

RESSALVA

Atendendo solicitação do(a)
autor(a), o texto completo desta _____
será disponibilizado somente a partir
de 03/09/2022

JOÃO PEDRO AQUILES CAROBOLANTE

Processamento de novas ligas quaternárias $Ti_{10}Mo_8NbXZr$ ($X = 4, 5$ e 6) para aplicações biomédicas: avaliação do comportamento mecânico, (micro)estrutural e eletroquímico

João Pedro Aquiles Carobolante

Processamento de novas ligas quaternárias Ti10Mo8NbXZr (X = 4, 5 e 6) para aplicações biomédicas: avaliação do comportamento mecânico, (micro)estrutural e eletroquímico

Tese apresentada ao Conselho de Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Doutorado em Engenharia Mecânica na Área de Materiais.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Ana Paula Rosifini Alves Claro

Guaratinguetá - SP
2021

C292p Carobolante, João Pedro Aquiles
Processamento de novas ligas quaternárias $Ti_{10}Mo_8NbXZr$ ($X = 4, 5$ e 6) para aplicações biomédicas: avaliação do comportamento mecânico, (micro)estrutural e eletroquímico / João Pedro Aquiles Carobolante – Guaratinguetá, 2021.
135 f : il.
Bibliografia: f. 125-134

Tese (Doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2021.
Orientadora: Profª. Drª. Ana Paula Rosifini Alves Claro

1. Ligas de titânio. 2. Materiais biomédicos. 3. Análise eletroquímica. I. Título.

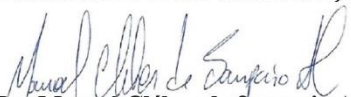
CDU 669.295(043)

JOÃO PEDRO AQUILES CAROBOLANTE


ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
“DOUTOR EM ENGENHARIA MECÂNICA”

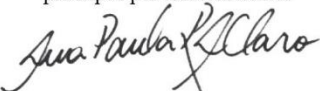
PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
CURSO: DOUTORADO

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

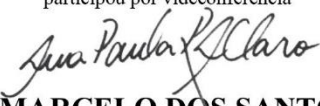

Prof. Dr. Manoel Cléber de Sampaio Alves
Coordenador

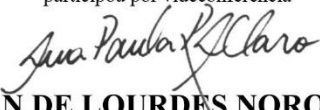
BANCA EXAMINADORA:


PROF^a. DR^a. ANA PAULA ROSIFINI ALVES CLARO
Orientador / UNESP/FEG
participou por videoconferência


PROF. DR. CARLOS ROBERTO GRANDINI
UNESP/Bauru
participou por videoconferência


PROF^a. DR^a. CECILIA AMELIA DE CARVALHO ZAVAGLIA
UNICAMP
participou por videoconferência


PROF. DR. MARCELO DOS SANTOS PEREIRA
UNESP/FEG
participou por videoconferência


PROF^a. DR^a. MIRIAN DE LOURDES NORONHA MOTTA MELO
UNIFEI
participou por videoconferência

Setembro de 2021

DADOS CURRICULARES

JOÃO PEDRO AQUILES CAROBOLANTE

NASCIMENTO	04.12.1990 – Santa Fé do Sul / SP
FILIAÇÃO	Pedro Vanderlei Carobolante Vera Lúcia Aquiles de Sousa Carobolante
2009/2015	Curso de Graduação em Engenharia de Materiais Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Campus de Guaratinguetá
2015/2017	Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, nível de Mestrado Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Campus de Guaratinguetá

dedico este trabalho
de modo especial, à minha família

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer às seguintes pessoas:

Minha família.

Minha orientadora Prof.^a Ana Paula.

Meus amigos Antônio, Johan e Kerolene.

Todos os integrantes do grupo de pesquisa.

Colegas, professores, técnicos e demais funcionários que ajudaram disponibilizando equipamentos, materiais, aconselhando ou provocando durante este período.

Agradeço a todos, que direta ou indiretamente, contribuíram para que este trabalho fosse concluído.

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

“No meio do caminho tinha uma pedra’,
‘Tu és a pedra e sobre esta pedra’,
a pedra, ó José, a pedra.”

Adélia Prado

RESUMO

Biomateriais metálicos são aplicados no tratamento de deficiências musculoesqueléticas, que tendem a crescer com o aumento da idade média e da expectativa de vida da população. Entre esses materiais destacam-se as ligas de titânio, devido às suas propriedades. O uso de molibdênio, nióbio e zircônio como elementos de liga biocompatíveis promovem a estabilização da fase β , tornando-as mais adequadas às aplicações biomédicas quando comparadas à liga Ti6Al4V e Ti CP. Assim, este trabalho teve como objetivo processar, caracterizar e tratar mecanicamente, por ECAP, novas ligas de titânio: Ti10Mo8NbXZr (X = 4, 5 e 6), atingindo, assim, propriedades mecânicas, superiores às alcançadas por meio de tratamentos térmicos. As ligas foram produzidas em forno a arco de voltaico. Tratamentos térmicos de homogeneização (1000 °C por 24 h) e solubilização (950 °C por 2 h) foram realizados para obtenção da fase β . Os lingotes foram forjados a frio até a obtenção de barras com 10 mm de diâmetro. A técnica ECAP foi aplicada às ligas, utilizando a rota B_C, sendo realizados 4 passes, e com matriz e lingote aquecidos a 250 °C. A caracterização foi realizada por espectroscopia de fluorescência de raios X, difratometria de raios X, calorimetria exploratória diferencial, microscopia eletrônica de transmissão, microscopia óptica, medidas de microdureza e técnica de excitação por impulso, ensaios de tração e corrosão. A composição e a rota de processamento resultaram em ligas do tipo β . O zircônio atuou na estabilização da estrutura CCC e causou a expansão da rede cristalina, diminuição da temperatura β -transus e aumento do tamanho de grão. Com o aumento do teor de zircônio, o limite de resistência à tração e o módulo de elasticidade diminuíram, enquanto a ductilidade aumentou. Houve um aumento da resistência à corrosão para todas as composições avaliadas, Ti10Mo8NbXZr (X = 4, 5 e 6), em comparação ao Ti CP. O ECAP promoveu uma redução significativa no tamanho de grão (227 μ m para 500 nm) o que levou por sua vez a um aumento da resistência mecânica. O uso dessa técnica provocou alteração do arranjo cristalino da liga, ocorrendo uma influência pequena sobre o módulo de elasticidade, no entanto houve um aumento da resistência à corrosão. Desta forma, esse estudo nos leva a concluir que as ligas Ti10Mo8NbXZr (X = 4, 5 e 6), em particular, a liga Ti10Mo8Nb6Zr, têm potencial para aplicação no campo biomédico.

PALAVRAS-CHAVE: Titânio. Liga de titânio. ECAP. Biomaterial. Ti-Mo-Nb-Zr.

ABSTRACT

Metallic biomaterials are applied in the treatment of musculoskeletal disabilities, which tend to grow with the increase in the average age and life expectancy of the population. Among these materials, titanium alloys stand out due to their properties. The use of molybdenum, niobium and zirconium as biocompatible alloying elements promote β -phase stabilization, making them more suitable for biomedical applications when compared to Ti6Al4V alloy and commercially pure titanium. Thus, this work aimed to process, characterize, and mechanically treat, by ECAP, new titanium alloys: Ti10Mo8NbXZr (X = 4, 5 and 6), thus achieving mechanical properties, superior to those achieved by heat treatments. The alloys were produced in an arc furnace. Thermal treatments of homogenization (1000 °C for 24 h) and quenching (950 °C for 2 h) were performed to obtain the β -phase. The ingots were cold forged into 10 mm diameter bars. The ECAP technique was applied to the alloys, using the B_C route, with 4 passes and matrix and ingot heated to 250 °C. Characterization was carried out by X-ray fluorescence spectroscopy, X-ray diffractometry, differential exploratory calorimetry, transmission electron microscopy, optical microscopy, microhardness measurements and impulse excitation technique, tensile and corrosion tests. The composition and processing route resulted in β -type alloys. Zirconium acted in stabilizing the CCC structure and caused crystal lattice expansion, decrease in β -transus temperature, and increase in grain size. With increasing zirconium content, the tensile strength limit and Young's modulus decreased, while ductility increased. There was an increase in corrosion resistance for all compositions evaluated, Ti10Mo8NbXZr (X = 4, 5 and 6), compared to Ti CP. ECAP promoted a significant reduction in grain size (227 μ m to 500 nm) which in turn led to an increase of mechanical resistance. The use of this technique caused alteration of the crystalline arrangement of the alloy, occurring a small influence on the Young's modulus, however to an increase in corrosion resistance. Thus, this study leads us to conclude that Ti10Mo8NbXZr (X = 4, 5 and 6) alloys, especially Ti10Mo8Nb6Zr alloy, have potential for application in the biomedical field.

KEYWORDS: Titanium. Titanium alloy. ECAP. Biomaterial. Ti-Mo-Nb-Zr.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Número de publicações indexadas na base de dados bibliográficos Scopus® que contém o termo “ <i>biomaterial</i> ” no título, no resumo ou nas palavras-chave	21
Figura 2 – Expectativa de vida ao nascer para um indivíduo nascido em território brasileiro em comparação com a média mundial	22
Figura 3 – Número de artigos indexados na base de dados bibliográfica Scopus® que citam no título, no resumo ou nas palavras-chave, os termos “ECAP”, “Biomaterial” e “Titanium alloy”, “Titanium alloy” e “ECAP”, e “Ti-Mo-Nb-Zr”	24
Figura 4 – Artefatos arqueológicos da utilização de materiais para recuperação de funções do organismo: (a) prótese de hálux, encontrado em múmia egípcia, datado entre 950 – 710 a. C.; (b) réplica prótese de bronze encontrada em Cápua, datada de 300 a.C. (c) crânio, encontrado no México, com implante dentário de rocha	27
Figura 5 – Gerações da ciência e engenharia de biomateriais	31
Figura 6 – Palavras-chave relacionadas ao termo “biomaterial” em artigos indexados no banco de dados Scopus nas décadas de (a) 1970, (b) 1980, (c) 1990, (d) 2000 e (e) 2010	32
Figura 7 – Palavras-chave dos artigos mais citados entre 2016 e 2020, indexados no banco de dados Scopus, e relacionados ao termo “biomaterial”	33
Figura 8 – Classificação dos elementos de liga utilizados em ligas de titânio e a influência na temperatura β - <i>transus</i>	36
Figura 9 – Redução do tecido ósseo de coelhos próximo a região do implante ao implante de (a) aço inoxidável 316L em relação ao implante de (b) Ti-Nb-Ta-Zr	38
Figura 10 – Resistência à fadiga (10^7 ciclos) de diversos biomateriais metálicos e do osso humano	39
Figura 11 – Ilustração esquemática de um sistema para processamento por ECAP	45
Figura 12 – Esquema ilustrativo da intersecção dos canais em uma matriz para processamento por ECAP, com três diferentes ângulos de curvatura: (a) $\Psi = 0$, (b) $\Psi = 180^\circ - \Phi$, (c) $0 < \Psi < 180^\circ - \Phi$	46
Figura 13 – Variação da deformação equivalente, ϵ_N , em relação aos ângulos de intersecção (Φ) e curvatura (Ψ). As deformações são apresentadas para um único passe, $N = 1$	47
Figura 14 – As quatro rotas principais para processamento por ECAP	49
Figura 15 – Os sistemas de deslizamento para consecutivos passes pelas rotas A, B _A , B _c e C e as distorções causadas em um elemento cúbico	50

Figura 16 – Os padrões de cisalhamento nos planos X, Y e Z após quatro passes consecutivos e os ângulos de deslizamento, para as rotas A, B _c e C, em relação ao primeiro passe.....	50
Figura 17 – Ilustração esquemática indicando a evolução do refinamento de grão até sua aparência final, considerando os padrões de cisalhamento, para as rotas A, B _c e C, no plano Y	51
Figura 18 - Etapas de pesquisa do projeto	53
Figura 19 - Diagrama M _d -B ₀ : projeção das fases e do módulo de elasticidade presente nas ligas avaliadas	55
Figura 20 – Metais utilizados na obtenção das ligas Ti10Mo8NbXZr (X = 4, 5 e 6%). Fragmentos das chapas de (a) titânio (grau 2), (b) molibdênio, (d) zircônio e o (c) cavaco obtido a partir da usinagem do disco de nióbio	56
Figura 21 – Forno a arco voltaico utilizado no processo de fusão das ligas Ti10Mo8NbXZr (X = 4, 5 e 6%). (a) Vista interna, onde são exibidos os eletrodos de tungstênio utilizados para abertura do arco elétrico e o cadinho de cobre, e (b) vista externa, onde é visível a câmara de fusão e a fonte de alimentação.....	57
Figura 22 – Fusão em arco voltaico da liga Ti10Mo8Nb6Zr: na primeira etapa são fabricados (a) os botões que, após união pelo mesmo processo, originam os (b) lingotes.....	57
Figura 23 – Forno resistivo de câmara tubular de quartzo utilizado para os tratamentos térmicos de homogeneização e solubilização dos lingotes processados	58
Figura 24 – (a) Forja rotativa utilizada no processamento dos lingotes de Ti10Mo8NbXZr (X = 4, 5 e 6%) e (b) lingote de liga Ti10Mo8Nb5Zr após o forjamento.....	59
Figura 25 – Espectroscópio de raios X, PANalytical, modelo Axios MAX	60
Figura 26 – Equipamentos utilizados durante a preparação e análise das amostras por microscopia óptica. (a) Embutidora Arotec, modelo PRÉ 50M; (b) microscópio estereoscópio binocular, Carl Zeiss, modelo Stemi 2000; (c) microscópio óptico, Nikon, modelo Epiphot 200; e (d) máquina de eletroerosão a fio, Agie Charmilles, modelo FW2U	62
Figura 27 – Calorímetro diferencial de varredura, NETZSCH, modelo STA 409 C/CD	64
Figura 28 – Microdurômetro, <i>Wilson® Instruments</i> , modelo 401 MVD.....	65
Figura 29 – Dimensões dos corpos de prova para ensaio de tração convencional, adaptadas segundo a norma ASTM E8M (espécime do tipo 5)	66
Figura 30 – Máquina universal de ensaios mecânicos, Instron, modelo 8601	66
Figura 31 - Dimensões dos corpos de prova para ensaio de tração realizados na Rússia, pelo grupo de pesquisa coordenado pelo Dr. Valiev Z. Ruslan	67

Figura 32 – Sistema Sonelastic [®] com suporte AS-BC, ACTP Engenharia Física, utilizado na medida do módulo de elasticidade pela técnica de excitação por impulso	68
Figura 33 – Padrão de difração de raios X para a liga Ti10Mo8Nb4Zr em diferentes etapas do processamento	74
Figura 34 – Refinamento Rietveld dos padrões de difração de raios X para a liga Ti10Mo8Nb4Zr em diferentes etapas do processamento	75
Figura 35 – Padrão de difração de raios X para a liga Ti10Mo8Nb5Zr em diferentes etapas do processamento	77
Figura 36 – Refinamento Rietveld dos padrões de difração de raios X para a liga Ti10Mo8Nb5Zr em diferentes etapas do processamento	78
Figura 37 – Padrão de difração de raios X para a liga Ti10Mo8Nb6Zr em diferentes etapas do processamento	79
Figura 38 – Refinamento Rietveld dos padrões de difração de raios X para a liga Ti10Mo8Nb6Zr em diferentes etapas do processamento	80
Figura 39 – Padrão de difração de raios-X paras as ligas Ti10Mo8NbXZr (X = 4, 5 e 6) e ligas precursoras.....	82
Figura 40 - Microestruturas dendrítica e equiaxial presentes na condição bruta de fusão	84
Figura 41 – Micrografias da liga Ti10Mo8Nb4Zr em diferentes etapas do processamento	85
Figura 42 – Micrografias da liga Ti10Mo8Nb5Zr em diferentes etapas do processamento	86
Figura 43 – Micrografias da liga Ti10Mo8Nb6Zr em diferentes etapas do processamento. ...	87
Figura 44 – Evolução do tamanho de grão em relação a adição de elementos de liga: molibdênio, nióbio e zircônio	90
Figura 45 – Análise térmica por DSC da liga Ti10Mo8Nb4Zr: ciclos de aquecimento-resfriamento e os eventos térmicos observados.....	93
Figura 46 – Análise térmica por DSC da liga Ti10Mo8Nb5Zr: ciclos de aquecimento-resfriamento e os eventos térmicos observados.....	95
Figura 47 – Análise térmica por DSC da liga Ti10Mo8Nb6Zr: ciclos de aquecimento-resfriamento e os eventos térmicos observados.....	96
Figura 48 - Análise térmica por DSC da liga Ti10Mo8Nb: ciclos de aquecimento-resfriamento e os eventos térmicos observados.....	97
Figura 49 – Medidas de dureza das ligas Ti10Mo8NbXZr (X = 4, 5 e 6) a cada etapa da rota de processamento	99
Figura 50 – Evolução da dureza em relação a adição de elementos de liga: molibdênio, nióbio e zircônio	100

Figura 51 – Curvas de tensão-deformação. das ligas Ti10Mo8NbXZr (X = 4, 5 e 6)	101
Figura 52 - Evolução das propriedades mecânicas em relação a adição de elementos de liga: molibdênio, nióbio e zircônio	103
Figura 53 – Aspecto macroscópico da fratura dos corpos de prova das ligas Ti10Mo8NbXZr (X = 4, 5 e 6) após ensaio de tração	104
Figura 54 – Comparação entre os módulos de elasticidade das ligas Ti10Mo8NbXZr (X = 4, 5 e 6).obtidos pela técnica de excitação por impulso e pela curva tensão-deformação	105
Figura 55 – Curvas de potencial de circuito aberto das ligas Ti10Mo8NbXZr (X = 4, 5 e 6) e ligas com composição precursoras em meio fisiológico fluoretado (0.15 M NaCl + 0.03 M NaF (pH = 6.0)) a 37 °C	107
Figura 56 – Curvas de polarização potenciodinâmica das ligas Ti10Mo8NbXZr (X = 4, 5 e 6) e ligas com composição precedentes em meio fisiológico fluoretado (0.15 M NaCl + 0.03 M NaF (pH = 6.0)) a 37 °C	107
Figura 57 – Condição da superfície dos lingotes da liga Ti10Mo8Nb6Zr após ECAP	111
Figura 58 – Comparação entre os difratogramas obtidos para a liga Ti10Mo8Nb6Zr ao final da rota de processamento e após a realização de 4 passes por ECAP	112
Figura 59 – Refinamento Rietveld dos padrões de difração de raios X para a liga Ti10Mo8Nb6Zr após a realização de 4 passes por ECAP.....	113
Figura 60 – Micrografias da liga Ti10Mo8Nb6Zr ao final da rota de processamento e após a realização de 4 passes por ECAP	115
Figura 61 – Microestrutura da liga Ti10Mo8Nb6Zr ECAP-4 obtidas por MET. Imagens no (a) campo claro, com o padrão de difração, e (b) no campo escuro	116
Figura 62 - Microestrutura da liga Ti10Mo8Nb6Zr ECAP-7 obtidas por MET. Imagens no (a) campo claro, com o padrão de difração, e (b) no campo escuro	116
Figura 63 – Microdureza Vickers da liga Ti10Mo8Nb6Zr após ECAP	117
Figura 64 – Curvas de tensão-deformação da liga Ti10Mo8Nb6Zr após ECAP	118
Figura 65 – Evolução da resistência mecânica após o tratamento por ECAP da liga Ti10Mo8Nb6Zr	119
Figura 66 – Módulo de elasticidade da liga Ti10Mo8Nb6Zr após ECAP em comparação com os obtidos para ligas precursoras	120
Figura 67 – Curvas de potencial de circuito aberto da liga Ti10Mo8Nb6Zr ao final da rota de processamento e após a realização de 4 passes por ECAP., em meio fisiológico fluoretado (0.15 M NaCl + 0.03 M NaF (pH = 6.0)) a 37 °C	121

Figura 68 – Curvas de polarização potenciodinâmica da liga Ti10Mo8Nb6Zr ao final da rota de processamento e após a realização de 4 passes por ECAP., em meio fisiológico fluoretado (0.15 M NaCl + 0.03 M NaF (pH = 6.0)) a 37 °C 122

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química das classes de titânio comercialmente puro	37
Tabela 2 – Propriedades mecânicas de biomaterial metálicos e do osso.....	37
Tabela 3 - Valores de M_d e B_o dos elementos utilizados na composição das ligas do sistema Ti-Mo-Nb-Zr	54
Tabela 4 – Composição química das ligas Ti-Mo-Nb-Zr, em percentual de massa.....	71
Tabela 5 – Índices de qualidade do refinamento Rietveld para liga a liga Ti10Mo8Nb4Zr em diferentes etapas do processamento.....	74
Tabela 6 – Parâmetros de rede e teor das fases presentes na liga Ti10Mo8Nb4Zr em diferentes etapas do processamento	76
Tabela 7 – Índices de qualidade do refinamento Rietveld para liga a liga Ti10Mo8Nb5Zr em diferentes etapas do processamento.....	76
Tabela 8 – Parâmetros de rede e teor das fases presentes na liga Ti10Mo8Nb5Zr em diferentes etapas do processamento	76
Tabela 9 – Índices de qualidade do refinamento Rietveld para liga a liga Ti10Mo8Nb6Zr em diferentes etapas do processamento.....	81
Tabela 10 – Parâmetros de rede e teor das fases presentes na liga Ti10Mo8Nb6Zr em diferentes etapas do processamento	81
Tabela 11 –Tamanho médio de grãos das ligas Ti10Mo8NbXZr (X = 4, 5 e 6) em cada fase do processamento	83
Tabela 12 – Dados obtidos a partir do DSC das ligas Ti10Mo8NbXZr (X = 4, 5 e 6).....	92
Tabela 13 Propriedades obtidas a partir das curvas de tensão-deformação das ligas Ti10Mo8NbXZr (X = 4, 5 e 6).....	100
Tabela 14 – Parâmetros obtidos pelos testes de corrosão das ligas Ti10Mo8NbXZr (X = 4, 5 e 6) e ligas com composição precedentes. Os testes de corrosão foram realizados em meio fisiológico fluoretado (0.15 M NaCl + 0.03 M NaF (pH = 6.0)) t 37 °C	108
Tabela 15 – Propriedades mecânicas das ligas Ti10Mo8NXZr (X = 4, 5 e 6) após ECAP ...	110
Tabela 16 – Índices de qualidade do refinamento Rietveld para liga Ti10Mo8Nb6Zr após a realização de 4 passes por ECAP	113
Tabela 17 – Parâmetros de rede e teor das fases presentes na liga Ti10Mo8Nb6Zr após a realização de 4 passes por ECAP	113
Tabela 18 – Parâmetros obtidos pelos testes de corrosão da liga Ti10Mo8Nb6Zr ao final da rota de processamento e após a realização de 4 passes por ECAP. Os testes de corrosão foram	

realizados em meio fisiológico fluoretado (0.15 M NaCl + 0.03 M NaF (pH = 6.0)) a 37 °C
..... 122

Quadro 1 – Nomenclatura utilizada para identificação das amostras em relação as etapas da rota
de processamento..... 70

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM	American Association of State Highway and Transportation Officials
ECAP	Equal Channel Angular Pressing
FRX	Espectroscopia de Fluorescência de Raios X
DRX	Difratometria de Raios X
DSC	Calorimetria Diferencial Exploratória
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
CCC	Estrutura Cúbica de Corpo Centrado
HC	Estrutura Hexagonal Compacta
HPT	High-Pressure Torsion
ARB	Accumulative Roll-Bonding
SPD	Severe Plastic Deformation
UFG	Ultra-Fine Grains
RCS	Repetitive Corrugation and Straightening
CGP	Constrained Groove Pressing
FSP	Friction Stir Processing
SFSP	Submerged Friction Stir Processing
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database

LISTA DE SÍMBOLOS

α	Estrutura hexagonal compacta
α'	Estrutura martensítica hexagonal
α''	Estrutura martensítica ortogonal
β	Estrutura cúbica de corpo centrado
ω	Estrutura martensítica hexagonal
ε	Deformação total por cisalhamento
N	Número de passes
M_d	Nível de energia da camada d do metal de transição
B_o	Ordem de ligação
Φ	Ângulo de intersecção
ψ	Ângulo de curvatura

SUMÁRIO

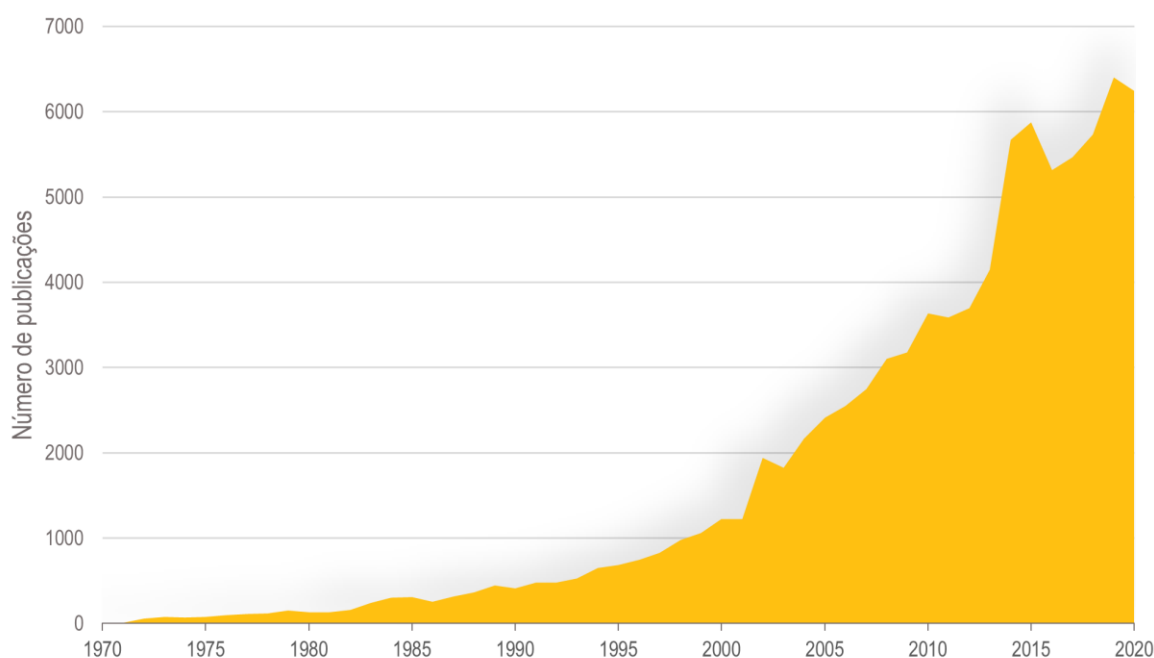
1	INTRODUÇÃO	21
2	OBJETIVOS	25
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	25
3	REVISÃO DA LITERATURA	26
3.1	BIOMATERIAIS.....	26
3.1.1	Titânio e suas ligas	35
3.1.1.1	Novas ligas de titânio e o sistema Ti-Nb-Mo	40
3.2	PROCESSAMENTO POR DEFORMAÇÃO PLÁSTICA SEVERA	43
3.2.1	ECAP: <i>equal channel angular pressing</i>	44
4	MATERIAIS E MÉTODOS	53
4.1	PROJETO DAS LIGAS	54
4.2	PROCESSAMENTO DAS LIGAS	55
4.3	ECAP	59
4.4	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	59
4.4.1	Espectroscopia de fluorescência de raios X – FRX	60
4.4.2	Difratometria de raios X – DRX	61
4.4.3	Microscopia óptica	61
4.4.4	Microscopia eletrônica de transmissão – MET	63
4.4.5	Calorimetria diferencial exploratória – DSC	63
4.4.6	Medidas de microdureza Vickers	64
4.4.7	Ensaio de tração convencional	65
4.4.8	Técnica de excitação por impulso	67
4.4.9	Ensaio de corrosão	69
5	RESULTADOS	70
5.1	CARACTERIZAÇÃO DAS LIGAS $Ti_{10}Mo_8NbXZr$ ($X = 4, 5$ e 6).....	70
5.1.1	Composição química	71

5.1.2	Caracterização da microestrutura	72
5.1.2.1	Difratometria de raios X – DRX.....	72
5.1.2.2	Microscopia óptica.....	83
5.1.2.3	Calorimetria diferencial exploratória – DSC	90
5.1.3	Caracterização mecânica	98
5.1.3.1	Medidas de microdureza Vickers	98
5.1.3.2	Ensaio de tração convencional.....	100
5.1.3.3	Técnica de excitação por impulso.....	105
5.1.4	Ensaio de corrosão	106
5.2	CARACTERIZAÇÃO DA LIGA Ti10Mo8Nb6Zr APÓS ECAP	109
5.2.1	Avaliação geral	110
5.2.2	Caracterização da microestrutura	111
5.2.2.1	Difratometria de raios X – DRX.....	112
5.2.2.2	Microscopia óptica.....	114
5.2.2.3	Microscopia eletrônica de transmissão – MET	115
5.2.3	Caracterização mecânica	117
5.2.3.1	Medidas de microdureza Vickers	117
5.2.3.2	Ensaio de tração convencional.....	118
5.2.3.3	Técnica de excitação por impulso.....	119
5.2.4	Ensaio de corrosão	120
5.3	CONSIDERAÇÕES FINAIS	122
6	CONCLUSÃO	125
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	126
	REFERÊNCIAS	127
	BIBLIOGRAFIA CONSULTADA	136

1 INTRODUÇÃO

O interesse pelo estudo de biomateriais é crescente desde o seu surgimento, na década de 1970. Um indicativo é o número de publicações relacionadas ao termo “biomaterial”, ilustrado na figura 1, que tem aumentado desde os primeiros registros, sendo que a partir da década de 2000 a taxa de crescimento se intensificou.

Figura 1 – Número de publicações indexadas na base de dados bibliográficos Scopus® que contém o termo “*biomaterial*” no título, no resumo ou nas palavras-chave



Fonte: Elsevier (2021).

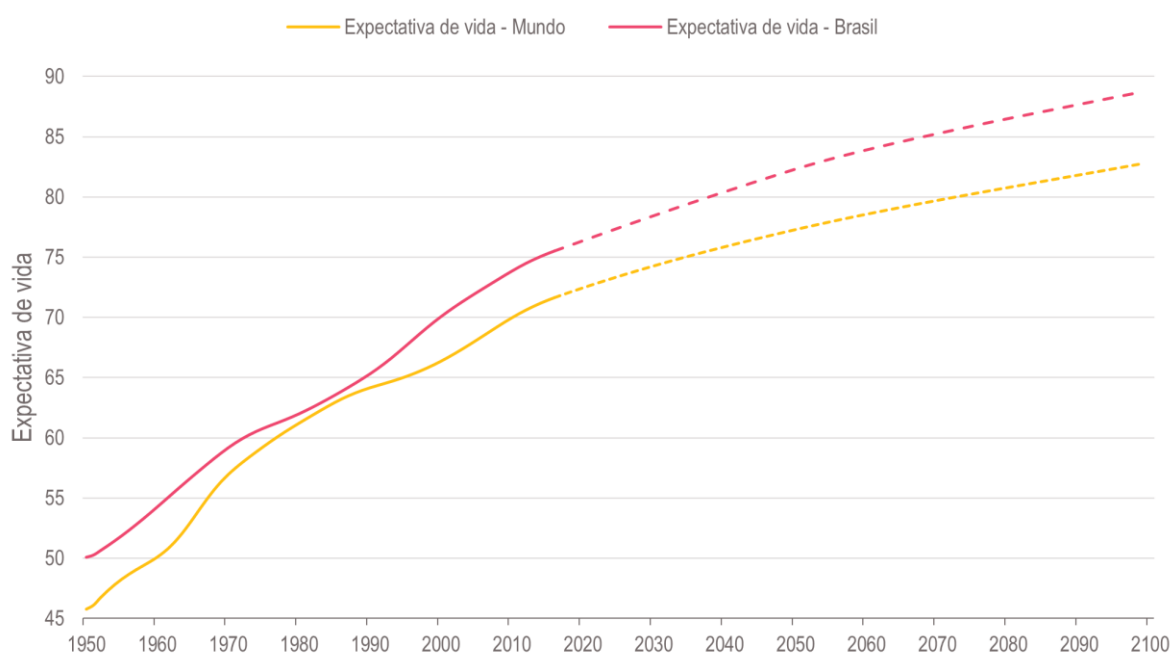
O estudo dos biomateriais é um campo multidisciplinar, fortemente influenciado pelo padrão de vida da sociedade. Alterações desse padrão resultam em novas necessidades na área da saúde, que por sua vez recorre às demais áreas do conhecimento. Portanto, variações nos índices de qualidade de vida podem indicar mudanças e tendências em pesquisas relacionadas ao campo dos biomateriais.

Um importante índice é a expectativa de vida, que segundo os relatórios publicados pela Organização Mundial de Saúde (2019, 2020) tem aumentado (Figura 2), especialmente após os 60 anos.

Em uma população que vive mais, também cresce o número de pessoas que convivem com doenças ou sofrem acidentes, resultantes das fragilidades do organismo, decorrentes da idade, e que muitas vezes necessitam de dispositivos médicos, resultando no aumento de pesquisas na área de biomateriais.

Além disso, há o aumento da idade média da população, que pode contribuir para o aumento da demanda de dispositivos médicos. Desta forma, para suprir as demandas atuais e futuras, é necessário o contínuo desenvolvimento de novos materiais, melhorando as propriedades, facilitando o processamento, diminuindo custos, reduzindo os efeitos adversos e adequando a vida útil dos dispositivos, em alguns casos, prolongando-a, em outros, promovendo a degradação.

Figura 2 – Expectativa de vida ao nascer para um indivíduo nascido em território brasileiro em comparação com a média mundial



Fonte: Global Change Data Lab (2021), World Health Organization (2019, 2020).

Dentro deste cenário, o estudo de novas ligas metálicas é essencial, pois é o grupo de materiais que melhor se adequa a reparação ou substituição de funções de deficiências relacionadas as condições musculoesqueléticas, que são as principais causas de uma vida com deficiência. Atualmente, milhões de pessoas sofrem com doenças degenerativas, como a artrite, câncer, ou com acidentes, que levam a perda, total ou parcial, de funções relacionadas aos

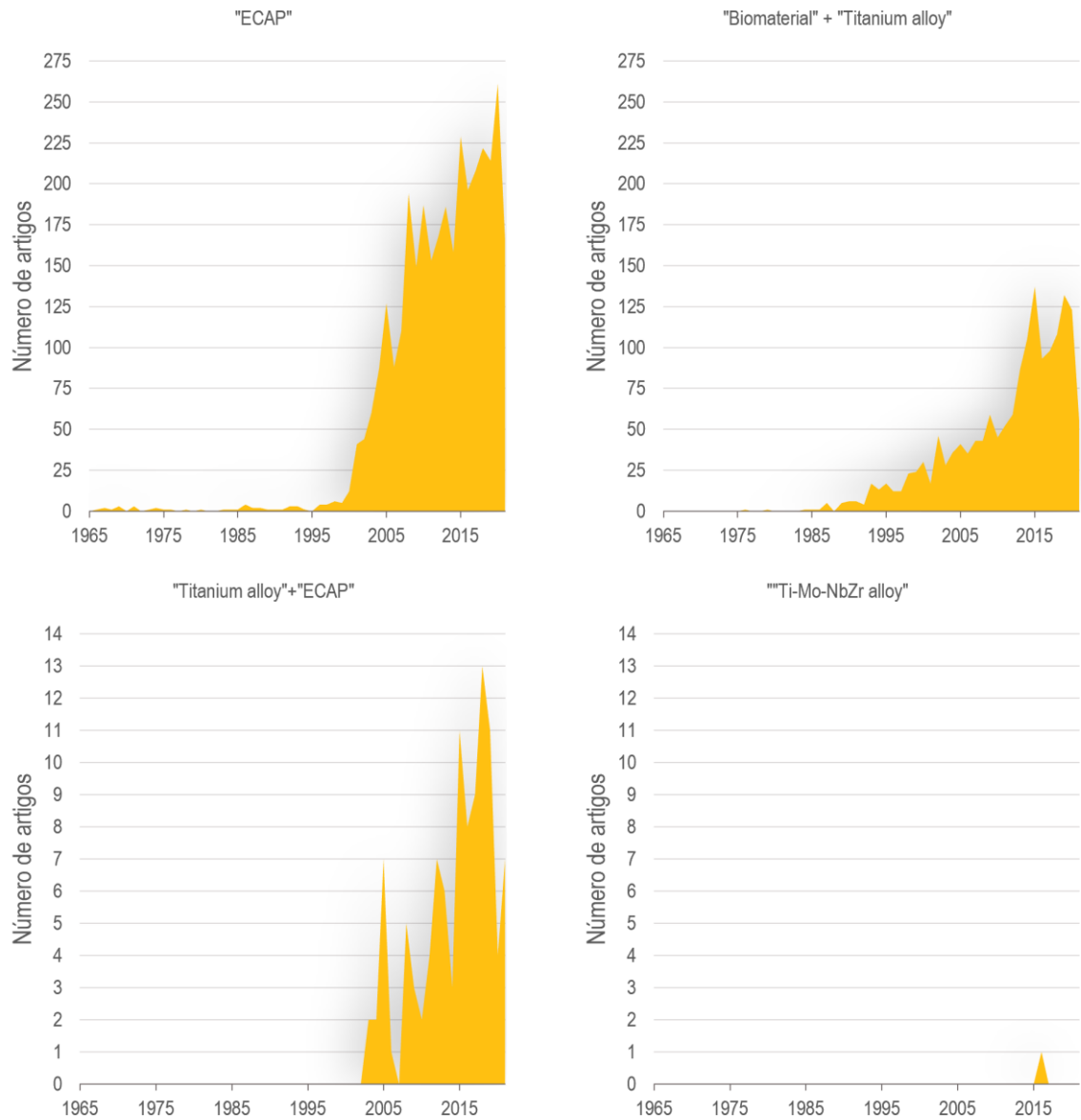
sistemas esquelético e muscular (LI et al., 2020; WATKINS-CASTILLO; ANDERSSON, 2014). Mais especificadamente, para substituição ou reparação das funções do sistema esquelético, destacam-se as ligas de titânio, por apresentarem excelente biocompatibilidade e propriedades mecânicas. Porém, existem possibilidades de exploração deste tema, como adição de novos elementos de liga, novas rotas de processamento e tratamentos de modificação da superfície (CHEN; THOUAS, 2015; ZHANG; CHEN, 2019).

Este trabalho tem como propósito explorar essas fronteiras, estudando novas composições de ligas baseadas em titânio, e o uso de tratamentos mecânicos visando melhores propriedades, que possibilitem o desenvolvimento de dispositivos médicos mais adequados ao organismo.

A escolha por desenvolver um estudo à base de titânio considerou dois aspectos: a experiência do grupo no desenvolvimento e caracterização de ligas de titânio e, principalmente, o fato do titânio e suas ligas apresentarem propriedades superiores, em relação a outros metais, para aplicações biomédicas no tecido ósseo, dentre elas, baixo módulo de elasticidade, que pode ser controlado pela alteração da composição. Esta possibilidade de modificação das propriedades, buscando uma melhor osseointegração, fundamenta a escolhas do molibdênio, nióbio e zircônio como elementos de liga. Estes três metais atuam na estabilização da estrutura cúbica de corpo centrado (fase β), melhorando as propriedades mecânicas, a resistência à corrosão e a biocompatibilidade (CHEN; THOUAS, 2015; NNAMCHI et al., 2016). A técnica ECAP (Equal Channel Angular Pressing) foi agregada ao processamento, pois melhora o desempenho mecânico por meio da alteração da microestrutura (MURALITHARAN et al., 2019). Estudos também apontam que grãos menores melhoraram a biocompatibilidade e osseointegração (MAHMOODIAN et al., 2019).

O número de artigos relacionados ao tema deste projeto indica um aumento do interesse nos últimos anos, conforme pode ser observado na figura 3. O estudo de ligas de titânio em biomateriais tem crescido desde 1985. Trabalhos relacionados ao ECAP apresentaram um expressivo aumento a partir de 1995, com aplicação em ligas de titânio desde os anos 2000. Por outro lado, o sistema Ti-Mo-Nb-Zr ainda foi pouco explorado, o que permite o estudo de diferentes composições e aplicação de tratamentos, visando a aplicação biomédica.

Figura 3 – Número de artigos indexados na base de dados bibliográfica Scopus® que citam no título, no resumo ou nas palavras-chave, os termos “ECAP”, “Biomaterial” e “Titanium alloy”, “Titanium alloy” e “ECAP”, e “Ti-Mo-Nb-Zr”



Fonte: Elsevier (2021).

6 CONCLUSÃO

Considerando que o objetivo geral deste trabalho foi investigar a evolução do comportamento mecânico e microestrutural de novas ligas do sistema Ti-Mo-Nb-Zr após aplicação da técnica de extrusão em canal angular (ECAP – Equal Channel Angular Pressing), é possível concluir que as ligas Ti10Mo8NbXZr (X = 4, 5 e 6) têm potencial, do ponto de vista das propriedades mecânicas e da resistência à corrosão, para aplicação biomédica. O zircônio promoveu uma diminuição do módulo de elasticidade, o que dificulta o efeito *stress shielding*, e aumentou a resistência à corrosão, que está relacionada à biocompatibilidade do material. O ECAP permitiu atingir maiores resultados de resistência mecânica e corrosão, sem afetar o módulo de elasticidade, tornando as ligas Ti10Mo8NbXZr (X = 4, 5 e 6), em especial a liga Ti10Mo8Nb6Zr, aptas para a utilização em dispositivos médicos, em particular, aos aplicados junto ao tecido ósseo.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A seguir são apresentadas sugestões para trabalhos a partir do elaborado nesse estudo.

- i. Avaliar a biocompatibilidade das ligas Ti10Mo8NbXZr (X=4, 5 e 6).
- ii. Avaliação do desenvolvimento celular na superfície das ligas Ti10Mo8NbXZr (X=4, 5 e 6), antes e após ECAP.
- iii. Aperfeiçoamento da técnica de extrusão por canal angular (ECAP)
- iv. Avaliação da modificação da temperatura de aquecimento durante a realização do ECAP.
- v. Aprofundamento da análise térmica das ligas, acompanhando a evolução da estrutura a cada evento térmico observado.
- vi. Avaliar a resistência ao desgaste e a tribocorrosão das ligas Ti10Mo8NbXZr (X=4, 5 e 6), antes e após ECAP.
- vii. Estudo do efeito do tratamento térmico de recozimento sobre as ligas Ti10Mo8NbXZr (X=4, 5 e 6) após ECAP.
- viii. Realização de estudos de modificação de superfícies das ligas Ti10Mo8NbXZr (X=4, 5 e 6), antes e após ECAP.
- ix. Aprofundamento da avaliação (micro)estrutural com o estudo de texturização do material após o ECAP.

REFERÊNCIAS

ABDEL-HADY, M. *et al.* Phase stability change with Zr content in β -type Ti-Nb alloys. **Scripta Materialia**, Amsterdã, v. 57, n. 11, p. 1000–1003, 2007.

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**, Amsterdã, v. 55, n. 5, p. 477–480, 2006.

AFONSO, C. R. M. *et al.* Influence of cooling rate on microstructure of Ti-Nb alloy for orthopedic implants. **Materials Science and Engineering C**, Amsterdã, v. 27, n. 4, p. 908–913, 2007.

ALMEIDA, L. H. *et al.* Corrosion resistance of aged Ti-Mo-Nb alloys for biomedical applications. **Journal of Alloys and Compounds**, Amsterdã, v. 615, n. S1, p. S666–S669, 2015.

AL-ZAIN, Y. *et al.* Shape memory properties of Ti-Nb-Mo biomedical alloys. **Acta Materialia**, Amsterdã, v. 58, n. 12, p. 4212–4223, 2010.

AL-ZAIN, Y. *et al.* Anomalous temperature dependence of the superelastic behavior of Ti-Nb-Mo alloys. **Acta Materialia**, Amsterdã, v. 59, n. 4, p. 1464–1473, 2011.

ALVES, A. P. R. **Preparação de materiais compósitos in-situ a partir de ligas eutéticas nos sistemas Nb-Al-Ti e Nb-Al-Cr**. 1998. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1998.

ASSIS, S. L.; WOLYNEC, S.; COSTA, I. Corrosion characterization of titanium alloys by electrochemical techniques. **Electrochimica Acta**, Amsterdã, v. 51, n. 8–9, p. 1815–1819, 2006.

AZUSHIMA, A. *et al.* Severe plastic deformation (SPD) processes for metals. **CIRP Annals - Manufacturing Technology**, Amsterdã, v. 57, n. 2, p. 716–735, 2008.

BALYANOV, A. *et al.* Corrosion resistance of ultra fine-grained Ti. **Scripta Materialia**, Amsterdã, v. 51, n. 3, p. 225–229, 2004.

BALYANOV, A. Corrosion resistance of ultra fine-grained Ti. **Scripta Materialia**, Amsterdã, v. 51, n. 3, p. 225–229, ago. 2004.

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

BERMINGHAM, M. J. *et al.* Microstructure of cast titanium alloys. **Materials Forum**, Baech

v. 31, p. 84–89, 2007.

BÖNISCH, M. *et al.* Thermal stability and phase transformations of martensitic Ti–Nb alloys. **Science and Technology of Advanced Materials**, Bristol, v. 14, n. 5, p. 055004, 2013.

BOUTRY, C. M. *et al.* A sensitive and biodegradable pressure sensor array for cardiovascular monitoring. **Advanced Materials**, Bahnhofstr, v. 27, n. 43, p. 6954–6961, 2015.

CAROBOLANTE, J. P. A. **Surface modification of the experimental alloy Ti10Mo8Nb employing anodic oxidation: in vitro studies.** 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2017.

CAROBOLANTE, J. P. A. *et al.* Nanoporous layer formation on the Ti10Mo8Nb alloy surface using anodic oxidation. **Surface and Coatings Technology**, Amsterdã, v. 386, n. February, 2020.

CHELARIU, R. *et al.* Metastable beta Ti-Nb-Mo alloys with improved corrosion resistance in saline solution. **Electrochimica Acta**, Amsterdã, v. 137, p. 280–289, 2014.

CHEN, Q.; THOUAS, G. **Biomaterials: a basic introduction.** Boca Raton: CRC Press, 2014.

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

CHURAKOVA, A. A. *et al.* Influence of ECAP on the structure and properties of Ti18Zr15Nb and Ti10Mo8Nb6Zr alloys for medical application. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, Bristol, v. 1014, n. 1, p. 012006, 2021.

CORDEIRO, J. M. *et al.* Development of binary and ternary titanium alloys for dental implants. **Dental Materials**, Amsterdã, v. 33, n. 11, p. 1244–1257, 2017.

CORREA, D. R. N. *et al.* Growth mechanisms of Ca- and P-rich MAO films in Ti-15Zr-xMo alloys for osseointegrative implants. **Surface and Coatings Technology**, Amsterdã, v. 344, n. March, p. 373–382, 2018.

CORREA, D. R. N. *et al.* On the mechanical biocompatibility of Ti-15Zr-based alloys for potential use as load-bearing implants. **Journal of Materials Research and Technology**, Amsterdã, v. 9, n. 2, p. 1241–1250, 2020.

DAVIS, R.; FLOWER, H. M.; WEST, D. R. F. Martensitic transformations in Ti-Mo alloys. **Journal of Materials Science**, Nova York, v. 14, n. 3, p. 712–722, 1979.

ELSEVIER. **Scopus preview.** Disponível em:
<https://www.scopus.com/standard/marketing.uri>. Acesso em: 15 jun. 2021.

FESTAS, A. J.; RAMOS, A.; DAVIM, J. P. Medical devices biomaterials: a review. **Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications**, Thousand Oaks, v. 234, n. 1, p. 218–228, 2020.

FINCH, J. The ancient origins of prosthetic medicine. **The Lancet**, London, v. 377, n. 9765, p. 548–549, 2011.

FROES, F. H. **Titanium**: physical metallurgy processing and applications. Novelty: ASM International, 2015.

FURUKAWA, M. *et al.* Processing of metals by equal-channel angular pressing. **Journal of Materials Science**, Nova York, v. 36, n. 12, p. 2835–2843, 2001.

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

GLOBAL CHANGE DATA LAB. **Global change data lab**. Disponível em: <https://global-change-data-lab.org/>. Acesso em: 15 jun. 2021.

GOGUITCHAICHVILI, A. *et al.* Absolute geomagnetic intensity record from pre-columbian pottery dates elite tlailotlacan woman in ancient Teotihuacan. **Journal of Archaeological Science: Reports**, Amsterdã, v. 14, p. 146–151, 2017.

GRANDIN, H. M; BERNER, S.; DARD, M. A review of titanium zirconium (TiZr) alloys for use in endosseous dental implants. **Materials**, Basel, v. 5, n. 8, p. 1348–1360, 2012.

GULATI, K. *et al.* Anodized 3d-printed titanium implants with dual micro- and nano-scale topography promote interaction with human osteoblasts and osteocyte-like cells. **Journal of Tissue Engineering and Regenerative Medicine**, Hoboken, v. 11, n. 12, p. 3313–3325, 2017.

GUO, Q. *et al.* Aging response of the Ti–Nb system biomaterials with β -stabilizing elements. **Materials & Design**, Amsterdã, v. 31, n. 10, p. 4842–4846, 2010.

HAJIZADEH, K. *et al.* Ultra-fine grained bulk CP-Ti processed by multi-pass ECAP at warm deformation region. **Materials Chemistry and Physics**, Amsterdã, v. 143, n. 3, p. 1032–1038, 2014.

HASIRCI, V.; HASIRCI, N. **Fundamentals of biomaterials**. New York: Springer New York, 2018.

HO, W. F. *et al.* Structure, mechanical properties and grindability of dental Ti–10Zr–X alloys. **Materials Science and Engineering: C**, Amsterdã, v. 29, n. 1, p. 36–43, 2009.

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

HUOT, J. Equal channel angular pressing. **Springer Briefs in Applied Sciences and Technology**, Nova York, n. 9783319351063, p. 19–26, 2016.

INSTRON. **Instron**. Disponível em: <https://www.instron.com/pt-br/?region=Brasil>. Acesso em: 14 maio 2021.

IVASISHIN, O. M. *et al.* Precipitation and recrystallization behavior of beta titanium alloys during continuous heat treatment. **Metallurgical and Materials Transactions A**, Nova York, v. 34, n. 1, p. 147–158, 2003.

IWAHASHI, Y. *et al.* An investigation of microstructural evolution during equal-channel angular pressing. **Acta Materialia**, Amsterdã, v. 45, n. 11, p. 4733–4741, 1997.

JAKUS, A. E. *et al.* Three-dimensional printing of high-content graphene scaffolds for electronic and biomedical applications. **ACS Nano**, Washington, v. 9, n. 4, p. 4636–4648, 2015.

JIA, D. *et al.* Deformation behavior and plastic instabilities of ultrafine-grained titanium. **Applied Physics Letters**, Melville, v. 79, n. 5, p. 611–613, 2001.

KANG, H. W. *et al.* A 3d bioprinting system to produce human-scale tissue constructs with structural integrity. **Nature Biotechnology**, London, v. 34, n. 3, p. 312–319, 2016.

KESHTTA, A.; GEPREEL, M. A. H. Superelasticity evaluation of the biocompatible Ti-17Nb-6Ta alloy. **Journal of Healthcare Engineering**, London, v. 2019, 2019.

KIM, H. M. *et al.* Bonding strength of bonelike apatite layer to Ti metal substrate. **Journal of Biomedical Materials Research**, Hoboken, v. 38, n. 2, p. 121–127, 1997.

KIM, S. C. *et al.* Titanium powder coating using metal 3d printing: a novel coating technology for cobalt–chromium alloy implants. **Tissue Engineering and Regenerative Medicine**, Hoboken, v. 16, n. 1, p. 11–18, 2019.

KITSUGI, T. *et al.* Bone bonding behavior of titanium and its alloys when coated with titanium oxide (TiO₂) and titanium silicate (Ti₅Si₃). **Journal of Biomedical Materials Research**, Hoboken, v. 32, n. 2, p. 149–156, 1996.

KONATU, R. **Análise da rota de processamento da liga Ti-30Ta visando aplicação Biomédica**. 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2014.

LANGDON, T. G. The principles of grain refinement in equal-channel angular pressing. **Materials Science and Engineering: A**, Amsterdã, v. 462, n. 1–2, p. 3–11, 2007.

LEYENS, C.; PETERS, M. **Titanium and titanium alloys**. Hoboken: Wiley, 2003.

LI, J. *et al.* Materials evolution of bone plates for internal fixation of bone fractures: a review. **Journal of Materials Science & Technology**, Amsterdã, v. 36, p. 190–208, 2020.

LI, Y. *et al.* Shape memory behavior in Ti-Zr alloys. **Scripta Materialia**, Amsterdã, v. 64, n. 6, p. 584–587, 2011.

LIU, H. *et al.* Microstructure, mechanical properties and corrosion behaviors of biomedical Ti-Zr-Mo-xMn alloys for dental application. **Corrosion Science**, Amsterdã, v. 161, n. August, p. 108195, 2019.

LIU, R. *et al.* In vitro and in vivo studies of anti-bacterial copper-bearing titanium alloy for dental application. **Dental Materials**, Amsterdã, v. 34, n. 8, p. 1112–1126, 2018.

MACDONALD, J. **A brief history of prosthetic limbs**. Disponível em: <https://daily.jstor.org/a-brief-history-of-prosthetic-limbs/>. Acesso em: 20 maio 2021.

MAHMOODIAN, R. *et al.* Severe plastic deformation of commercial pure titanium (CP-Ti) for biomedical applications: a brief review. **JOM**, Nova York, v. 71, n. 1, p. 256–263, 22 2019.

MALEKI-GHALEH, H. *et al.* Electrochemical and cellular behavior of ultrafine-grained titanium in vitro. **Materials Science and Engineering: C**, Amsterdã, v. 39, n. 1, p. 299–304, 2014.

MEDVEDEV, A. E. *et al.* Microstructure and mechanical properties of Ti-15Zr alloy used as dental implant material. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, Amsterdã, v. 62, p. 384–398, 2016.

MORINAGA, M. Alloy design based on molecular orbital method. **Materials Transactions**, Sendai, v. 57, n. 3, p. 213–226, 2016.

MURALITHARAN, A. *et al.* A review on mechanical properties, tribological, corrosion, and weldability studies of aluminium composites processed using stir casting and ECAP methods. *In*: HIREMATH S., SHANMUGAM N., BAPU B. (eds). **Advances in Manufacturing Technology**. Singapura: Springer, 2019. p. 187–192.

NAKAGAWA, M. *et al.* Effect of fluoride concentration and pH on corrosion behavior of titanium for dental use. **Journal of Dental Research**, Thousand Oaks, v. 78, n. 9, p. 1568–1572, 1999.

NAKASHIMA, K. *et al.* Influence of channel angle on the development of ultrafine grains in equal-channel angular pressing. **Acta Materialia**, Amsterdã, v. 46, n. 5, p. 1589–1599, 1998.

NEACSU, P. *et al.* In vitro performance assessment of new beta Ti-Mo-Nb alloy compositions. **Materials Science and Engineering C**, Amsterdã, v. 47, p. 105–113, 2015.

NERLICH, A. G. *et al.* Ancient egyptian prosthesis of the big toe. **The Lancet**, London, v. 356, n. 9248, p. 2176–2179, 2000.

NIINOMI, M.; NAKAI, M. Titanium-based biomaterials for preventing stress shielding between implant devices and bone. **International Journal of Biomaterials**, London, v. 2011, p. 1–10, 2011.

NIINOMI, M.; NAKAI, M.; HIEDA, J. Development of new metallic alloys for biomedical applications. **Acta Biomaterialia**, Amsterdã, v. 8, n. 11, p. 3888–3903, 2012.

NNAMCHI, P. S. *et al.* Mechanical and electrochemical characterisation of new Ti-Mo-Nb-Zr alloys for biomedical applications. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, Amsterdã, v. 60, p. 68–77, 2016.

OKAZAKI, Y. *et al.* Corrosion resistance, mechanical properties: corrosion fatigue strength and cytocompatibility of new Ti alloys without Al and V. **Biomaterials**, Amsterdã, v. 19, n. 13, p. 1197–1215, 1998.

OLIVEIRA, N. T. C.; GUASTALDI, A. C. Electrochemical stability and corrosion resistance of Ti-Mo alloys for biomedical applications. **Acta Biomaterialia**, Amsterdã, v. 5, n. 1, p. 399–405, 2009.

OZAN, S. *et al.* Deformation mechanism and mechanical properties of a thermomechanically processed β Ti–28Nb–35.4Zr alloy. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, Amsterdã, v. 78, p. 224–234, 2018.

PANALYTICAL, M. **Malvern panalytical**. Disponível em: <https://www.malvernpanalytical.com/br/products/category/x-ray-fluorescence-spectrometers>. Acesso em: 21 mar. 2021.

PANG, E. L. *et al.* The effect of zirconium on the omega phase in Ti-24Nb-[0–8]Zr (at.%) alloys. **Acta Materialia**, Amsterdã, v. 153, p. 62–70, 2018.

PEREIRA JÚNIOR, A. **Microstructural and mechanical characterization of the Ti10Mo8Nb6Zr alloy for biomedical applications**. 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2019.

POPOVICH, A. A. *et al.* Use of additive techniques for preparing individual components of titanium alloy joint endoprostheses. **Biomedical Engineering**, Nova York, v. 50, n. 3, p. 202–205, 2016.

QU, W. *et al.* Microstructures and phase transformations of Ti-30Zr-xNb (x = 5, 7, 9, 13 at.%) shape memory alloys. **Materials Characterization**, Amsterdã, v. 122, p. 1–5, 2016.

RATNER, B. D. Biomaterials: been there, done that, and evolving into the future. **Annual Review of Biomedical Engineering**, San Mateo, v. 21, p. 171–191, 2019.

RATNER, B. D.; BRYANT, S. J. Biomaterials: where we have been and where we are going. **Annual Review of Biomedical Engineering**, San Mateo, v. 6, n. 1, p. 41–75, 2004.

RUZIC, J. *et al.* Mo segregation and distribution in Ti–Mo alloy investigated using nanoindentation. **Materials Science and Engineering A**, Amsterdã, v. 718, n. 1, p. 48–55, 2018.

SISTA, S. *et al.* The influence of surface energy of titanium-zirconium alloy on osteoblast cell functions in vitro. **Journal of Biomedical Materials Research - Part A**, Hoboken, v. 97 A, n. 1, p. 27–36, 2011.

SLOKAR, L.; ŠTRKALJ, A.; GLAVAŠ, Z. Synthesis of Ti-Zr alloy by powder metallurgy. **Engineering Review**, Zagreb, v. 39, n. 1, p. 115–123, 2019.

STOLYAROV, V. V. *et al.* Microstructure and properties of pure Ti processed by ECAP and cold extrusion. **Materials Science and Engineering A**, Amsterdã, v. 303, n. 1–2, p. 82–89, 2001.

TAKAHASHI, M.; KIKUCHI, M.; TAKADA, Y. Mechanical properties and microstructures of dental cast Ti-6Nb-4Cu, Ti-18Nb-2Cu, and Ti-24Nb-1Cu alloys. **Dental Materials**, Amsterdã, v. 35, n. 4, p. 564–570, 2016.

TOTH, L. S.; GU, C. Ultrafine-grain metals by severe plastic deformation. **Materials Characterization**, Amsterdã, v. 92, p. 1–14, 2014.

VALIEV, R. Z. *et al.* Producing bulk ultrafine-grained materials by severe plastic deformation: ten years later. **JOM**, Nova York, v. 68, n. 4, p. 1216–1226, 2016.

VALIEV, R. Z.; LANGDON, T. G. Principles of equal-channel angular pressing as a processing tool for grain refinement. **Progress in Materials Science**, Amsterdã, v. 51, n. 7, p. 881–981, 2006.

WANG, B. L.; ZHENG, Y. F.; ZHAO, L. C. Electrochemical corrosion behavior of biomedical Ti-22Nb and Ti-22Nb-6Zr alloys in saline medium. **Materials and Corrosion**, Nova York, v. 60, n. 10, p. 788–794, 2009.

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

WANG, Y. M.; MA, E. Three strategies to achieve uniform tensile deformation in a nanostructured metal. **Acta Materialia**, Amsterdã, v. 52, n. 6, p. 1699–1709, 2004.

WATKINS-CASTILLO, S.; ANDERSSON, G. **United states bone and joint initiative: the burden of musculoskeletal diseases in the united states**. 3rd ed. Rosemont: BMUS, 2020.

WILLIAMS, D. F. **The Williams dictionary of biomaterials**. Cambridge: Liverpool University Press, 1999.

WILLIAMS, D. F. On the mechanisms of biocompatibility. **Biomaterials**, Amsterdã, v. 29, n. 20, p. 2941–2953, 2008.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **World health statistics 2019**: monitoring health for the SDGs, sustainable development goals. Geneva: World Health Organization, 2020.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **World health statistics 2020**: monitoring health for the SDGs, sustainable development goals. Geneva: World Health Organization, 2021.

XU, L. J. *et al.* The microstructure and properties of Ti-Mo-Nb alloys for biomedical application. **Journal of Alloys and Compounds**, Amsterdã, v. 453, n. 1–2, p. 320–324, 2008.

YAMAKO, G. *et al.* Improving stress shielding following total hip arthroplasty by using a femoral stem made of β type Ti-33.6Nb-4Sn with a Young's modulus gradation. **Journal of Biomechanics**, Amsterdã, v. 63, p. 135–143, 2017.

YI, R. *et al.* Precipitation hardening and microstructure evolution of the Ti-7Nb-10Mo alloy during aging. **Materials Science and Engineering: C**, Amsterdã, v. 63, p. 577–586, 2016.

YU, M. *et al.* Enhanced osteointegration of hierarchical structured 3d-printed titanium implants. **ACS Applied Bio Materials**, Washington, v. 1, n. 1, p. 90–99, 2018.

YU, S. Y.; SCULLY, J. R. Corrosion and passivity of ti-13% nb-13% zr in comparison to other biomedical implant alloys. **Corrosion**, Richardson, v. 53, n. 12, p. 965–976, 1997.

ŻEBROWSKI, R. *et al.* Effect of shot peening on the mechanical properties and cytotoxicity behaviour of titanium implants produced by 3d printing technology. **Journal of Healthcare Engineering**, Nova York, v. 2019, p. 1–11, 2019.

ZHAN, H. *et al.* On the deformation mechanisms and strain rate sensitivity of a metastable β Ti-Nb alloy. **Scripta Materialia**, Amsterdã, v. 107, p. 34–37, 2015.

ZHANG, C. *et al.* First-principles calculations of elastic moduli of Ti-Mo-Nb alloys using a cluster-plus-glue-atom model for stable solid solutions. **Journal of Materials Science**, Nova York, v. 48, n. 8, p. 3138–3146, 2013.

ZHANG, J. *et al.* Fabrication and characterization of a novel β metastable Ti-Mo-Zr alloy with large ductility and improved yield strength. **Materials Characterization**, Amsterdã, v. 139, p. 421–427, 2018.

ZHANG, L. *et al.* Effect of Nb addition on microstructure, mechanical properties and castability of β -type Ti-Mo alloys. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, Amsterdã, v. 25, n. 7, p. 2214–2220, 2015.

ZHANG, L.; CHEN, L. A Review on biomedical titanium alloys: recent progress and prospect. **Advanced Engineering Materials**, Hoboken, v. 21, n. 4, p. 1801215, 2019.

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

ZHANG, W. D. *et al.* Elastic modulus of phases in Ti-Mo alloys. **Materials Characterization**, Amsterdã, v. 106, p. 302–307, 2015.

ZHANG, X.; WILLIAMS, D. **Definitions of biomaterials for the twenty-first century**. Amsterdã: Elsevier, 2019.

ZHAO, X. *et al.* The processing of pure titanium through multiple passes of ECAP at room temperature. **Materials Science and Engineering: A**, Amsterdã, v. 527, n. 23, p. 6335–6339, 2010.

ZHAO, X. *et al.* Beta type Ti–Mo alloys with changeable Young's modulus for spinal fixation applications. **Acta Biomaterialia**, Amsterdã, v. 8, n. 5, p. 1990–1997, 2012.

ZHAO, X.; NIINOMI, M.; NAKAI, M. Relationship between various deformation-induced products and mechanical properties in metastable Ti–30Zr–Mo alloys for biomedical applications. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, Amsterdã, v. 4, n. 8, p. 2009–2016, 2011.

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

ZHOU, Y. *et al.* Influence of Zr content on phase transformation, microstructure and mechanical properties of Ti₇₅–xNb₂₅Zr_x (x=0–6) alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, Amsterdã, v. 486, n. 1–2, p. 628–632, 2009.

ZHOU, Y. L.; NIINOMI, M.; AKAHORI, T. Decomposition of martensite α'' during aging treatments and resulting mechanical properties of Ti–Ta alloys. **Materials Science and Engineering: A**, Amsterdã, v. 384, n. 1–2, p. 92–101, 2004.

ZHU, Y. T. *et al.* Nanostructures in Ti processed by severe plastic deformation. **Journal of Materials Research**, Cambridge, v. 18, n. 8, p. 1908–1917, 2003.

ZHU, Y. T.; LOWE, T. C. Observations and issues on mechanisms of grain refinement during ECAP process. **Materials Science and Engineering: A**, Amsterdã, v. 291, n. 1–2, p. 46–53, out. 2000.

ZYKOVA, A. *et al.* Formation of solution-derived hydroxyapatite coatings on titanium alloy in the presence of magnetron-sputtered alumina bond coats. **The Open Biomedical Engineering Journal**, Potomac, v. 9, n. 1, p. 75–82, 2015.

BIBLIOGRAFIA CONSULTADA

BABOIAN, R.; SCULLY, J. R.; DEAN, S. W. J. **Corrosion tests and standards**. Baltimore: ASTM International, 2005.

BLUNDELL, S. J.; BLUNDELL, K. M. **Concepts in thermal physics**. Chippenham: Oxford University Press, 2009.

CALLISTER JÚNIOR, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Materials science and engineering**. 9th. ed. Hoboken: Wiley, 2014

CHEN, Q.; THOUAS, G. **Biomaterials: a basic introduction**. Boca Raton: CRC Press, 2014.

CONSIDINE, G. D.; KULIK, P. H. (ed.). **Van Nostrand's scientific encyclopedia**. Hoboken: John Wiley & Sons, 2008.

DINNEBIER, R. E.; LEINEWEBER, A.; EVANS, J. S. O. **Rietveld refinement**. Berlin: De Gruyter, 2018.

DONACHIE, M. J. **Titanium: a technical guide**. 2nd. ed. Novelty: ASM International, 2000.

FROES, F. H. (ed.). **Titanium: physical metallurgy processing and applications**. Novelty: ASM International, 2015.

GLICKSMAN, M. E. **Principles of solidification**. New York: Springer New York, 2011.

HASIRCI, V.; HASIRCI, N. **Fundamentals of biomaterials**. New York: Springer New York, 2018.

JAEGER, G. The Ehrenfest classification of phase transitions: introduction and evolution. **Archive for History of Exact Sciences**, Nova York, v. 53, n. 1, p. 51–81, 1998.

LEYENS, C.; PETERS, M. (ed.). **Titanium and titanium alloys**. Hoboken: Wiley, 2003.

VALIEV, R. Z.; ZHILYAEV, A. P.; LANGDON, T. G. **Bulk nanostructured materials**. Hoboken: John Wiley & Sons, 2014.

WALKER, P.; TARN, W. H. **Handbook of metal etchants**. Boca Raton: CRC Press, 1990.

WILLIAMS, D. F. **The Williams dictionary of biomaterials**. Cambridge: Liverpool University Press, 1999.