unesp UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
CAMPUS DE GUARATINGUETÁ

ADELVAM PEREIRA JÚNIOR

Caracterização microestrutural e mecânica da liga Ti10Mo8Nb6Zr para aplicações biomédicas

Guaratinguetá - SP
2019

ADELVAM PEREIRA JÚNIOR

Caracterização microestrutural e mecânica da liga Ti10Mo8Nb6Zr para aplicações biomédicas

Dissertação de qualificação apresentada a Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos obtenção do título de mestre em Engenharia Mecânica na área de Materiais.

Orientadora: Ana Paula Rosifini Alves Claro
Coorientador: Reginaldo Toshihiro Konatu

Guaratinguetá - SP
2019

Pereira Júnior, Adelvam
P429c Caracterização microestrutural e mecânica da liga Ti10Mo8Nb6Zr para aplicações biomédicas / Adelvam Pereira Júnior – Guaratinguetá, 2019.
82 f : il.
Bibliografia: f. 79-82

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2019.
Orientadora: Profª. Drª. Ana Paula Rosifini Alves Claro
Coorientador: Prof. Dr. Reginaldo Toshihiro Konatu

1. Ligas de titânio 2. Materiais resistentes a corrosão 3. Materiais biomédicos 4. Microestrutura I. Título.

CDU 669.295(043)

Ana Cristina Figueiredo Loureiro
Bibliotecária CRB 8/7094

unesp

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE GUARATINGUETÁ

ADELVAM PEREIRA JÚNIOR

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
"MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA"

PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
CURSO: MESTRADO

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

Profª. Drª. Ivonete Ávila
Coordenadora

BANCA EXAMINADORA:

Profª. Drª. ANA PAULA ROSIFINI ALVES CLARO
Orientadora / UNESP-FEG

Prof. Dr. MARCELO DOS SANTOS PEREIRA
UNESP/FEG

Profª. Drª. KATIA CRISTIANE GANDOLPHO CANDIOTO
USP/EEL

Fevereiro de 2019

DADOS CURRICULARES

ADELVAM PEREIRA JÚNIOR

NASCIMENTO	20.08.1991 – Lorena / SP
FILIAÇÃO	Adelvan Pereira Maria Inês de Siqueira Pereira
2007/2010	Curso Técnico em Química Universidade de São Paulo Escola de Engenharia, Campus de Lorena Colégio Técnico de Lorena
2011/2017	Curso de Graduação em Engenharia de Materiais Faculdade de Engenharia Universidade Estadual Paulista, Campus de Guaratinguetá

Dedico este trabalho à minha família por todo incentivo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, fonte de vida, luz e sabedoria, por me proporcionar todo conhecimento e capacidade para executar esse trabalho;

À minha orientadora Profª. Drª. Ana Paula Rosifini Alves Claro por todo incentivo, motivação e dedicação;

Ao meu coorientador Dr. Reginaldo Toshihiro Konatu por todo apoio, paciência, motivação e dedicação;

Aos meus amigos da salinha que nos momentos de dificuldades e alegrias estiveram sempre ao meu lado: Celso Bortolini Junior, João Pedro Aquiles Carobolante, Kerolene Barboza da Silva, Johan Alexander Soares Cortez, Antônio dos Reis de Faria Neto;

Aos meus amigos pessoais que souberam ter paciência em minhas ausências, e sempre me apoiaram, motivaram e incentivaram: Lucas Alexandre Rodrigues, Mateus Queiroz, João Paulo Salomão;

Aos meus amigos que desde a graduação acompanham o meu crescimento pessoal e profissional e que sempre me incentivam e motivam: Adriany Rodrigues Barbosa, Amira Abou Ahmad Hamia, Ana Carolina Rosifini e Vilmar João de Souza Junior;

Aos amigos do Grupo de Biomateriais pelo apoio e ajuda; ao Departamento de Materiais e Tecnologia - UNESP/FEG, especialmente aos técnicos, pela dedicação e colaboração na realização das etapas deste trabalho;

Ao Prof. Dr. Durval Rodrigues Junior e ao técnico Ailton Rodrigues da Silva pela colaboração no forjamento rotativo;

Ao Prof. Dr. Valdir Alves Guimarães pela colaboração no ensaio de tração;

Ao Ms. Pérsio Mozart Pinto e ao técnico Serginho pela colaboração nas medidas de microdureza;

A Prof. Dra. Kátia Cristiane Gandolpho Candioto pela colaboração nas medidas pela técnica de excitação por impulso;

Ao Prof. Dr. Roberto Zenhei Nakazato pela colaboração nos ensaios de resistência a corrosão;

Ao Prof. Dr. Rubens Caram Junior e Mariana Gerardi de Mello pela colaboração na execução do DSC;

Ao Prof. Dr. Ketul Popat pela colaboração nas análises in vitro.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coodernação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior- Brasil (CAPES) - código de financiamento 001.

“Que cada um desempenhe a sua parte em tudo que encontre para fazer, porém sem escravizar a alma”.

Bhagavad-Gita

RESUMO

Titânio e suas ligas têm sido amplamente aplicados em materiais biomédicos devido as suas excelentes propriedades de volume (relação massa específica e resistência mecânica), biocompatibilidade e resistência à corrosão. As ligas de titânio utilizadas comercialmente são a Ti CP (comercialmente puro) e Ti6Al4V e apesar de muito utilizadas apresentam problemas de citotoxicidade e dessa maneira se faz importante o desenvolvimento de novas ligas que levem a substituição das mesmas. Ligas de titânio do tipo beta têm sido amplamente exploradas devido a sua excelente relação baixo peso específico e módulo de elasticidade, fator que reduz o efeito de *Stress Shielding*. O objetivo deste trabalho foi processar e caracterizar uma liga de titânio do tipo beta com composição Ti10Mo8Nb6Zr (%m) visando aplicações biomédicas. Os lingotes da liga foram obtidos em um forno de fusão a arco voltaico com atmosfera inerte de gás argônio. A liga foi tratada em um forno tubular a vácuo a 1000ºC por 24 horas para garantir a homogeneidade química, forjada a frio em barras de 9,60 mm de diâmetro e tratadas termicamente novamente a 950°C por 2 horas, seguido de resfriamento em água. A microestrutura e as fases presentes de cada etapa do processamento da liga foram investigadas por Microscopia Óptica (MO), Difração de Raios X (DRX) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Sendo possível constatar a presença da fase beta e a presença de uma possível fase metaestável a ω, comprovando o diagrama de previsão para a liga. A caracterização mecânica da liga foi realizada por meio de microdureza, técnica de excitação por impulso e ensaio de tração, observando-se para a liga um baixo módulo de elasticidade (82,9 GPa) comparado as ligas comerciais. Nos estudos em relação a resistência a corrosão a liga Ti10Mo8Nb6Zr apresentou maior resistência a corrosão que Ti CP. As análises *in vitro* mostraram viabilidade do crescimento celular sendo para tanto, não citotóxica.

PALAVRAS-CHAVE: Ligas de titânio; Caracterização microestrutural; Resistência a corrosão; Estudos *in vitro*; Aplicação biomédica.

ABSTRACT

Titanium and its alloys have been widely applied in biomedical materials because of their excellent volume properties (specific mass ratio and strength), biocompatibility and corrosion resistance. The titanium alloys used commercially are Ti CP (commercially pure) and Ti6Al4V, although they are widely used they present problems of cytotoxicity (Ti6Al4V) and high Young's modulus (Ti CP) and in this way it is important to develop new alloys that lead to their replacement. Beta-type titanium alloys have been extensively explored because of their excellent low specific weight ratio and low modulus of elasticity, which reduces the effect of Stress Shielding, besides absence of problems with citotoxicity. The purpose of this study was processing and characterization of the new beta-titanium alloy Ti10Mo8Nb6Zr (%wt) for biomedical applications. The ingots were obtained in an eletric arc furnace with an inert atmosphere of argon gas. They were heat treated in a tubular vacuum furnace at 1000°C for 24 hours to ensure chemical homogeneity, cold worked in rods with 9.60 mm diameter, and solubilized in tubular furnace under vacuum at 950°C for 2 hours followed by cooling in water. The microstructure and the phases present in each step of the alloy processing were investigated by The microstructure and the phases present at each step of the processing of the alloy were investigated by optical microscopy, X-ray Diffraction (XRD) and Differential Scanning Calorimetry (DSC). It was possible to verify the presence of the beta phase and the presence of a possible metastable phase at ω, proving the prediction diagram for the alloy. The mechanical characterization of the alloy was performed by microhardness, impulse excitation technique and tensile test, and it was observed a low modulus of elasticity (82.9 GPa) compared to commercial alloys. The Ti10Mo8Nb6Zr alloy showed to be more resistant to corrosion than commercial alloy. *In vitro* analyzes showed cell growth viability being non cytotoxic.

KEYWORDS: Titanium alloys; Microstructural characterization; Corrosion resistance; *In vitro* studies; Biomedical application.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Aumento na média de expectativa de vida regional e global por década. 16
Figura 2 – Expectativa de vida de alguns países em 2016. 17
Figura 3 – Classificação dos biomateriais sintéticos.....18
Figura 4 – Resultados obtidos no estudo de Carobolante (2017): a) Micrografia óptica da liga Ti10Mo8Nb na condição solubilizada; b) Difractograma das fases presentes na liga para a condição solubilizada. 20
Figura 5 – Classificação de materiais biomédicos. 23
Figura 6 – Transformação alotrópica do Ti CP. 26
Figura 7 – Influência de elementos de liga na beta *transus*. 27
Figura 8 – Diagrama de fase ternário para ligas de titânio.....28
Figura 9 – Possíveis microestruturas para as fases α, α+β e β para a liga Ti6Al4V. 29
Figura 10 – Módulo de elasticidade de algumas ligas da área biomédica.....31
Figura 11 – Diagrama de fases das fases metaestáveis do Ti. 32
Figura 12 – Diagrama Mo-Al equivalente.....35
Figura 13 – Diagrama Md-Bo 38
Figura 14 – A imunomarcação de células em Ti, Ti-Zr e Ti-Nb após 48 h de crescimento das células. 40
Figura 15 – Micrografia óptica da liga Ti10Mo8Nb após recristalização.....41
Figura 16 – Morfologia das células-tronco derivadas do tecido adiposo (ADSC) com DAPI (*4',6-diamidino-2-phenylindole*) sobre a superfície da liga Ti10Mo8Nb por microscopia de fluorescência.....42
Figura 17 – Microestrutura tipo β obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura da liga Ti29Nb2Mo6Zr após tratamento térmico de solubilização.....43
Figura 18 – Fluxograma da metodologia empregada. 44
Figura 19 – Elementos de liga utilizados para a obtenção da liga Ti10Mo8Nb6Zr. 45
Figura 20 – Forno de fusão a arco voltaico 46
Figura 21 – Liga Ti10Mo8Nb6Zr processada em forno a arco: a) botão; b) lingote. 46
Figura 22 – a) Forno tubular resistivo e b) lingote submetido a tratamento térmico de homogeneização e solubilização 47
Figura 23 – Equipamento utilizado para o forjamento: a) forja rotativa tipo SWAGE e b) barra obtida após forjamento. 48
Figura 24 – Equipamento de eletroerosão a fio. 49
Figura 25 – Politriz rotativa automática para lixamento e polimento. 49
Figura 26 – Microscópio óptico para análise da microestrutura de cada etapa do processamento. 50
Figura 27 – Difratômetro de Raios X para análise das fases presentes em cada etapa do processamento. 51
Figura 28 – Corpo de prova para ensaio de tração convencional: a) Dimensões adaptada do espécime tipo 5 do corpo de prova segundo norma ASTM E8M; b) Corpo de prova real utilizado para o ensaio de tração.....52
Figura 29 – Equipamento para realização do ensaio de tração convencional: a) máquina de ensaios mecânicos; b) corpo de prova em ensaio de tração. 53

Figura 30 – Microdurômetro 54
Figura 31 – Método iterativo para a obtenção do coeficiente de Poisson segundo norma ASTM E1876-15. 55
Figura 32 – Esquema simplificado de funcionamento do Sonelastic®. 56
Figura 33 – Ensaio excitação por impulso (Sonelastic®): a) análise flexional; b) análise longitudinal. 57
Figura 34 – Dispositivo utilizado para o ensaio de resistência a corrosão. 58
Figura 35 – Difractometria de Raios X (a) e Micrografia óptica da liga Ti10Mo8Nb6Zr na condição bruta de fusão: b) contato com cadinho; c) interface; d) contato com atmosfera do forno. 60
Figura 36 – Mecanismo de formação da dendrita em ligas do tipo β 61
Figura 37 – Difractometria de Raios X (a) e Micrografia óptica da liga Ti10Mo8Nb6Zr na condição homogeneizada a 1000°C por 24 horas em forno tubular: b) borda; c) borda-centro; d) centro. 62
Figura 38 – Difractometria de Raios X (a) e Micrografia óptica da liga Ti10Mo8Nb6Zr na condição solubilizada a 950°C por 2 horas (b). 63
Figura 39 – Difractometria de Raios X (a) e Micrografia óptica da liga Ti10Mo8Nb6Zr após forjamento a frio (b). 64
Figura 40 – Tendência da redução do diâmetro do forjamento do lingote. 65
Figura 41 – Difractometria de Raios X (a) e Micrografia óptica da liga Ti10Mo8Nb6Zr na condição solubilizada a 950°C por 2 horas resfriada em água após forjamento rotativo a frio (b). 66
Figura 42 – Distribuição do tamanho de grão da condição solubilizada após forjamento. ...67
Figura 43 – Curva gerada pelo ensaio de DSC na liga Ti10Mo8Nb6Zr na condição solubilizada. 68
Figura 44 – Diagrama Bo-Md para liga Ti10Mo8Nb6Zr. 70
Figura 45 – Microdureza de todas as condições de processamento da liga 71
Figura 46 – Curva de tensão vs deformação para a liga Ti10Mo8Nb6Zr. 72
Figura 47 – Ensaios de resistência à corrosão: a) Potencial em Circuito Aberto; b) Polarização Potenciodinâmica. 74
Figura 48 – Análise de LDH sobre as superfícies de Ti CP, Ti10Mo8Nb e Ti10Mo8Nb6Zr. 76
Figura 49 – Viabilidade celular por meio do teste Alamar Blue de células ADSC sobre a superfície de TiCP, Ti10Mo8Nb e Ti10Mo8Nb6Zr. (*) $p < 0,05$, (**) $p < 0,01$ utilizando o teste não-paramétrico Mann-Whitney para amostras independentes, software SPSS 13.0....76
Figura 50 – Viabilidade celular por meio do teste Alamar Blue de células ADSC tendo como referência o crescimento das células sobre a superfície do Ti CP em relação as células da superfície de Ti10Mo8Nb e Ti10Mo8Nb6Zr. (**) $p < 0,01$, (***) $p < 0,001$ utilizando o teste não-paramétrico Mann-Whitney para amostras independentes, software SPSS 13.0. 77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Porcentagem de redução em relação a maior dimensão do lingote durante o forjamento.....64
Tabela 2 – Módulo elástico por análise flexional e longitudinal médios 72
Tabela 3 – Resultados do ensaio de tração da liga Ti10Mo8Nb6Zr.....73
Tabela 4 – Comparativo do comportamento mecânico. 73
Tabela 5 – Parâmetros eletroquímicos extraídos das curvas de polarização potenciodinâmica. 75

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Vantagens e desvantagens dos biomateriais sintéticos. 24
Quadro 2 – Propriedades físicas e químicas do titânio com pureza de 99,99%.....25
Quadro 3 – Efeito da adição de alguns elementos na estrutura do Ti. 27
Quadro 4 – Vantagens e desvantagens das ligas de titânio. 30
Quadro 5 – Ligas de titânio do diagrama Mo-Al equivalente.....36
Quadro 6 – Valor dos parâmetros Md e Bo para os elementos de liga do Ti. 37
Quadro 7 – Possíveis transformações de fase em ligas β metaestáveis. 69
Quadro 8 – Relação de concentração de elemento de liga na formação de fase ω atérmica.69

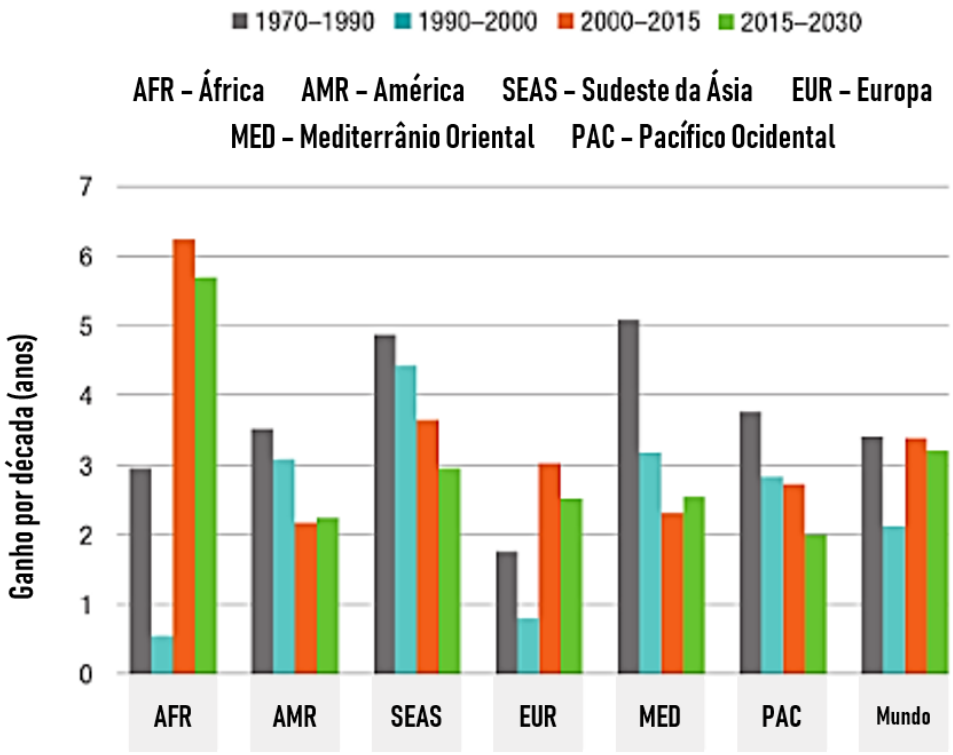
SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 16
1.1 OBJETIVOS 21
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 22
2.1 BIOMATERIAIS 22
2.2 TITÂNIO: ORIGEM E PROPRIEDADES 24
2.3 LIGAS DE TITÂNIO 34
2.3.1 Métodos de desenvolvimento de novas ligas 34
2.3.2 Ligas do sistema binário 38
2.3.3 Ligas do sistema ternário 40
2.3.4 Ligas do sistema quaternário 42
3 MATERIAIS E MÉTODOS 44
3.1 PROCESSAMENTO E OBTENÇÃO DA LIGA 44
3.2 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DA LIGA 48
3.2.1 Microscopia óptica (MO) 48
3.2.2 Difratometria de Raios X (DRX) 50
3.2.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) 51
3.3 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA 52
3.3.1 Ensaio de tração convencional. 52
3.3.2 Ensaio de microdureza 53
3.3.3 Módulo de elasticidade por técnica de excitação por impulso 54
3.4 RESISTÊNCIA A CORROSÃO 57
3.5 CITOTOXICIDADE 58
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES 59
4.1 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL 59
4.2 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA 70
4.3 RESISTÊNCIA A CORROSÃO 73
4.4 CITOTOXICIDADE 75
5 CONCLUSÃO 78
REFERÊNCIAS ..... **ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.**

1 INTRODUÇÃO

A melhoria da qualidade de vida e o crescente avanço da medicina aumentou consideravelmente a expectativa de vida da população. Segundo a OMS (Organização Mundial da Saúde), entre os anos 2000 a 2015, ocorreu uma elevação da expectativa de vida em cinco anos globalmente, evolução mais rápida desde a década de 1960 (Figura 1).

Figura 1 – Aumento na média de expectativa de vida regional e global por década.

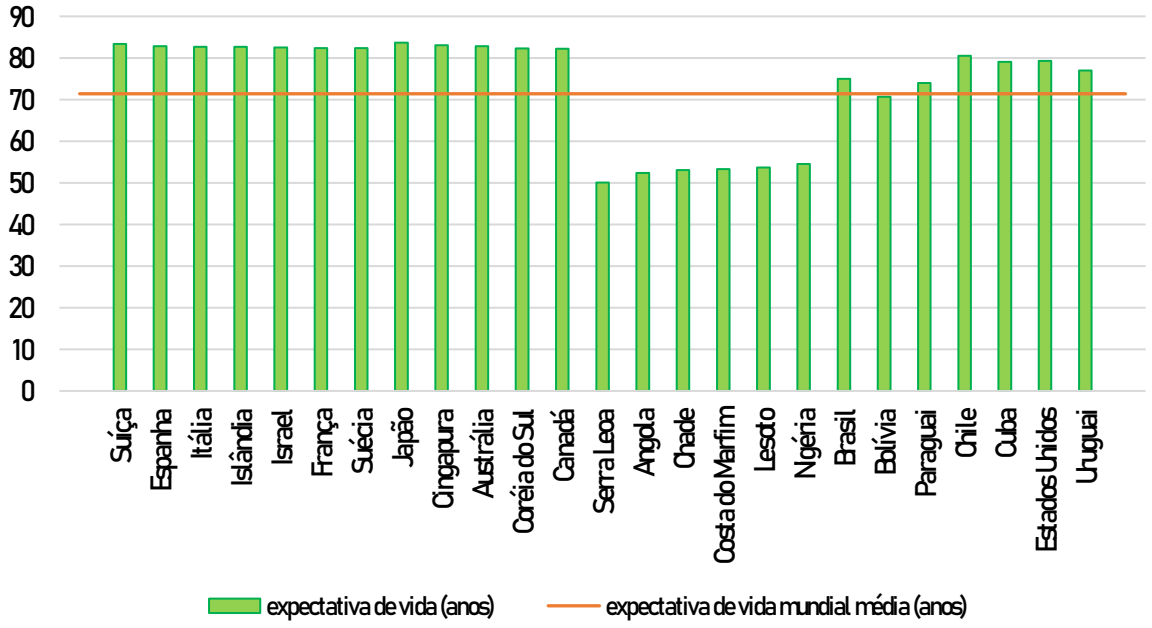


Fonte: World Health Organization (2016).

Os biomateriais podem influenciar no aumento da qualidade de vida e consequentemente o aumento da expectativa de vida de pessoas com mais de 60 anos. Por exemplo, nos EUA, estima-se que aproximadamente 272000 substituições totais de quadril serão realizadas até 2030. Foram realizadas 152000 substituições totais do quadril em 2000, onde cerca de 12,8% envolveram revisões de substituição. Apesar do fato de um alto percentual de cirurgias de substituições de quadril realizadas anualmente serem para revisão, embora preocupante, não é surpreendente, pois é levada em consideração a relação entre expectativa de vida do implante e a expectativa de vida cada vez maior do paciente (Figura 2). Frequentemente, mais de 30% das pessoas que necessitam de substituição total do quadril têm menos de 65 anos de idade e até

mesmo aquelas com idade acima de 65 anos têm expectativa de vida de 17,9 anos. Além disso, pacientes do sexo feminino, que compõem a maioria dos que recebem prótese total de quadril, têm uma expectativa de vida de 19,2 anos aos 65 anos. Com uma longevidade normal do implante de 12 a 15 anos, a maioria daqueles que recebem implantes de quadril com idade de 65 exigirá pelo menos uma cirurgia de revisão (RACK, QAZY, 2006).

Figura 2 – Expectativa de vida de alguns países em 2016.

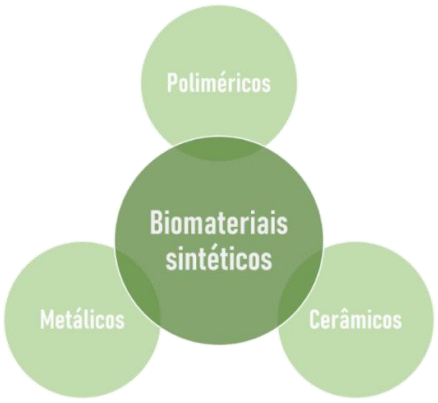


Fonte: adaptado de World Health Organization (2016).

Dessa forma, o aumento do número de cirurgias de revisão associado ao aumento da expectativa de vida, resulta na necessidade da fabricação de implantes com maior longevidade. Os materiais empregados na sua fabricação deverão apresentar excelente biocompatibilidade, resistência à corrosão superior no ambiente corporal, excelente combinação de alta resistência e baixo módulo, alta resistência à fadiga e ao desgaste, alta ductilidade e não apresentar citotoxicidade. (GEETHA et al., 2009).

O domínio da pesquisa em biomateriais é multidisciplinar e inclui vários aspectos da ciência dos materiais, química, física, biologia e medicina. Os biomateriais podem ser de origem natural ou sintética (Figura 3), podendo ser utilizados por tempo indeterminado na substituição total ou parcial de tecidos biológicos. Eles apresentam um conjunto de propriedades que incluem além da compatibilidade física e mecânica com o tecido que será substituído ou função a ser desempenhada, elevada biocompatibilidade e excelente resistência à corrosão (GEETHA et al., 2009).

Figura 3 – Classificação dos biomateriais sintéticos



Fonte: adaptado de Mihov (2010).

O desempenho e aplicações de biomateriais em sistemas biológicos são de grande importância para o desenvolvimento de implantes biomédicos e engenharia de tecido. Existem diversos materiais que podem ser usados no corpo humano tais como metais (aço inoxidável, ligas de cobalto, ligas de titânio), cerâmicas (alumina, zircônia, fosfatos de cálcio) e polímeros naturais e sintéticos (WILLIAMS, 2009).

O titânio (Ti) e suas ligas são considerados alguns dos biomateriais mais expressivos, devido à sua resistência aos efeitos do fluido corporal, elevada resistência à tração, flexibilidade e alta resistência à corrosão. Esta combinação específica de resistência e biocompatibilidade os torna adequados para aplicações biomédicas, por exemplo, titânio comercialmente puro (Ti CP) é o material mais usado para implantes dentários, enquanto que para aplicações ortopédicas é utilizada a liga Ti6Al4V (WILLIAMS, 2008; MIHOV, KATERSKA, 2010; KULKARNI, 2014).

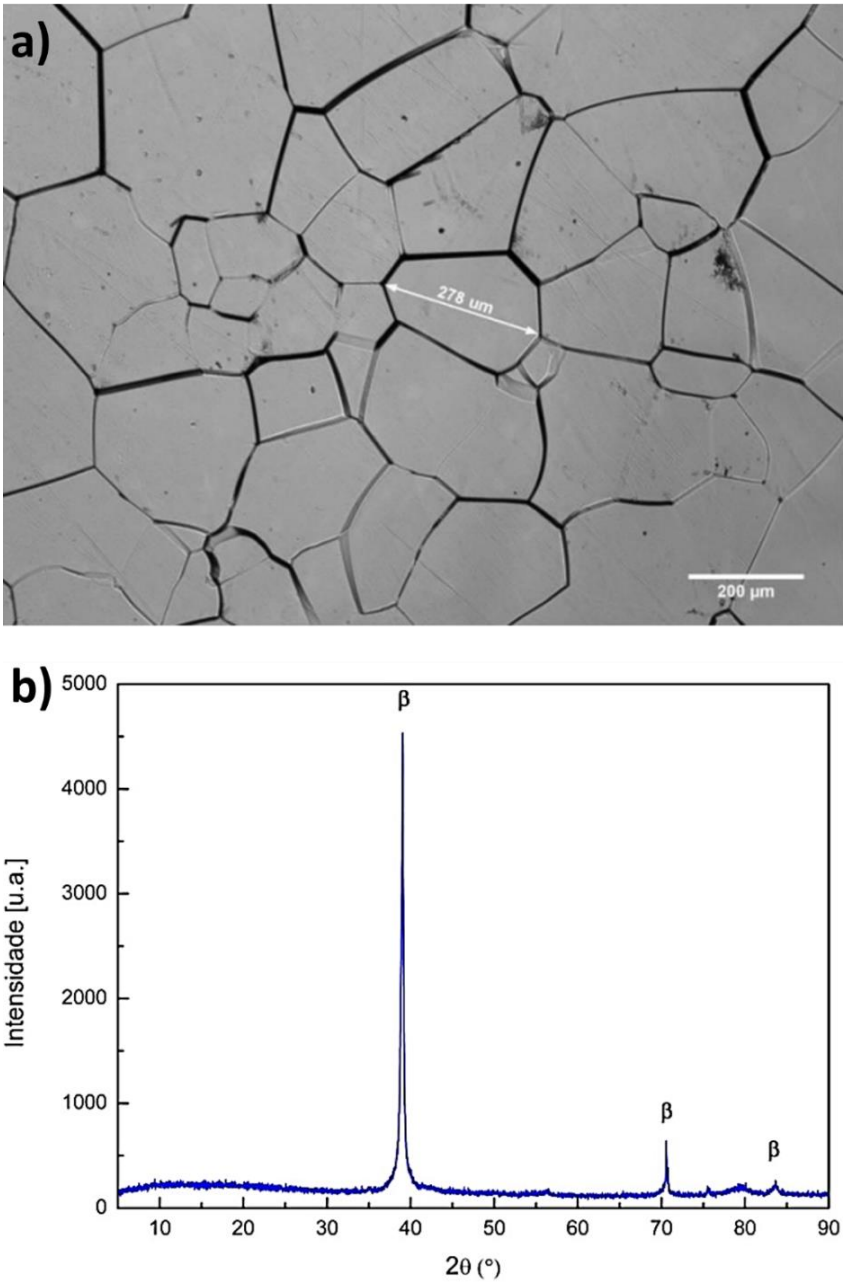
Para a ortopedia, o biomaterial deve ter baixo módulo de elasticidade para evitar a transferência de tensão entre um implante e o osso, devido a heterogeneidade dos módulos. O valor baixo de módulo de elasticidade se deve ao fato de o osso possuir valor inferior a 20 GPa. Quando a diferença entre os módulos de elasticidade é muito grande, pode levar a falha do implante (afrouxamento) ou o surgimento de uma nova fratura óssea, denominado de efeito *Stress Shielding* (SUMITOMO et al., 2008). Para a substituição de tecidos duros, o baixo módulo de Young do titânio e suas ligas é geralmente visto como uma vantagem biomecânica, pois o baixo módulo de elasticidade pode resultar em menor blindagem de estresse comparado a outros materiais de implante, induzindo uma regeneração óssea mais saudável e rápida (KULKARNI, 2014).

Dessa maneira, ao longo dos anos tem sido procurado a substituição da liga de Ti6Al4V (Ti – grau 5), que como mencionada anteriormente, ainda é muito utilizada para implantes ortopédicos (ELIAS et al., 2008). A liga Ti6Al4V apresenta um elevado módulo de elasticidade quando comparado a um tecido duro. Além da grande diferença entre os módulos de elasticidade outro fator que motiva a substituição dessa liga é o fator citotóxico. Alguns exemplos de possíveis novas composições de liga de titânio são Ti6Al7Nb e Ti5Al2,5Fe, que apresentam propriedades similares a Ti6Al4V e não apresentam problemas com toxicidade do vanádio (LONG; RACK, 1998). Alguns estudos apontam que a presença do óxido de vanádio, formado na superfície da liga, e os íons alumínio provenientes da quebra da camada passiva, em contato com o meio ao qual está inserido, apresentam toxicidade, sendo inclusive esse último associado ao mal de Alzheimer (LI et al., 2010). Os elementos mais promissores são Nb (associado ao aumento da resistência a corrosão), Mo (associado a diminuição da temperatura β *transus*, facilitando a formação da fase β que tem por característica baixo módulo de elasticidade), Zr (associado a formação da fase β junto ao Nb, aumento da plasticidade e facilitação do crescimento celular), e dentre outros.

Em 2017, Carobolante (2017) estudou a liga Ti10Mo8Nb do sistema ternário Ti-Mo-Nb. Foi possível comprovar que a liga apresenta a predominância da fase β na condição solubilizada, com grãos de diâmetro médio de aproximadamente 220 μm (Figura 4), além de ter sido observado uma promissora aplicação biomédica quando observada uma excelente viabilidade, adesão e proliferação celular.

Dessa maneira, visto as excelentes propriedades da liga Ti10Mo8Nb, neste estudo propõem-se adicionar o elemento Zr na liga, e avaliar a sua influência quanto ao comportamento microestrutural, mecânico, corrosivo e citotóxico.

Figura 4 – Resultados obtidos no estudo de Carobolante (2017): a) Micrografia óptica da liga Ti10Mo8Nb na condição solubilizada; b) Difractograma das fases presentes na liga para a condição solubilizada.



Fonte: Carobolante (2017).

1.1 OBJETIVOS

O presente trabalho, tem como principal objetivo processar, caracterizar a microestrutura o comportamento mecânico, avaliar a influência do Zr, a resistência à corrosão e a citotoxicidade da liga experimental Ti10Mo8Nb6Zr, buscando sua utilização na área biomédica. Sendo, portanto, o maior objetivo a obtenção de um novo material biomédico que apresente melhores propriedades de volume. Dessa forma, são propostos os seguintes objetivos específicos:

- Processamento da liga em forno a arco voltaico;
- Caracterização microestrutural em todas as etapas do processamento;
- Caracterização mecânica da liga;
- Estudo da resistência à corrosão em comparativo com Ti CP e Ti10Mo8Nb;
- Estudos *in vitro* para avaliação da citotoxicidade.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 BIOMATERIAIS

Biomaterial é um termo, que dentro de diferentes comunidades científicas e legais, apresenta diversas definições. Por exemplo para o meio jurídico, biomaterial é definido como "qualquer instrumento, dispositivo, ferramenta, máquina, aparelho, implante, reagente ou calibrador *in vitro*, software, material ou outros artigos semelhantes ou relacionados, destinados ao fabricante a serem utilizados, sozinhos ou em combinação, para seres humanos, para uma ou mais das finalidades específicas de diagnóstico, prevenção, monitoramento, tratamento, investigação, apoio ou manutenção da vida, controle da concepção e desinfecção de dispositivos médicos" (VON RECUM, 1999).

Para a comunidade científica a definição aceita para biomaterial foi dada por Williams (2008), onde um biomaterial pode ser definido como "uma substância que foi projetada para assumir uma forma que, sozinha ou como parte de um sistema complexo, é usada para direcionar, pelo controle de interações com componentes de sistemas vivos, o rumo de qualquer procedimento terapêutico ou diagnóstico ".

Segundo Chen e Thouas (2015) a definição de biomaterial é usada somente para aqueles dispositivos ou materiais em contato íntimo com os tecidos vivos. Enquanto que, os materiais que apresentam contato ou não com tecido vivo são ditos biomédicos (Figura 5). Em geral os biomateriais podem ser classificados como naturais, sintéticos e combinados (naturais/naturais e sintéticos/naturais). Os biomateriais naturais contém características e propriedades similares ao tecido nativo em que estão substituindo, enquanto que os sintéticos são materiais artificiais que substituem ou restauram uma função de um tecido. No sistema biológico humano, os biomateriais naturais podem se classificar quanto ao tipo de tecido: moles (pele, tendão, pericárdio, córnea, nervo, músculo), duros ou macios (como osso, colágeno, dentina) e unidades celular (células tronco, sangue, células linfáticas). Já os biomateriais sintéticos podem ser classificados quanto a sua composição: metálicos, cerâmicos, poliméricos e compósitos (ALI; ALMAATOQ; MOHAMED, 2013).

Figura 5 – Classificação de materiais biomédicos.

Fonte: adaptado de Chen, Thouas (2015).

Devido ao contato íntimo com os tecidos vivos, os biomateriais quando inseridos em um hospedeiro não podem causar nenhum efeito prejudicial ao mesmo, tal característica é denominada de biocompatibilidade (CHEN; LIANG; THOUAS, 2013). Então, define-se biocompatibilidade como "habilidade de um material desempenhar a função desejada no que diz respeito a uma terapia médica, sem provocar quaisquer efeitos locais ou sistêmicos indesejáveis no hospedeiro da terapia, mas gerando a melhor resposta celular ou tecidual benéfica naquela situação específica, e otimizando a atuação clínica relevante da terapia, não causando qualquer efeito nocivo ao organismo ao qual o mesmo for inserido" (WILLIAMS, 2008). Tal característica pode variar com a aplicação médica específica, por exemplo, um material aplicado na ortopedia pode ser inadequado para aplicações cardiovasculares devido suas propriedades trombogênicas. Segundo Marois e Guidoin (2001) a biocompatibilidade nos biomateriais pode ser classificada quanto a citotoxicidade (morte celular ou tecidual), carcinogenicidade (formação de câncer), metagenicidade (danificar genes) e trombogenicidade (coagulação sanguínea).

Além da biocompatibilidade, outras características são de fundamental importância para os biomateriais, como a elevada resistência a corrosão e propriedades mecânicas. A primeira está associada a não toxicidade do material por estar em contato direto com ao qual o biomaterial está inserido, sendo, portanto, essa resistência uma forma de impedir que haja a liberação de componentes do mesmo que possam ser nocivos ao indivíduo. Em relação às propriedades mecânicas, elas são dependentes da aplicabilidade do biomaterial, porém de uma maneira geral, devem apresentar resistência ao desgaste, à fratura e elevada resistência à fadiga (CAROBOLANTE, 2017).

Ainda sobre as propriedades mecânicas, quando o biomaterial está inserido em contato direto com o tecido ósseo, é de suma importância que o módulo de elasticidade do implante seja o mais próximo ao tecido, pois a diferença na transferência de carga entre o implante e o osso, resultada por essa diferença de módulo, pode resultar em uma carga insuficiente que o

osso possa suportar, levando, por consequência, a uma possível reabsorção óssea, falha do implante, e até mesmo o surgimento e uma nova fratura. Esse efeito ao qual se deseja minimizar é denominado *stress shielding* (NIINOMI; NAKAI, 2011).

Ali, Almatooq e Mohamed (2013) listaram algumas vantagens e desvantagens para os biomateriais, dispostas no Quadro 1.

Quadro 1 – Principais vantagens e desvantagens verificadas nos biomateriais.

Biomateriais	Vantagem	Desvantagem
Naturais	Ausência de toxicidade ou resposta a corpo estranho. Pode funcionar a nível molecular biologicamente. Pode ocorrer degradação no corpo através de enzimas naturais.	Reação imunológica. Elevada variabilidade natural. Exige manipulação mais elaborada devido a complexidade estrutural.
Metálicos	Alta resistência. Elevada dureza. Resistência ao impacto e à fadiga. Fácil fabricação. Fácil esterilização.	Corrosão. Elevada taxa de desgaste. Toxicidade por sensibilidade pelos íons metálicos. Condutividade e elétrica e térmica.
Cerâmicos	Alta resistência à compressão. Resistência ao desgaste e à corrosão. Inerte.	Baixa resistência a tração. Baixa tenacidade à fratura (muito frágil). Dificuldade de fabricação.
Polímeros	Fácil de fabricar e produzir. Propriedades personalizáveis. Imobiliza células	Absorve água e proteínas. Contaminação da superfície. Dificuldade em esterilizar.
Compósitos	Boa durabilidade em pequenas a moderadas restaurações. Moderada resistência à fratura. Moderada resistência ao desgaste.	Possibilidade de penetração quando não unidos adequadamente. Recorrente decomposição dependente da conservação da ligação entre os materiais.

Fonte: Ali, Almaatoq, Mohamed (2013).

2.2 TITÂNIO: ORIGEM E PROPRIEDADES

O titânio recebeu esse nome devido a uma homenagem aos titãs, filhos de Urano e Gaia da mitologia grega, devido eles terem sido, segundo a mitologia, presos na crosta terrestre de maneira semelhante ao minério contendo o elemento, que é de difícil extração. Ele foi

primeiramente identificado na Inglaterra em 1791 pelo reverendo, mineralogista e químico britânico William Gregor a partir de um mineral conhecido como ilmenita cuja composição é $FeTiO_3$. Anos após a primeira identificação do titânio como mineral, em 1795, um químico alemão chamado Heinrich Klaproth conseguiu isolar o mineral na forma de óxido, denominado de rutilo ou TiO_2, assim nomeando-o finalmente como titânio (LUTJERING & WILLIAMS, 2003).

Desde então, inúmeras tentativas foram feitas para isolar o elemento titânio com alto grau de pureza. Foram necessários mais de 100 anos para que o titânio fosse isolado com teor de pureza elevado. Em 1910, Mathew Albert Hunter conseguiu produzir titânio metálico puro, com teor de 99,9% de pureza, aquecendo tetracloreto de titânio ($TiCl_4$) com sódio em um reator de aço. Embora Hunter tenha proposto um excelente método de obtenção de titânio com grau de pureza em pequena quantidade, foi somente por volta 1940, em Luxemburgo, que um processo permitiu a produção do titânio em larga escala. Esse processo ficou conhecido como processo Kroll, o qual foi proposto por Wilhelm Justin Kroll. O processo Kroll, permite obter o titânio a partir do rutilo, convertendo o óxido, primeiramente em tetracloreto de titânio, utilizando, geralmente, o magnésio para a conversão do óxido em cloreto e produzir titânio na forma de esponja e cloreto de magnésio. Embora outros processos de produção do titânio tenham sido propostos, o processo Kroll é de longe o mais empregado na produção industrial (LUTJERING; WILLIAMS, 2003).

Apesar de ser o quarto metal disponível mais abundante na crosta terrestre, o titânio por ser muito reativo e como mencionado anteriormente apresentar grande dificuldade de obtenção, acabou se tornando um metal relativamente caro.

No Quadro 2, é possível observar algumas propriedades físicas e químicas do titânio.

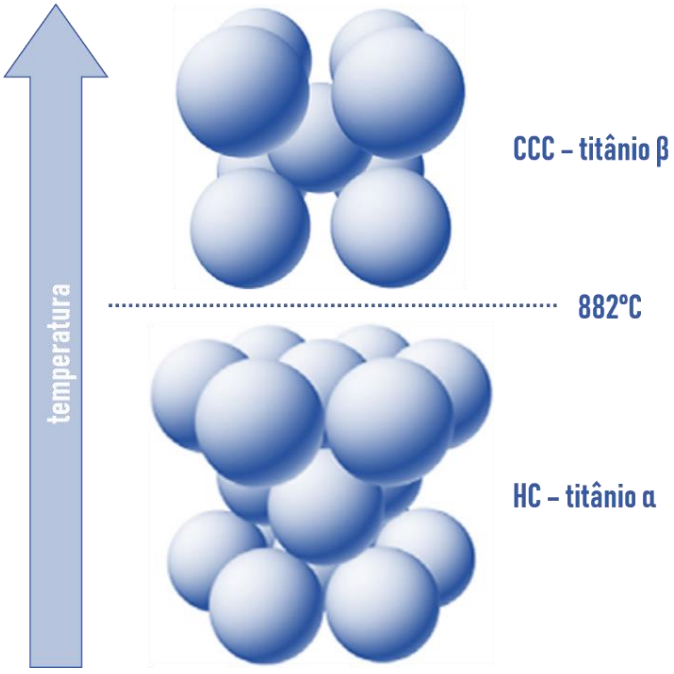
Quadro 2 – Propriedades físicas e químicas do titânio com pureza de 99,99%.

Número atômico	22
Massa atômica	47,867 u
Ponto de fusão	1670°C
Ponto de ebulição	3280°C
Massa específica	4,51 $g \cdot cm^{-3}$
Resistencia a tração	400 MPa
Módulo de elasticidade	115 GPa
Estrutura Cristalina	CCC e HC

Fonte: Leyens, Peters (2003); Lutjering, Williams (2003); Chen, Thouas (2015).

O titânio apresenta duas estruturas cristalinas, conforme observado no Quadro 2. Essa característica é denominada de alotropia, que é a mudança da estrutura cristalina de um metal elementar ocasionada por influência de temperatura ou conformação mecânica. Em outras palavras, a alotropia é a capacidade de possuir duas ou mais estruturas cristalinas em diferentes condições de temperatura ou deformação mecânica. Para tanto, a alotropia do titânio pode ser observada a temperatura ambiente, onde possui estrutura cristalina hexagonal compacta (HC) e acima de 883°C, apresenta estrutura cúbica de corpo centrado (CCC). Para o titânio essas estruturas apresentam denominações características, para o HC recebe o nome de titânio α e CCC titânio β (Figura 6).

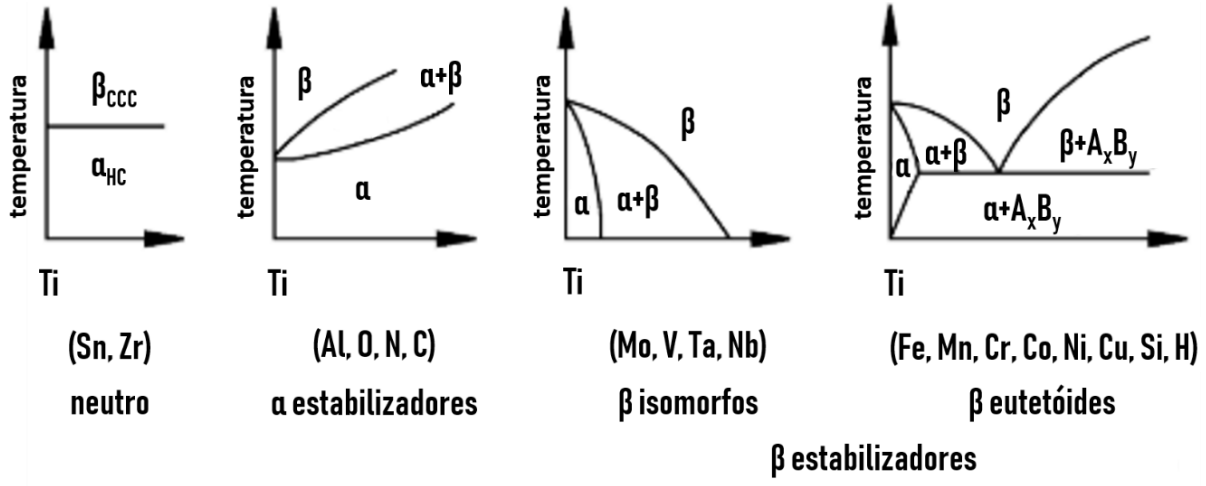
Figura 6 – Transformação alotrópica do Ti CP.



Fonte: Autor.

A temperatura de transição de HC para CCC é denominada de β-*transus*, a qual é fortemente influenciada pela adição de alguns elementos substitucionais e/ou intersticiais. Esses elementos podem ser classificados como alfagênicos ou α estabilizadores, betagênicos ou β estabilizadores e neutros. Os alfagênicos são os responsáveis por aumentar a temperatura β-*transus*, enquanto que os betagênicos a reduzem, ampliando a faixa de existência da fase β. Já os neutros apresentam praticamente nenhuma influência nessa temperatura (Figura 7). No Quadro 3, é possível observar alguns dos principais elementos que influenciam na estabilização de fase do titânio e qual a sua influência.

Figura 7 – Influência de elementos de liga na beta *transus*.



Fonte: Leyens, Peters (2003).

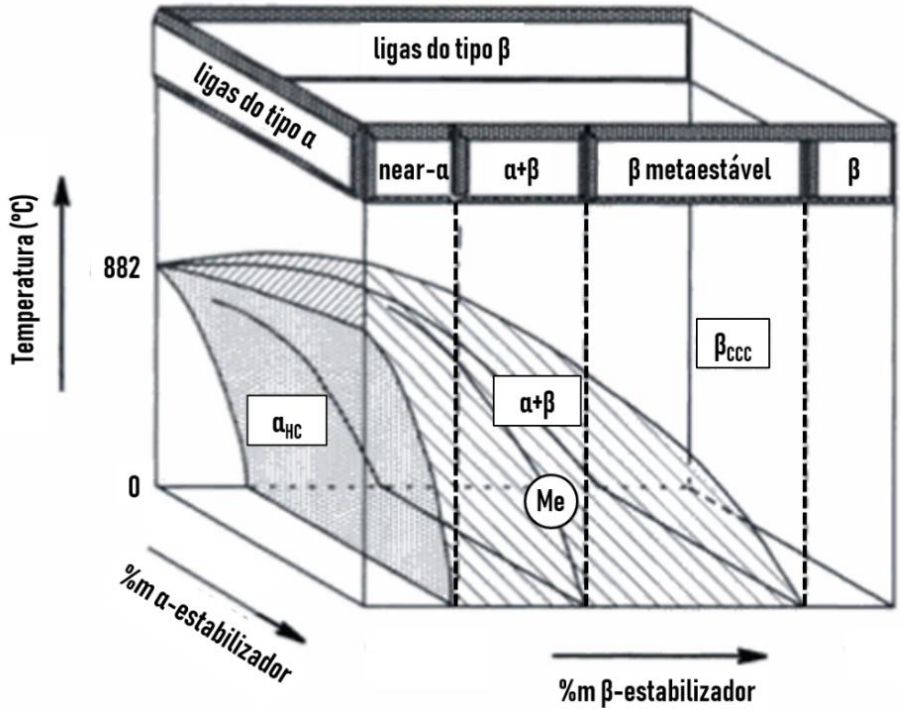
Quadro 3 – Efeito da adição de alguns elementos na estrutura do Ti.

Elemento de liga	**Concentração (%m)**	**Efeito na estrutura**
Alumínio	2 – 7	α estabilizador
Estanho	2 – 6	α estabilizador
Vanádio	2 – 20	β estabilizador
Molibdênio	2 – 20	β estabilizador
Cromo	2 – 12	β estabilizador
Cobre	2 – 6	β estabilizador
Zircônio	2 – 8	α e β favorecedor

Fonte: adaptado de Donachie (2000).

As ligas de titânio podem ser classificadas quanto a presença da fase a temperatura ambiente, que segundo Long e Rack (1998) podem ser divididas em: ligas do tipo α, α+β e β (Figura 8).

Figura 8 – Diagrama de fase ternário para ligas de titânio



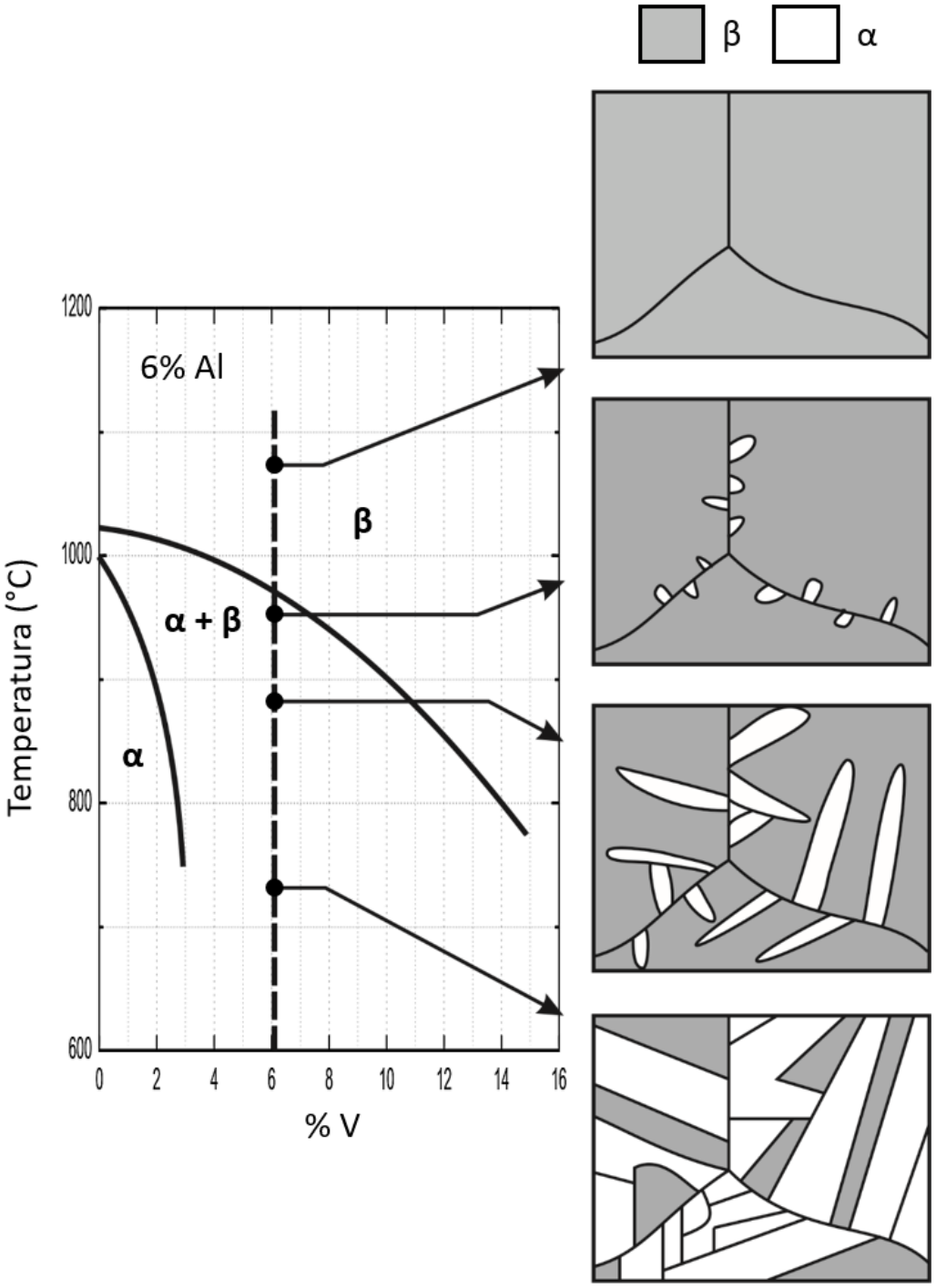
Fonte: adaptado de Leyens, Peters (2003).

Outra classificação quanto as ligas de titânio se encontra na estabilidade das fases formadas, sendo para as fases α e β consideradas as fases de equilíbrio e as de não equilíbrio ou ditas metaestáveis, são originárias das fases de equilíbrio sob determinadas condições como temperatura, concentração de elemento de liga, deformação mecânica, e outros. Das fases metaestáveis do titânio destacam-se as fases: α', α'' e ω.

As ligas do tipo α são compreendidas pelo titânio em grau de pureza comercial (Ti CP) e as ligas contendo elementos α estabilizadores e/ou elementos neutros. As do tipo *near*-α, são caracterizadas pela adição de pequena fração de β estabilizadores apresentando menos de 10% de fração volumétrica da fase β. Já as ligas do tipo α+β são caracterizadas por ligas contendo entre 4 e 40% em volume da fase β. Se a quantidade de elementos β estabilizadores for aumentada ainda mais a um nível em que a fase β não se transforme em martensita após a resfriamento rápido, as ligas ainda permanecem no campo de duas fases e a classe de ligas beta metaestáveis são atingidas. Então, essas ligas ainda podem revelar um equilíbrio na fração de volume α de mais de 50%. Por fim, as ligas do tipo β são aquela que apresentam a predominância de fase β (LEYENS; PETERS, 2003). No Quadro 4, estão dispostas algumas vantagens e desvantagens dos tipos de liga de titânio (CHEN, THOUAS, 2015). E na Figura 9, está ilustrada as possíveis microestruturas que podem ser formadas de uma liga comercialmente

utilizada a Ti6Al4V, sendo essas microestruturas características de qualquer outra liga do tipo α, α+β ou β (DONACHIE, 2000).

Figura 9 – Possíveis microestruturas para as fases α, α+β e β para a liga Ti6Al4V.



Fonte: adaptado de Donachie (2000).

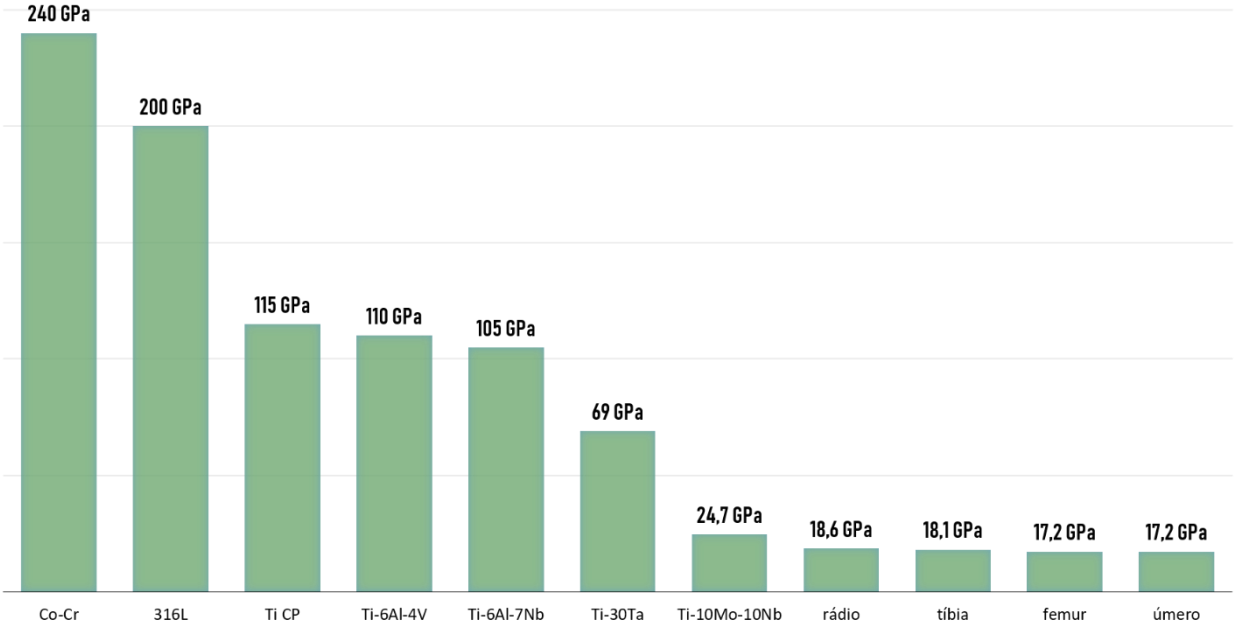
Quadro 4 – Vantagens e desvantagens das ligas de titânio.

Ligas de titânio	Vantagens	Desvantagens
Ti CP (tipo α)	Excelente resistência a corrosão. Excelente biocompatibilidade. Boa soldabilidade.	Não apresenta significante fortalecimento por tratamento térmico. Baixa forjabilidade. Estreita faixa de temperatura de forjamento. Baixa resistência à temperatura ambiente.
tipo α+β	Pode ser fortalecida por tratamento térmico	
tipo β	Elevada temperabilidade. Boa ductilidade e tenacidade. Excelente forjabilidade. Boa maleabilidade após tratamento térmico de solubilização. Boa tenacidade a fratura.	Alta densidade. Baixa ductilidade a tração quando envelhecida. Baixa resistência ao desgaste.

Fonte: Chen, Thouas (2015).

Algumas características quanto a resistência mecânica, como a resistência à fadiga e resistência à tração (módulo de elasticidade), são importantes quando o metal é empregado na fabricação de implantes de substituição de tecidos duros, pois quando existe uma diferença muito grande entre o módulo de elasticidade do implante e o osso, os esforços gerados naturalmente pelo corpo não são distribuídos igualmente entre o osso e o metal e, como consequência, pode haver a atrofia do tecido ósseo, ocasionando a perda do implante, denominado de *stress shielding* (NIINOMI; NAKAI, 2011). Na Figura 10, é possível observar a diferença entre os módulos de elasticidade de algumas ligas utilizadas na área biomédica em comparação ao baixo módulo de elasticidade do osso.

Figura 10 – Módulo de elasticidade de algumas ligas da área biomédica



Fonte: Katti (2004); Zhou, Niinomi, Akahori (2004); Geetha et al. (2009); Chen et al. (2015).

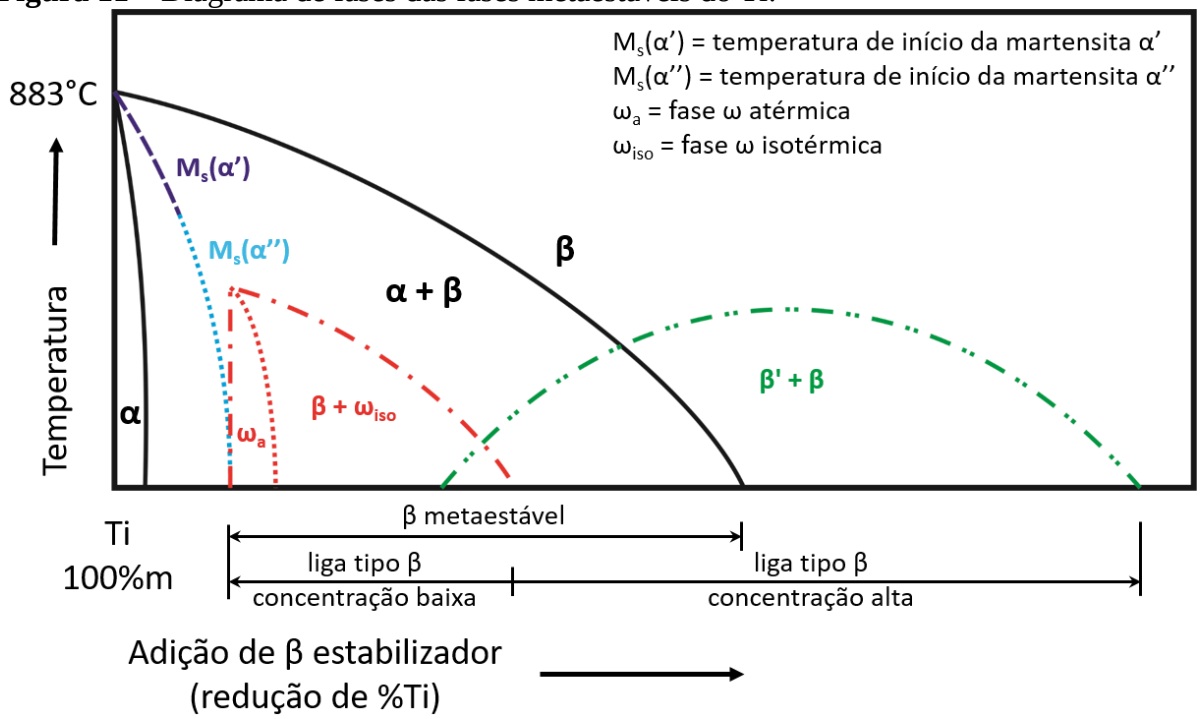
O osso possui módulo de elasticidade inferiores a 20 GPa, e dessa forma, para minimizar o efeito *stress shielding* devem ser utilizados materiais com baixo módulo de elasticidade. Dentre os biomateriais metálicos mais empregados, as ligas do tipo β apresentam melhor desempenho, pois com módulo de elasticidade em torno de 50 GPa, ou seja, devido a estrutura do tipo CCC apresenta mais planos e direções de escorregamento quando comparada com as ligas tipo α (KATTI, 2004; GEETHA et al., 2009; CHEN et al., 2015).

A resistência à fadiga é uma característica importante, pois através dela é possível prever uma possível falha do implante dentro de uma dada faixa de esforço ao qual o mesmo está sendo solicitado. Ligas de titânio do tipo β são menos resistentes em comparação as ligas do tipo α e α+β, porém quando se observa a relação resistência à fadiga/módulo de elasticidade, a ligas do tipo β são superiores. Além da estrutura, a condição da superfície influencia na resistência à fadiga do material, por exemplo, há uma redução de 40% da resistência, quando existem ranhuras na superfície de implantes de ligas do tipo α ou α+β. Entretanto, superfícies irregulares são mais vantajosas para a interação implante/tecido, favorecendo o crescimento celular. Portanto, é interessante que o uso das modificações de superfície seja usado com moderação e em locais relevantes para o sucesso da reparação do tecido (LONG, RACK, 1998; CHEN et al., 2015).

As fases de não equilíbrio ou ditas metaestáveis são influenciadas pela composição da liga e variação da taxa de resfriamento. Essas fases são originárias de ligas que recebem a

denominação de β metaestável, e são originárias da transformação β → α. Tais fases são denominadas de α', α'' e ω, e podem sem visualizadas na Figura 11 (PRABHA et al., 2011).

Figura 11 – Diagrama de fases das fases metaestáveis do Ti.



Fonte: adaptado de Nag (2008).

O mecanismo de transformação de fase β → α tem sido amplamente estudado devido às propriedades mecânicas da fase α. Em altas temperaturas, ligas de titânio do tipo β, exibem a fase β estável, porém quando submetidas a resfriamento lento precipitam a fase α. E essa última, pode se formar a partir de cinco possíveis locais heterogêneos de nucleação: placas de fase α", partículas de fase ω, placas de fase α previamente formadas, discordâncias e contornos de grão (NAG, 2008).

Geralmente, a nucleação ocorre nos contornos de grão, formando nessa região uma camada de fase α. O resfriamento lento permite que a fase α cresça em direção ao interior da fase β no formato de placas paralelas. As placas continuam a crescer no interior da fase β até encontrarem outras nucleadas, com diferentes orientações, a partir de outras localidades do contorno de grão, sendo a microestrutura resultante desse arranjo denominada de lamelar. Ao aumentar a taxa de resfriamento, o tamanho e a espessura das placas de α são diminuídas, e as placas nucleadas nos contornos de grão da fase β não preenchem todo o interior do grão, acarretando na nucleação de α nos contornos de outros conjuntos de placas de α já formadas,

crescendo em sentido perpendicular à essa placa, levando a um arranjo estrutural característico chamado de Widmanstätten (LÜTJERING; WILLIAMS, 2003).

As transformações $\beta \rightarrow \alpha'$ e $\beta \rightarrow \alpha''$ são chamadas de transformações martensíticas. A denominação martensítica tem origem da palavra “martensita”, que originalmente foi adotada por metalúrgicos para definir a estrutura acicular encontrada após a têmpera do aço carbono, que se acreditava ser a responsável pela excelente dureza do material. Essas transformações martensíticas ocorrem a partir do resfriamento rápido de ligas de titânio quando aquecidas acima da temperatura β transus. Por serem fases metaestáveis, quando em equilíbrio as fases α' e α'' tendem a se transformarem em fase α. Durante o envelhecimento, a fase α'' pode se transformar em $\alpha+\beta$.

A fase ω pode ser formada a partir do resfriamento rápido de uma liga com teor de β estabilizadores próximo da saturação, por tratamento térmico de envelhecimento e por deformações mecânicas em temperatura ambiente. A formação da fase ω leva a um aumento da resistência a tração e no módulo de elasticidade, porém fragiliza o material, reduzindo a ductilidade (LOPES et al., 2011; NAG, 2008).

O titânio é um metal muito reativo e tem uma grande afinidade pelo oxigênio, o que significa que um filme protetor de óxido se forma espontânea e instantaneamente, e seu rompimento ou dano é reparado imediatamente. Por exemplo, se o metal estiver na presença de ar ou meios oxidantes, como sistema biológico, um biolíquido circunda o metal (HANAWA, ASAMI, ASAOKA, 1998). A natureza, composição e espessura da camada de óxido protetora ou camada passiva formada na superfície do titânio e das ligas de titânio dependem das condições ambientais do meio ao qual está inserido. Normalmente, a composição do filme passivo é de TiO_2, Ti_2O_3 ou TiO (HIROMOTO, HANAWA, ASAMI, 2004). Do ponto de vista microscópico, o filme passivo é continuamente dissolvido e reconstruído em soluções aquosas. Como tal, a dissolução dos elementos de liga é possível, assim como a incorporação de diferentes elementos da solução no filme, ou seja, a repassivação do titânio em líquido biológico pode levar à adsorção de íons, como cálcio e fosfato, no filme e consequentemente, na superfície mais externa do titânio foram formados fosfato de cálcio e fosfato de cálcio e titânio (HANAWA, ASAMI, ASAOKA, 1998; HIROMOTO, HANAWA, ASAMI, 2004; KULKARNI et al., 2014). Alguns estudos relacionados ao fosfato de cálcio concluíram que a presença de uma camada de fosfato de cálcio sobre a superfície de um implante promove uma rápida cicatrização levando a uma rápida fixação biológica dos implantes (LE GUÉHENNEC et al., 2007).

2.3 LIGAS DE TITÂNIO

Devido as suas diversas e vantajosas propriedades, a aplicação do Ti CP e ligas de titânio na área médica se desenvolveu drasticamente nas últimas décadas. As qualidades superiores dessas ligas, como baixa densidade, elevada resistência à corrosão, propriedades mecânicas adequadas para a área biomédica e boa biocompatibilidade são desejáveis para os materiais biomédicos (OHKUBO et al., 2003; HSU et al., 2009; HO, 2009).

Segundo Wang (1996) o titânio comercialmente puro não apresenta boa aplicabilidade quanto a dispositivos que exigem absorção de altas cargas, devido sua baixa resistência mecânica, além da baixa resistência ao desgaste. Para tanto, o desenvolvimento de outras ligas à base de titânio para suprir essa deficiência se faz necessário. A liga Ti6Al4V foi a primeira substituta do Ti CP, devido sua elevada resistência mecânica e resistência a corrosão, porém a citotoxicidade do vanádio elementar a torna questionável (MOLINARI et al., 1997; LEINENBACH, FLECK, EOFLER, 2004). Dessa maneira, para substituir o vanádio, desenvolveu-se a liga Ti6Al7Nb, que por sua vez, apresenta propriedades mecânicas similares a Ti6Al4V e melhor desempenho quanto a resistência a corrosão e biocompatibilidade, devido a ausência do vanádio. Infelizmente essa liga apresentou contrariedades, devido aos íons alumínio, que estão associados ao mal de Alzheimer (NIINOMI et al., 1999). Tais fatores de citotoxicidade e problemas alérgicos das ligas citadas anteriormente, impulsionou o desenvolvimento de ligas de titânio não tóxicas e de baixo módulo de elasticidade visando aplicações biomédicas, apesar de ainda essa ligas serem amplamente aplicadas comercialmente. Alguns elementos como Mo, Nb, Ta, Zr e Sn têm sido adicionados ao titânio, devido não serem tóxicos e alergênicos, além de, estabilizarem fortemente a fase beta, caracterizado pelo baixo módulo de elasticidade e elevada resistência mecânica (ZHAO, ZHANG, CAO, 2011; XU et al., 2013).

2.3.1 Métodos de desenvolvimento de novas ligas

Com o intuito de desenvolver novas ligas de titânio, alguns métodos de previsões teóricas sobre a estrutura e propriedades da liga têm sido levados em consideração, pois esses métodos levam em consideração a concentração de elementos de liga que irão prover melhoria no desempenho da liga.

Um dos métodos utilizados para o desenvolvimento de novas ligas é a partir das concentrações de alumínio e molibdênio equivalente, pois esses são um dos mais conhecidos

estabilizadores de fase em ligas de titânio. O método agrupa as ligas de acordo com a quantidade de α e β estabilizadores, e assim consegue-se prever uma possível microestrutura da liga. O alumínio e molibdênio equivalente podem ser definidos por:

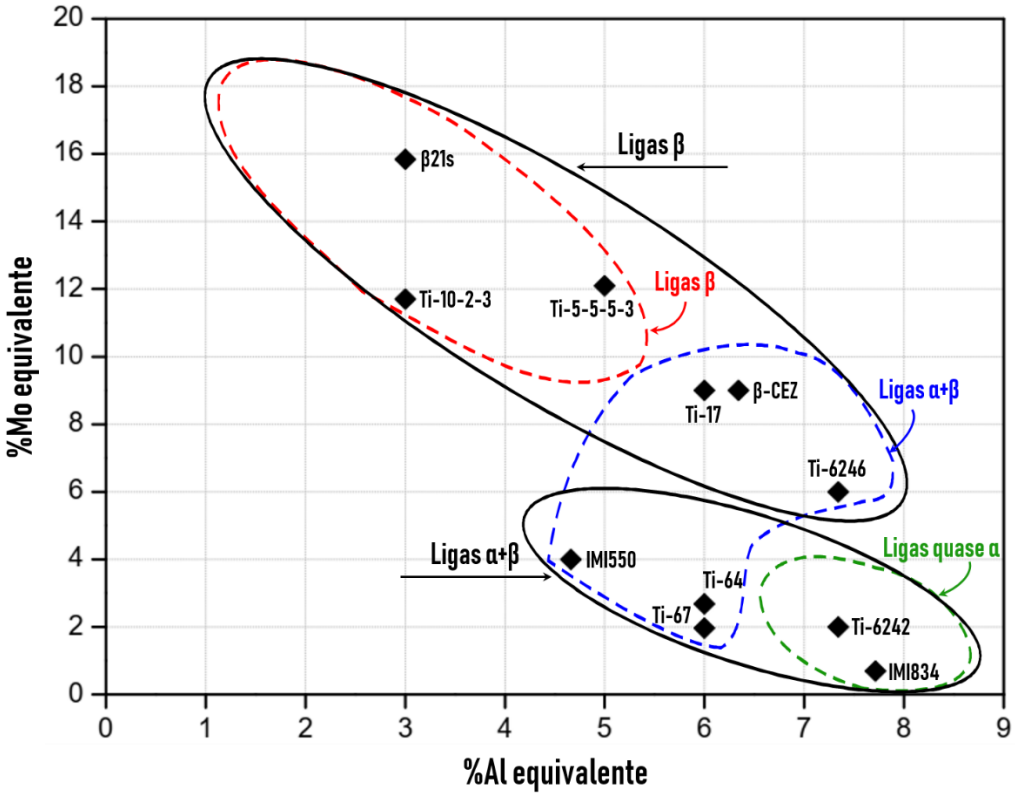
$$[\mathrm{Al}]_{\mathrm{eq}} = [\mathrm{Al}] + 0{,}17 \cdot [\mathrm{Zr}] + 0{,}33 \cdot [\mathrm{Sn}] + 10[\mathrm{O}] \quad (1)$$

$$[\mathrm{Mo}]_{\mathrm{eq}} = [\mathrm{Mo}] + 0{,}28 \cdot [\mathrm{Nb}] + 0{,}67 \cdot [\mathrm{V}] + 1{,}25[\mathrm{Cr}] + 2{,}5 \cdot [\mathrm{Fe}] \quad (2)$$

onde [ELEMENTO DE LIGA] representa a concentração em porcentagem de massa do elemento correspondente (ATTALAH et al., 2009).

Na Figura 12 é representado um diagrama de alumínio e molibdênio equivalente com a classificação de algumas ligas de titânio, com os pontos já calculados dispostos no Quadro 5, com as delimitações de Donachie (1988) e Lütjering e Williams (2003), representados por balões com linhas pontilhadas e sólidas, respectivamente.

Figura 12 – Diagrama Mo-Al equivalente



Fonte: adaptado de Attalah et al. (2009).

Quadro 5 – Ligas de titânio do diagrama Mo-Al equivalente

LIGA	COMPOSIÇÃO	Mo_{eq}	Al_{eq}
Ti-64	Ti6Al4V	2,68	6,00
Ti-17	Ti5Al2Sn2Zr4Mo4Cr	9,00	6,00
Ti-6232	Ti6Al2Sn4Zr2Mo	2,00	7,34
Ti-6246	Ti6Al2Sn4Zr2Mo	6,00	7,34
Ti-10-2-3	Ti10V2Fe3Al	11,70	3,00
B21s	Ti15M3Nb3Al(0,2)Si	15,84	3,00
Ti-67	Ti6Al7Nb	1,96	6,00
β-CEZ	Ti5Al2Sn4Zr4Mo2Cr1Fe	9,00	6,34
Ti-5553	Ti5Al5V5Mo3Cr	12,10	5,00
IMI550	Ti4Al4Mo2Sn0,5Si	4,00	4,66
IMI834	Ti(5,8)Al4Sn(3,5)Zr(0,7)Nb(0,5)Mo(0,35)Si	0,69	7,71

Fonte: adaptado de Attalah et al. (2009).

O método do alumínio e molibdênio equivalente não leva em consideração a formação de fases metaestáveis e muito menos faz uma previsão sobre as propriedades mecânicas. Além de que, não é possível garantir o comportamento do elemento se ocorre uma solução sólida com outros elementos de liga.

Um outro método utilizado para desenvolver novas ligas de titânio que apresentem baixo módulo de elasticidade, é baseado na teoria do orbital molecular DV-Xα, que é uma aproximação de Hartree-Fock-Slater (ABDEL-HADY, HINOSHITA, MORINAGA, 2006).

Esse método considera dois parâmetros eletrônicos, Md e Bo. Md é o parâmetro que está relacionado ao nível de energia da camada d do metal de transição que está sendo adicionado, correlacionando a eletronegatividade e o raio metálico do elemento. Bo é um parâmetro de ordem de ligação, apresentando relação com a força de ligação covalente do titânio com os elementos de liga. Esses parâmetros foram calculados para diferentes tipos de elementos de liga, principalmente os metais de transição. No Quadro 6, estão dispostos alguns valores de Md e Bo para alguns elementos de liga:

Quadro 6 – Valor dos parâmetros Md e Bo para os elementos de liga do Ti.

ELEMENTO	M. M. (g/mol)	Bo	Md	Orbital
Ti	47,867	2,790	2,447	3d
V	50,941	2,805	1,872	
Fe	55,845	2,651	0,969	
Ni	58,693	2,412	0,724	
Zr	91,224	3,086	2,934	4d
Nb	92,906	3,099	2,424	
Mo	95,940	3,063	1,961	
Ta	180,948	3,144	2,531	5d
Al	26,981	2,426	2,200	Outros
Si	28,085	2,561	2,200	
Sn	118,710	2,283	2,100	

Fonte: adaptado de Abdel-Hady, Hinoshita, Morinaga (2006).

O valor médio dos parâmetros Md e Bo da liga é obtido a partir do cálculo da soma do produto da fração atômica de cada elemento de liga com seu respectivo valor teórico. De uma maneira geral:

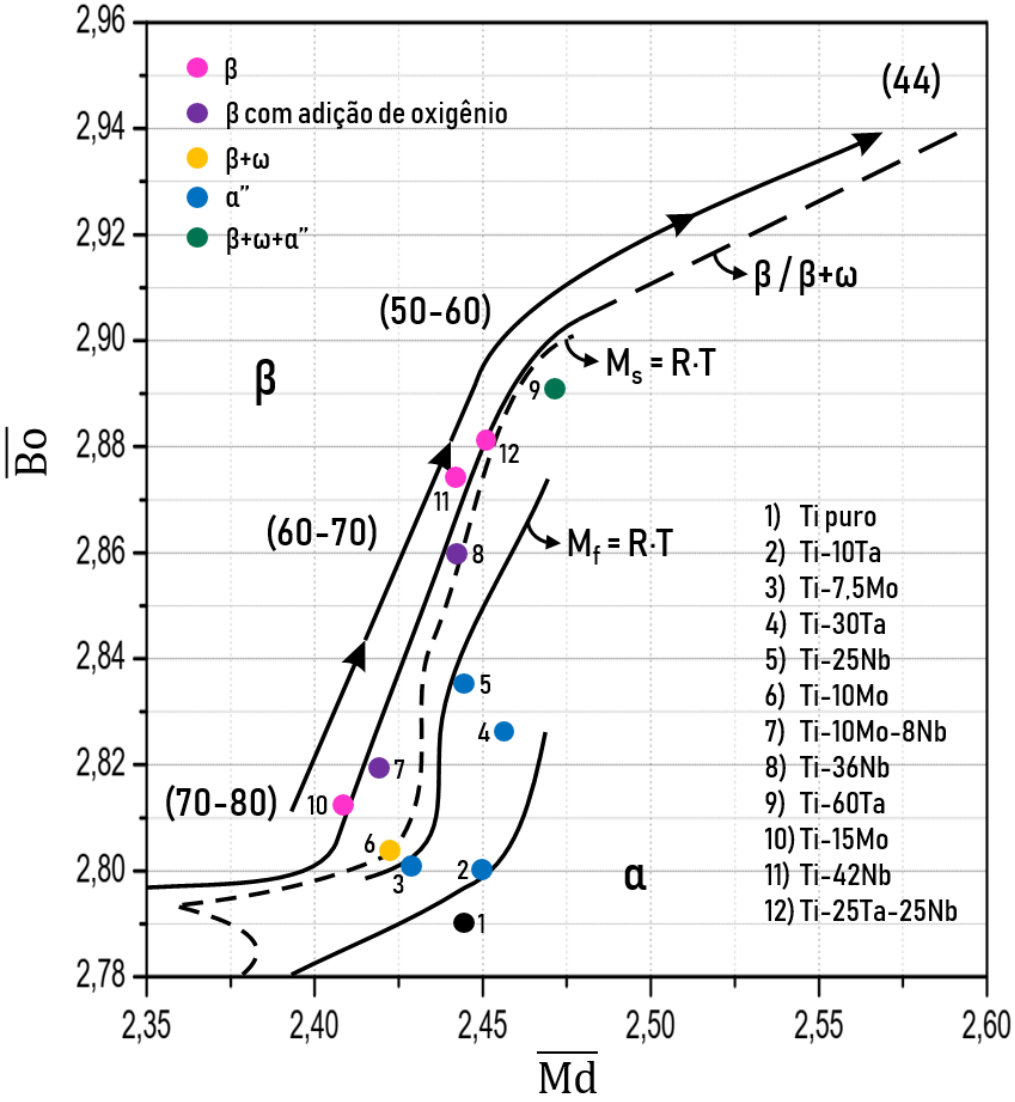
$$\overline{\mathrm{Md}} = \sum_i x_i \cdot \mathrm{Md}_i \quad (3)$$

$$\overline{\mathrm{Bo}} = \sum_i x_i \cdot \mathrm{Bo}_i \quad (4)$$

onde x_i representa a porcentagem atômica do elemento de liga.

Para comparação dos valores encontrados, utiliza-se o diagrama Md-Bo, observando-se as regiões as quais os pontos se encontram nas regiões das distintas fases do titânio, incluindo as fases metaestáveis (Figura 13). Além disso, pode-se também estimar o módulo de elasticidade da liga, predizer a presença de efeito de memória de forma e superelasticidade nas ligas. (ABDEL-HADY, HINOSHITA, MORINAGA, 2006).

Figura 13 – Diagrama Md-Bo



Fonte: adaptado de Abdel-Hady, Hinoshita, Morinaga (2006).

2.3.2 Ligas do sistema binário

As ligas do sistema Ti-Mo, Ti-Nb e Ti-Zr vêm sendo estudadas como possíveis substituintes da liga Ti6Al4V, devido apresentarem boas propriedades mecânicas, comportamento de memória de forma, elevada resistência a corrosão e boa biocompatibilidade. O nióbio, como elemento, é conhecido por adicionar ao titânio, uma boa resistência à corrosão quando inserido em fluidos corpóreos, e uma excelente biocompatibilidade. Já o molibdênio, apresenta a capacidade de estabilizar a fase β do titânio mais fortemente que elementos como nióbio, tântalo e zircônio. Um exemplo de sua forte influência, é que o molibdênio no sistema Ti-Mo, em fração acima de 10% em massa, pode estabilizar efetivamente a fase β em temperatura ambiente (CHELARIU et al., 2014).

Por outro lado, o nióbio e o molibdênio, são elementos refratários e apresentam elevados pontos de fusão (2478 e 2624°C) e massa específica (8,57 e 10,28 g cm^{-3}). Tais características, em função do aumento da presença de seus teores, acarreta num aumento do ponto de fusão e densidade da liga de titânio, o que não é muito desejável para aplicação biomédica. Visto que, uma liga biomédica deve apresentar: uma densidade razoavelmente baixa; pouco ou nenhum metal citotóxico em sua composição; uma boa resistência e longa vida em fadiga; um baixo módulo elasticidade comparável com o do osso; uma grande plasticidade à temperatura ambiente para que possa ser facilmente maleada; boas propriedades de fundição para que possam ser facilmente fundidas em materiais livres de defeitos (ZHOU, LUO, 2011).

A adição dos beta estabilizadores, Nb e Mo, apresentam pontos positivos e negativos. Combinando os dois pontos, espera-se que, o menor teor de elementos de liga seja adicionado para que assim possa se encontrar um ponto ótimo visando a aplicação biomédica, sendo portanto a adição dos mesmos mais benéfica do que negativa. Dessa maneira, as concentrações de Mo e Nb as quais não retém fase β são de 8 e 22% em massa, respectivamente, para o sistema Ti-Mo e Ti-Nb (ZHOU, LOU, 2011).

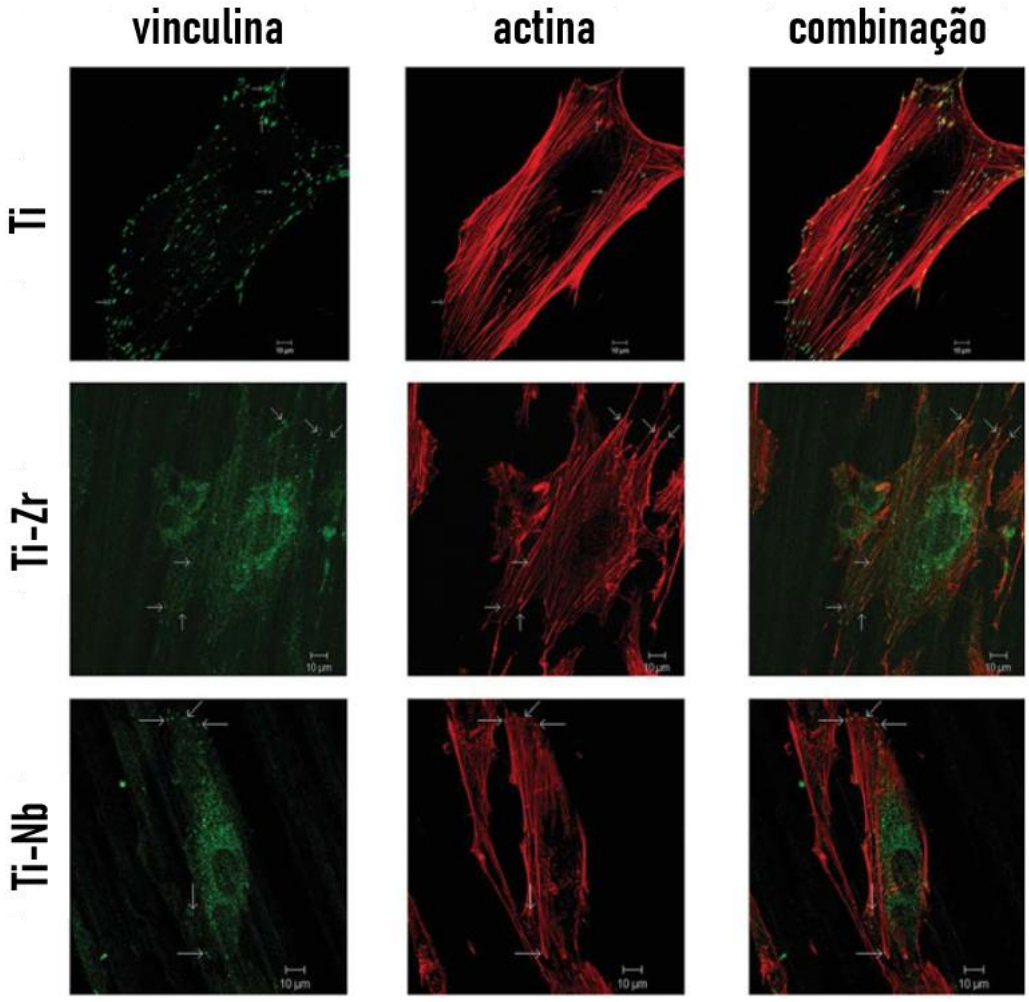
Ligas do sistema Ti-Mo, como Ti15Mo (WANG, 1996) e Ti7,5Mo (HO, 2004), tem sido desenvolvidas para aplicações biomédicas. No entanto, a maioria dos estudos anteriores sobre as ligas do sistema Ti-Mo estão concentrados nas microestruturas, transformações de fase e propriedades mecânicas, havendo, portanto, poucas investigações quanto ao módulo de elasticidade e as propriedades de tração das ligas Ti-Mo submetidas à processos termomecânicos. Por outro lado, essa ligas exibem um baixo módulo de elasticidade sob derformação a frio ou tratamento térmico de solubilização, devido a presença da fase α'' ou β, sendo essa última a mais buscada para aplicações biomédicas.

As ligas binárias do sistema Ti-Nb têm sido muito exploradas, devido as diversas propriedades interessantes com concentração de Nb apropriados, como baixo módulo de elasticidade (por volta de 80 GPa) e efeito de memória de forma, o que as torna candidatas a materiais biomédicos para substituição de ligas como o Ni-Ti, amplamente aplicada na área biomédica (WANG, ZHENG, 2009).

Lee, Ju e Chern Lin (2002) constataram que para as ligas Ti(5-35)Nb (%m) do sistema binário Ti-Nb que até concentrações de 15% em massa de Nb, apresentam fase α', entre 15 e 35% estabilizava a fase α'' e acima dessa concentração a fase β se torna dominante. Além de excelente biocompatibilidade e resistência à corrosão o óxido formado nas ligas Ti-Nb age como um ótimo suporte para adesão e proliferação celular sem nenhuma resposta inflamatória.

Outro sistema binário interessante, são as ligas compostas por titânio e zircônio, visando aplicação biomédica. Sista et al. (2011) estudou as ligas de Ti-Zr quanto a citotoxicidade. Foi constatado que a composição do substrato influencia o comportamento celular, ou melhor, que a liga de Ti-Zr apresenta melhor capacidade osteoindutiva que o Ti-Nb, a qual pode ser observada na Figura 14.

Figura 14 – A imunomarcação de células em Ti, Ti-Zr e Ti-Nb após 48 h de crescimento das células.



Fonte: Sista et al., 2011.

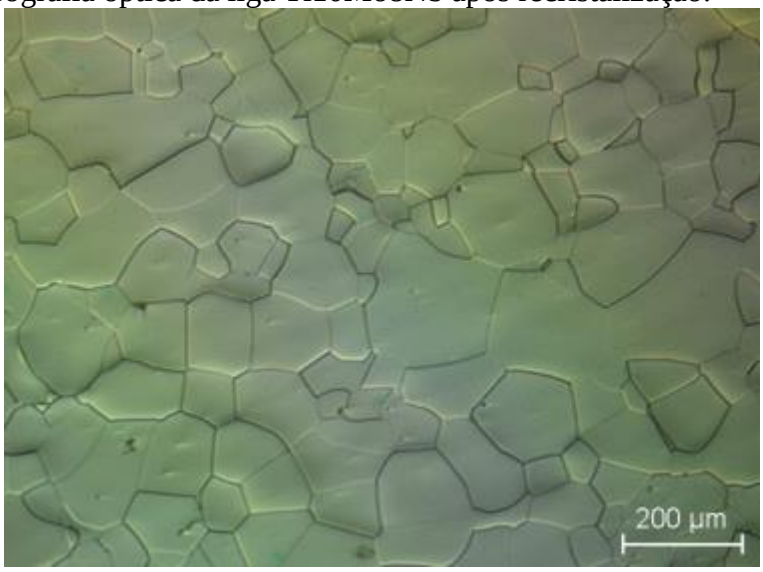
2.3.3 Ligas do sistema ternário

Visto que cada elemento de liga atua em uma característica específica para uma dada liga de titânio, alguns estudos visam combinar dois ou mais elementos para encontrar uma liga ideal para as diversas aplicações biomédicas, por exemplo, ligas do sistema ternário Ti-Mo-Nb.

Tal sistema foi estudado por Xu et al. (2008), onde se caracterizou microestrutural e mecanicamente as ligas Ti10Mo3Nb, Ti10Mo7Nb e Ti10Mo10Nb. As três ligas apresentaram grãos equiaxiais de fase β em uma matriz α, e foi possível observar que com o aumento do teor de nióbio houve aumento da fração da fase β, comprovado pela redução de dureza e módulo de elasticidade. Esse último fator, apresentou valores em torno de 24,7 e 28,4 GPa, o que mostra uma proximidade muito grande do módulo de Young do osso (em torno de 20 GPa).

Ainda sobre o sistema ternário Ti-Mo-Nb. Almeida et al. (2014) e Chelariu et al. (2014) estudaram a resistência à corrosão de diferentes ligas de Ti-Mo-Nb, relacionando o aumento da resistência a corrosão com o aumento da concentração de nióbio. Segundo, Almeida et al. (2014) esse aumento está associado à redução da vacância aniônica na rede cristalina do filme passivo, que consequentemente, por estequiometria do filme de TiO_2, aumenta a resistência a corrosão. Além disso, em seu estudo com as ligas Ti12Mo13Nb e Ti10Mo20Nb observou a presença de fases α e β, que possuem diferentes composições químicas, onde a β é rica nos elementos betagênicos (Figura 15). Portanto, as fases podem criar um efeito galvânico adicional, ou seja, β é catódico em relação ao α.

Figura 15 – Micrografia óptica da liga Ti10Mo8Nb após recristalização.



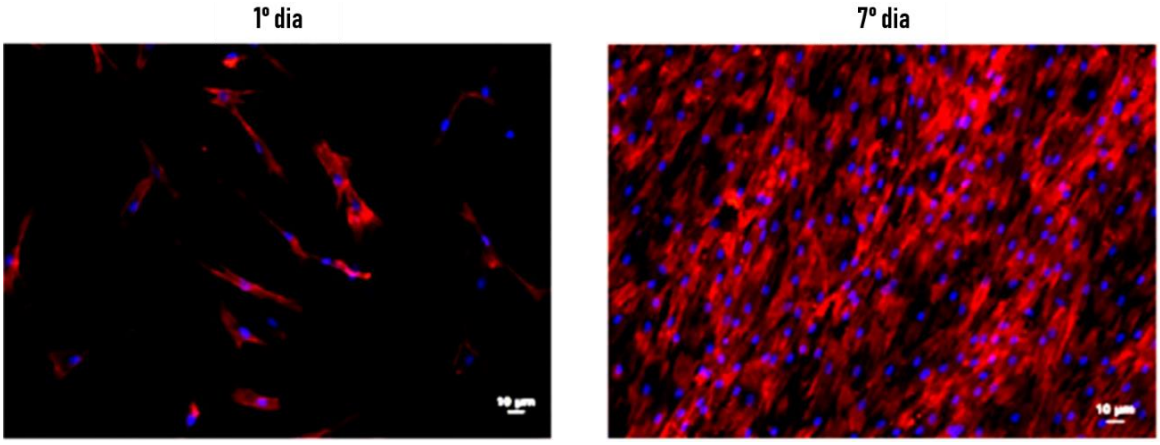
Fonte: De Almeida (2014).

Já para Chelariu et al. (2014), as ligas Ti12Mo, Ti10Mo8Nb, Ti8Mo16Nb, Ti6Mo24Nb e Ti4Mo32Nb, apresentaram após tratamento térmico de solubilização a fase β, e a formação de um filme passivo compacto na superfície que funciona como uma barreira de vedação, aumentando a resistência à corrosão devido dificultar a transferência de elétrons na superfície

das ligas em análise, pelo fato da concentração de nióbio estar na faixa de 8 a 16% em massa (ponto ótimo).

Quanto a citotoxicidade do sistema ternário Ti-Mo-Nb, Neacsu et al. (2015) realizaram estudos in vitro em ligas tipo β: Ti12Mo, Ti4Mo32Nb, Ti6Mo24Nb, Ti8Mo12Nb e Ti10Mo8Nb. Este estudo utilizando células do tipo pré-osteoblastos, obteve como resultado uma boa adesão, proliferação e diferenciação celular, onde para as ligas em questão não houve diferença significativa quando comparadas ao Ti CP, apresentando, portanto, a não citotoxidade e resposta inflamatória. Outro estudo *in vitro* foi realizado por Carobolante et al. (2018), onde células tronco derivadas do tecido adiposo (ADSC) foram utilizadas. Neste estudo se comprovou que houve uma boa adesão e proliferação celular na liga Ti10Mo8Nb, conforme ilustrada na Figura 16.

Figura 16 – Morfologia das células-tronco derivadas do tecido adiposo (ADSC) com DAPI (*4',6-diamidino-2-phenylindole*) sobre a superfície da liga Ti10Mo8Nb por microscopia de fluorescência



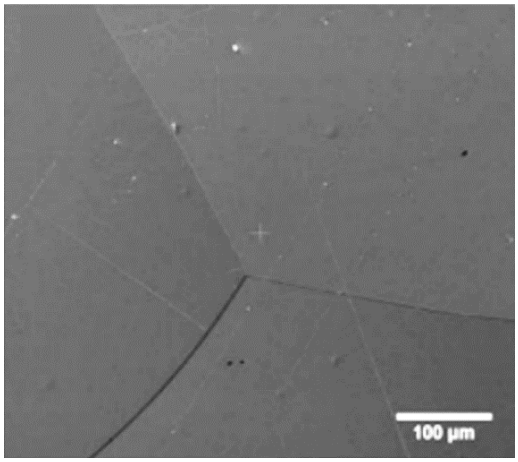
Fonte: Carobolante et al. (2018).

2.3.4 Ligas do sistema quaternário

Outras ligas que têm sido exploradas em substituição da Ti6Al4V, são as ligas de sistemas quaternários. Nunes et al. (2018) realizaram estudos sobre as propriedades mecânicas e microestruturais das ligas Ti29Nb2Mo6Zr e Ti24Nb4Mo3Zr laminadas a frio. Ambas as ligas apresentaram fase β quando submetidas a tratamento de solubilização (Figura 17). As ligas Ti29Nb2Mo6Zr e Ti24Nb4Mo3Zr apresentaram para graus de redução de espessura 90% baixos módulos de elasticidade, 76 e 87 GPa respectivamente, porém apresentaram valores de

dureza de 258 e 288 HV, resultado da indução da precipitação de martensita α'' em β através da redução de espessura ocasionado pelo processo de laminação a frio.

Figura 17 – Microestrutura tipo β obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura da liga Ti29Nb2Mo6Zr após tratamento térmico de solubilização



Fonte: Nunes et al. (2018).

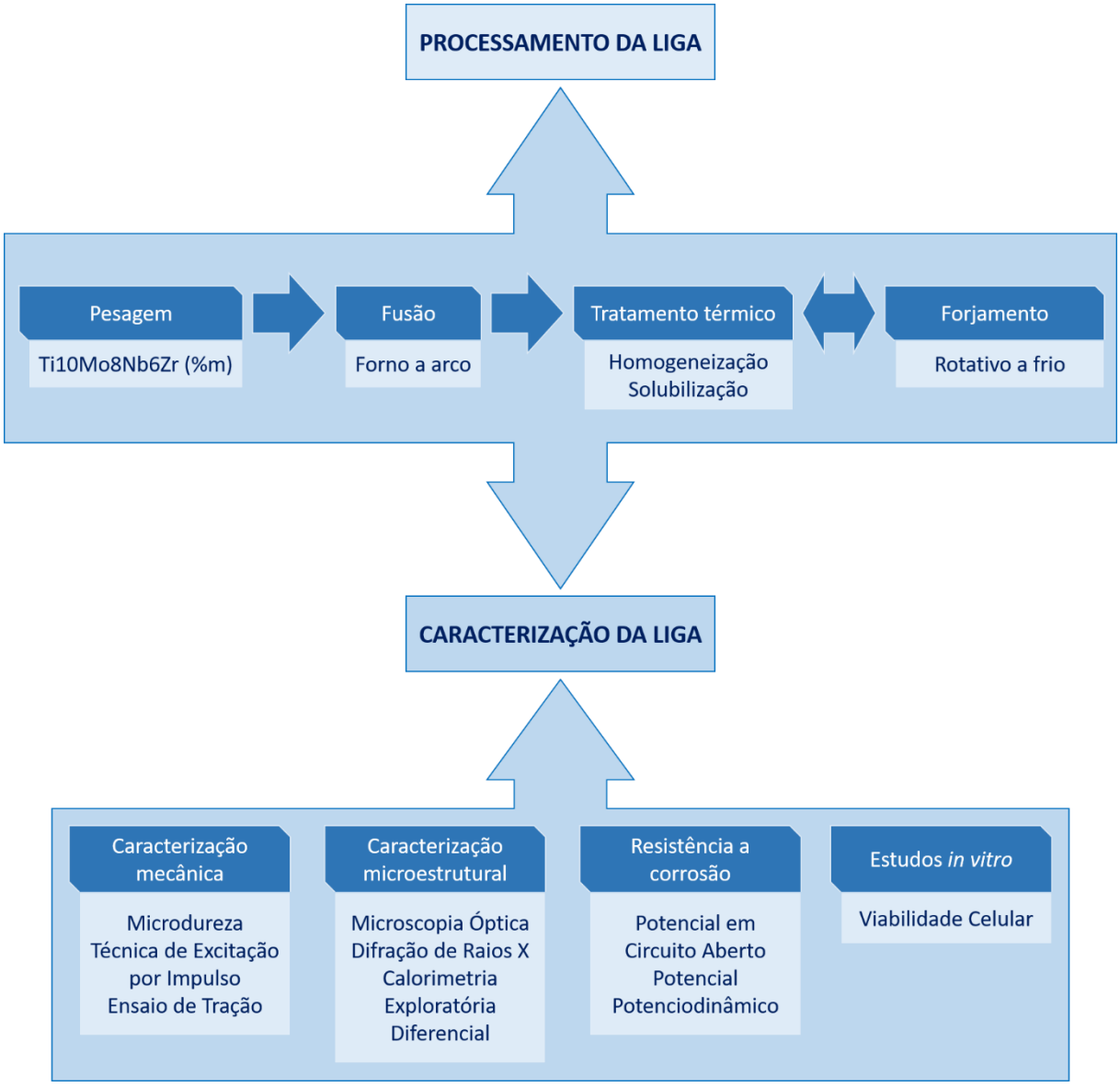
Um ponto interessante foi notado sobre Zr, apesar de pertencer a elementos neutros devido ao seu efeito fraco na temperatura do β-transus, pode enfraquecer ou retardar a transformação martensítica durante o resfriamento, contribuindo assim para a temperatura de endurecimento combinada com grande concentração de Nb (SUN et al., 2011). Outra característica importante do Zr é que o mesmo provém à liga a propriedade de aumentar a plasticidade, o que facilita seu processamento quando conformada mecanicamente.

Um outro estudo de sistema quaternário se deu por Nnamchi et al. (2016). Eles estudaram o comportamento mecânico e eletroquímico das ligas Ti8Mo(x)Nb(x)Zr (x=2, 3, 4, 5 e 6). A combinação de elementos de liga Nb e Zr de maneira sinérgica apropriada impede a formação da fase ω atérmica, que causa fragilização. Dessa maneira para as ligas estudas, é possível constatar que uma quantidade significativa de fase β ficou retida. A melhoria na resistência a corrosão mostra que com a adição de Nb e Zr se mostrou mais relevante, além de que, a resistência a corrosão aumenta com o aumento da concentração de Nb.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Na Figura 18 é possível observar o fluxograma da metodologia empregada nesse estudo.

Figura 18 – Fluxograma da metodologia empregada.



Fonte: Autor

3.1 PROCESSAMENTO E OBTENÇÃO DA LIGA

Os lingotes da liga foram obtidos a partir de chapas de titânio (grau 2), molibdênio, nióbio e zircônio comercialmente puros (Figura 19), de acordo com a composição da liga estudada Ti10Mo8Nb6Zr (%m). Antes da pesagem dos metais, foi realizada a limpeza empregando a

decapagem química, fazendo uso de uma solução formada por 25% de HF e 75% de HNO_3 ou (1:3).

Figura 19 – Elementos de liga utilizados para a obtenção da liga Ti10Mo8Nb6Zr.

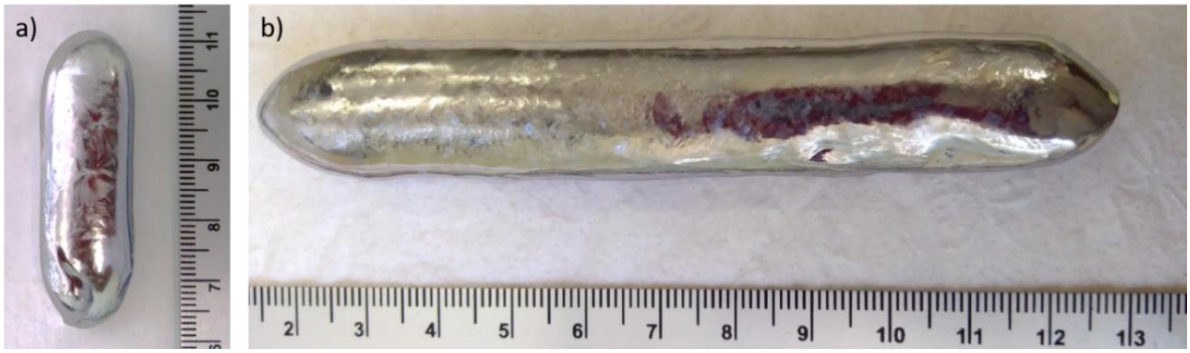
Fonte: Autor.

Após a decapagem química, os metais foram pesados de acordo com a composição da liga e submetidos a um processo de fusão em forno a arco voltaico (Processo FAPESP 2007/00059-4, com fonte com capacidade máxima de 220A, da marca BABOZZI, modelo TRR425DC) com atmosfera inerte (gás argônio), com câmara e cadinho de cobre refrigerados com água (Figura 20). O processo de fusão dos metais consiste em empregar um processo semelhante ao princípio da soldagem do tipo TIG, sendo o eletrodo uma ponta de tungstênio e o ânodo o cadinho de cobre refrigerado. Durante o processo, um fole flexível e rosqueado possibilita o deslocamento linear do eletrodo sobre o material. Dessa maneira partindo-se de 25g da liga, denominado após a fusão de botão, inicia-se o processo de fusão dos metais utilizando uma corrente entre 130 e 150A. Após cada passe (fusão) os botões são rotacionados no cadinho sem a abertura do forno, sendo esse procedimento repetido por pelo menos dez vezes para garantir a homogeneidade química do botão (Figura 21a). Para a formação de um lingote se faz a união de três botões empregando-se a mesma metodologia anterior (Figura 21b). Para esse trabalho foram obtidos quatro lingotes da liga.

Figura 20 – Forno de fusão a arco voltaico

Fonte: Autor.

Figura 21 – Liga Ti10Mo8Nb6Zr processada em forno a arco: a) botão; b) lingote.

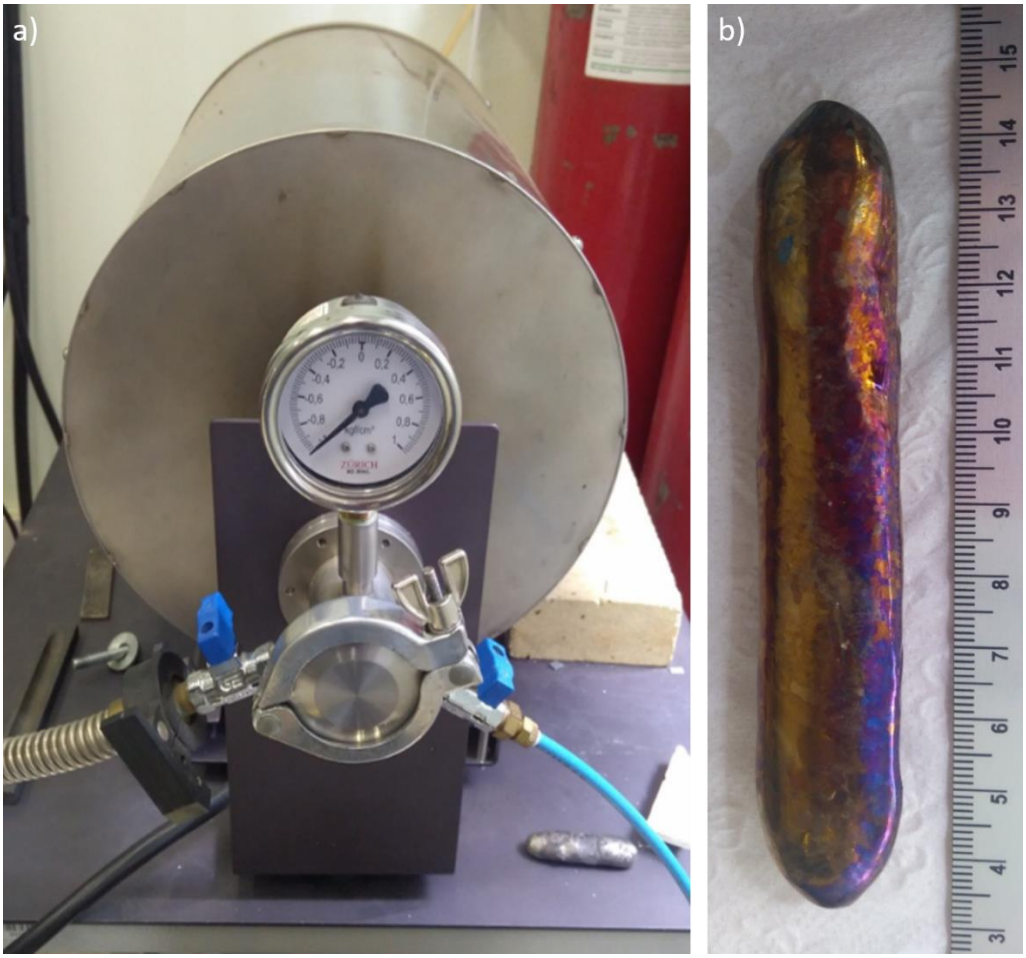


Fonte: Autor.

Após a fusão, os lingotes foram submetidos a um tratamento térmico de homogeneização a 1000°C em forno tubular (Figura 22a) por 24 horas em atmosfera de vácuo, seguido de resfriamento no forno. Seguido do tratamento térmico de homogeneização, os lingotes foram

submetidos a um tratamento térmico de solubilização a uma temperatura de 950°C por 2 horas em atmosfera de vácuo, seguido de um resfriamento brusco em água (Figura 22b).

Figura 22 – a) Forno tubular resistivo e b) lingote submetido a tratamento térmico de homogeneização e solubilização.



Fonte: Autor.

Foram obtidos 4 lingotes da liga, que após os tratamentos térmicos foram submetidos a forjamento rotativo a frio (Figura 23a) até obter uma redução de diâmetro final de 9,60 mm (Figura 23b), uma redução de aproximadamente 46%, sendo a forja (SWAGE, FEN 3F) utilizada localizada no Laboratório de Forjamento no DEMAR da EEL/USP. Posteriormente ao forjamento foi realizado um tratamento térmico de solubilização nas mesmas condições do tratamento de solubilização após fusão.

Figura 23 – Equipamento utilizado para o forjamento: a) forja rotativa tipo SWAGE e b) barra obtida após forjamento.

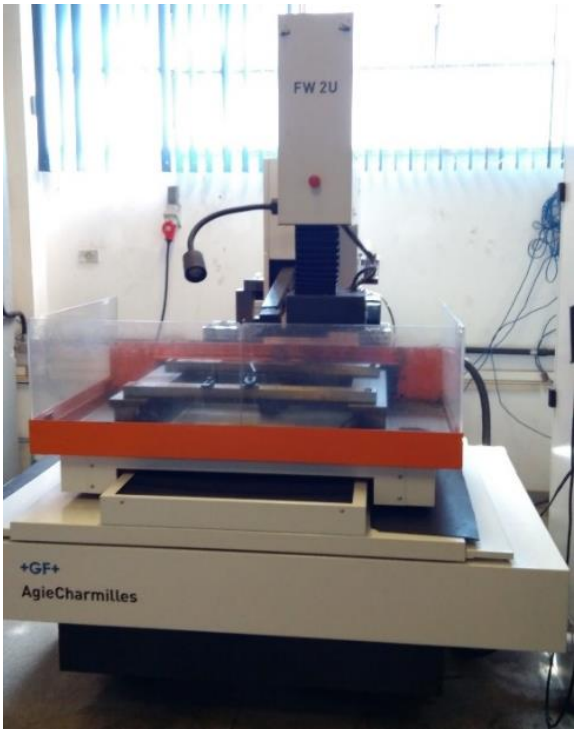
Fonte: Autor.

3.2 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DA LIGA

3.2.1 Microscopia óptica (MO)

As amostras foram seccionadas por meio de eletroerosão a fio (Agie Charmilles, FW 2U) do Laboratório de Estudo de Usinagem (Figura 24), e embutidas a quente em baquelite. Após embutidas, as amostras foram submetidas ao preparo metalográfico. Foi realizado o lixamento das amostras em presença de água, empregando-se lixas de carbeto de silício (SiC) com grana variando de 100 a 2000 em uma politriz rotativa automática Allied, modelo MetPrep3 (Figura 25), utilizando carga de 8 N sobre as amostras. Feito o lixamento de todas as amostras, foi realizado o banho ultrassônico nas amostras com a finalidade de remover partículas de SiC da superfície.

Figura 24 – Equipamento de eletroerosão a fio.



Fonte: Autor.

Figura 25 – Politriz rotativa automática para lixamento e polimento.

Fonte: Autor.

Depois do banho ultrassônico as amostras foram polidas com pano especial (OP-Chem, Struers), com solução de sílica coloidal e solução de 3% m/V de ácido oxálico. Para revelar as fases presentes, foi realizado o ataque químico com solução contendo 5mL de HF, 10mL de HNO_3 e 85mL de água (Gammon et al., 2004), a caracterização microestrutural foi realizada em Microscópio Óptico da Nikkon, modelo Epiphot 200 (Figura 26).

Figura 26 – Microscópio óptico para análise da microestrutura de cada etapa do processamento.

Fonte: Autor.

3.2.2 Difratometria de Raios X (DRX)

A identificação das fases presente na liga foi realizada por meio da Difração de Raios X. As medidas foram realizadas em amostras na forma de pastilhas de 3 mm de espessura de cada condição da rota de processamento da liga: bruta de fusão, homogeneizada, solubilizada, forjada, solubilizada final. Sendo, essas medidas realizadas em um difratômetro de raios X da Bruker, modelo D8 Advance (Figura 27), utilizando radiação CuKα, com corrente de 25mA, tensão de 40kV, intervalo 2θ de medição de 20° a 90°, com passo de 0,02°, tempo de contagem de 0,35s para cada 2θ e abertura da fenda de 0,6mm.

Figura 27 – Difratômetro de Raios X para análise das fases presentes em cada etapa do processamento.

Fonte: Autor.

3.2.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

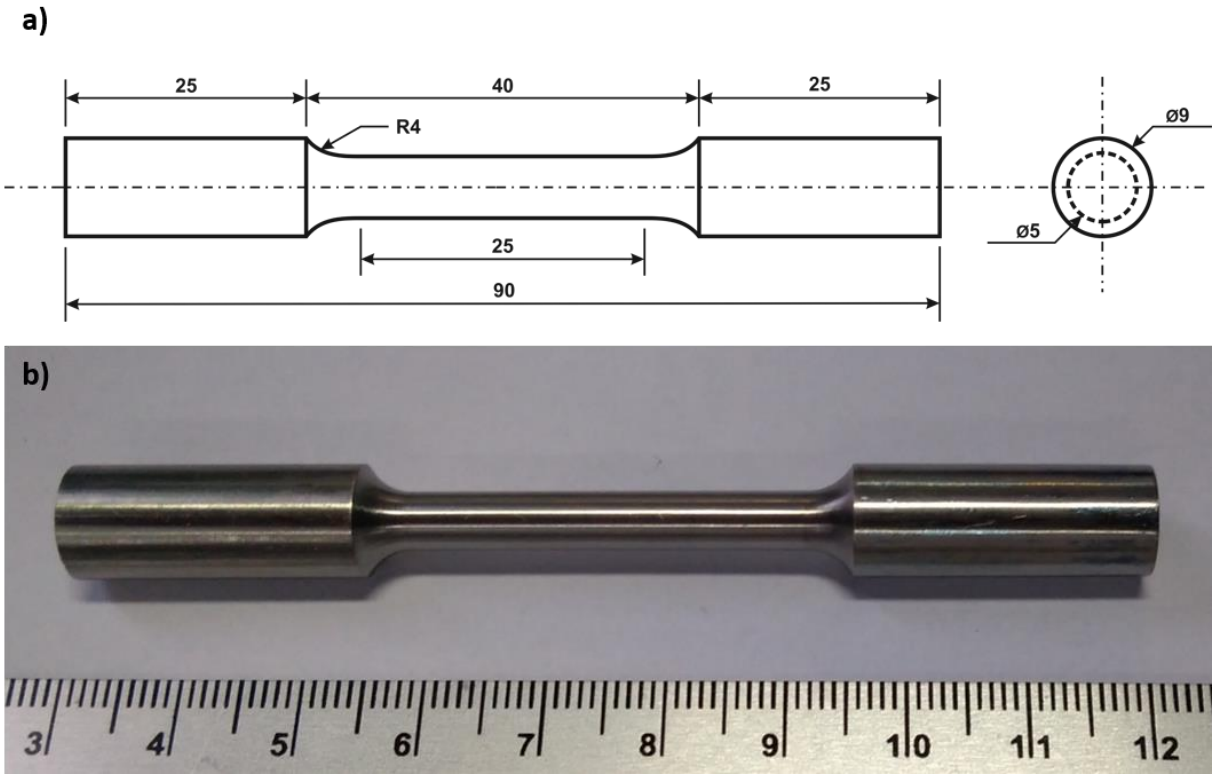
A análise por DSC foi realizada no Departamento de Engenharia de Materiais e Manufatura, Faculdade de Engenharia Mecânica (UNICAMP) em um equipamento marca NETZSCH, modelo STA 409 C/CD. Para a análise foram utilizados um cadinho de platina com uma amostra com cerca de 50 mg da liga Ti10Mo8Nb6Zr na condição de solubilizada após forjamento e um cadinho de alumina vazio como referência. Foram feitos dois ciclos de aquecimento (2°C/min), com fluxo de gás argônio (100 mL/min). A amostra foi aquecida até a temperatura de 1000°C e o resfriamento registrado até 100°C com uma taxa de 10°C/min, seguido de um outro aquecimento até 1000°C e resfriamento. Durante os ciclos de aquecimento foram registradas as diferenças de potencial elétrico.

3.3 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

3.3.1 Ensaio de tração convencional.

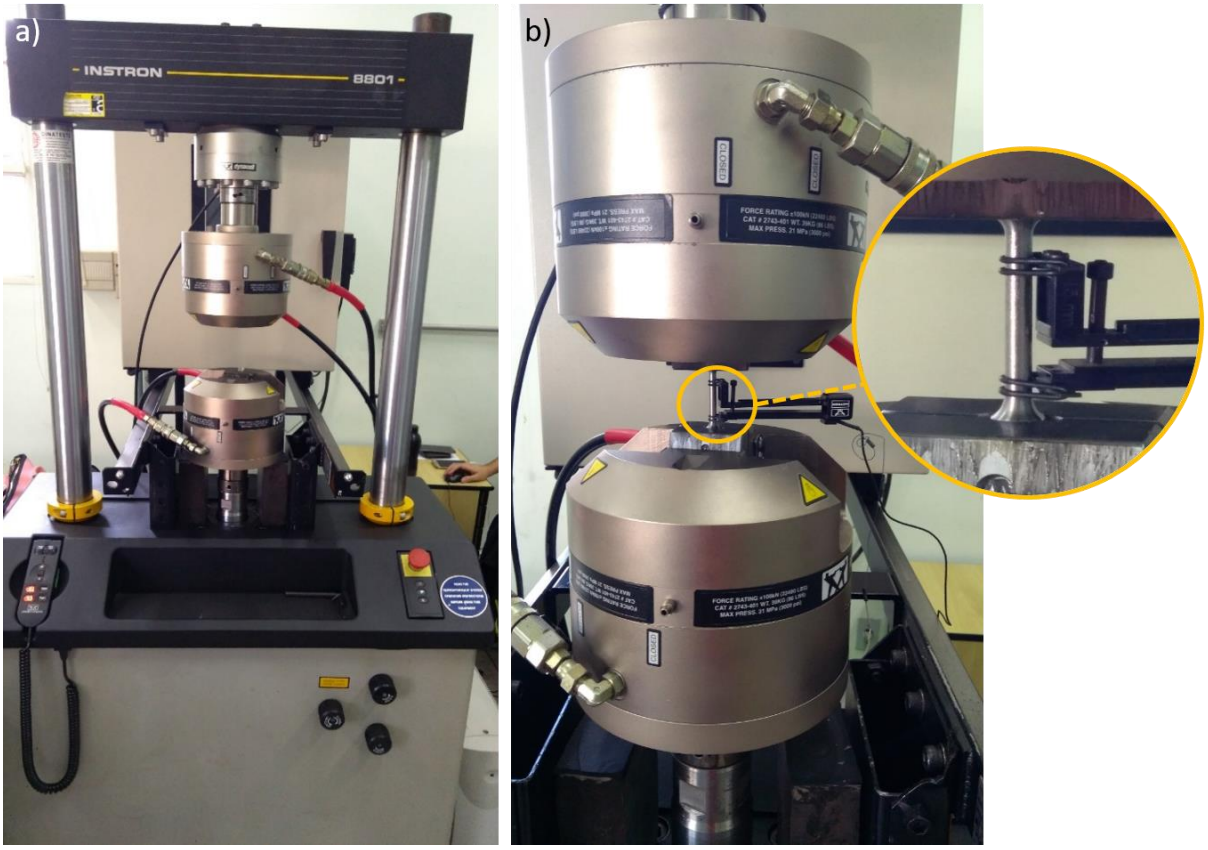
Os corpos de prova foram usinados de acordo com a norma ASTM E8M (Figura 28a). O ensaio de tração foi realizado em três corpos de prova (Figura 28b) em uma máquina de ensaios mecânicos (INSTRON, 8601) do Laboratório de Ensaio Mecânicos (Figura 29), a uma velocidade de 1 mm/min utilizando uma célula de carga de 20kN.

Figura 28 – Corpo de prova para ensaio de tração convencional: a) Dimensões adaptada do espécime tipo 5 do corpo de prova segundo norma ASTM E8M; b) Corpo de prova real utilizado para o ensaio de tração.



Fonte: Autor.

Figura 29 – Equipamento para realização do ensaio de tração convencional: a) máquina de ensaios mecânicos; b) corpo de prova em ensaio de tração.



Fonte: Autor.

3.3.2 Ensaio de microdureza

O ensaio de microdureza foi realizado em todas as amostras retiradas em cada etapa da rota de processamento em um microdurômetro OMNIMET BUEHLER, modelo 6030 (Figura 30), localizado no Laboratório de Microscopia Eletrônica do DEMAR na EEL/USP, com um penetrador de diamante Vickers, piramidal de base quadrada com ângulo de 136° entre planos, utilizando uma carga de 50 gramas (490,5 μN) com tempo de carga aplicada de 15 segundos. Foram realizadas 20 medidas por amostra, divididos em 5 medidas por quadrante.

Figura 30 – Microdurômetro

Fonte: Autor.

3.3.3 Módulo de elasticidade por técnica de excitação por impulso

Para a aplicação dessa técnica foi utilizado o equipamento Sonelastic® da ATCP Engenharia Física, localizado no Laboratório de Abrasivos do DEMAR da EEL/USP, utilizando-se o suporte SA-BC, segundo a norma ASTM E1876-15.

A Equação 5 ilustra a correlação utilizada para o cálculo do módulo de elasticidade a partir da frequência de ressonância no modo flexional, levando em consideração a associação entre o módulo de elasticidade, a massa, as dimensões do corpo de prova e a frequência de vibração flexional para um corpo de prova no formato de barra com seção cilíndrica:

$$E = 1{,}6067 \cdot \left(\frac{L^3}{D^4}\right) \cdot \left(m \cdot {f_f}^2\right) \cdot {T_1}' \quad (5)$$

onde E, representa o módulo de elasticidade (Pa); L, o comprimento (mm); D, o diâmetro da barra (mm); m, a massa do corpo de prova (g); f_f, a frequência de ressonância fundamental para o modo flexional (Hz); T_1', fator de correção para o modo flexional fundamental para considerar o diâmetro finito da haste, a razão de Poisson e o comprimento da barra.

T_1' pode ser definido pela Equação 6 para uma relação L/D ≥ 20 como:

$$T_1' = \left[1{,}000 + 4{,}939 \cdot \left(\frac{D}{L}\right)^2\right] \quad (6)$$

Para uma frequência de vibração longitudinal para uma barra de seção circular utiliza-se a Equação 7:

$$E = 16 \cdot m \cdot f_l^{\,2} \cdot \left[\frac{L}{\pi \cdot D^2 \cdot K}\right] \quad (7)$$

onde E, representa o módulo de elasticidade (Pa); m, a massa do corpo de prova (g); f_l, a frequência de ressonância fundamental longitudinal para a barra (Hz); L, o comprimento da barra (mm); D, o diâmetro da barra (mm); K, fator de correção para o modo longitudinal fundamental para considerar a relação entre diâmetro finito, comprimento e o coeficiente de Poisson.

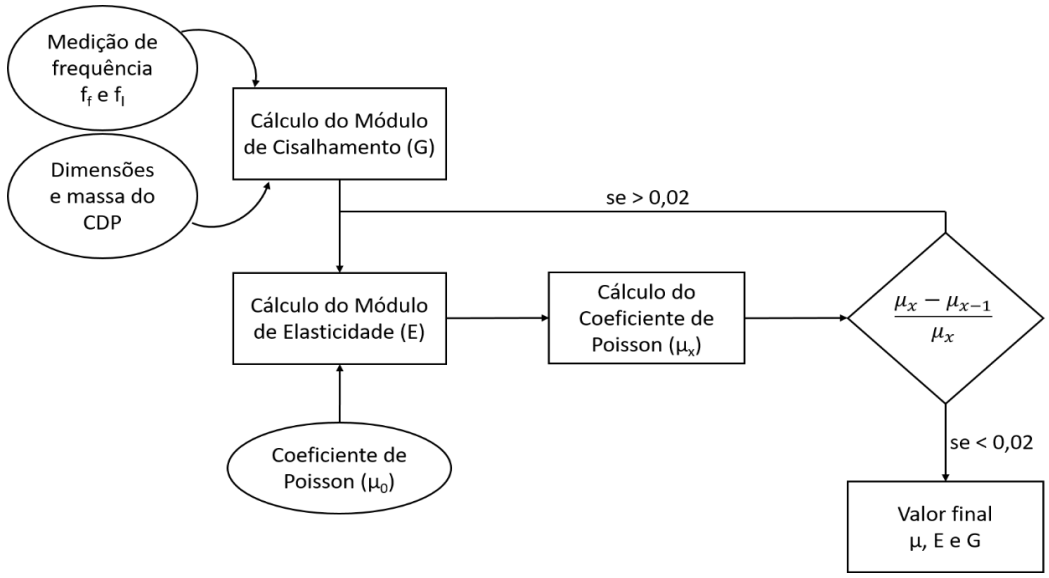
Sendo K definido pela Equação 8 como:

$$K = 1 - \left[\frac{\pi^2 \cdot \mu \cdot D^2}{8 \cdot L^2}\right] \quad (8)$$

onde μ é o coeficiente de Poisson.

Se o μ não é conhecido a norma ASTM E1876-15 propõe o seguinte método iterativo descrito na Figura 31.

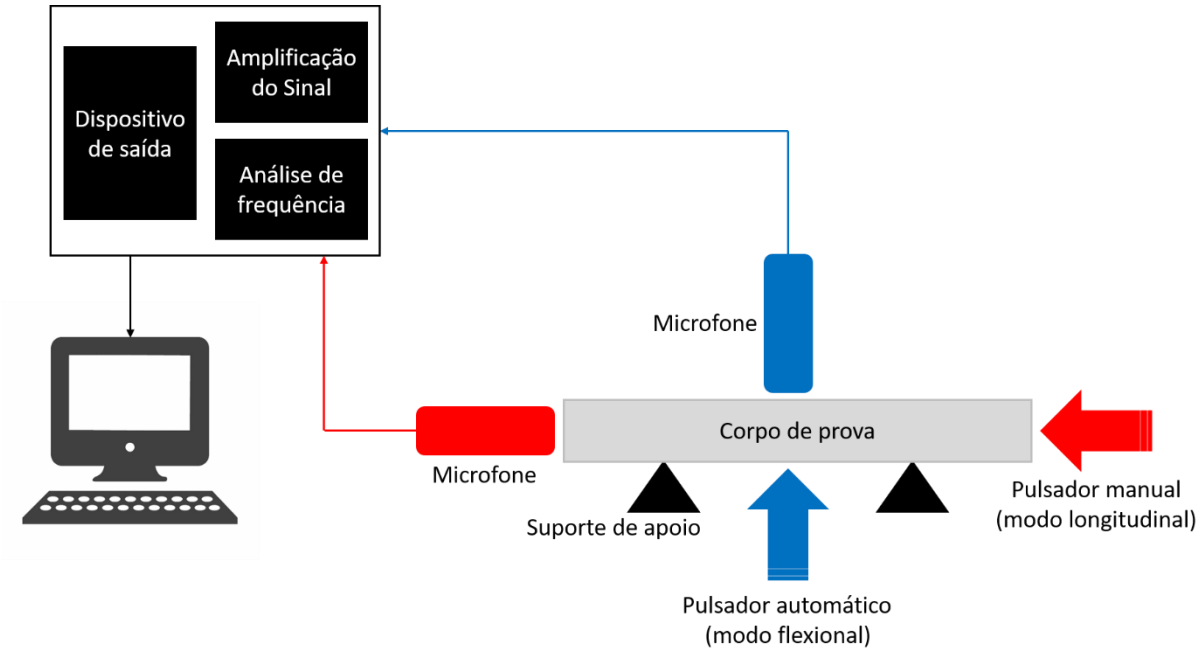
Figura 31 – Método iterativo para a obtenção do coeficiente de Poisson segundo norma ASTM E1876-15.



Fonte: adaptado de ASTM E1876-15 (2015).

Com o suporte devidamente montado com a amostra e com o auxílio do software do equipamento, inseriu-se no mesmo as dimensões da amostra, calibrou-se o pulsador para que força de batida no corpo de prova não fosse suficiente para movimentá-lo e ainda que o captador conseguisse captar uma onda sonora limpa o suficiente para determinar a frequência e convertê-la em modulo elástico. Após a calibração, foi iniciado o ensaio, captando-se 5 frequências, sendo cada uma captada individualmente. Essas frequências foram registradas no próprio software que ao final fornece o relatório sobre cada frequência capturada. Na Figura 32, se observa um esquema de como ocorre a captação da frequência no modo flexional e longitudinal.

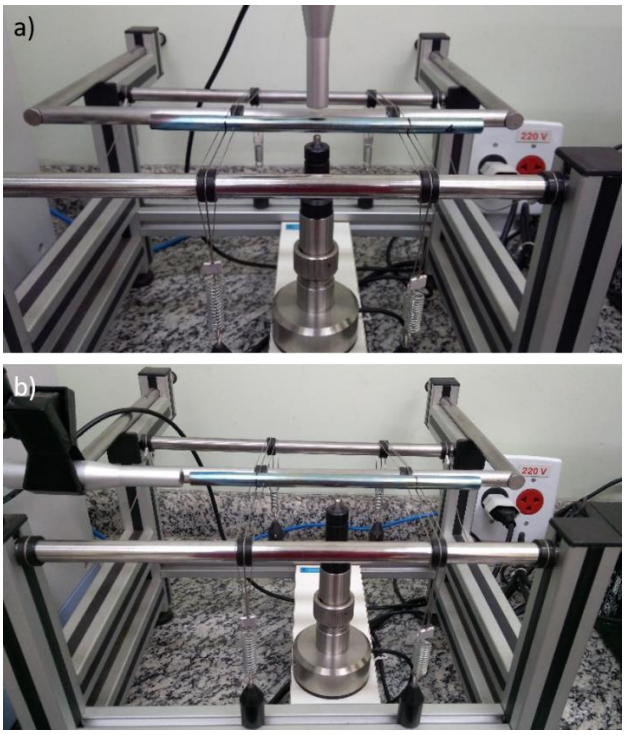
Figura 32 – Esquema simplificado de funcionamento do Sonelastic®.



Fonte: adaptado de ASTM 1876-15 (2015).

Foram registradas para cada uma das 4 amostras, 10 medidas de frequência, sendo 5 medidas para o modo flexional (Figura 33a) obtidas por um pulsador automático e 5 medidas para o modo longitudinal (Figura 33b) obtidas de forma manual através de um martelo.

Figura 33 – Ensaio excitação por impulso (Sonelastic®): a) análise flexional; b) análise longitudinal.



Fonte: Autor.

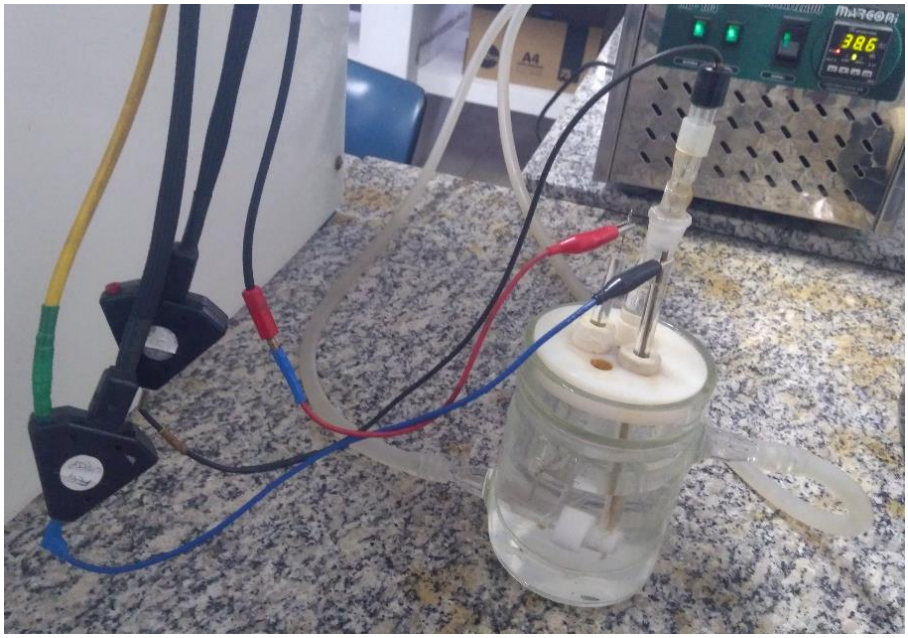
3.4 RESISTÊNCIA A CORROSÃO

Para avaliar a resistência à corrosão da liga Ti10Mo8Nb6Zr, foram utilizados discos de 9,60 mm de diâmetro e 3 mm de espessura retirados da barra forjada submetida a tratamento térmico de solubilização. O contato elétrico foi feito fixando as amostras do material a uma haste de cobre com cola de prata. Em seguida, o conjunto foi embutido em resina poliéster a frio. Para efeito de referência e comparação foi utilizada uma amostra de Ti CP e outra de Ti10Mo8Nb.

Os ensaios eletroquímicos, Polarização Potenciodinâmica e Potencial em Circuito Aberto, foram realizados em uma célula convencional de três eletrodos com capacidade de 250 mL de solução, com camisa de termostatização, para controle de temperatura. O eletrodo de referência utilizado foi o de calomelano saturado (Hg/Hg_2Cl_2, $KCl_{saturado}$) e como eletrodo auxiliar, um eletrodo de platina. Como eletrólito será empregada uma solução de NaCl 0,15 mol/L + NaF 0,03 mol/L, com pH igual a 6 (ALVES et al., 2004). Todos os ensaios foram realizados a uma temperatura de (37,0 ± 0,5°C).

Os ensaios foram realizados com o auxílio de um potenciostato/galvanostato METRHOM, Autolab PGSTAT 302N, com um módulo analisador de respostas de frequências (frequency response analyzer - FRA), conforme ilustrado na Figura 34.

Figura 34 – Dispositivo utilizado para o ensaio de resistência a corrosão.



Fonte: Autor.

3.5 CITOTOXICIDADE

Foi verificada a adesão celular de células-tronco derivadas do tecido adiposo (ADSC) após 1 e 7 dias de cultura. Estas análises foram realizadas na *Colorado State University*, com a colaboração do Dr. Ketul Popat. Para análise da viabilidade, foram utilizadas 30 amostras na forma de discos com 3mm de espessura, sendo 10 amostras de Ti CP, 10 amostras de Ti10Mo8Nb e 10 amostras de Ti10Mo8Nb6Zr. As células a serem aderidas foram incubadas por 4 h a 37 °C em α-MEM fresco e *Alamar Blue Reagent* a 10%, sendo esse último um indicador da presença de células viáveis, através da mudança da coloração de azul para vermelho. Decorrido o período citado acima, mediu-se a densidade óptica da solução a 570 e 600 nm utilizando um espectrofotômetro (FLUO – Star Omega; BMG Labtech).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

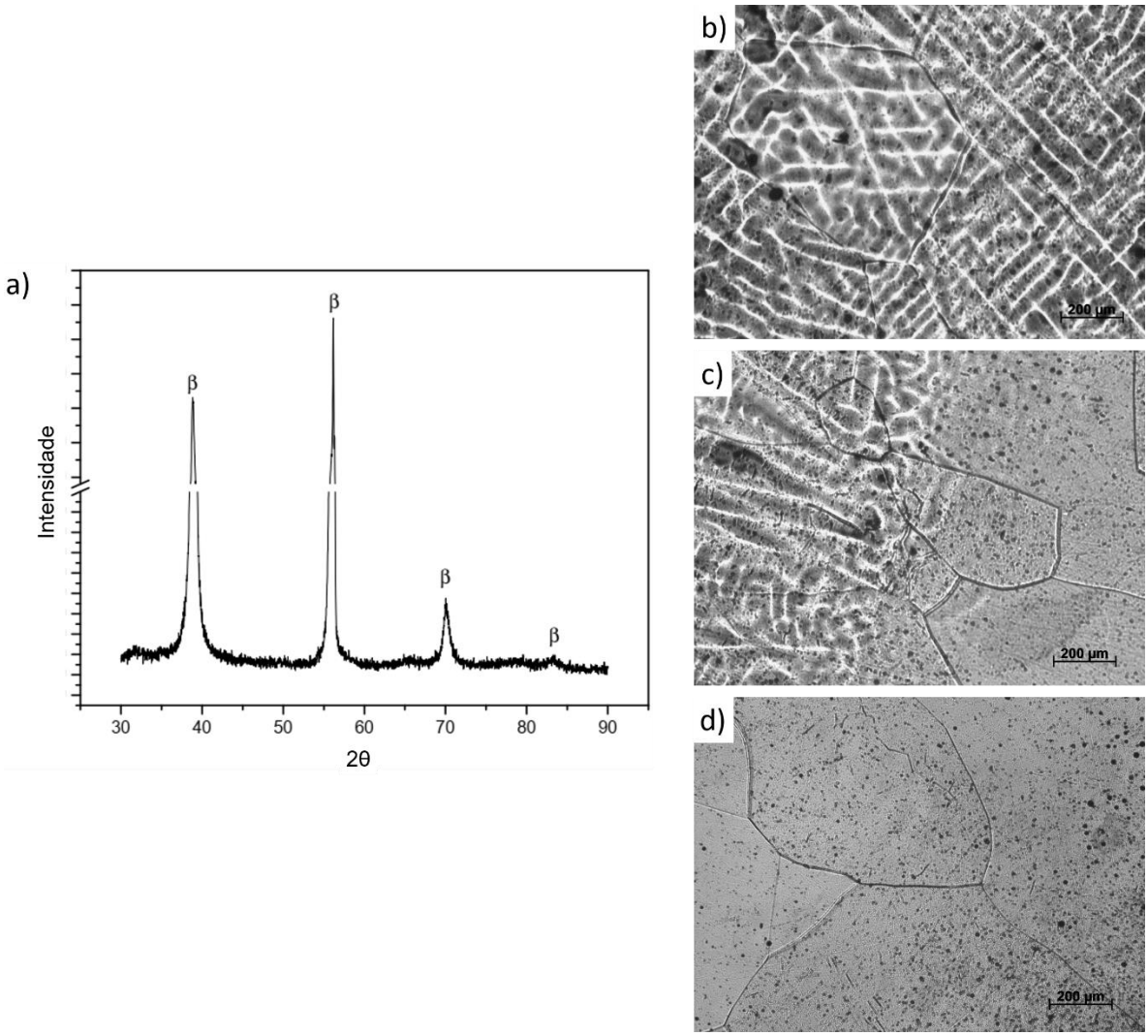
4.1 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

A liga Ti10Mo8Nb6Zr foi processada segundo a rota de processamento desenvolvida pelo Grupo de Processamento de Biomateriais. Tal rota de processamento envolveu fusão em forno a arco, tratamento térmico de homogeneização, forjamento rotativo e solubilização.

A análise por Difração de Raios X foi realizada em cada etapa do processamento (bruta de fusão, homogeneizada a 1000°C por 24 horas, solubilizada a 950°C por 2 horas com resfriamento em água após tratamento térmico de homogeneização, forjada a frio, solubilizada a 950°C por 2 horas com resfriamento em água após forjamento a frio), assim como a microestrutura da liga.

Na Figura 35 pode ser observada a difratometria e a micrografia da estrutura bruta de fusão do botão. Foi verificada uma microestrutura do tipo dendrítica (Figura 35b), característica típica de ligas monofásicas submetidas a resfriamento rápido, sendo que sua formação está associada ao contato da liga com o cadinho de cobre refrigerado, e na região em contanto com a atmosfera do forno (Figura 35c), apenas uma microestrutura característica de fase β foi verificada, fato que pode ser comprovado pela difractograma (Figura 35a) onde se observa picos característicos de fase β.

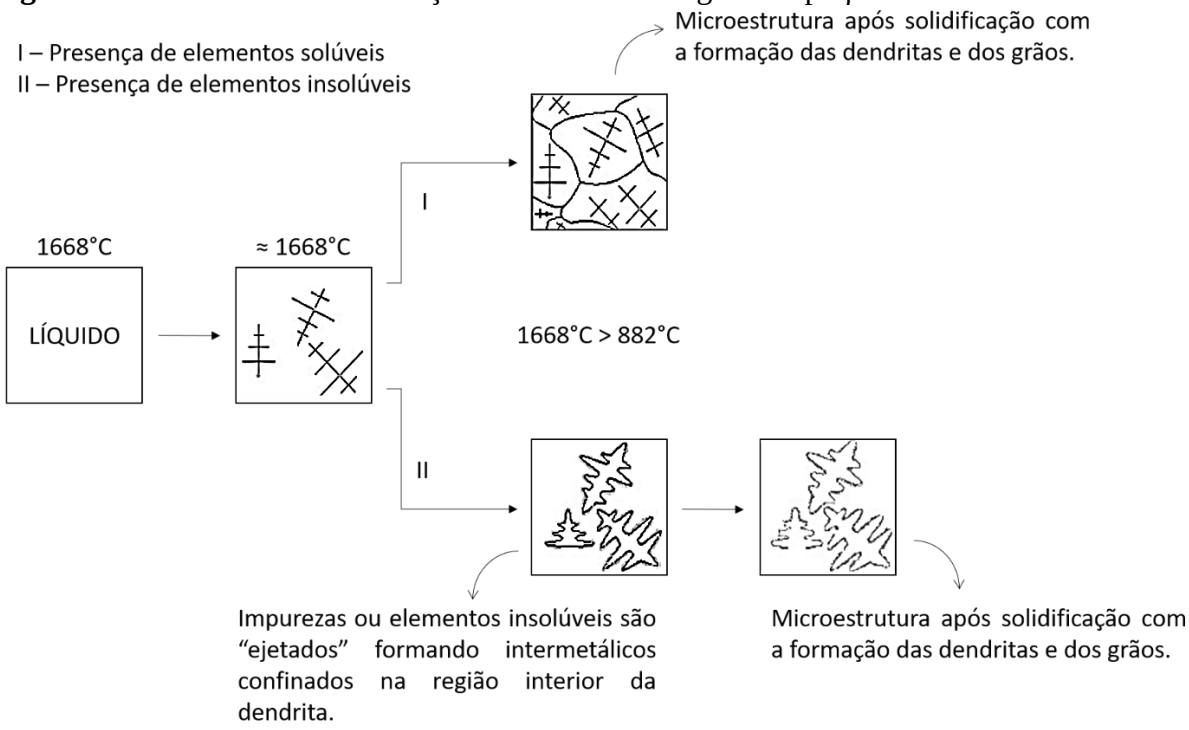
Figura 35 – Difractometria de Raios X (a) e Micrografia óptica da liga Ti10Mo8Nb6Zr na condição bruta de fusão: b) contato com cadinho; c) interface; d) contato com atmosfera do forno.



Fonte: Autor.

Segundo BERMINGHAM et al. (2007), a estrutura do tipo dendrítica pode ser formada devido a presença de elementos solúveis ou insolúveis, podendo ser solidificada a temperaturas acima da β *transus* ou abaixo dela, como pode ser observado mais detalhadamente no esquema da Figura 36.

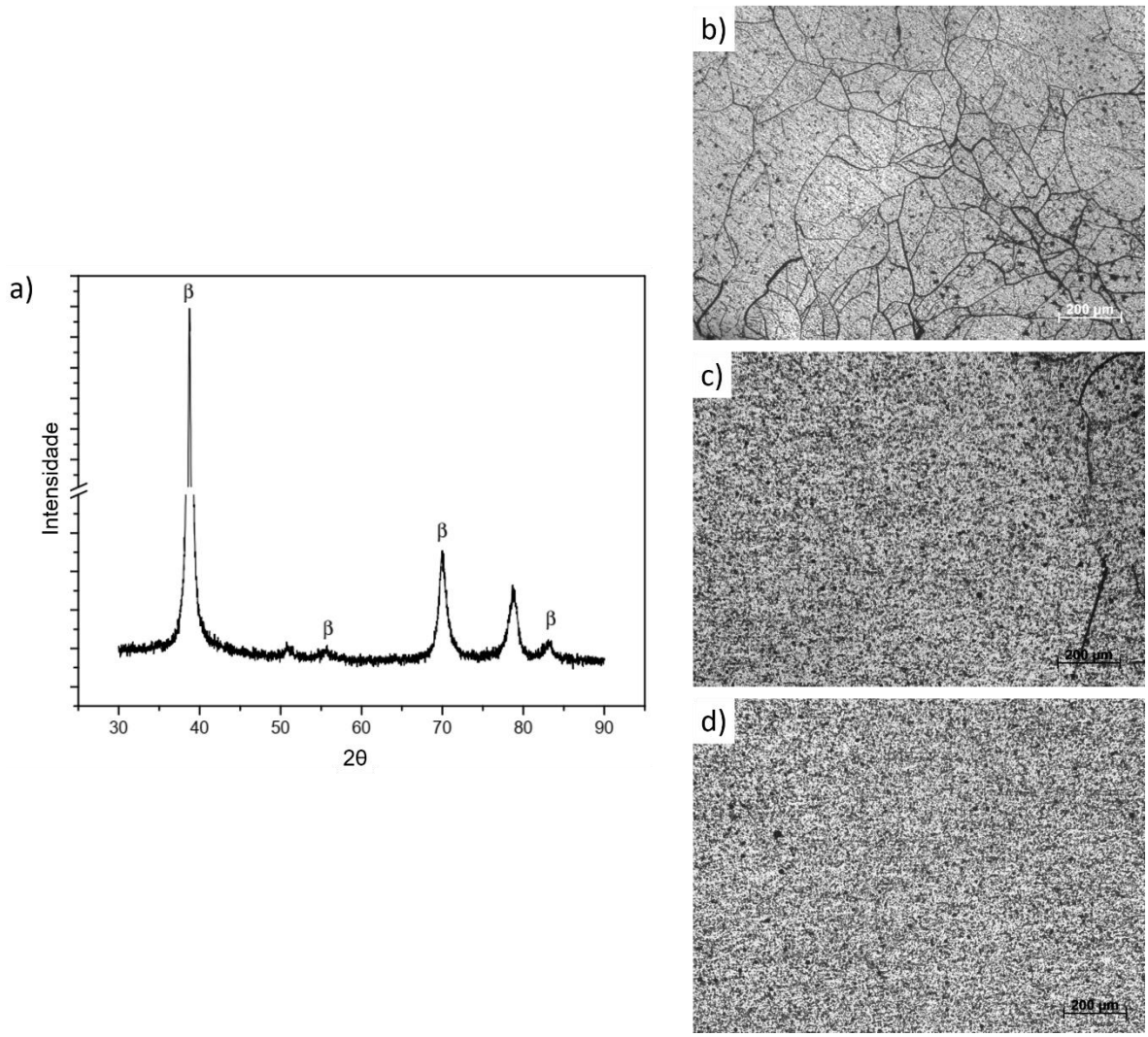
Figura 36 – Mecanismo de formação da dendrita em ligas do tipo β



Fonte: Bermingham et al. (2007).

Na Figura 37 (b, c e d) se observa as micrografias do lingote após o tratamento térmico de homogeneização a 1000°C por 24 horas. Tais micrografias mostram característica de uma microestrutura monofásica predominante de fase β, comprovada pelo difractograma da Figura 37a. Nota-se ainda que, devido o resfriamento desse tratamento ser de forma branda ou lenta no próprio forno, observa-se um aumento dos grãos das bordas para o centro, ou melhor, devido a taxa de resfriamento na parte interna da liga ocorrer em uma taxa menor que a superfície ocorre um aumento do tamanho do grão, devido ao fornecimento de uma condição favorável para o seu crescimento, logo os grãos das bordas têm menos tempo de crescerem quando comparados com os grãos do centro. O tratamento térmico de homogeneização tem como objetivo homogeneizar quimicamente o lingote, visto que, o processo de fusão da liga é um processo artesanal o qual não consegue sem um tratamento térmico adequado, garantir uma distribuição homogênea dos metais.

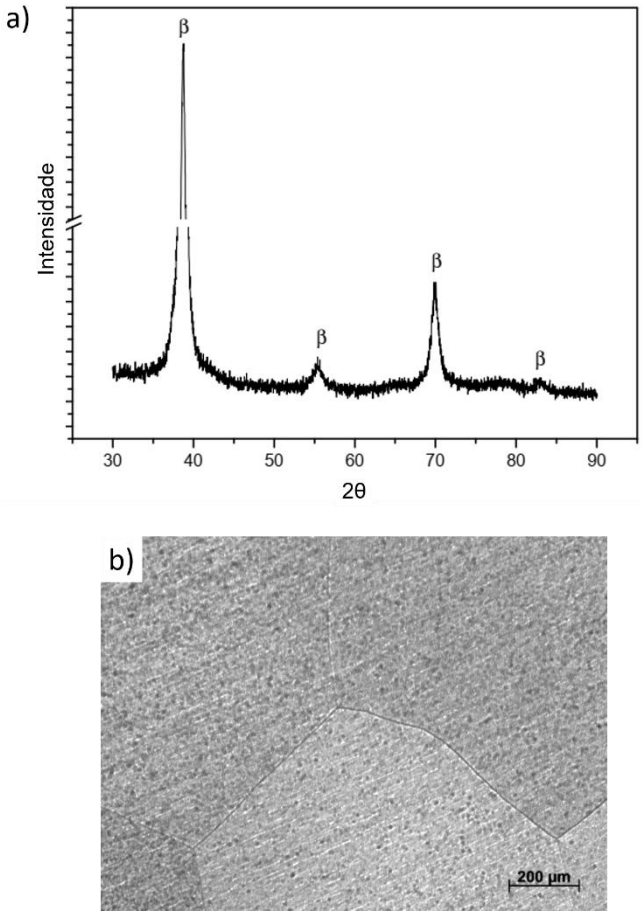
Figura 37 – Difractometria de Raios X (a) e Micrografia óptica da liga Ti10Mo8Nb6Zr na condição homogeneizada a 1000°C por 24 horas em forno tubular: b) borda; c) borda-centro; d) centro.



Fonte: Autor.

Seguindo a rota de processamento, a microestrutura observada na Figura 38 apresenta uma redução dos grãos formados na etapa anterior, além de ser possível observar uma maior homogeneidade dos grãos formados. Tal etapa de processamento é utilizada para facilitar o processo de conformação mecânica, reduzindo através do tratamento térmico a dureza da liga. Foi possível observar pela microscopia uma microestrutura característica de fase β (Figura 38b) a qual foi comprovada pela difractometria (Figura 38a) através da indexação dos picos característicos de fase β.

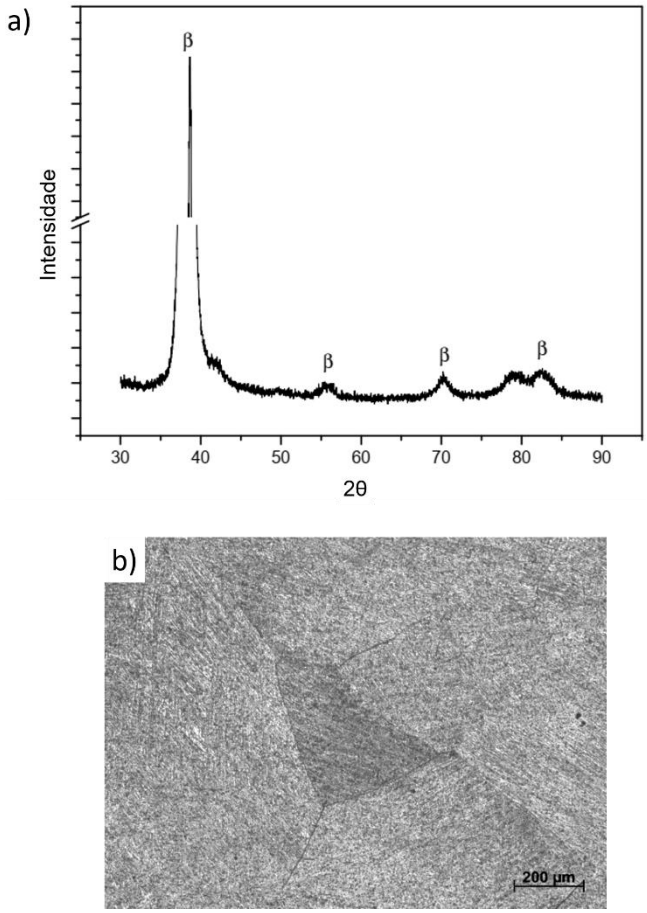
Figura 38 – Difractometria de Raios X (a) e Micrografia óptica da liga Ti10Mo8Nb6Zr na condição solubilizada a 950°C por 2 horas (b).



Fonte: Autor.

Na Figura 39 é ilustrada a micrografia referente aos efeitos da deformação severa da microestrutura ocasionada pelo forjamento rotativo a frio. É possível observar que no interior de cada grão há uma orientação preferencial. Na Tabela 1 e na Figura 40, estão dispostos a porcentagem de redução do diâmetro do lingote em cada passe no processo de forjamento a frio e um gráfico mostrando a tendência linear quanto a redução do diâmetro e que todos os lingotes apresentaram o mesmo comportamento quando deformados. Nessa etapa foi possível observar que não houve transformação de fase quanto a uma possível precipitação de uma fase metaestável ocasionada por conta da deformação severa do processo de forjamento. Essa observação foi comprovada pela indexação dos picos do difractograma da Figura 40a, que são representativos de fase β.

Figura 39 – Difractometria de Raios X (a) e Micrografia óptica da liga Ti10Mo8Nb6Zr após forjamento a frio (b).



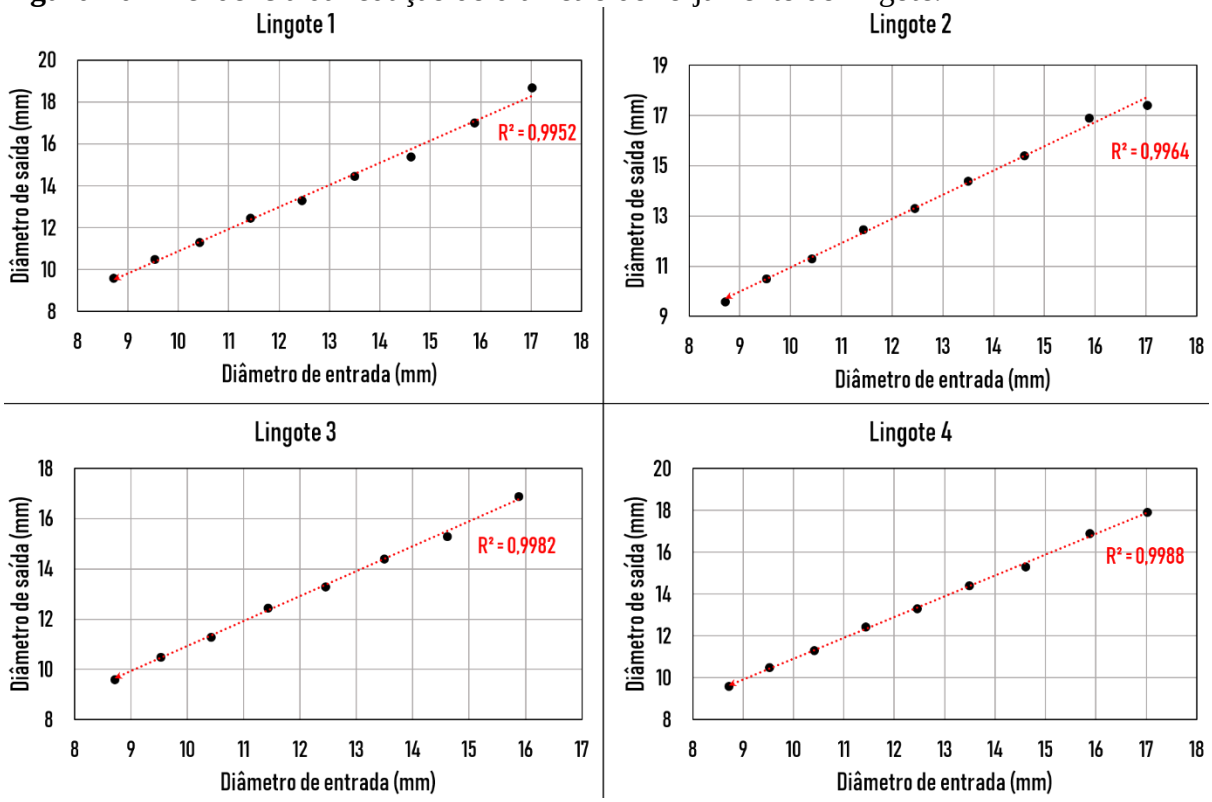
Fonte: Autor.

Tabela 1 – Porcentagem de redução em relação a maior dimensão do lingote durante o forjamento.

	% Deformação			
Passe	**Lingote 1**	**Lingote 2**	**Lingote 3**	**Lingote 4**
1	9%	3%	-	6%
2	18%	11%	9%	15%
3	23%	17%	15%	20%
4	29%	24%	21%	26%
5	33%	28%	26%	30%
6	40%	35%	33%	37%
7	44%	40%	38%	41%
8	49%	45%	43%	46%

Fonte: Autor.

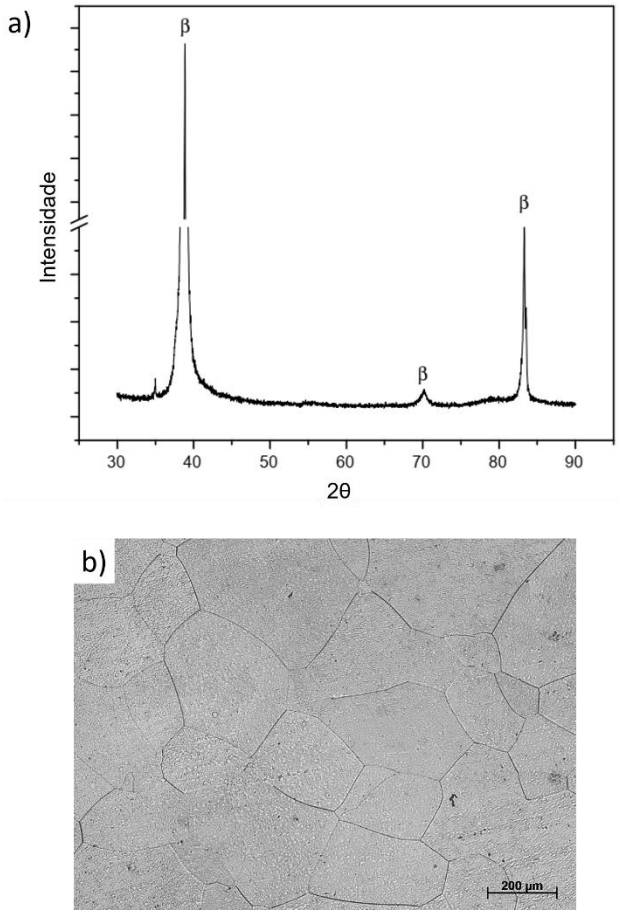
Figura 40 – Tendência da redução do diâmetro do forjamento do lingote.



Fonte: Autor.

Por fim, na etapa final do processamento é feito um tratamento térmico de solubilização com o intuito de recristalizar a microestrutura deformada pelo forjamento rotativo, por consequência do alívio de tensão e deformação geradas pelo processo. Na Figura 41b, pode-se observar uma microestrutura característica de fase beta, comprovada pela difractometria (Figura 41a).

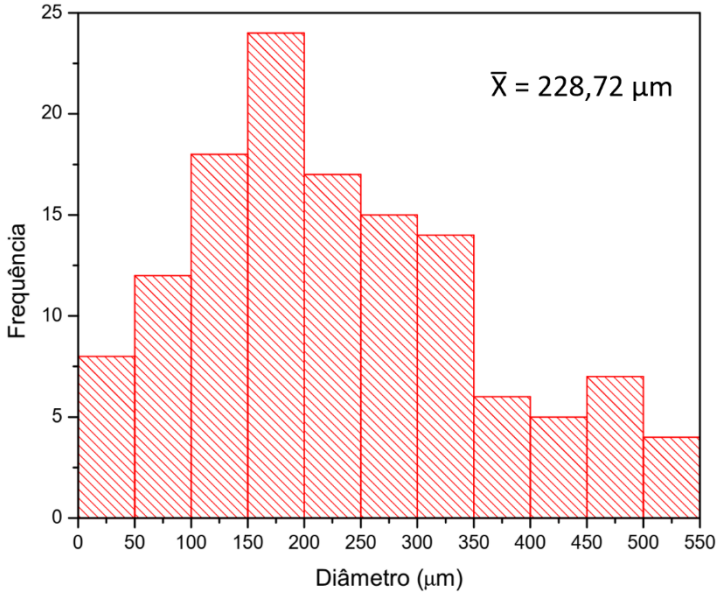
Figura 41 – Difractometria de Raios X (a) e Micrografia óptica da liga Ti10Mo8Nb6Zr na condição solubilizada a 950°C por 2 horas resfriada em água após forjamento rotativo a frio (b).



Fonte: Autor.

É possível observar na Figura 42 a variação de 20 a 540 µm no diâmetro dos grãos, com tamanho médio de 228,7 µm. Ao comparar os resultados obtidos com os de Carobolante (2017), média de 220,7 µm para uma faixa de 50 a 500 µm de diâmetro de tamanho de grão, é possível notar que a diferença é muito pequena, sendo possível até considerar que não há uma diferença considerável entre as ligas quanto a microestrutura. Dessa maneira, a adição do Zr apresenta pouca influência na recristalização dos grãos.

Figura 42 – Distribuição do tamanho de grão da condição solubilizada após forjamento.

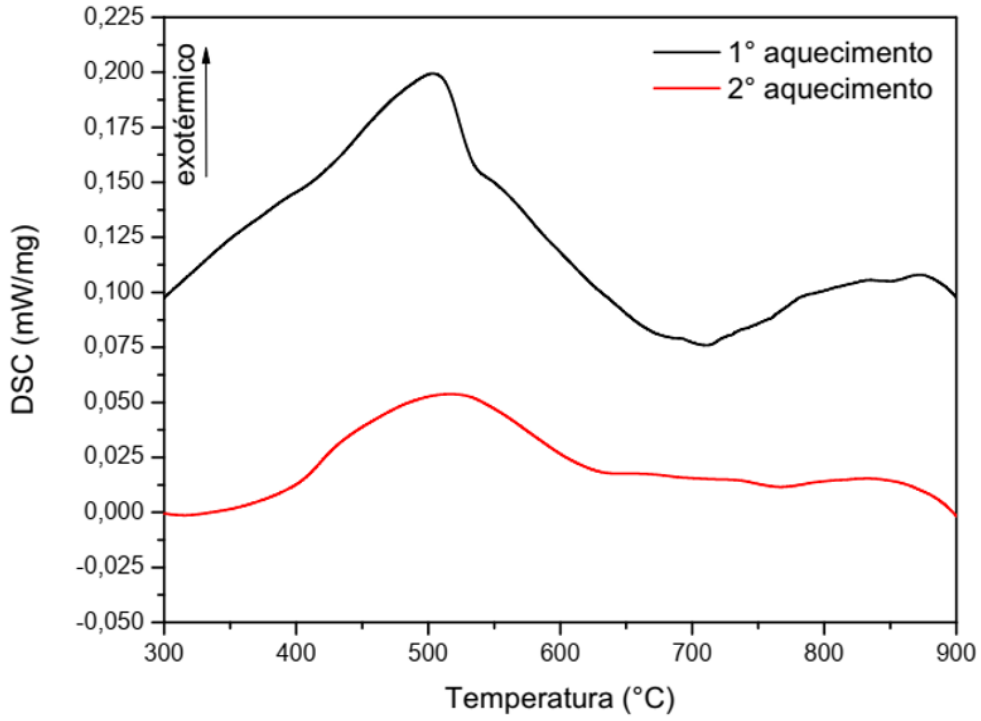


Fonte: Autor.

É possível observar em todas as condições ou etapas de processamento a predominância da fase β. No estudo de Carobolante (2017) foi possível comprovar a presença da fase beta para a liga ternária Ti10Mo8Nb, o que pode-se associar, para tanto, que a presença do Zr aumentou a estabilização da fase predominante, devido a presença do forte beta estabilizador Mo. De acordo com HO et al. (1999) em seu estudo pode constatar que com a concentração acima de 10% em massa é possível se observar a predominância da fase β através da análise do DRX. Além disso, sabe-se ainda que, o Zr apesar de ser considerado um elemento neutro, quando adicionado junto a um beta ou alfa estabilizador tende a auxiliar a estabilização de tal fase, no caso desse estudo a fase beta (Donachie, 2000). Outra evidência quanto a predominância da fase β, foi observada no estudo de Nnamich et al. (2016) onde o sistema Ti-Mo-Nb-Zr confirmou que com a adição do Zr ao sistema houve a conversão de α'' → β.

Na Figura 43 pode-se observar o resultado do ensaio de DSC.

Figura 43 – Curva gerada pelo ensaio de DSC na liga Ti10Mo8Nb6Zr na condição solubilizada.



Fonte: Autor.

A partir da Figura 43 é possível extrair o comportamento físico frente as mudanças de estrutura ou fases que ocorrem frente a uma imposição de temperatura. Para tanto, é possível observar picos com concavidade para baixo (endotérmicos) e com concavidade para cima (exotérmicos). O pico endotérmico localizado na faixa de temperatura em torno de 710°C representa a temperatura beta transus, observando-se que essa se mostra menor que 882°C (temperatura de transição de transformação de alfa em beta para o titânio), porém maior em comparação a liga base (Ti10Mo8Nb) com temperatura beta transus em torno de 600°. O pico exotérmico localizado antes do endotérmico pode ser característico de uma possível precipitação de fase ômega atérmica. Segundo Hickman (1969), Kim (2005), Gloriant (2006), Clement (2007) e Nag (2008) em ligas do tipo beta, que não formam α’ ou α’’ em presença de elementos classificados como metais de transição, após *quenching* em alta temperatura pode ocorrer a formação da fase ω atérmica. Segundo, Bonisch (2013), tal evento pode ser caracterizado por um pico exotérmico onde em seus estudos foi possível constatar que após o tratamento térmico de solubilização seguido de resfriamento brusco em água, foi possível observar a precipitação de ω, ou melhor, $\beta \rightarrow \omega$ conforme Quadro 7.

Quadro 7 – Possíveis transformações de fase em ligas β metaestáveis.

Caráter do evento	Possível transformação sugerida
Endotérmico	α'' → β
Exotérmico	β → ω
Endotérmico	ω → β
Exotérmico	β → α
Endotérmico	α → β

Fonte: Bonisch (2013).

Ainda sobre o mecanismo de formação da fase ω para este estudo, é possível constatar que de acordo com o Quadro 8, há a possibilidade de que haja a formação da mesma, pois a liga apresenta para o Mo uma porcentagem atômica de 5,65%, sendo esse valor superior a concentração mínima para a formação da fase.

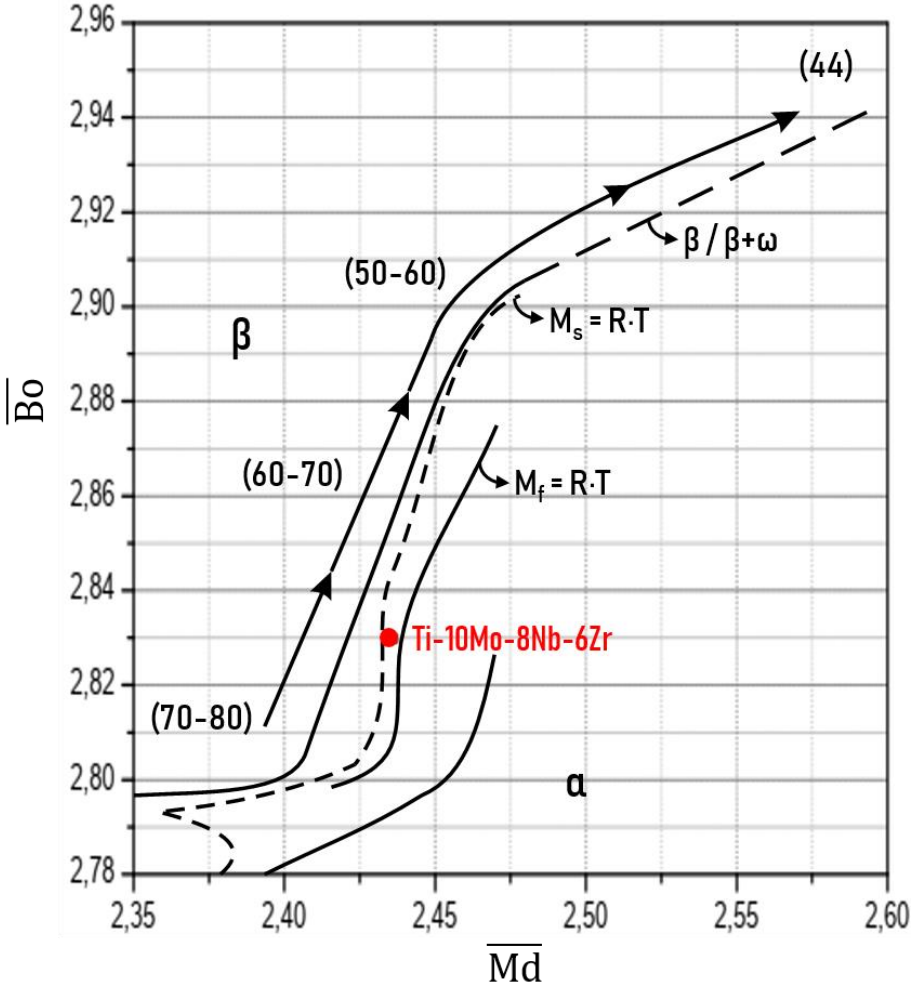
Quadro 8 – Relação de concentração de elemento de liga na formação de fase ω atérmica.

Grupo	Elemento de liga	Concentração de elemento de liga na formação de fase ω atérmico por *quenching* (porcentagem atômica)
V	V	13
	Nb	18
VI	Cr	7
	Mo	4,5
	W	7,5
VII	Mn	5,5
	Re	4,5
VIII	Fe	3

Fonte: adaptado de Nag (2008).

Ao se analisar o diagrama de previsão Bo-Md para a liga Ti10Mo8Nb6Zr (Figura 44) é possível observar que a liga se encontra próxima ao início da curva referente a transformação metaestável. Visto que, a fase ω, é uma fase dita metaestável, pode-se confirmar que a previsão da liga se torna plausível com o resultado obtido pela análise do DSC.

Figura 44 – Diagrama Bo-Md para liga Ti10Mo8Nb6Zr.



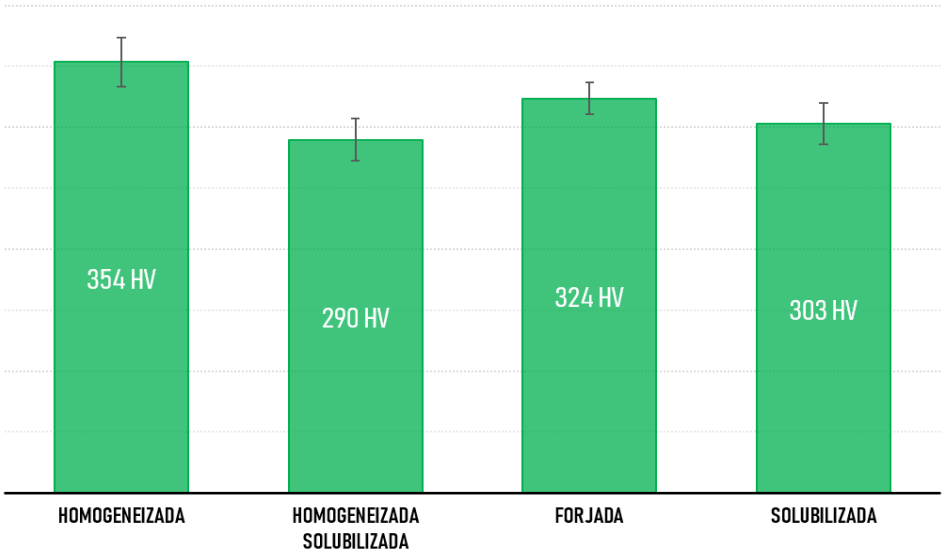
Fonte: Autor.

4.2 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

Os valores de microdureza podem ser observados no histograma da Figura 45, onde se observa os resultados característicos de cada etapa de processamento. Na etapa de homogeneização da liga, com a mudança nos tamanhos dos grãos, originada de uma solução sólida fortalecida, pode-se observar um aumento da microdureza. Esse aumento também pode ser explicado devido a homogeneidade química da liga relacionada ao Zr, este por sua vez por ser um elemento característico de elevada dureza, na condição bruta de fusão não apresenta influência direta por conta da ausência de homogeneidade, fato que pode ser evidenciado após a homogeneização. Com a solubilização após a homogeneização, observa-se a redução da microdureza, devido a solubilização de fases metaestáveis e elevada concentração de fase β, que têm por característica baixa dureza. Já após forjamento ocorre um aumento nos valores de dureza devido aos efeitos de tensões da deformação plástica com possível encruamento. Por

fim, com a solubilização final, ocorre o alívio de tensão gerado pelo processo de deformação na microestrutura, além da recristalização dos grãos deformados, trazendo por consequência uma microestrutura refinada rica em fase β, caracterizando a redução da microdureza.

Figura 45 – Microdureza de todas as condições de processamento da liga



Fonte: Autor.

Para prever o possível comportamento mecânico quanto ao módulo de elasticidade, se o mesmo é baixo, devido a característica de presença da fase beta, utilizou-se a técnica de excitação por impulso. É um modo de ensaio não destrutivo, que obtém o módulo de elasticidade de forma dinâmica, por meio das frequências naturais de oscilação. A técnica permite medir o módulo de elasticidade e cisalhamento, razão de Poisson, amortecimento, fator de dissipação, fator de qualidade e a assinatura acústica.

Em resumo, observa-se para a liga um módulo de elasticidade menor que as ligas mais comercialmente utilizadas: Ti CP e Ti6Al4V, que apresentam 115 e 110 GPa, respectivamente, de módulo de elasticidade. Outro fator a ser observado é que foi possível comprovar uma homogeneidade longitudinal e flexional da liga, devido aos valores de módulos muito próximos, conforme observado na Tabela 2. O desvio menor no método flexional é devido a menor distância de varredura (espessura) quando comparada com longitudinal que apresenta uma distância de varredura maior (comprimento).

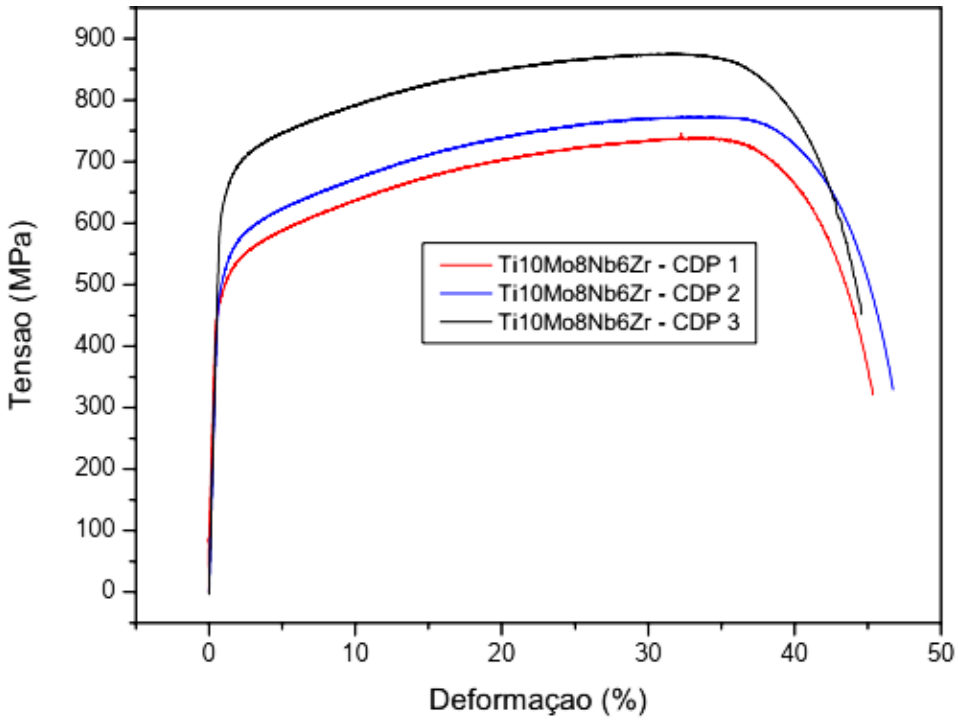
Tabela 2 – Módulo elástico por análise flexional e longitudinal médios

Amostra	$E_{flexional}$ (GPa)	$E_{longitudinal}$ (GPa)
1	83,864 ± 0,005	84,460 ± 0,020
2	85,082 ± 0,003	84,880 ± 0,068
3	82,434 ± 0,007	82,634 ± 0,330
4	82,422 ± 0,011	83,004 ± 0,035
média	83,45 ± 0,01	83,74 ± 0,11

Fonte: Autor.

Os gráficos obtidos pela realização do ensaio de tração podem ser observados na Figura 46. A partir do ensaio se obtém os valores de limite de resistência a tração, resistência ao escoamento, módulo de elasticidade e deformação. Tais resultados podem ser observados na Tabela 3.

Figura 46 – Curva de tensão vs deformação para a liga Ti10Mo8Nb6Zr.



Fonte: Autor.

Tabela 3 – Resultados do ensaio de tração da liga Ti10Mo8Nb6Zr.

Resistência mecânica	CDP 1	CDP 2	CDP 3
Tensão de escoamento (MPa)	463,15	491,42	625,36
Tensão máxima (LRT) (MPa)	746,13	773,22	874,68
Tensão de ruptura (MPa)	320,83	328,93	320,83
Deformação máxima (%)	45,34%	46,72%	44,58%
Módulo de Young (GPa)	82,04	81,98	84,74

Fonte: Autor.

Observa-se para a liga Ti10Mo8Nb6Zr um módulo de elasticidade mais baixo que a liga Ti10Mo8Nb e as ligas comerciais (Ti CP e Ti6Al4V), conforme é mostrado na Tabela 4. Tal fator mostra que em comparação as ligas anteriores a liga em estudo apresenta melhor desempenho por exibir uma menor influência no efeito de *Stress Shielding*, fator a ser minimizado para aplicações de implantes que envolvam aplicação de cargas.

Outra observação quanto aos métodos de caracterização mecânica, foi que ensaio de tração pôde mostrar a efetividade da técnica de excitação por impulso na obtenção do módulo de elasticidade para ligas de titânio, devido a proximidade os valores encontrados para ambas os ensaios.

Tabela 4 – Comparativo do comportamento mecânico.

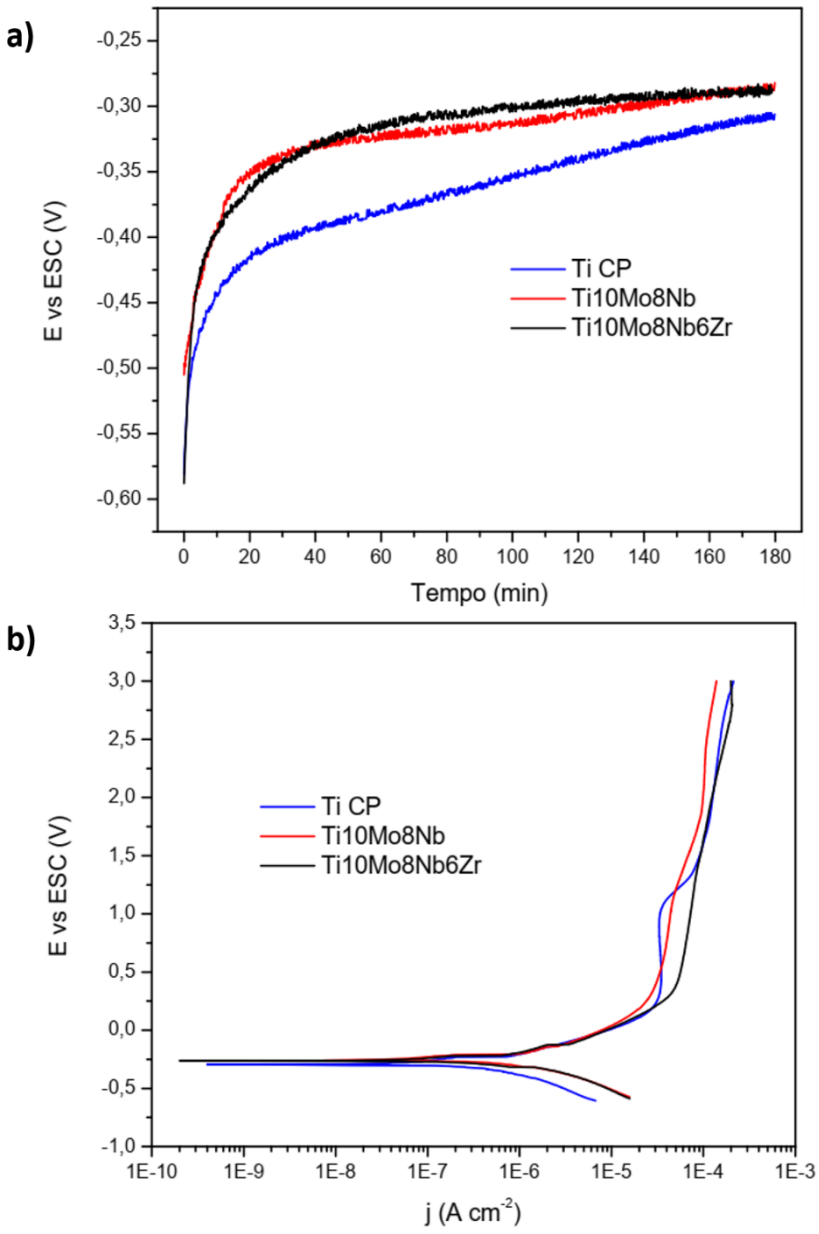
Resistência mecânica	Ti CP	Ti6Al4V	Ti10Mo8Nb	Ti10Mo8Nb6Zr
Tensão de escoamento (MPa)	215-410	840-800	648,89	526,64
LRT (MPa)	240-550	895-930	863,73	798,01
Tensão de ruptura (MPa)	-	-	501,89	323,53
Deformação (%)	15-24	6-10	39,39	45,55
Módulo de Young (GPa)	103-104	110-114	90,27	82,92

Fonte: Autor.

4.3 RESISTÊNCIA A CORROSÃO

Na Figura 47 pode ser observado os resultados dos ensaios de potencial em circuito aberto e polarização potenciodinâmica.

Figura 47 – Ensaios de resistência à corrosão: a) Potencial em Circuito Aberto; b) Polarização Potenciodinâmica.



Fonte: Autor.

Pode-se observar na Figura 47a que a curva do Ti10Mo8Nb6Zr e do Ti10Mo8Nb se mostra mais positiva que do Ti CP, fato que demonstra que as primeiras ligas se mostram mais nobre que o Ti devido a presença dos seus elementos de liga. O fato de um material ser mais nobre que o outro não significa necessariamente que este apresente maior resistência a corrosão. O valor mais positivo observado indica a formação de espécies, geralmente óxidos, mais estáveis, trazendo uma melhor formação da camada passiva sobre a superfície do material.

Observando-se os parâmetros eletroquímicos obtidos na Figura 47b dispostos na Tabela 5, é possível constatar que a densidade de corrente entre as ligas se mostram na mesma ordem exponencial, ou seja, que entre elas não há diferença tão significativa quanto a resistência a corrosão. Porém analisando os resultados quanto a potencial de corrosão é possível observar que a liga Ti10Mo8Nb6Zr apresenta valor mais positivo em relação ao Ti CP e a Ti10Mo8Nb, o que por consequência se mostra mais resistente a corrosão. E ainda, pode-se levar a uma pequena associação e por consequência conclusão que, se a densidade de corrente de corrosão for associada a velocidade com que o material sofre corrosão em um determinado meio, pode-se concluir que devido a menor densidade de corrosão e potencial de corrosão a liga quaternária apresenta maior resistência a corrosão, seguido da liga ternária e Ti CP, respectivamente. Tal fator se deve a uma menor velocidade de quebra da camada passiva formada em sua superfície.

Tabela 5 – Parâmetros eletroquímicos extraídos das curvas de polarização potenciodinâmica.

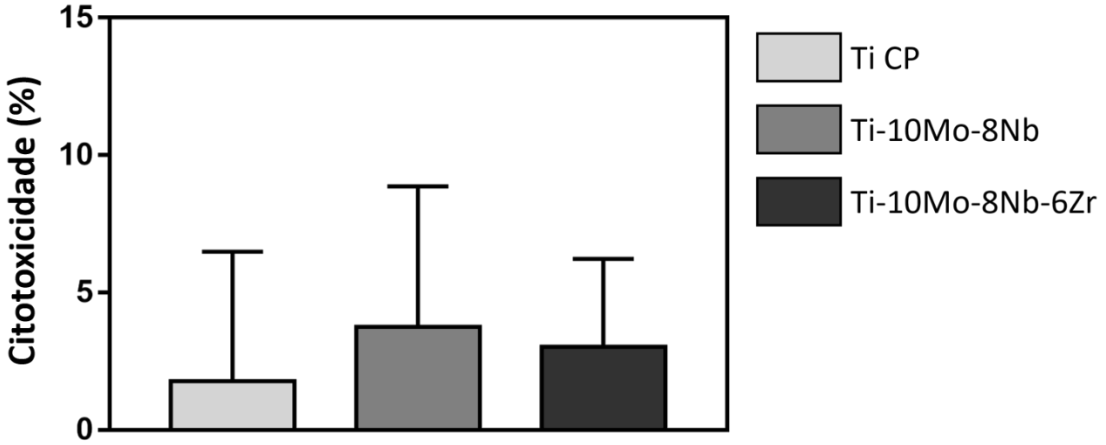
Parâmetros eletroquímicos	**Ti CP**	**Ti10Mo8Nb**	**Ti10Mo8Nb6Zr**
E_{OCP} (V)	-0,306	-0,282	-0,287
E_{corr} (V)	-0,298	-0,275	-0,263
j ($A \cdot cm^{-2}$)	$5,91 \cdot 10^{-7}$	$4,03 \cdot 10^{-7}$	$3,71 \cdot 10^{-7}$

Fonte: Autor.

4.4 CITOTOXICIDADE

Os estudos in vitro da liga Ti10Mo8Nb6Zr foi utilizado células do tipo ADSC (células tronco derivadas do tecido adiposo) analisadas em comparação ao Ti CP e a liga Ti10Mo8Nb. A análise de LDH (*lactate dehydrogenase*) que analisa se a liga é citotóxica, ou seja, causam morte celular, mostrou que entre as ligas não houve uma diferença estatística significante, e que todas não são citotóxicas, conforme mostrado na Figura 48.

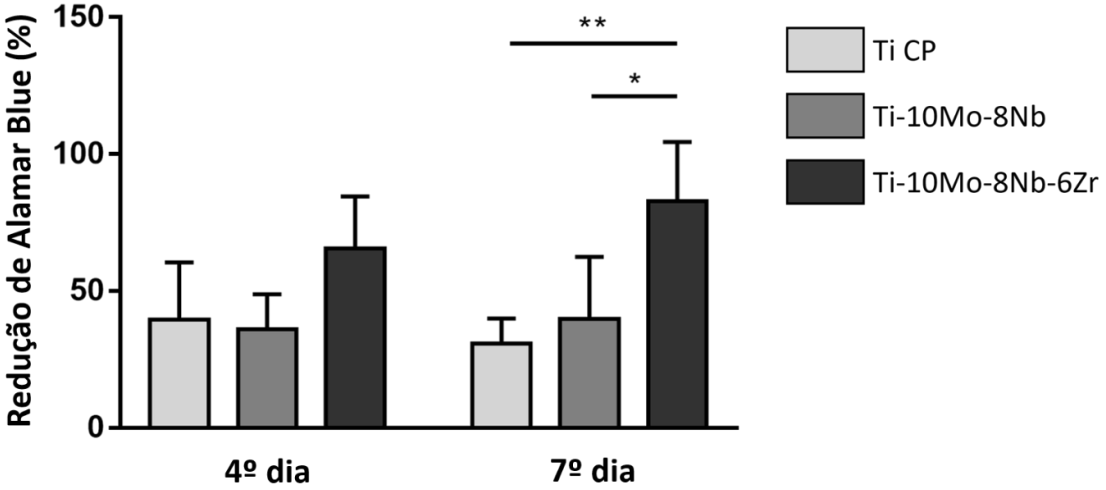
Figura 48 – Análise de LDH sobre as superfícies de Ti CP, Ti10Mo8Nb e Ti10Mo8Nb6Zr.



Fonte: Autor.

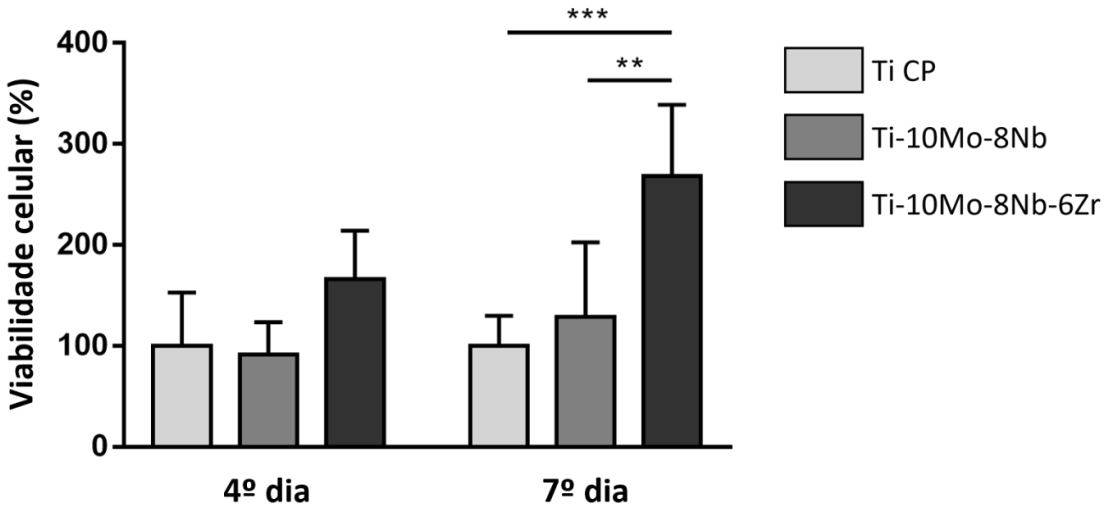
Já o estudo quanto ao crescimento e viabilidade celular foi analisado através da redução do agente colorante Alamar Blue, pode-se observar que a liga em estudo apresentou o melhor desempenho (Figura 49) ao se analisar todas as ligas do dia 4 e dia 7, visto que a redução do Alamar Blue se trata de quanto maior essa redução maior o crescimento celular, o que comprova a maior viabilidade celular (Figura 50) e a não citotoxicidade da liga Ti10Mo8Nb6Zr. Nota-se, portanto que, a liga Ti10Mo8Nb6Zr apresenta grande potencial a ser explorado biologicamente.

Figura 49 – Viabilidade celular por meio do teste Alamar Blue de células ADSC sobre a superfície de TiCP, Ti10Mo8Nb e Ti10Mo8Nb6Zr. (*) $p < 0,05$, (**) $p < 0,01$ utilizando o teste não-paramétrico Mann-Whitney para amostras independentes, software SPSS 13.0.



Fonte: Autor.

Figura 50 – Viabilidade celular por meio do teste Alamar Blue de células ADSC tendo como referência o crescimento das células sobre a superfície do Ti CP em relação as células da superfície de Ti10Mo8Nb e Ti10Mo8Nb6Zr. (**) p < 0,01, (***) p < 0,001 utilizando o teste não-paramétrico Mann-Whitney para amostras independentes, software SPSS 13.0.



Fonte: Autor.

Li et al. (2010) estudaram os efeitos citotóxicos de alguns elementos de liga do Ti, na forma de pó e *bulk*. Neste estudo foi possível comprovar que o Ti e o Nb em forma de pó apresentaram considerável citotoxicidade, porém na forma de *bulk* demostraram biocompatibilidade. Os pós de Mo exibiu, relativamente, uma elevada citotoxicidade, observando para esse elemento um limite de concentração para o desenvolvimento de ligas de titânio. Em contrapartida, o Mo apresentou uma considerável biocompatibilidade. Por outro lado, o Zr exibiu uma boa biocompatibilidade na forma de pó e bulk.

Dessa maneira, diante de todo o exposto pode-se dizer que a adição do Zr a composição Ti10Mo8Nb do sistema Ti-Mo-Nb apresenta melhor resposta quanto a não toxicidade e a viabilidade celular. E ainda, é possível dizer que houve uma associação das características de cada elemento de liga (Mo, Nb e Zr), trazendo por consequência uma influência de forma positiva quanto a não toxicidade da liga e biocompatibilidade, além de melhoria na resistência mecânica quanto ao baixo módulo de elasticidade e na boa resistência à corrosão.

5 CONCLUSÃO

O objetivo deste trabalho foi avaliar a adição de Zr à liga Ti10Mo8Nb. A composição proposta para esse estudo foi a Ti10Mo8Nb6Zr a qual foi analisada a microestrutura em toda a rota de processamento, o comportamento mecânico, a resistência a corrosão e o estudo citotóxico. Através dessas análises é possível concluir que:

- A adição de Zr não acarretou em uma mudança significativa na microestrutura da liga, sendo observada a predominância de fase β.
- O forjamento rotativo a frio não alterou as fases presentes na estrutura, porém ocasionou deformação severa dos grãos. Além de que durante o forjamento não se observou dificuldades no procedimento e presença de trincas superficiais.
- O tratamento térmico de solubilização após o forjamento refinou a microestrutura característica de fase β com grãos de tamanho de cerca de 229μm contra 221μm da liga Ti10Mo8Nb.
- Através do DSC foi possível observar uma transformação de fase metaestável, comprovando o método de previsão pelo Diagrama Bo-Md. Tal transformação é característica de uma possível precipitação de fase ω atérmica, proveniente do *quenching* da solubilização após o forjamento. Além de que foi possível observa que houve a redução da temperatura β *transus* para cerca de 710°C.
- A técnica de excitação por impulso se mostrou equivalente ao ensaio de tração convencional, demonstrando uma proximidade muito grande do resultado obtido em ambas as técnicas. O módulo de elasticidade da liga Ti10Mo8Nb6Zr (83 GPa) é menor que o observado para o Ti CP (103-104 GPa) e outras ligas comerciais, e ainda a liga Ti10Mo8Nb (90 GPa). Dessa maneira, pode-se dizer que a liga por apresentar um módulo de elasticidade mais baixo reduz o efeito de *Stress Shielding*.
- O ensaio de corrosão comprovou que a liga Ti10Mo8Nb6Zr se mostra mais resistente à corrosão quando comparada a Ti CP e Ti10Mo8Nb.
- Nos estudos *in vitro* foi possível observar que a liga apresenta maior viabilidade celular que Ti CP e Ti10Mo8Nb.
- A associação de um reduzido efeito de *Stress Shielding* vinculado a ausência de toxicidade e excelente característica quanto a viabilidade de crescimento celular, é possível concluir que a liga Ti10Mo8Nb6Zr se mostra uma grande candidata a aplicação biomédica.

REFERÊNCIAS

ABDEL-HADY, M.; HINOSHITA, K.; MORINAGA, M. General approach to phase stability and elastic properties of β-type Ti alloys using electronic parameters. **Scripta Materialia**, [S.l.], v. 55, n. 5, p. 477–480, 2006.

ALI, S. H. R.; ALMAATOQ, M. M. A.; MOHAMED, A. S. A. Classifications, surface characterization and standardization of nanobiomaterials. **International Journal of Engineering and Technology**, [S.l.], v. 2, n. 3, p. 187–199, 2013.

ALMEIDA, L. H.; BASTOS, I. N.; SANTOS, I. D.; DUTRA, A. J. B.; NUNES, C. A.; GABRIEL, S. B. Corrosion resistance of aged Ti–Mo–Nb alloys for biomedical applications. **Journal of Alloys and Compounds**, [S.l.], v. 615, p. S666–S669, 2014.

ALVES, A. P. R.; ROSA, F. A.; CURSINO, L. A. A.; CODARO, E. N. A study on corrosion resistance of the Ti–10Mo experimental alloy after different processing methods. **Materials Science and Engineering:** C, [S.l.], v. 24, n. 5, p. 693-696, 2004.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **E 1876-15**: standard test method for dynamic young's modulus, shear modulus, and poisson's ratio by impulse excitation of vibration. West Conshocken, 2015.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **E8/E8M 16a:** standard test methods for tension testing of metallic materials. West Conshocken, 2009.

ATTALLAH, M. M.; ZABEEN, S.; CERNIK, R. J.; PREUSS, M. Comparative determination of the α/β phase fraction in α+β-titanium alloys using X-ray diffraction and electron microscopy. **Materials Characterization**, [S.l.], v. 60, n. 11, p. 1248–1256, 2009.

BERMINGHAM, M. J.; MCDONALD, S. D.; DARGUSCH, M. S.; STJHON, D. H. Microstructure of cast titanium alloys. **Materials Forum,** [S.l.], v. 31, p. 84-89, 2007.

BÖNISCH, M.; CALIN, M.; WAITZ, T.; PANIGRAHI, A.; ZEHETBAUER, M.; GEBERT, A.; ECKERT, J. Thermal stability and phase transformations of martensitic Ti–Nb alloys. **Science and technology of advanced materials**, [S.l.], v. 14, n. 5, p. 055004, 2013.

CAROBOLANTE, J. P. A. **Modificação da superfície da liga experimental Ti10Mo8Nb empregando oxidação anódica:** estudos *in vitro*. 2017. 90 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica – Materiais) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2017.

CAROBOLANTE, J. P. A.; PEREIRA, C. A.; DIAS-NETIPANYJ, M. F.; POPAT, K. C.; ALVES CLARO, A. P. R. Cell and bacteria-baterial interactions on the Ti10Mo8Nb alloy after surface modification. **Materials Research**, [S.l.], v. 21, n. 4, p. 3–7, 2018.

CHELARIU, R.; BOLAT, G.; IZQUIERDO, J.; MARECI, D.; GORDIN, D. M.; GLORIANT, T.; SOUTO, R. M. Metastable beta Ti-Nb-Mo alloys with improved corrosion resistance in saline solution. **Electrochimica Acta**, [S.l.], v. 137, p. 280–289, 2014.

CHEN, Q.; LIANG, S.; THOUAS, G. A. Elastomeric biomaterials for tissue engineering. **Progress in Polymer Science**, [S.l.], v. 38, p. 584–671, 2013.

CLÉMENT, N.; LENAIN, A.; JACQUES, P. J. Mechanical property optimization via microstructural control of new metastable beta titanium alloys. **Jom**, [S.l.], v. 59, n. 1, p. 50-53, 2007.

DONACHIE, M. J. **Titanium:** a technical guide. Ohio: ASM international, 2000.

ELIAS, C. N.; LIMA, J. H. C.; VALIEV, R.; MEYERS, M. A. Biomedical applications of titanium and its alloys. **Jom**, [S.l.], v. 60, n. 3, p. 46-49, 2008.

GAMMON, L. M.; BRIGGS, R. D.; PACKARD, J. M.; BATSON, K. W.; BOYER, R.; DOMBY, C. W. Metallography and Microstructures of Titanium and Its Alloys. **ASM Handbook**, [S.l.], v.9, p.899-917, 2004.

GEETHA, M.; SINGH, A. K.; ASOKAMANI, R.; GOGIA, A. K. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants: a review. **Progress in Materials Science**, [S.l.], v. 54, n. 3, p. 397–425, 2009.

GLORIANT, T.; TEXIER, G.; PRIMA, F.; LAILLÉ, D.; GORDIN, D. M.; THIBON, I.; ANSEL, D. Synthesis and phase transformations of beta metastable ti-based alloys containing biocompatible ta, mo and fe beta-stabilizer elements. **Advanced Engineering Materials**, [S.l.], v. 8, n. 10, p. 961-965, 2006.

HANAWA, T.; ASAMI, K.; ASAOKA, K. Repassivation of titanium and surface oxide film regeneration in simulated bioliquid. **Journal Biomedical Materials Research**, [S.l.], v. 40, p. 530–538, 1998.

HICKMAN, B. S. The formation of omega phase in titanium and zirconium alloys: a review. **Journal of Materials Science**, [S.l.], v. 4, n. 6, p. 554-563, 1969.

HIROMOTO, S.; HANAWA, T.; ASAMI, K. Composition of surface oxide film of titanium with culturing murine fibroblasts L929. **Biomaterials**, [S.l.], v. 25, n. 6, p. 979–986, 2004.

HO, W. F. A comparison of tensile properties and corrosion behavior of cast Ti-7.5Mo with c.p. Ti, Ti-15Mo and Ti-6Al-4V alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, [S.l.], v. 464, n. 1–2, p. 580–583, 2008.

HO, W. F.; CHIANG, T. Y.; WU, S. C.; HSU, H. C. Mechanical properties and deformation behavior of cast binary Ti-Cr alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, [S.l.], v. 468, n. 1–2, p. 533–538, 2009.

HO, W. F.; JU, C. P.; LIN, J.H. Chern. Structure and properties of cast binary Ti–Mo alloys. **Biomaterials**, [S.l.], v. 20, n. 22, p. 2115-2122, 1999.

HSU, H. C.; WU, S. C.; HONG, Y. S.; HO, W. F. Mechanical properties and deformation behavior of as-cast Ti-Sn alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, [S.l.], v. 479, n. 1–2, p. 390–394, 2009.

KIM, J. I.; KIM, H. Y.; INAMURA, T.; HOSODA, H.; MIYAZAKI, S. Shape memory characteristics of Ti–22Nb–(2–8)Zr (at.%) biomedical alloys. **Materials Science and Engineering: A**, [S.l.], v. 403, n. 1-2, p. 334-339, 2005.

KULKARNI, M.; MAZARE, A.; SCHMUKI, P.; IGLIČ, A. Biomaterial surface modification of titanium and titanium alloys for medical applications. **Nanomedicine**, [S.l.], p. 111–136, 2014.

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

LEINENBACH, C.; FLECK, C.; EIFLER, D. The cyclic deformation behaviour and fatigue induced damage of the implant alloy TiAl6Nb7 in simulated physiological media. **International Journal of Fatigue**, [S.l.],, v. 26, n. 8, p. 857–864, 2004.

LEYENS, C.; PETERS, M. Titanium and titanium alloys: fundamentals and applications. Köln, Germany: Wiley-VCH, 2003, p. 1-379.

LI, Y.; WONG, C.; XIONG, J.; HODGSON, P.; WEN, C. Cytotoxicity of titanium and titanium alloying elements. **Journal of dental research**, [S.l.], v. 89, n. 5, p. 493-497, 2010.

LONG, M.; RACK, H. J. Titanium alloys in total joint replacement: a materials science perspective. **Biomaterials**, [S.l.], v. 19, p. 1621–1639, 1998.

LUTJERING, G.; WILLIAMS, J. C. Titanium: engineering materials and processes. Berlin, Germany: Springer-Verlag, 2003, p. 13-231.

MAROIS Y.; GUIDOIN R. Biocompatibility of polyurethanes: biomedical applications of polyurethanes. Georgetown: TX: Landies Bioscience, 2001. p. 77–96.

MIHOV, D.; KATERSKA, B. Some biocompatible materials used in medical practice. **Trakia Journal of Sciences**, [S.l.], v. 8, n. 8, p. 119–125, 2010.

MOLINARI, A.; STRAFFELINI, G.; TESI, B.; BACCI, T. Dry sliding wear mechanisms of the Ti6Al4V alloy. **Wear**, [S.l.], v. 208, n. 1–2, p. 105–112, 1997.

NAG, S. **Influence of beta instabilities on the early stages of nucleation and growth of alpha in beta titanium alloys**. 2008. 271 f. Tese (Doutorado em 2008) – Ohio State University, Ohio, 2008.

NEACSU, P.; GORDIN, D.; MITRAN, V.; GLORIANT, T.; COSTACHE, M.; CIMPEAN, A. In vitro performance assessment of new beta Ti – Mo – Nb alloy compositions. **Materials Science & Engineering C**, [S.l.], v. 47, p. 105–113, 2015.

NIINOMI, M.; KURODA, D.; FUKUNAGA, K. I.; et al. Corrosion wear fracture of new β type biomedical titanium alloys. **Materials Science and Engineering A**, [S.l.], v. 263, n. 2, p. 193–199, 1999.

NNAMCHI, P. S.; OBAYI, C. S.; TODD, I.; RAINFORTH, M. W. Mechanical and electrochemical characterisation of new Ti–Mo–Nb–Zr alloys for biomedical applications. **Journal of the mechanical behavior of biomedical materials**, [S.l.], v. 60, p. 68-77, 2016.

NUNES, A. R. V.; BORBOREMA, S.; ARAÚJO, L. S.; DILLE, J.; MALET, L.; ALMEIDA, L. H. Production, microstructure and mechanical properties of cold-rolled Ti-Nb-Mo-Zr alloys for orthopedic applications. **Journal of Alloys and Compounds**, [S.l.], v. 743, p. 141–145, 2018.

OHKUBO, C.; SHIMURA, I.; AOKI, T.; et al. Wear resistance of experimental Ti-Cu alloys. **Biomaterials**, [S.l.], v. 24, n. 20, p. 3377–3381, 2003.

RACK, H. J.; QAZI, J. I. Titanium alloys for biomedical applications. **Materials Science and Engineering C**, [S.l.], v. 26, n. 8, p. 1269–1277, 2006.

SISTA, S.; WEN, C.; HODGSON, P. D.; PANDE, G. The influence of surface energy of titanium-zirconium alloy on osteoblast cell functions in vitro. **Journal of Biomedical Materials Research:** part A, [S.l.], v. 97 A, n. 1, p. 27–36, 2011.

SUMITOMO, N.; NORITAKE, K.; HATTORI, T.; MORIKAWA, K; NIWA, S.; SATO, K.; NIINOMI, M. Experiment study on fracture fixation with low rigidity titanium alloy: Plate fixation of tibia fracture model in rabbit. **Journal of Materials Science:** materials in medicine, [S.l.], v. 19, n. 4, p. 1581–1586, 2008.

VON RECUM, AF. **Handbook of biomaterials evaluation: scientific, technical and clinical testing of implant materials**. 2nd ed. Philadelphia: Taylor & Francis, 1999. p. 1-12.

WANG, K. The use of titanium for medical applications in the USA. **Materials Science and Engineering A**, [S.l.], v. 213, n. 1–2, p. 134–137, 1996.

WILLIAMS, D. F. On the mechanisms of biocompatibility. **Biomaterials**, [S.l.], v. 29, n.30, p. 2941–2953, 2008.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **World health statistics 2016** : monitoring health for the sustainable development goals SDGs. Geneva, Switzerland: World Health Organization, 2016.

XU, L.-J.; XIAO, S.-L.; TIAN, J.; CHEN, Y.-Y. Microstructure, mechanical properties and dry wear dry wear resistance of β-type Ti−15Mo−xNb alloys for biomedical applications. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, [S.l.], v. 23, p. 692−698, 2013.

ZHAO, C.; ZHANG, X.; CAO, P. Mechanical and electrochemical characterization of Ti-12Mo-5Zr alloy for biomedical application. **Journal of Alloys and Compounds**, [S.l.], v. 509, p. 8235–8238, 2011.

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