

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Terlize Cristina Niemeyer

**EFEITO DE ELEMENTOS INTERSTICIAIS NAS PROPRIEDADES FÍSICAS E
BIOCOMPATIBILIDADE DA LIGA Ti-13Nb-13Zr**

Bauru
2008

Terlize Cristina Niemeyer

**EFEITO DE ELEMENTOS INTERSTICIAIS NAS PROPRIEDADES
FÍSICAS E BIOCAMPATIBILIDADE DA LIGA Ti-13Nb-13Zr**

Tese apresentada à Universidade Estadual Paulista – Curso de Doutorado, como um dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Ciência e Tecnologia de Materiais, sob a orientação do Prof. Dr. Carlos Roberto Grandini.

Bauru

2008

**DIVISÃO TÉCNICA DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO
UNESP - BAURU**

Niemeyer, Terlice Cristina .

Efeito de elementos intersticiais nas propriedades físicas e biocompatibilidade da liga Ti-13Nb-13Zr / Terlice Cristina Niemeyer, 2008. 125 f. il. CDROM.

Orientador : Carlos Roberto Grandini.

Tese (Doutorado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2008.

1. Biomateriais. 2. Ligas de titânio. 3. Espectroscopia mecânica. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE TERLIZE CRISTINA NIEMEYER, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.

Aos 26 dias do mês de fevereiro do ano de 2008, às 09:00 horas, no(a) Sala 01 da Pós-graduação/FC, 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, Prof. Dr. ANTONIO CARLOS GUASTALDI do(a) Departamento de Físico-Química / Instituto de Química de Araraquara, Prof. Dr. PEDRO AUGUSTO DE PAULA NASCENTE do(a) Departamento de Materiais / Universidade Federal de Sao Carlos, Prof. Dr. ANTONIO CARLOS DIAS ANGELO do(a) Departamento de Química / Faculdade de Ciências de Bauru, Profa. Dra. GLORIA DULCE DE ALMEIDA SOARES do(a) Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais / Universidade Federal do Rio de Janeiro, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da TESE DE DOUTORADO de TERLIZE CRISTINA NIEMEYER, intitulada "EFEITO DE ELEMENTOS INTERSTICIAIS NAS PROPRIEDADES FÍSICAS E BIOCMPATIBILIDADE DA LIGA Ti-13Nb-13Zr". Após a exposição, a discente foi argüida oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADA. 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. Dr. ANTONIO CARLOS GUASTALDI


Prof. Dr. PEDRO AUGUSTO DE PAULA NASCENTE


Prof. Dr. ANTONIO CARLOS DIAS ANGELO


Profa. Dra. GLORIA DULCE DE ALMEIDA SOARES

Zu meinem Vater, Lugder Niemeyer.

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Carlos Roberto Grandini pelo apoio e incentivo desde a graduação e pela orientação neste trabalho.

À Profa. Dra. Sandra Giacomini Schneider por ceder as amostras para a realização deste trabalho e pela atenção.

Ao Prof. Dr. Antônio Carlos Dias Ângelo por sua atenção e auxílio com os ensaios de corrosão. Ao amigo Leandro Moreira pela disponibilidade e ajuda na realização das medidas de corrosão.

À bióloga e amiga Tatiani Donato pela atenção e disponibilidade nas medidas de biocompatibilidade.

À secretária e amiga Djanira Amaral pela eficiência em resolver qualquer problema e pelo carinho.

À Capes pelo apoio financeiro.

Ao técnico Williams Govedise pelo ótimo trabalho realizado com muita eficiência e à técnica Camila pelas medidas de raios X realizadas prontamente.

A todos os amigos do Posmat, em especial ao Sidney Domingues.

Aos amigos Rodney, Dalai, Kirvis, Luciano Monteiro, Samira e Fábio, entre muitos outros que passaram pelo Laboratório de Relaxações Anelásticas.

À Nádia Grandini pela amizade.

À amiga Juliana Gimenez pela amizade e por todos momentos que passamos juntas nesses anos desde a iniciação científica, os congressos e passeios, as festas, compras...momentos que nunca esquecerei.

Ao amigo Luciano Almeida pela amizade e companheirismo. Pela ajuda com os tratamentos térmicos, gráficos de excel, enfim muitas situações onde me auxiliou prontamente. Por todas as discussões e opiniões proveitosas.

À amiga Renata Abdallah por sua sincera amizade e companheirismo, pelas confidências, ajudas, por tantos almoços e passeios que guardarei em meu coração.

À minha irmã Trixy por sempre ter sido minha companheira e amiga de todas as horas. Ao meu cunhado Ricardo Vilela Alves pelos almoços, conversas, caronas e amizade.

À minha mãe por ter me proporcionado uma excelente educação e por ter sempre torcido pela minha realização profissional e felicidade.

Aos amigos do CEAC, em especial Maria Inês, Zé, Lúcia e Francisco, por terem torcido por mim, pelas vibrações positivas e pela amizade.

À professora e amiga Maria pelas aulas de alemão, pelos conselhos e pelo carinho.

Ao meu analista Roberto Wagner Graves pelo excelente trabalho realizado e apoio psicológico, com certeza sem o qual eu não teria chegado até aqui.

Ao meu namorado e melhor amigo Robson Tirotti Felipe, por sempre ter me apoiado com muito amor e carinho em tudo o que precisei. Por todos os anos que passamos juntos. Por ter sido cúmplice e confidente, sempre tentando me ajudar a escolher o melhor caminho.

Ao meu pai que está em outro plano espiritual, mas que sempre esteve ao meu lado, que foi minha inspiração para seguir a carreira acadêmica e nunca desistir diante dos obstáculos e dificuldades.

Agradeço a todos que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.

E agradeço a Deus, por ter me dado mais uma oportunidade de crescimento e aprendizagem nesse longo caminho, cuja finalidade maior é a evolução.

“Sejam quais forem os prodígios realizados pela inteligência humana, esta inteligência tem também uma causa primária. É a inteligência superior a causa primária de todas as coisas, qualquer que seja o nome pelo qual o homem a designe”.

“Todo efeito tem uma causa; todo efeito inteligente tem uma causa inteligente; a potência de uma causa está na razão da grandeza do efeito”.

Allan Kardec (1804-1869)

(pseudônimo de Hippolyte Léon Denizard Rivail)

Educador francês

“Ninguém é tão ignorante que não tenha algo a ensinar; e ninguém é tão sábio que não tenha algo a aprender”.

Blaise Pascal (1623-1662)

Matemático francês

NIEMEYER, T. C. **Efeito de elementos intersticiais nas propriedades físicas e biocompatibilidade da liga Ti-13Nb-13Zr**. 2008. 125 f. Tese (Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais). UNESP, Bauru, 2008.

RESUMO

As propriedades mecânicas da liga Ti-13Nb-13Zr (TNZ) são modificadas de maneira significativa com a presença de elementos intersticiais tais como oxigênio, carbono, nitrogênio e hidrogênio, principalmente suas propriedades elásticas, causando endurecimento ou fragilização da liga. Este trabalho mostra o estudo da influência do oxigênio nas propriedades da liga TNZ através de medidas de espectroscopia mecânica, usando um pêndulo de torção operando em frequências que variam de 4 a 21 Hz e temperatura entre 90 e 700 K. Pode-se observar uma estrutura de relaxação composta por um pico em torno de 150 K que foi associado à reorientação induzida por tensão de átomos de hidrogênio ao redor de átomos oxigênio aprisionados nas vizinhanças de átomos da matriz metálica (par O-H). Foi identificado também um aumento na capacidade de amortecimento na região de alta temperatura, típico de amostras que foram submetidas a tratamentos termomecânicos. Também foi observado que as dopagens causam uma mudança na capacidade de amortecimento, pois a introdução de oxigênio distorce o reticulado cristalino. Uma vez que a liga TNZ é utilizada em implantes ortopédicos, foram realizados ensaios de biocompatibilidade *in vitro*. No teste de citotoxicidade indireta, nenhuma das amostras estudadas apresentou efeito tóxico para as células, mesmo após as dopagens. Foram realizados ensaios de corrosão onde foi observado que, com a dopagem de oxigênio, houve um pequeno deslocamento do potencial de corrosão para valores menos positivos. Porém, foi verificada uma redução significativa da corrente anódica, mostrando que a velocidade de corrosão diminui quando a dopagem é realizada. A introdução de oxigênio diminui o módulo de elasticidade, o que é interessante para ligas utilizadas em implantes ortopédicos.

Palavras-chave: biomateriais; ligas de titânio; espectroscopia mecânica.

NIEMEYER, T. C. **Effect of interstitial elements on the physical properties and biocompatibility of Ti-13Nb-13Zr alloy**. 2008. 125 f. Thesis (Doctoral in Science and Technology of Materials). UNESP, Bauru, 2008.

ABSTRACT

The mechanical properties of the Ti-13Nb-13Zr (TNZ) alloy are modified in significant way with the presence of interstitial elements such as oxygen, carbon, nitrogen and hydrogen, mainly its elastic properties, causing the hardening or softening of the alloy. This work shows the study of the oxygen influence on the properties of TNZ alloy by mechanical spectroscopy measurements, using a torsion pendulum operating at frequencies ranging from 4 to 21 Hz and temperature between 90 and 700 K. It can be observed a relaxation structure composed by a peak around 150 K that had been associated to the stress induced ordering of hydrogen atoms around oxygen atoms trapped in the neighborhood of atoms of the metallic matrix (O-H pair). It was identified an increase in the damping capacity in the high temperature region, typical of samples that was submitted to thermomechanical treatments. It was also observed that the oxygen charges caused a change in the damping capacity, because oxygen introducing distorts crystalline lattice. Once the TNZ alloy is used in orthopedic implants, it had been made *in vitro* biocompatibility measurements. In the cytotoxicity indirect test, none of the samples presented toxic effect for cells, even after oxygen charges. It had been made corrosion assays where was observed that, with the oxygen charge, had a small displacement of the corrosion potential for less positives values. However, it was verified a significant reduction in the anodic current, showing that the corrosion velocity decrease when dopping is made. The oxygen introduction decreases the elasticity modulus, what is interesting for orthopedic implants alloys.

Keywords: biomaterials; titanium alloys; mechanical spectroscopy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estruturas cristalinas CCC (fase β) e HC (fase α) do titânio [RIUS, 1999].....	20
Figura 2 - Diagrama de fase titânio e oxigênio [ASM INTERNATIONAL, 1990].....	23
Figura 3 - Diagramas de fase dos sistemas (a) Ti-Nb e (b) Ti-Zr [ASM INTERNATIONAL, 1990].....	24
Figura 4 - Decaimento livre das vibrações naturais [NOWICK, 1972].....	36
Figura 5 - Modelo dos três parâmetros contendo uma unidade de Voigt [NOWICK, 1972]	39
Figura 6 - Comparação de $J_1(\omega)$ e $J_2(\omega)$ como função de $\log(\omega t)$ para um único processo de relaxação [NOWICK, 1972].....	41
Figura 7 - Representação gráfica da lei de Tafel [GENTIL, 1996].....	52
Figura 8 - Diagrama esquemático da preparação das amostras da liga Ti-13Nb-13Zr.....	54
Figura 9 - Esquema do pêndulo de torção.....	63
Figura 10 - Diagrama esquemático do sistema de tratamento térmico.....	66
Figura 11 - Difratograma de raios X para amostras da liga TNZ nas condições como recebida, tratada termicamente e após dopagens.....	70
Figura 12 - Micrografia obtida por MEV para a amostra da liga TNZ como recebida.....	71
Figura 13 - Micrografia obtida por MEV para a amostra da liga TNZ após primeira dopagem.....	72
Figura 14 - Micrografia obtida por MEV para a amostra da liga TNZ após segunda dopagem.....	72
Figura 15 - Análise por EDS na matriz da amostra da liga TNZ após primeira dopagem.....	73
Figura 16 - Análise por EDS na matriz da amostra da liga TNZ após segunda dopagem.....	74
Figura 17 - Micrografia obtida por MEV para a amostra da liga TNZ após terceira dopagem.....	75
Figura 18 - Micrografia obtida por MEV para a amostra da liga TNZ após quarta dopagem.....	75

Figura 19 - Micrografia obtida por MEV para a amostra da liga TNZ após quinta dopagem.....	76
Figura 20 - Teste de citotoxicidade indireta para amostras da liga TNZ	77
Figura 21 - Controle negativo, morfologia das células VERO crescendo sobre lamínula de vidro.....	78
Figura 22 - Morfologia das células VERO crescendo sobre amostra da liga TNZ na condição como recebida.....	79
Figura 23 - Morfologia das células VERO crescidas sobre amostra da liga TNZ na condição tratada termicamente.....	80
Figura 24 - Morfologia das células VERO crescidas sobre amostra da liga TNZ na condição após primeira dopagem.....	81
Figura 25 - Morfologia das células VERO crescidas sobre amostra da liga TNZ na condição após segunda dopagem.....	82
Figura 26 - Morfologia das células VERO crescidas sobre amostra da liga TNZ na condição após terceira dopagem.....	82
Figura 27 - Morfologia das células VERO crescidas sobre amostra da liga TNZ na condição após quarta dopagem.....	83
Figura 28 - Morfologia das células VERO crescidas sobre amostra da liga TNZ na condição após quinta dopagem.....	83
Figura 29 - Potencial de circuito aberto em função do tempo para amostras da liga TNZ em solução PBS a 25°C.....	84
Figura 30 - Curva de polarização anódica potenciodinâmica para amostra da liga TNZ na condição como recebida.....	85
Figura 31 - Curvas de polarização anódica potenciodinâmica para amostras da liga TNZ nas condições tratada termicamente e após dopagens.....	86
Figura 32 - Atrito interno e módulo de elasticidade para a amostra da liga TNZ na condição como recebida, medida com freqüência em torno de 21 Hz.....	88
Figura 33 - Atrito interno e módulo de elasticidade para a amostra da liga TNZ na condição como recebida, medida com freqüências em torno de 8 e 4 Hz.....	89
Figura 34 - Atrito interno e módulo de elasticidade para a amostra da liga TNZ na condição tratada termicamente, medida com freqüência em torno de	

	21, 8 e 4 Hz.....	90
Figura 35	- Atrito interno como função da temperatura para amostras da liga TNZ com diferentes concentrações de hidrogênio.....	91
Figura 36	- Elementos presentes na atmosfera do tubo de quartzo antes de iniciar a primeira dopagem.....	92
Figura 37	- Elementos que saíram da amostra durante o aquecimento.....	93
Figura 38	- Atrito interno e módulo de elasticidade para a amostra da liga TNZ na condição após primeira dopagem, medida com frequências em torno de 21, 8 e 4 Hz.....	94
Figura 39	- Elementos presentes na atmosfera do tubo de quartzo antes de iniciar a segunda dopagem.....	95
Figura 40	- Elementos que saíram da amostra durante o aquecimento.....	95
Figura 41	- Atrito interno e módulo de elasticidade para a amostra da liga TNZ na condição após segunda dopagem, medida com frequências em torno de 21, 8 e 4 Hz.....	96
Figura 42	- Elementos presentes na atmosfera do tubo de quartzo antes de iniciar a terceira dopagem.....	97
Figura 43	- Elementos que saíram da amostra durante o aquecimento.....	97
Figura 44	- Atrito interno e módulo de elasticidade para a amostra da liga TNZ na condição após terceira dopagem, medida com frequências em torno de 21, 8 e 4 Hz.....	98
Figura 45	- Elementos presentes na atmosfera do tubo de quartzo antes de iniciar a quarta dopagem.....	99
Figura 46	- Elementos que saíram da amostra durante o aquecimento.....	99
Figura 47	- Atrito interno e módulo de elasticidade para a amostra da liga TNZ na condição após quarta dopagem, medida com frequências em torno de 21, 8 e 4 Hz.....	100
Figura 48	- Elementos presentes na atmosfera do tubo de quartzo antes de iniciar a quinta dopagem.....	101
Figura 49	- Elementos que saíram da amostra durante o aquecimento.....	101
Figura 50	- Atrito interno e módulo de elasticidade para a amostra da liga TNZ na condição após quinta dopagem, medida com frequências em torno de 21, 8 e 4 Hz.....	102

- Figura 51** - Atrito interno para a amostra da liga TNZ na condição como recebida, medido em diversas frequências.....104
- Figura 52** - Atrito interno para a amostra da liga TNZ na condição tratada termicamente, medido em diversas frequências.....105
- Figura 53** - Atrito interno como função da temperatura para amostras da liga TNZ como recebida e tratada termicamente, medido com frequência em torno de 4 Hz.....106
- Figura 54** - Atrito interno como função da temperatura para amostras da liga TNZ como recebida e tratada termicamente, medido frequência em torno de 21 Hz.....106
- Figura 55** - Atrito interno como função da temperatura para as amostras da liga TNZ após dopagens, medido com frequência em torno de 4 Hz.....108
- Figura 56** - Módulo de elasticidade como função da temperatura para amostras da liga TNZ, medido com frequência em torno de 21 Hz.....109
- Figura 57** - Módulo de elasticidade em função da concentração de oxigênio....110

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Propriedades físico-químicas do titânio [LIDE, 1999].....	21
Tabela 2 -	Propriedades físico-químicas do nióbio [LIDE, 1999].....	21
Tabela 3 -	Propriedades físico-químicas do zircônio [LIDE, 1999].....	22
Tabela 4 -	Análise química dos materiais de partida, Ti, Nb e Zr [SILVA, 2006]...53	
Tabela 5 -	Dopagens realizadas e as respectivas pressões de oxigênio.....	54
Tabela 6 -	Composição química das amostras da liga TNZ.....	67
Tabela 7 -	Análise de gases para as amostras da liga TNZ nas condições como recebida e após tratamento térmico.....	67
Tabela 8 -	Análise de gases para as amostras da liga TNZ após primeira e segunda dopagens.....	68
Tabela 9 -	Análise de gases para as amostras da liga TNZ após terceira, quarta e quinta dopagens.....	68
Tabela 10 -	Valores de 2θ da fase α do titânio.....	70
Tabela 11 -	Potenciais de corrosão e densidades de corrente para amostras da liga TNZ nas condições tratada termicamente e após dopagens.....	87

SUMÁRIO

I - INTRODUÇÃO.....	16
I.1 - Histórico dos Biomateriais.....	16
I.2 - O Titânio.....	18
I.2.1 - Propriedades do Titânio.....	19
I.3 - Características das Ligas de Titânio.....	25
I.3.1 - Ligas α	25
I.3.2 - Ligas near- α	25
I.3.3 - Ligas α - β	25
I.3.4 - Ligas near- β	26
I.3.5 - Ligas β	26
I.4 - A liga Ti-13Nb-13Zr.....	28
II - OBJETIVO.....	30
III - FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	31
III.1 - Espectroscopia Mecânica.....	31
III.1.1 - Significado da Anelasticidade	31
III.1.2 - Funções Resposta Dinâmicas.....	32
III.1.3 - Sistemas Ressonantes.....	35
III.1.4 - Vibrações Livres.....	36
III.1.5 - Modelos Mecânicos.....	38
III.1.6 - Propriedades Dinâmicas do Sólido Anelástico.....	40
III.1.7 - Propriedades Dinâmicas de um Sólido Anelástico como Função da Temperatura.....	42
III.1.8 - Método das Velocidades.....	43
III.2 - Módulo de Elasticidade Dinâmico.....	46
III.2 - Biocompatibilidade.....	47
III.3 - Corrosão.....	49
IV - MATERIAIS E MÉTODOS.....	53
IV.1- Amostras.....	53
IV.2 - Caracterização Experimental.....	55
IV.2.1 - Análise Química.....	55
IV.2.2. - Medidas de Densidade.....	56

IV.2.3. - Difração de Raios X.....	56
IV.2.4. - Microscopia Eletrônica de Varredura.....	57
IV.2.5 - Biocompatibilidade.....	58
IV.2.6 - Corrosão.....	61
IV.3 - Espectroscopia Mecânica.....	62
IV.3.1 - Pêndulo de Torção.....	63
IV.3.2 - Tratamento Térmico.....	65
V - RESULTADOS e DISCUSSÃO.....	67
V.1 - Análise Química.....	67
V.2 - Densidade.....	69
V.3 - Difração de Raios X.....	69
V.4 - Microscopia Eletrônica de Varredura.....	70
V.5 - Biocompatibilidade.....	76
V.6 - Corrosão.....	84
V.7 - Espectroscopia Mecânica.....	88
V.7.1 - Pico em Baixa Temperatura.....	90
V.7.2 - Estrutura em Alta Temperatura.....	92
V.7.3 - Módulo de Elasticidade Dinâmico.....	108
VI - CONCLUSÕES.....	111
VII - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	113
VIII - REFERÊNCIAS.....	114

I – INTRODUÇÃO

I.1 – Histórico dos Biomateriais

Desde os tempos mais remotos o homem já tinha a idéia de usar materiais preparados ou fabricados para substituir partes do corpo humano. Historicamente, pode-se considerar que os biomateriais são tão antigos quanto os homens e o registro histórico de sua primeira utilização em 4000 a.C. se refere a materiais de sutura. Há registros que os egípcios usaram placas metálicas para reparos em lesões cranianas e membros artificiais. Estas práticas também já eram conhecidas desde a época do império romano até a idade média [SILVER, 1989; RIUS, 1999].

Os primeiros implantes médicos foram sentenciados ao fracasso porque conceitos importantes relativos à infecção, materiais e reação biológica ainda não haviam sido estabelecidos [RATNER, 2004].

Em 1775 houve a primeira fixação de ossos fraturados com fios de ferro, causando controvérsias por causa da reação dos tecidos ao implante. A infecção era o principal problema e o responsável era o implante. J. Levert em 1829 estudou a tolerância dos tecidos aos fios de vários tipos e concluiu que o fio de platina era, entre os materiais disponíveis, o que era tolerado [LAING, 1979].

No ano de 1880, J. Lister suturou patelas fraturadas usando fios de prata e, com o auxílio da cirurgia “anti-séptica”, conseguiu um quadro pós-operatório sem infecção. Deste dia em diante entrou-se na era da moderna cirurgia asséptica, podendo-se distinguir entre a reação dos tecidos por causa do implante e a inflamação devido à infecção. Infecção não causada pelo implante, mas sim pela cirurgia [LAING, 1979].

Em 1866, H. Hansmann relatou o uso de placas de metal e parafusos para fixação de ossos fraturados. Por volta de 1900, na Alemanha, pregos de ferro chapeados a ouro começaram a ser usados. Depois de tentar metais nobres, A.

Lambotte recomendou o mesmo material para fazer um implante com resistência adequada tanto quanto biocompatibilidade – embora o termo biocompatibilidade tenha sido criado posteriormente. Ele estava procurando resistência à corrosão. Pelo termo biocompatibilidade implica-se uma tolerância mútua entre implante e hospedeiro. O implante não deve corroer ou degradar. O hospedeiro não deve ser afetado pelo implante [LAING, 1979].

Durante a Primeira Guerra Mundial houve avanços consideráveis na metalurgia e no desenvolvimento de ligas metálicas. Porém nenhum dos metais ou ligas apresentava biocompatibilidade para a aplicação indiscriminada [BRANEMARK, 1983].

A primeira tentativa séria de avaliar a biocompatibilidade, o começo da ciência de biomateriais moderna, foi em 1924 quando A. A. Zierold relatou seu estudo de metais em cachorros [LAING, 1979].

No período da Segunda Guerra Mundial, avanços incontestáveis aconteceram em diversas áreas, em relação à biocompatibilidade. Constatou-se, por exemplo, que ligas de cromo-cobalto-molibdênio, tântalo e titânio eram compatíveis aos tecidos [BRANEMARK, 1983].

Em 1947, Charles S. Venable e Walter G. Stuck relataram seus resultados experimentais em uma liga de cobalto-cromo-molibdênio chamada Vitallium para uso dental, concluindo que a liga era resistente à corrosão e biologicamente bem tolerada. O sucesso do Vitallium em próteses parciais removíveis foi um importante avanço na utilização dos biomateriais disponíveis [LAING, 1979].

Em 1951, Jergesen e Leventhal relataram o uso de titânio em sua forma comercialmente pura para a manufatura de parafusos e placas. Suas propriedades mecânicas eram bem aceitáveis e a resistência à corrosão era boa. Desde então, na Inglaterra e nos EUA, têm-se usado titânio comercialmente puro para a manufatura de moldes ortopédicos, placas e parafusos. A experiência clínica foi muito boa, com excelente resistência à corrosão e mínima reação de tecido [LAING, 1979].

Atualmente, existe a necessidade de encontrar materiais confiáveis para o uso como biomateriais, principalmente em relação às propriedades mecânicas. Com isso, procuram-se metais e ligas com excelente biocompatibilidade, passividade química extrema e propriedades para um bom comportamento em longo prazo [RIUS, 1999].

I.2 – O Titânio

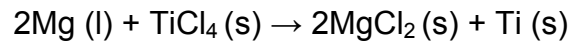
O titânio foi descoberto na Inglaterra em 1791 pelo mineralogista inglês William Justin Gregor, a partir do mineral conhecido como ilmenita (FeTiO_3). Foi redescoberto em 1795 pelo químico alemão Martin Heinrich Klaproth, desta vez no mineral rutilo (TiO_2), que o denominou titânio. O seu nome é derivado de Titãs, da mitologia grega, filhos mitológicos do Céu (Urano) e da Terra (Gaia), gigantes considerados personificações das forças da natureza [LIDE, 1999].

O titânio como metal não é encontrado livre na natureza, porém é o nono em abundância na crosta terrestre e está presente na maioria das rochas ígneas e sedimentos derivados destas rochas. É encontrado principalmente nos minerais rutilo (TiO_2), ilmenita (FeTiO_3), perovskita (CaTiO_3) e titanita (CaTiSiO_5) [LIDE, 1999].

Destes minerais, apenas a ilmenita e o rutilo apresentam importância econômica. O Brasil é detentor das maiores reservas de titânio na forma de anatase, concentradas nos estados de Minas Gerais e Goiás. O depósito mais importante de ilmenita e rutilo situa-se no estado da Paraíba (Mataraca). Areias de ilmenita são abundantes no litoral do estado do Paraná [DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL, 2006].

O titânio na forma metálica não foi usado intensivamente até meados do século XX porque não havia tecnologia disponível para separá-lo de seus minérios. O titânio metálico puro foi preparado primeiramente em 1910 pelo químico americano Matthew A. Hunter, aquecendo tetracloreto de titânio (TiCl_4) com sódio em uma bomba de aço a 700-800°C no denominado processo Hunter [HABASHI, 1997].

O metal titânio não foi usado fora do laboratório até 1946, quando o metalurgista Wilhelm J. Kroll provou que o titânio poderia ser comercialmente produzido reduzindo o TiCl_4 com magnésio em uma atmosfera de argônio para evitar a contaminação.



Este é o processo Kroll, sendo o método utilizado até hoje na produção de titânio metálico [HABASHI, 1997].

I.2.1 – Propriedades do Titânio

O titânio é um elemento de transição como o ferro, o níquel e o cobalto, cuja estrutura eletrônica apresenta uma camada *d* incompleta. Esta estrutura permite que o titânio forme soluções sólidas com muitos elementos substitucionais. Sem qualquer impedimento, o titânio reage muito rapidamente com oxigênio, nitrogênio, hidrogênio e carbono. Essas reações dependem essencialmente da temperatura; a altas temperaturas, essa reatividade aumenta exponencialmente [RIUS, 1999].

A formação espontânea de uma camada passiva de óxidos quando em contato com a atmosfera faz com que o titânio apresente uma excelente resistência à corrosão (quase tão resistente quanto à platina), suportando o ataque de ácidos inorgânicos, da maioria dos orgânicos e soluções de cloreto [LÓPEZ, 2001].

O titânio metálico puro é um metal leve, com uma densidade de $4,51 \text{ g/cm}^3$ (40% da densidade do aço). Possui uma grande resistência mecânica. Quando puro (sem oxigênio) é bem dúctil e fácil de trabalhar. O relativamente alto ponto de fusão faz com que seja útil como um metal refratário. É 60% mais pesado que o alumínio, porém duas vezes mais forte. Tais características fazem com que o titânio seja muito resistente contra os tipos usuais de fadiga. [LIDE, 1999].

O titânio é o único metal leve que apresenta dimorfismo. A metalurgia do titânio mostra que ele sofre uma transformação alotrópica a 882°C , mudando de uma

estrutura cristalina hexagonal compacta (HC) (fase α) para uma estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC) (fase β) [RIUS, 1999]. Na figura 1 pode-se observar estas duas estruturas cristalinas.

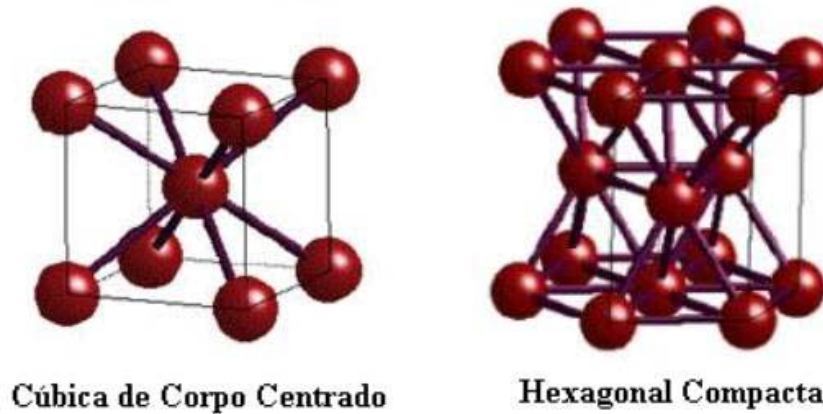


Figura 1 – Estruturas cristalinas CCC (fase β) e HC (fase α) do titânio [RIUS, 1999].

Essa transformação oferece a possibilidade de se obter ligas com microestruturas do tipo α , β , α - β , dependendo dos elementos ligantes que estabilizam uma ou outra fase. Elementos de liga são conhecidos por diminuir ou aumentar a temperatura de transformação.

Dependendo da sua microestrutura, as ligas de titânio são classificadas em cinco tipos: ligas α , ligas near- α , ligas α - β , ligas near- β e ligas β . Cada uma destas denota o tipo geral de microestrutura presente depois do tratamento térmico e processamento. Elementos de liga substitucionais têm um papel importante no controle da microestrutura e das propriedades das ligas de titânio [KHAN, 1996; MORANT, 2003].

Nas tabelas 1, 2 e 3 são apresentadas algumas propriedades físico-químicas do titânio, nióbio e zircônio, respectivamente.

Tabela 1 – Propriedades físico-químicas do titânio [LIDE, 1999].

Propriedades		Ti
Número atômico		22
Massa atômica (g/mol)		47,88
Volume atômico (Å ³)		10,6
Raio covalente (Å)		1,36
Primeiro potencial de ionização (eV)		6,83
Valência		2, 3, 4
Ponto de fusão (°C)		1668
Ponto de ebulição (°C)		3260
Estrutura cristalina	T < 882 °C	α (HC)
	T > 882 °C	β (CCC)
Parâmetros de rede cristalina (nm)	α	a = 0,295; c = 0,468
	β	a = 0,332 (900 °C)
Temperatura de transição α - β (°C)		(882 ± 2)
Densidade (g/cm ³)	fase α (20°C)	4,51
	fase β (885°C)	4,35
Capacidade calorífica (J/g K)		0,523
Condutividade térmica (W/cm K)		0,219
Resistividade elétrica (10 ⁻⁸ Ωm)		39
Suscetibilidade magnética (K)		1,25 x 10 ⁻⁶
Suscetibilidade magnética (10 ⁻⁶ cm ³ /mol)		+ 151

Tabela 2 – Propriedades físico-químicas do nióbio [LIDE, 1999].

Propriedades		Nb
Número atômico		41
Massa atômica (g/mol)		92,91
Volume atômico (Å ³)		10,8
Raio covalente (Å)		1,37

Primeiro potencial de ionização (eV)	6,76
Valência	2, 3, 4, 5
Ponto de fusão (°C)	2477
Ponto de ebulição (°C)	4744
Estrutura cristalina	CCC
Parâmetros de rede cristalina (nm)	a = 0,331
Densidade (g/cm³)	8,57
Capacidade calorífica (J/g K)	0,265
Condutividade térmica (W/cm K)	0,537
Resistividade elétrica (10⁻⁸ Ωm)	15,2
Suscetibilidade magnética (10⁻⁶ cm³/mol)	+ 208

Tabela 3 – Propriedades físico-químicas do zircônio [LIDE, 1999].

Propriedades	Zr
Número atômico	40
Massa atômica (g/mol)	91,22
Volume atômico (Å³)	14,1
Raio covalente (Å)	1,48
Primeiro potencial de ionização (eV)	6,63
Valência	2, 3, 4, 5
Ponto de fusão (°C)	1855
Ponto de ebulição (°C)	4409
Estrutura cristalina	HC
Parâmetros de rede cristalina (nm)	a = 0,323; c = 0,514
Densidade (g/cm³)	5,80
Capacidade calorífica (J/g K)	0,278
Condutividade térmica (W/cm K)	0,227
Resistividade elétrica (10⁻⁸ Ωm)	38,8
Suscetibilidade magnética (10⁻⁶ cm³/mol)	+ 120

Na figura 2 pode-se observar o diagrama de fase do titânio e oxigênio. O oxigênio permanece em solução sólida intersticial, até o limite de solubilidade, aproximadamente 33% em peso, apresentando o metal uma única fase [BENTO, 2000].

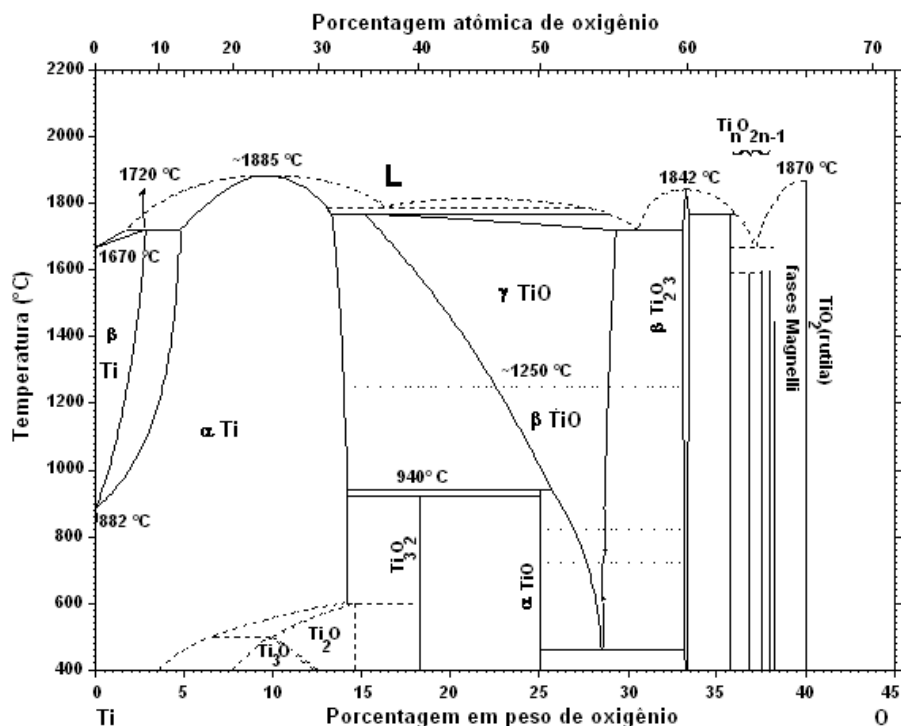
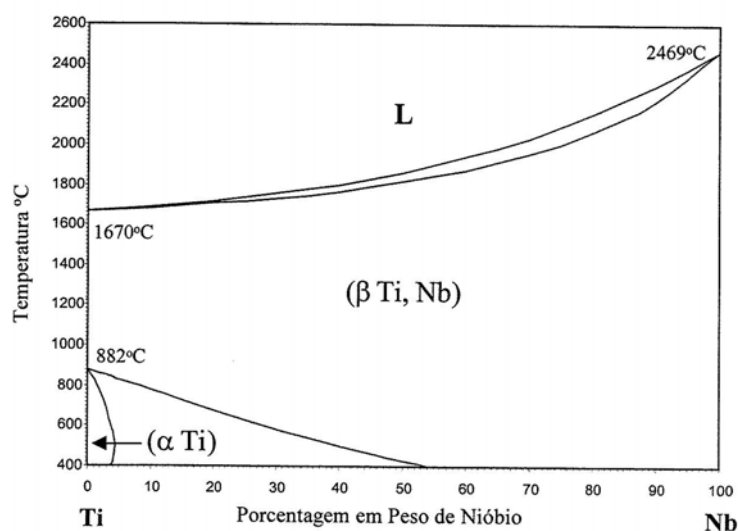
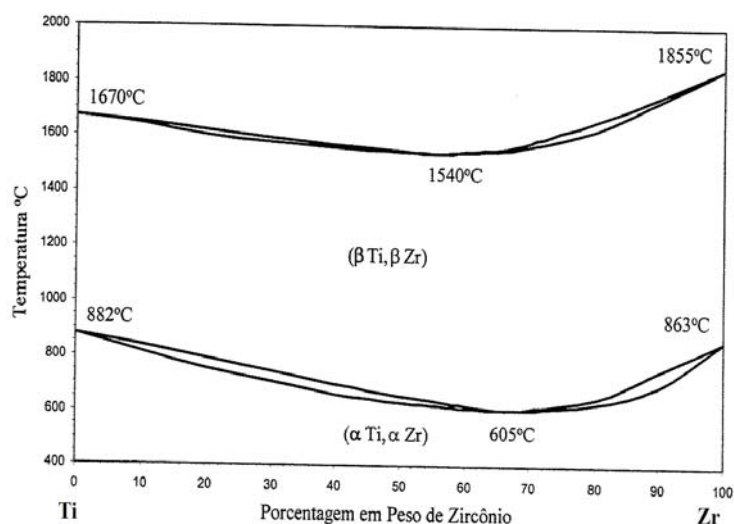


Figura 2 – Diagrama de fase titânio e oxigênio [ASM INTERNATIONAL, 1990].

A temperatura de transição de fase depende do conteúdo da liga, a adição de elementos que estabilizam a fase α ou a fase β pode dar origem a uma região relativamente ampla onde ambas as fases coexistem [LONG, 1998], como pode ser observado nos diagramas de fase dos sistemas Ti-Nb e Ti-Zr da figura 3.



(a)



(b)

Figura 3 – Diagramas de fase dos sistemas (a) Ti-Nb e (b) Ti-Zr [ASM INTERNATIONAL, 1990].

Nos anos 50, o governo dos EUA financiou estudos relativos ao titânio e suas ligas, devido às suas propriedades: densidade reduzida, excelente razão resistência mecânica/densidade e bom comportamento a altas temperaturas; portanto as ligas de titânio são um material muito útil no campo da indústria aeroespacial e militar. Nos anos 60, o uso do titânio foi ampliado para a indústria química, por sua excelente resistência à corrosão. Atualmente, o titânio é utilizado principalmente nas indústrias aeroespacial e química e em aplicações médicas. [RIUS, 1999].

O titânio é considerado o metal ideal para aplicações *in vivo* por causa da sua excelente biocompatibilidade. Por esse motivo, titânio e suas ligas têm sido amplamente utilizados por várias décadas como materiais para implantes ortopédicos, implantes dentários e dispositivos médicos. O titânio e suas ligas são interessantes para o uso como materiais de implante devido à resistência à corrosão, suas propriedades mecânicas e compatibilidade bioquímica [LONG, 1998; CAI, 2003].

I.3 – Características das Ligas de Titânio

I.3.1 – Ligas α

As ligas que apresentam estrutura HC à temperatura ambiente são denominadas ligas α . O titânio comercialmente puro se classifica nesse grupo.

Os elementos que estabilizam a fase α são aqueles que aumentam a temperatura a qual a fase α é estável. Os elementos que se comportam dessa maneira são: alumínio, oxigênio, carbono e nitrogênio [RIUS, 1999].

I.3.2 – Ligas near- α

As ligas near- α também contêm elementos estabilizadores da fase α , mas apresentam pequenos teores de elementos estabilizadores da fase β [MELLO, 2004].

I.3.3 – Ligas α - β

Denominam-se α - β as ligas de titânio cuja estrutura cristalina é uma mescla da fase α e fase β .

Geralmente, o titânio comercialmente puro e ligas de fase simples possuem as melhores propriedades de resistência à corrosão. No entanto, as ligas α - β , quando tratadas termicamente, mostram uma excelente combinação de resistência e ductilidade [KHAN, 1996; MORANT, 2003].

A liga Ti-6Al-4V, que foi originalmente desenvolvida para aplicações aeroespaciais, tem sido amplamente usada como biomaterial, embora há uma preocupação por causa da possível dissolução de íons alumínio e vanádio, os quais podem ter efeitos tóxicos [KHAN, 1999; OKAZAKI, 2001; EISENBARTH, 2004]. Em estudos recentes, vanádio foi associado a efeitos citotóxicos e reações adversas nos tecidos, enquanto o alumínio tem sido associado a desordens neurológicas e mal de Alzheimer [OKAZAKI, 1998; GEETHA, 2001].

Por esse motivo, duas ligas de titânio α - β , Ti-5Al-2,5Fe e Ti-6Al-7Nb foram desenvolvidas. Ambas as ligas oferecem uma vantagem na biocompatibilidade em relação a Ti-6Al-4V devido à ausência de vanádio, mas possuem propriedades mecânicas similares e ainda contêm alumínio [AKAHORI, 1998; SONG 1999].

1.3.4 – Ligas near- β

As ligas near- β são ligas com elementos estabilizadores da fase β em quantidade suficiente para que as linhas de transformação martensítica passem abaixo da temperatura ambiente. Estas ligas podem apresentar baixos teores de solutos estabilizadores da fase α , podendo assim ser trabalhadas dentro do campo β a 800°C [MELLO, 2004].

1.3.5 – Ligas β

As ligas que apresentam estrutura CCC à temperatura ambiente são denominadas ligas β .

Os elementos que estabilizam a fase β permitem que a mesma se estabilize a temperaturas menores que a temperatura de transição- β . Entre os elementos β -ligantes destacam-se o vanádio e o tântalo. O efeito dos elementos β -ligantes é estabilizar a fase β da liga à temperatura ambiente.

Vanádio e nióbio são β -amorfo (isto é, têm relações de fase similares) com o titânio CCC. O alumínio tem solubilidade significativa em fases α e β . Zircônio é o único elemento isomorfo às fases α e β do titânio. Também, elementos β -isomorfos são preferidos desde que não formem compostos intermetálicos [ANKEM, 1999].

As ligas β são uma das classes mais versáteis de materiais no que diz respeito a processamento, microestrutura e propriedades mecânicas. Estas ligas incluem as ligas β estáveis, β metaestáveis e α - β ricas em β [WEISS, 1998]. Podem ser uma alternativa atrativa em relação às ligas α - β porque possuem resistência à fadiga superior, geralmente podem ser processadas em níveis de maior resistência e exibem melhores propriedades de entalhe e tenacidade, além de possuir menor módulo de elasticidade [LI, 2004].

Estas ligas possuem elementos de liga tais como molibdênio, zircônio, nióbio, tântalo ou ferro e exibem módulo elástico menor do que a liga Ti-6Al-4V [NIINOMI, 1998; TADDEI, 2004].

Pesquisas recentes em materiais têm se focado nas ligas de titânio do tipo β , devido à possibilidade de controlar variáveis de processamento a fim de produzir resultados selecionados. Propriedades tais como baixo módulo de elasticidade (próximo ao do osso), melhor ductilidade e um aumento da resistência à corrosão são alcançadas quando comparadas às ligas de titânio α - β [ANKEM, 1999; BAPTISTA, 2004].

I.4 – A liga Ti-13Nb-13Zr

Sabe-se que o módulo de elasticidade das ligas de titânio é uma propriedade muito importante para aplicações em implantes. Com o propósito de reduzir o módulo de elasticidade das ligas de titânio foram desenvolvidas as ligas Ti-15Mo-5Zr-3Al, Ti-11,5Mo-6Zr-2Fe e Ti-13Nb-13Zr, tendo os valores do módulo variando entre 74 a 88 GPa. No entanto, estas ligas ainda exibem valores do módulo muito maiores que o do osso, cujo módulo de elasticidade pode ser de 2 a 28 GPa [YANG, 2005].

A liga Ti-13Nb-13Zr foi desenvolvida por J.A. Davidson e P. Kovacs da Smith and Nephew Richards Inc. [DAVIDSON, 1992; HO, 1999] e faz parte de uma nova classe de ligas biocompatíveis para o uso em implantes médicos [KHAN, 1999; SILVA, 2004]. Possui baixo módulo de elasticidade e maior resistência à corrosão e ao desgaste [GEETHA 2001; GEETHA, 2004].

É uma liga near- β e consiste de martensita HC (α') na condição de temperada em água. Com um envelhecimento subsequente, a liga vai consistir de martensita HC (α') e precipitados β CCC submicroscópicos. Os precipitados β dispersos aumentam a resistência e endurecem o material [WANG, 1996].

O tratamento de envelhecimento normalmente resulta na conversão da martensita para uma mistura $\alpha+\beta$ para ligas β -Ti. A presença da martensita na liga envelhecida indica que a liga é mais uma liga α - β ao invés de uma liga near- β . Na condição envelhecida, esta liga tem maior resistência à tração, menor módulo de elasticidade (em torno de 65 GPa) e maior tenacidade do que a liga Ti-6Al-4V recozida [WANG, 1996].

O conhecimento das propriedades de fadiga de biomateriais é essencial para uma alta confiança em implantes ortopédicos. Testes de carga controlada mostraram que a liga Ti-13Nb-13Zr possui uma resistência de fadiga relativamente alta na gama $10^4 - 10^6$ ciclos, quando comparada com a liga Ti-6Al-4V recozida e o titânio comercialmente puro [BAPTISTA, 2004].

A seleção natural de ligas de titânio para implantes é determinada por uma combinação de características de resistência à corrosão, biocompatibilidade e baixo módulo de elasticidade. A liga Ti-13Nb-13Zr possui todas essas características, porém a introdução de oxigênio e seus efeitos não haviam sido estudados ainda, principalmente o efeito da introdução de oxigênio no módulo de elasticidade.

A presença de elementos intersticiais (oxigênio, nitrogênio, carbono e hidrogênio) altera de maneira significativa as propriedades mecânicas da liga, principalmente suas propriedades elásticas, causando endurecimento ou fragilização da liga. As medidas de espectroscopia mecânica constituem uma ferramenta poderosa para o estudo da interação destes elementos substitucionais e intersticiais com a matriz metálica [NOWICK, 1972; FAST, 1976; GUAN, 1999].

II - OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito do oxigênio em solução sólida em algumas propriedades físicas da liga Ti-13Nb-13Zr. Para atingir tal objetivo foram realizadas medidas de espectroscopia mecânica utilizando um Pêndulo de Torção. Para caracterizar as amostras utilizaram-se medidas de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura (MEV), corrosão e biocompatibilidade.

III – FUNDAMENTOS TEÓRICOS

III.1 – Espectroscopia Mecânica

III.1.1 – Significado da Anelasticidade

Um sólido é considerado perfeitamente elástico quando a Lei de Hooke define a relação entre a tensão σ e a deformação ε como [NOWICK, 1972]:

$$\sigma = M \varepsilon \quad (1)$$

onde: σ é a tensão aplicada;

M é o módulo de elasticidade do material;

ε é a deformação correspondente.

Com:

$$M = 1 / J \quad (2)$$

onde: J é a flexibilidade do material.

Existem três condições que definem o comportamento de um sólido perfeitamente elástico:

- i) A resposta em deformação, para cada nível de tensão aplicada ao sólido possui um único valor de equilíbrio e vice-versa.
- ii) O valor de equilíbrio da resposta é obtido instantaneamente (a equação 1 não possui o tempo como variável).
- iii) A resposta é linear.

Um sólido será considerado anelástico se a condição ii) não for satisfeita, ou seja, houver uma diferença de fase ou atraso do efeito (deformação) em relação à causa (tensão). Portanto, para um sólido anelástico, a Lei de Hooke possui o tempo como variável.

Isto significa que em resposta a uma mudança nas forças mecânicas aplicadas, é preciso certo tempo para o sólido anelástico alcançar o equilíbrio. Então, o auto-ajuste do sistema em resposta a uma mudança na variável externa é conhecido como **relaxação**.

Quando a variável externa é mecânica (uma tensão ou uma deformação), o fenômeno é conhecido como **relaxação mecânica**.

III.1.2 – Funções Resposta Dinâmicas

Para informações sobre o comportamento de um material em curtos espaços de tempo, experimentos dinâmicos são mais apropriados. Nestes experimentos, uma tensão (ou deformação) que é periódica, é imposta ao sistema e é determinada a fase em que a deformação atrasa-se. Para melhor descrever o comportamento do sistema a notação complexa é usada e a tensão pode ser escrita como:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(i\omega t) \quad (3)$$

onde: σ_0 é a amplitude de tensão;

$\omega = 2\pi f$ é a frequência angular de vibração, sendo f a frequência de vibração.

Como a deformação é periódica com a mesma frequência da tensão, obtém-se:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \exp[i(\omega t - \phi)] \equiv (\varepsilon_1 - i\varepsilon_2) \exp(i\omega t) \quad (4)$$

onde: ε_0 é a amplitude de deformação;

ϕ é o ângulo pelo qual a deformação atrasa-se em relação à tensão (ângulo de perda);

ε_1 é o componente da deformação em fase com a tensão;

ε_2 é o componente da deformação 90° fora de fase com a tensão.

A relação entre deformação e tensão pode ser expressa como:

$$\varepsilon = J^* (\omega) \sigma \quad (5)$$

$J^*(\omega)$ é chamada de flexibilidade complexa, dada por:

$$J^* (\omega) = J_1 (\omega) - i J_2 (\omega) \quad (6)$$

onde: $J_1 (\omega) \equiv \varepsilon_1 / \sigma_0$ é a parte real de $J^* (\omega)$;

$J_2 (\omega) \equiv \varepsilon_2 / \sigma_0$ é a parte imaginária de $J^* (\omega)$.

A relação do ângulo de fase ϕ com estas quantidades é:

$$\text{tg } \phi = \varepsilon_2 / \varepsilon_1 = J_2 / J_1 \quad (7)$$

Uma vez que $J^* (\omega)$ é recíproco de $M^* (\omega)$, então o módulo de elasticidade complexo M^* pode ser definido como:

$$M^* (\omega) = [J^* (\omega)]^{-1} \quad (8)$$

$$M^* (\omega) = M_1 (\omega) + i M_2 (\omega) \quad (9)$$

Assim:

$$\text{tg } \phi = M_2 / M_1 \quad (10)$$

Enquanto as quantidades complexas $J^* (\omega)$ e $M^* (\omega)$ são recíprocas uma da outra, J_1 não é a recíproca de M_1 , nem J_2 é a recíproca de M_2 .

Mas, admitindo-se $\phi^2 \ll 1$ e expandindo-se $\text{tg } \phi$ em série de Taylor, obtém-se:

$$\text{tg } \phi \approx \phi \quad (11)$$

Dentro desta aproximação:

$$M_1 \approx |M| \text{ e } J_1 \approx |J| \quad (12)$$

Então:

$$M_1 \approx J_1^{-1} \quad (13)$$

Assim, as quantidades M_1 e J_1 são recíprocas para termos de ordem ϕ^2 .

Em frequências suficientemente baixas, a deformação será proporcional à tensão. Assim:

$$J^*(0) = 1 / M^*(0) = J_R \quad (14)$$

Inversamente, em frequências muito altas:

$$J^*(\infty) = 1 / M^*(\infty) = J_U \quad (15)$$

Do significado das quantidades J_1 e J_2 como “flexibilidade armazenada” e “perda na flexibilidade”, respectivamente, e calculando-se a energia armazenada e a energia dissipada em um ciclo de vibração, obtém-se a energia por unidade de volume em qualquer fase no ciclo como $\int \sigma \text{d}\varepsilon$, tomadas entre o início do ciclo e o ponto de interesse. Assim, a energia ΔW dissipada em um ciclo completo, por unidade de volume, é:

$$\Delta W = \oint \sigma \text{d}\varepsilon = \pi J_2 \sigma_0^2 \quad (16)$$

Por outro lado, a energia máxima armazenada W , por unidade de volume, é:

$$W = \int_{\omega t=0}^{\pi/2} \sigma \, d\varepsilon = \frac{1}{2} J_1 \sigma_0^2 \quad (17)$$

A razão entre a energia dissipada e a energia máxima armazenada está relacionada ao ângulo de perda ϕ por:

$$\Delta W/W = 2\pi (J_2 - J_1) = 2\pi \operatorname{tg} \phi \quad (18)$$

Devido ao fato que ϕ (ou $\operatorname{tg} \phi$) é a medida da dissipação de energia por ciclo devido ao comportamento anelástico, a quantidade ϕ é geralmente conhecida como **atrito interno** do material.

O princípio da medida de atrito interno é muito simples: a amostra é posta para vibrar em seu modo fundamental (vibrações livres ou forçadas), o que causa a dissipação de energia sob a forma de calor, devido à existência de atrito interno. Essa dissipação de energia pode ser medida direta ou indiretamente. No caso do pêndulo de torção, esta dissipação de energia é medida através do decremento logarítmico que, a menos de uma constante, é o próprio atrito interno da amostra, Q^{-1} .

III.1.3 – Sistemas Ressonantes

Em geral, um sistema ressonante deve possuir dois elementos: o elemento elástico (que, de fato, deve ser anelástico), e a inércia. A situação é consideravelmente simplificada quando este sistema, por exemplo, é um fio esticado com um peso colocado em uma extremidade, possuindo vibrações torsionais. Este é o caso do pêndulo de torção, no qual a deformação em qualquer ponto pode ser expressa em termos de um único parâmetro, o deslocamento angular, Θ , do componente inercial. A grandeza física responsável por este deslocamento é o torque, Γ , que atua na amostra.

No caso de um sólido elástico ideal, $\Gamma = G \Theta$, onde G é o módulo torsional da amostra. Para um sólido anelástico $\sigma = M^* \varepsilon$, com $\sigma \equiv \Gamma$, $M^* \equiv G^*$ e $\varepsilon \equiv \Theta$. Assim:

$$\Gamma = G^* \Theta = G_0 (1 + i \operatorname{tg} \phi) \Theta \quad (19)$$

III.1.4 – Vibrações Livres

O método mais utilizado para se obter a resposta anelástica dinâmica envolve a medida do decaimento ou amortecimento das vibrações livres do sistema, o qual, após um torque inicial, é isolado de forças externas. A equação de movimento do sistema para este caso é:

$$I \ddot{\Theta} + G_0 (1 + i \operatorname{tg} \phi) \Theta = 0 \quad (20)$$

A figura 4 representa o comportamento vibracional de uma amostra durante seu decaimento livre.

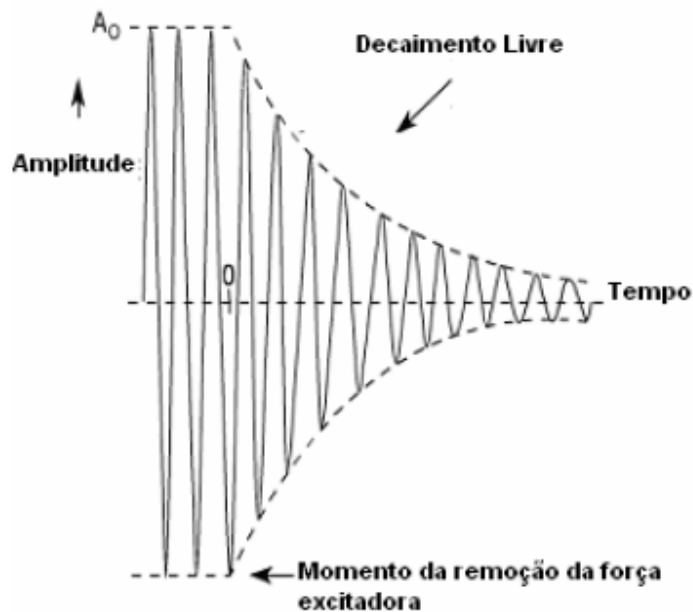


Figura 4 – Decaimento livre das vibrações naturais [NOWICK, 1972].

A solução a qual descreve vibrações livres, na presença de atrito interno é da forma:

$$\Theta = \Theta_0 \exp (i \omega^* t) \quad (21)$$

Com:

$$\omega^* = \omega_0 (1 + i \delta / 2\pi) \quad (22)$$

onde: $\omega_0 = 2\pi f_0$ é a frequência;

δ é uma constante.

Quando esta solução é substituída na equação (20) e as partes real e imaginária são igualadas separadamente, obtém-se:

$$\omega_0^2 \approx G_0 / I \quad (23)$$

Enquanto:

$$\delta \approx \pi \phi \quad (24)$$

Considerando duas oscilações separadas por N períodos:

$$x_1 = x_0 \exp (-\delta f_0 t_1) \exp (i \omega_0 t_1) = A_1 (t_1) \exp (i \omega_0 t_1) \quad (25)$$

$$x_2 = x_0 \exp (-\delta f_0 t_2) \exp (i \omega_0 t_2) = A_2 (t_2) \exp (i \omega_0 t_2) \quad (26)$$

Combinando as equações acima, obtém-se:

$$\exp [-\delta f_0 (t_2 - t_1)] = A_2 / A_1 \quad (27)$$

Então:

$$\delta = \frac{1}{N} \ln \left(\frac{A_1}{A_2} \right) \quad (28)$$

A quantidade adimensional δ representa o logaritmo natural da razão das amplitudes A_n em duas vibrações sucessivas, e é chamada de **decremento logarítmico**. Então, o atrito interno é dado por:

$$Q^{-1} = \operatorname{tg} \phi \approx \phi \approx (\delta / \pi) = \frac{1}{N\pi} \ln \left(\frac{A_1}{A_2} \right) \quad (29)$$

III.1.5 – Modelos Mecânicos

Pode-se descrever o comportamento anelástico em termos de um grupo de parâmetros considerados como atributos intrínsecos do material. O ponto inicial para esta aproximação é relacionar tensão-deformação na forma de uma equação diferencial linear envolvendo tensão, deformação e suas derivadas no tempo [NOWICK, 1972].

O modelo mecânico mais apropriado para descrever o comportamento de um sólido anelástico onde está presente somente um processo de relaxação é conhecido como Modelo dos Três Parâmetros. Este modelo consiste em uma Unidade de Voigt, que é composta de uma mola associada em paralelo com um amortecedor, associada em série com outra mola, conforme mostra a figura 5.

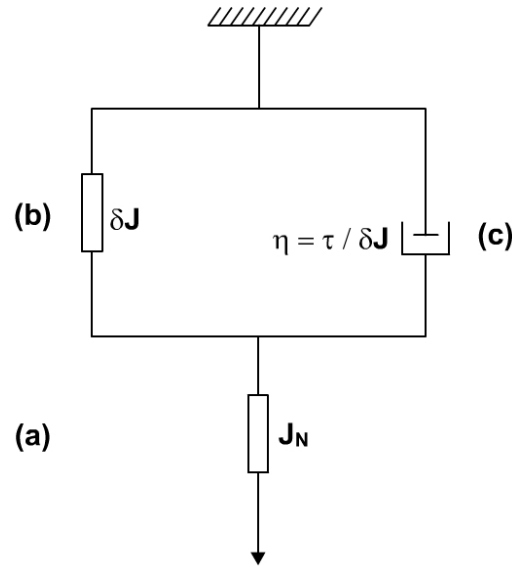


Figura 5 – Modelo dos três parâmetros contendo uma unidade de Voigt [NOWICK, 1972].

Quando é aplicada uma tensão uniforme σ_0 em $t = 0$, a mola (a) deforma instantaneamente, enquanto a Unidade de Voigt vai levar certo tempo para se deformar completamente, com a flexibilidade passando de um valor não relaxado J_U até um valor relaxado J_R .

Então, a flexibilidade do elemento (a) é δJ .

Quando se elimina a tensão σ_0 , a mola (a) volta imediatamente à posição inicial e a Unidade de Voigt leva certo tempo para alcançar sua posição inicial, devido ao amortecedor.

Se o amortecedor for constituído por um líquido viscoso linear, as relações entre tensão e deformação são:

Em:

$$(a) \varepsilon_a = \delta J \sigma_a \quad (30)$$

$$(b) \varepsilon_b = J_U \sigma_b \quad (31)$$

$$(c) \dot{\varepsilon}_c = \delta J \sigma_c / \tau \quad (32)$$

Sabe-se, do conceito de linearidade, que:

$$\varepsilon = \varepsilon_a + \varepsilon_b \quad (33)$$

$$\varepsilon_a = \varepsilon_c \quad (34)$$

$$\sigma = \sigma_b = \sigma_a + \sigma_c \quad (35)$$

Combinando as equações acima, eliminando ε_a , ε_b e ε_c , σ_a , σ_b e σ_c , obtém-se:

$$J_R \sigma + \tau J_U \dot{\sigma} = \varepsilon + \tau \dot{\varepsilon} \quad (36)$$

A equação (36) é a equação diferencial da tensão-deformação para o Modelo dos Três Parâmetros.

III.1.6 – Propriedades Dinâmicas do Sólido Anelástico

Para resolver a equação (36), usam-se as seguintes condições [NOWICK, 1972]:

$$\sigma = \sigma_0, \quad \dot{\sigma} = 0; \quad t \geq 0 \quad (37)$$

$$\varepsilon = J_U \sigma \quad t = 0$$

Assim:

$$J(t) = J_U + \delta J (1 - \exp(-t / \tau)) \quad (38)$$

Quando uma tensão dinâmica é aplicada como mostrado nas equações (3) e (4) e substituída na equação diferencial (36), obtém-se:

$$J_1 = J_U + \frac{\delta J}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (39)$$

$$J_2 = \delta J \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (40)$$

Lembrando que: $J_1 = \varepsilon_1 / \sigma_0$;

$J_2 = \varepsilon_2 / \sigma_0$;

$J^* (\omega) = J_1 - i J_2$.

As equações (39) e (40) são chamadas **equações de Debye** e a representação é mostrada na figura 6.

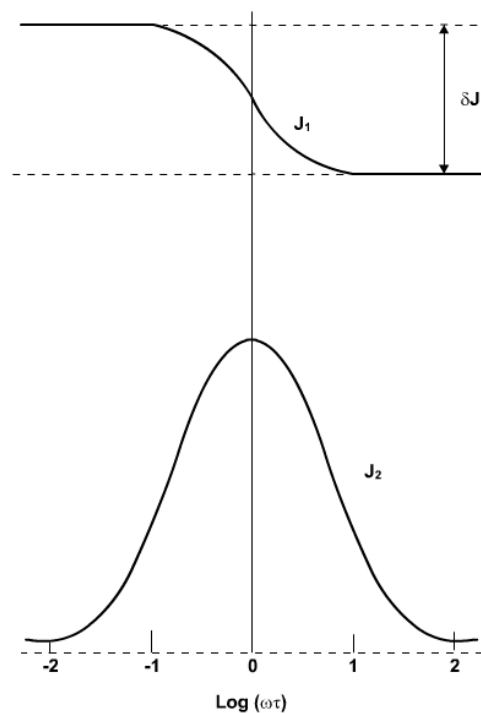


Figura 6 – Comparação de $J_1 (\omega)$ e $J_2 (\omega)$ como função de $\text{log} (\omega\tau)$ para um único processo de relaxação [NOWICK, 1972].

A quantidade J_1 vai de J_U a altas freqüências ($\omega\tau_\sigma \gg 1$) para J_R a baixas freqüências ($\omega\tau_\sigma \ll 1$). A quantidade J_2 mostra uma função de pico: pequenos valores em altas e baixas freqüências e vai a um máximo em $\omega\tau_\sigma = 1$.

Qualquer função de frequência que varie como $\omega\tau / (1 + \omega^2\tau^2)$ pode ser chamada **pico de Debye**.

III.1.7 – Propriedades Dinâmicas de um Sólido Anelástico como Função da Temperatura

Em muitos casos, a taxa de relaxação τ^{-1} é expressa por uma equação do tipo [NOWICK, 1972]:

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \exp(-E / kT) \quad (41)$$

onde: τ é o tempo de relaxação;

τ_0^{-1} é a probabilidade de o defeito saltar entre sítios equivalentes;

E é a energia de ativação do processo de relaxação;

k é a constante de Boltzmann;

T é a temperatura absoluta.

Assim, torna-se possível tratar as funções resposta como funções da temperatura, substituindo-se a equação (41) nas equações (39) e (40) considerando ω como uma constante. Aplicando o logaritmo na equação (41), permite-se determinar E :

$$\ln(\omega\tau) = \ln(\omega\tau_0) + E / kT \quad (42)$$

Desta forma, há uma relação linear entre $\ln(\omega\tau)$ e o recíproco da temperatura absoluta. O atrito interno está relacionado com as partes real e imaginária da flexibilidade por:

$$Q^{-1} = \text{tg } \phi = J_2 / J_1 \quad (43)$$

Então:

$$Q^{-1} = \left(\frac{\Delta}{(1+\Delta)^{1/2}} \right) \left(\frac{\omega\tau_r}{1+(\omega\tau_r)^2} \right) \quad (44)$$

onde:

$$\Delta = \delta J / J_U \quad (45)$$

$$\tau_r = \tau (1 + \Delta)^{-1/2} \quad (46)$$

A quantidade adimensional Δ é chamada de **intensidade de relaxação**.

Para pequenos valores da intensidade de relaxação, τ_r e τ são praticamente indistinguíveis e o atrito interno pode ser escrito como:

$$Q^{-1} = \Delta \left(\frac{\omega\tau}{1+(\omega\tau)^2} \right) \quad \Delta \ll 1 \quad (47)$$

Utilizando a representação de Arrhenius para o tempo de relaxação, o atrito interno pode ser escrito como:

$$Q^{-1} = \frac{Q_m^{-1} T_m}{T} \operatorname{sech} \left[\frac{E}{k} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (48)$$

onde:

$$\Delta = (2 Q_m^{-1} T_m) / T \quad \Delta \ll 1 \quad (49)$$

III.1.8 – Método das Velocidades

Um oscilador harmônico simples com amortecimento é descrito por [MORTON, 1963]:

$$\frac{d^2x}{dt^2} + 2k \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x = 0 \quad (50)$$

onde: k representa o amortecimento;

$\omega_0 = 2\pi f$, sendo f a freqüência natural de oscilação sem amortecimento.

Quando $x = 0$ a $t = 0$, a solução de (50) é dada por:

$$x = A e^{-kt} \text{sen } \omega t \quad (51)$$

onde:

$$\omega = \omega_0 (1 - k^2 / \omega_0^2)^{1/2} \quad (52)$$

O decremento logarítmico é dado por:

$$\delta = k\tau = \pi Q^{-1} \quad (53)$$

Sendo τ o período.

O atrito interno (Q^{-1}) é normalmente determinado tomando o número de oscilações N para a amplitude decair de x_1 a x_2 . Então:

$$\delta = \frac{1}{N} \ln \left(\frac{x_1}{x_2} \right) \quad (54)$$

O decremento logarítmico δ pode também ser obtido da medida da velocidade a um deslocamento zero ao invés do deslocamento a velocidade zero.

Em $x = 0$, $v = \dot{x} = \omega A e^{-kt}$. Medindo v_0 a $t = 0$, e v_n a $t = n\tau$, obtém-se:

$$\delta = \frac{1}{n} \ln \left(\frac{v_0}{v_n} \right) \quad (55)$$

Se os tempos para atravessar a distância 0 a s_1 são t_0 e t_n , então, utilizando a média das velocidades sobre esta distância, a equação (55) torna-se:

$$\delta = \frac{1}{n} \ln \left(\frac{t_n}{t_0} \right) \quad (56)$$

Uma boa aproximação quando se tem δ pequeno é:

$$\delta = \frac{1}{n} \frac{t_n - t_0}{\frac{1}{2}(t_n + t_0)} \equiv \frac{1}{n} \frac{\Delta t}{\bar{t}} \quad (57)$$

Uma condição que é sempre utilizada para verificar a possibilidade de utilização do método é que os valores de t_n / t_0 estejam acima de 1,5.

A condição sobre a qual a média da velocidade entre $x = 0$ e $x = s_1$ deve ser usada ao invés da velocidade instantânea a $x = 0$ é obtida retornando a equação (51), que negligenciando o fator $1 / (1 + \Delta t / n\tau)$, leva a:

$$\delta = \frac{1}{n} \ln \left(\frac{\text{sen } \omega t_n}{\text{sen } \omega t_0} \right) \quad (58)$$

Expandindo, em termos de Δt e \bar{t} ,

$$\delta = \frac{1}{n} \frac{\Delta t}{\bar{t}} \left(1 - \frac{\omega^2}{3} \bar{t}^2 + \dots \right) \quad (59)$$

Usando as condições acima, raramente se obtém mais do que 3% de erro.

III.2 – Módulo de Elasticidade Dinâmico

Existem diversas técnicas para se obter o módulo de elasticidade de materiais e dentre elas, a mais usada é a do pulso-eco ultra-sônico. Nesta técnica, a atenuação de ondas ultra-sônicas é medida na amostra e o módulo de elasticidade é obtido através da velocidade do som no material, por meio da superposição de dois pulsos sonoros [NOWICK, 1972]. Porém, uma desvantagem desta técnica é que com ela se obtém apenas o módulo de elasticidade a uma única temperatura.

A técnica do pêndulo de torção, além de permitir a obtenção do módulo de elasticidade, pode-se obter o módulo de elasticidade dinâmico [NOWICK, 1972; ISO 6721-2, 1994].

Assim, pode-se medir o amortecimento das vibrações livres do sistema, relacionado à dissipação da energia elástica e medir a frequência de oscilação do sistema, f , relacionada com o módulo de elasticidade, M , por [ISO 6721-2, 1994; PINTÃO, 2006]:

$$M = \frac{32}{3} \pi^2 \Lambda f^2 \quad (60)$$

Para uma amostra de seção circular:

$$\Lambda = \frac{32L}{\pi d^4} \quad (61)$$

onde L é o comprimento e d o diâmetro da amostra.

O momento de inércia (I) do sistema foi obtido experimentalmente, através de um método proposto por Pintão e colaboradores [PINTÃO, 2001].

III.3 – Biocompatibilidade

Existem atualmente diversas definições aceitas para o termo **biomaterial**. Williams, relatando o resultado de uma conferência de consenso, definiu biomateriais como “*materiais usados em dispositivos médicos, com a finalidade de interagir com sistemas biológicos*” [WILLIAMS, 1987]. Black incluiu o uso de tecidos vivos na sua definição de biomateriais como “*materiais de origem natural ou sintética que são usados para realizar, suplementar ou substituir funções de tecidos vivos*” [BLACK, 1992].

Para determinar se um material pode ser utilizado como biomaterial é necessário fazer uma avaliação quanto à sua biocompatibilidade. Segundo a *American Dental Association (ADA)/ American National Standard Institute (ANSI)* existem níveis para a avaliação da biocompatibilidade. No primeiro nível são realizados os testes *in vitro*, que são os ensaios de citotoxicidade. No segundo nível o material é testado *in vivo*, em animais de pequeno porte para avaliar o potencial imunogênico, como por exemplo, testes de irritação dérmica, implantação subcutânea e intra-óssea. O terceiro nível é a aplicação 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 Conselho Nacional de Saúde [TAKAMORI, 2004].

O objetivo dos testes de biocompatibilidade *in vitro* é simular reações biológicas aos materiais quando são colocados em tecidos do corpo humano. Estes métodos oferecem redução de custos no desenvolvimento de novos materiais, reduzindo a probabilidade de resultados inesperados quando da realização de testes em animais ou clínicos. Sem testes *in vitro* prévios, usar animais para testar materiais pode se tornar muito dispendioso e demorado [HANKS, 1996].

Para se avaliar a biocompatibilidade determina-se primeiramente a citotoxicidade *in vitro*. Os testes *in vitro* representam a fase inicial do processo de avaliação do material para implantes. Os estudos *in vitro* são mais facilmente controlados e apresentam melhor reprodutibilidade, em comparação com os testes *in*

vivo, podendo ser considerados como uma pré-seleção dos materiais [SCHMALZ, 1994, MALMONGE, 1997].

Devido à grande complexidade e diversidade de métodos de investigação sobre a avaliação da biocompatibilidade de um material, a *International Organization for Standardization* (ISO) criou normas para padronização de procedimentos para determinação da biocompatibilidade, em um documento conhecido como ISO 10993 – *Biological Evaluation of Medical Devices*. A ISO 10993-5 estabelece um guia para avaliação da citotoxicidade *in vitro* [ISO 10993-5, 1999].

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 [HANKS, 1996]. Os ensaios de citotoxicidade fornecem informações a respeito da segurança do material estudado, além de indicar se um material deve ser descartado ou objeto de posteriores estudos *in vivo* [TAKAMORI, 2004].

A ISO 10993-5 recomenda a utilização de células de linhagens permanentes para a realização de ensaios de citotoxicidade, visando-se padronizar os ensaios permitindo a sua reprodutibilidade. Esta norma recomenda algumas linhagens celulares permanentes da *American Type Culture Collection* (ATCC): L-929, Balb/c 3T3, MRC-5, WI-38, Vero, BHK-21 e V-79.

A avaliação da citotoxicidade pode ser realizada por meio de ensaios qualitativos, que consistem na avaliação da morfologia por meio de descrição ou atribuição de escores, ou quantitativos, pela determinação do número e atividade celulares após a exposição ao agente teste.

Existem diferentes protocolos estabelecidos para os testes de citotoxicidade, nos quais há a previsão e a especificação de materiais a serem utilizados como controles positivo e negativo. Os testes 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. Ambos os testes são utilizados para verificar se o material exibe substâncias capazes de levar à morte ou inibir o crescimento celular.

Do ponto de vista biológico, para que o material seja biocompatível, deve possuir baixa ou nenhuma toxicidade.

Uma das técnicas mais utilizadas em estudos citotóxicos é a redução do MTT (3-[4,5-dimetiltiazol-2il]-2,5-difeniltetrazólio). Trata-se de um teste colorimétrico, onde se verifica a atividade de uma enzima mitocondrial (succinato desidrogenase) que tem a capacidade de converter MTT de cor amarelada em cristais de azul de formazana. Somente células vivas possuem esta capacidade, sendo a intensidade da cor proporcional ao número de células presentes [MOSMANN, 1983].

III.4 – Corrosão

Pode-se definir corrosão como a deteriorização de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos.

Sendo a corrosão, em geral, um processo espontâneo, há uma transformação constante nos materiais metálicos de modo que a durabilidade e o desempenho dos mesmos sejam prejudicados [GENTIL, 1996].

Os processo de corrosão são considerados reações químicas heterogêneas ou reações eletroquímicas que ocorrem geralmente na superfície de separação entre o metal e o meio corrosivo.

Considerando como oxidação-redução todas as reações químicas que consistem em ceder ou receber elétrons, pode-se considerar os processos de corrosão como reações de oxidação dos metais, ou seja, o metal age como redutor, cedendo elétrons que são recebidos pelo oxidante, existente no meio corrosivo. Logo, a corrosão é um modo de destruição do metal, progredindo através de sua superfície [GENTIL, 1996].

A corrosão pode ocorrer em diversas formas, portanto o conhecimento das mesmas é muito importante no estudo dos processos corrosivos.

Existem diversos meios de corrosão, sendo importante o conhecimento da natureza do meio corrosivo que se encontra na imediata proximidade da superfície metálica.

Os materiais metálicos em contato com água tendem a sofrer corrosão, dependendo de substâncias presentes, como por exemplo cloreto de sódio [GENTIL, 2006].

Os ensaios de corrosão podem ser realizados de diferentes formas, envolvendo variados intervalos de tempo, com grande confiabilidade nos resultados obtidos. No entanto, a escolha do tipo de ensaio depende do objeto de aplicação, tipo do material aplicado, tipo do meio ou atmosfera de ensaio e os parâmetros desejados. Esses testes simulam condições artificiais em laboratórios com aproximações da composição química do meio de ataque, onde efetivamente o material será aplicado [OSÓRIO, 2004].

Na atualidade, existe uma grande diversidade de materiais metálicos, tais como aços inoxidáveis, ligas de cobalto-cromo e ligas de titânio que são considerados materiais que resistem a meios agressivos em aplicações requeridas na engenharia. Por exemplo, estes materiais são usados na indústria aeroespacial e, com um impacto humano mais direto, como biomateriais [ALVARADO, 2005].

Um biomaterial deve ser aceito pelo organismo no qual é implantado sem desenvolvimento de uma resposta negativa devido a sua presença, não deve ser tóxico ou carcinogênico, mas quimicamente estável (ou seja, resistente à corrosão) [ALVARADO, 2005].

Titânio e suas ligas possuem propriedades mecânicas excelentes combinadas com um comportamento de corrosão satisfatório, fazendo com que estes materiais sejam extensamente usados para aplicações biomédicas. No entanto, embora biomateriais metálicos convencionais exibam boa resistência à corrosão, há a

degradação material do metal, sendo a principal inconveniência sua degradação na interação com fluidos do corpo [LÓPEZ, 2002; LÓPEZ, 2003].

O corpo humano contém soluções salinas, sendo considerado um meio corrosivo para vários materiais metálicos [OLIVEIRA, 2006].

A resistência à corrosão de ligas biocompatíveis usadas em implantes ortopédicos é de grande importância, não somente porque determina o tempo de vida do dispositivo, mas também por causa da nocividade dos processos de corrosão que ocorrem no organismo vivo [HUKOVIC, 2003].

O problema de corrosão está associado ao problema da liberação de íons de espécies metálicas que podem ser prejudiciais para o organismo [LÓPEZ, 2003]. Foi estabelecido que os produtos de corrosão podem afetar o metabolismo da célula, ou seja, a corrente de corrosão pode afetar comportamento da célula [HUKOVIC, 2003].

Elementos como titânio, nióbio e zircônio têm suas superfícies cobertas por um fino filme de óxido, formado espontaneamente em contato com o ar ou em soluções eletrolíticas de circuito aberto. Para ligas de titânio, o alto teor de titânio promove uma reação fácil com o oxigênio da atmosfera devido à sua forte afinidade pelo oxigênio. Assim, estes materiais mostram uma tendência para formar uma camada de óxido protetora (TiO_2) estável e aderida em sua superfície. O efeito protetor da camada passiva não só reduz as taxas de corrosão do material, mas também a liberação de íons [LÓPEZ, 2002; LÓPEZ, 2003].

Este filme constitui uma barreira entre o metal e o meio. Quando formado em contato com o ar à temperatura ambiente, os valores das espessuras destes filmes óxidos estão na faixa de 2-5 nm, mas podem ser aumentadas por oxidação anódica [OLIVEIRA, 2006].

Com o desenvolvimento de novos métodos de produção de componentes resistentes à corrosão há a necessidade de testes que avaliem o desempenho dos materiais em um intervalo curto de tempo. Entre as técnicas eletroquímicas mais conhecidas e utilizadas está a curva de polarização de Tafel.

A polarização por ativação (η_{ativ}) é decorrente de uma barreira energética existente para que a transferência eletrônica possa ocorrer (energia de ativação). A relação entre corrente e sobretensão de ativação foi deduzida por Butler-Volmer para casos de equilíbrio eletroquímico. Nos casos de corrosão, utiliza-se uma analogia às equações de Butler-Volmer, verificada empiricamente por Tafel:

$$\eta = a + b \log i \quad (\text{Lei de Tafel}) \quad (62)$$

A representação gráfica da lei de Tafel pode ser feita em um diagrama E_{cor} versus $\log i$, apresentado na figura 7 [GENTIL, 1996].

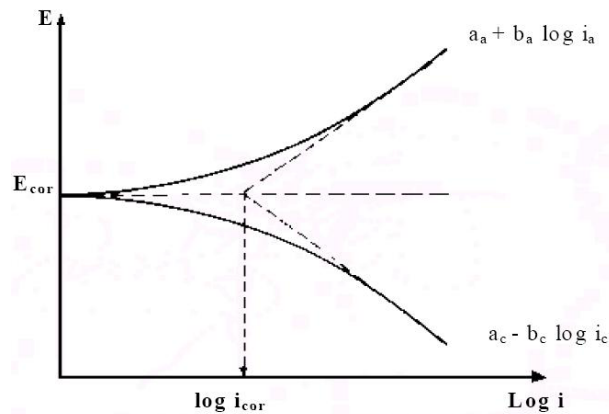


Figura 7 – Representação gráfica da lei de Tafel [GENTIL, 1996].

A partir do potencial de corrosão inicia-se a polarização catódica ou anódica, medindo-se para cada sobrepotencial a corrente característica. À medida que a polarização avança, os fenômenos catódico e anódico tornam-se independentes e aproximam-se das retas de Tafel previstas pela equação. Com a extrapolação dessas retas ao potencial de corrosão obtém-se a corrente de corrosão [GENTIL, 1996].

IV – MATERIAIS E MÉTODOS

IV.1 – Amostras

A liga de titânio, nióbio e zircônio (Ti-13Nb-13Zr) foi fornecida pela Prof. Dra. Sandra Giacomini Schneider da Escola de Engenharia de Lorena (EEL - USP). A liga foi produzida a partir de materiais comercialmente puros (titânio, nióbio e zircônio) por fusão a arco em atmosfera de argônio em um cadinho de cobre refrigerado a água. A análise química dos materiais de partida foi fornecida pelo fabricante e é apresentada na tabela 4.

Tabela 4 – Análise química dos materiais de partida, Ti, Nb e Zr [SILVA, 2005].

Elementos	Ti - Grau 2	Nb	Zr
O	0,250 %	< 50 ppm	0,16 %
C	0,010 %	-	0,65 %
N	0,030 %	< 30 ppm	0,052 %
Fe + Cr máx	0,030 %	- ppm	0,2 %
H	0,015 %	- ppm	0,005 %
Al	-	< 10 ppm	-
Ta	-	< 2000 ppm	-

Os lingotes obtidos, com diâmetro inicial de 18 mm, foram submetidos a seqüências de tratamentos térmicos a 1000°C/60 min e têmpera em água, trabalho a frio por forjamento rotativo (*swaging*) produzindo uma barra final de 6 mm de diâmetro (89% de deformação plástica), e então um novo tratamento térmico (900°C/30 min e têmpera em água) [SILVA, 2004].

As amostras de Ti-13Nb-13Zr #1 (TNZ #1) e #2 (TNZ #2) foram novamente trabalhadas a frio por forjamento a frio (*swaging*) produzindo uma barra final com 3 mm de diâmetro. A amostra TNZ # 2 sofreu novamente outro tratamento térmico (900°C/30 min) para diminuir as tensões internas originadas no trabalho a frio.

A amostra TNZ # 1 então foi denominada como recebida, a amostra TNZ # 2 tratada termicamente. O tratamento térmico foi realizado numa barra de aproximadamente 500 mm e após o tratamento, foram retiradas seis amostras desta barra.

A figura 8 apresenta um diagrama esquemático do processo de preparação das amostras da liga Ti-13Nb-13Zr.

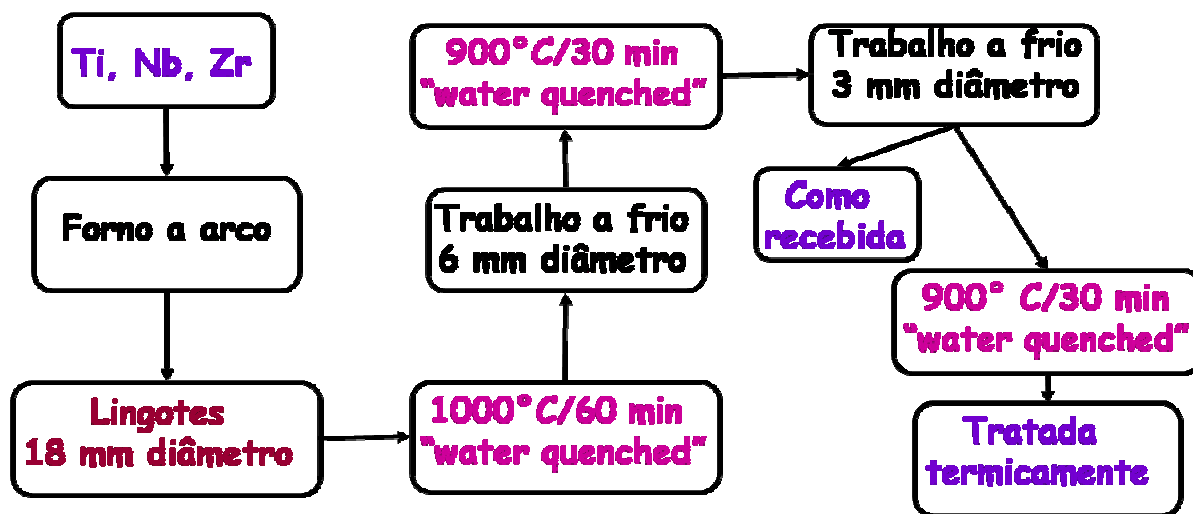


Figura 8 – Diagrama esquemático da preparação das amostras da liga Ti-13Nb-13Zr.

Foram então realizadas diversas dopagens de oxigênio intersticial nas amostras tratadas termicamente, como é observado na tabela 5:

Tabela 5 – Dopagens realizadas e as respectivas pressões de oxigênio.

Dopagem	Pressão de oxigênio (Torr)
Primeira	1×10^{-5}
Segunda	5×10^{-5}
Terceira	1×10^{-4}
Quarta	1×10^{-3}
Quinta	1×10^{-2}

IV. 2 – Caracterização Experimental

Para caracterizar as amostras foram efetuadas análises químicas, medidas de densidade, difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura.

Uma vez que a liga Ti-13Nb-13Zr é utilizada como biomaterial, foram realizados ensaios de biocompatibilidade para verificar a citotoxicidade das amostras e corrosão eletroquímica para verificar a liberação de produtos de corrosão e de íons metálicos em meio aquoso.

IV.2.1 – Análise Química

Para determinar os elementos de impurezas presentes nas amostras, foi efetuada uma dissolução das amostras em meio ácido e posterior determinação dos elementos no espectrômetro de emissão ótica com plasma induzido, modelo Vista da Varian.

As análises de gases das amostras nas condições como recebida, tratada termicamente, após primeira e segunda dopagens foram realizadas no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). O teor de oxigênio foi determinado por absorção de radiação infravermelha, enquanto o teor de nitrogênio foi determinado por diferença de termocondutividade, ambos usando o equipamento TC-436 DR da Leco. O teor de hidrogênio foi determinado por diferença de termocondutividade usando o equipamento RH-402 da Leco.

No Centro de Tecnologia de Processos e Produtos (CTPP) do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT- USP/SP) foram realizadas as análises químicas das amostras nas condições após terceira, quarta e quinta dopagens. O método utilizado foi fusão sob gás inerte, detecção por infravermelho para oxigênio e condutividade térmica para nitrogênio. O equipamento utilizado foi o EMGA-520 da Horiba.

IV.2.2 – Medidas de Densidade

Pode-se determinar a densidade de qualquer objeto, usando-se a sua massa medida no ar e quando imerso em um líquido, sabendo-se a densidade do líquido utilizado [NUSSENSVEIG, 1990]:

$$\rho_m = \frac{m_{ar}}{(m_{ar} - m_l)} \rho_l \quad (63)$$

Foram realizadas medidas de densidade utilizando um *kit* para medidas de densidade com a balança analítica modelo Explorer da Ohaus Corporation.

IV.2.3 – Difração de Raios X

A lei de Bragg permite relacionar a distância entre um conjunto de planos em um cristal e o ângulo no qual estes planos difratam raios X de um comprimento de onda particular:

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (64)$$

Normalmente é mais conveniente dividir ambos os lados da equação por n e definir d/n como d_{hkl} , isto faz com que a equação de Bragg fique como:

$$\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \quad (65)$$

Então, sabendo λ e medindo θ , pode-se calcular d_{hkl} e descobrir as dimensões da cela unitária [PADILHA, 1997].

No caso da análise de policristais, denominado de método do pó, a radiação incidente pode ser monocromática e o ângulo de incidência varia durante a análise. O método do pó é muito utilizado na caracterização de materiais, mesmo que eles não estejam na forma de pó [CULLITY, 1978].

As medidas de difração de raios X foram efetuadas através do método do pó. O equipamento utilizado foi um difratômetro Rigaku D/Max - 2100/PC (radiação Cu- K_{α} e comprimento de onda $\lambda = 1,544 \text{ \AA}$) controlado por um microcomputador, com os dados coletados automaticamente. O sistema possui um filtro de Ni para radiação K_{β} e um goniômetro horizontal θ - θ , sendo a fonte de radiação K_{α} do cobre gerada com uma corrente de 20 mA e acelerada a um potencial de 40 kV. A varredura foi feita a uma velocidade de 2 graus/min, no intervalo de 3 a 100° no modo contínuo.

As medidas de difração de raios X foram realizadas na Central de Laboratórios da Faculdade de Ciências da UNESP, Campus de Bauru.

IV.2.4 – Microscopia Eletrônica de Varredura

Primeiramente, a superfície da amostra deve ser lixada e polida, até que atinja um acabamento liso e espelhado. Então com um ataque químico apropriado a microestrutura é revelada.

Um microscópio eletrônico de varredura (MEV) funciona com dois feixes de elétrons simultâneos, um colide com a amostra a ser examinada e o outro colide com um tubo de raios catódicos visto pelo operador. O impacto do feixe incidente na amostra produz uma variedade de emissões de fótons e elétrons. O sinal escolhido é coletado, detectado, amplificado e usado para modular o brilho do segundo feixe de elétrons até que um grande sinal coletado produza um ponto brilhante no tubo de raios catódicos quando um pequeno sinal produz um ponto opaco. Os dois feixes fazem a varredura simultaneamente, até que para cada ponto varrido na amostra exista um ponto correspondente no tubo de raios catódicos. Normalmente, os feixes varrem padrões quadrados na amostra e no tubo de raios catódicos. A imagem que aparece na tela representa as características da superfície da amostra [HALL, 1992].

A capacidade em realizar análise química em um microscópio eletrônico de varredura é resultado da existência da relação entre o comprimento de onda λ dos raios X característicos emitidos de um elemento e seu número atômico Z. Os raios X

são detectados e caracterizados por meio de um espectrômetro de energia dispersiva (EDS) ou espectrômetro de difração de cristal (CDS) [HALL, 1992].

Foram utilizadas amostras cortadas em discos de aproximadamente 1 mm de espessura, que foram embutidas em resina, lixadas e polidas. As amostras foram atacadas com o reagente Kroll.

As medidas foram realizadas na UFSCar; no CCDM, utilizando um equipamento Stereoscan 440 da Leica e no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) utilizando um microscópio eletrônico de varredura de alta definição Philips-FEG.

IV.2.5 – Biocompatibilidade

O objetivo dos ensaios de biocompatibilidade *in vitro* é estudar reações entre amostras e culturas de células. Uma vez que a liga Ti-13Nb-13Zr é utilizada em implantes ortopédicos, deve-se analisar as reações biológicas que ocorrem quando as amostras metálicas estão em contato com tecidos humanos.

Os ensaios de biocompatibilidade foram realizados no Laboratório de Biologia Celular do Instituto de Biologia da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) e também no Laboratório de Biologia dos Tecidos Mineralizados do Instituto de Ciências Biomédicas da Universidade de São Paulo (USP), pela bióloga Tatiani Ayako Goto Donato.

Para a realização dos testes de citotoxicidade de acordo com a ISO 10993-5, as amostras da liga TNZ foram cortadas em discos com uma espessura de aproximadamente 1 mm utilizando uma máquina de corte de baixa velocidade com disco diamantado. Os discos obtidos foram lixados e polidos. As amostras foram então pesadas para calcular a quantidade necessária de meio de cultura Ham F10 a ser utilizado no teste de citotoxicidade indireta.

As amostras passaram por processos de limpeza e esterilização em câmara de fluxo laminar por 20 min, com radiação ultravioleta (UV). Após a esterilização as amostras foram colocadas em frascos estéreis que foram vedados para evitar a contaminação.

Foram utilizadas células do tipo Vero p240 que é uma linhagem celular fibroblástica, obtidas a partir de células renais de macaco verde africano (*Cercopithecus aethiops*). Essas células ficam aderidas a uma superfície sólida onde se multiplicam até formarem uma camada contínua. Depois foram adicionadas ao meio Ham F10 enriquecido com 10% de soro fetal bovino (SFB), colocadas em garrafas com 25 cm² de área para se multiplicar.

O meio de cultura Ham F10 + 10% SFB contém todos os nutrientes necessários para manter a sobrevivência e o funcionamento das células. O soro fetal bovino é utilizado para estimular a multiplicação das células.

O meio de cultura apresenta pH próximo do neutro, mas à medida que as células vão se multiplicando e utilizando os nutrientes, o meio fica ácido e impróprio para a viabilidade celular, quando isso acontecia, o meio era então trocado por um novo.

O crescimento celular foi monitorado a cada 24 h, quando o número de células cobria toda a superfície da amostra foi efetuado o repique, isto é, a tripsinização. Após a tripsinização, as células foram suspensas em 10 mL de meio de cultura enriquecido, onde 5 mL ficaram na mesma garrafa e 5 mL foram colocados em uma nova garrafa.

Antes da divisão das células em suspensão em garrafas diferentes, foi retirado 1 mL para fazer a contagem das células em uma câmara de Neubauer. Para facilitar a visualização das células mortas, foi utilizado o corante azul de Trypan.

As células foram contadas nos quadriláteros grandes e em duplicata, isto é, foram contados oito quadriláteros da câmara. Após a contagem foi calculado o número médio de células existentes nos oito quadriláteros. O número médio obtido

foi multiplicado por 2 – fator da diluição usada – e depois por 10.000 – fator de conversão da câmara de Neubauer – para encontrar o número de células existentes em cada mL da suspensão inicial de células. Sabendo-se o número de células existentes em cada mL, diluiu-se o volume reservado da suspensão inicial, chegando-se ao número desejado de células.

No teste de citotoxicidade indireta foram obtidos os extratos das amostras em meio de cultura Ham F10, sendo colocados 10 mL de meio para cada 1 g de material, assim as amostras foram colocadas em um frasco com a quantidade de meio adequada, sendo incubadas por 24 h.

As células foram então inoculadas nos poços da placa de cultura e colocadas em estufa por 48 h, sendo utilizado como controle negativo o extrato de poliestireno e como controle positivo a solução de meio de cultura Ham F10 + 10% de SFB + 10% de fenol.

Após esse período o meio de cultura foi substituído pelos extratos obtidos dos materiais, e incubados por 24 h. Transcorrida essa fase, as amostras foram preparadas para o teste de MTT.

O meio de cultura foi retirado, e foi colocado em cada poço 200 µL de meio Ham F10 com 10 mM de Tampão Hepes, e 50 µL de MTT a 5 g/mL em solução tampão fosfato-salina (PBS).

A placa foi incubada por 2 h. Transcorrido esse período, o meio com MTT foi removido e foi adicionado 200 µL de DMSO (dimetilsulfóxido), mais 25 µL de tampão glicina Sorensen pH 10,5 em cada poço. A placa foi novamente incubada no escuro por mais 4 h. Em seguida, foi feita a leitura da absorbância a 540 e 620 nm.

Os testes foram realizados em triplicata uma única vez. Dessa maneira analisou-se a ação indireta da toxicidade de cada amostra [DONATO, 2005].

Para a análise empregando-se MEV, foi usada como controle uma lamínula de vidro. As células foram inoculadas sobre as ligas e sobre o controle, e em

seguida foram incubadas por 48 h em estufa a 37°C. Transcorrido esse período, as células foram fixadas, desidratadas em uma crescente de álcool. Em seguida foram secas em ponto crítico, e quando este foi atingido foram submetidas à deposição com ouro, para observação no microscópio [DONATO, 2005].

IV.2.6 – Corrosão

Titânio e suas ligas possuem uma resistência à corrosão superior em vários meios, inclusive o do corpo humano. Uma vez que a liga Ti-13Nb-13Zr é utilizada como biomaterial, há a necessidade de um estudo eletroquímico em soluções que simulem fluidos presentes no corpo humano, ou seja, o soro sanguíneo.

Os ensaios de corrosão foram realizados no Laboratório de Eletrocatalise do Departamento de Química da Unesp/Bauru coordenado pelo Prof. Dr. Antonio Carlos Dias Ângelo, com a colaboração do aluno Leandro Moreira de Campos Pinto.

O equipamento utilizado foi um Potenciostato/Galvanostato EGG&PAR modelo 283, controlado pelo software M270, associado a um microcomputador para aquisição e tratamento dos dados.

Antes de montar a célula eletroquímica, as amostras foram lixadas e polidas com alumina de granulometria 1 µm, para obter uma superfície lisa, sem ranhuras ou imperfeições.

Foi utilizada uma solução tampão PBS (*phosphate-buffered saline*) na concentração 136 mM de cloreto de sódio (NaCl); 2,7mM de cloreto de potássio (KCl); 6,5 mM de hidrogeno fosfato de sódio (Na₂HPO₄); 1,5 mM de dihidrogenofosfato de potássio (KH₂PO₄), que possui um pH de 7,2 [QI, 2005].

As medidas eletroquímicas foram realizadas em uma célula eletroquímica de compartimento único. As amostras foram usadas como eletrodo de trabalho (ET) na configuração de menisco, ou seja, a amostra somente tocando a solução. Um fio de

platina foi usado como eletrodo auxiliar ou contra-eletrodo (CE) e um fio de prata como eletrodo de referência (ER).

O potencial do eletrodo de trabalho foi monitorado por 24 horas. Inicialmente durante alguns segundos (até 5 minutos), depois de 10 em 10 minutos (até 1 hora) e depois de 2 em 2 horas (até 6 horas) depois disso, de 8 em 8 horas (até o final).

O procedimento acima foi realizado para analisar o decaimento do potencial do eletrodo com o tempo, até a estabilização deste potencial e a realização de um potencial de equilíbrio que é obrigatório para o estudo da corrosão.

Após a estabilização do potencial, foi realizada uma voltametria linear de -500 mV até 800 mV com velocidade de varredura de 1 mV/s. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente ($\sim 25^{\circ}\text{C}$), em solução aerada.

IV. 3 – Espectroscopia Mecânica

Para se efetuar medidas de espectroscopia mecânica (atrito interno e frequência) podem ser usados diferentes métodos, dependendo do domínio das frequências de vibração. No caso dos metais, o ângulo de defasagem é pequeno, então geralmente é difícil medir diretamente a defasagem entre deformação e tensão. Na região de baixas frequências (~ 1 ciclo/s) e médias frequências ($\sim 10^4$ ciclos/s), normalmente são usados métodos baseados em sistemas ressonantes, vibrando à frequência natural, em vibrações forçadas ou em decaimentos livres [LIMA, 1994].

Dos instrumentos utilizados para a investigação de fenômenos anelásticos, o pêndulo de torção é o que permite mais facilmente estudar relaxações por causa da facilidade de variação da temperatura. A parte mecânica do equipamento é constituída por um pêndulo invertido, isto é, a massa de inércia que determina essencialmente a frequência está situada acima da amostra, suspensa por um fio com momento de torção desprezível.

IV.3.1 – Pêndulo de Torção

As medidas de atrito interno e frequência foram realizadas utilizando um pêndulo de torção invertido do tipo Kê [KÊ, 1947], para medidas na faixa de temperatura compreendida entre 100 e 700 K. A figura 9 mostra um esquema do pêndulo de torção com os seus componentes.

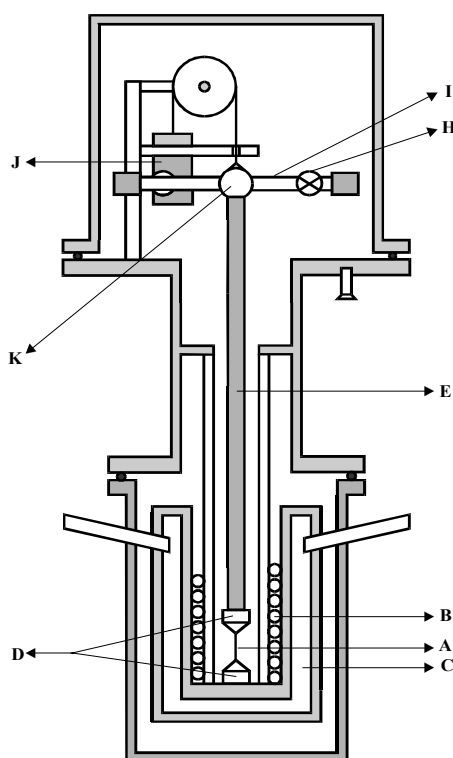


Figura 9 – Esquema do pêndulo de torção.

O pêndulo é constituído pelo suporte com a amostra (A e D), haste de sustentação (E), barra de inércia (I) e contrapeso (J).

A amostra (A) é colocada na parte inferior do pêndulo, fixada pelas extremidades através de mandris, um preso ao corpo do pêndulo e outro preso a uma extremidade da haste (D). Na barra de inércia (E), que é presa à haste de sustentação, existem dois pequenos blocos de ferro, um de cada lado da barra, os quais juntamente com dois eletroímãs (H), acionados por uma fonte de corrente externa, vão dar o deslocamento inicial ao pêndulo.

No espelho (K) centrado na barra de inércia, incide-se o feixe de um laser de He-Ne, o qual é refletido no anteparo que contém os elementos detectores para se efetuar as medidas do tempo de oscilação através de um microcomputador.

A parte superior do pêndulo é coberta por uma campânula de aço inoxidável para permitir que se faça vácuo no sistema, evitando assim a contaminação da amostra pela atmosfera ambiente com o aumento da temperatura. Existe uma janela de vidro nesta campânula para dar passagem ao feixe de laser. Na parte central do pêndulo há uma camisa de aço inoxidável com duas entradas, uma para vácuo e outra para quando se deseja realizar medidas em atmosferas controladas.

Ao redor da amostra existe um elemento aquecedor (B) e em torno deste, um reservatório para nitrogênio líquido (C). Para variar a temperatura da amostra é utilizado um forno de resistência cuja potência é ajustada por meio de um autotransformador regulável.

Para medidas em baixas temperaturas, coloca-se nitrogênio líquido no reservatório e a variação de temperatura é obtida acionando-se o elemento aquecedor. A temperatura da amostra é medida através de um termopar de cobre-constantan com referência no gelo (colocado na sua parte central), juntamente com um multímetro digital HP 3401A.

Os dados são coletados automaticamente, via microcomputador, utilizando-se o método das velocidades, que consiste na medida da velocidade de oscilação do feixe de laser He-Ne refletido pelo espelho colocado na haste, quando passa por dois fototransistores posicionados em um anteparo, separados por uma distância de 0,04 m, um de cada lado da posição de equilíbrio, equidistantes a ela.

Como o movimento do pêndulo é harmônico amortecido, em torno da posição de equilíbrio a velocidade instantânea do feixe é muito próxima da sua velocidade média. Então, conhecendo-se a distância entre os dois fototransistores e medindo-se o tempo que o feixe leva para ir de um fototransistor ao outro, pode-se calcular a velocidade média do feixe e como conseqüência, sua velocidade instantânea máxima. A velocidade instantânea máxima do feixe está relacionada com a

amplitude de oscilação do pêndulo. Assim, a razão entre as amplitudes está na mesma razão direta das velocidades instantâneas máximas.

Uma interface acionada por um microcomputador permite medir rapidamente o tempo que o feixe leva para ir de um fototransistor a outro. Este método é muito rápido e permite coletar dados a cada meio grau de variação de temperatura, independente da magnitude do atrito interno.

Os espectros do atrito interno foram obtidos por intermédio do pêndulo de torção descrito acima, operando com a frequência na faixa de 4,0 a 21,0 Hz, em um intervalo de temperatura de 90 a 700 K, com as amostras na forma de cilindros. As medidas de atrito interno foram efetuadas utilizando uma taxa de aquecimento de 1,0 K/min, em um vácuo em torno de 10^{-5} Torr. Os dados foram coletados por um sistema automático, o qual mede a velocidade angular do pêndulo em torno de um ponto de equilíbrio [GRANDINI, 2002].

IV.3.2 – Tratamento Térmico

Com o objetivo de variar a quantidade de oxigênio intersticial no material, as amostras na condição tratadas termicamente foram submetidas a dopagens com oxigênio, com temperaturas e pressões pré-estabelecidas. O sistema utilizado para esta finalidade atinge uma temperatura máxima de 1470 K e as amostras podem ser dopadas com diversas quantidades de oxigênio.

Antes de cada tratamento térmico, as amostras foram submetidas a um ataque químico (decapagem), utilizando uma solução de ácido nítrico (HNO_3) e ácido fluorídrico (HF) numa proporção de 4:1. Tal procedimento foi realizado para fazer uma limpeza na superfície das amostras.

A figura 10 mostra o diagrama esquemático do sistema de Ultra-Alto-Vácuo (UHV).

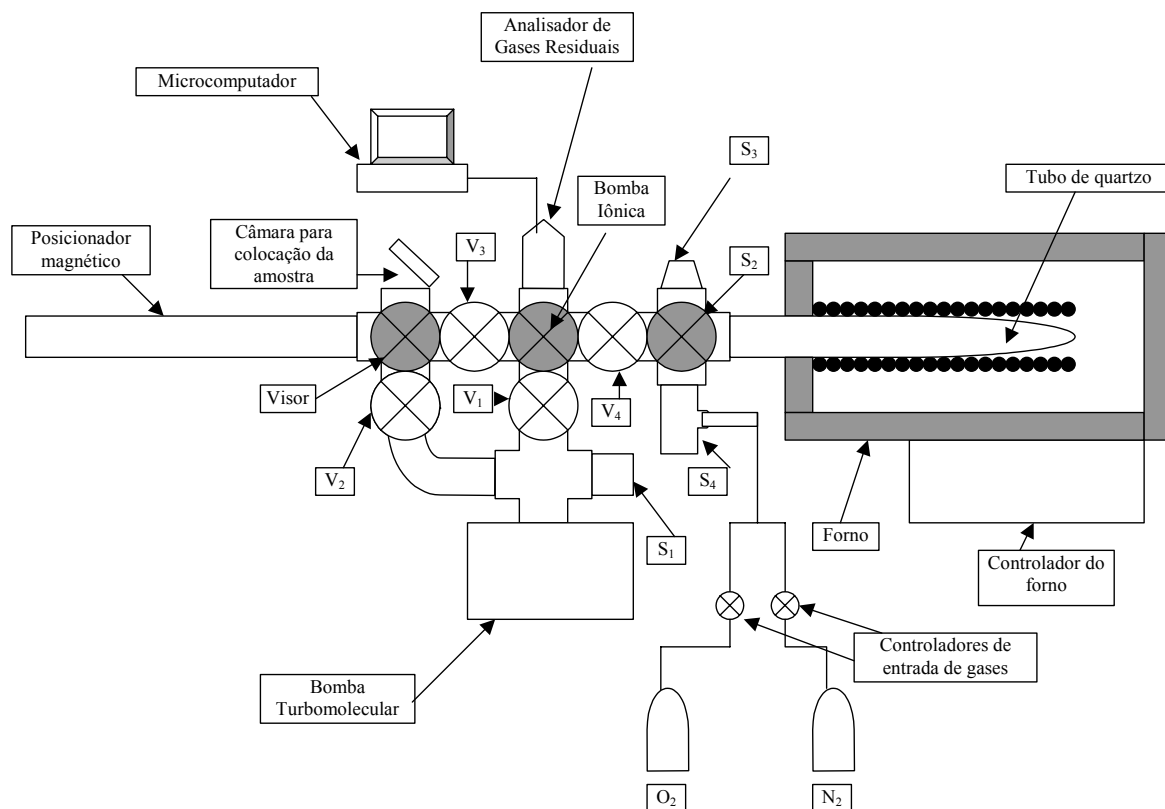


Figura 10 – Diagrama esquemático do sistema de tratamento térmico.

A amostra é colocada no tubo de quartzo por intermédio de um posicionador linear magnético, na câmara de troca de amostras. Faz-se então vácuo no tubo de quartzo, utilizando um sistema de bombas mecânica, turbo molecular e iônica. O vácuo pode atingir até 10^{-9} Torr, assim como é possível realizar uma análise da atmosfera dentro do tubo. Os tratamentos térmicos de dopagem são acompanhados por um analisador de gás residual (RGA), controlado via microcomputador, que verifica quais são os elementos que eventualmente saíram da amostra durante o processo de dopagem.

Para as dopagens com oxigênio foi estabelecido um tratamento térmico com taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e patamar de 30 minutos a uma temperatura de 800°C .

V – RESULTADOS E DISCUSSÃO

V.1 – Análise Química

A tabela 6 apresenta os resultados das análises quantitativa e qualitativa da composição química das amostras da liga TNZ (Certificado de Análise AQ04-000128). Pode-se observar uma diferença na quantidade de nióbio em relação à composição nominal da liga (13 %p.), o que pode ser explicado pela alta solubilidade do nióbio, quando é feita a análise ele reage e há uma perda significativa do elemento, causando uma discrepância nos resultados.

Tabela 6 – Composição química das amostras da liga TNZ.

Elemento	Cu	Fe	Pd	S	Nb	Zr	Ti
% p.	0,008	0,038	0,017	0,024	4,923	12,327	balanço

Na tabela 7 encontram-se os resultados das análises de gases para as amostras da liga TNZ nas condições como recebida (Certificado de Análise AQ04-000056) e após tratamento térmico (Certificado de Análise AQ05-000100). Pode-se verificar que as quantidades de nitrogênio e oxigênio sofrem pouca alteração, mas a quantidade de hidrogênio diminui, o que pode ser explicado pelo aquecimento durante o tratamento térmico feito na amostra para alívio das tensões internas, que fez com que o hidrogênio saísse da amostra.

Tabela 7 – Análise de gases para as amostras da liga TNZ nas condições como recebida e após tratamento térmico.

	TNZ como recebida	TNZ após tratamento térmico
N (% p.)	(0,009 ± 0,003)	(0,0133 ± 0,0006)
O (% p.)	(0,16 ± 0,01)	(0,15 ± 0,01)
H (% p.)	(0,050 ± 0,001)	(0,0003 ± 0,0001)

Após as dopagens com oxigênio foram realizadas no CCDM da UFSCar análises dos conteúdos de oxigênio e nitrogênio nas amostras (Certificado de Análise AQ06-000142), cujo resultado é apresentado na tabela 8. Pode-se notar que as quantidades de oxigênio e nitrogênio permaneceram praticamente as mesmas.

Tabela 8 – Análise de gases para as amostras da liga TNZ após primeira e segunda dopagens.

	Dopada 1	Dopada 2
O (% p.)	(0,24 ± 0,01)	(0,23 ± 0,01)
N (% p.)	(0,051 ± 0,001)	(0,054 ± 0,001)

Na tabela 9 são apresentados os resultados das análises de oxigênio e nitrogênio realizadas no IPT para as amostras da liga TNZ nas condições após terceira (Relatório de Ensaio n° 954 119-203), quarta e quinta dopagens (Relatório de Ensaio n° 965 122-203). Pode-se observar que as quantidades de oxigênio e nitrogênio aparentemente aumentaram com as sucessivas dopagens.

Tabela 9 – Análise de gases para as amostras da liga TNZ após terceira, quarta e quinta dopagens.

	Dopada 3	Dopada 4	Dopada 5
O (% p.)	(0,178 ± 0,004)	(0,19 ± 0,01)	(0,218 ± 0,005)
N (% p.)	(0,009 ± 0,001)	(0,0198 ± 0,0006)	(0,025 ± 0,001)

É importante ressaltar a dificuldade em se medir a concentração de oxigênio e nitrogênio presentes nas amostras. Os elementos titânio, nióbio e zircônio (constituintes da liga) possuem diferentes valores de ponto de fusão, e estes valores também são altos quando comparados a outros metais. Então durante a análise de gases pode ocorrer a dissolução incompleta das amostras. Com isso, os valores obtidos podem não ser tão exatos.

V.2 – Medidas de Densidade

O valor teórico encontrado para a densidade do titânio é $4,54 \text{ g/cm}^3$, para o nióbio é $8,57 \text{ g/cm}^3$ e para o zircônio é $5,80 \text{ g/cm}^3$ [LIDE, 1999]. Assim, pela equação (66) pode-se calcular a densidade teórica da liga Ti-13Nb-13Zr:

$$\rho_T = 0,74\rho_{Ti} + 0,13\rho_{Nb} + 0,13\rho_{Zr} \quad (66)$$

Portanto a densidade teórica da liga TNZ é $5,23 \text{ g/cm}^3$.

O valor medido experimentalmente foi $4,95 \text{ g/cm}^3$, um desvio de 5,3% do valor teórico. Esse desvio pode ser explicado pela presença de impurezas nas amostras (ver tabela 6), o que causou essa pequena variação na densidade.

V.3 – Difração de Raios X

A figura 11 apresenta o difratograma de raios X (DRX) para as amostras TNZ nas condições como recebida, tratada termicamente e após dopagens com oxigênio. É possível verificar a presença de linhas que caracterizam a fase α , de estrutura hexagonal compacta. Pode-se observar que não houve alteração estrutural significativa após as dopagens com oxigênio, apenas o deslocamento de alguns picos da fase α , provavelmente causado pelas distorções do reticulado.

Os resultados de difração estão em acordo com o que foi observado nos trabalhos de Geetha e colaboradores [GEETHA, 2001; GEETHA, 2004].

A expansão do reticulado de ligas de Ti-6Al-4V pela absorção de oxigênio e nitrogênio foi estudada no trabalho de Montanari e colaboradores [MONTANARI, 2008].

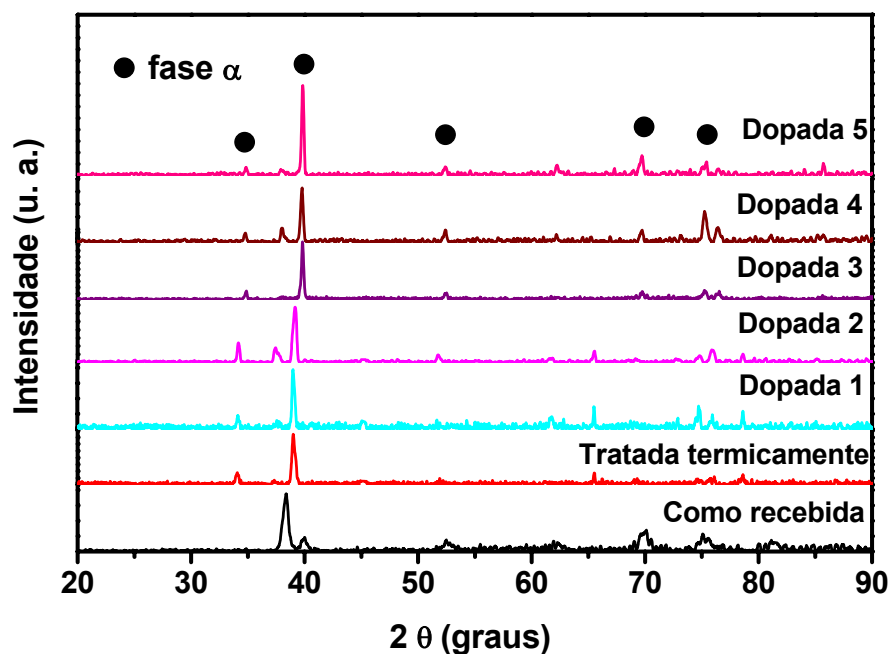


Figura 11 – Difratoograma de raios X para amostras da liga TNZ nas condições como recebida, tratada termicamente e após dopagens.

A tabela 10 apresenta os dados dos valores de 2θ para os picos de difração catalogados no banco de dados do International Centre for Diffraction Data (ICDD) [ICDD, 1996] que foram utilizados para indexar os picos apresentados na figura 11.

Tabela 10 – Valores de 2θ da fase α do titânio.

Ti - α							
2θ (graus)	35,09	38,44	40,19	53,06	63,02	70,73	76,37

V.4 – Microscopia Eletrônica de Varredura

Na figura 12 pode-se observar a microestrutura da amostra da liga TNZ na condição como recebida, com a microestrutura martensítica α' do tipo Widmanstätten que possui forma acicular do tipo *Basket-weave*. Observam-se os contornos de grão bem definidos.

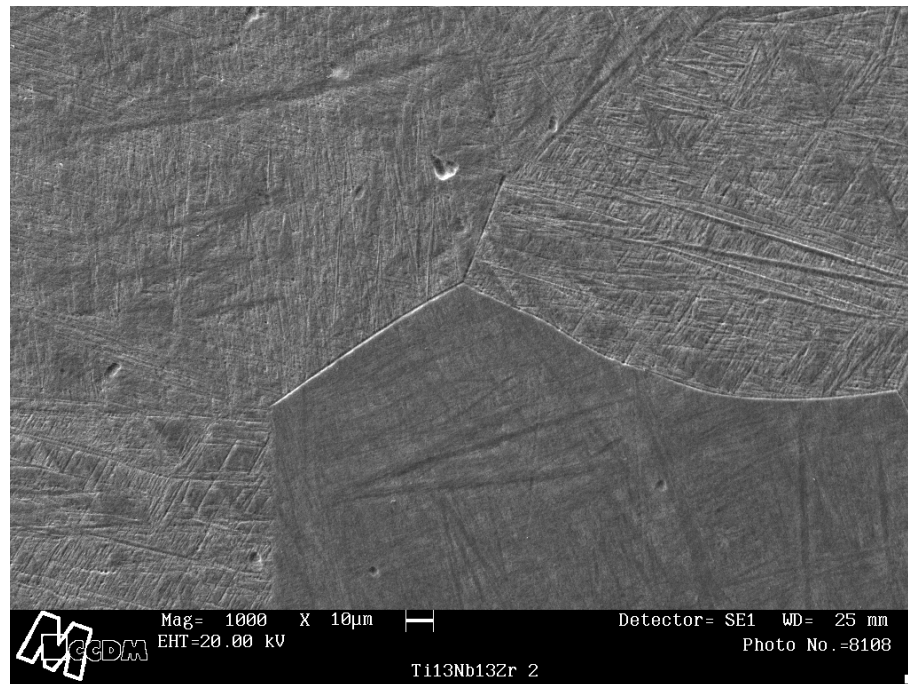


Figura 12 – Micrografia obtida por MEV para a amostra da liga TNZ como recebida.

A figura 13 apresenta a micrografia obtida por MEV para a amostra da liga TNZ na condição após primeira dopagem, onde se observa a microestrutura martensítica α' do tipo Widmanstätten.

Porém pode-se observar que o tamanho de grão aparentemente aumentou em relação à condição como recebida observada na figura 12, o que era esperado, pois foi realizado um tratamento térmico que aliviou as tensões internas originadas no trabalho a frio.

A figura 14 apresenta a micrografia obtida por MEV para a amostra da liga TNZ na condição após segunda dopagem, onde se observa a microestrutura martensítica α' . Pode-se observar a estrutura acicular semelhante à primeira dopagem.

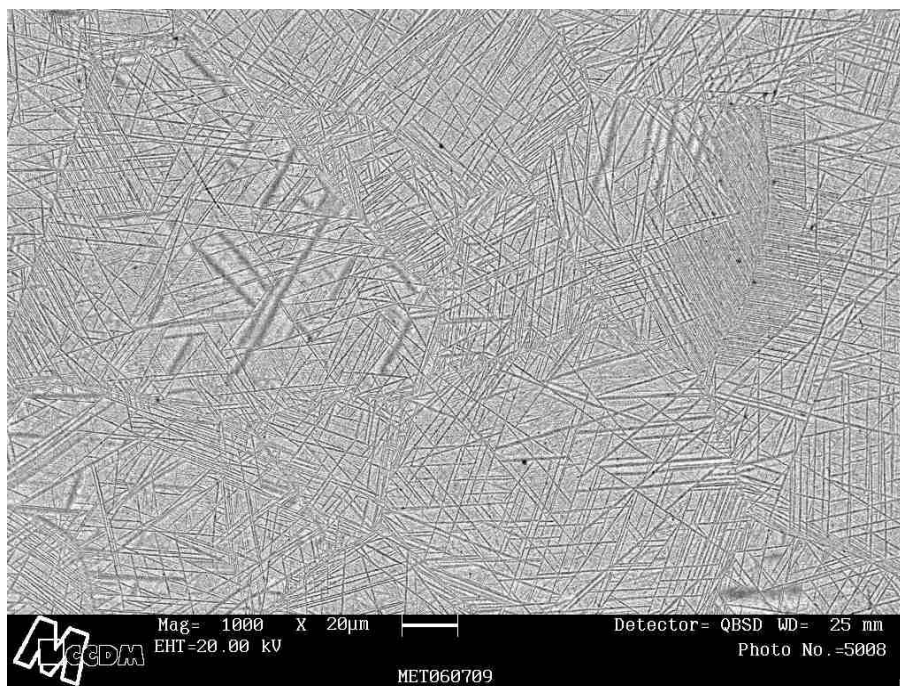


Figura 13 – Micrografia obtida por MEV para a amostra da liga TNZ após primeira dopagem.

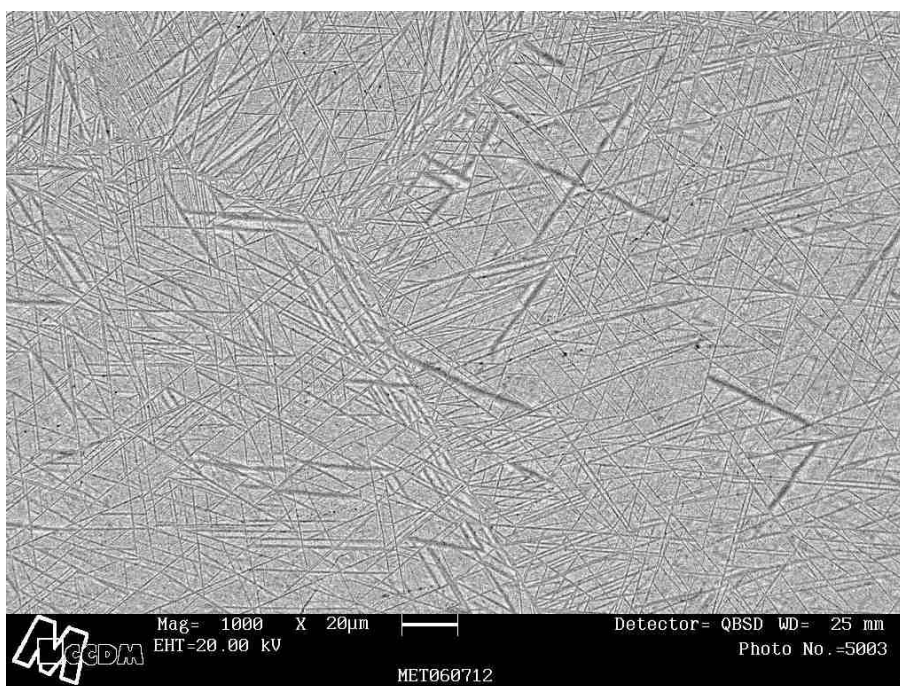


Figura 14 – Micrografia obtida por MEV para a amostra da liga TNZ após segunda dopagem.

As figuras 15 e 16 apresentam as análises por EDS nas amostras da liga TNZ nas condições após primeira e segunda dopagem. Pode-se observar na matriz a presença de titânio, nióbio e zircônio que são os elementos que compõem a liga e uma quantidade menor de oxigênio.

```
MEM1: MET060709
Livetime = 100 s
WINDOW START END WIDTH GROSS NET EFF. %AGE
LABEL keV keV CHANS INTEGRAL INTEGRAL FACTOR TOTAL
-----
O Ka .46 .56 6 1182 105 1.00 .12
ZrLa 1.96 2.10 8 36137 9253 1.00 10.39
NbLa 2.08 2.22 8 32599 3475 1.00 3.90
TiKa 4.42 4.58 9 142535 76241 1.00 85.59
```

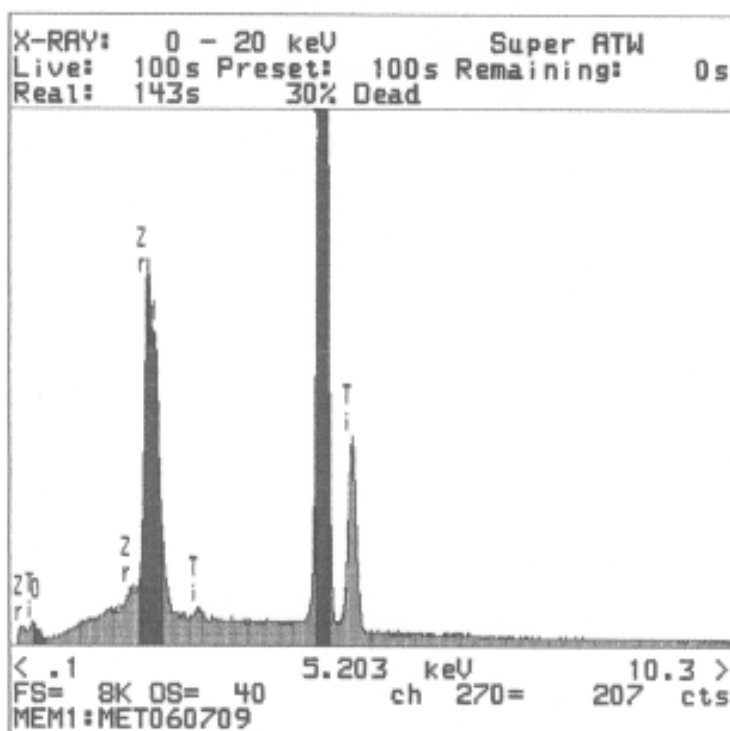


Figura 15 – Análise por EDS na matriz da amostra da liga TNZ após primeira dopagem.

WINDOW LABEL	START keV	END keV	WIDTH CHANS	GROSS INTEGRAL	NET INTEGRAL	EFF. FACTOR	%AGE TOTAL
O Ka	.46	.56	6	1259	74	1.00	.08
ZrLa	1.96	2.10	8	36998	9254	1.00	10.51
NbLa	2.08	2.22	8	32866	2926	1.00	3.32
TiKa	4.42	4.58	9	143104	75807	1.00	86.08

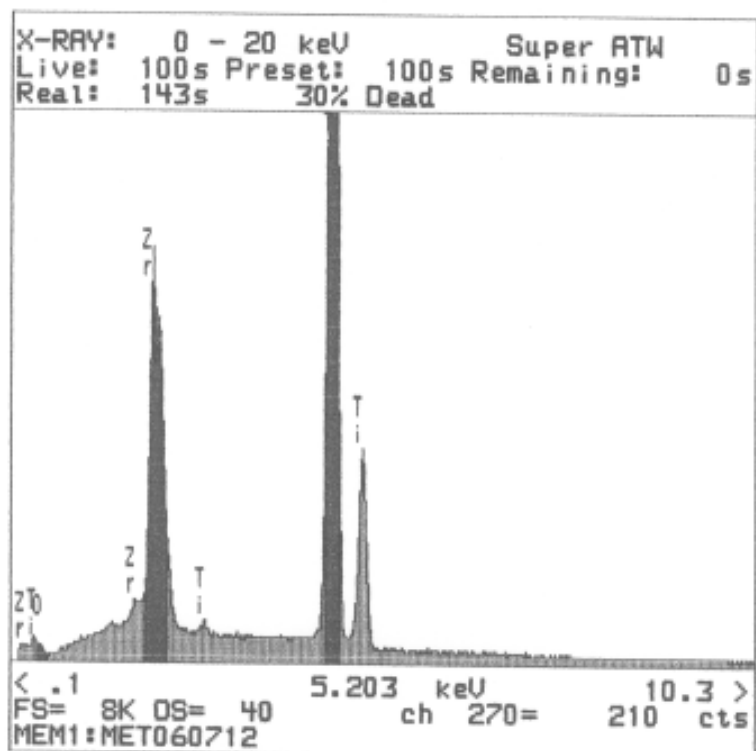


Figura 16 – Análise por EDS na matriz da amostra da liga TNZ após segunda dopagem.

As figuras 17 a 19 apresentam as micrografias obtidas por MEV para a amostra da liga TNZ nas condições após terceira, quarta e quinta dopagens, onde não se observa uma alteração significativa na microestrutura das amostras.

Em todas as micrografias apresentadas pode-se observar a estrutura martensítica acicular, característica da fase α' , mesmo após as dopagens com oxigênio, mostrando que as dopagens não alteraram de forma significativa a microestrutura das amostras da liga TNZ.

Os resultados estão em acordo com o que foi observado nos trabalhos de Morant, Silva e Geetha (e respectivos colaboradores), onde são observadas estruturas martensíticas α' [MORANT, 2003; GEETHA, 2004; SILVA, 2004].

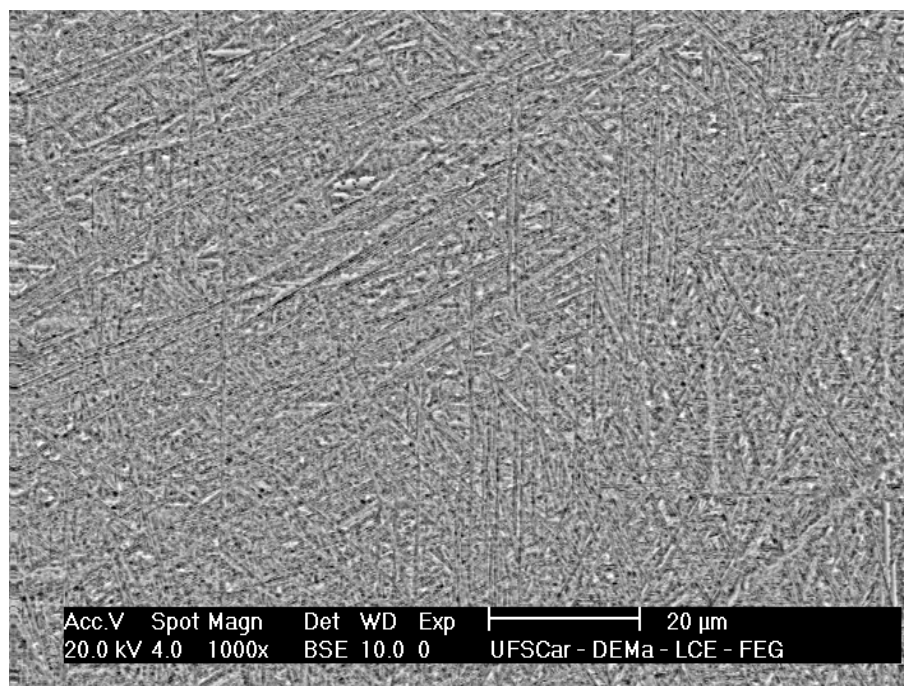


Figura 17 – Micrografia obtida por MEV para a amostra da liga TNZ após terceira dopagem.

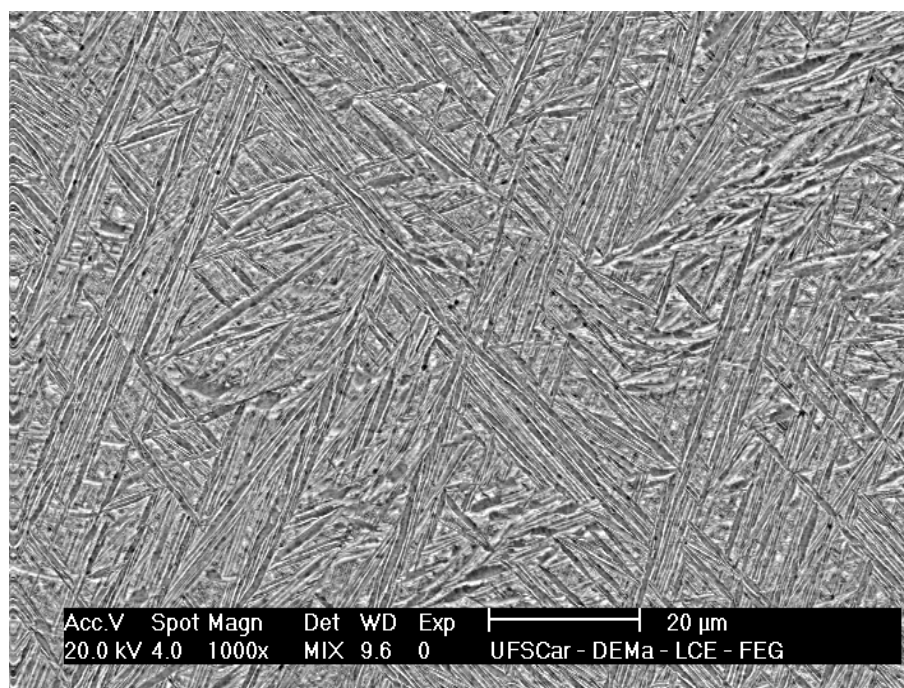


Figura 18 – Micrografia obtida por MEV para a amostra da liga TNZ após quarta dopagem.

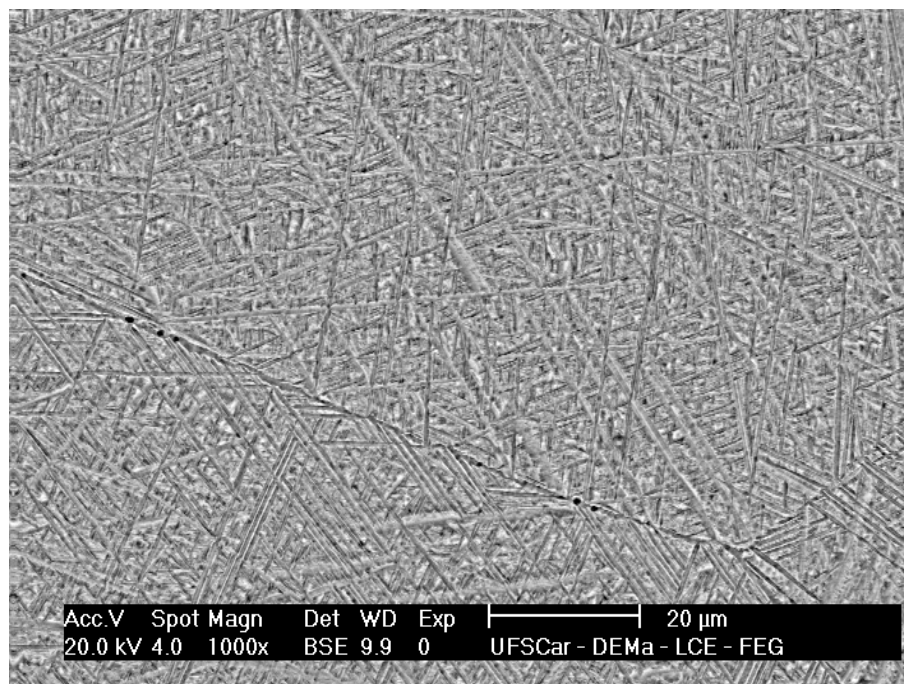


Figura 19 – Micrografia obtida por MEV para a amostra da liga TNZ após quinta dopagem.

V.5 – Biocompatibilidade

Na figura 20 é apresentado o resultado do teste de citotoxicidade indireta para amostras da liga TNZ nas condições como recebida, tratada termicamente e após dopagens com oxigênio.

Como controle positivo foi utilizado o fenol e como controle negativo a própria placa de cultura.

Pela análise gráfica observa-se que os resultados das amostras se aproximam do controle negativo, significando que as amostras não apresentam nenhum efeito tóxico, mesmo após as dopagens com oxigênio [DONATO, 2006; NIEMEYER, 2006c].

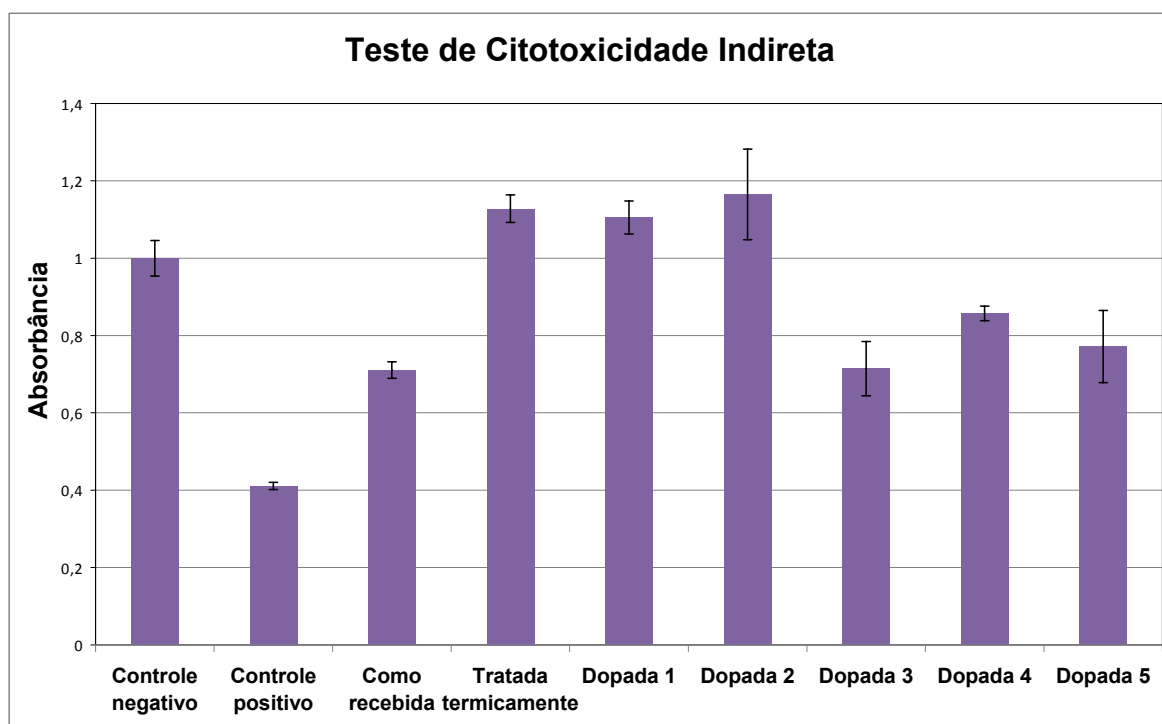


Figura 20 – Teste de citotoxicidade indireta para amostras da liga TNZ.

Foram também realizadas micrografias obtidas por MEV para verificar a morfologia das células presentes na superfície das amostras [DONATO, 2005].

A figura 21 mostra a micrografia do controle negativo, onde pode ser observada a morfologia das células VERO crescendo sobre uma lamínula de vidro.

Nas figuras 22 a 28 são apresentadas as micrografias obtidas por MEV para as amostras nas condições como recebida, tratada termicamente e após dopagens com oxigênio. Pode-se observar por intermédio das micrografias uma ótima morfologia celular e uma boa interação entre as células e os materiais, o que indica de forma qualitativa que as amostras não apresentam efeitos tóxicos. As micrografias apresentam muita semelhança entre as células crescendo no controle negativo e nas amostras [DONATO, 2005; DONATO, 2006].

Pode-se observar ainda que os fibroblastos exibem uma morfologia alongada e há lançamento de citoplasma sugerindo uma boa fixação aos materiais. De modo geral, as células na superfície das amostras se apresentam achatadas e bem aderidas ao substrato. Além disso, não são observados sinais de degeneração celular quando comparadas ao controle, mas sim figuras de divisão celular observadas nas células cultivadas sobre todas as amostras testadas. Um comportamento similar é reportado em outros trabalhos [NEVES, 2004; UZUMAKI, 2004].

Portanto os tratamentos de dopagem utilizados não interferiram nos resultados de biocompatibilidade *in vitro*.

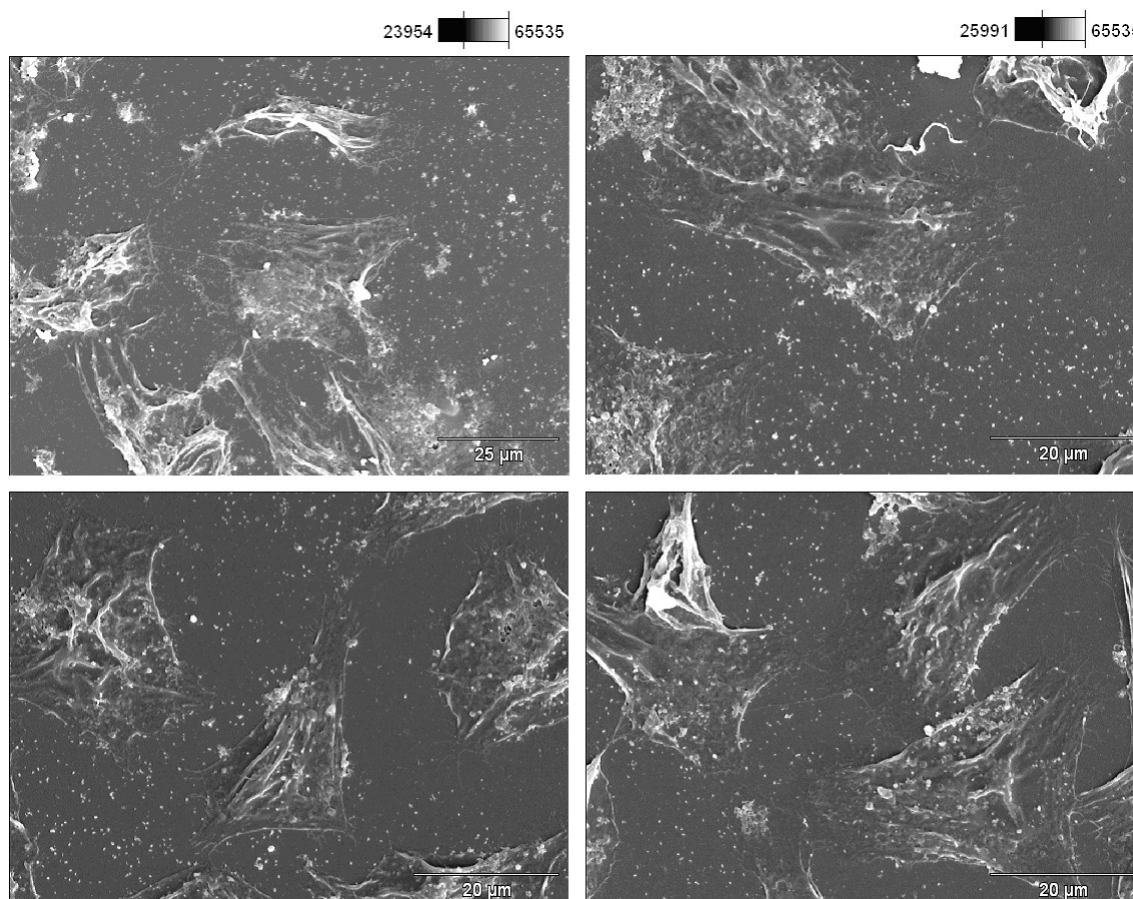


Figura 21 – Controle negativo, morfologia das células VERO crescendo sobre lamínula de vidro.

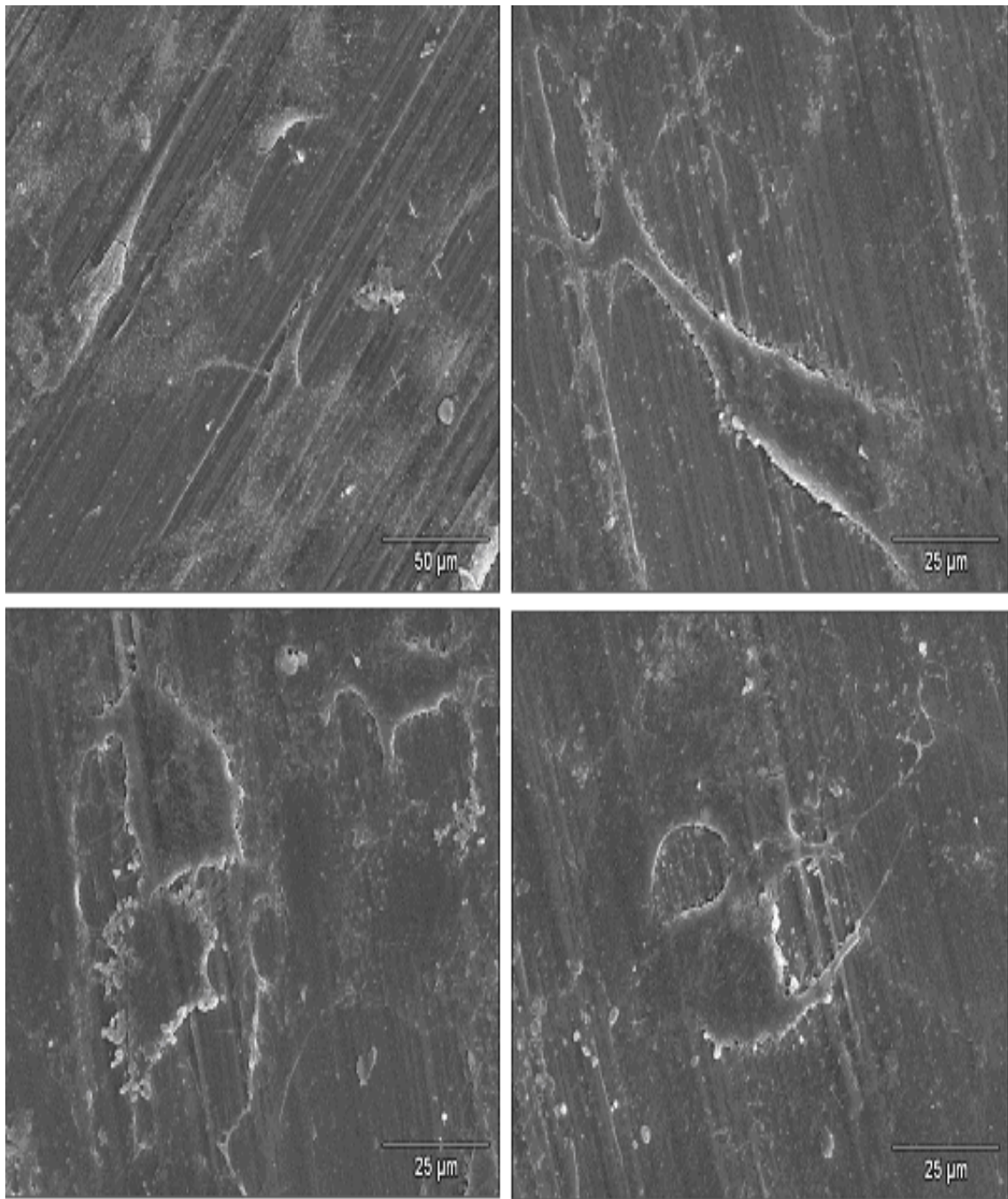


Figura 22 – Morfologia das células VERO crescendo sobre amostra da liga TNZ na condição como recebida.

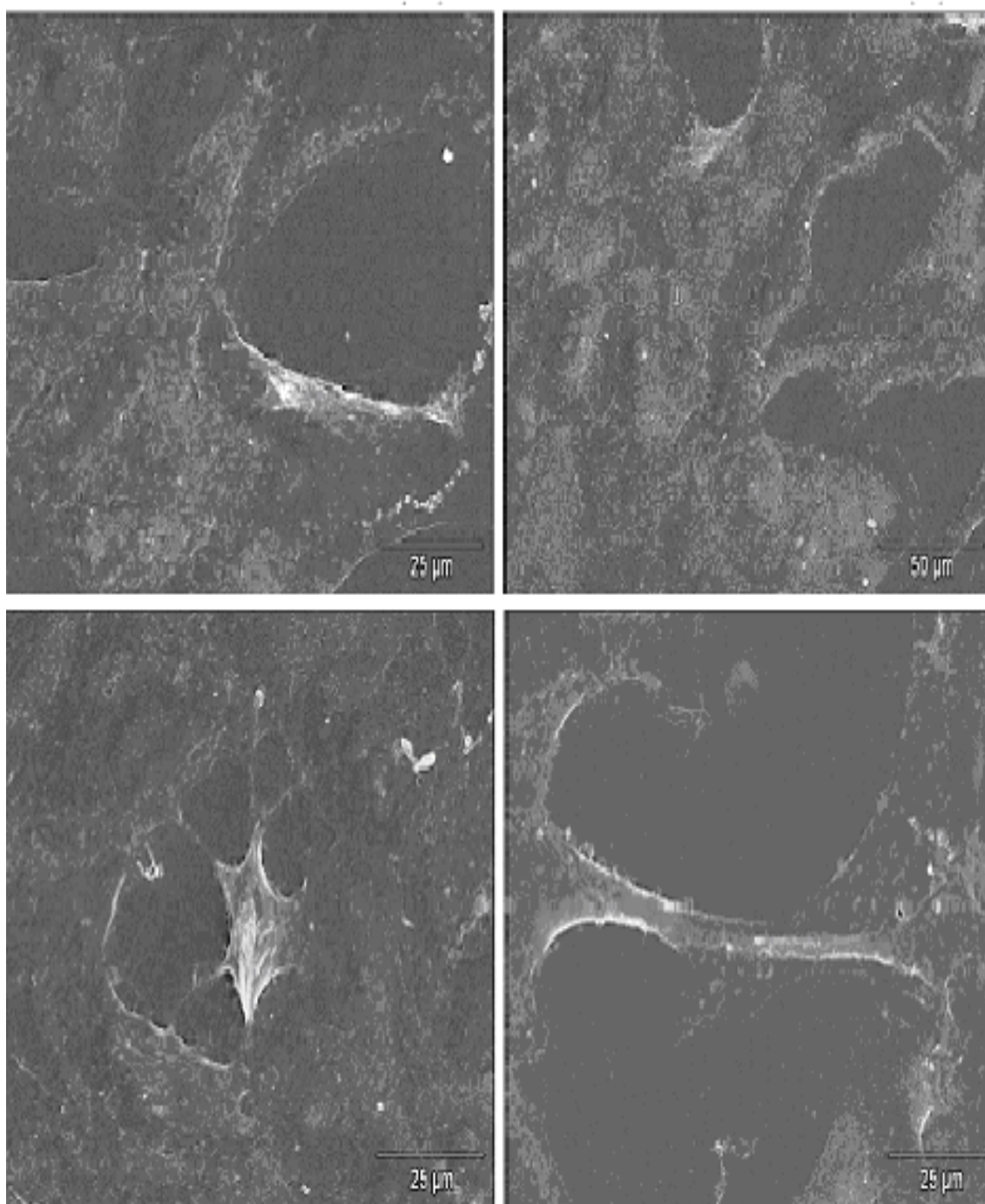


Figura 23 – Morfologia das células VERO crescendo sobre amostra da liga TNZ na condição tratada termicamente.

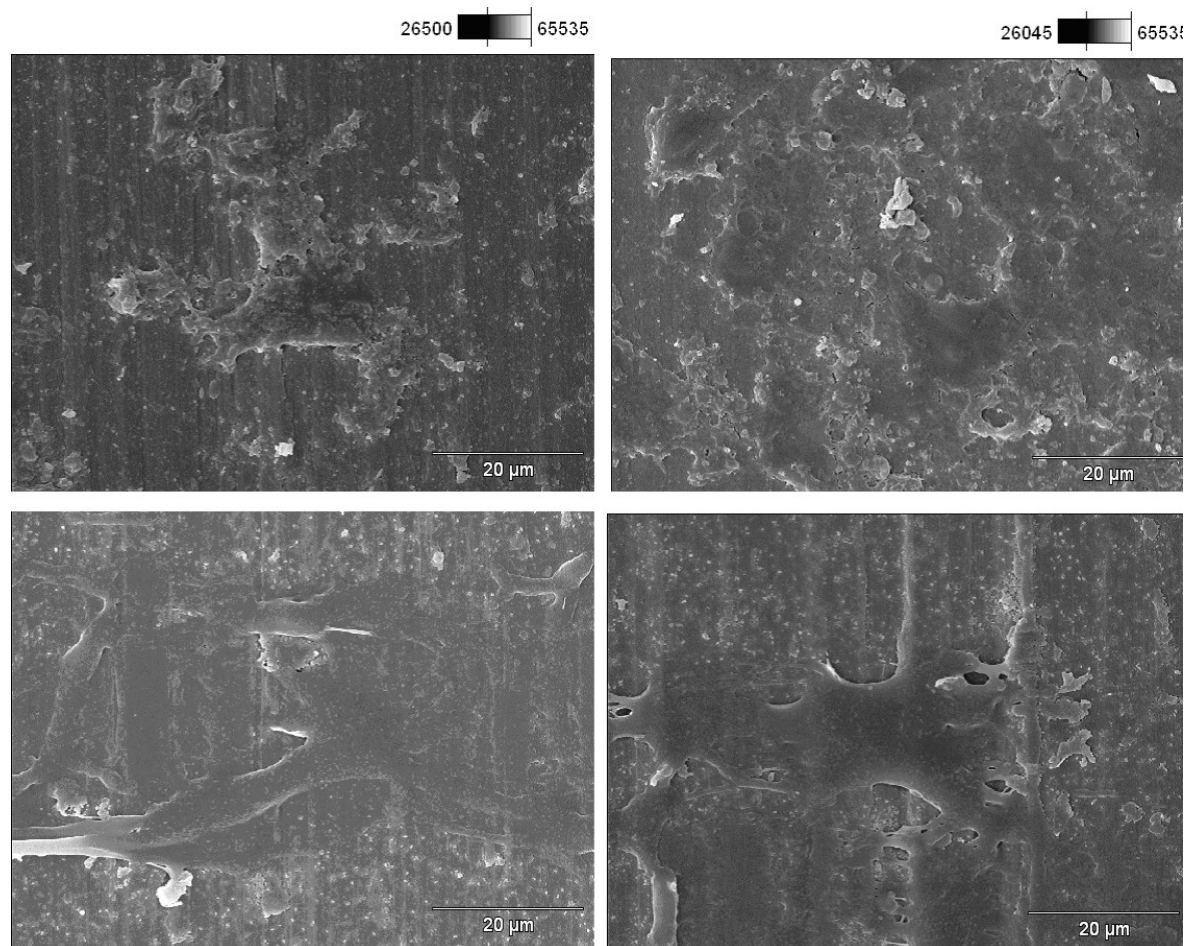


Figura 24 – Morfologia das células VERO crescendo sobre amostra da liga TNZ na condição após primeira dopagem.

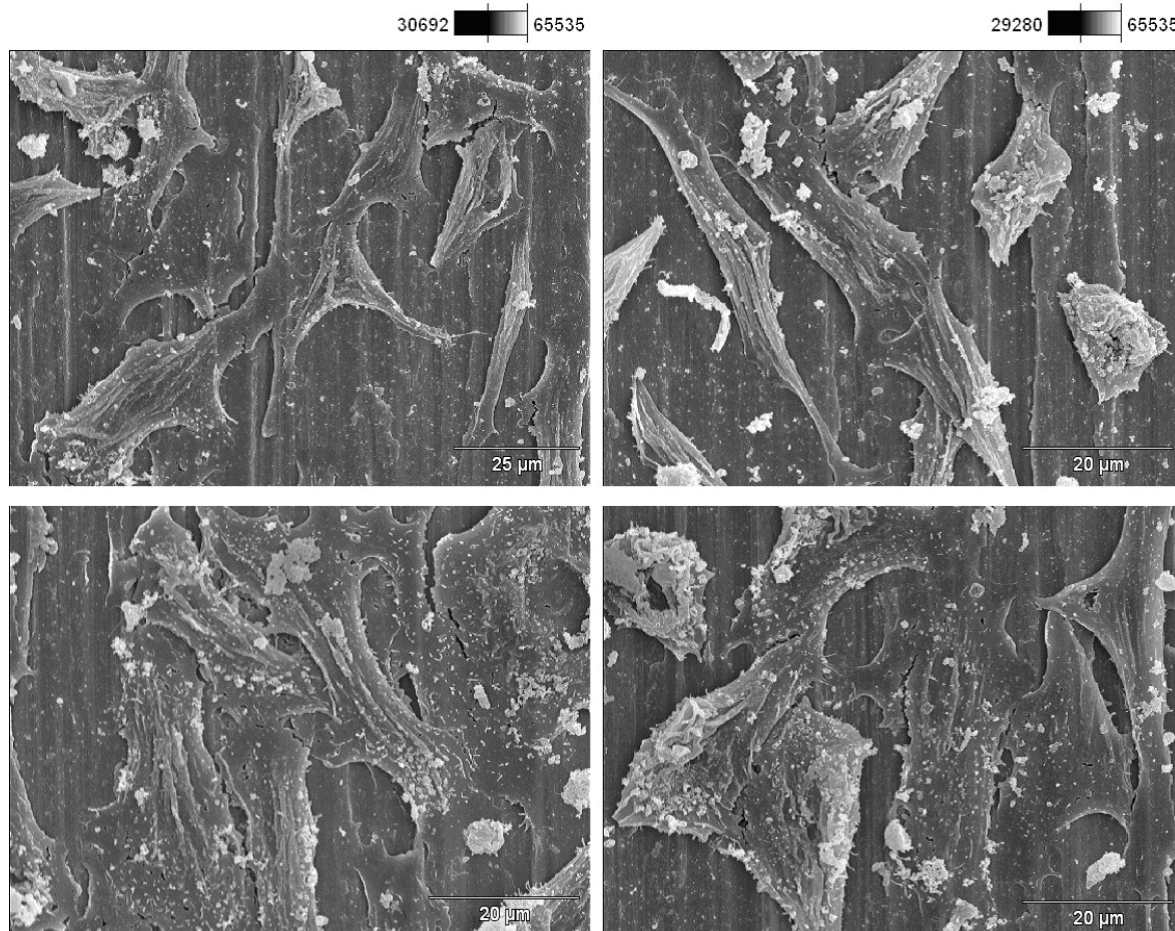


Figura 25 – Morfologia das células VERO crescendo sobre amostra da liga TNZ na condição após segunda dopagem.

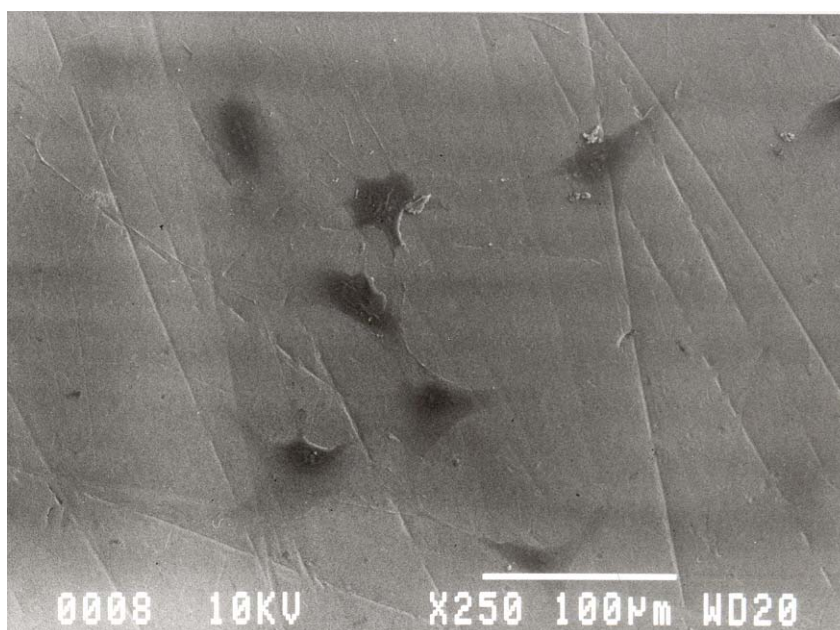


Figura 26 – Morfologia das células VERO crescendo sobre amostra da liga TNZ na condição após terceira dopagem.



Figura 27 – Morfologia das células VERO crescendo sobre amostra da liga TNZ na condição após quarta dopagem.

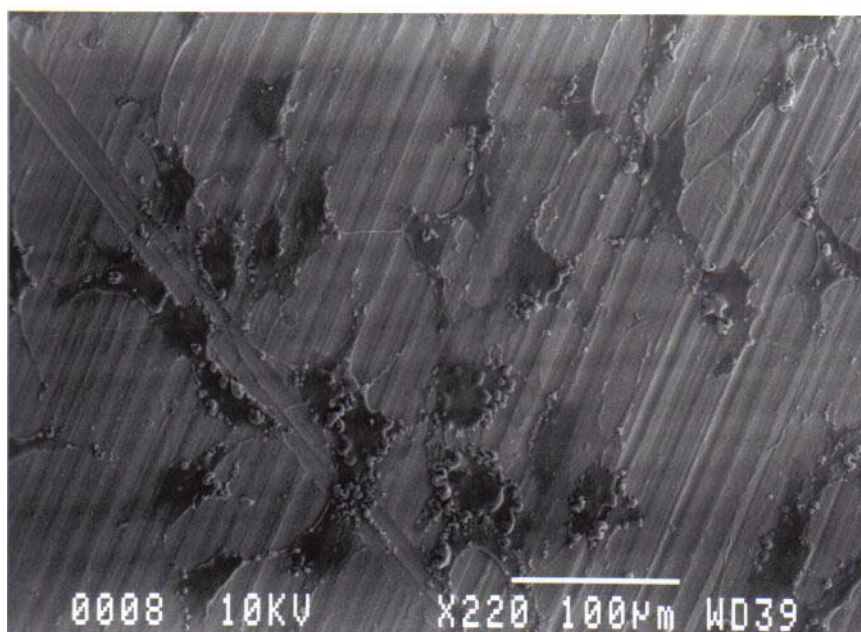


Figura 28 – Morfologia das células VERO crescendo sobre amostra da liga TNZ na condição após quinta dopagem.

As amostras apresentaram figuras de divisão celular, mantendo perfeitamente a morfologia, como pôde ser verificado nas análises por MEV, indicando, assim, uma boa integração entre as células e os materiais.

V.6 – Corrosão

A figura 29 apresenta o gráfico potencial de circuito aberto em função do tempo para as amostras da liga Ti-13Nb-13Zr nas condições como recebida, tratada termicamente a após dopagens, realizado a 25°C em solução PBS. Pode-se observar que a amostra na condição após quarta dopagem apresenta o melhor valor do potencial de circuito aberto.

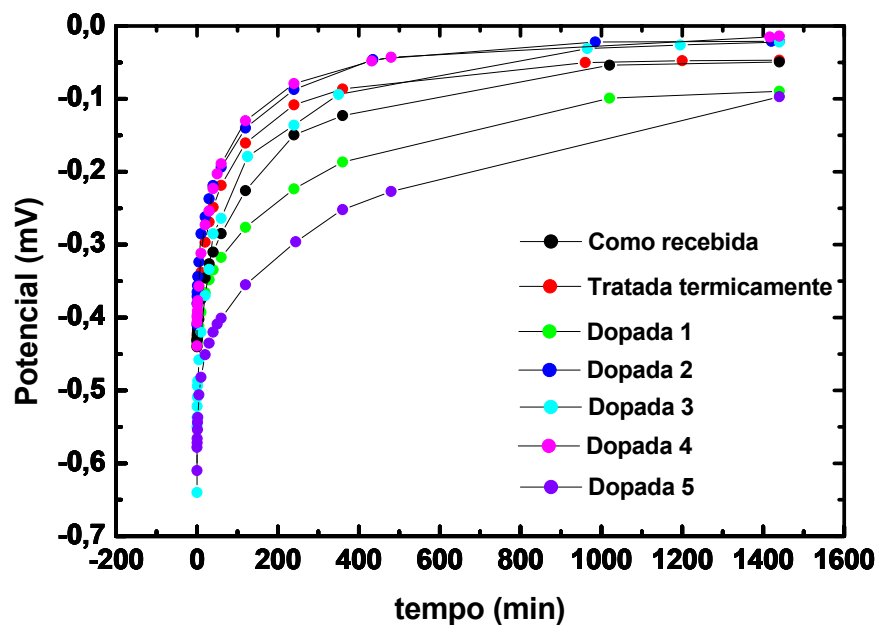


Figura 29 – Potencial de circuito aberto em função do tempo para amostras da liga TNZ em solução PBS a 25°C.

A figura 30 apresenta a curva de polarização potenciodinâmica anódica para a amostra da liga TNZ na condição como recebida.

Pode-se observar na figura uma região passiva seguida por quebra e repassivação. Tal comportamento foi descrito por Cai e colaboradores [CAI, 2003]. O pico apresentado na figura é uma ruptura da passivação proporcional para um filme de óxido protetor (pré-existente) formado pela simples exposição da liga ao ar. Para esta exposição da liga ao ar, que contém oxigênio, existe a possível formação de

óxido de titânio que protege a parte interna do material, ou seja, o metal não oxidado, inibindo sua corrosão (oxidação) [LÓPEZ, 2002].

Assim, quando o potencial é aumentado, a camada de óxido pré-existente provavelmente sofre ruptura e o metal antes não oxidado passa a oxidar e deste modo faz com que a corrente aumente [KHAN, 1999]. Sendo uma liga, com a presença de alguns elementos, estes podem agir criando outra camada passiva que diminui a corrente novamente, de certo modo tendo a destruição da camada de óxido protetora e a criação de outra maior estabilidade, causada pela provável composição variada da liga [KARAYAN, 2008].

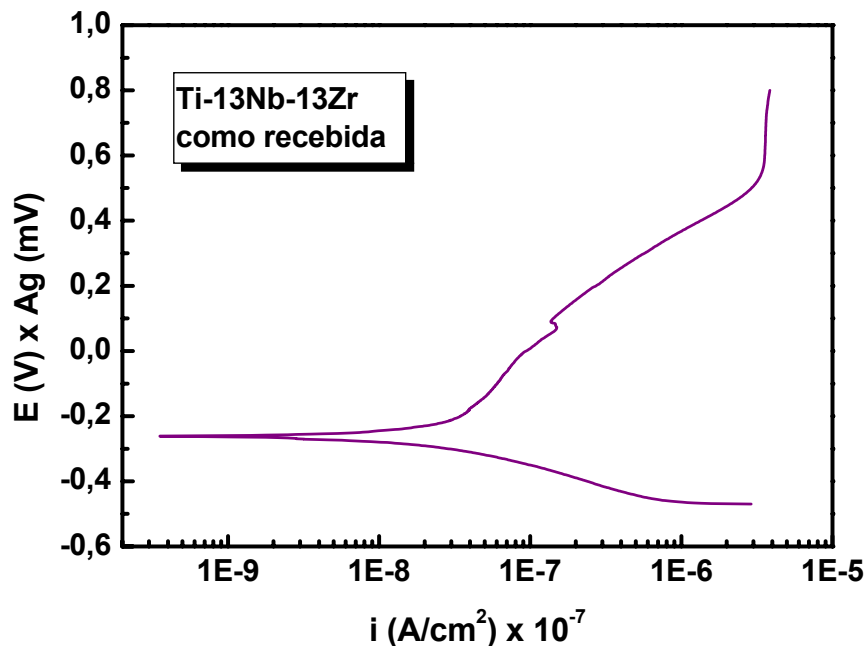


Figura 30 – Curva de polarização anódica potenciodinâmica para amostra da liga TNZ na condição como recebida.

O mesmo comportamento de passivação e repassivação é observado no trabalho de Zheng e colaboradores para ligas Ti-Nb-Sn, onde os filmes passivos são compostos principalmente de TiO₂, Nb₂O₅ e SnO₂ [ZHENG, 2006].

O filme passivo em ligas de titânio é normalmente caracterizado por uma camada dupla de óxidos, uma barreira interior e uma camada exterior porosa [MARTINS, 2008; MILOSEV, 2008].

Os trabalhos de Hanawa mostram que existe uma constante destruição e repassivação do filme de óxido, mas que o material não chega a ser atacado [HANAWA, 2004].

A figura 31 apresenta as curvas de polarização anódica potenciodinâmica para amostras da liga TNZ nas condições tratada termicamente e após dopagens com oxigênio.

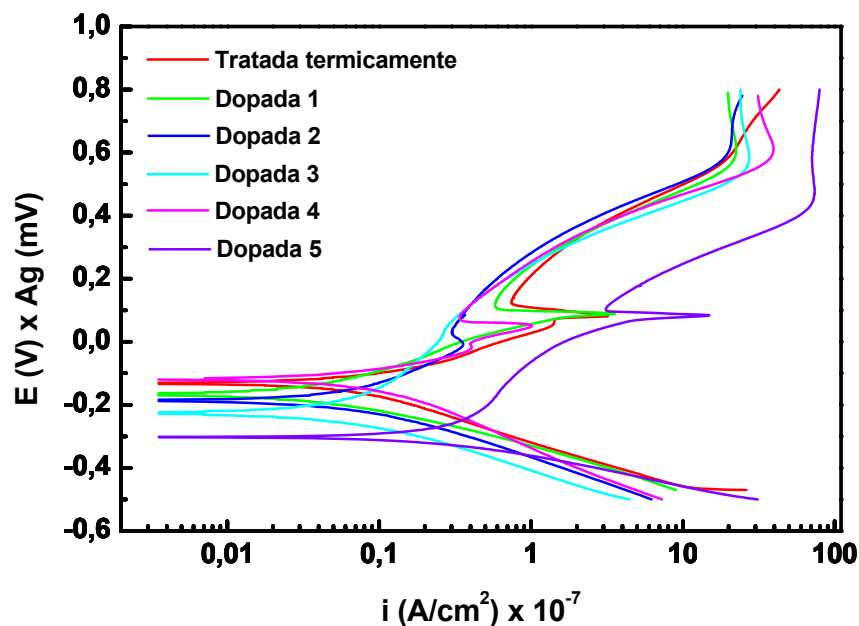


Figura 31 – Curvas de polarização anódica potenciodinâmica para amostras TNZ nas condições tratada termicamente e após dopagens.

Pode ser observado que, com a dopagem de oxigênio, há um pequeno deslocamento do potencial de corrosão para valores menos positivos, que poderiam ser indesejáveis, porque em tal condição o material precisa de menos energia para ser oxidado. Porém, foi verificado que há uma redução significativa da corrente anódica atual em quase todas as regiões de potenciais que foram varridas, significando que a velocidade de corrosão diminui quando a dopagem é realizada.

Com o aumento da quantidade de oxigênio, no processo de dopagem, é observada uma redução do pico encontrado na condição tratada termicamente, que foi atribuído à formação de camada de óxido de maior estabilidade, sendo o oxigênio o responsável pela formação da camada de óxido.

De acordo com López e colaboradores [LÓPEZ, 2002], diferenças na composição da camada passiva têm influência nos valores das densidades de correntes de passivação.

Na tabela 11 pode-se observar os potenciais de corrosão e as densidades de corrente para as amostras da liga TNZ nas condições tratada termicamente e após dopagens com oxigênio.

Tabela 11 – Potenciais de corrosão e densidades de corrente para amostras da liga TNZ nas condições tratada termicamente e após dopagens.

Condição	E_{cor} (V)	i_{cor} (A/cm²) x 10⁻⁷
Tratada termicamente	-0,13198	0,17487
1ª dopagem	-0,15752	0,09111
2ª dopagem	-0,16672	0,08871
3ª dopagem	-0,22641	0,03990
4ª dopagem	-0,09864	0,07923
5ª dopagem	-0,30189	0,40450

Pode-se observar que o potencial de corrosão fica mais negativo, ou seja, a amostra fica mais suscetível à corrosão após as dopagens com oxigênio. A amostra após 4ª dopagem apresenta um comportamento mais nobre, pois tem um potencial de polarização maior (-0,09864 V), enquanto que a amostra após 5ª dopagem tem um potencial de polarização menor (-0,30189 V). A tendência na piora do potencial deve ser comprovada com novas dopagens. Porém os valores em geral são melhores que o do titânio puro (-0,275 V), mostrando que as amostras têm uma resistência à corrosão superior ao metal puro [OLIVEIRA, 2004].

V.7 – Espectroscopia Mecânica

A figura 32 mostra um espectro típico de atrito interno e módulo de elasticidade em função da temperatura para a amostra TNZ na condição como recebida, medida com freqüência em torno de 21 Hz (à temperatura ambiente).

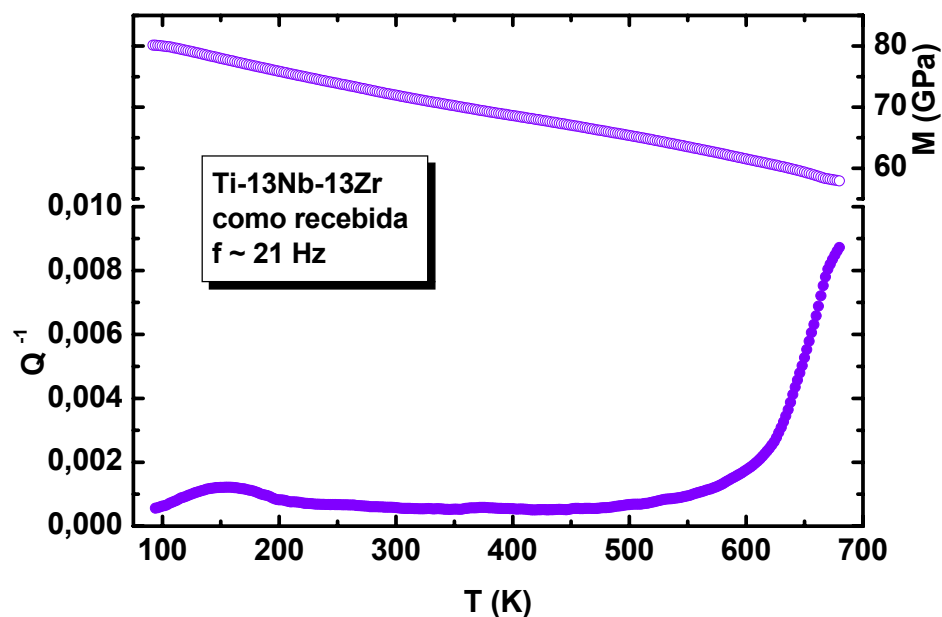


Figura 32 – Atrito interno e módulo de elasticidade para a amostra da liga TNZ na condição como recebida, medida com freqüência em torno de 21 Hz.

Observa-se uma estrutura de relaxação composta por um pico em torno de 150 K e uma capacidade de amortecimento (*damping*) aumentada com o aumento da temperatura além da escala de temperatura estudada, especialmente para temperaturas maiores do que 500 K.

Este alto amortecimento na zona de alta temperatura é típico de amostras que foram submetidas a tratamentos de trabalho a frio. Neste caso, a amostra possui tensões internas que causam o alto amortecimento [NIEMEYER, 2006a].

Pode-se observar que há um decréscimo do módulo de elasticidade com o aumento da temperatura, que é característico da maioria dos metais, devido ao amolecimento natural do material.

A figura 33 apresenta os espectros de atrito interno e módulo de elasticidade em função da temperatura para a amostra da liga TNZ na condição como recebida, medida com freqüências em torno de 8 e 4 Hz. É observada a mesma fenomenologia mostrada na figura 32, porém o amortecimento na região de alta temperatura aumenta com a diminuição da freqüência.

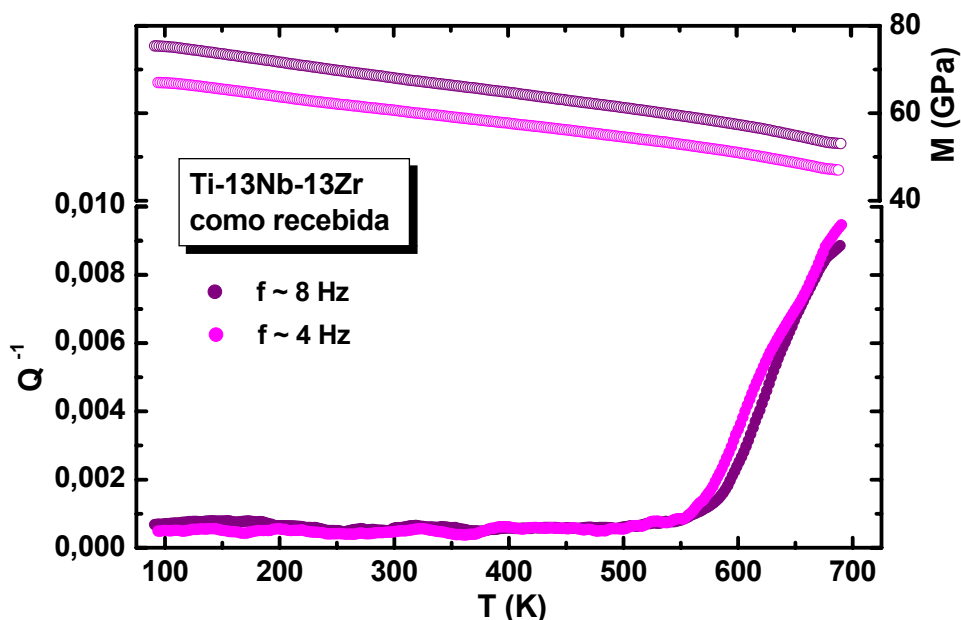


Figura 33 – Atrito interno e módulo de elasticidade para a amostra da liga TNZ na condição como recebida, medida com freqüências em torno de 8 e 4 Hz.

As medidas foram efetuadas nesta seqüência de freqüências (21, 8 e 4 Hz) e observa-se que o pico em torno de 150 K que é observado para a maior freqüência (21 Hz) não aparece nas outras medidas com freqüências menores, o que pode ser causado por algum elemento intersticial que tenha saído da amostra durante o aquecimento em vácuo.

Para facilitar a observação e discussão dos processos observados, os resultados de espectroscopia mecânica serão divididos em três partes, começando pela análise do pico em baixa temperatura, depois a estrutura em alta temperatura, por último será analisado o módulo de elasticidade dinâmico.

V.7.1 – Pico em Baixa Temperatura

A figura 34 apresenta os espectros de atrito interno e módulo de elasticidade em função da temperatura para a amostra da liga TNZ na condição tratada termicamente, medida com frequências em torno de 21, 8 e 4 Hz.

Observa-se uma estrutura de relaxação composta por um pico em torno de 150 K (somente para a frequência de 21 Hz) e uma pequena capacidade de amortecimento em alta temperatura. Pode-se observar a mesma fenomenologia da amostra na condição como recebida, onde o pico em baixa temperatura não aparece nas duas medidas seguintes, e a capacidade de amortecimento aumenta com a diminuição da frequência.

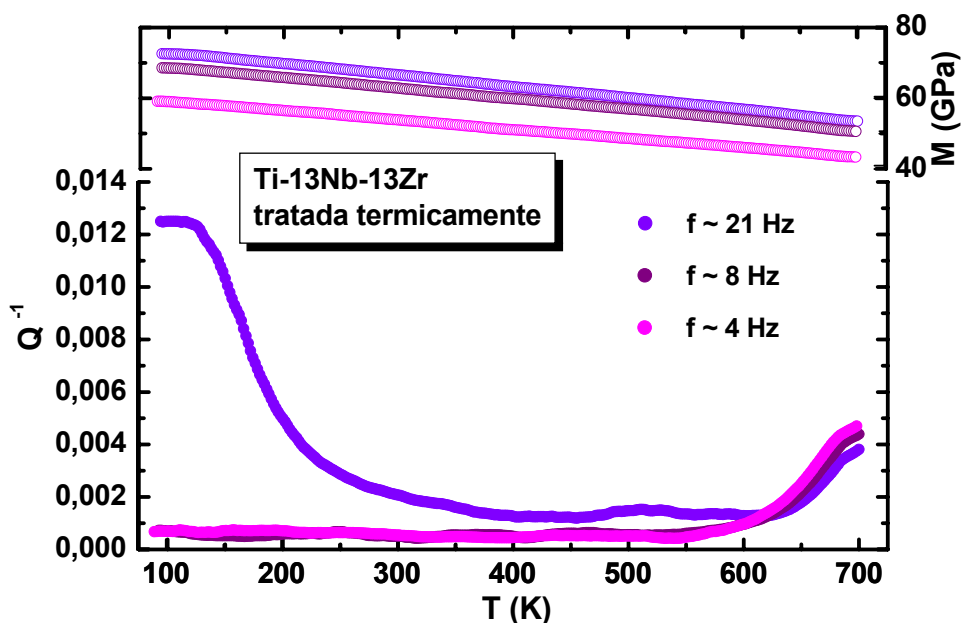


Figura 34 – Atrito interno e módulo de elasticidade para a amostra da liga TNZ na condição tratada termicamente, medida com frequência em torno de 21, 8 e 4 Hz.

A figura 35 apresenta um *zoom* nos espectros de atrito interno para as amostras da liga TNZ nas condições como recebida e após tratamento térmico contendo diferentes concentrações de hidrogênio, onde se observa uma estrutura de relaxação em torno de 150 K. Tal estrutura pode ser associada ao processo de relaxação devido à reorientação induzida por tensão de átomos de hidrogênio em torno de átomos oxigênio aprisionados nas vizinhanças de átomos da matriz metálica (par O-H), em conformidade com trabalhos anteriores de Grandini e colaboradores [GRANDINI, 1994].

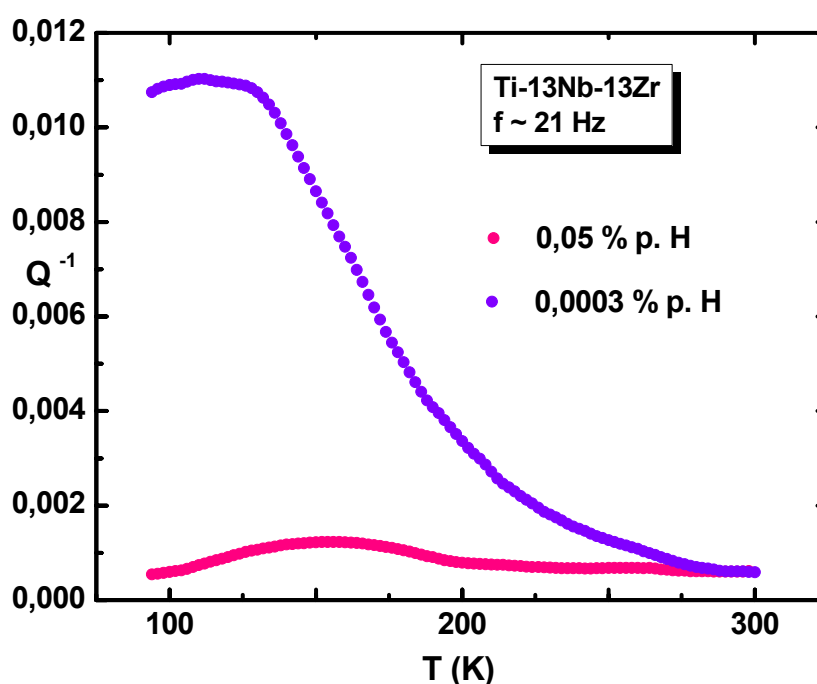


Figura 35 – Atrito interno como função da temperatura para amostras da liga TNZ com diferentes concentrações de hidrogênio.

A amostra após tratamento térmico contendo menos hidrogênio intersticial apresentou uma estrutura de relaxação (pico) maior porque a amostra sofreu um tratamento térmico posterior ao trabalho a frio, que reduziu suas tensões internas, e conseqüentemente liberou átomos de hidrogênio que estavam presos entre as discordâncias do material causadas pelo trabalho a frio. A amostra como recebida contém mais hidrogênio intersticial detectado pela análise química, mas que não estão livres para saltos termicamente ativados [NIEMEYER, 2006b].

V.7.2 – Estrutura em Alta Temperatura

Uma vez que o objetivo deste trabalho foi estudar o efeito de oxigênio intersticial em algumas propriedades físicas da liga TNZ através de medidas de espectroscopia mecânica, foram realizadas dopagens com oxigênio. A primeira dopagem foi feita em uma amostra que estava na condição tratada termicamente. Cabe salientar, que o tratamento térmico foi realizado numa barra de aproximadamente 500 mm e após o tratamento, foram retiradas seis amostras desta barra.

Antes de realizar a primeira dopagem foi feita a análise da atmosfera no tubo de quartzo, como pode ser observado na figura 36. Na figura 37 pode-se ver os elementos que saíram da amostra durante o aquecimento. O elemento que saiu em maior quantidade foi o hidrogênio, provavelmente que estava na amostra. Em menores quantidades oxigênio, água e nitrogênio (ou monóxido de carbono), que provavelmente estavam no tubo de quartzo.

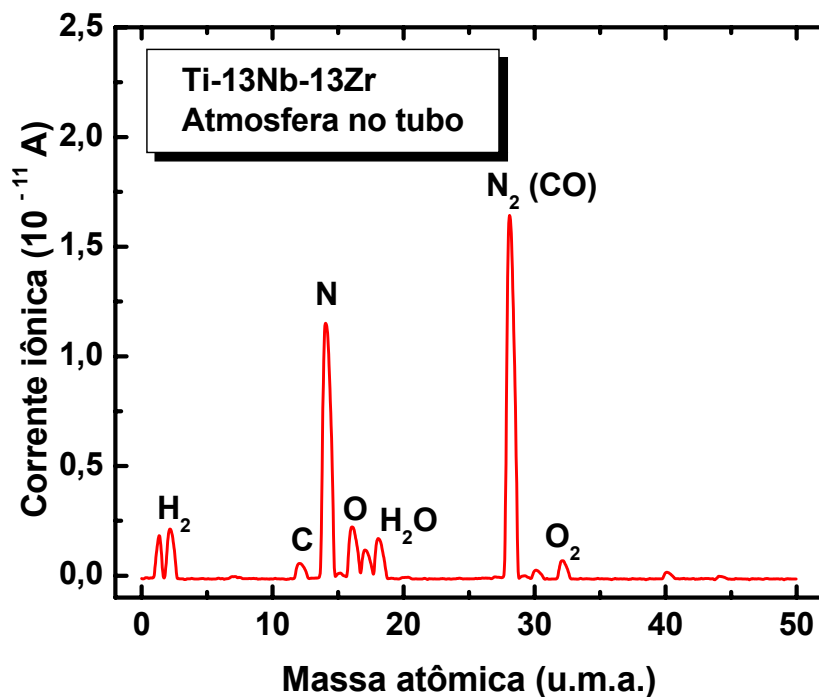


Figura 36 – Elementos presentes na atmosfera do tubo de quartzo antes de iniciar a primeira dopagem.

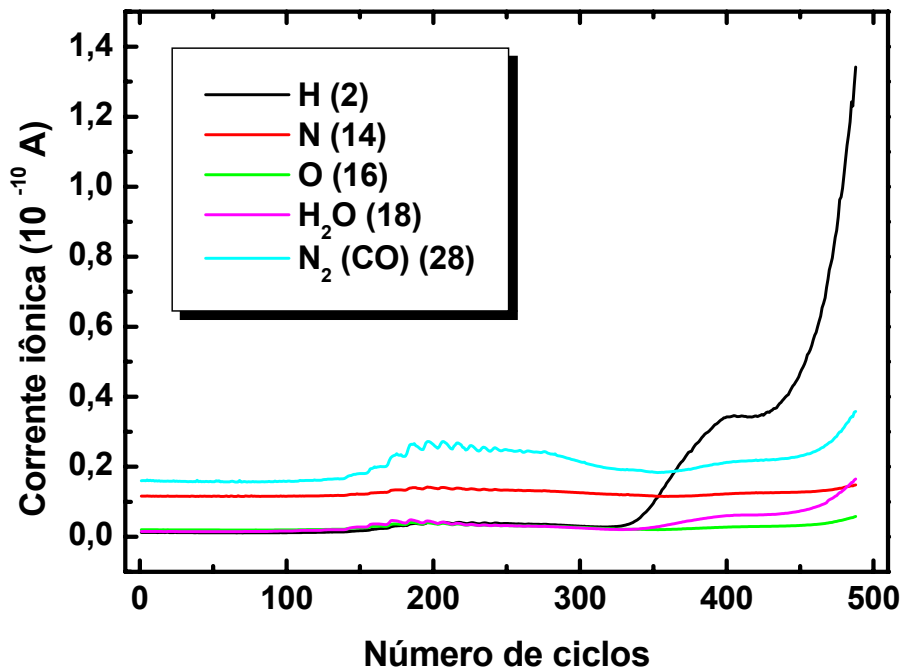


Figura 37 – Elementos que saíram da amostra durante o aquecimento.

Foi então introduzida uma pressão parcial de 1×10^{-5} Torr de oxigênio no tubo de quartzo. Os espectros de atrito interno e módulo de elasticidade em função da temperatura para a amostra da liga TNZ na condição primeira dopagem, medida com frequências em torno de 21, 8 e 4 Hz são apresentados na figura 38.

Observa-se uma estrutura em alta temperatura que está relacionada com a capacidade de amortecimento, que aumenta com a diminuição da frequência. Com a introdução de oxigênio houve uma alteração na capacidade de amortecimento, uma vez que o oxigênio intersticial distorce o reticulado cristalino.

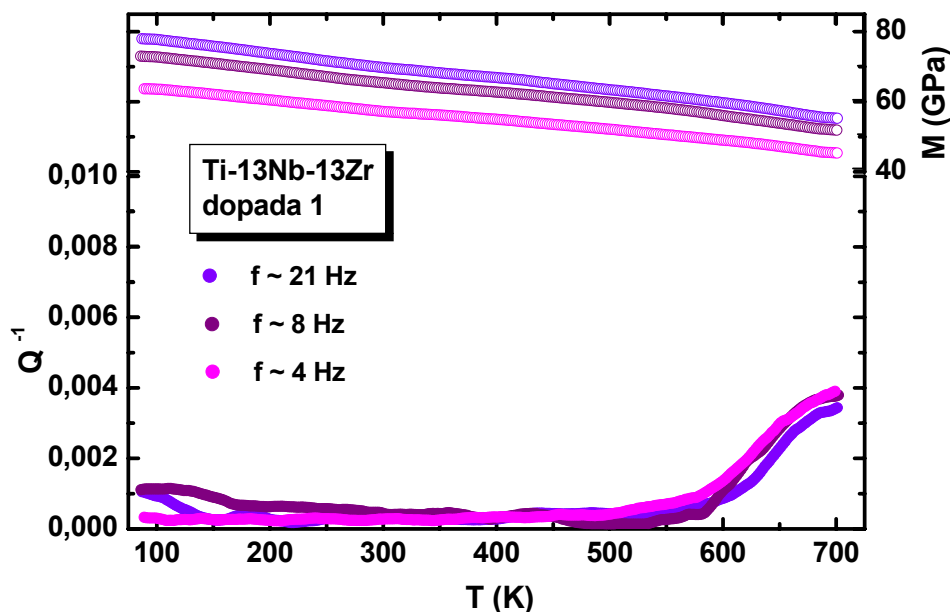


Figura 38 – Atrito interno e módulo de elasticidade para a amostra da liga TNZ na condição após primeira dopagem, medida com freqüências em torno de 21, 8 e 4 Hz.

Prosseguindo com as dopagens, foi utilizada na segunda dopagem outra amostra, também na condição tratada termicamente.

Antes de realizar a segunda dopagem foi feita a análise da atmosfera no tubo de quartzo, como pode ser observado na figura 39. Na figura 40 pode-se ver os elementos que saíram da amostra durante o aquecimento. Assim como na primeira dopagem, pode-se observar que o elemento que saiu em maior quantidade foi o hidrogênio, provavelmente da amostra. Em menores quantidades, carbono, oxigênio, nitrogênio (ou monóxido de carbono) e água, que estavam presentes no tubo de quartzo.

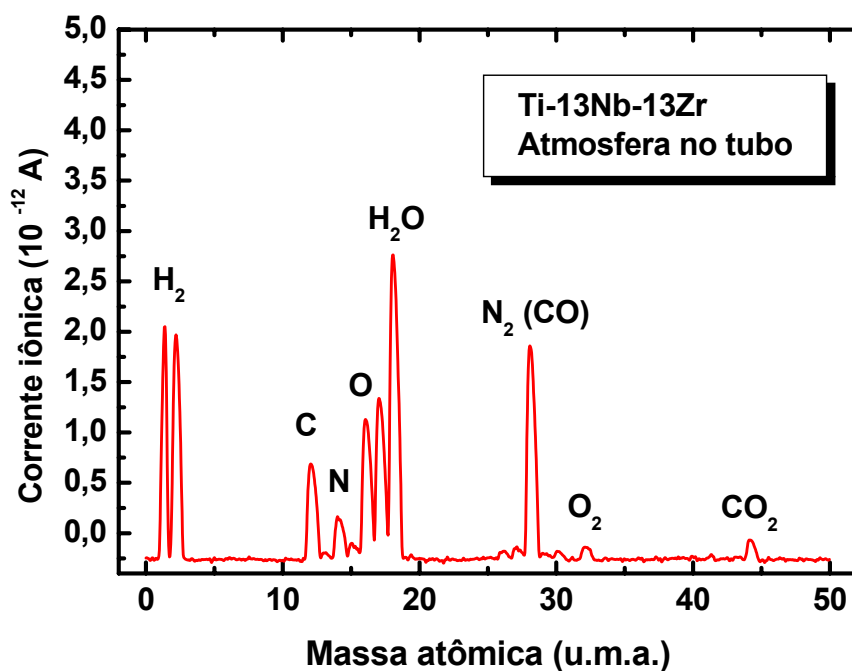


Figura 39 – Elementos presentes na atmosfera do tubo de quartzo antes de iniciar a segunda dopagem.

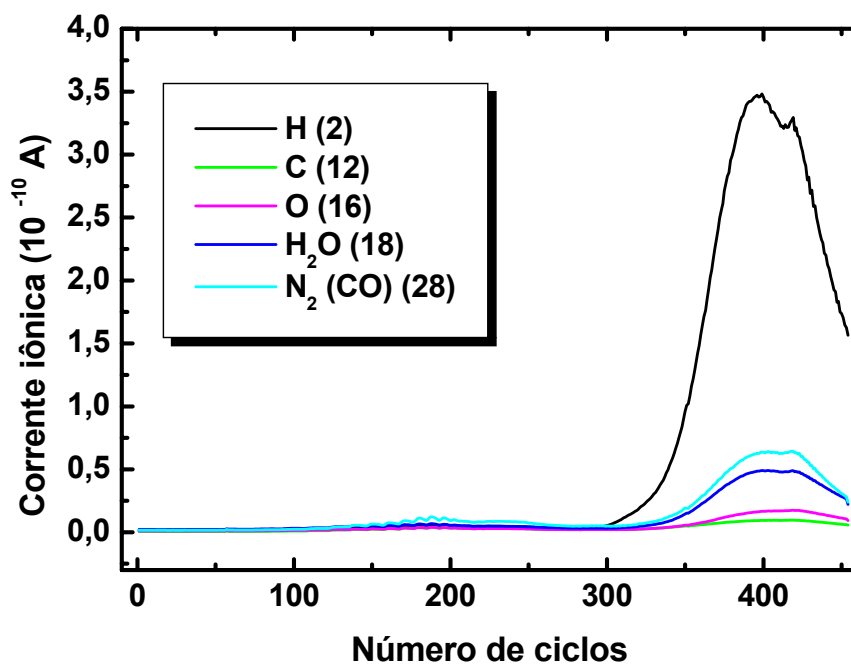


Figura 40 – Elementos que saíram da amostra durante o aquecimento.

Foi então introduzida uma pressão parcial de 5×10^{-5} Torr de oxigênio no tubo de quartzo. Os espectros de atrito interno e módulo de elasticidade em função da temperatura para a amostra da liga TNZ na condição segunda dopagem, medida com freqüências em torno de 21, 8 e 4 Hz são apresentados na figura 41.

Observa-se uma estrutura em alta temperatura que está relacionada com a capacidade de amortecimento, que aumenta com a diminuição da freqüência.

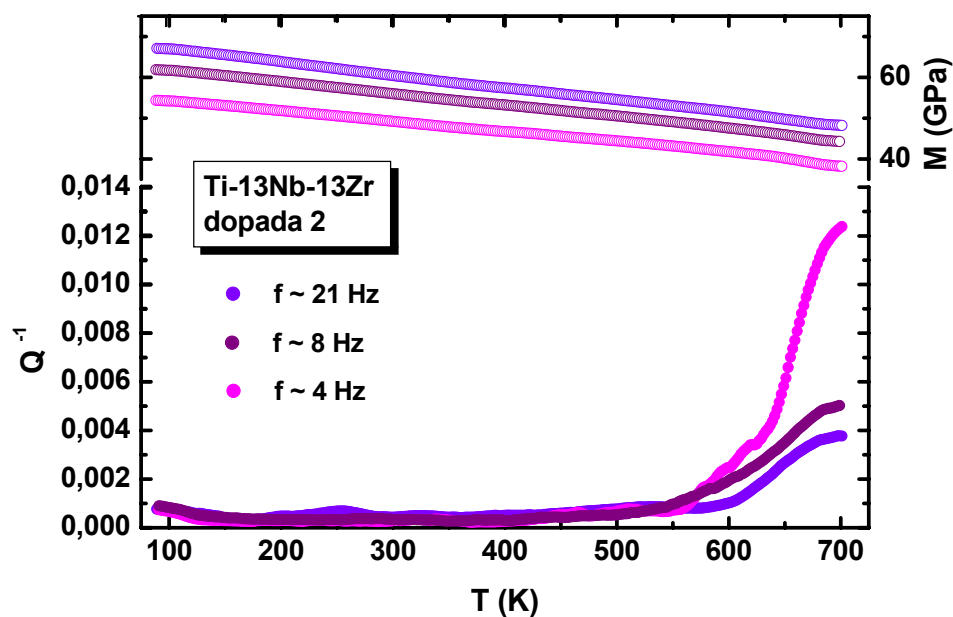


Figura 41 – Atrito interno e módulo de elasticidade para a amostra da liga TNZ na condição após segunda dopagem, medida com freqüências em torno de 21, 8 e 4 Hz.

Para a terceira dopagem foi utilizada outra amostra, também na condição tratada termicamente.

Antes de realizar a terceira dopagem foi feita a análise da atmosfera no tubo de quartzo, como pode ser observado na figura 42. Na figura 43 pode-se ver os elementos que saíram da amostra durante o aquecimento. O elemento que saiu em maior quantidade foi o hidrogênio, provavelmente da amostra. Em menores quantidades carbono, oxigênio, água e nitrogênio (ou monóxido de carbono) presentes na atmosfera do tubo de quartzo.

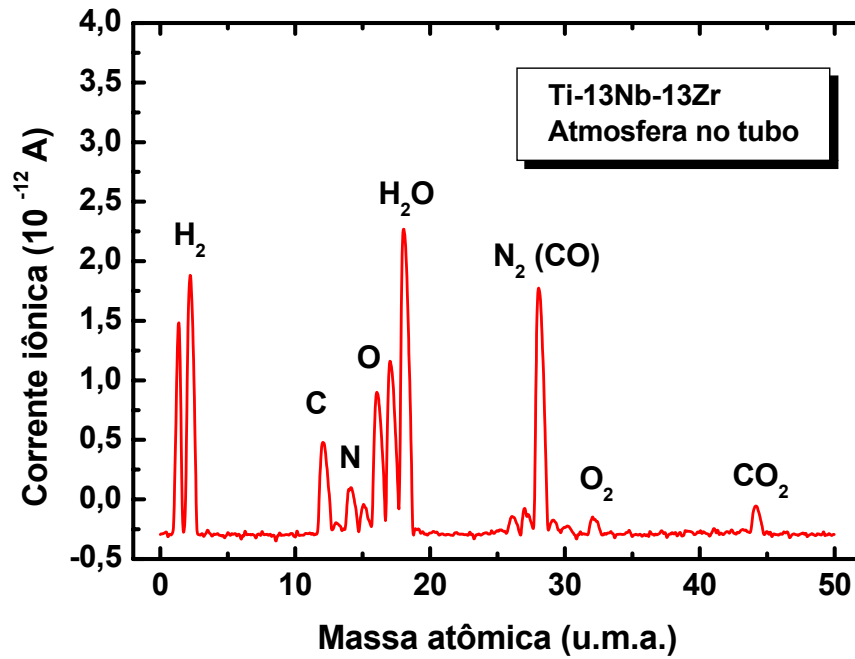


Figura 42 – Elementos presentes na atmosfera do tubo de quartzo antes de iniciar a terceira dopagem.

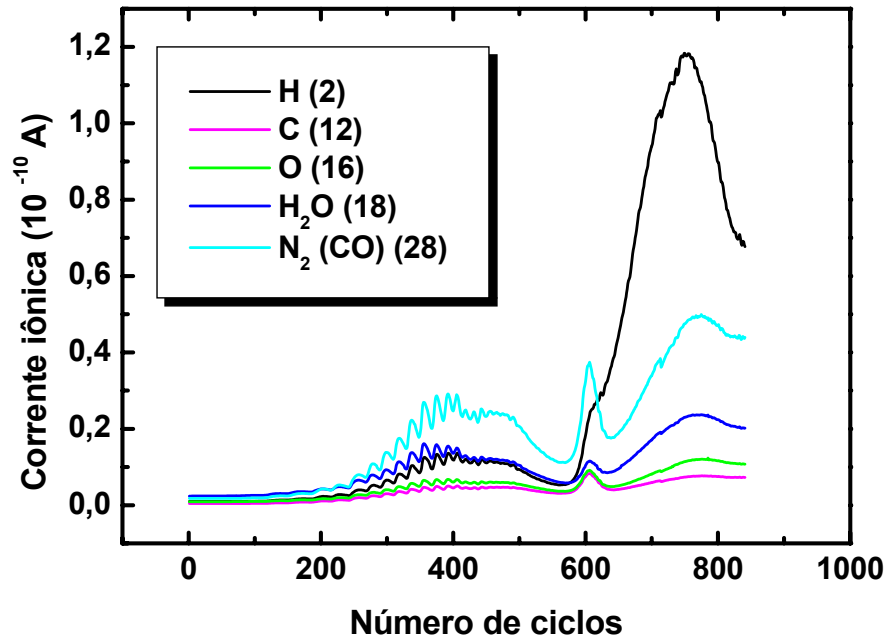


Figura 43 – Elementos que saíram da amostra durante o aquecimento.

Foi então introduzida uma pressão parcial de 1×10^{-4} Torr de oxigênio no tubo de quartzo, os espectros de atrito interno e módulo de elasticidade em função da temperatura para a amostra da liga TNZ na condição após terceira dopagem, medida com frequências em torno de 21, 8 e 4 Hz são apresentados na figura 44.

Observa-se uma estrutura em alta temperatura que está relacionada com a capacidade de amortecimento, que aumenta com a diminuição da frequência.

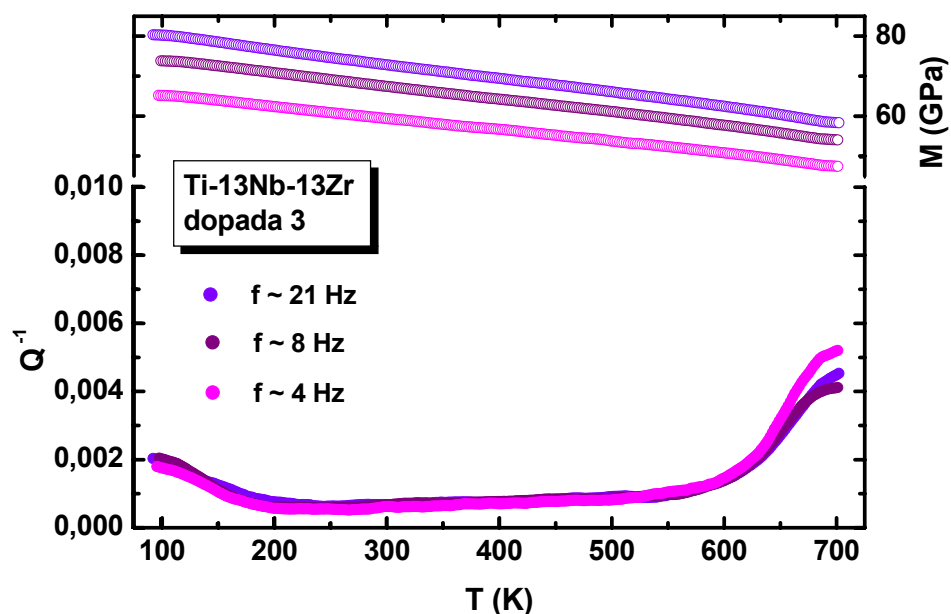


Figura 44 – Atrito interno e módulo de elasticidade para a amostra da liga TNZ na condição após terceira dopagem, medida com frequências em torno de 21, 8 e 4 Hz.

Para a quarta dopagem foi utilizada outra amostra, também na condição tratada termicamente.

Antes de realizar a quarta dopagem foi feita a análise da atmosfera no tubo de quartzo, como pode ser observado na figura 45. Na figura 46 pode-se ver os elementos que saíram da amostra durante o aquecimento. O elemento que saiu em maior quantidade foi o hidrogênio, provavelmente presente na amostra. Em menores quantidades carbono, oxigênio, água e nitrogênio (ou monóxido de carbono), presentes no tubo de quartzo.

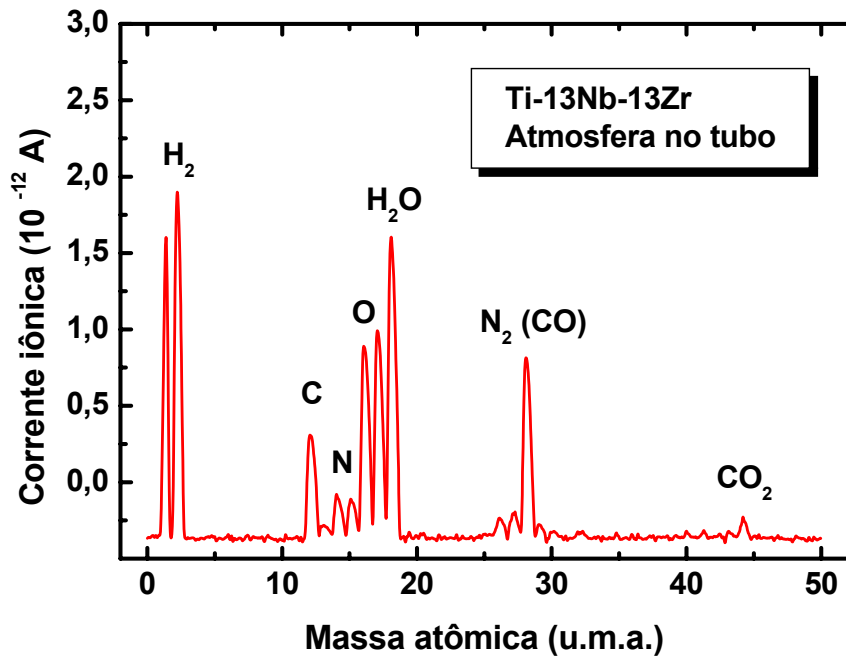


Figura 45 – Elementos presentes na atmosfera do tubo de quartzo antes de iniciar a quarta dopagem.

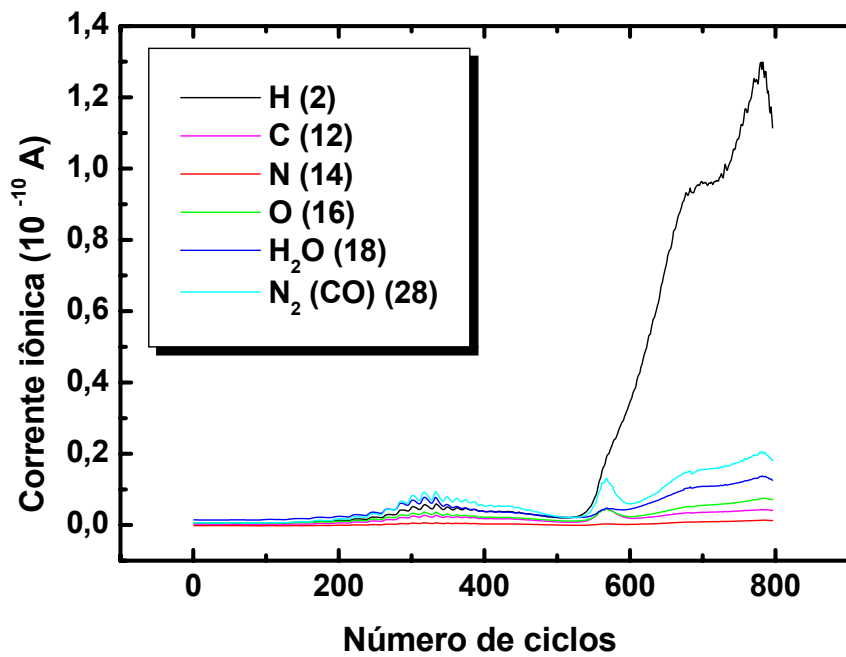


Figura 46 – Elementos que saíram da amostra durante o aquecimento.

Foi então introduzida uma pressão parcial de 1×10^{-3} Torr de oxigênio no tubo de quartzo. Os espectros de atrito interno e módulo de elasticidade em função da temperatura para a amostra da liga TNZ na condição após quarta dopagem, medida com frequências em torno de 21, 8 e 4 Hz são apresentados na figura 47.

Observa-se uma estrutura em alta temperatura que está relacionada com a capacidade de amortecimento, que aumenta com a diminuição da frequência. Também é observado um pico em torno de 500 K que não aparece em todas as frequências estudadas.

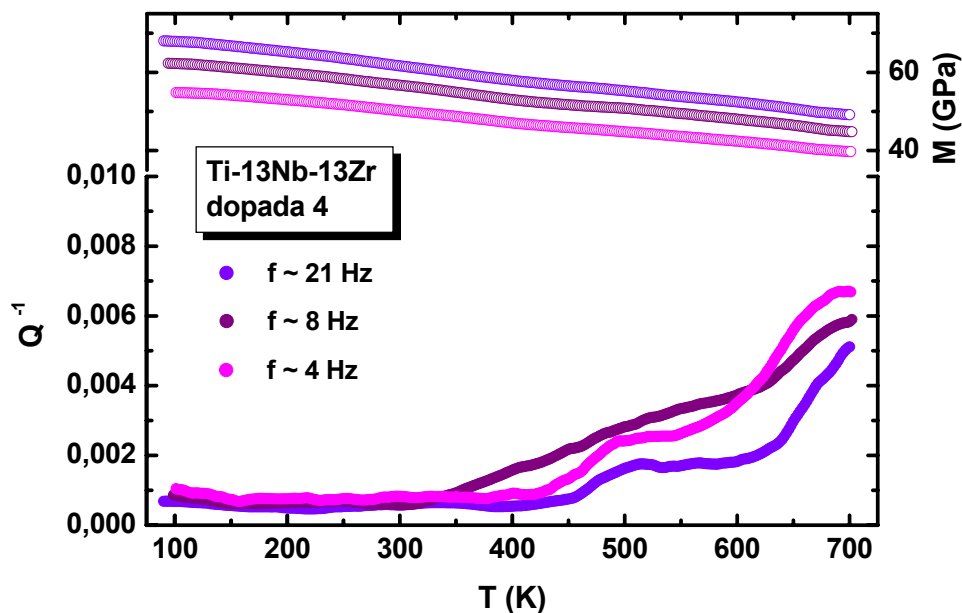


Figura 47 – Atrito interno e módulo de elasticidade para a amostra da liga TNZ na condição após quarta dopagem, medida com frequências em torno de 21, 8 e 4 Hz.

Para a quinta dopagem foi utilizada outra amostra, que também estava inicialmente na condição tratada termicamente.

Antes de realizar a quinta dopagem foi feita a análise da atmosfera no tubo de quartzo, como pode ser observado na figura 48. Na figura 49 pode-se ver os elementos que saíram da amostra durante o aquecimento. O elemento que saiu em maior quantidade foi o hidrogênio, provavelmente da amostra. Em menores

quantidades carbono, oxigênio, água e nitrogênio (ou monóxido de carbono) presentes no tubo de quartzo.

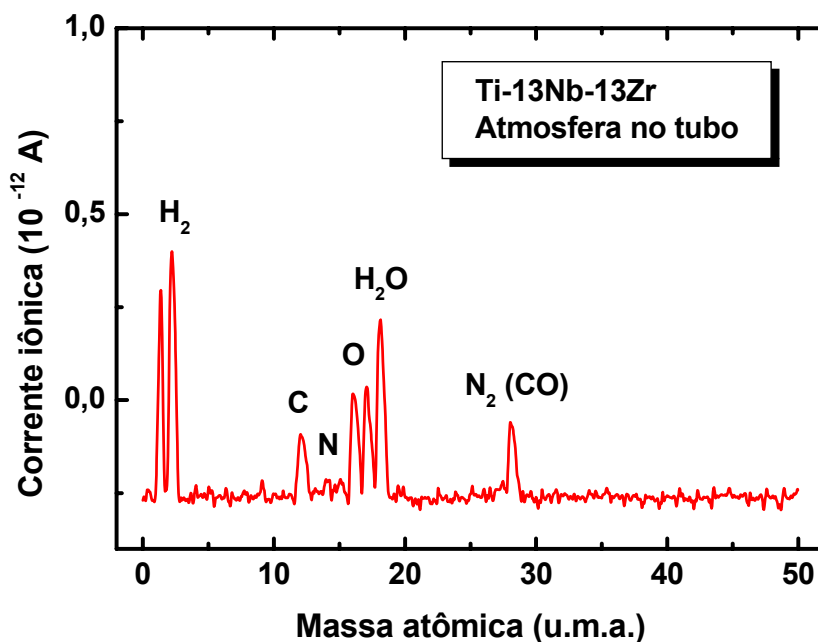


Figura 48 – Elementos presentes na atmosfera do tubo de quartzo antes de iniciar a quinta dopagem.

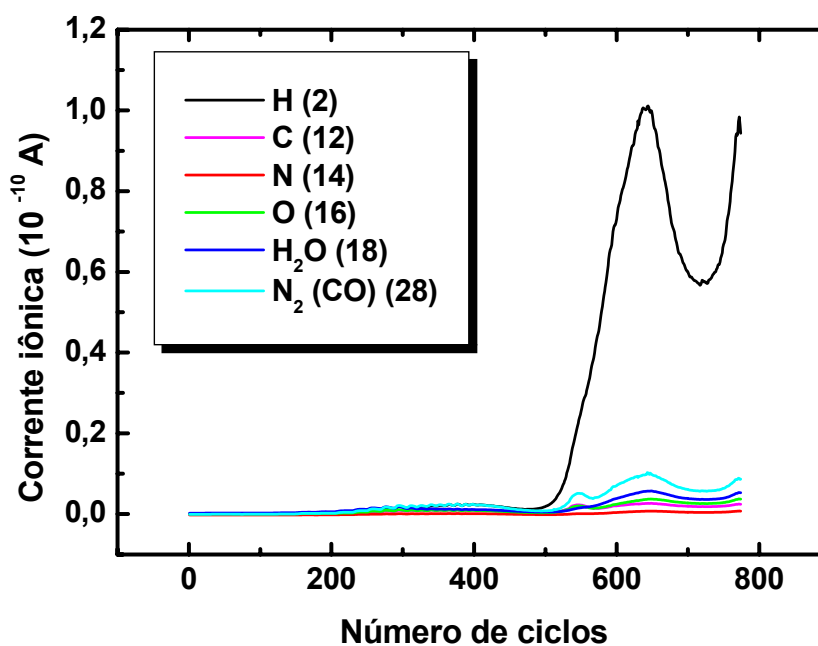


Figura 49 – Elementos que saíram da amostra durante o aquecimento.

Foi então introduzida uma pressão parcial de 1×10^{-2} Torr de oxigênio no tubo de quartzo. Os espectros de atrito interno e módulo de elasticidade em função da temperatura para a amostra da liga TNZ na condição após quinta dopagem, medida com frequências em torno de 21, 8 e 4 Hz são apresentados na figura 50.

Observa-se uma estrutura em alta temperatura que está relacionada com a capacidade de amortecimento, que aumenta com a diminuição da frequência.

Também observa-se duas estruturas (picos), uma em torno de 350 K e outra em torno de 600 K.

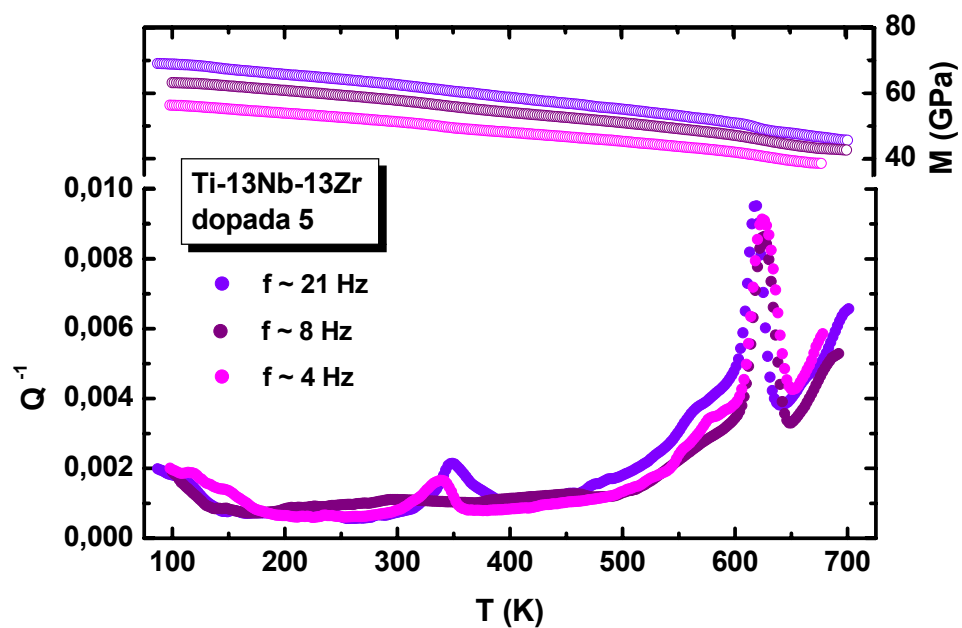


Figura 50 – Atrito interno e módulo de elasticidade para a amostra da liga TNZ na condição após quinta dopagem, medida com frequências em torno de 21, 8 e 4 Hz.

A estrutura em torno de 350 K não aparece em todas as frequências medidas e tem uma intensidade muito baixa. Não há nenhuma menção na literatura de quaisquer processos de relaxação associado a defeitos intersticiais ou substitucionais nesta faixa de temperatura.

A estrutura em torno de 600 K provavelmente está relacionada com alguma transição de fase, pois o pico não é termicamente ativado (não se desloca com a variação da frequência) [NOWICK, 1972].

Este pico em alta temperatura não pode ser associado a algum processo de reorientação induzida por tensão de átomos intersticiais em torno de átomos da matriz metálica, pois para uma frequência de aproximadamente 3 Hz, o processo Nb-O ocorre a uma temperatura em torno de 400 K, o processo Ti-O a uma temperatura em torno de 425 K e o processo Nb-N a uma temperatura em torno de 540 K [ALMEIDA, 2004; NIEMEYER, 2005]. O processo Zr-O, para esta frequência, ocorre a uma temperatura em torno de 520 K [BOTTA, 1990].

Para uma frequência de aproximadamente 9 Hz, o processo Nb-O ocorre a uma temperatura de aproximadamente 440 K e o processo Ti-O ocorre a uma temperatura de aproximadamente 480 K [NIEMEYER, 2005]. Já para o caso de ligas Nb-Zr, o processo Zr-O ocorre a uma temperatura de aproximadamente 500 K e o processo Zr-N a uma temperatura de aproximadamente 615 K [SOUZA, 2008].

Vários outros autores também mostram que os processos Nb-O, Nb-N, Ti-O, Ti-N, Zr-O e Zr-N ocorrem em temperaturas bem menores que o pico encontrado neste trabalho [POVOLO, 1993; FLORÊNCIO, 2003; CANTELLI, 2006; YIN, 2006; YU, 2007a; YU, 2007b].

A figura 51 mostra o atrito interno para amostra na condição como recebida, medida com diferentes frequências ($f = 4, 8$ e 21 Hz) durante a temperatura ascendente. Pode ser observado que o amortecimento na região de alta temperatura diminui com o aumento da frequência. Como visto na figura 52, a mesma fenomenologia pode ser vista para a amostra da liga TNZ depois do tratamento térmico medida com as mesmas frequências.

Kê reportou que a capacidade de amortecimento do alumínio puro é proporcional à temperatura e tem a relação inversa com a frequência. Os resultados experimentais desta tese estão de acordo com o trabalho de Kê [FANG, 2000].

O trabalho de Zhang e colaboradores [ZHANG, 1994] mostra que o amortecimento de metais e suas ligas pode ser atribuído ao amortecimento termoelástico e amortecimento de defeitos. O amortecimento termoelástico aumenta com o aumento da frequência abaixo da frequência de relaxação Zener (160 Hz).

O amortecimento diminui com o aumento da frequência além da escala de frequência estudada. Assim, o amortecimento termoelástico não tem contribuição para o amortecimento de alta temperatura para a liga TNZ.

A capacidade de amortecimento foi verificada nas medidas em alta temperatura, mas é um dado que pode ser usado em temperatura ambiente, uma vez que a insuficiente absorção de impacto no caso de uma prótese articular pode levar à reabsorção do osso e possível perda da prótese [NIEMEYER, 2006a].

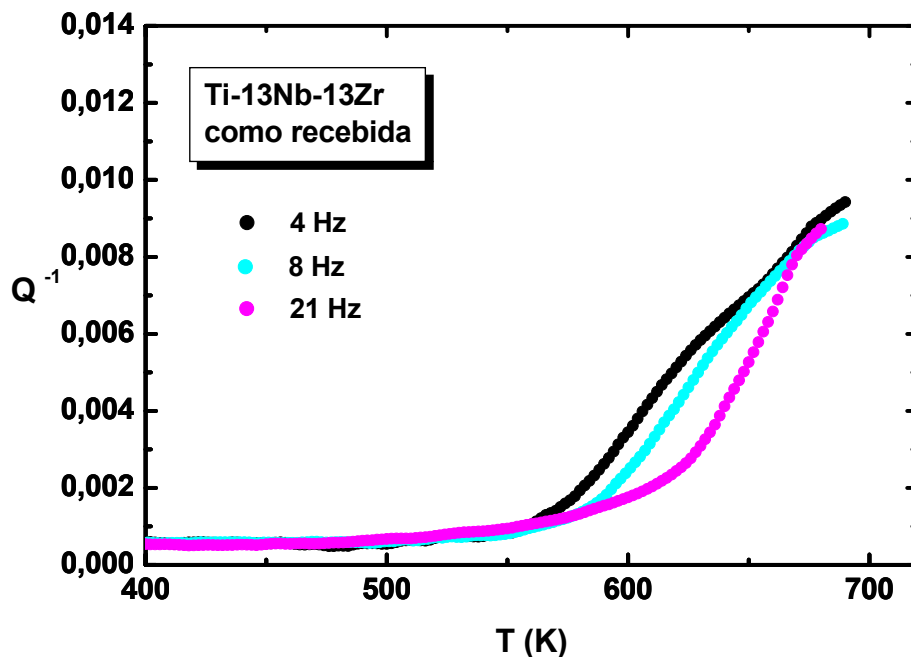


Figura 51 – Atrito interno para a amostra da liga TNZ na condição como recebida, medido em diversas frequências.

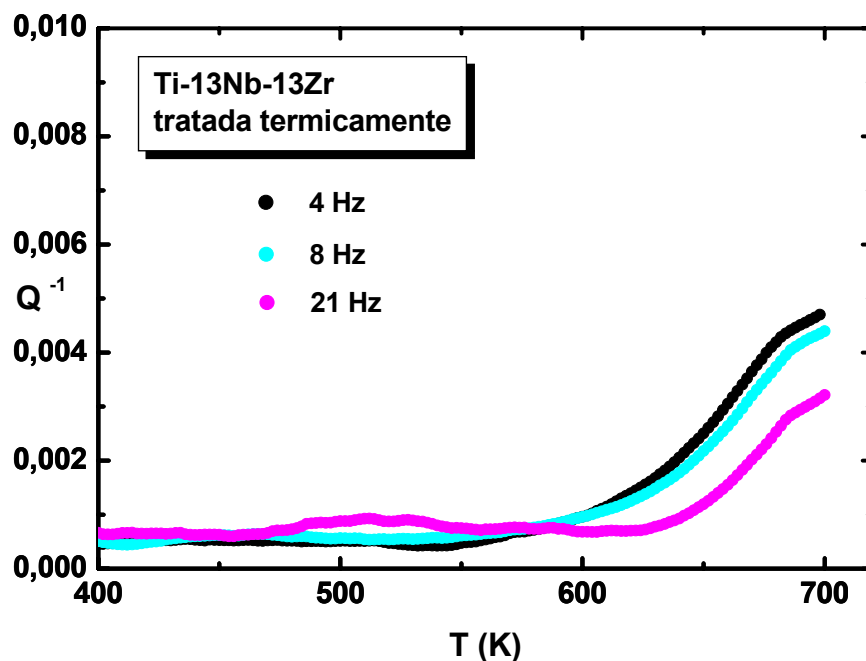


Figura 52 – Atrito interno para a amostra da liga TNZ na condição tratada termicamente, medido em diversas frequências.

A figura 53 apresenta as medidas de atrito interno como função da temperatura para a amostra TNZ na condição como recebida, medida com frequência em torno de 4 Hz juntamente com a amostra após o tratamento térmico. Pode ser observado que o tratamento térmico causa uma diminuição na capacidade de amortecimento, especialmente na zona de alta temperatura. A mesma fenomenologia pode ser observada para as amostras medidas com frequência em torno de 21 Hz, mostradas na figura 54.

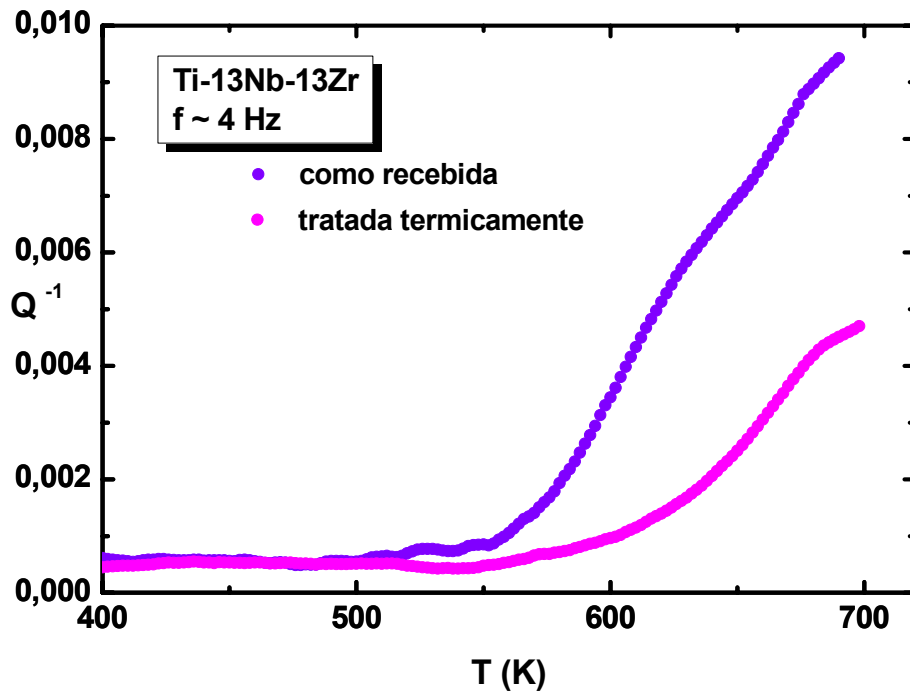


Figura 53 – Atrito interno como função da temperatura para amostras da liga TNZ como recebida e tratada termicamente, medido com freqüência em torno de 4 Hz.

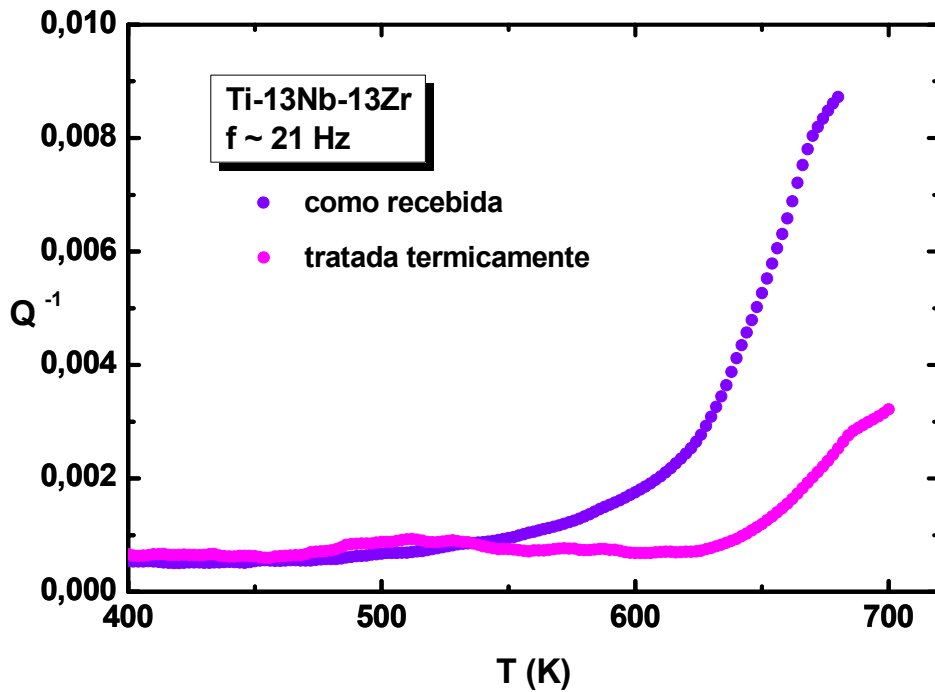


Figura 54 – Atrito interno como função da temperatura para amostras da liga TNZ como recebida e tratada termicamente, medido freqüência em torno de 21 Hz.

Vários autores [GUAN, 1999; YOSHIDA, 2000; WELLER, 2006] mostram que o amortecimento em metais e suas ligas pode ser atribuído ao amortecimento termoelástico e ao amortecimento de defeitos. Entre os defeitos, amortecimentos de discordâncias e de contorno de grão têm um papel dominante para ligas TNZ. O amortecimento de discordâncias é importante porque faz um papel crítico, não somente na resposta de amortecimento dos materiais cristalinos, mas também no comportamento mecânico de todos os materiais [ZHANG, 1993].

No caso das ligas TNZ estudadas, as amostras foram submetidas a tratamentos de trabalho a frio e um grande número de discordâncias foi criado. Kê [KÊ, 1947] mostrou que alumínio policristalino tem um maior amortecimento do que um simples cristal; a diferença do contorno de grão entre eles manifesta por si mesmo quando a temperatura excede 200°C.

A amostra da liga TNZ na condição como recebida tem o tamanho de grão menor do que a amostra TNZ após o tratamento térmico, como pode ser observado nas análises por MEV. O tamanho de grão menor tem um papel parcial na dissipação da energia elástica. Isso é evidente nas figuras 53 e 54 que as ligas TNZ depois do tratamento térmico exibem menor capacidade de amortecimento do que antes do tratamento térmico (como recebida) por causa dos efeitos do amortecimento de contorno de grão.

No caso das amostras TNZ estudadas, as amostras foram submetidas a um trabalho a frio (swaging) onde foi criado um grande número de discordâncias e após o tratamento térmico, o tamanho de grão aumentou, resultando em uma diminuição da capacidade de amortecimento.

A figura 55 mostra um espectro de atrito interno como função da temperatura, medido com frequência em torno de 21 Hz, para amostras da liga TNZ após dopagens com oxigênio.

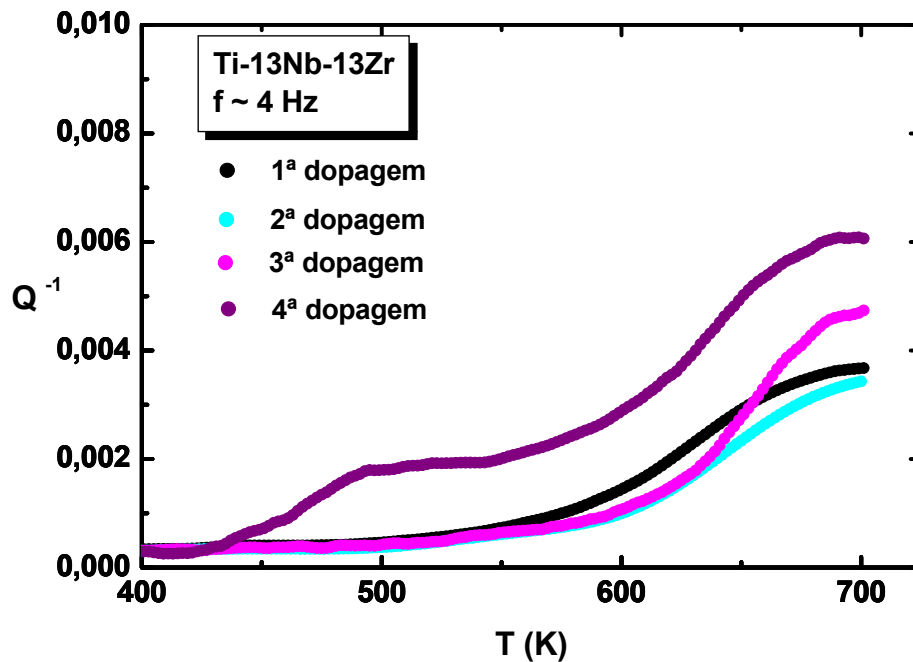


Figura 55 – Atrito interno como função da temperatura para as amostras da liga TNZ após dopagens, medido com frequência em torno de 4 Hz.

Pode ser observado que o tratamento térmico causa uma diminuição na capacidade de amortecimento, principalmente na região de alta temperatura. Também pode se observar que as dopagens causam uma mudança na capacidade de amortecimento, pois a introdução de oxigênio distorce o reticulado cristalino, como pode ser observado no difratograma de raios X na figura 11, onde os picos da fase α aparecem deslocados [NIEMEYER, 2006a].

V.7.3 – Módulo de Elasticidade Dinâmico

Na figura 56 é apresentado o gráfico de módulo de elasticidade como função da temperatura para amostras da liga TNZ nas condições como recebida, tratada termicamente e após dopagens com oxigênio, medidos com frequência em torno de 21 Hz.

Pode-se observar que há um decréscimo do módulo de elasticidade com o aumento da temperatura, que é característico da maioria dos metais, devido ao amolecimento natural do material. Nota-se ainda que o módulo de elasticidade varia com a frequência.

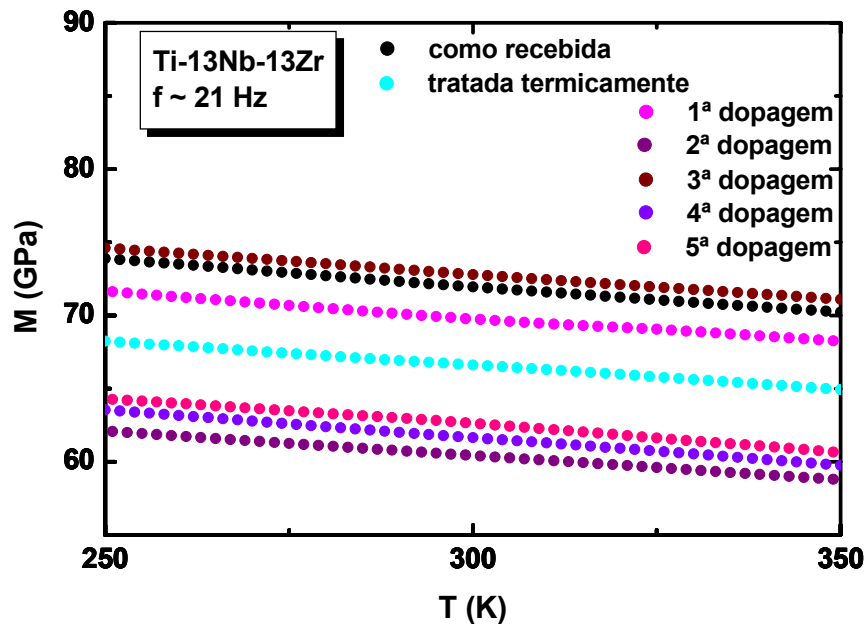


Figura 56 – Módulo de elasticidade como função da temperatura para amostras da liga TNZ, medido com frequência em torno de 21 Hz.

Para amostras de titânio- β com estrutura cúbica de corpo centrado, a adição de oxigênio causa um aumento no módulo de elasticidade. Este aumento está associado ao rearranjo local dos átomos de oxigênio como uma solução sólida dentro da fase β [QAZI, 2005]. Para as amostra da liga TNZ na qual a fase predominante é α , cuja estrutura é hexagonal compacta, os átomos de oxigênio não estão livres para se mover, causando uma diminuição do módulo. O mesmo acontece para as medidas de espectroscopia mecânica, onde o pico de relaxação Snoek para os processos Ti-O, Nb-O e Zr-O não aparece.

Na figura 57 pode-se observar o gráfico do módulo de elasticidade em função da concentração de oxigênio para as amostras da liga TNZ, onde se conclui após

fazer uma regressão linear dos pontos experimentais que o módulo de elasticidade diminui com o aumento da quantidade de oxigênio.

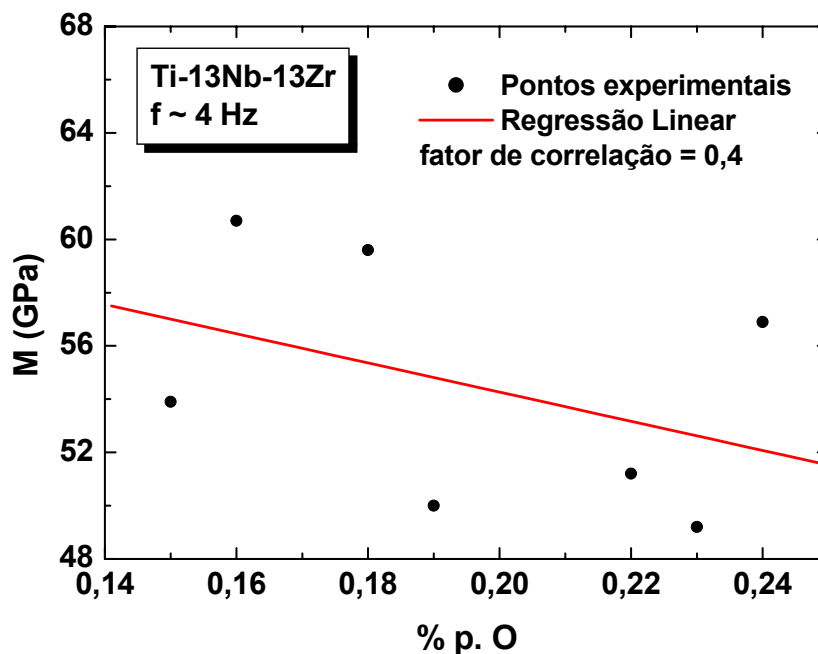


Figura 57 – Módulo de elasticidade em função da concentração de oxigênio.

Com a regressão linear e análise utilizando o programa Excel®, pode-se dizer que há certa tendência à diminuição do módulo, porém estatisticamente esta não é significativa ($P=0,36$).

Portanto, a introdução de oxigênio intersticial causa uma diminuição no módulo de elasticidade, o que é interessante quando se trata de ligas utilizadas em implantes ortopédicos.

V – CONCLUSÕES

As medidas de difração de raios X mostraram que as amostras possuem uma estrutura α , e a introdução de oxigênio não altera de forma significativa a estrutura cristalina, mas causa um deslocamento dos picos da fase α por causa da distorção do reticulado.

As medidas de microscopia eletrônica de varredura mostraram que as amostras possuem uma microestrutura martensítica α' do tipo Widmanstätten, e a introdução de oxigênio não causou uma alteração significativa da microestrutura.

No teste de citotoxicidade indireta, nenhuma das amostras estudadas apresentou efeito tóxico para as células, não apresentando quaisquer sinais de citotoxicidade e não apresentando nenhum tipo de agressão que inibisse ou causasse morte celular, indicando, assim uma boa integração entre as células e os materiais estudados. As dopagens não causaram nenhuma alteração nos testes *in vitro*.

Para os ensaios de corrosão foi observado que, com a dopagem de oxigênio, houve um pequeno deslocamento do potencial de corrosão para valores menos positivos, o que poderia ser indesejável, porque em tal condição o material precisa de menos energia para ser oxidado. Porém, foi verificado que há uma redução significativa da corrente anódica atual em quase todas as regiões de potenciais que foram varridas, significando que a velocidade de corrosão diminui quando a dopagem é realizada. Com o aumento da quantidade de oxigênio, no processo de dopagem, é observada uma redução do pico encontrado na condição tratada termicamente, que foi atribuído à formação de camada de óxido maior estabilidade, sendo o oxigênio o responsável pela formação da camada de óxido. A dopagem com oxigênio piora o potencial de corrosão.

Nas medidas de espectroscopia mecânica, foram observadas duas estruturas de relaxação, uma na região de baixa temperatura (em torno de 150 K) e outra na região de alta temperatura.

A estrutura de relaxação composta por um pico em torno de 150 K foi associada à reorientação induzida por tensão de átomos de hidrogênio ao redor de átomos oxigênio (par O-H) da matriz metálica.

A estrutura em alta temperatura (alto amortecimento) é típica de amostras que foram submetidas a tratamentos termomecânicos. A capacidade de amortecimento das ligas TNZ aumenta com o aumento da temperatura. A capacidade de amortecimento diminui com o aumento da frequência.

Também foi observado que as dopagens causam uma mudança na capacidade de amortecimento, pois a introdução de oxigênio distorce o reticulado cristalino. Os mecanismos de amortecimento foram atribuídos ao amortecimento de discordâncias e ao amortecimento de contornos de grão, uma vez que as amostras submetidas ao trabalho a frio (*swaging*) possuem um grande número de discordâncias e o tamanho de grão aumentou após o tratamento térmico.

A introdução de oxigênio diminui o módulo de elasticidade, o que é interessante para ligas que são utilizadas em implantes ortopédicos.

VII – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos futuros, poderia se estudar o pico em torno de 600 K que aparece somente para a amostra TNZ na condição após quinta dopagem, que provavelmente está relacionado com uma transição de fase.

Poderiam ser realizadas novas dopagens, introduzindo diferentes pressões de oxigênio, e também nitrogênio, para estudar seu efeito na biocompatibilidade, no potencial de corrosão, nas propriedades anelásticas e no módulo de elasticidade dinâmico da liga TNZ.

Neste trabalho foram estudadas somente algumas propriedades mecânicas, poderia então ser realizados ensaios mecânicos tais como tração e fadiga, para avaliar o comportamento das amostras após as dopagens com elementos intersticiais.

VIII – REFERÊNCIAS

AKAHORI, T.; NIINOMI, M. (1998) Fracture characteristics of fatigued Ti-6Al-4V ELI as an implant material. **Materials Science and Engineering A**, v. 243, p. 237-243.

ALMEIDA, L.H.; NIEMEYER, T.C.; PIRES, K.C.C.; GRANDINI, C.R.; PINTÃO, C.A.F., FLORÊNCIO, O. (2004) Anelastic relaxation processes due oxygen in Nb-3.1 at.% Ti alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 370, p. 96-99.

ALVARADO, C.D. (2005) **A study of the corrosion resistance of gamma titanium aluminide in Ringer's solution, 3.5 wt% NaCl and sea water**, Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), University of Puerto Rico, Mayagüez.

ANKEM, S.; GREENE, C.A. (1999) Recent developments in microstructure/property relationships of beta titanium alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 263, p. 127-131.

ASM INTERNATIONAL (1990) **The Materials Information Society: Binary Alloy Phase Diagrams**. CD-ROM.

BAPTISTA, C.A.R.P.; SCHNEIDER, S.G.; TADDEI, E.B.; SILVA, H.M. (2004) Fatigue behavior of arc melted Ti-13Nb-13Zr alloy. **International Journal of Fatigue**, v. 26, p. 967-973.

BENTO, C.A.S. (2000) **Estudo da Interface Ti-6Al-4V/TiO₂ por Microscopia Eletrônica de Varredura**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade de São Paulo, São Carlos.

BLACK, J. (1992) **Biological Performance of Materials – Fundamentals of Biocompatibility**, 2nd ed. Marcel Dekker Inc., New York.

BOTTA, F.W.J.; FLORÊNCIO, O.; GRANDINI, C.R.; TEJIMA, H.; JORDÃO, J.A.R. (1990) Mechanical multiple relaxation spectra in Nb-Zr-O alloys. **Acta Metallurgica et Materialia**, v. 38, n. 3, p. 391-396.

BRANEMARK, P.I. (1983) Osseointegration and its experimental background. **The Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 50, n. 3, p. 399-410.

CAI, Z.; SHAFER, T.; WATANABE, I.; NUNN, M.E.; OKABE, T. (2003) Electrochemical characterization of cast titanium alloys. **Biomaterials** v. 24, p. 213-218.

CANTELLI, R. (2006) The roots and the future of mechanical spectroscopy. **Materials Science and Engineering A**, v. 442, n. 1-2, p. 5-20.

CULLITY, B.D. (1978) **Elements of X-Ray Diffraction**, Addison-Wesley Publishing Company Inc., Amsterdam.

DAVIDSON, J.A.; KOVACS, P. (1992) USA Patent n°. 4.169.597.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL Disponível em:
<<http://www.dnpm.com.br>>. Acesso em 2006.

DONATO, T.A.G.; SANTOS JÚNIOR, A.R.; ARRUDA, M.S.P.; GRANDINI, C.R. (2005) Evaluation of in vitro cytotoxicity of different Ti alloys used as biomaterial. **Brazilian Journal of Morphological Sciences**, v. Sup., p. 280-281.

DONATO, T.A.G.; ALMEIDA, L.H.; NIEMEYER, T.C.; GRANDINI, C.R.; SCHNEIDER, S.G.; CARAM, R.; SANTOS JÚNIOR, A.R. (2006) Influência de Intersticiais Pesados na Biocompatibilidade das Ligas Ti-13Nb-13Zr e Ti-35Nb-7Zr-5Ta. In: 4º Congresso Latino Americano de Órgãos Artificiais e Biomateriais, 2006, Caxambu (MG). **Anais do 4º Congresso Latino Americano de Órgãos Artificiais e Biomateriais**. São Paulo (SP): Sociedade Latinoamericana de Órgãos Artificiais e Biomateriais, p. 1-6.

EISENBARTH, E.; VELTEN, D.; MÜLLER, M.; TRULL, R.; BREME, J. (2004) Biocompatibility of β -stabilizing elements of titanium alloys. **Biomaterials**, v. 25, n. 26, p. 5705-5713.

FANG, Q.; KÊ, T.S. (2000) Characterization and mechanism of high damping materials. **Physics**, v. 29, n. 9, p. 541-545.

FAST, J. D. (1976) **Gases in Metals**, Philips Technical Library, New York.

FLORENCIO, O.; GRANDINI, C.R., JORDÃO, J.A.R. (2003) Effect of impurities on mechanical relaxation in niobium. **Materials Research**, v. 6, n. 4, p. 541-544.

GEETHA, M.; SINGH, A.K.; MURALEEDHARAN, K.; GOGIA, A.K.; ASOKAMANI, R. (2001) Effect of thermomechanical processing on microstructure of a Ti-13Nb-13Zr alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 329, p. 264-271.

GEETHA, M.; MUDALI, U.K.; GOGIA, A.K.; ASOKAMANI, R.; RAJ, B. (2004) Influence of microstructure and alloying elements on corrosion behavior of Ti-13Nb-13Zr alloy. **Corrosion Science**, v. 46, p. 877-892.

GENTIL, V. (1996) **Corrosão**, 3ª edição, LTC Editora, Rio de Janeiro.

GRANDINI, C.R.; BOTTA FILHO, W.J.; FLORENCIO, O.; TEJIMA, H.; JORDÃO, J.A.R. (1994) Anelastic relaxation due to O-H pairs in Nb-Zr alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 211, p. 226-228.

GRANDINI, C.R. (2002) A low cost automatic system for anelastic relaxations measurements. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 21, n. 1-2, p. 13-16.

GUAN, X.S.; NUMAKURA, H.; KOIWA, M.; HASEGAWA, K.; OUCHI, C. (1999) Low-frequency internal friction of $\alpha+\beta$ titanium alloy SP-700. **Materials Science and Engineering A**, v. 272, p. 230-237.

HABASHI, F. (1997) **Handbook of Extractive Metallurgy**, Wiley-VCH, Weinheim.

HALL, E.L. (1992) Analytical Electron Microscopy. In: **Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment**, v. 2A, part 1, VCH, New York.

HANAWA, T. (2004) Metal ion release from metal implants. **Materials Science and Engineering C**, v. 24, p. 745-752.

HANKS, C.T.; WATAHA, J.C.; SUN, Z. (1996) *In vitro* models of biocompatibility: A review. **Dental Materials** v. 12, p. 186-193.

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

HUKOVIC, M.M.; KWOKAL, A.; PILJAC, J. (2003) The influence of niobium and vanadium on passivity of titanium-based implants in physiological solution. **Biomaterials** v. 24, p. 3765-3775.

ICDD (1996) **Powder Diffraction File 02** (PDF-02), Database.

ISO 10993-5 (1999) Biological evaluation of medical devices. **Part 5: Tests for cytotoxicity: in vitro methods**. International Organization for Standardization, Genebra, Suíça.

ISO 6721-2 (1994), **Plastics – Determination of dynamic mechanical properties – Part 2: Torsion-pendulum method**, Genebra, Suíça.

KARAYAN, A.I.; PARK, S.W.; LEE, K.M. (2008) Corrosion behavior of Ti-Ta-Nb alloys in simulated physiological media. **Materials Letters**, v. 62, p. 1843-1845.

KÊ, T.S. (1947) Experimental evidence of the viscous behavior of grain boundaries in metals. **Physical Review**, v. 71, n. 8, p. 533-546.

KHAN, M.A.; WILLIAMS, R.L.; WILLIAMS, D.F. (1996) *In vitro* corrosion and wear of titanium alloys in the biological environment. **Biomaterials**, v. 17, p. 2117-2126.

KHAN, M.A.; WILLIAMS, R.L.; WILLIAMS, D.F. (1999) The corrosion behaviour of Ti-6Al-4V, Ti-6Al-7Nb and Ti-13Nb-13Zr in protein solutions. **Biomaterials**, v. 20, p. 631-637.

LAING, P.G. (1979) In: **Corrosion and degradation of Implant Materials**, ASTM STP 684, B.C. Syrrret e A. Acharya, Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia.

LI, S.J.; YANG, R.; LI, S. HAO, Y.L.; CUI, Y.Y.; NIINOMI, M.; GUO, Z.X. (2004) Wear characteristics of Ti-Nb-Ta-Zr and Ti-6Al-4V alloys for biomedical applications. **Wear**, v. 257, p. 869-876.

LIDE, D.R. (1999) **Handbook of Chemistry and Physics**, 80^a. edição, CRC Press, Florida.

LIMA, L.F.C.P. de (1994) Utilização de técnicas de atrito interno no estudo de gases em metais. In: **Gases em metais e ligas**, Editora Didática e Científica, Rio de Janeiro, p. 161-215.

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

LÓPEZ, M.F.; GUTIÉRREZ, A.; JIMÉNEZ, J.A. (2001) Surface characterization of new non-toxic titanium alloys for use as biomaterials. **Surface Science**, v. 482-485, p. 300-305.

LÓPEZ, M.F.; GUTIERREZ; A.; JIMENEZ, J.A. (2002) *In vitro* corrosion behaviour of titanium alloys without vanadium. **Electrochimica Acta**, v. 47, p. 1359 -1364.

LÓPEZ, M.F.; JIMENEZ, J.A.; GUTIERREZ; A. (2003) Corrosion study of surface-modified vanadium-free titanium alloys. **Electrochimica Acta**, v. 48, p. 1395 -1401.

MALMONGE, S.M. (1997) **Hidrogel Sintético para Reparo de Defeitos da Cartilagem Articular**. Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica), Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

MARTINS, D.Q.; OSÓRIO, W.R.; SOUZA, M.E.P.; CARAM, R.; GARCIA, A. (2008) Effects of Zr content on microstructure and corrosion resistance of Ti-30Nb-Zr casting alloys for biomedical applications. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 2809-2817.

MELLO, G.M.R. (2004) **Efeito de Elementos Betagênicos na Estabilidade de Fases e Propriedades de Ligas de Titânio para Implantes Ortopédicos**. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica), Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

MILOSEV, I.; KOSEC, T.; STREHLOW, H.-H. (2008) XPS and EIS study of the passive film formed on orthopaedic Ti-6Al-7Nb alloy in Hank's physiological solution. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 3547-3558.

MONTANARI, R.; CONSTANZA, G.; TATA, M.E.; TESTANI, C. (2008) Lattice expansion of Ti-6Al-4V by nitrogen and oxygen absorption. **Materials Characterization**, v. 59, p. 334-337.

MORANT, C.; LÓPEZ, M.F.; GUTIÉRREZ, A.; JIMÉNEZ, J.A. (2003) AFM and SEM characterization of non-toxic vanadium-free Ti alloys used as biomaterials. **Applied Surface Science**, v. 220, p. 79-87.

MORTON, M.E.; LOTT, S.A.; STAINSBY, D.F. (1963) Measurement of internal friction by velocity observations of torsional oscillations. **Journal of Scientific Instruments**, v. 40, n. 9, p. 441-443.

MOSMANN, T. (1983) Rapid colorimetric assay for cellular growth and survival: application to proliferation and cytotoxicity assays. **Journal of Immunological Methods**, v. 65, n. 1-2, p. 55-63.

NEVES, E.; PAIVA, A.; SANTOS JR., A.R.; COSTA, N. (2004) Morfologia de recobrimentos cerâmicos e cultura de células osteoblásticas para aplicações clínicas. In: 3º Congresso Latino Americano de Órgãos Artificiais e Biomateriais, 2004, Campinas (SP). **Anais do 3º Congresso Latino Americano de Órgãos Artificiais e Biomateriais**. São Paulo (SP): Sociedade Latinoamericana de Órgãos Artificiais e Biomateriais, p. 1-6.

NIEMEYER, T.C.; GRANDINI, C.R.; FLORÊNCIO, O. (2005) Stress-induced ordering due to heavy interstitial atoms in Nb-0.3 wt.% Ti alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 396, p. 285-289.

NIEMEYER, T.C.; GRANDINI, C.R.; SCHNEIDER, S.G. (2006a) Low-frequency high-temperature internal friction of Ti-13Nb-13Zr alloy. **Key Engineering Materials**, v. 319, p. 103-108.

NIEMEYER, T.C.; GRANDINI, C.R.; FLORÊNCIO, O.; SCHNEIDER, S.G. (2006b) Atrito interno em baixa temperatura para amostras da liga Ti-13Nb-13Zr usadas como biomaterial. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 25, n. 2, p. 89-91.

NIEMEYER, T.C.; GRANDINI, C.R.; FLORÊNCIO, O.; SCHNEIDER, S.G. (2006c) Efeito do oxigênio no comportamento anelástico da liga Ti-13Nb-13Zr usada como biomaterial. In: 4º Congresso Latino Americano de Órgãos Artificiais e Biomateriais, 2006, Caxambu (MG). **Anais do 4º Congresso Latino Americano de Órgãos Artificiais e Biomateriais**. São Paulo (SP): Sociedade Latinoamericana de Órgãos Artificiais e Biomateriais, p. 1-6.

NIINOMI, M. (1998) Mechanical properties of biomedical titanium alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 243, p. 231-236.

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

NUSSENZVEIG, H.M. (1990) **Curso de Física Básica**, v. 2, Editora Edgard Blucher, São Paulo.

OLIVEIRA, N.T.C.; BIAGGIO, S.R.; NASCENTE, P.A.P.; ROCHA-FILHO, R.C.; BOCCHI, N. (2006) Investigation of passive films grown on biocompatible Ti-50Zr and Ti-13Zr-13Nb alloys by XPS. **Surface and Interface Analysis**, v. 38, p. 410-412.

OLIVEIRA, V.M. de (2004) **Liga de Ti-35Nb-7Zr-5Ta: Microestrutura e Propriedades Mecânicas e de Corrosão**. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica), Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

OKAZAKI, Y.; ITO, Y.; KYO, K.; TATEISHI, T. (1996) Corrosion resistance and corrosion fatigue strength of new titanium alloys for medical implants without V and Al. **Material Science and Engineering A**, v. 213, p. 138-147.

OKAZAKI, Y.; RAO, S.; TATEISHI, T.; ITO, Y. (1998) Corrosion resistance, mechanical properties, corrosion fatigue strength and cytocompatibility of new Ti alloys without Al and V. **Material Science and Engineering A**, v. 243, p. 250-256.

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

OSÓRIO, W.R.R. (2004) **Análise da Influência de Parâmetros Estruturais da Solidificação de Metais e Ligas na Resistência à Corrosão**. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica), Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

PADILHA, A.F. (1997) **Materiais de Engenharia: Microestrutura, Propriedades**, Editora Hemus, São Paulo.

PASCHOAL, A.L. (1998) **Avaliação da Resistência à Corrosão em Meio Fisiológico de Metais Revestidos com Nitreto de Titânio**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade de São Paulo, São Carlos.

PINTÃO, C.A.F.; SOUZA FILHO, M.P.; GRANDINI, C.R.; HESSEL, R. (2001) Medida do momento de inércia de um disco. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 23, n. 1, p. 48-52.

PINTÃO, C.A.F.; ALMEIDA, L.H.; GRANDINI, C.R. (2006) Medida do momento de inércia de um pêndulo de torção para estudo de relaxações anelásticas. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 25, n. 4, p. 189-192.

POVOLO F.; LAMBRI, O.A. (1993) Some considerations about the Snoek relaxation in niobium-oxygen alloys. **Materials Transactions Jim**, v. 34, n. 1, p. 33-36.

QAZI, J.I.; MARQUARDT, B.; ALLARD, L.F.; RACK, H.J. (2005) Phase transformations in Ti-35Nb-7Zr-5Ta-(0.06-0.68)O alloys. **Materials Science and Engineering C**, v. 25, p. 389-397.

QI, X-H; MI, J-Q; ZHANG, X-X; CHANG, W-B (2005) Electrochemical studies on the interaction of morphine and its analogs with its antibody. **Electrochemistry Communications**, v. 7, p. 227-232.

RATNER, B.D.; BRYANT, S.J. (2004) BIOMATERIALS: Where we have been and where we are going. **Annual Review of Biomedical Engineering**, v. 6, p. 41-75.

RIUS, D.R. (1999) **Obtención de capas de nitruro de titanio mediante tratamiento termoquímico en titanio y Ti6Al4V y caracterización de sus propiedades para aplicaciones biomédicas**. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais), Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona.

SCHMALZ, G. (1994) Use of cell cultures for toxicity testing of dental materials – advantages and limitations. **Journal of Dentistry**, v. 22, Suppl. 2, p. S6-S11.

SILVA, H.M.; SCHNEIDER, S.G.; MOURA NETO, C. (2004) Study of nontoxic aluminum and vanadium-free titanium alloys for biomedical applications. **Materials Science and Engineering C**, v. 24, p. 679-682.

SILVA, H.M. (2005) **Estudo das propriedades mecânicas das ligas Ti-8Nb-13Zr e Ti-18Nb-13Zr**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Aeronáutica e Mecânica), Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.

SILVER, F; DOILLON, C. (1989) **Biocompatibility, Interactions and Implantable Materials 1**, VCR, New York.

SONG, Y.; XU, D.S.; YANG, R.; LI, D.; WU, W.T.; GUO, Z.X. (1999) Theoretical study of the effects of alloying elements on the strength and modulus of β -type bio-titanium alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 260, p. 269-274.

SOUZA, A.C.; GRANDINI, C.R.; FLORENCIO, O. (2008) Effect of heavy interstitials on anelastic properties of Nb-1.0 wt.% Zr alloys. **Journal of Materials Science**, v. 43, p. 1593-1598.

TADDEI, E.B.; HENRIQUES, V.A.R.; SILVA, C.R.M.; CAIRO, C.A.A. (2004) Production of new titanium alloy for orthopedic implants. **Materials Science and Engineering C**, v. 24, p. 683-687.

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

UZUMAKI, E.T.; LAMBERT, C.S.; GENARI, S.C.; SANTOS JR., A.R.; ZAVAGLIA, C.A. (2004) Filmes de carbono tipo diamante para articulações de implantes ortopédicos. Estudos de adesão celular e citotoxicidade in vitro. In: 3º Congresso Latino Americano de Órgãos Artificiais e Biomateriais, 2004, Campinas (SP). **Anais do 3º Congresso Latino Americano de Órgãos Artificiais e Biomateriais**. São Paulo (SP): Sociedade Latinoamericana de Órgãos Artificiais e Biomateriais, p. 1-6.

WANG, K. (1996) The use of titanium for medical applications in the USA. **Materials Science and Engineering A**, v. 213, p. 134-137.

WEISS, I.; SEMIATIN, S.L. (1998) Thermomechanical processing of beta titanium alloys - an overview. **Materials Science and Engineering A**, v. 243, p. 46-65.

WELLER, M.; CLEMENS, H.; HANECZOK, G. (2006) The high-temperature damping background in intermetallic alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 442, p. 138-141.

WILLIAMS, D.F. (1987) Definitions in biomaterials. **Proceedings of a consensus conference of the european society for biomaterials**, v. 4. Chester, England, March 3-5 1986. Elsevier, New York.

YANG, G.; ZHANG, T. (2005) Phase transformation and mechanical properties of the $Ti_{50}Zr_{30}Nb_{10}Ta_{10}$ alloy with low modulus and biocompatible. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 392, p. 291-294.

YIN, F.X.; IWASAKI, S.; PING, D.; NAGAI, K. (2006) Snoek-type high-damping alloys realized in beta-Ti alloys with high oxygen solid solution. **Advanced Materials**, v. 18, n. 12, p. 1541-1544.

YOSHIDA, I.; ONO, T.; ASAI, M. (2000) Internal friction of Ti-Ni alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 310, p. 339-343.

YU, L.M.; YIN, F.X. (2007a) Internal friction of niobium-titanium-oxygen alloys. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 18, p. 7819-7826.

YU, L.M.; YIN, F.X.; PING, D.H. Natural mechanism of the broadened Snoek relaxation profile in ternary body-centered-cubic alloys. **Physical Review B**, v. 75, n. 17, p. 174105.

ZHANG, J.; PEREZ, R.J.; LAVERNIA, E.J. (1993) Documentation of damping capacity of metallic, ceramic and metal-matrix composite materials. **Journal of Materials Science**, v. 28, n. 9, p. 2395-2404.

ZHANG, J.; PEREZ, R.J.; LAVERNIA, E.J. (1994) Effect of SiC and graphite particulates on the damping behavior of metal matrix composites. **Acta Metallurgica et Materialia**, v. 42, p. 395-409.

ZHENG, Y.F.; WANG, B.L.; WANG, J.G.; LI, C.; ZHAO, L.C. (2006) 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.