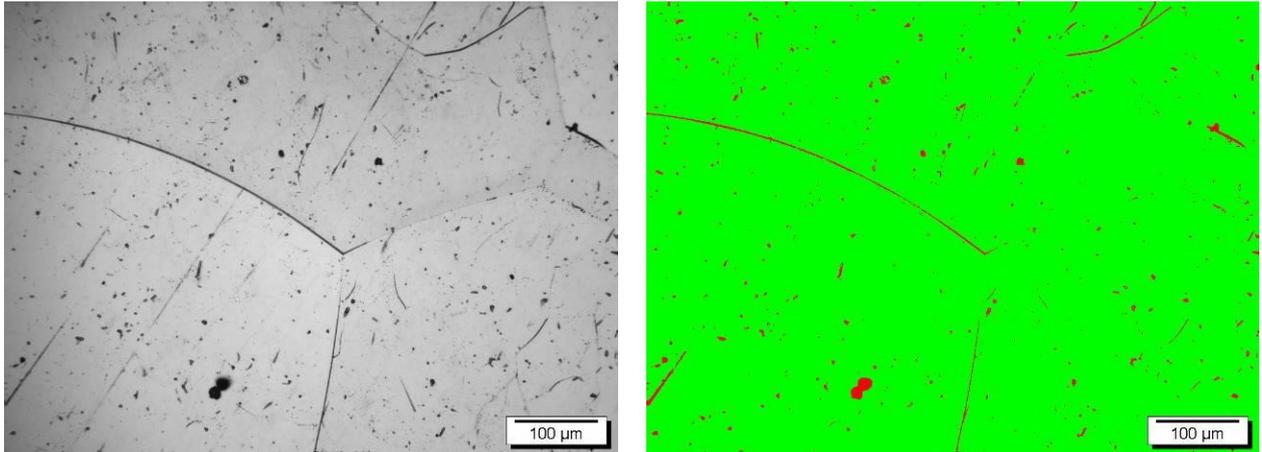


Figura B4: Quantidade de fases presentes na micrografia da amostra Ti-10Mo-15Zr#0.

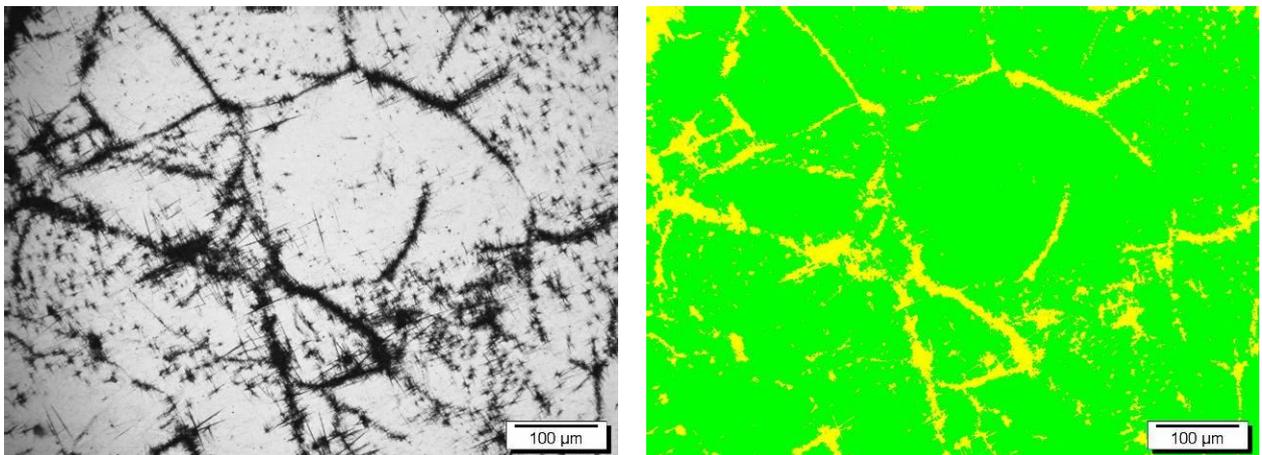


Figura B5: Quantidade de fases presentes na micrografia da amostra Ti-10Mo-15Zr#2.

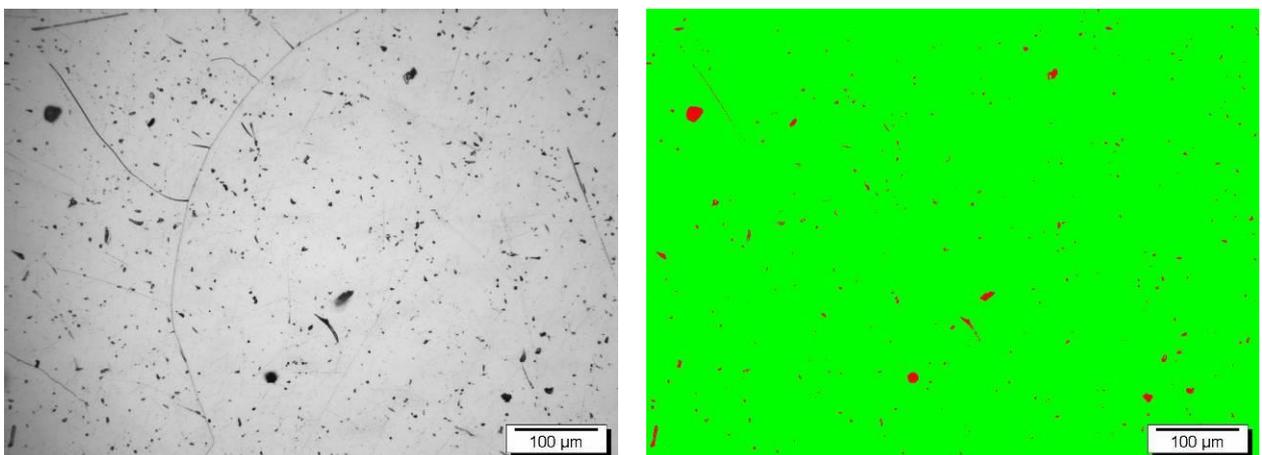


Figura B6: Quantidade de fases presentes na micrografia da amostra Ti-10Mo-20Zr#0.

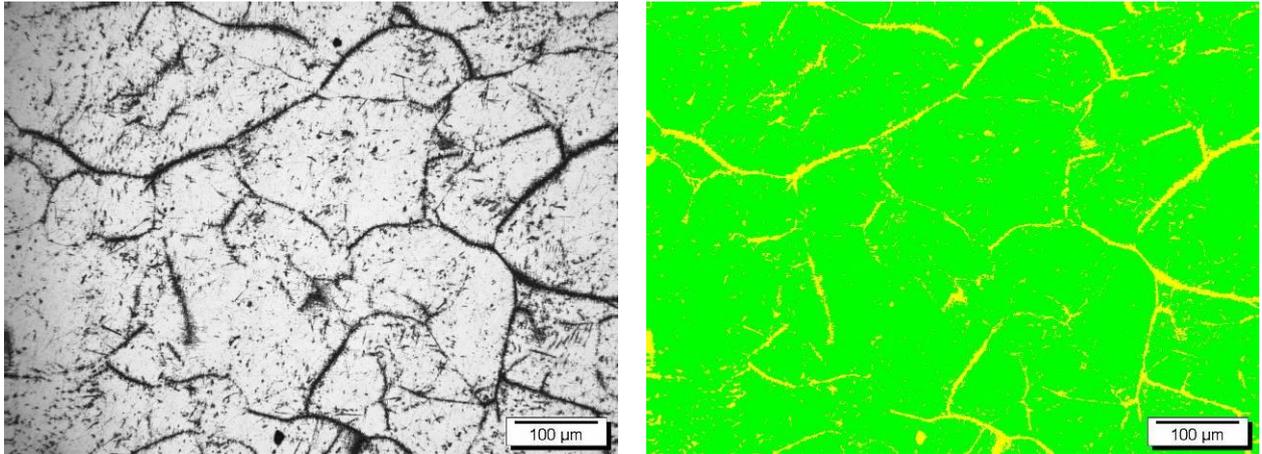


Figura B7: Quantidade de fases presentes na micrografia da amostra Ti-10Mo-20Zr#2.