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

Daniela Cascadan

EFEITO DO OXIGÊNIO INTERSTICIAL NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E BIOCOMPATIBILIDADE DA LIGA Ti-5Ni

Bauru (SP)
2012

Daniela Cascadan

EFEITO DO OXIGÊNIO INTERSTICIAL NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E BIOCOMPATIBILIDADE DA LIGA Ti-5Ni

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

Bauru (SP)
2012

Cascadan, Daniela.
Efeito do oxigênio intersticial nas propriedades mecânicas e biocompatibilidade da liga Ti-5Ni /Daniela Cascadan, 2012
83 f.: il. CDROM.

Orientador: Carlos Roberto Grandini

Dissertação (Mestrado)- Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2012

1. Ligas Ti-Ni. 2. Biomateriais. 3. Propriedades Mecânicas. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

unesp UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
CAMPUS DE BAURU
FACULDADE DE CIENCIAS DE BAURU

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE DANIELA CASCADAN, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIENCIAS DE BAURU.

Aos 10 dias do mês de fevereiro do ano de 2012, às 10:00 horas, no(a) Sala 4 da Pós-Graduação, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. CARLOS ROBERTO GRANDINI do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, Profa. Dra. MARIA CRISTINA R ALVES REZENDE do(a) Departamento de Materiais Odontológicos e Prótese / Faculdade de Odontologia de Araçatuba, Prof. Dr. KATIA REGINA CARDOSO do(a) Instituto de Ciencia e Tecnologia / Universidade Federal de São Paulo - Unifesp, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a argüição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de DANIELA CASCADAN, intitulada "Efeito do Oxigênio Intersticial nas Propriedades Anelásticas e Biocompatibilidade da Liga Ti-5Ni". Após a exposição, a discente foi argüida oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: Aprovada. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. CARLOS ROBERTO GRANDINI

Profa. Dra. MARIA CRISTINA R ALVES REZENDE

Prof. Dr. KATIA REGINA CARDOSO

O novo título sugerido é:
Efeito do Oxigênio Intersticial nas Propriedades Mecânicas e Biocompatibilidade da Liga Ti-5Ni

Dedico este trabalho aos meus familiares, **Antonio, Rosa e Renata Cascadan**

Agradecimentos

Agradeço principalmente ao Criador, pois graças às suas provisões, temos vida e continuamos a existir.

Aos meus familiares por fornecer num lar maravilhoso em que viver.

Também ao meu orientador, Beto Grandini, com quem considero um privilégio enorme trabalhar e por ter acreditado em mim desde a graduação, o que permitiu dar continuidade em meus estudos na pós.

Aos meus colegas de laboratório, Samira, Regiane, Diego, Raul, Luciano, Marcos, Fábio, Pedro que sempre foram muito bons e apoiadores e principalmente à Renata e José Roberto por dedicarem parte de seu tempo auxiliando-me.

Aos meus professores que, ao longo de minha vida escolar até a graduação e a pós, foram maravilhosos e contribuíram grandemente para minha formação.

Agradeço a UNESP, por sua excelência e seus funcionários competentes, incluindo as secretárias e coordenadores do POSMAT e especificamente ao técnico Willians, por sua competência e prontidão.

À USP/Bauru, UFSCar e UNICAMP por fornecer equipamentos e instalações necessários para a execução do projeto.

Agradeço a CAPES que me forneceu a bolsa permitindo dedicar-me integralmente às minhas atividades acadêmicas.

Obrigada!

–Quem vigiar o vento, não semeará; e quem olhar para as nuvens, não ceifará.”

(Eclesiastes 11:4)

CASCADAN, D. **Efeito do Oxigênio Intersticial nas Propriedades Mecânicas e Biocompatibilidade da Liga Ti-5Ni.** 2012. 82f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais). UNESP. Faculdade de Ciências. Bauru. 2012.

Resumo

Dentre os materiais avançados que a Ciência e Engenharia de Materiais vêm desenvolvendo estão os biomateriais. Há muito, estes são utilizados para reparar partes do corpo danificadas ou deterioradas, mas em função da enorme complexidade dos tecidos vivos e do organismo como um todo, é comum ocorrerem falhas a curto ou longo prazo. No entanto, a demanda por esses materiais tende a aumentar, justificando a importância de mais pesquisas nesta área. Existem muitos dispositivos médicos e odontológicos confeccionados com a liga Ti-Ni em função de suas propriedades de memória de forma, superelasticidade e biocompatibilidade. No entanto, o elemento níquel é muito tóxico em níveis elevados. A liga Ti-5Ni é o objeto deste estudo e foi preparada a partir da fusão dos metais precursores, tratada térmica e mecanicamente, além de ser dopada com oxigênio. Em cada condição, foi caracterizada em termos de sua composição química, densidade, difração de raios X e microscopia óptica. Também foram analisadas propriedades como microdureza, módulo de elasticidade e biocompatibilidade. As micrografias mostraram que a microestrutura das amostras são dependentes dos tratamentos térmicos e que propriedades tais como microdureza e módulo de elasticidade sofrem variações de acordo com a microestrutura e quantidade de oxigênio. O refinamento pelo método de Rietveld permitiu averiguar as variações nos parâmetros de rede com a inserção de níquel e oxigênio ao titânio. Foram obtidos resultados satisfatórios nos testes de biocompatibilidade, concluindo que a liga apresenta bom potencial como biomaterial.

Palavras-chave: Ligas Ti-Ni, biomateriais, biocompatibilidade, propriedades mecânicas, microestrutura, tratamentos térmicos, oxigênio intersticial.

CASCADAN, D. **Effect of Interstitial Oxygen in Mechanical Properties and Biocompatibility of the Alloy Ti-5Ni.** 2012. 82f. Dissertation (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais). UNESP. Faculdade de Ciências. Bauru. 2012.

Abstract

Among the advanced materials that are developing by science and materials engineering are the biomaterials. There are a lot, these are used to repair damaged or deteriorated parts of the body, but in the function of the enormous complexity of living tissue and organism as a whole, are common failures in the short or long term. However, the demand for these materials tends to increase, justifying the importance of further research in this area. There are many medical and dental devices made with Ti-Ni alloy due to its properties of shape memory, superelasticity and biocompatibility. However, the nickel element is very toxic at high levels. Ti-5Ni alloy is the object of this study and was prepared from arc-melting and heat and mechanically treated, besides being doped with oxygen. In each condition, it was characterized in terms of its chemical composition, density, x-ray diffraction and optical microscopy. Were also examined properties such as microhardness, elasticity modulus and biocompatibility. The micrographies showed that the microstructure of samples is dependent on the heat treatment and properties such as microhardness and elasticity modulus suffer variations according to the microstructure and oxygen amount. Refinement by Rietveld method allowed investigating changes in lattice parameters with the addition of nickel and oxygen to titanium. Satisfactory results were obtained in biocompatibility tests, concluding that the alloy presents good potential as a biomaterial.

Keywords: Ti-Ni alloys, biomaterials, biocompatibility, mechanical properties, microstructure, heat treatment, interstitial oxygen.

Lista de Figuras

Figura 1 - *Stends* feitos de Nitinol para uso em vasos sanguíneos lesados..... 18

Figura 2 - Representação dos sítios intersticiais da estrutura hexagonal compacta. a) octaedral; b) tetraedral..... 20

Figura 3 - Diagrama de fases do sistema Ti-Ni..... 23

Figura 4 - Micrografia de estrutura lamelar..... 24

Figura 5 - Microestrutura lamelar de Ti-6AL-4V (basket-weave)..... 25

Figura 6 - Princípio da Lei de Bragg para difração de raios X..... 29

Figura 7 - Um esquema do difratômetro de raios X..... 30

Figura 8 - Comportamento tensão-deformação de um material idealizado..... 32

Figura 9 - Diagramas esquemáticos de um modelo de duas dimensões após deformação elástica e plástica..... 33

Figura 10 - Materiais de partida: titânio na forma de barras e níquel na forma de fio..... 37

Figura 11 - Equipamento utilizado para cortar metais e ligas com uma serra diamantada..... 37

Figura 12 - Forno a arco voltaico para a fusão dos metais. Forno a arco voltaico para a fusão dos metais..... 39

Figura 13 - Sistema para tratamentos térmicos e dopagens de amostras..... 40

Figura 14 - Esquema do sistema de tratamentos térmicos e dopagens..... 41

Figura 15 - Esquema do tratamento térmico de recozimento realizado nas amostras da liga Ti-5%pNi..... 42

Figura 16 - Esquema do tratamento térmico da amostra #3 da liga Ti-5%pNi..... 43

Figura 17 - Esquema do tratamento térmico para dopagem das amostras #4 e #5 da liga Ti-5%pNi..... 43

Figura 18 - Nomenclatura das amostras após fusão e tratamentos termomecânicos..... 44

Figura 19 - Amostra embutida em resina para microscopia óptica e ensaios de dureza.... 45

Figura 20 - Representação das partes do sistema que compõem o pêndulo de torção..... 47

Figura 21 - Lingotes obtidos após processo de fusão para a liga Ti-5%pNi..... 49

Figura 22 - Amostra da liga Ti-5%pNi, após forjamento rotativo e corte..... 51

Figura 23 - Análise da atmosfera no tubo onde foi realizado o tratamento térmico de recozimento..... 52

Figura 24 - Variação da pressão parcial de oxigênio no tubo de quartzo, durante a dopagem da amostra #4 53
Figura 25 - Variação da pressão parcial de oxigênio no tubo de quartzo, durante a dopagem da amostra #5 53
Figura 26 - Micrografias para a amostra Ti5Ni#0A 56
Figura 27 - Micrografias para a amostra Ti5Ni#0B 57
Figura 28 - Micrografias para a amostra Ti5Ni#2 57
Figura 29 - Micrografias para a amostra Ti5Ni#3 58
Figura 30- Micrografias para a amostra Ti5Ni#4 58
Figura 31 - Micrografias para a amostra Ti5Ni#5 59
Figura 32 - Difratogramas das amostras após a fusão, comparados com o Ti cp 59
Figura 33 - Difratograma de estrutura α do titânio retirado da literatura 60
Figura 34 - Difratogramas das amostras em todas as condições estudadas neste trabalho 60
Figura 35 - Relação entre a densidade e a quantidade de oxigênio presente nas amostras 61
Figura 36 - Difratogramas observado e obtido após refinamento pelo método de Rietveld para uma amostra de Ti-cp 62
Figura 37 - Difratogramas observado e obtido após refinamento pelo método de Rietveld para uma amostra de Ti5%Ni#0A 63
Figura 38 - Difratogramas observado e obtido após refinamento pelo método de Rietveld para uma amostra de Ti5%Ni#0B 63
Figura 39 - Difratogramas observado e obtido após refinamento pelo método de Rietveld para uma amostra de Ti5%Ni#1 64
Figura 40 - Difratogramas observado e obtido após refinamento pelo método de Rietveld para uma amostra de Ti5%Ni#2 64
Figura 41 - Difratogramas observado e obtido após refinamento pelo método de Rietveld para uma amostra de Ti5%Ni#3 65
Figura 42 - Difratogramas observado e obtido após refinamento pelo método de Rietveld para uma amostra de Ti5%Ni#4 65
Figura 43 - Difratogramas observado e obtido após refinamento pelo método de Rietveld para uma amostra de Ti5%Ni#5 66
Figura 44 - Relação entre o parâmetro de rede *a* e a quantidade de oxigênio 67

Figura 45 - Relação entre o parâmetro de rede *c* e a quantidade de oxigênio..... 67

Figura 46 - Relação entre a microdureza e a quantidade de oxigênio..... 68

Figura 47 - Módulo de Young relativo para as amostras, em todas as condições estudadas..... 70

Figura 48 - Módulo de Young relativo à 37oC em função da porcentagem de oxigênio para as condições estudadas..... 71

Figura 49 - Teste citotóxico quantitativo por meio de valores de absorbância..... 72

Figura 50 - Relação entre os valores de absorbância de acordo com a quantidade de oxigênio..... 72

Figura 51 - Morfologia das células aderidas sobre o controle negativo..... 73

Figura 52 - Morfologia das células aderidas sobre a superfície da amostra Ti5Ni#1..... 73

Figura 53 - Morfologia das células aderidas sobre a superfície da amostra Ti5Ni#2..... 74

Figura 54 - Morfologia das células aderidas sobre a superfície da amostra Ti5Ni#3..... 74

Figura 55 - Morfologia das células aderidas sobre a superfície da amostra Ti5Ni#4..... 75

Figura 56 - Morfologia das células aderidas sobre a superfície da amostra Ti5Ni#5..... 75

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Características físico-químicas elementos titânio e níquel..... 22

Tabela 2 - Massas dos metais de partida para a preparação das amostras da liga Ti-5%Ni..... 49

Tabela 3 - Valores de densidade para os lingotes da liga Ti-5%pNi preparados..... 50

Tabela 4 - Resultados da análise química dos lingotes da liga Ti-5%pNi..... 50

Tabela 5 - Resultados das análises de oxigênio e nitrogênio presentes nas amostras das ligas Ti-5%pNi em todas as condições utilizadas neste trabalho..... 54

Tabela 6 - Valores de densidade para as amostras da liga Ti-5%pNi..... 61

Tabela 7 - Parâmetros de rede obtidos pelo Método de Ritveld para as amostras estudadas neste trabalho..... 66

Tabela 8 - Resultados dos ensaios de microdureza..... 68

Sumário

1 – INTRODUÇÃO.....14

1.1 - A Importância do Desenvolvimento de Novos Biomateriais..... 14
1.2 - Fatores Promissores da Liga TiNi Como Biomaterial..... 15

2 - O ELEMENTO TITÂNIO E SUAS LIGAS..... 19

2.1 - História do Titânio..... 19
2.2 - Aplicações..... 19
2.3 - Propriedades Básicas..... 20
2.3.1 Estrutura Cristalina..... 20
2.3.2 Posições Intersticiais..... 20
2.3.3 Transformação Alotrópica..... 21
2.4 - Ligas do Sistema TiNi..... 21
2.5 - Transformações de Fase..... 23

3 – ASPECTOS TEÓRICOS..... 26

3.1 - Tratamentos Mecânicos..... 26
3.2 - Tratamentos Térmicos..... 26
3.3 - Reação Metal-Gás..... 27
3.4 - Densidade..... 27
3.5 - Difração de Raios-X..... 28
3.6 - Método de Rietveld..... 30
3.7 - Microscopia Óptica..... 31
3.8 - Microdureza..... 31
3.9 - Módulo de Elasticidade..... 32
3.10 - Biocompatibilidade..... 34
3.10.1 - Interação Tecido-Implante..... 34
3.10.2 - Testes de Biocompatibilidade..... 34
3.10.3 - Testes in vitro..... 35

4 – PARTE EXPERIMENTAL..... 37

4.1 - Preparação das Amostras..... 37
4.2 - Análise Química..... 38
4.3 - Análise de Gases..... 39
4.4 - Forjamento Rotativo..... 39
4.5 - Densidade..... 40
4.6 - Tratamento Térmico e Dopagens..... 40
4.7 - Microscopia Óptica..... 44
4.8 - Difração de Raios-x..... 45

4.9 - Método de Rietveld..... **45**
4.10 - Microdureza..... **45**
4.11 - Módulo de Elasticidade..... **46**
4.12 - Biocompatibilidade..... **47**

5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES..... **49**

5.1 - Análise Química..... **50**
5.2 - Forjamento Rotativo..... **51**
5.3 - Tratamentos Térmicos e Dopagens..... **53**
5.4 - Análises de Gases..... **54**
5.5 - Microscopia Óptica..... **55**
5.6 - Difração de Raios-X..... **56**
5.7 - Densidade..... **61**
5.8 - Método de Rietveld..... **62**
5.9 - Microdureza..... **68**
5.10 - Módulo de Elasticidade Dinâmico..... **70**
5.11 - Testes de Biocompatibilidade in vitro..... **71**

6 – CONCLUSÕES..... **76**

7 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS..... **78**

8 – REFERÊNCIAS..... **79**

1 - Introdução

1.1 – A Importância do Desenvolvimento de Novos Biomateriais

Há muito tempo, biomateriais têm sido utilizados para reparar danos à saúde advindos de doenças ou acidentes, assim como dispositivos para tratamentos médicos e estéticos e métodos anticoncepcionais.

Biomaterial é ~~u~~m material que se destina a interagir com os sistemas biológicos para avaliar, tratar, aumentar ou substituir qualquer tecido, órgão ou a função do corpo" [1] e, segundo uma definição de 1987 [2], biocompatibilidade é ~~a~~ capacidade de um material induzir uma resposta apropriada do hospedeiro em uma aplicação específica". No entanto, de acordo com Willians [3] as características de bicompatibilidade de um material numa situação podem ser muito diferentes em outra. A consequência disso é que não há justificativa para usar o termo biocompatível assim como se usa um adjetivo para descrever um material. Assim, a biocompatibilidade de um material depende dos seguintes fatores:

1. Os eventos iniciais que ocorrem na interface, principalmente incluindo a adsorção de constituintes de fluídos do tecido na superfície do material;
2. Mudanças no material como resultado de sua presença nos tecidos, usualmente descritos em termos de corrosão e lixiviação;
3. Os efeitos do material no tecido, a resposta local do hospedeiro;
4. As sequelas da reação interfacial que são vistas sistemicamente ou em algum local remoto.

Há muita necessidade de pesquisas nesta área. A importância do desenvolvimento de novos materiais consiste no fato de que a expectativa de vida da população mundial tem aumentando, o que resulta na crescente demanda por biomateriais. Isso tem sido comprovado pelos dados estatísticos que demonstram o aumento da população mundial e de idosos, despesas com saúde per capita, número do uso de biomateriais e suas patentes e aumento do valor de mercado e de indústria [4,5].

Em virtude de tal crescimento, tem-se verificado a necessidade de aperfeiçoamento dos biomateriais, pois há riscos de falhas principalmente nos implantes de longo tempo, a fim de diminuir riscos à saúde evitando despesas e sofrimento de pacientes. O alvo é buscar por novos materiais que apresentem propriedades que melhor satisfaçam os requisitos relacionados aos biomateriais e que sejam econômica e tecnologicamente viáveis. –No próximo século é provável que o entendimento e a criação de novos biomateriais se tornarão uma das mais importantes áreas onde a ciência interdisciplinar, incluindo a Física, a Química, Engenharias e Biologia, afetarão a medicina moderna" [6].

Os implantes são fabricados a partir de uma grande variedade de materiais, incluindo metais, polímeros, cerâmica e os seus compostos. Entre estes materiais, metais são um grupo importante utilizados em implantes ortopédicos, dentários, dispositivos de fixação, instrumentos cirúrgicos, dentre outros. A maioria dos metais utilizados para manufatura de implantes são Fe, Cr, Co, Ni, Ti, Ta e Mo [7,8].

Muitos trabalhos já discorreram a respeito das falhas de alguns materiais metálicos que são utilizados tradicionalmente [5]. Por exemplo, a liberação de elementos químicos considerados tóxicos como alumínio e vanádio, no caso da liga Ti-6Al-4V e devido à sua fraca resistência ao desgaste, sua aplicação fica limitada aos locais onde este fator não é vital. No caso do aço inoxidável, podem ocorrer diversos tipos de corrosão que provocam falhas e diminuem a resistência mecânica, além de seu módulo de elasticidade ser muito alto, 200 GPa, comparado com o valor do osso cortical, cerca de 20 GPa. As ligas de cobalto-cromo são mais resistentes à corrosão, mas seu módulo elástico é ainda maior (220-230 GPa). Em ambas as ligas são liberados os íons mais tóxicos, níquel, cromo e cobalto devido à corrosão no organismo. Por isso, é importante a pesquisa e desenvolvimento de novas ligas a base de titânio, cujos componentes melhoram as propriedades mecânicas do titânio puro e não causam citotoxicidade.

1.2– Fatores Promissores da Liga TiNi Como Biomaterial

O titânio puro é um elemento biocompatível, mas suas propriedades como módulo de elasticidade, resistência mecânica e ao desgaste não são satisfatórias para as diversas aplicações específicas como odontológicas, ortopédicas e dispositivos de fixação [9]. Estudos anteriores foram sido realizados com ligas de titânio que contém elementos tais como Nióbio

[10], Molibdênio [11], Zircônio [12] e Tântalo [13] e dopagem com oxigênio intersticial e os resultados têm se mostrados promissores. A adição de tais elementos permite estabilizar a fase beta (cúbica de corpo centrado) do titânio à temperatura ambiente contribuindo para a diminuição do módulo de elasticidade ao passo que aumenta a resistência mecânica. O oxigênio intersticial também aumenta a dureza e modifica as propriedades anelásticas, no caso das ligas com predominância da fase alfa, acarreta a diminuição do módulo de elasticidade. Além do mais, constatou-se que o oxigênio provoca um aumento da resistência à corrosão, que é um fator muito importante em implantes metálicos já que fluídos corpóreos provocam corrosão liberando espécies químicas no organismo.

Todavia, Nasab e colaboradores [5] concluíram em seu trabalho que a liga TiNi podem ser considerado como biomaterial com alto potencial para ser utilizado em aplicações ortopédicas tais como implantes de joelho e quadril. Este material satisfaz em maior grau os requisitos e adicionalmente apresenta características superiores que permitem o longo tempo de uso do material no corpo incluindo efeito memória de forma e superelasicidade. O mesmo autor discorre sobre a biocompatibilidade e boas propriedades de corrosão citando estudos que mostram que a liga TiNi apresenta tais requisitos similares (baixo módulo de Young, resistência à fadiga, ductibilidade) e até mesmo superiores aos do aço inoxidável, ligas Co-Cr, Ti-Al-V e Ti cp.

Bogdanski e colaboradores [14] usaram várias amostras de ligas de Ti-Ni com concentrações variando do titânio puro ao níquel puro, a concentração destes em intervalos de 10% num estudo de bicompatibilidade *in vitro* usando células de osteoblastos e fibrobastros e concluíram que não houve citotoxidade no caso das amostras com concentração de até 50% de Ni.

Duerig [15] discorre em seu artigo sobre dez fatores para o sucesso do Nitinol (TiNi) em aplicações médicas. Dentre estes, em relação à resistência à corrosão em soluções fisiológicas simuladas, o Nitinol é mais resistente que o aço inoxidável 316L, mas menor que a liga Ti-6AL-4V. Também em dissoluções de saliva, aparelhos de TiNi liberaram uma média de 13,05 $\mu g\ dia^{-1}$ de Ni que é significativamente inferior à ingestão diária média de 200-300 $\mu g\ dia^{-1}$. Além disso, pacientes com aparelhos ortodônticos de TiNi tiveram as concentrações de Ni em seu sangue monitoradas durante cinco meses e os resultados mostraram que não houve aumento significativo durante o período. Citou também um estudo *in vivo* onde *stends*

foram implantados em coelhos e análises sobre reações inflamatórias durante 3 a 12 meses demonstraram boa resposta biológica. Embora o elemento níquel seja necessário à vida, sendo capaz de estimular o sistema imunológico, pode ser extremamente tóxico em altas concentrações, no entanto testes mostraram que a quantidade de Ni desprendido é inferior à ingestão diária deste elemento devido à formação de uma camada de passivação de $Ti0_2$ [5]. Tratamentos superficiais, tanto de forma mecânica como eletroquímica, podem melhorar as propriedades mecânicas, químicas e biológicas dos materiais. [16-20]. Zheng e colaboradores [21] avaliaram ao aumento da biocompatibilidade in vitro em função da formação de microporos na superfície com ataque ácido ou alcalino [22].

Nos testes *in vivo* realizados em diferentes animais, em alguns casos houve reações positivas e em outras, negativas. No caso dos testes *in vitro*, ou seja, realizados em culturas de células, numerosos estudos têm sido realizados nos últimos vinte anos e os resultados mostram que a resposta celular é afetada tanto pelo tratamento da superfície quanto pelo interior (volume) do material [9].

Graças à sua biocompatibilidade, ligas TiNi são usadas para fabricar instrumentos cirúrgicos, limas de tratamento endodôntico, fios ortodônticos e malhas ou armações (stends) que são dispostas internamente em veias que apresentam coágulos, desenvolvidos nas últimas três décadas. Nestes casos, a liga apresenta concentração aproximadamente equiatômica apresentando os efeitos memória de forma e superelasticidade por meio de transformações martensíticas que possibilitam as aplicações citadas acima. Em tais aplicações de curto período, incluindo implantes temporários, não existem problemas, pois aparentemente não provocam efeitos adversos, mas em aplicações de longo tempo há necessidade de maiores pesquisas com respeito à lixiviação do níquel tóxico que pode ocorrer devido ao seu alto conteúdo (corrosão por erosão, em fretas, formação de pares galvânicos, etc.) [9]. A Figura 1 mostra uma fotografia de um *stend* confeccionado com Nitinol.

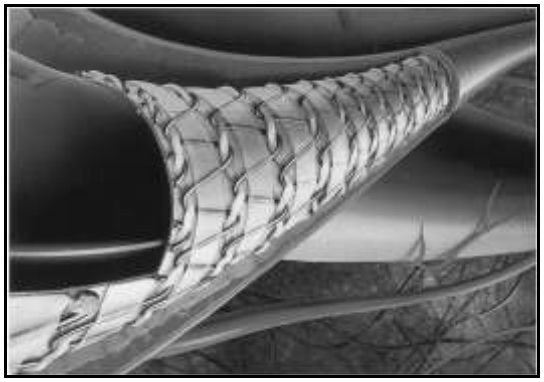

Figura 1 – *Stends* feitos de Nitinol para uso em vasos sanguíneos lesados [15].

Os objetivos deste trabalho são a preparação da liga Ti-5%pNi, a partir da fusão à arco dos metais precursores e sua caracterização em termos estrutural, microestrutural, de propriedades mecânicas e biocompatibilidade, em diferentes condições de processamento e dopagens com oxigênio intersticial.

2 - O Titânio e suas Ligas

2.1 – História do Titânio

O titânio está presente na crosta terrestre a um nível de cerca de 0,6%, sendo o quarto metal mais abundante. As mais importantes fontes são ilmenita ($FeTiO_3$) e rutilo (TiO_2). A produção de titânio puro é dificultada pela forte tendência deste metal em reagir com oxigênio, até que um processo comercialmente atrativo foi desenvolvido por Kroll em 1937-40. Este processo envolve a redução do tetracloreto de titânio ($TiCl_4$) com magnésio em atmosfera de gás inerte, obtendo-se titânio esponjoso.

Com o aumento da produção em diversos países, começa em 1950 nos EUA o progresso no desenvolvimento de suas ligas para aumento de sua resistência mecânica como Ti-5Al-2,5Sn e Ti-7Al-4Mo. Hoje, a liga Ti-6Al-4V é considerada a mais amplamente liga usada [23].

2.2 – Aplicações

Em função de sua grande resistência mecânica, baixa densidade e alta flexibilidade, titânio e suas ligas são usados na indústria aeroespacial. Ademais, sua resistência à corrosão possibilita seu uso também na indústria química.

A mais estabelecida aplicação do titânio é na área biomédica. Principalmente Ti cp e a liga Ti-6Al-4V vem sendo usados como materiais para implante. Em razão da citotoxidade do alumínio e vanádio, esforços estão sendo feitos para o desenvolvimento de outras ligas com elementos não tóxicos cujas vantagens são maior resistência à fadiga, menor módulo de elasticidade e melhor biocompatibilidade [23]. Sua grande reatividade química é explicada por sua estrutura eletrônica. O titânio apresenta apenas quatro elétrons (3d + 4s) instáveis, os demais completam as camadas. Portanto, tais elétrons estão ligados fracamente, o que torna o elemento muito reativo [24].

2.3 – Propriedades Básicas

Embora o titânio apresente excelentes propriedades, seu uso é restrito em função de seu alto preço. O vácuo requerido durante seu processamento torna seu custo energético alto, bem como o alto preço da atmosfera inerte e do tetracloreto de titânio. Por outro lado, a alta reatividade com o oxigênio leva à formação de uma camada aderente e estável de óxido resultando em superior resistência à corrosão [23].

2.3.1 – Estrutura Cristalina

O titânio α apresenta estrutura cristalina hexagonal compacta (HC) cujos parâmetros de rede são: a = 0,295 nm e c = 0,468 nm, resultando na razão c/a = de 1,587. No caso de estrutura HC ideal esta razão é 1,633. A inserção de átomos dissolvidos intersticialmente como O, C ou N, ou a incorporação de átomos substitucionais com raios menores em relação ao titânio, como Al ou Ni, aumenta a razão c/a ligeiramente [25].

2.3.2 – Posições Intersticiais

Assim como as redes cristalinas CFC (cúbica de face centrada) e CCC (cúbica de corpo centrado), a estrutura HC apresenta dois tipos de sítios (posições) intersticiais, octaedrais e tetraedrais [26], conforme mostrado na Figura 2.

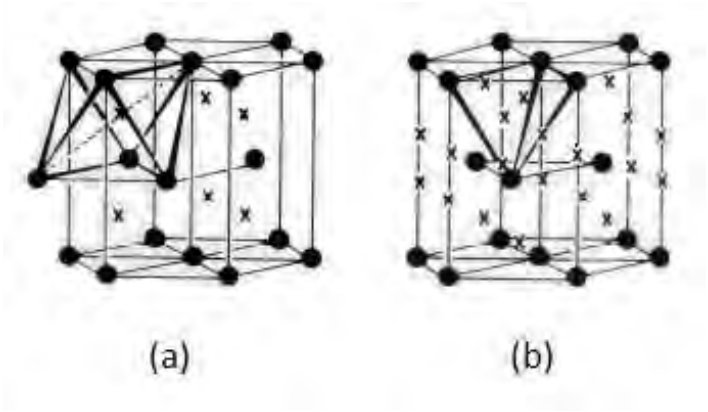

Figura 2 – Representação dos sítios intersticiais da estrutura hexagonal compacta. a) octaedral; b) tetraedral [26].

Pode-se calcular o raio atômico de um átomo a ser alojado num lugar intersticial sem que este distorça a rede localmente. Sendo *r* o raio do átomo intersticial e *R* o raio o átomo de metal tem-se, no caso do titânio, 0,060858 nm para um sitio octaedral e 0,033075 nm para um sitio tetraedral, embora tais valores referem-se a uma célula unitária hexagonal ideal, fornece uma idéia a respeito das dimensões dos sítios intersticiais. Assim, sendo o raio iônico do oxigênio igual a 0,132 nm, sua inserção causará uma sensível distorção na rede cristalina.

2.3.3 – Transformação Alotrópica

O titânio puro apresenta uma transformação de fase a 882ºC, mudando de HC (fase α) a baixas temperaturas para CCC (fase β) a altas temperaturas . Esta temperatura muda de acordo com a presença de elementos intersticiais e substitucionais. Por exemplo, o oxigênio intersticial é um estabilizador da fase alfa, ou seja, aumenta a temperatura desta transição de fases. O substitucional níquel é um estabilizador da fase β, pois diminui a temperatura em que esta ocorre. Concentrações suficientes de elementos β estabilizadores tornam possível estabilizar a fase beta na temperatura ambiente. Por isso, as ligas são classificadas em α, α+β (duas fases presentes) e β [23].

No caso do elemento substitucional Ni, é necessário pelo menos 8% de sua concentração para reter a fase β à temperatura ambiente, então a liga Ti-5Ni é classificada em alfa [23]. Esta classe de ligas possui comportamentos superiores com relação à corrosão e oxidação, comparado com as da classe β, características desejáveis para um biomaterial. Como apresenta apenas uma fase, sua soldabilidade é boa. Em comparação com outras ligas seu módulo elástico é maior, dependendo da composição, restringindo sua aplicação onde este fator é muito importante, como em implantes ortopédicos [25].

2.4 – Ligas do Sistema TiNi

Ambos os elementos, titânio e níquel, são metais de transição. O titânio é utilizado na indústria química devido a sua alta resistência à corrosão e nas indústrias naval e aeroespacial devido à grande resistência mecânica e baixa densidade como ligas leves. O níquel também é resistente à corrosão e apresenta certo caráter ferromagnético. Uma aplicação comum é nas baterias recarregáveis. A Tabela 1 mostra as características físico-químicas dos elementos titânio e níquel.

Tabela 1 - Características físico-químicas elementos titânio e níquel [27-29].

	Titânio	Níquel
Número Atômico	22	28
Massa Atômica (uma)	47,90	58,71
Densidade a 20°C (g/cm^3)	4,51	8,91
Estrutura cristalina a 20°C	HC	CFC
Ponto de fusão (°C)	1670	1455
Raio atômico (nm)	0,147	0,125
Valência	+2,+3,+4	+2
Eletronegatividade (eV)	1,5	1,8

Para avaliar a solubilidade dos elementos numa solução sólida substitucional utiliza-se as regras de Hume-Rothery [30]. Para que haja uma mistura completa, é preciso satisfazer os seguintes requisitos:

- ⇨ Menos de cerca de 20% de diferença nos raios atômicos;
- ⇨ A mesma estrutura cristalina;
- ⇨ Eletronegatividades semelhantes (a capacidade de o átomo atrair um elétron);
- ⇨ A mesma valência.

Considerando os dados dos elementos níquel e titânio mostrados na Tabela 1, conclui-se que ocorre apenas uma solubilização parcial na liga TiNi. Para conhecer mais alguns aspectos da liga, é preciso analisar o diagrama de fases binário TiNi mostrado na Figura 3.

Este diagrama mostra que ao ser aquecido a 882 °C o titânio sofre uma transformação alotrópica, onde sua estrutura α (hexagonal compacta) muda para β (cúbica de corpo centrado). Observa-se que a adição de níquel diminui esta temperatura de transformação em função do decaimento da curva β-transus, sendo este elemento β-estabilizador. No caso da liga considerada, com 5% em peso de Ni, esta temperatura β-transus fica em torno de 770 °C. Como a temperatura de fusão do níquel é inferior à do titânio isto se reflete no decaimento da curva liquidus. A região central TiNi a 55% de níquel refere-se a ligas que apresentam o efeito memória de forma e superelasticidade, induzidos por transformações martensíticas através de resfriamento rápido e por aplicação de tensão, respectivamente, e sua estrutura é

cúbica de corpo centrado ordenada (austenita) também chamada de tipo B2, em temperaturas elevadas [23, 31, 32].

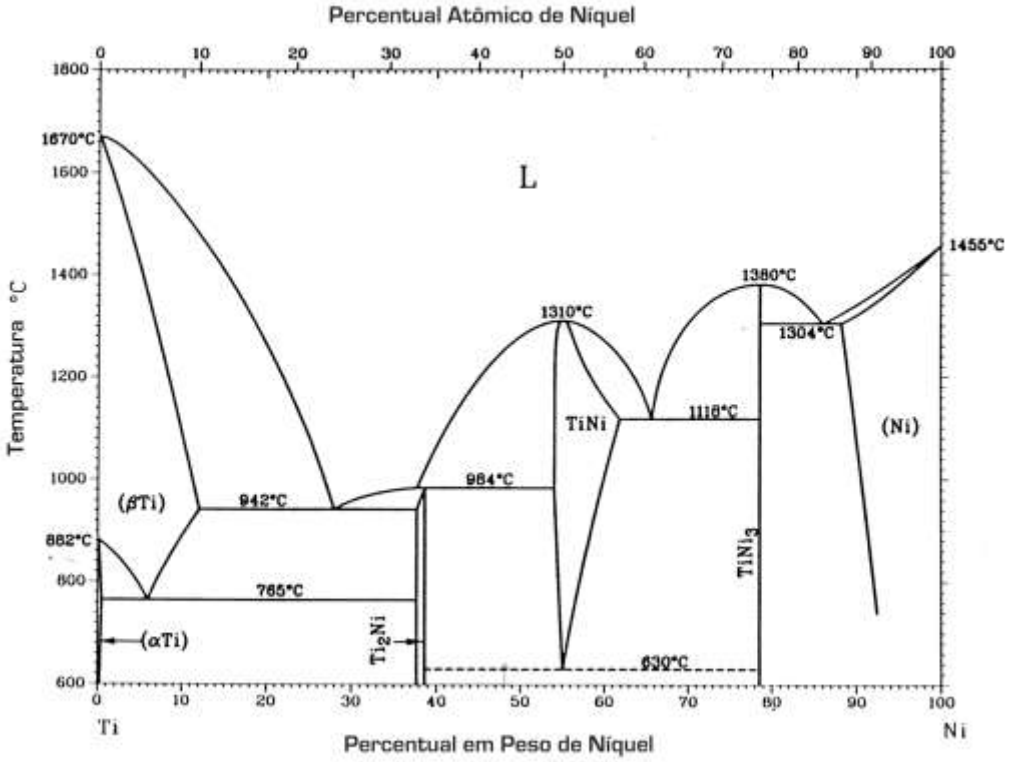

Figura 3 - Diagrama de fases do sistema Ti-Ni [31].

2.5 – Transformações de Fase

A transformação da fase β (CCC) para a fase α (HC) em titânio puro e ligas de titânio pode ocorrer martensiticamente ou por processos de difusão e nucleação dependendo da taxa de resfriamento e composição da liga [23]:

***Transformações martensíticas*:** Em altas taxas de resfriamento a partir da fase β, não havendo tempo para os átomos difundirem-se e formarem estruturas estáveis de baixa energia, os átomos sofrem um pequeno deslocamento num movimento cooperativo com os átomos vizinhos por um tipo de processo de cisalhamento, originando estruturas metaestáveis. As fases resultantes dependem da quantidade de soluto e da temperatura de transformação martensítica. São denominadas de α`, cuja estrutura é hexagonal, que pode ser de dois tipos, martensita maciça e acicular. A estrutura martensita maciça, a qual ocorre apenas em titânio

puro e ligas bem diluídas e em ligas com alta temperatura de transformação martensítica, consiste em regiões irregulares contendo pacotes de pequenas, quase paralelas placas de fase α. A martensita acicular ocorre em ligas com maior conteúdo de soluto (menor temperatura de transformação martensítica) consistindo em uma mistura de placas individuais de fase α com direções diferentes apresentando aspecto de agulhas finas em micrografias. Com o aumento do conteúdo de soluto a estrutura hexagonal da martensita torna-se distorcida e passa a ser ortorrômbica, designada por α``. Outra fase que pode ser formada quando a reação martensítica é suprimida e assim sendo uma precursora desta transformação é a chamada fase ω que consiste numa dispersão de partículas extremamente finas.

Nucleação e crescimento difusional: quando ligas de titânio são resfriadas a taxas suficientemente baixas a partir da fase β, a fase α nucleia preferencialmente nos contornos de grãos de β, estes defeitos dão à nova fase uma boa base de apoio [33]. Estas continuam a crescer no interior dos grãos da fase β como placas paralelas até encontrarem outras colônias de fase α, conforme mostra a micrografia abaixo, na Figura 4 [25].

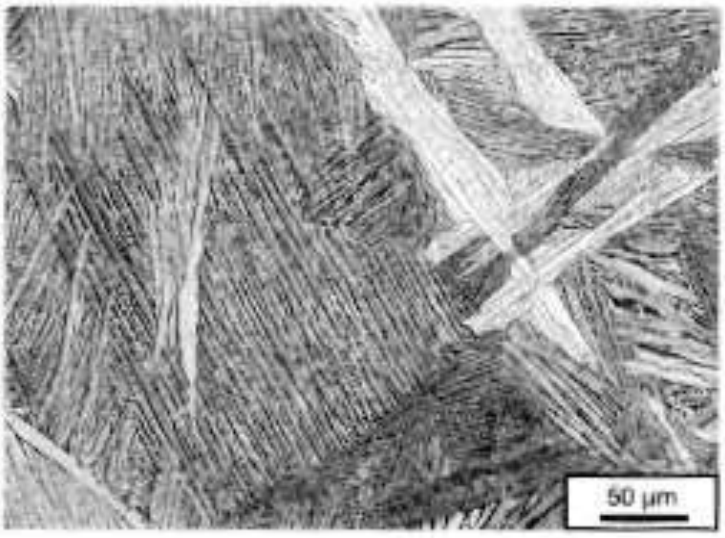

Figura 4 – Micrografia de estrutura lamelar [25].

Com o aumento da taxa de resfriamento, o tamanho das colônias individuais, assim como as placas individuais de α, tornam-se menores. Com maior taxa de nucleação, colônias começam a nuclear também nos contornos de outras colônias em direções perpendiculares a estas para minimizar as tensões elásticas. Este processo resulta numa estrutura chamada de ―basket-weave" ou estrutura de Widmanstätten, mostrado na Figura 5 [7, 23, 25].

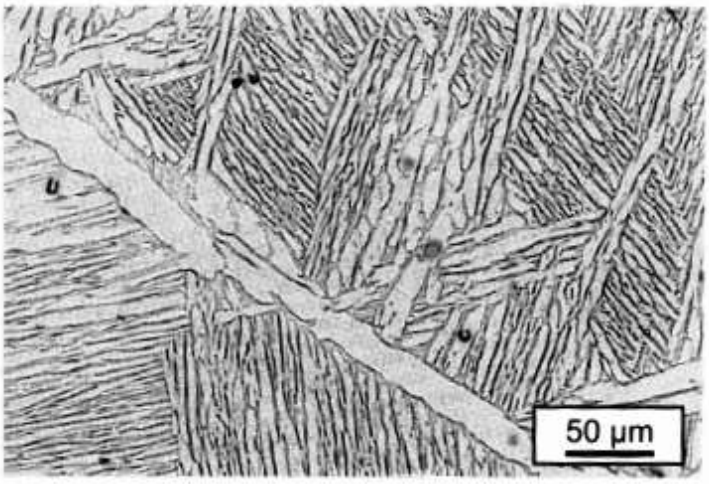

Figura 5 – Microestrutura lamelar de Ti-6AL-4V (basket-weave) [25].

3 – Aspectos Teóricos

3.1 - Tratamentos Mecânicos

Existem várias técnicas para conformação de peças metálicas, cuja ductilidade permite que sejam deformadas plasticamente sem fraturar ou quebrar. Estas são estiramento, laminação, extrusão e forjamento. Este último consiste em aplicar sucessivos golpes na peça por meio de matrizes a temperatura elevada para que o material permaneça mole e dúctil durante o processo.

A deformação plástica de uma amostra policristalina produz alterações microestruturais e nas propriedades das amostras como: alteração na forma de grão e aumento da densidade das discordâncias e de zonas de tração, compressão e cisalhamento ao redor das discordâncias recém-criadas. Tais efeitos são anulados revertendo-se ao estado anterior por meio de tratamento térmico de recozimento [34].

3.2 - Tratamentos Térmicos

O tratamento térmico de recozimento de uma amostra deformada consiste em processos de recuperação e recristalização seguida por um crescimento de grão. Durante a recuperação, a temperatura elevada permite uma maior difusão atômica liberando a energia de deformação armazenada nas discordâncias devido a seus movimentos, diminuindo o seu número e originando discordâncias com menor energia de deformação. Após isso, os grãos ainda permanecem num estado de energia de deformação elevado. Na recristalização, os novos grãos se constituem na forma de núcleos muito pequenos e crescem até que substituam completamente o material de origem. Estes novos grãos estão livres de deformação e são equiaxiais, isto é, possuem dimensões aproximadamente iguais em todas as direções. Se a temperatura continua elevada, os grãos continuarão a crescer diminuindo a área de contorno e consequentemente reduzindo a energia total. Nem todos os grãos poderão crescer, no entanto, grãos maiores crescem enquanto menores encolhem, isto se, a variação no tamanho do grão se dá por meio de difusão de átomos de um grão para outro [34].

3.3 – Reação Metal-Gás

O processo de dopagem consiste em transportar átomos de um gás para o interior da estrutura cristalina de um material, geralmente em sítios intersticiais. Esta é uma reação metal-gás cujas etapas são [26]:

a) Transporte de átomos ou íons na fase gasosa até o metal;
b) ***Processo de adsorção***. A tensão de superfície desenvolve-se em sólidos devido à descontinuidade abrupta do equilíbrio dos arranjos de ligações atômicas, levando a um excesso de energia que será minimizada atraindo-se espécies químicas do meio que possuam mobilidade, como gases [8]. Se o gás fica preso à superfície sólida na sua forma molecular original, chama-se de adsorção física, ou se fica preso na forma atômica, após sua dissociação, chama-se de adsorção química;
c) ***Penetração através de Interface ou Superfície***. Esta etapa envolve a passagem de um átomo de gás de um estado de quimiossorção para o de solução intersticial. Para tal, o átomo deve superar uma barreira de potencial da superfície ou interface;
d) ***Difusão***. Para alojar-se em regiões interiores, o átomo adsorvido deve difundir-se através da rede cristalina, cuja intensidade depende principalmente da sua concentração e temperatura.

3.4 – Densidade

Um corpo imerso num fluído estará submetido, além da força gravitacional, a uma força chamada empuxo, que é igual ao peso do fluído deslocado [35]. Medindo-se a massa de um corpo no ar e totalmente imerso num líquido de densidade conhecida, determina-se a sua densidade pela relação [10]:

$$\rho = \frac{m}{m - m_{liq}} * \rho_{liq} \qquad (1)$$

onde m e m_{liq} referem-se às massas da amostras medidas no ar e mergulhada no líquido, respectivamente.

No caso de ligas onde não há a densidade tabelada, usa-se a relação mostrada na Eq. 2 para seu cálculo teórico, a partir das massas atômicas, massas e densidades dos metais que compõem a liga [10]:

$$\rho = \frac{\left(\frac{\rho_{Ti} * m_{Ti}}{M_{Ti}}\right) + \left(\frac{\rho_{Ni} * m_{Ni}}{M_{Ni}}\right)}{\left(\frac{m_{Ti}}{M_{Ti}} + \frac{m_{Ni}}{M_{Ni}}\right)} \qquad (2)$$

Com os valores de densidade teórica e experimental, calcula-se o desvio em relação à densidade teórica, pela expressão mostrada na Eq. 3:

$$Erro(\%) = \left| \frac{Valor\ Experimental - Valor\ Teórico}{Valor\ Teórico} * 100 \right| \qquad (3)$$

3.5 – Difração de raios X

O fenômeno da difração ocorre quando a radiação é espalhada por centros de difração cujos espaçamentos são da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda da radiação. O tamanho de átomos e íons é da ordem de 0,1 nm. A parte do espectro eletromagnético que compreende a este valor de comprimento de onda é a radiação X.

Um sólido cristalino constitui uma grade de difração tridimensional. Ao incidir raios X, os feixes refletidos em planos atômicos adjacentes interagem entre si. Se a diferença entre as distâncias percorridas por estes for igual a um número inteiro de comprimento de onda, haverá interferência construtiva, caso contrário, a interferência será destrutiva, conforme o esquema mostrado na Figura 6 [8]:

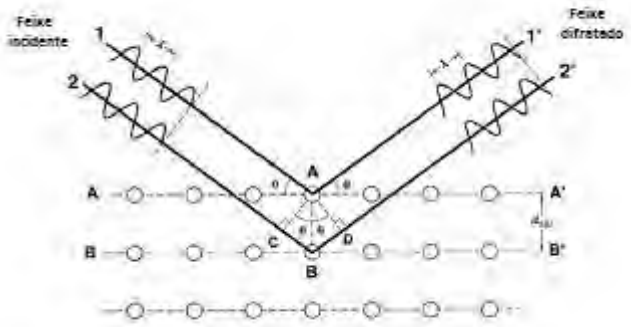

Figura 6 - Princípio da Lei de Bragg para difração de raios X [adaptado de 8].

Esta condição é dada pela Lei de Bragg, mostrada na Eq. 4 [30]:

$$n\lambda = 2dsen\theta \qquad (4)$$

onde λ é o comprimento de onda, d é o espaçamento interplanar e θ é o ângulo de espalhamento , sendo uma função dos índices de Miller (h,k,l) e dos parâmetros de rede a e c. No caso do sistema hexagonal [30]:

$$\frac{1}{d} = \frac{4}{3}\left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2}\right) + \frac{1}{c^2} \qquad (5)$$

No caso de células unitárias não primitivas, ou seja, que possuem átomos não apenas nos vértices, mas em locais adicionais da rede, como é o caso da hexagonal compacta, a Lei de Bragg é necessária, mas não suficiente, pois pode ocasionar difração fora de fase em certos ângulos de Bragg.

Assim, as posições das linhas de difração são controladas pelos valores dos parâmetros de rede (a, b e c) e angulares (α, β e γ), pois definem as dimensões do cristal e assim as distâncias entre os planos cristalográficos. A determinação das posições das linhas de difração permite medir precisamente os parâmetros de rede e a análise da forma da linha, que é controlada pelo estado de perfeição do cristal, fornece informações sobre a presença de distorções na rede, pois neste caso sofre uma assimetria [26].

Uma técnica para a medida da difração de raios X consiste em pulverizar a amostra para que haja um grande número de orientações cristalográficas diferentes e assim pelo menos algumas partículas estejam orientadas de forma apropriada. O experimento é realizado em um difratômetro onde a intensidade do feixe difratado é monitorada eletronicamente por um detector de radiação que está acoplado mecanicamente à amostra, de modo que uma rotação *d* na amostra por um ângulo θ é acompanhado de uma rotação de 2θ do detector, para que os ângulos de incidência e reflexão sejam mantidos constantes [30]. A Figura 7 mostra um diagrama do difratograma de raios X.

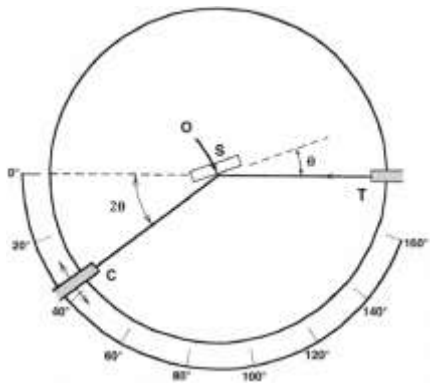

Figura 7 - Um esquema do difratômetro de raios X [8].

Os difratogramas obtidos normalmente são comparados aos armazenados em bancos de dados para determinar a estrutura do material.

3.6 - Método de Rietveld

Este método consiste em fazer ajustes do difratograma da amostra calculado de acordo como os dados de sua estrutura como parâmetros de rede, obtidos de bancos de dados, e fatores instrumentais. Tal ajuste é realizado de tal modo que o quadrado da diferença entre as intensidades dos difratogramas calculado e o obtido pelo método do pó assuma um valor mínimo em cada ângulo de difração, isto é feito alterando-se os dados da estrutura da amostra. Uma característica chave é o *feedback*, durante o refinamento, entre melhorar os dados sobre a estrutura e melhorar os ajustes entre as intensidades [36, 37].

3.7 – Microscopia Óptica

As imagens obtidas por microscopia óptica resultam das diferenças na refletividade das várias regiões da microestrutura. Para esse fim, a superfície da amostra deve ser polida até que apresente um aspecto liso e espelhado.

Para revelar a superfície é preciso realizar um ataque químico. Um reagente químico produz reatividade diferente em regiões com diferentes orientações cristalográficas, podendo assim distingui-las, já que irão refletir a luz de maneira diferente [34].

3.8 – Microdureza

Entre as mais importantes propriedades dos materiais usados em medicina e odontologia estão as propriedades mecânicas. A microdureza é a medida da resistência de um material a uma deformação plástica localizada, como uma pequena impressão. No caso da microdureza Vickers, um penetrador de diamante muito pequeno com forma piramidal é pressionado com carga que varia de 1 a 1000 g contra um corpo de prova cuja superfície deve ser polida para obter boa precisão. A razão entre a carga medida e a área da impressão é relacionada a um valor de microdureza cuja unidade é HV.

Uma vez que a deformação plástica de um material depende da habilidade das discordâncias de se moverem, qualquer mecanismo que dificulte esta movimentação irá aumentar a tanto a dureza como a resistência. Dentre estes estão [34]:

Redução do tamanho de grão: Uma vez que a passagem de uma discordância de um grão para outro implica numa mudança em sua direção de movimento, quanto maiores diferenças nas orientações cristalográficas, no caso de um número maior de grãos, maiores as dificuldades de movimento.

Solução sólida e presença de intersticiais: Os aumentos da concentração de impurezas em ligas como átomos substitucionais de tamanho diferente dos átomos hospedeiros e intersticiais irão provocar deformações na rede cristalina cujas interações com os campos de deformação das discordâncias dificultam o movimento destas.

Precipitação de uma nova fase: Agregados de precipitados dispersos cujos campos de tensão interferem no deslocamento das discordâncias ou formação de uma nova fase com maior valor de dureza.

Uma boa resistência mecânica é muito importante em materiais para implantes, uma vez que estes não podem fraturar o que causaria sofrimento para o paciente e necessidade de cirurgia de revisão.

3.9 – Módulo de Elasticidade ou Módulo de Young

Quando um material sofre uma deformação mecânica, a tensão (σ) é definida como força por unidade de área, que é usualmente expressa em newtons por metro quadrado (Pascal, Pa) (Eq. 6). A deformação (ε) decorrente sofrida pelo corpo é a razão entre a variação das dimensões do corpo (ΔL) pela sua dimensão original (Lo) (Eq.7):

$$Tensão\ \sigma = \frac{Força}{Área} \qquad (6)$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{Lo} \qquad (7)$$

Se a função tensão-deformação for plotada num gráfico (Figura 8), a curva obtida representará as regiões de deformação elástica e plástica. Na região elástica, a deformação (ε) aumenta em proporção direta com a tensão aplicada (σ) de acordo com a Lei de Hook: σ = Eε.

Figura 8 - Comportamento tensão-deformação de um material idealizado [adaptado de 8]

A constante de proporcionalidade *E* é chamada de módulo de Young ou módulo de elasticidade. Tal valor representa o incremento da deformação sob o incremento da tensão. Quanto mais rígido for o material, maior o valor de *E* e, assim, mais difícil é deformá-lo. Na região plástica, mudanças nas deformações não são proporcionais à tensão aplicada. Assim, quando a tensão é removida, o material não retorna à sua forma original, mas será permanentemente deformado. A Figura 9 é uma ilustração esquemática do que ocorre a nível atômico quando um material é deformado. Note que na deformação elástica, as ligações entre os átomos são distorcidas e esticadas. Quando a carga é liberada antes que átomos deslizem sobre outros átomos, estes vão voltar para suas posições originais. Quando um material é deformado plasticamente os átomos são movidos uns aos outros de tal maneira que eles vão ter novos vizinhos, e quando a carga é liberada, não podem retornar à posição original [8].

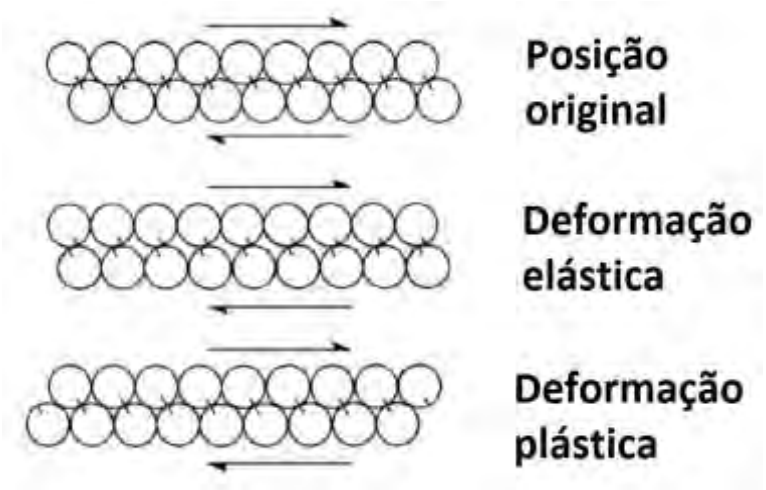

Figura 9 - Diagramas esquemáticos de um modelo de duas dimensões após deformação elástica e plástica [adaptado de 8].

Em materiais para implantes, alta resistência mecânica deve ser conjugada com baixos valores de módulo de elasticidade, próximos ao do osso humano. O valor do módulo de elasticidade deste varia entre 4 a 30 GPa, dependendo do tipo de osso e da direção da medida. Diferença grande nos valores de módulo de Young do implante e do osso circundante pode contribuir para a geração de uma alta concentração de tensão chamado de ―load-shielding", que pode enfraquecer o osso e deteriorar a interface osso-implante provocando o afrouxamento do implante e, consequentemente, sua falha [5].

No caso do titânio puro e suas ligas do tipo α, o valor do módulo de Young varia de 100 a 145 GPa [25]. Em ligas β, o módulo de Young varia entre 80 e 115 GPa [25]. Tal diferença de valores entre ligas α e β deve-se à estrutura cristalina, enquanto nas ligas α a estrutura é hexagonal compacta, os átomos estão mais próximos e assim a intensidade de suas ligações é maior, provocando maior rigidez. Na estrutura cúbica de corpo centrado em ligas β, o fator de empacotamento atômico é menor onde e os átomos estão um pouco mais distante o que diminui a intensidade das ligações, diminuindo a rigidez.

3.10 – Biocompatibilidade

3.10.1 - Interação Tecido-Implante

Quando não há rejeição pelo organismo, a interação tecido-implante apresenta a seguinte sequência: em um curto tempo, após a implantação, proteínas são adsorvidas na superfície dos materiais, formando uma monocamada que cobre a maioria da superfície. Tais proteínas estão presentes em fluídos biológicos como plasma sanguíneo. Receptores nas membranas celulares reconhecem uma determinada proteína e causam a adesão da célula. Depois que as células aderem à superfície, podem se multiplicar e se organizar em tecidos. Portanto, as propriedades particulares da superfície conjugada com as propriedades específicas das proteínas individuais determinam a organização da camada de proteína adsorvida e a natureza desta camada determina a resposta celular para as superfícies adsorvidas e assim, o grau de biocompatibilidade [7]

Ademais, o grau de reação do tecido varia de acordo com a natureza tanto física como química dos implantes. Metais puros provocam uma reação severa em função de sua alta energia livre que é minimizada pelos processos de oxidação ou corrosão [8]. A liberação de íons tóxicos em virtude do processo de corrosão provoca danos às células.

3.10.2 - Testes de Biocompatibilidade

Como os biomateriais podem ser avaliados para determinar se são biocompatíveis ou se cumprem sua função apropriadamente em ambiente *in vivo*? Testes *in vitro* podem ser rápidos, baratos e minimizar o uso de animais em laboratórios (onde questões éticas estão

envolvidas), no entanto, a questão que surge é se testes *in vitro* expõem verdadeiramente o que ocorre no ambiente muito mais complexo *in vivo.* Ademais, animais são usados em testes de biocompatibilidade para simular o ambiente que pode ser encontrado em humanos. No entanto, há uma grande variação na anatomia, fisiologia e bioquímica destes animais. O primeiro passo é escolher animais que ofereçam um paralelo razoável anatomicamente e bioquimicamente em relação aos humanos. Deve-se minimizar o uso de animais e assegurar que sejam tratados humanamente (A National Institute of Health fornece diretrizes para uso de animais em laboratórios).

Testes sempre levam à variabilidade experimental, principalmente testes em sistemas vivos. Assistências ao projeto de muitos testes em biomateriais estão disponíveis através de organizações tais como Americam Society for Testing and Materials (ASTM), Internacional Standards Organization (ISO), que proveem protocolos detalhados assim como agências governamentais como Food and Drug Administration e National Institute of Health [7].

3.10.3 - Testes in vitro

Métodos de culturas de células têm sido usados para avaliar a compatibilidade biológica de materiais. O termo ~~"c~~itotoxidade" significa causar efeitos tóxicos (morte, alteração na permeabilidade da membrana celular, inibição enzimática, etc.) a nível celular. Isto é diferente de fatores físicos do sistema que afetam a adesão celular.

Um material tóxico é definido como um material que libera uma espécie química em quantidade suficiente para matar células de forma direta ou indireta, por intermédio da inibição do metabolismo celular. O número de células que são afetadas é uma indicação do seu potencial tóxico. O conceito de dose liberada refere-se à dose que é absorvida pela célula, diferindo da dose exposta que é a quantidade aplicada a um sistema de teste. Por exemplo, se um animal é exposto a uma atmosfera contendo uma substância nociva (dose exposta), apenas uma pequena porção da substância inalada atingirá os órgãos internos e células (dose entregue). Por isso, em culturas de células, a dosagem produz um sistema altamente sensível. Tais modelos reduzem as incertezas das doses distribuídas associadas com absorção, distribuição e metabolismo que são inerentes em testes *in vivo*.

Os testes de citotoxidade *in vitro* são os testes primários de materiais usados em dispositivos médicos. Posteriormente, mais testes de aplicações específicas são realizados para avaliar a biocompatibilidade do material. Experiências correntes indicam que um material que é julgado não tóxico *in vitro*, será igualmente não tóxico em ensaio *in vivo*. Isto não significa necessariamente que um material que é tóxico *in vitro* não pode ser usado numa dada aplicação clínica, pois a aceitabilidade de um material depende de diferentes fatores na qual a citotoxidade é apenas um. No processo, há uma diluição significativa da concentração nos tecidos e fluídos do corpo, muitas vezes caindo abaixo do limite de atividade biológica [7].

4 – Parte Experimental

4.1 - Preparação das Amostras

Para a confecção das amostras, utilizou-se titânio cp (pureza de 99,80%) na forma de barra e níquel (pureza de 99,5%) na forma de fio, ambos fornecidos pela CAMACAM INDUSTRIAL LTDA. A Figura 10 mostra uma fotografia dos metais precursores utilizados na preparação das amostras das ligas Ti-Ni utilizadas neste trabalho.

Figura 10 – Materiais de partida: titânio na forma de barras e níquel na forma de fio.

O Ti foi cortado por intermédio de um equipamento Isomet 1000 Precision Saw da Buehler utilizando-se uma serra diamantada, conforme mostrado na Figura 11:

Figura 11 – Equipamento utilizado para cortar metais e ligas com uma serra diamantada.

O Ni foi cortado com um alicate. Foi utilizada uma balança analítica Explorer da Ohaus para a medida de suas massas. O objetivo foi obter dois lingotes de 60 g e para tanto, foi utilizado 57 g de Ti e 3 g de Ni. Os metais precursores, após a pesagem, foram submetidos a uma decapagem química para remoção de impurezas superficiais. Foi utilizada uma solução de HNO_3 e HF na proporção 4:1 para a decapagem do titânio e uma solução de HNO_3, HF e H_2O na proporção 2:2:1 para a decapagem do níquel. Em seguida foram lavados em lavadora ultrassônica modelo UNIQUE da Marconi, imersos em acetona por 20 minutos. Para maior precisão, as massas dos metais foram medidas novamente e considerando a precisão da balança, não foi observada variação na massa dos metais após a decapagem química.

Na fusão, os metais de partida foram colocados no cadinho de cobre refrigerado a água no forno a arco-voltaico e, em seguida, foi efetuado vácuo da ordem 10^{-2} Torr na câmara de fusão do forno. Para garantir uma atmosfera sem impurezas na câmara de fusão, foi adicionado argônio deixando estabilizar por cerca de 5 minutos. Em seguida, novamente foi feito vácuo da ordem de 10^{-2} Torr na câmara de fusão. Este procedimento de purga foi repetido 5 vezes. A fusão foi realizada em atmosfera de argônio. Todos estes processos foram realizados no Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais da UNESP de Bauru. A Figura 12 mostra uma fotografia do forno a arco utilizado na fusão das amostras utilizadas neste trabalho.

4.2 - Análise Química

Os lingotes foram limados com lima grossa para obter 3g de cada amostra na forma de pó e encaminhado para a realização de análise química, no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM) da UFSCar. Os elementos foram determinados em espectrômetro de emissão óptica com plasma induzido, modelo VISTA, da marca Varian, a partir da solubilização das amostras em meio ácido. O carbono foi determinado por combustão direta, em equipamento LECO CS-444.

4.3 - Análises de Gases

O método utilizado para a análise de gases foi a fusão sob gás inerte, detecção por infravermelho para o oxigênio e diferença de condutividade térmica para o nitrogênio, utilizando um analisador de gases LECO TC-400, pertencente ao Laboratório Metalurgia Física e Solidificação do Departamento de Engenharia de Materiais, Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP.

4.4 - Forjamento Rotativo

A fim de modelar as amostras na forma de barras para sua utilização nos equipamentos, foi realizado um forjamento rotativo a quente no Laboratório de Fusão por Feixe de Elétrons e Tratamentos Termomecânicos da UNICAMP. Para a preparação, as amostras foram decapadas e lavadas para a remoção de impurezas superficiais e sofreram um tratamento térmico de 24 horas a 1000º C com aquecimento e resfriamento de 10ºC por minuto, facilitando sua conformação. O forjamento foi realizado em uma máquina FENN, após o aquecimento da amostra até a temperatura de trabalho em um forno resistivo, com temperatura entre 780 a 860°C, aproximadamente e em seguida, a redução de suas dimensões iniciais e resfriamento ao ar.

Figura 12 - Forno a arco voltaico para a fusão dos metais.

4.5 – Densidade

Para a medida da densidade das amostras, foi utilizada água como fluído. Considerando que a densidade da água destilada em 20°C é de 0,9982 g/cm^3, as massas das amostras foram medidas cinco vezes no ar e imersas totalmente em água destilada, por intermédio de uma balança analítica Ohaus, modelo Explorer e o aparato de determinação de densidade.

4.6 - Tratamento Térmico e Dopagens

Os fatores que devem ser considerados em tratamentos térmicos são a taxa de aquecimento, o tempo de permanência numa determinada temperatura e a taxa de resfriamento. No caso de dopagens, além destes, há a pressão do gás introduzido.

Para evitar contaminações, a superfície da amostra deve estar livre de impurezas e para que isso ocorra foi efetuada uma decapagem química seguida de lavagem com acetona. Além disso, é necessário manter o vácuo o mais alto possível dentro da câmara da amostra. A Figura 13 mostra o sistema para tratamentos térmicos e dopagens de amostras do Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais na UNESP de Bauru e seu esquema está na Figura 14.

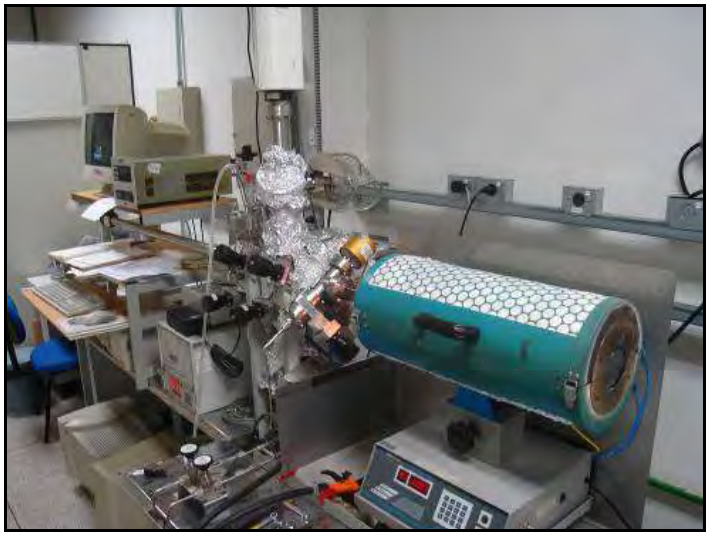

Figura 13 - Sistema para tratamentos térmicos e dopagens de amostras.

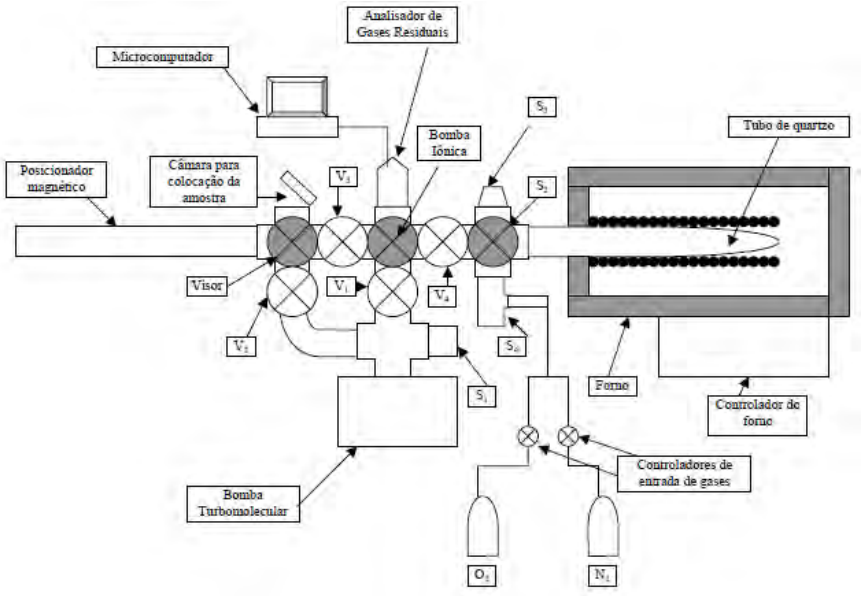

Figura 14 – Esquema do sistema de tratamentos térmicos e dopagens.

Além do mais, deve ser realizado vácuo no tubo de quartzo, onde a amostra será posicionada, para evitar que este fique contaminado. Para isso, isola-se o tubo, fechando-se as válvulas V_1 e V_3, e o vácuo é efetuado primeiramente por uma bomba mecânica até atingir uma pressão da ordem de 10^{-2} Torr e em seguida é ligada a bomba turbo molecular até atingir o vácuo na ordem de 10^{-5} Torr no sensor S_1. A amostra é inserida na câmara de colocação de amostra, enrolada num fio de platina para facilitar sua retirada, num aparador localizado na extremidade de um posicionador linear magnético. Neste local é realizado vácuo até igualar-se ao vácuo no tubo onde se encontra a amostra. Fecha-se a válvula V_2 e abrem-se as válvulas V_3 e V_4 e a amostra é posicionada dentro do tubo. Este é isolado novamente e deixada até o dia seguinte para conseguir melhor vácuo, na ordem de 10^{-7} Torr nos sensores S_1 e S_2. No dia seguinte, liga-se a bomba iônica para que o analisador de gases residuais faça uma análise da atmosfera do tubo, determinando os elementos presentes que poderiam ter saído da amostra. Dá-se início à programação do forno entrando com os dados de taxa de aquecimento, resfriamento e patamar (tempo de permanência da amostra numa dada temperatura). No caso de dopagens, ao final deste tempo, a amostra é resfriada rapidamente com água por meio de uma mangueira.

Neste sistema, foram realizados os seguintes tratamentos nas amostras após forjamento rotativo: primeiramente foi feito um tratamento térmico de homogeneização ou

recozimento que consiste em aquecer as amostras a uma taxa de 10°C/min até 1000°C, permenecendo 24 horas nesta temperatura e igual taxa de resfriamento, conforme mostra o esquema da Figura 15). Foram reservadas amostras nesta condição, chamada #2 e as demais sofreram tratamentos adicionais. A amostra de condição #3 sofreu um tratamento térmico adicional, com aquecimento a 10ºC/min a partir da temperatura ambiente, aproximadamente 22 ºC, até 700ºC permanecendo duas horas nesta temperatura e resfriada rapidamente (Figura 16). A amostra de condição #4 sofreu outro tratamento, com esta mesma taxa de aquecimento e temperatura inicial e, para sua dopagem com oxigênio, foi introduzida uma pressão parcial de 10^{-2} Torr deste gás ao atingir a temperatura de 900 ºC, permanecendo nesta temperatura por duas horas, seguido de resfriamento rápido. A amostra na condição #5 sofreu o mesmo tratamento em relação à #4, com a diferença que a pressão de oxigênio que foi maior, igual a 10^{+2} Torr (Figura 17).

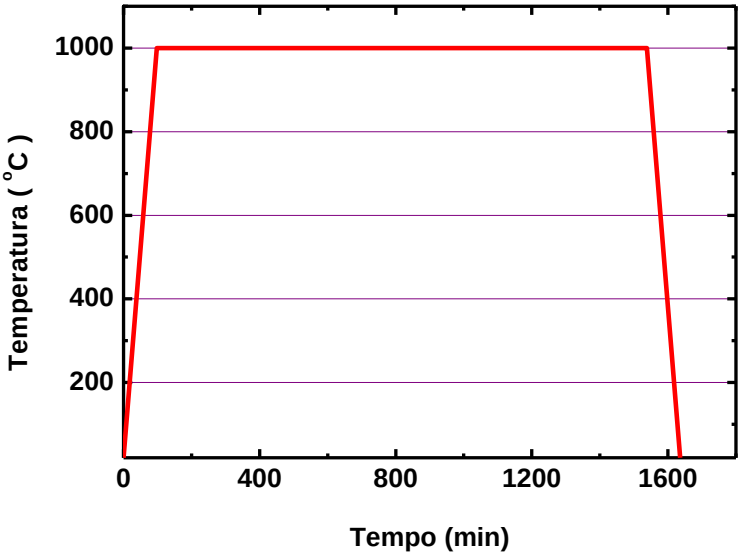

Figura 15 - Esquema do tratamento térmico de recozimento realizado nas amostras da liga Ti-5%pNi.

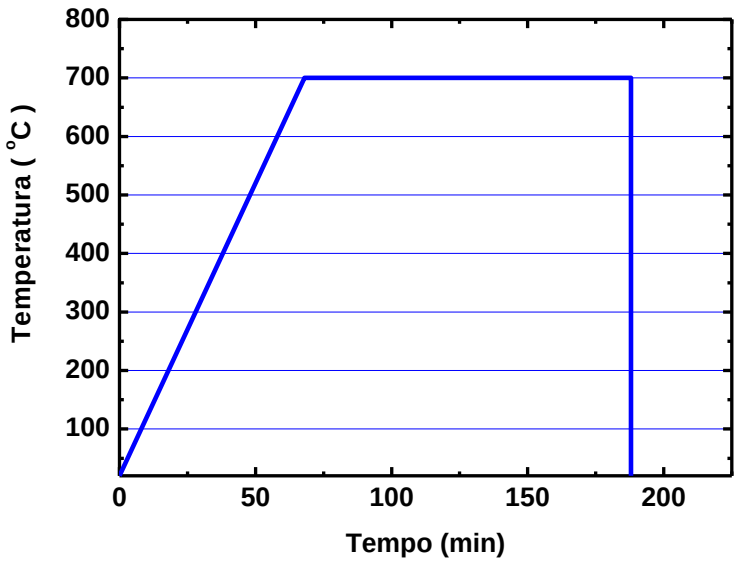

Figura 16 - Esquema do tratamento térmico da amostra #3 da liga Ti-5%pNi.

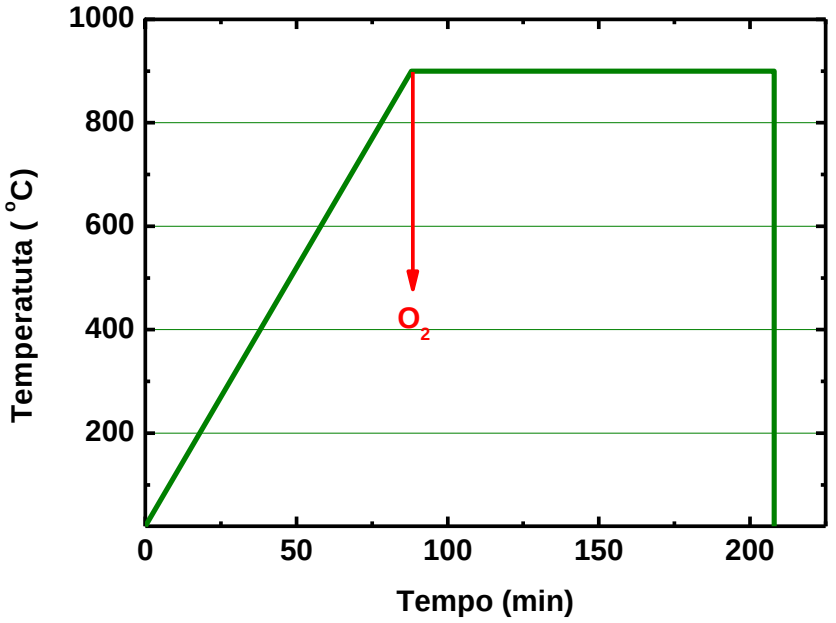

Figura 17 - Esquema do tratamento térmico para dopagem das amostras #4 e #5 da liga Ti-5%pNi.

O esquema da Figura 18 representa as nomenclaturas das amostras que serão utilizadas neste trabalho:

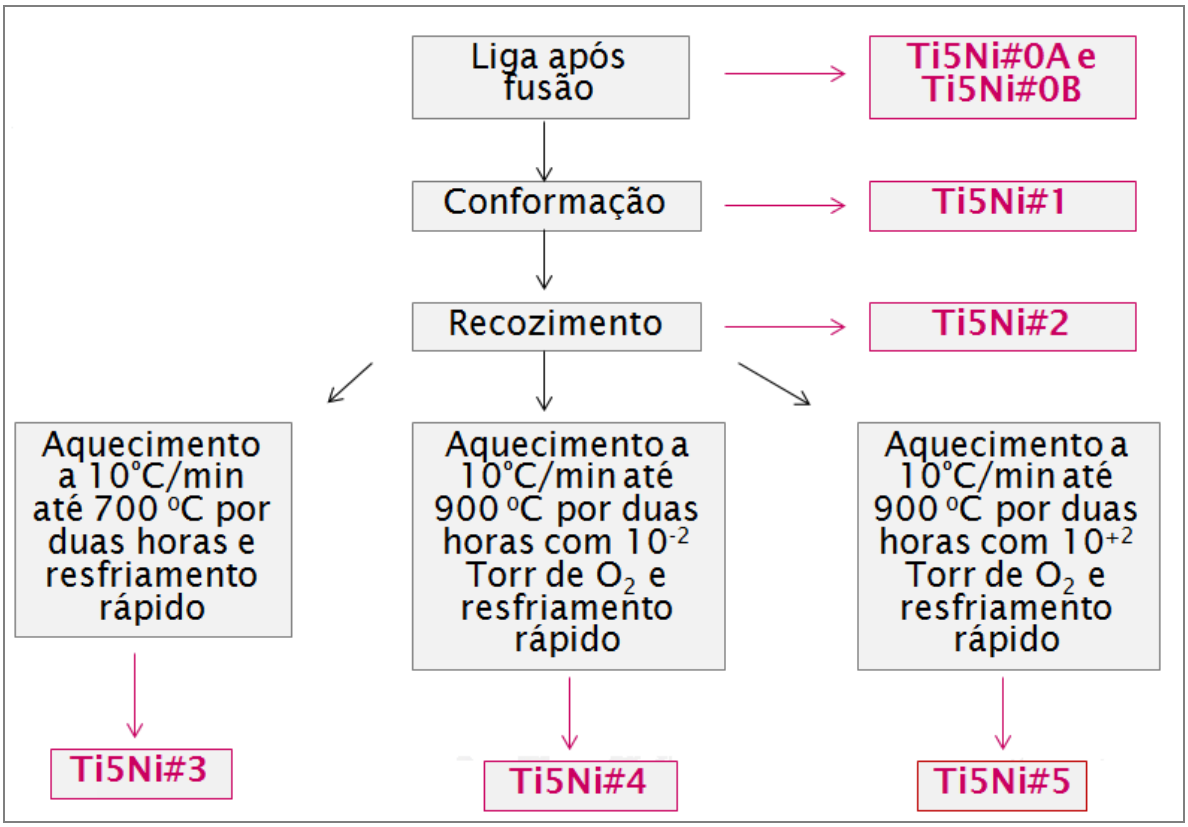

Figura 18 – Nomenclatura das amostras após fusão e tratamentos termomecânicos.

4.7 - Microscopia Óptica

Para a microscopia óptica, foram cortados pequenos pedaços das amostras com a serra de diamante, que foram embutidas em resina por meio de molde de silicone e deixadas para secar de um dia para outro. Em seguida foram lixadas com lixas d`água de granulações crescente (360, 400, 500, 600, 800, 1200 e 1500) durante aproximadamente 5 minutos ou até apresentarem aspecto desejado, utilizando-se uma politriz Arotec modelo Aropol-2V. Em seguida foram polidas em suspensões primeiramente de diamante e depois de alumina durante 10 minutos cada. Para revelar a superfície dos lingotes, foi realizado um ataque químico e a solução utilizada continha H_2O, HNO_3 e HF na proporção 30: 5: 2 [38], respectivamente, durante 20 s de imersão. Para a obtenção das imagens, foi utilizado um microscópio Olympus BX51M. A Figura 19 mostra uma fotografia da amostra após o embutimento.

Figura 19 - Amostra embutida em resina para microscopia óptica e ensaios de dureza.

4.8 - Difração de Raios X

As amostras foram limadas para obtenção de um pó fino e expostas a um campo magnético para a retirada de qualquer fragmento de ferro oriundo da lima. A difração de raios X dos lingotes e do titânio cp foi realizada em um difratômetro Rigaku D/Max-2100PC pertencente ao Departamento de Física da Faculdade de Ciências da UNESP de Bauru, utilizando o método do pó, com os seguintes parâmetros: radiação Cu-Kα com comprimento de onda de 1,544 Å, corrente de 20 mA, potencial de 40kV. Utilizou-se o modo de tempo fixo com passo de 0,002° e tempo de permanência de 3,2 segundos, no intervalo de 10° a 100°. As demais medidas, nas condições 1 a 5, foram realizadas no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais da UFSCar com os mesmos parâmetros, pois o equipamento da UNESP esteve danificado neste período.

4.9 - Método de Rietveld

Para a análise dos difratogramas de raios X pelo método de Rietvel, foi utilizado o programa GSAS (General System Analyzer Structure) juntamente com a interface gráfica EXPGUI. As fichas cristalográficas utilizadas para obter as informações cristalográficas para a fase α titânio foram obtidas do banco de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database)* [39].

4.10 - Microdureza

As amostras embutidas que foram utilizadas para a microscopia óptica foram reaproveitadas, lixando e polindo-as novamente, para a realização das medidas de microdureza. Os ensaios de microdureza Vickers foram realizados utilizando-se um

microdurômetro da marca Shimadzu, modelo HMV-2 pertencente ao Laboratório de Bioquímica da Faculdade de Odontologia da USP, em Bauru, em colaboração da Prof. Dra. Marília Afonso Rabelo Buzalaf. A carga utilizada foi de 1.941 N por um tempo de 60 segundos, sendo realizadas cinco identações.

4.11 – Módulo de Elasticidade

Teoricamente, admite-se que a deformação elástica é um processo independente do tempo, isto é, que uma tensão aplicada produz uma deformação elástica instantânea que permanece constante ao longo do período de tempo em que a tensão é mantida. Admite-se também que, ao se liberar a carga, a deformação é totalmente recuperada, isto é, que a deformação retorna imediatamente para zero. Para a maioria dos materiais empregados na engenharia, contudo, existirá também uma componente da deformação elástica que é dependente do tempo. Isto é, a deformação elástica irá continuar após a aplicação da tensão, e com a liberação da carga será necessária a passagem de um tempo finito para que se dê a recuperação completa. Esse comportamento elástico dependente do tempo é conhecido por anelasticidade e é devido aos processos microscópicos e atomísticos dependentes do tempo que acompanham o processo de deformação [34]. Dentre tais processos está o fenômeno de relaxação anelástica que envolve um rearranjo dos defeitos como átomos intersticiais, substitucionais, vacâncias, linhas de discordâncias e contornos de grãos para uma nova configuração de equilíbrio ao ser aplicada uma tensão. Quando esta é removida e depois de transcorrido certo tempo, o estado de equilíbrio anterior é estabelecido e há perda da energia elástica [40].

A técnica utilizada para a medida do módulo de elasticidade foi o pêndulo de torção, onde se obtém o módulo de elasticidade dinâmico M através da frequência das vibrações livres do sistema, f. Esta relação é expressa por:

$$M = \frac{32\pi^2}{3}\Lambda I f^2 \tag{8}$$

onde I é o momento de inércia calculado por um método proposto por Pintão e colaboradores [41]. O valor de Λ, no caso de uma amostra de base circular, é obtido por:

$$\Lambda = \frac{32L}{\pi d^4} \tag{9}$$

Sendo L o comprimento útil da amostra e d o diâmetro de sua base.

Conforme o esquema mostrado na Figura 20, a amostra é presa em suas extremidades por dois mandris cuja parte superior conecta-se a uma barra de inércia que, por sua vez, contém dois eletroímãs para provocar o torque inicial na amostra e um espelho que reflete um feixe de laser de He-Ne que, incidindo sob dois fotodetectores, calcula o tempo e a freqüência de oscilação, que neste caso será mantida constante, por meio de uma interface ligada a um microcomputador.

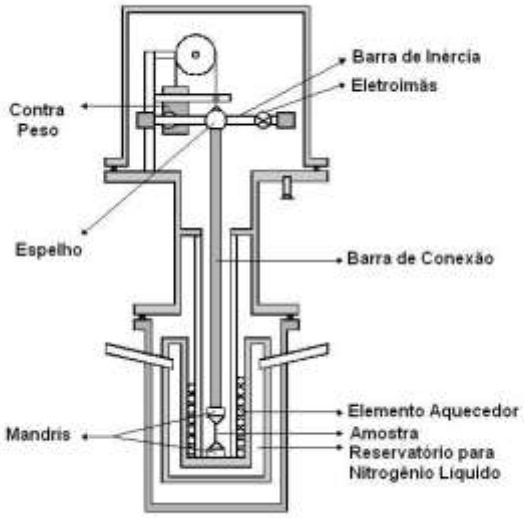

Figura 20 - Representação das partes do sistema que compõem o pêndulo de torção.

Uma campânula de aço inoxidável na parte superior permite fazer as medidas em vácuo na ordem de 10^{-7} Torr, contendo uma janela de vidro para a reflexão do laser. Em torno da amostra há um reservatório de nitrogênio líquido que permite fazer as medidas a partir de baixas temperaturas e um elemento aquecedor cuja taxa de aquecimento de aproximadamente 1°C/min é controlada por meio da regulagem de sua potência. Para a monitoração da temperatura, realizada por um termopar de cobre-constantan com referência o gelo.

4.12 – Biocompatibilidade

As amostras foram cortadas obtendo-se oito discos de cerca de 1mm de espessura e 5,8 mm de diâmetro, para cada condição, foram polidos e em seguida lavados em acetona em lavadora ultra-sônica. Os materiais foram esterilizados e armazenados em frascos estéreis e vedados.

Seguindo a norma ISO 10993 [42], foi utilizada uma linhagem celular pré-osteoblástica proveniente de calvária de camundongos que foram mantidas em meio enriquecido com soro fetal bovino a 37°C para que ocorra a adesão e proliferação sobre as mostras. Primeiramente foi realizado o teste quantitativo baseados no uso do sal brometo de 3-[4,5-dimetiltiazol-2il]-2,5-difeniltetrazólio (MTT) durante 72 horas. Através do metabolismo celular este sal de coloração amarela adquire uma cor escura, assim, como apenas células vivas podem realizar esta conversão, medidas de intensidade de luz são utilizadas para a contagem celular, através de medidas de absorbância (relação entre a intensidade da luz incidente e transmitida pelo meio). Para referência foi utilizado como controle negativo de citotoxidade o próprio meio de cultura e como controle positivo uma solução de 1% de fenol.

Para o teste de biocompatibilidade qualitativo, as células foram desidratadas com álcool e metalizadas com ouro para a observação no microscópio eletrônico de varredura [11, 12].

Estes testes foram realizados pela bióloga Tatiani Ayako Goto Donato, no Departamento de Biologia Celular e do Desenvolvimento da USP, em São Paulo.

5 – Resultados e Discussões

A Tabela 2 mostra as massas dos metais precursores para a confecção das amostras e a Figura 21 mostra uma fotografia dos lingotes após a fusão.

Tabela 2 – Massas dos metais de partida para a preparação das amostras da liga Ti-5%Ni.

	Ti (g)	Ni (g)	Total (g)
Ti5Ni#0A	56,96	2,97	59,93
Ti5Ni#0B	58,20	3,09	61,39

Figura 21 – Lingotes obtidos após processo de fusão para a liga Ti-5%pNi.

Para determinar se a estequiometria da liga está correta, mediu-se a densidade dos lingotes e comparou-se com o valor teórico para esta composição de liga (4,69 g/cm^3). Os resultados estão na Tabela 3. Como era de se esperar, a liga apresenta densidade maior em relação ao titânio que é de 4,51 g/cm^3, uma vez que o níquel possui densidade maior, igual a 8,91 g/cm^3. O erro de 1,49% em relação ao valor teórico demonstra que a liga apresenta a composição desejada e pode ser usada para o prosseguimento do projeto

Tabela 3 – Valores de densidade para os lingotes da liga Ti-5%pNi preparados.

	Ti5%Ni#0A	Ti5%Ni#0B
Densidade experimental (g/cm^3)	4,623	4,629
Desvio padrão	0,003	0,002
Densidade teórica (g/cm^3)	4,69	4,69
Erro (%)	1,42	1,29

5.1 – Análise Química:

A fim de comprovar a estequiometria correta das amostras da liga Ti-5%pNi preparadas, foi realizada uma análise química para a determinação das proporções dos metais e impurezas presentes na liga. Os valores obtidos estão mostrados na Tabela 4.

Tabela 4 – Resultados da análise química dos lingotes da liga Ti-5%pNi.

Elemento	Ti5Ni#0A (%p)	Ti5Ni#0B (%p)
Al	0,008	0,005
Cr	0,008	0,008
Cu	0,001	0,001
Fe	0,070	0,070
Mo	0,007	<0,001
Ni	**5,27**	**5,36**
Mn	0,020	0,020
C	0,119	0,124
Ti	balanço	balanço

Os valores de 5,27% e 5,36% em peso para o Ni mostram que a estequiometria da liga foi respeitada, apresentando a proporção desejada.

5.2 - Forjamento Rotativo

A Figura 22 mostra uma amostra da liga Ti-5%pNi, após forjamento rotativo a quente, onde foi conformada na forma de barras de seis mm de diâmetro que foram cortadas com serra diamantada, decapadas e lavadas em acetona.

Figura 22 - Amostra da liga Ti-5%pNi, após forjamento rotativo e corte.

5.3 - Tratamentos Térmicos e Dopagens

Após a conformação, as amostras foram submetidos ao tratamento térmico de recozimento. Antes deste processo, para que as amostras ficassem livres de contaminação, foi realizado vácuo no sistema durante 24 horas, atingindo valores na ordem de 10^{-7} Torr. Foi realizada uma análise da atmosfera no tubo, utilizando um Analizador de Gas Residual, para se determinar os elementos presentes na atmosfera onde se encontra a amostra. Os principais elementos presentes na atmosfera onde se encontrava a amostra são mostrados na Figura 23.

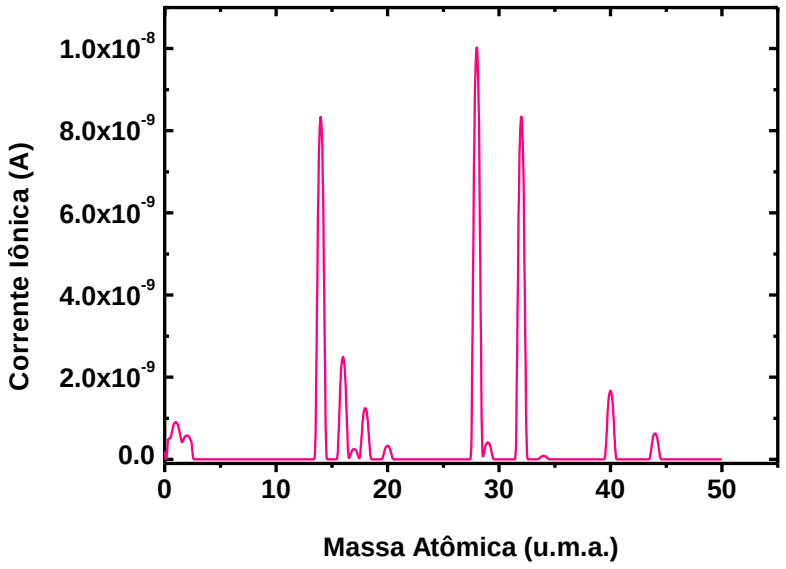

Figura 23 - Análise da atmosfera no tubo onde foi realizado o tratamento térmico de recozimento.

Pela análise, os elementos em maior quantidade são aqueles cujas massas atômicas são: 14, 16, 28 e 32, o que representam as espécies químicas N, O, N_2 e O_2, respectivamente.

As Figuras 24 e 25 mostram a variação da pressão de oxigênio logo após o gás ter sido introduzido nas amostras #4 e #5, respectivamente. Pode ser observado que houve a absorção completa do oxigênio presente no tubo de quartzo. A queda rápida de pressão deixa claro que ocorreu a adsorção física de oxigênio na superfície das amostras [43], depois a química e finalmente a difusão (penetração do oxigênio no material), ocorrendo a diminuição da pressão no tubo.

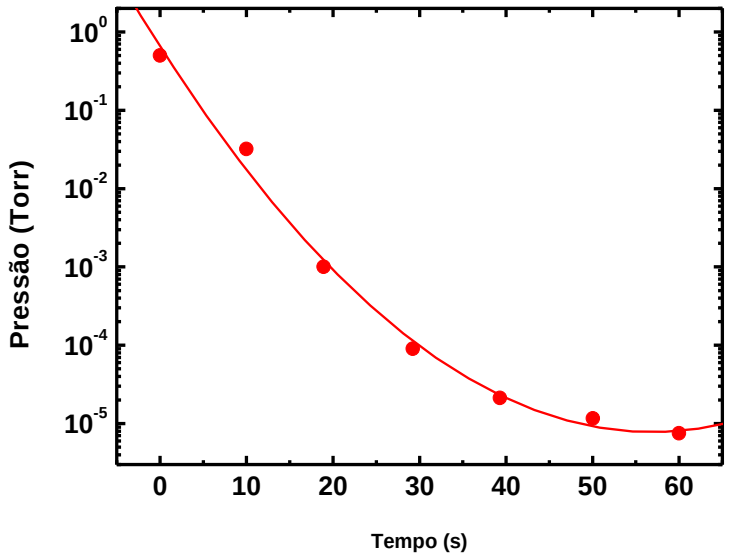

Figura 24 - Variação da pressão parcial de oxigênio no tubo de quartzo, durante a dopagem da amostra #4.

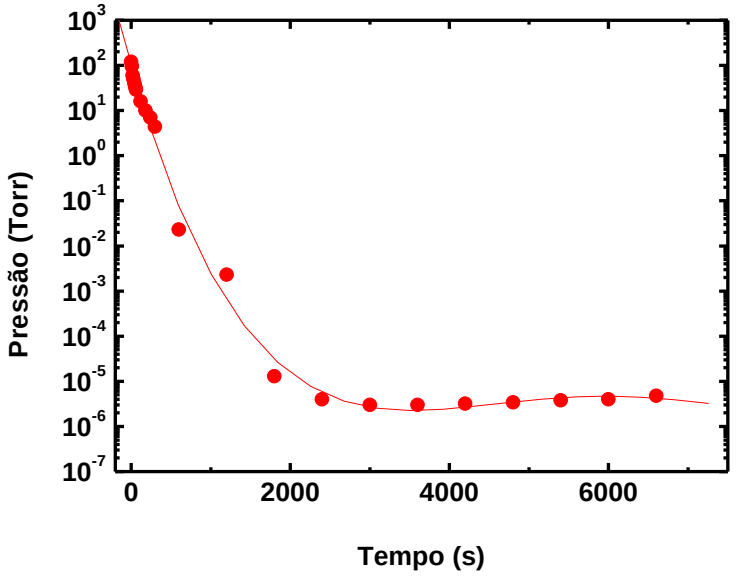

Figura 25 - Variação da pressão parcial de oxigênio no tubo de quartzo, durante a dopagem da amostra #5.

Para facilitar a análise dos resultados obtidos, as amostras foram rotuladas segundo a nomenclatura apresentada na Figura 18.

5.4 – Análises de Gases

Com o objetivo de quantificar os gases presentes na amostra foi efetuada uma análise, cujos resultados estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Resultados das análises de oxigênio e nitrogênio presentes nas amostras das ligas Ti-5%pNi em todas as condições utilizadas neste trabalho.

Amostra	Oxigênio (%p)	Nitrogênio (%p)
Ti5Ni#0	0,109 ± 0,003	0,012 ± 0,001
Ti5Ni#1	0,14 ± 0,05	0,011 ± 0,003
Ti5Ni#2	0,26 ± 0,01	0,023 ± 0,003
Ti5Ni#3	0,142 ± 0,004	0,016 ± 0,001
Ti5Ni#4	0,22 ± 0,02	0,012 ± 0,002
Ti5Ni#5	0,37 ± 0,01	0,022 ± 0,006

No caso da amostra #0, que são os lingotes, há certa quantidade de oxigênio e nitrogênio incorporados durante o processo de fusão, pois embora tenha este sido realizado em atmosfera inerte, há sempre o risco de contaminação. A amostra #1 apresenta uma quantidade um pouco maior de oxigênio, pois o processo de forjamento ocorre em temperaturas elevadas facilitando a difusão deste gás para amostra [26]. Na amostra #2, que sofreu o tratamento térmico de homogeneização, há uma quantidade grande de oxigênio, isto pode ser atribuído às impurezas presentes na região inter-grão e que podem ter migrado para dentro dos grãos. Além disso, na temperatura de 1000ºC a fase beta, CCC, tem fator de empacotamento (razão do volume dos átomos pelo volume da célula unitária) menor facilitando a absorção de oxigênio em seu interior nas posições intersticiais.

Pode-se observar que na amostra #3 não houve aumento significativo de oxigênio em função do tratamento térmico a 700ºC, pois nesta temperatura a liga encontra-se na fase alfa, com estrutura cristalina HC, cujo fator de empacotamento é alto, dificultando a entrada de oxigênio, principalmente nas posições intersticiais.

O oxigênio presentes nas amostras #4 e #5 deve-se ao processo de dopagem e sua quantidade maior em #5 é função de maior pressão deste gás que foi introduzido. A 900ºC, a fase beta facilita a incorporação deste para o interior das amostras.

5.5 – Microscopia Óptica

Nas medidas de microscopia óptica, foram selecionadas micrografias com três ampliações para cada amostra. As Figuras 26 e 27 mostram as micrografias obtidas para as amostras na condição #0, após a fusão dos metais precursores. Pode ser observado nas micrografias apresentadas, a morfologia típica da fase alfa, chamada de ―basket-weave", ou seja, lembrando uma cesta cujas fibras são tecidas entrelaçando-as [7,23]. Estas estruturas são menores em comparação com as outras condições, pois os lingotes sofreram uma taxa de resfriamento relativamente alta já que atingiram a temperatura de fusão da liga, em torno de 1640ºC e deixados resfriar livremente, não houve muito tempo para o crescimento de grãos. Assim, nos processos de nucleação e crescimento, a nucleação é maior, impossibilitando o crescimento grande das lamelas [23].

Não foi possível obter a micrografia para as amostras na condição #1 em virtude do processo de conformação mecânica causar muitas instabilidades e tensões internas na liga, dificultando o ataque químico.

A Figura 28 mostra as micrografias obtidas para a amostra #2, onde se observa um crescimento das estruturas lamelares da fase alfa. Isto se deve ao tratamento térmico de recozimento que, por meio dos processos de recuperação, recristalização e crescimento de grãos [34], originou uma nova estrutura livre de tensões internas e com uma taxa de resfriamento mais lenta de 10ºC/min, possibilitou, no processo de nucleação e crescimento, um maior crescimento, originando estruturas lamelares maiores [23].

A Figura 29 mostra as micrografias para a amostra na condição #3. Observam-se muitas semelhanças entre as amostras #2 e #3. Isto era de se esperar, pois como a amostra #3 sofreu um tratamento térmico a 700ºC, abaixo da temperatura β-transus que é em torno de 760ºC [31], não havendo alteração da fase, continuando com aproximadamente a mesma estrutura embora com colônias lamelares um pouco maiores devido ao aquecimento adicional.

As Figuras 30 e 31 mostram as micrografias obtidas para as amostras #4 e #5, que sofreram um resfriamento rápido a partir de 900ºC, uma temperatura acima da β-transus, logo houve transformações martensíticas originando uma estrutura lamelar mais fina, principalmente na condição #5, pois esta transformação não permite a difusão necessária para os processos de nucleação e crescimento das lamelas [23], como pode ser observado nas micrografias apresentadas.

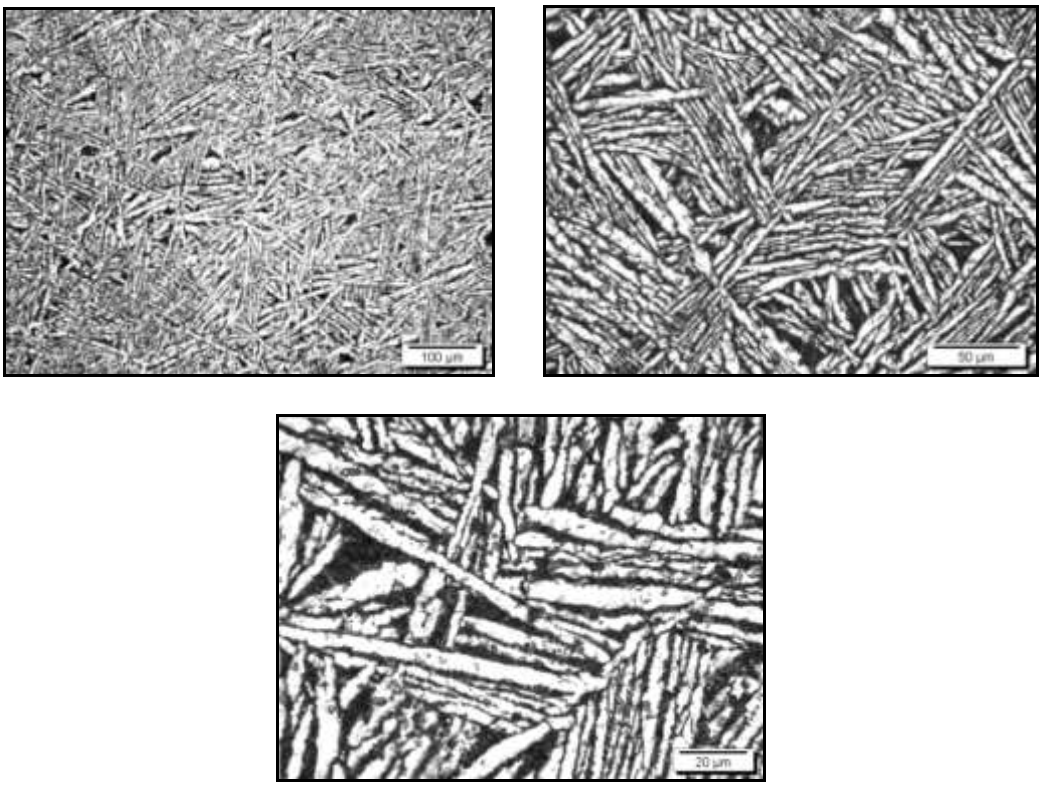

Figura 26 – Micrografias para a amostra Ti5Ni#0A.

5.6 – Difração de Raios X

Os difratogramas obtidos para o titânio cp e dos dois lingotes, que são as condições Ti5Ni#0A e Ti5Ni#0B, estão mostrados na Figura 32. Observa-se que não houve modificações nas posições dos picos, embora haja pequenas variações nas intensidades destes, provando que a liga continua com a fase alfa do titânio, estrutura hexagonal compacta [10-12] conforme se observa na similaridade com o difratograma do titânio da Figura 33 retirado da literatura [44]. Houve ligeiras modificações nas simetrias dos picos indicando que houve deformações na rede com o substitucional níquel [25, 45]. A Figura 34 mostra os difratogramas das amostras em todas as condições estudadas neste trabalho.

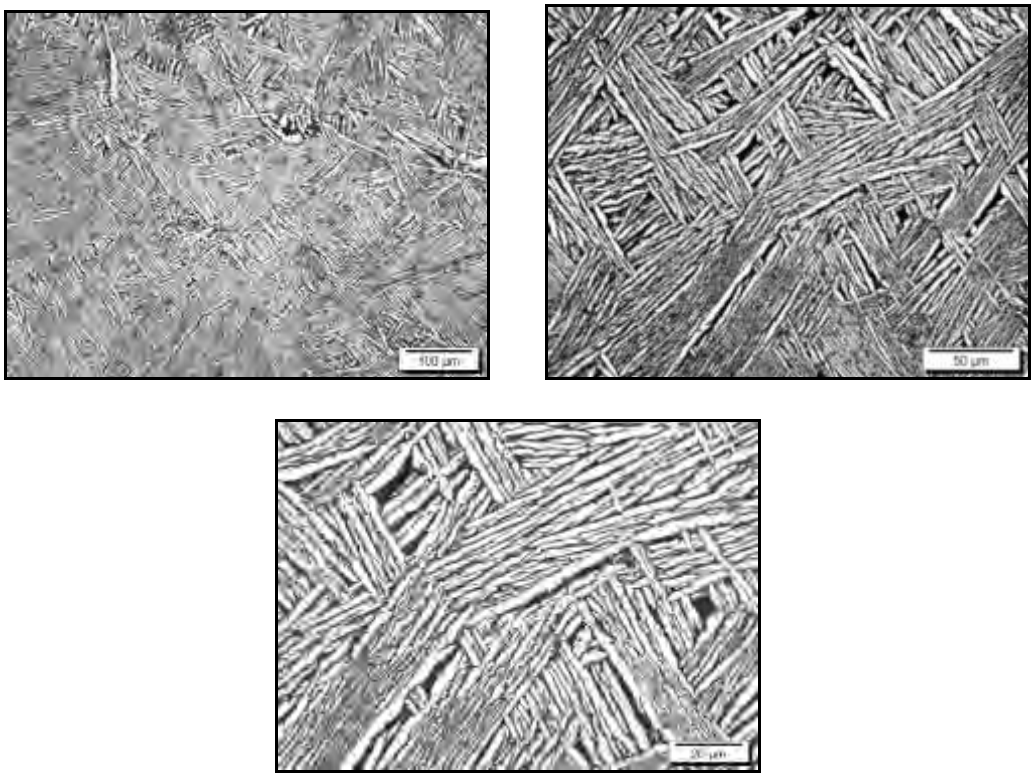

Figura 27 – Micrografias para a amostra Ti5Ni#0B.

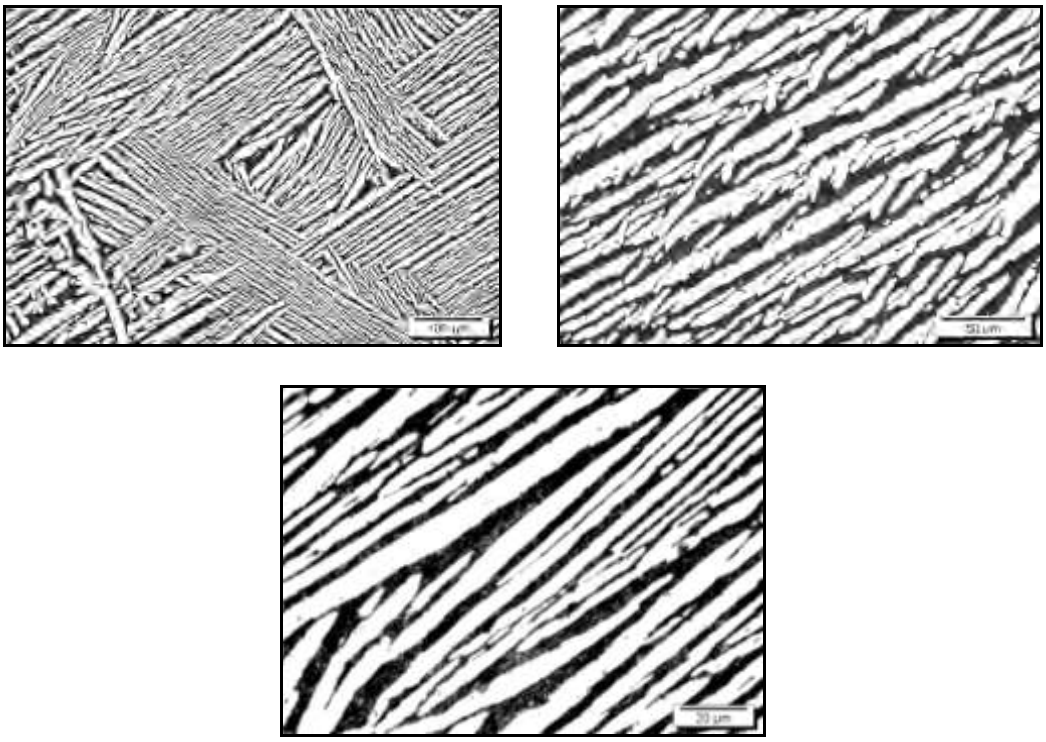

Figura 28 – Micrografias para a amostra Ti5Ni#2.

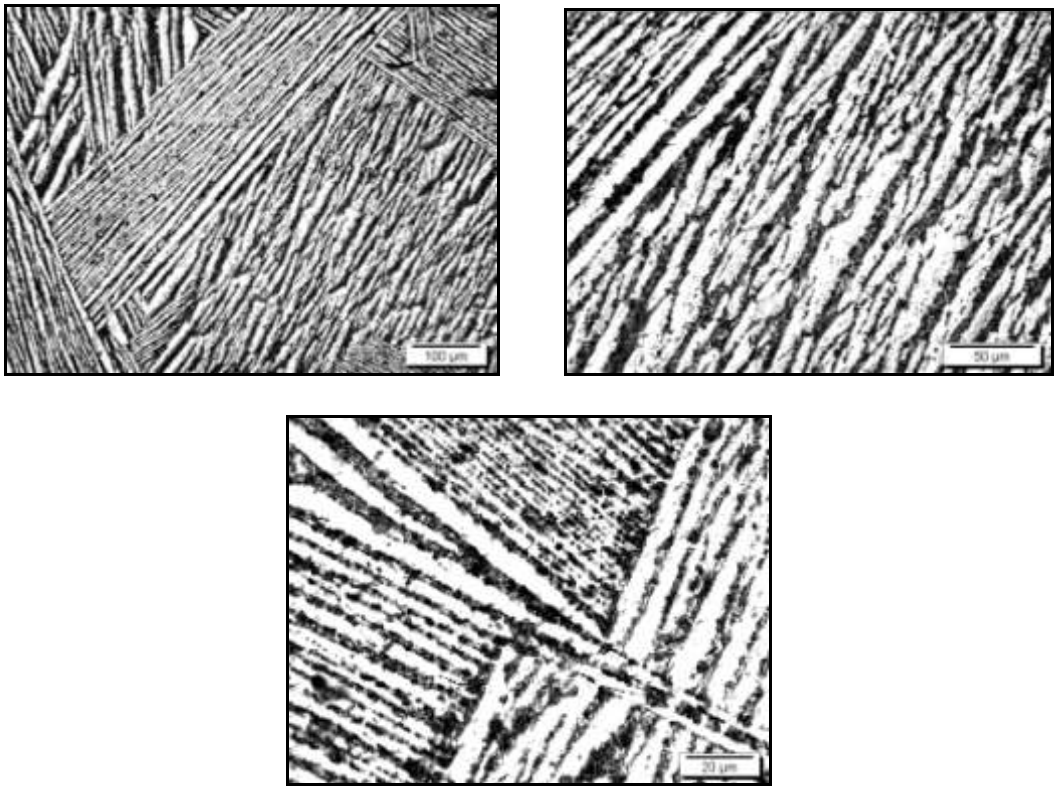

Figura 29 – Micrografias para a amostra Ti5Ni#3.

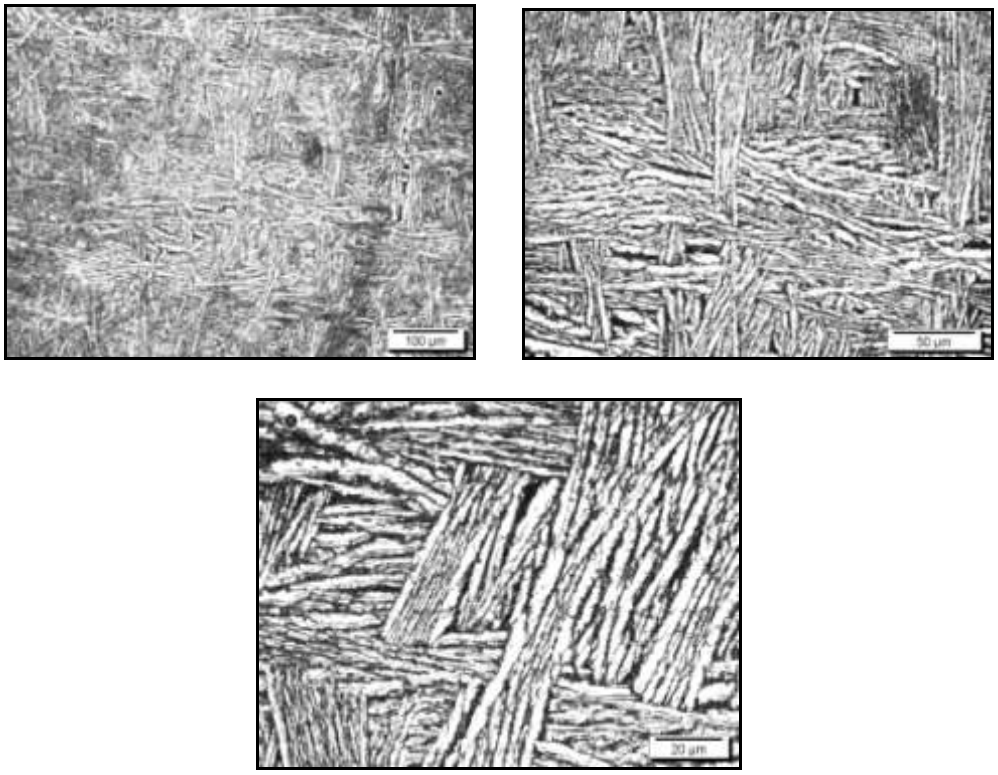

Figura 30 – Micrografias para a amostra Ti5Ni#4.

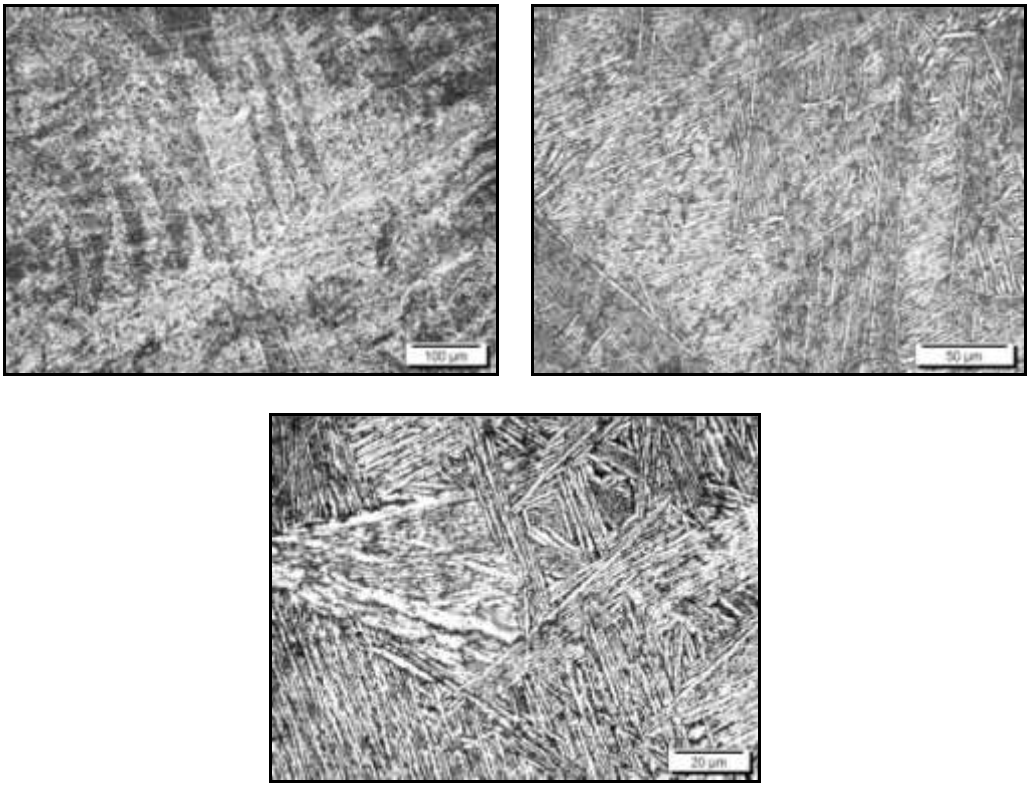

Figura 31 – Micrografias para a amostra Ti5Ni#5.

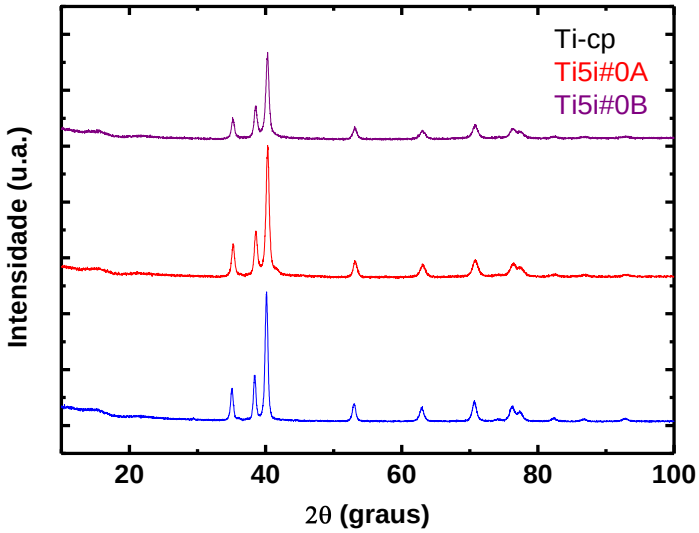

Figura 32 - Difratogramas das amostras após a fusão, comparados com o Ti cp.

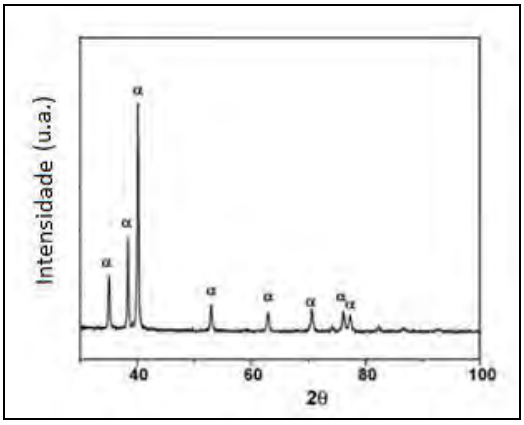

Figura 33 – Difratograma de estrutura α do titânio retirado da literatura [44].

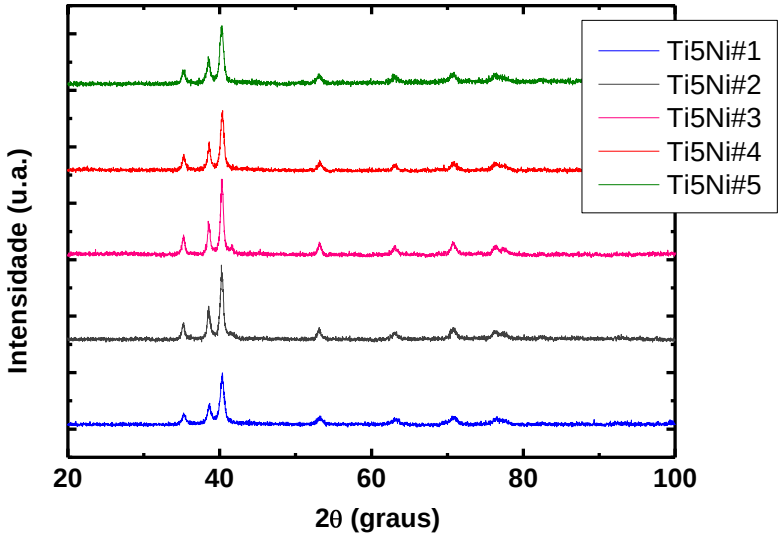

Figura 34 - Difratogramas das amostras em todas as condições estudadas neste trabalho.

Novamente a similaridade entre os difratogramas mostra que não houve grande alteração na estrutura com a adição de níquel e oxigênio ao titânio. No caso das três primeiras condições, a liga continuou com a fase alfa do titânio, o que está de acordo com as micrografias que serão vistas mais adiante. As duas últimas condições apresentam a fase martensítica α' (como também mostram as micrografias mais adiante). Por isso, não houve deslocamentos dos picos, pois esta fase também é hexagonal compacta. Aparentemente, se houve alguma retenção da fase β ou α'' em função dos processamentos, deve ter sido mínima, não sendo detectável por esta simples observação. Mudanças nas simetrias dos picos indicam que houve distorções na rede com a adição de oxigênio intersticial [26, 45].

5.7 – Densidade

Os valores obtidos para a densidade são apresentados na Tabela 6 e a Figura 35 mostra a relação da densidade com a quantidade de oxigênio.

Tabela 6 – Valores de densidade para as amostras da liga Ti-5%pNi.

Amostra	Densidade (g/cm^3)
Ti5Ni#0	4,620± 0,002
Ti5Ni#1	4,645 ± 0,004
Ti5Ni#2	4,636 ± 0,009
Ti5Ni#3	4,636 ± 0,004
Ti5Ni#4	4,664 ± 0,006
Ti5Ni#5	4,66 ± 0,01

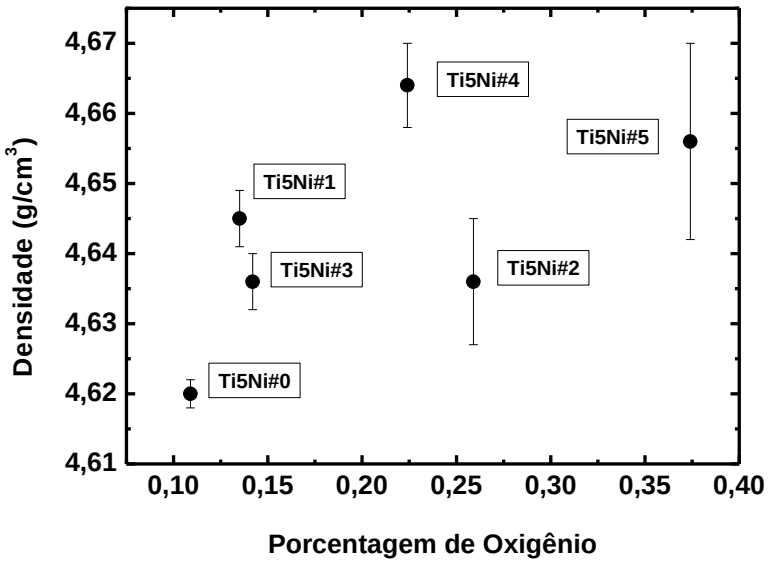

Figura 35 – Relação entre a densidade e a quantidade de oxigênio presente nas amostras.

A análise da figura mostra um comportamento não linear da densidade com a concentração de oxigênio, pois é um elemento com densidade bem menor em relação aos metais logo não houve considerável influência. Observa-se que amostras com microestruturas semelhantes (#2 e #3; #4 e #5 e os dois lingotes cujos valores estão na Tabela 3) apresentam valores de densidades próximos e ligeiramente diferentes em relação às demais, provando que a densidade depende da microestrutura. O maior valor é observado nas amostras #4 e #5, que

é atribuído à alteração microestrutural devido ao resfriamento rápido acima da temperatura β–transus que provoca o aparecimento da fase martensítica. De alguma forma, esta nova microestrutura com pacotes lamelares menores e mais numerosos, provoca uma pequena diminuição do volume da liga e está de acordo com trabalhos anteriores [11, 12].

5.8 – Método de Rietveld

Foi realizado o refinamento dos difratogramas pelo método de Rietveld para determinar como variam os parâmetros de rede, *a* e *c*, em função da adição de níquel e oxigênio ao titânio. Os resultados deste refinamento estão mostrados nas Figuras 36 a 43.

Observa-se boa aproximação entre os difratogramas medidos para as amostras e o calculado pelo refinamento. Assim podem ser considerados válidos os dados obtidos para parâmetros de rede. A Tabela 8 contém estas informações.

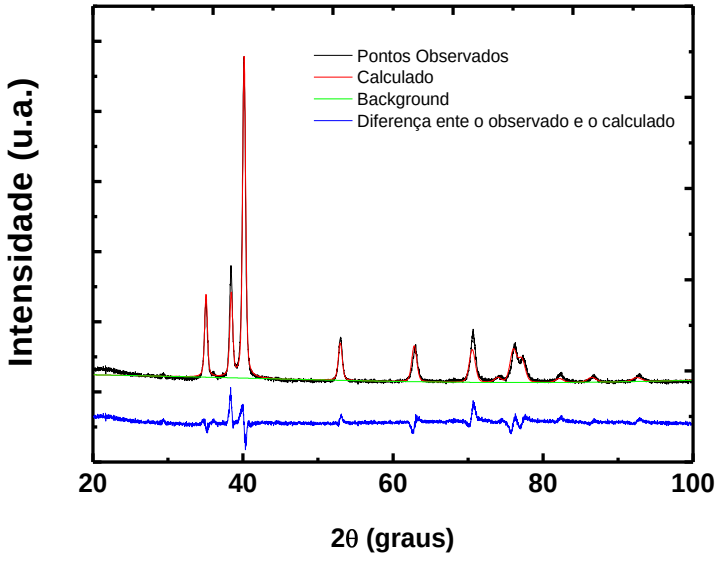

Figura 36 - Difratogramas observado e obtido após refinamento pelo método de Rietveld para uma amostra de Ti-cp.

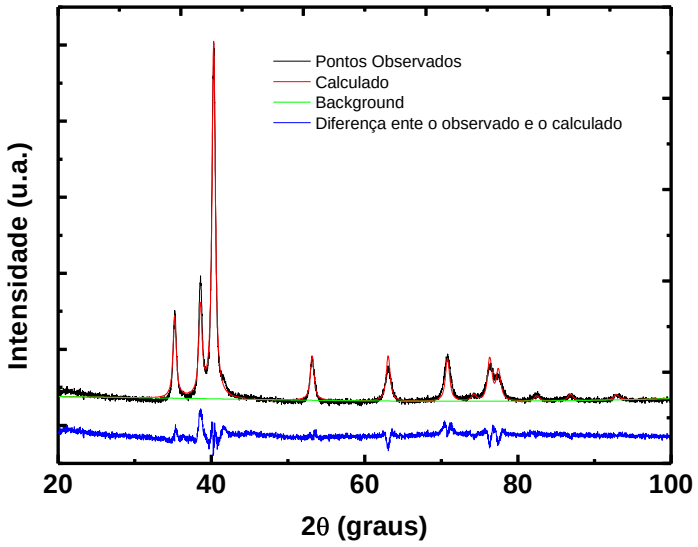

Figura 37 - Difratogramas observado e obtido após refinamento pelo método de Rietveld para uma amostra de Ti5%Ni#0A.

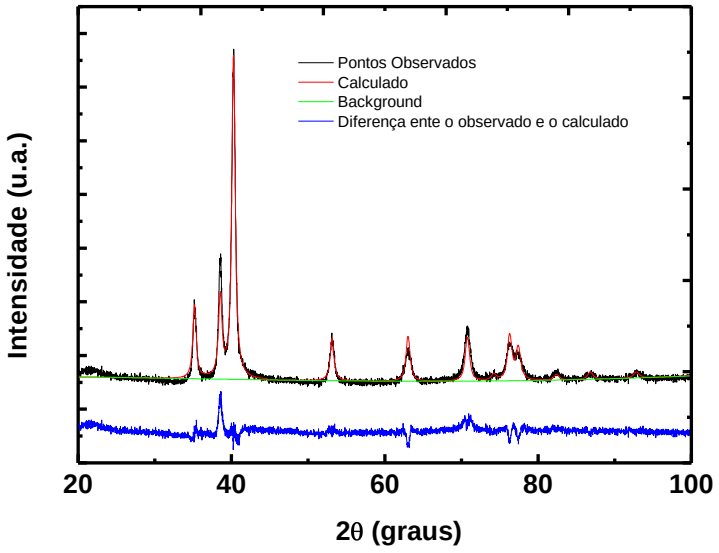

Figura 38 - Difratogramas observado e obtido após refinamento pelo método de Rietveld para a amostra Ti5%Ni#0B.

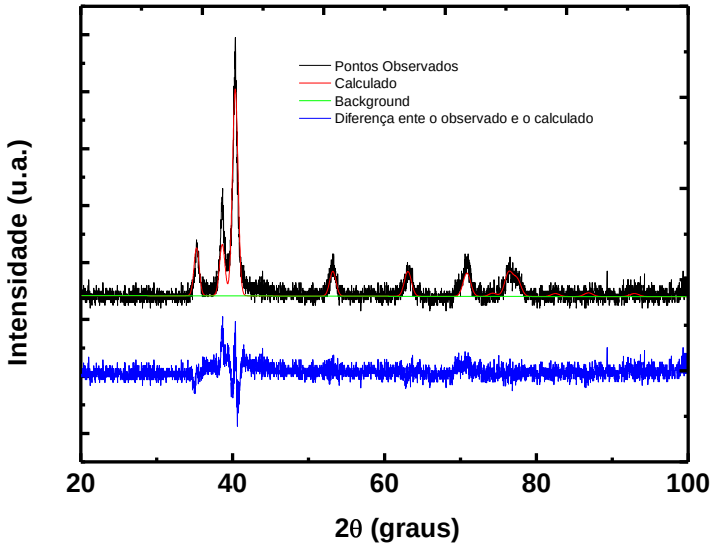

Figura 39 - Difratogramas observado e obtido após refinamento pelo método de Rietveld para a amostra Ti5%Ni#1.

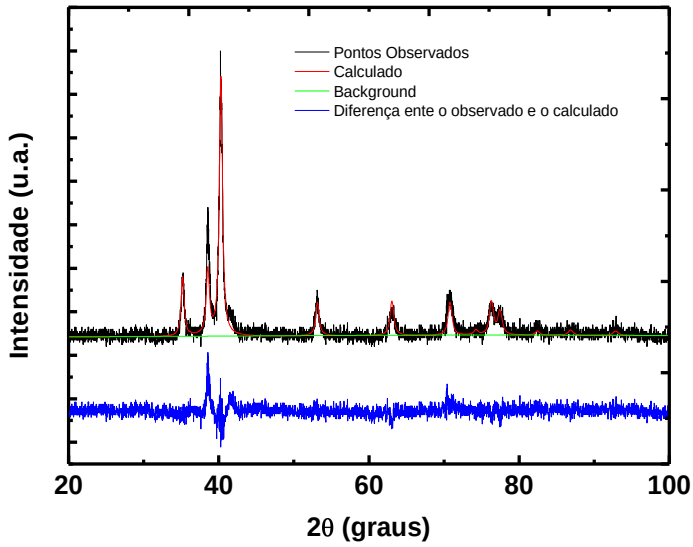

Figura 40 - Difratogramas observado e obtido após refinamento pelo método de Rietveld para a amostra Ti5%Ni#2.

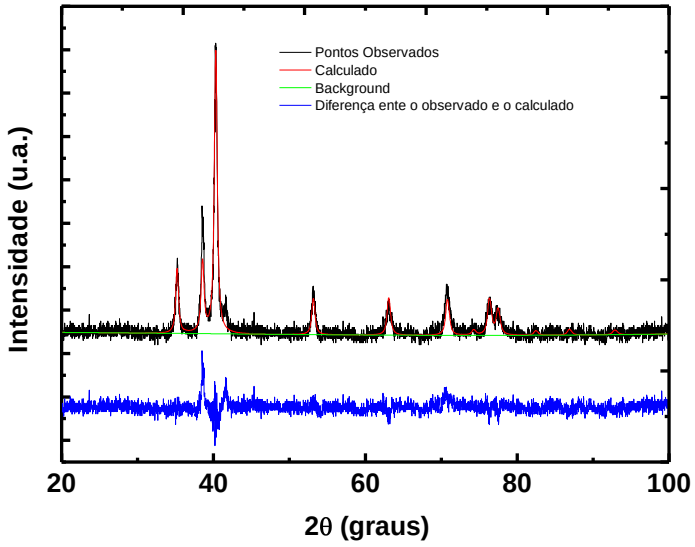

Figura 41 - Difratogramas observado e obtido após refinamento pelo método de Rietveld para a amostra Ti5%Ni#3.

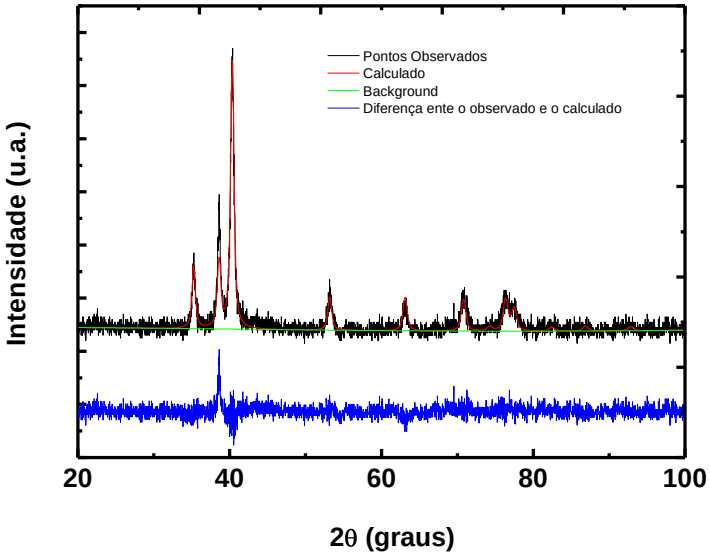

Figura 42 - Difratogramas observado e obtido após refinamento pelo método de Ritveld para a amostra Ti5%Ni#4.

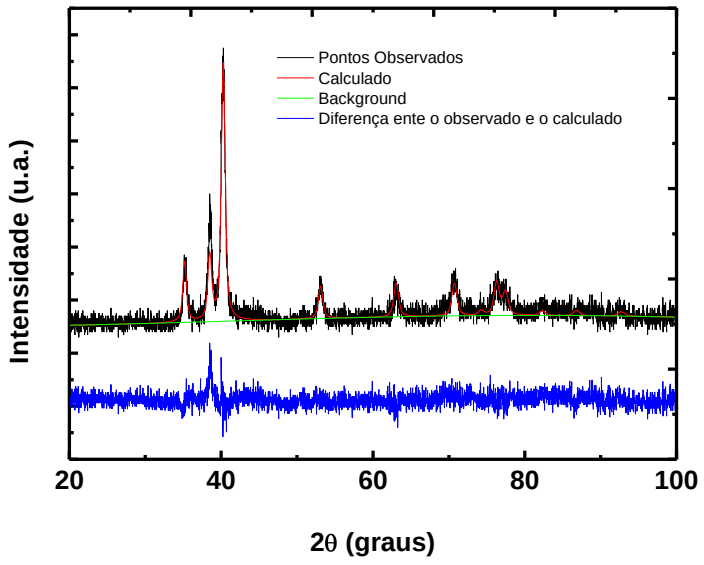

Figura 43 - Difratogramas observado e obtido após refinamento pelo método de Ritveld para a amostra Ti5%Ni#5.

Tabela 7 - Parâmetros de rede obtidos pelo Método de Ritveld para as amostras estudadas neste trabalho.

Amostra	a (Å)	c (Å)	c/a (Å)
Ti-cp	2,965599	4,701466	1,58533
Ti5Ni#0A	2,955970	4,687889	1,58590
Ti5Ni#0B	2,956601	4,68837	1,58572
Ti5Ni#1	2,956337	4,685883	1,58503
Ti5Ni#2	2,95582	4,688525	1,58620
Ti5Ni#3	2,954576	4,686716	1,58625
Ti5Ni#4	2,956481	4,690159	1,58639
Ti5Ni#5	2,955513	4,693298	1,58798

As Figuras 44 e 45 mostram a relação entre os parâmetro de rede e a porcentagem de oxigênio presente nas amostras.

Na literatura, o valor da razão *c/a* do titânio é 1,587 [25]. Comparando-se com o valor mostrado na Tabela 7, 1,58533, isto representa um desvio de 0,105%. Como o raio atômico

do níquel é menor em relação ao titânio (veja Tabela 1), sua adição ao titânio deve diminuir os parâmetros de rede [25]. Os dados da Tabela 7 estão de acordo com a literatura.

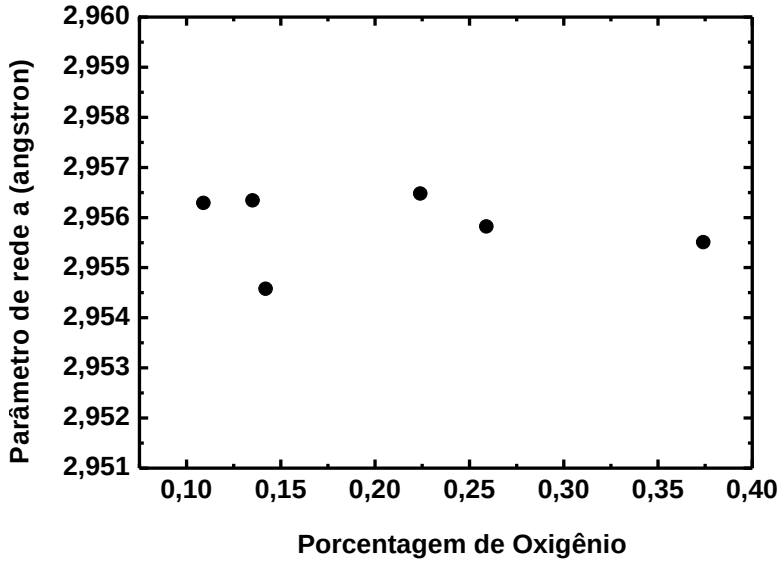

Figura 44 – Relação entre o parâmetro de rede *a* e a quantidade de oxigênio.

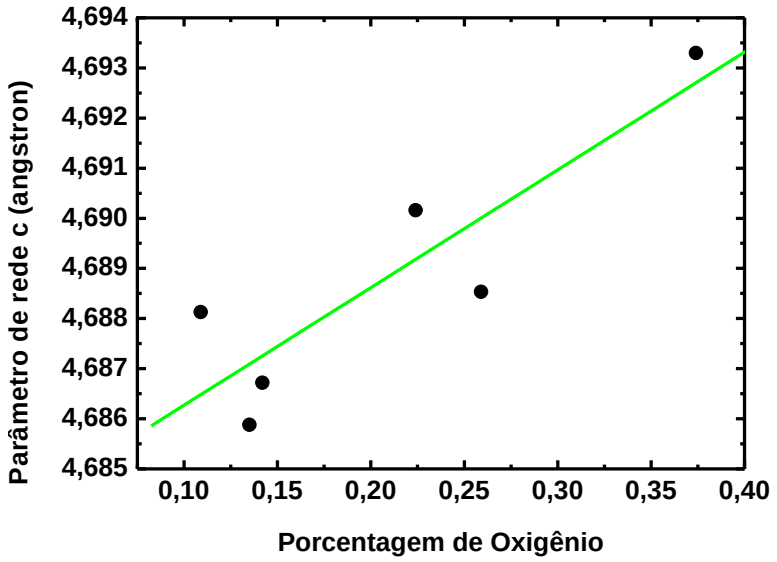

Figura 45 – Relação entre o parâmetro de rede *c* e a quantidade de oxigênio.

Levando-se em consideração a adição de oxigênio, a tendência é deformar a rede de modo a aumentar seus parâmetros [26], já que os locais nos interstícios são pequenos, embora não é possível afirmar que todos estes estejam nas posições intersticiais, esta deformação deve ser mínima. O gráfico da Figura 44 não mostra uma relação clara entre o parâmetro de rede a da rede HCP e a concentração de oxigênio. Já na Figura 45, pode ser observado claramente

um crescimento do parâmetro de rede c da rede HCP em relação à quantidade de oxigênio Segundo Jaffe [46], enquanto o parâmetro a permanece praticamente constante para solução sólida intersticial de oxigênio, o parâmetro c aumenta e associou isso ao fato de que a razão c/a do titânio e suas ligas experimental é menor do que a teórica.

5.9 – Microdureza

Os valores de microdureza para as amostras das ligas Ti-5%pNi em todas as condições estudadas neste trabalho estão mostrados na Tabela 8.

Tabela 8 – Resultados dos ensaios de microdureza.

Amostra	Microdureza (HV)
Ti5Ni#0	226 ± 27
Ti5Ni#1	306,4 ± 13,2
Ti5Ni#2	272 ± 17
Ti5Ni#3	220,4 ± 21,7
Ti5Ni#4	248,4 ± 19,9
Ti5Ni#5	263,6 ± 21,5

A Figura 46 mostra a relação entre a microdureza e a quantidade de oxigênio presente nas amostras.

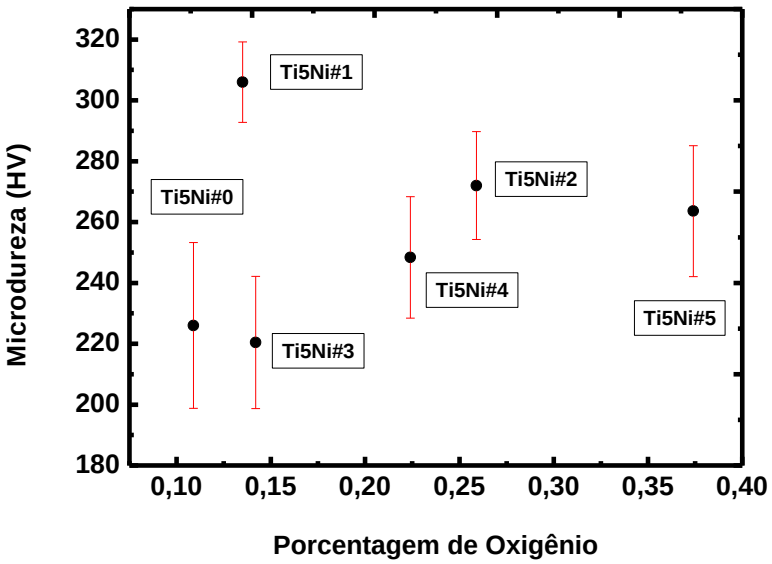

Figura 46 – Relação entre a microdureza e a quantidade de oxigênio.

A microdureza da liga após a fusão é maior em relação ao titânio comercialmente puro cujo valor é de 100HV. Isto era de se esperar, pois a presença de átomos diferentes numa estrutura cristalina provoca dificuldades nos deslocamentos das discordâncias durante a deformação plástica [34].

A amostra #1 apresenta maior valor de dureza, pois sofreu deformação mecânica durante o processo de forjamento e assim os grãos foram comprimidos. A energia de deformação acumulada, conjugada com grãos menores dificulta o movimento das discordâncias [34], aumentando o valor da dureza do material.

O valor da microdureza da amostra #2 diminuiu em relação à condição #1 em função do processo de recozimento, permitindo a liberação da energia acumulada no processo de deformação e também propiciou o crescimento dos grãos [34]. No entanto, em relação à condição #0, o valor é mais elevado, devendo-se à grande quantidade de oxigênio [47]. O papel do oxigênio intersticial em aumentar a dureza fica claro comparando-se os valores para o Ti grau 1 (cp-Ti: 0,2Fe, 0,18O), que contém 0,18% em peso de oxigênio e cuja microdureza é 120 HV com o Ti grau 4 (cp-Ti: 0,5Fe, 0,40O), com 0,4% de oxigênio e microdureza igual a 260 HV [25]. A amostra #3 apresenta mesma estrutura que a #2, grãos grandes e livres de tensões internas, porém, a diminuição do valor de microdureza em relação a esta se deve à menor quantidade de oxigênio presente em solução sólida.

O aumento da dureza na amostra #4 é devido ao aumento de oxigênio pelo processo de dopagem e surgimento da fase martensítica que apresentam maior dureza, já que sua estrutura apresenta pacotes de lamelas menores e mais numerosos com direções cristalográficas diferentes, o que representa maior quantidade de barreiras para as discordâncias. Estudos anteriores comprovam que mudanças na microestrutura provocam alterações na microdureza de materiais [48]. Na condição #5 o valor é mais elevado em relação à condição #4 e se deve a maior quantidade de oxigênio e de estruturas lamelares menores, já que esta condição igualmente apresenta a fase martensítica [23].

O gráfico apresentado na Figura 46 não mostra uma relação direta entre a microdureza e a quantidade de oxigênio, pois este não é o único fator que a influencia, dependendo também da microestrutura do material. Admite-se que as margens de erro são relativamente

grandes, mas os valores médios são coerentes levando-se em conta as características das amostras.

5.10 – Módulo de Elasticidade Dinâmico

Após a coleta dos valores de freqüência em função da temperatura por meio do pêndulo de torção, cálculo das dimensões das amostras e aplicação das Eqs. 8 e 9 obteve-se os valores de módulo de elasticidade ou módulo de Young relativos em relação às diferentes condições. Tais valores estão expressos no gráfico da Figura 47:

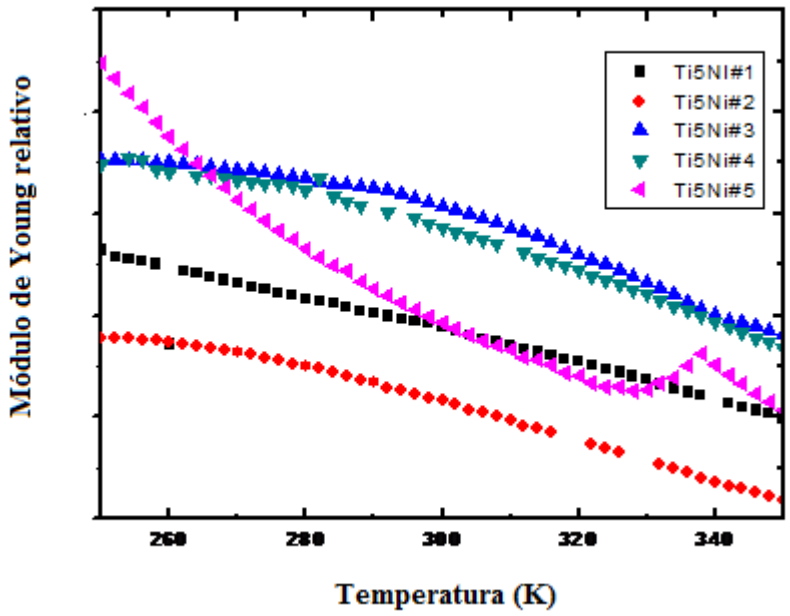

Figura 47 – Módulo de Young relativo para as amostras, em todas as condições estudadas.

Em todas as amostras observa-se uma diminuição do módulo com o aumento da temperatura devido ao amolecimento natural que ocorre em metais. A dilatação que ocorre significa maiores distâncias de equilíbrio entre os átomos, diminuindo a força de atração e sua rigidez.

A Figura 48 mostra o Módulo de Elasticidade Relativo à temperatura de 37°C em função da concentração de oxigênio.

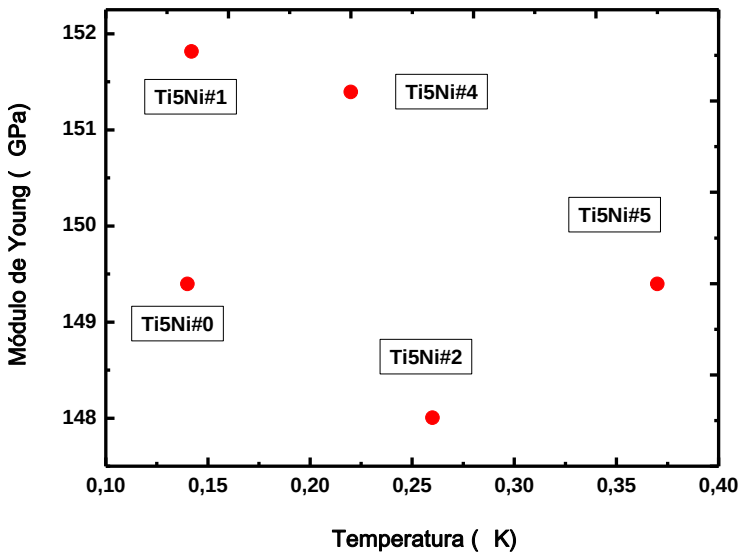

Figura 48 – Módulo de Young relativo a 37°C em função da porcentagem de oxigênio em todas as condições estudadas.

Trabalhos anteriores [11-13, 49, 50] indicam que em ligas de titânio com predominância da fase β (CCC) o oxigênio intersticial provoca aumento do módulo de elasticidade, tais intersticiais reorientam-se sob tensão e no caso das ligas com predominância da fase α (HC), o efeito contrário, neste caso os átomos intersticiais não estão livres para se moverem devido ao maior empacotamento da célula unitária, provocando um aumento principalmente no parâmetro de rede *c*, distanciando os átomos e diminuindo suas interações, conforme indicado no gráfico da Figura 48, onde mostra uma tendência no decaimento do valor do módulo com o aumento da quantidade de oxigênio.

No caso das amostras aqui consideradas, como apresentam fases α e α' (ambas HC) predominantemente, a tendência deve ser a diminuição do módulo de elasticidade com o aumento do oxigênio. Isto é observado comparando-se as amostras #2 e #3 que possuem quase a mesma microestrutura (estruturas lamelares maiores), como a amostra #2 apresenta maior conteúdo de oxigênio.

5.11 – Testes de Biocompatibilidade *in vitro*

Os resultados do teste de absorbância, ou seja, o teste de biocompatibilidade quantitativo estão mostrados no gráfico da Figura 49:

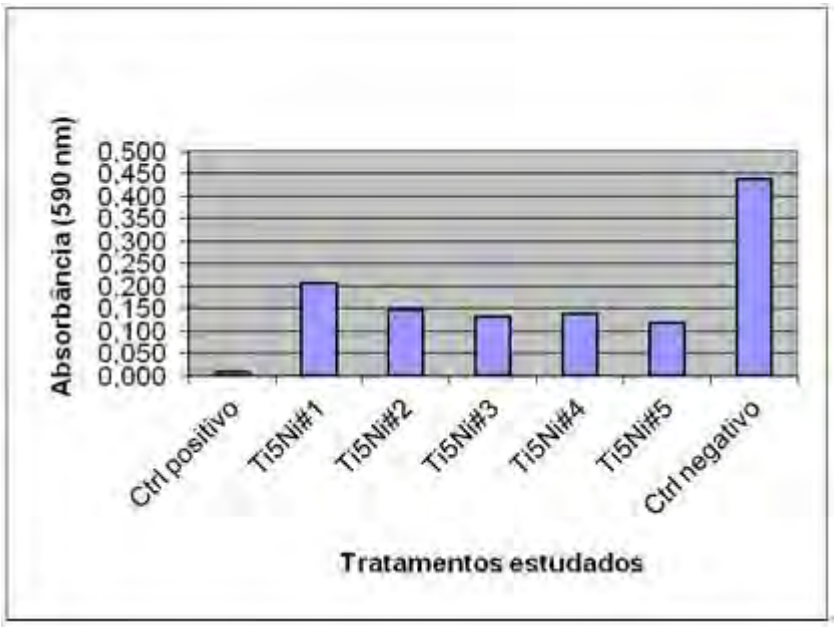

Figura 49 – Teste citotóxico quantitativo por meio de valores de absorbância.

Observa-se em todas as condições de estudo que os valores de absorbância estão acima do controle positivo de citotoxicidade o que significa maiores números de células vivas em relação a este controle. Os valores de absorbância em função da a quantidade de oxigênio estão mostrados na Figura 50. Observa-se que não há uma relação direta entre os valores de absorbância e a quantidade de oxigênio, concluindo-se que a adição de oxigênio não influencia de maneira significativa a biocompatibilidade da liga preparada.

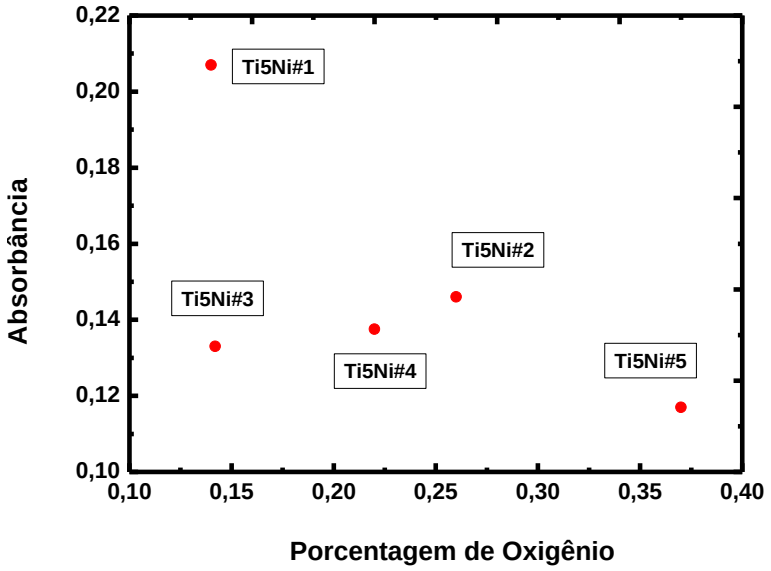

Figura 50 – Relação entre os valores de absorbância de acordo com a quantidade de oxigênio.

Para a análise qualitativa ou morfológica das células foram obtidas micrografias no microscópio eletrônico de varredura, em cada uma das condições estudadas. A Figura 51 mostra a morfologia das células aderidas ao controle negativo (placa de cultura) e as Figuras 52 a 56, mostram a morfologia das células aderidas à superfície das amostras, em todas as condições estudadas.

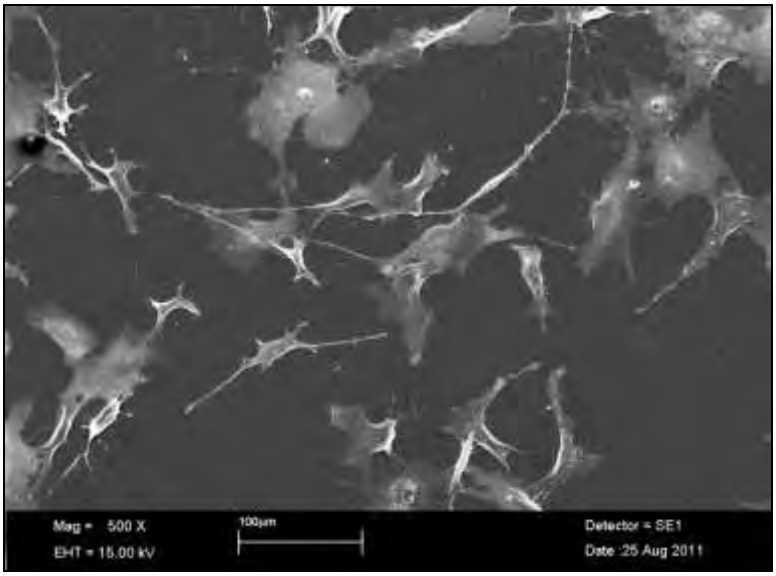

Figura 51 – Morfologia das células aderidas sobre o controle negativo.

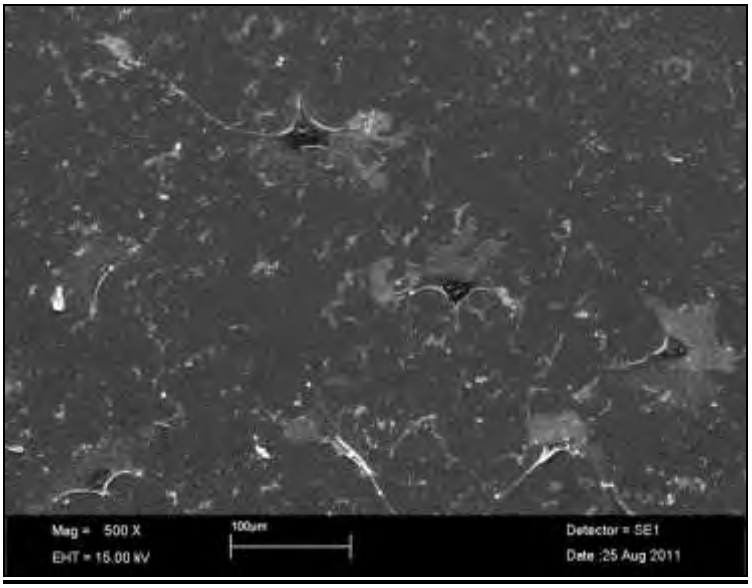

Figura 52 – Morfologia das células aderidas sobre a superfície da amostra Ti5Ni#1.

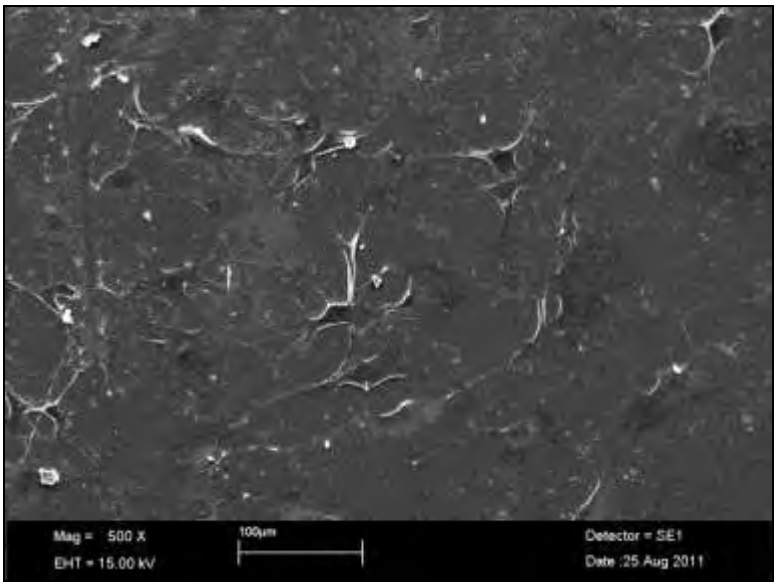

Figura 53 – Morfologia das células aderidas sobre a superfície da amostra Ti5Ni#2.

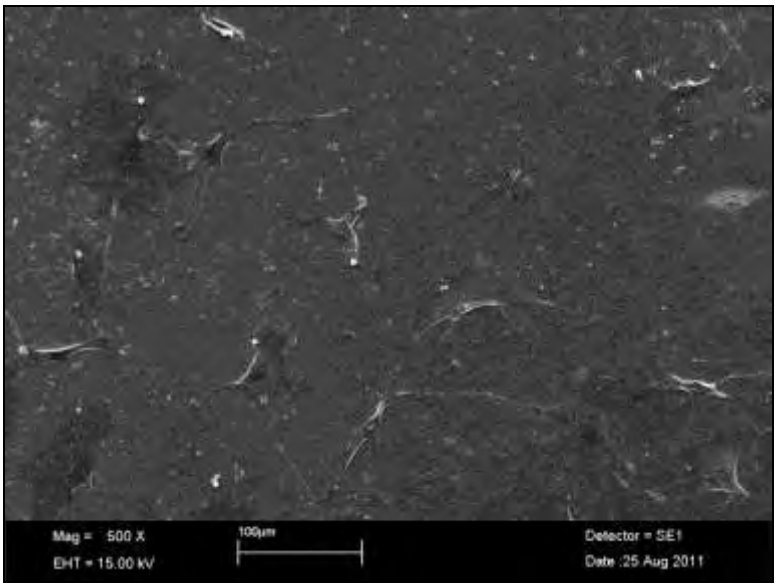

Figura 54 – Morfologia das células aderidas sobre a superfície da amostra Ti5Ni#3.

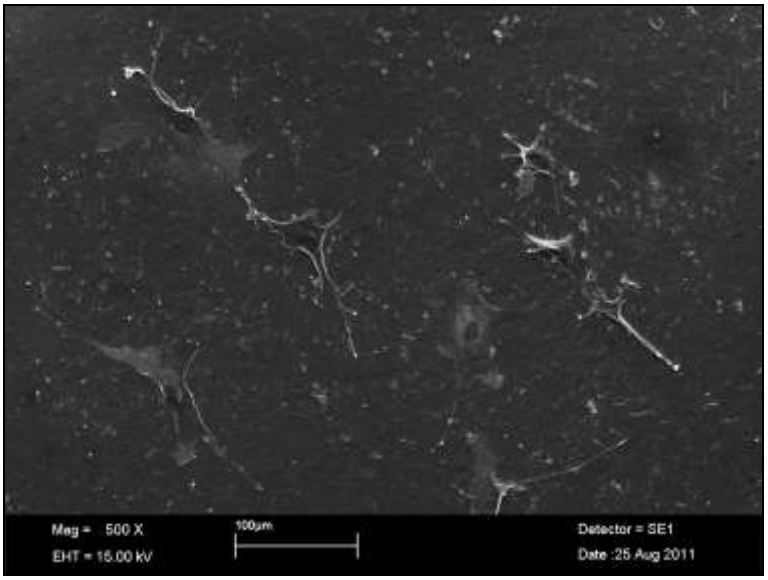

Figura 55 – Morfologia das células aderidas sobre a superfície da amostra Ti5Ni#4.

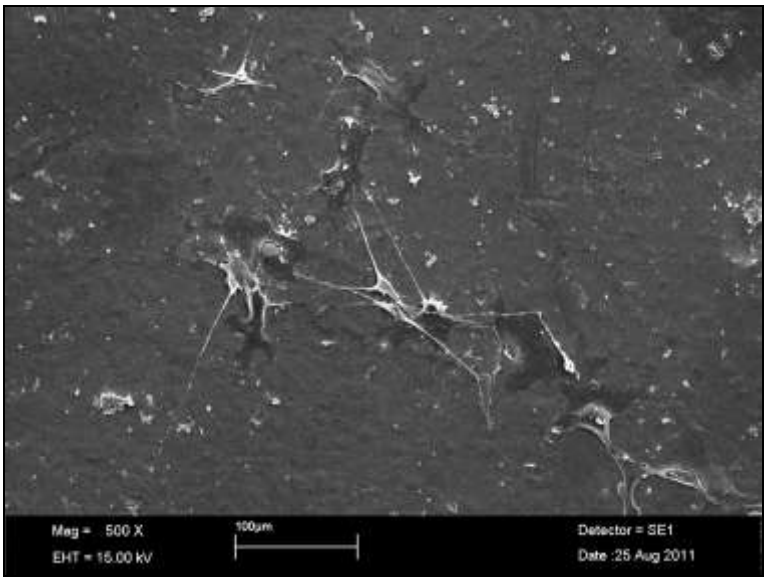

Figura 56 – Morfologia das células aderidas sobre a superfície da amostra Ti5Ni#5.

Em todas as micrografias observa-se os prolongamento do citoplasma graças às ligações entre este e as proteínas adsorvidas na superfície dos materiais. Isto indica que não houve a liberação de elementos tóxicos às células o que provocaria morte e desintegração destas, evidenciando boa biocompatibilidade da liga em todas as condições de processamento. Estes resultados estão de acordo com o trabalho de Bogdanski e colaboradores [14].

6 – Conclusões

Neste trabalho foram preparadas e caracterizadas amostras da liga Ti-5%pNi. A densidade dos lingotes obtidos mostra que a liga apresenta a estequiometria desejada, pois o erro em relação à densidade teórica foi de apenas cerca de 1,30%. Os dados da análise química comprovam a composição correta da liga.

A análise de gases comprovou a quantidade de oxigênio diferente em cada condição, sendo maior nas amostras que sofreram aquecimento na temperatura acima da β-transus e dopadas com pressão positiva de oxigênio.

As medidas de densidade mostram que os valores dependem da microestrutura e são poucos afetados pela quantidade de oxigênio.

Os difratogramas mostram que não houve modificações nas posições dos picos o que significa que as amostras apresentam estruturas monofásicas α e α' em sua maioria, se houve alguma retenção da fase β ou α'', tal valor não foi suficiente para detecção por meio da simples observação. Pequenas diferenças nos formatos dos picos acusam distorções na rede cristalina em virtude da inserção dos átomos de níquel e oxigênio. Tais distorções foram comprovadas pelos valores obtidos dos parâmetros de rede, pois diminuem com a inserção de níquel, mas aumentam de acordo com a quantidade de oxigênio.

As micrografias mostram a estrutura "basket-weave" no caso das amostram que sofreram resfriamento rápido acima da temperatura β-transus, enquanto que estruturas lamelares maiores foram observadas nas amostras cujo processo de resfriamento lento permitiu os processos de difusão em grande escala. Tais estruturas são típicas das fases α' e α, respectivamente.

Os resultados de microdureza confirmam que a presença de átomos diferentes e estruturas com grãos menores aumentam seu valor.

Os valores de módulo de elasticidade mostraram que esta propriedade nas ligas α e α' de titânio diminui de acordo com o aumento da quantidade de oxigênio.

O teste de citotoxicidade quantitativo mostrou grande número de células vivas em contato com o material em estudo em todas as condições e o teste qualitativo mostrou boa morfologia das células.

Conclui-se que a condição que apresenta maior potencial para uso como biomateriais é a #2, já que o valor de módulo de elasticidade é menor.

7 – Sugestões para Trabalhos Futuros

Como continuidade deste trabalho pretende-se, produzir e caracterizar ligas de titânio com 10, 15 e 20 por cento em peso de níquel a fim de analisar a influência do teor deste elemento nas propriedades mecânicas, químicas, estruturais e biológicas destas ligas, assim como o oxigênio intersticial.

Além dos ensaios realizados neste trabalho serão efetuados ensaios de corrosão, para investigar a possível liberação de níquel em meios biológicos e microscopia eletrônica de varredura conjugada à técnica de espectroscopia de energia dispersiva que permite a monitoração de variações de composição em escala microestrutural.

8 - Referências

[1] WILLIAMS. D. F. **The Williams dictionary of biomaterials**. Liverpool University Press, Liverpool (1999).

[2] WILLIANS, D. F. Definitions in Biomaterials. **Progress in Biomedical Engineering,** v. 4, 1987.

[3] WILLIAMS, D.F. A model for biocompatibility and its evaluation. **Journal of Biomedical Engineering**, v. 11, p. 185-191, 1989.

[4] LLOYD, A. W. Biomaterials—where are we going? **Pharmaceutical Science & Technology Today**, v. 1, p. 363-364, 1998.

[5] NASAB, M. B.; HASSAN, M. Metallic Biomaterials of Knee and Hip - A Review. **Trends Biomater. Artif. Organs,** v. 24, p. 69-82, 2010.

[6] LANGER, R.; CIMA, L. G.; TAMADA, J. A.; Wintermantel, E. Future directions in biomaterials. **Biomaterials,** v. 11, p. 738-745, 1990.

[7] RATNER, B. D.; HOFFMAN, A. S.; SHOEN, F. J.; LEMONS, J. E. **Biomaterials Science – An introduction to Materials in Medicine.** San Diego, Academic Press, 1996.

[8] PARK, J. AND LAKES, R. S. **Biomaterials, An Introduction.** 3rd Edition. Ed.Springer, 2007.

[9] BRUNETTE. D. M.; TENGVALL. P.; TEXTOR. M.; THOMSEN. P. **Titanium in Medicine - Engineering Materials**. Berlin & Heidelberg, Germany, Springer-Verlag, 2001.

[10] SILVA, L.M. **Influência da dopagem com oxigênio nas propriedades anelásticas e biocompatibilidade de ligas Ti-5%pNb e Ti-10%pNb**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2009.

[11] NOGUEIRA, R. A. **Efeito do oxigênio nas propriedades anelásticas da liga Ti-10Mo para aplicação biomédica.** Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2008.

[12] VICENTE, F. B. **Influência do oxigênio nas propriedades anelásticas e biocompatibilidade de ligas Ti-5Zr e Ti-10Zr**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2009.

[13] RUIZ, S. L. M. **Efeito do oxigênio nas propriedades anelásticas e biocompatibilidade de ligas de Ti-Ta utilizadas como biomaterial**. Dissertação (Mestrado em Ciência e

Tecnologia de Materiais) - Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2009.

[14] BOGDANSKI, D**.** Easy assessment of the biocompatibility of Ni–Ti alloys by in vitro cell culture experiments on a functionally graded Ni–NiTi–Ti material. **Biomaterials**, v. 23, p. 4549-4555, 2002.

[15] DUERIG, T.; PELTON A.; STÖCKEL, D. An Overview of Nitinol Medical Applications. **Materials Science and Engineering,** v. 273, p. 149–160, 1999.

[16] Z.D. CUI; CHEN, M.F.; ZHANG, L.Y.; HU, R.X.; ZHU, S.L.; YANG, X.J. Improving the biocompatibility of NiTi alloy by chemical treatments: An in vitro evaluation in 3T3 human fibroblast cell. **Materials Science and Engineering**, v. 28, p. 1117-1122, 2008.

[17] SVETLANA A.; SHABALOVSKAYA; TIAN, H.; ANDEREGG, J. W.; SCHRYVERS, D. U.; CARROLL, W. U.; HUMBEECK, J. V. The influence of surface oxides on the distribution and release of nickel from Nitinol wires. **Biomaterials,** v. 30, p. 468–477, 2009.

[18] BERNARD, S. A.; BALLA, V. K.; DAVIES, N. M.; BOSE, S.; BANDYOPADHYAY, A. Bone cell–materials interactions and Ni ion release of anodized equiatomic NiTi alloy. **Acta Biomaterialia**, v. 7, p. 1902–1912, 2011.

[19] RAUTRAY, T. R.; NARAYANAN, R.; KIM, K. H. Ion implantation of titanium based biomaterials. **Progress in Materials Science,** v. 56, p. 1137–1177, 2011.

[20] SHABALOVSKAYA, S.; J. ANDEREGG, J.; HUMBEECK, J. V. Critical overview of Nitinol surfaces and their modifications for medical applications**. Acta Biomaterialia,** v. 4, p. 447–467, 2008.

[21] ZHENG, C.Y.; NIE, F.L.; ZHENG, Y.F.; CHENGC,Y. S.C.; WEID , S.C.; Valiev R.Z. Enhanced in vitro biocompatibility of ultrafine-grained biomedical NiTi alloy with microporous surface. **Applied Surface Science,** v. 257, p. 9086– 9093, 2011.

[22] PRYMAK, O.; BOGDANSKI, D.; Kö LLER, M.; ESENWEIN, S. A.; MUHR, G.; BECKMANN, F.; DONATH, T.; ASSAD, M.; EPPLE, M. Morphological characterization and in vitro biocompatibility of a porous nickel–titanium alloy**. Biomaterials**, v. 26, p. 5801–5807, 2005.

[23] LÜTJERING, G.; WILLIANS, J. C. **Titanium – Engeneering Materials and Processes.** New York, 2ª Edição, Ed. Springer, 2003.

[24] FLINN, R. A.; TROJAN, P. K. **Engineering Materials and Their Applications.** Boston, MA, 2nd Edition, Houghton Mifflin Company, 1981.

[25] LEYENS, C.; PETERS, M. **Titanium and Titanium Alloys,** Willey, New York, 2005.

[26] MIRANDA, P. E. V.; RODRIGUES, J. ; A. **Gases em Metais e Ligas – fundamentos e aplicações na engenharia.** Ed. Didática e Científica, Rio de Janeiro, 1994.

[27] DEAN, A. D. **Lange´s Handbook of Chemistry.** 4ª Edition. McGraw-Hill, inc, 1992.

[28] Properties and selection of Metals. **Metals Handbook.** 8th Edition. Metals Park, Ohio, 1972.

[29] Microestrutures and properties of industrial alloys. **Metals Handbook.** 8th Edition. Metals Park, Ohio, 1972.

[30] SHACKELFORD. J. F. **Ciência dos Materiais.** 6ª Edição. São Paulo: Pearson Education, 2008.

[31] DUCOS, P. C. D. **Transformações de fase em ligas de níquel-titânio para ortodontia.** Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) - Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2006.

[22] CAMPISTA, C. S. **Comportamento mecânico de ligas com efeito memória-relação do processamento termomecânico com a eficiência em tratamento ortodôntico.** 2005. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

[33] ASHBY, M. F.; JONES, D. R. H. **Engenharia de Materiais.** Tradução da 3ª Edição. Campus, Rio de Janeiro, 2007, v. 2.

[34] CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução.** 5ª Edição. Editora Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, 2006.

[35] HALLIDAY, D. RESNICK, R.; WALKER, J. **Fundamentos de Física.** 7ª Edição. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2006, v. 2.

[36] YOUNG, R. A. **The Rietveld Method**. Oxford : University Press, 1993.

[37] GHOSH, J.; CHATTOPADHAYAY, S.K.; MEIKAP, A.K.; CHATTERJEE, S.K. Microstructure characterization of titanium-base aluminium alloys by X-ray diffraction using Warren–Averbach and Rietveld method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 453, p. 131-137, 2008.

[38] KHAMEI, A. A. AND DEHGHANI, K. A Study on the Mechanical Behavior and Microstructural Evolution of Ni60 wt%–Ti40 wt% (60Nitinol) Intermetallic Compound During Hot Deformation**. Materials Chemistry and Physics**, v. 123, p. 269-277, 2010.

[39] LARSO, A.C., VON DREELE, R.B.. **General Structure Analysis System (GSAS)**, Los Alamos (USA): Los Alamos National Laboratory, 2000.

[40] PUSKÁR, A. **Internal Friction of Materials.** Cambridge International Science Publishing, Londres, 2001.

[41] PINTÃO, C.A.F.; ALMEIDA, L.H.; GRANDINI, C.R., **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 25, p. 189-192, 2006.

[42] ISO 10993-5, 1993. **Biological evaluation of medical devices. Part 5: Test forcytotoxicity: in vitro methods**, International Organization for Standardization, Genebra (Sweden): ISO, 1993.

[43] MOORE, W. J. **Físico-Química.** 4ª Edição, Ed. Edgard Blücher, São Paulo, 1976.

[44] MAJUMBAR, P.; SINGH, S. B.; CHAKRABORTY, M. Elastic modulus as biomaterials titanium alloys by nano-identation and ultrasonic techniques – a comparative study. **Materials Science and Engeneering,** v. 489, p. 419-425, 2008.

[45] DRAGOMIR, I. C.; LIA, D.S.; CASTELLO-BRANCO, G. A.; GARMESTANI, H.; SNYDER, R.L.; RIBARIK, G.; UNGAR, T. Evolution of dislocation density and character in hot rolled titanium determined by X-ray diffraction. **Materials Characterization**, v. 55, p. 66–74, 2005.

[46] JAFFEE, R.I. **The Physical Metallurgy of Titanium Alloys**. Progress in Metal Physics 7, Pergamon Press, London (1958).

[47] HEO, K. H.A,1,; MUNIRATHNAM, N.R.;LIM, J. W.; LE, M. T.; CHOI, G. S. Effect of oxygen and yttrium doping on the electrical resistivity and hardness of titanium metal obtained by electron beam melting. **Materials Chemistry and Physics**, v. 112, p. 923–927, 2008.

[48] N. POONDLA, N.; T.S. SRIVATSAN, T.S.; PATNAIK, A.; PETRAROLI, M. A study of the microstructure and hardness of two titanium alloys: Commercially pure and Ti–6Al–4V. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 486, p. 162-167, 2009.

[49] NIEMEYER, T. C. **Efeito de elementos intersticiais nas propriedades físicas e biocompatibilidade da liga Ti-13Nb-13Zr**. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2008.

[50] ALMEIDA, L. H. **Efeito de elementos intersticiais nas propriedades anelásticas da liga Ti-35Nb-Zr-5Ta para aplicações biomédicas**. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2008.