

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

Fábio Bossoi Vicente

**Influência do Oxigênio nas Propriedades Anelásticas e
Biocompatibilidade de Ligas Ti-5Zr e Ti-10Zr**

**Bauru (SP)
2010**

Fábio Bossoi Vicente

**Influência do Oxigênio nas Propriedades Anelásticas e
Biocompatibilidade de Ligas Ti-5Zr e Ti-10Zr**

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)

2010

Vicente, Fábio Bossoi.

Influência do oxigênio nas propriedades anelásticas e biocompatibilidade de ligas Ti-5Zr e Ti-10Zr. /

Fábio Bossoi Vicente, 2010.

115 f. Il.

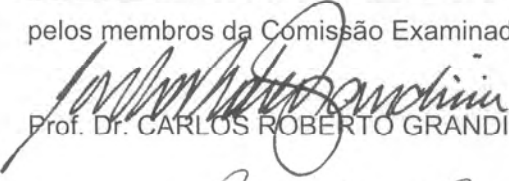
Orientador: Carlos Roberto Grandini

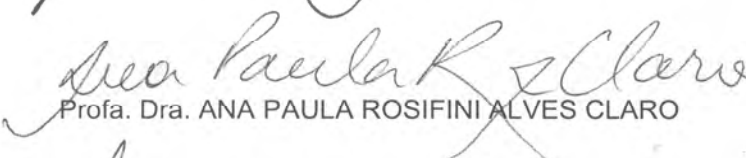
Dissertação (Mestrado)- Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2010

1. Ligas de titânio. 2. Espectroscopia mecânica. 3. Elasticidade - Módulo de. 4. Biomateriais. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE FÁBIO BOSSOI VICENTE, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.

Aos 27 dias do mês de julho do ano de 2010, às 09:00 horas, no(a) Anfiteatro da Pós-graduação/FC, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. CARLOS ROBERTO GRANDINI do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, Profa. Dra. ANA PAULA ROSIFINI ALVES CLARO do(a) Departamento de Materiais e Tecnologia / Faculdade de Engenharia de Guaratingueta, Prof. Dr. PAULO SERGIO DA SILVA JUNIOR do(a) Departamento de Física / Universidade Federal de São Carlos, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de FÁBIO BOSSOI VICENTE, intitulado "INFLUÊNCIA DO OXIGÊNIO NAS PROPRIEDADES ANELÁSTICAS E BIOCMPATIBILIDADE DE LIGAS Ti-5Zr E Ti-10Zr". Após a exposição, o discente foi argüido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADO. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.


Prof. Dr. CARLOS ROBERTO GRANDINI


Profa. Dra. ANA PAULA ROSIFINI ALVES CLARO


Prof. Dr. PAULO SERGIO DA SILVA JUNIOR

Aos meus pais por todo apoio.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço aos meus pais, João dos Santos Vicente e Sueli Aparecida Bossoi Vicente por me orientar com paciência e amor durante minha vida. Ao meu irmão Bruno pelo companheirismo.

Ao meu orientador Carlos Roberto Grandini, pela orientação, amizade e confiança, me auxiliando desde a iniciação científica a obter um grande conhecimento científico.

À prof^a Dr^a Ana Paula Rosifini Alves Claro e pelas valorosas discussões e pela colaboração. Agradeço também ao estudante Gustavo Bartiliga de Castro Rodrigues pelo auxílio técnico na fusão das amostras.

À Tatiani Ayako Goto Donato pelos ensaios citotóxicos das amostras.

Aos amigos do laboratório, Renata, Marcos, Luciano Monteiro, Samira, José Roberto, Diego, Angélica, Raul, Nádia, Dalai, Luciano Almeida, Terlize e Juliana pela troca de conhecimento, pela amizade e pela companhia divertida em congressos.

Aos amigos de república Alemão, Xoxó, Pedrão, Michel, e Monique pelo ambiente amistoso na república e na companhia das festas.

Ao pessoal dos laboratórios da UNESP, pelos encontros descontraídos no corredor do CASCA para tomar café e jogar conversa fora.

Aos amigos da graduação, Anne, Filipe, Fabião, Luis, Carteiro, Tiaguinho, Pedrão, Severino, Fernanda, Paola e toda a turma, pela amizade, pelas festas e pelo barquinho do eterno terceiro ano da física.

Aos amigos de Guarantã, em especial a turma do CAC Paulão, Mumu, Rudi, CD, Pé, Vitinho, Merim, Yoiti pelos finais de semana de festas e pela amizade de infância.

Aos meus familiares e à Regina pelo carinho e apoio.

À FAPESP pelo apoio financeiro.

“Se nada faz sentido, há muito que fazer”

Humberto Gessinger

VICENTE, F.B. **Influência do oxigênio nas propriedades anelásticas e biocompatibilidade de ligas Ti-5Zr e Ti-10Zr.** 2010. 115f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais). UNESP, Bauru, 2010.

RESUMO

Atualmente, existe a necessidade de se encontrar materiais confiáveis para o uso como biomateriais, principalmente em relação às suas propriedades mecânicas. Com isso, procura-se ligas com excelente biocompatibilidade, passividade química extrema e propriedades mecânicas para um bom comportamento do material a longo prazo. Amparado por excelentes propriedades, o titânio e suas ligas têm sido amplamente utilizados por várias décadas como materiais para implantes e dispositivos médicos em todo mundo. A liga Ti-6Al-4V ainda é a principal liga de titânio usada como biomaterial no Brasil, mas devido à preocupação sobre a toxicidade do alumínio e do vanádio a longo prazo, têm sido desenvolvidas novas ligas sem a presença destes elementos. Dentre as ligas binárias estudadas, a liga Ti-Zr apresenta propriedades vantajosas como boa resistência a tração, baixa densidade, boa biocompatibilidade. Neste trabalho amostras de Ti-5%p.Zr e Ti-10%p.Zr são submetidas a tratamentos térmicos de homogeneização e duas dopagens com oxigênio para verificar a influencia do processamento nas propriedades das ligas. As amostras foram caracterizadas através de medidas de densidade, microdureza, difração de raios X com análise de Rietveld, Análise Química, Análise de gases e ensaios de citotoxicidade. Ensaio no pêndulo de torção revelam o espectro anelástico das amostras e a resposta elástica do mesmo em função da temperatura. Através dos resultados pode-se obter uma relação entre a concentração de oxigênio e as propriedades mecânicas, estruturais e biocompatibilidade das ligas estudadas.

Palavras-Chave: Ligas de Ti, módulo de elasticidade, espectroscopia mecânica, biomateriais.

VICENTE, F.B. **Influence of oxygen on the anelastic properties and biocompatibility of Ti-5Zr and Ti-10Zr alloys.** 2010. 115p. Dissertation (Master in Materials Science and Technology). UNESP, Bauru, 2010.

ABSTRACT

Nowadays, there is a need to find reliable material for use as biomaterials, especially in relation to their mechanical properties. With this comes the search for alloys with excellent biocompatibility, extreme chemical passivity and mechanical properties in an effort to create a satisfactory long-term material. With the support of excellent properties, titanium and its alloys have been widely used for several decades as materials for orthopedic and dental implants and medical devices worldwide. The Ti-6Al-4V alloy is still the main titanium alloy used as a biomaterial in Brazil, but due to concerns about the long-term toxicity of aluminum and vanadium, new alloys have been developed without the presence of these elements. Among the binary alloys studied, Ti-Zr has advantageous properties such as good tensile strength, low density, good biocompatibility. In this work samples of Ti-5% p.Zr and Ti-10% p.Zr are subjected to heat treatment and homogenization of two doping with oxygen to check the influence of processing on the properties of alloys. The samples were characterized by density measurements, microhardness, X-ray diffraction with Rietveld analysis, Chemical Analysis, Analysis of gases and *in vitro* cytotoxicity tests. Torsion pendulum tests show the anelastic spectrum of samples and the same elastic response as a function of temperature. Through the results we can obtain a relationship between oxygen concentration and mechanical properties, structural and biocompatibility of the alloys studied.

Keywords: Ti alloys, Elasticity modulus, Mechanical spectroscopy, Biomaterials.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Placa desenvolvida por Lane	16
Figura 2 -	Placa desenvolvida por Sherman	16
Figura 3 -	Índice nacional de esperança de vida ao nascer	19
Figura 4 -	Diagrama fasorial entre J_1 e J_2	25
Figura 5 -	Comparação entre J_1 e J_2 como logaritmo de $\omega\tau_\sigma$ para um único processo de relaxação	30
Figura 6 -	Etapas do processo de gaseificação e desgaseificação: (a) reação metal-oxigênio, (b) reação metal-nitrogênio	33
Figura 7 -	Diagrama de equilíbrio de fases do sistema Ti-Zr	39
Figura 8 -	Microscopia óptica de amostras de ligas do sistema Ti-Zr	41
Figura 9 -	Forno de fusão à arco voltaico utilizado na fusão das amostras ...	43
Figura 10 -	Lingote da liga Ti-5%pZr e Ti-10%pZr	43
Figura 11 -	Prensa rotativa para metais	44
Figura 12 -	Diagrama esquemático e fotografia do Sistema de Tratamento Térmico do Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais da UNESP/Bauru	45
Figura 13 -	Diagrama temperatura x tempo para a homogeneização das amostras.....	46
Figura 14 -	Diagrama temperatura x tempo para a dopagem das amostras com oxigênio.....	47
Figura 15 -	Fluxograma das condições de preparação e nomenclatura das amostras utilizadas neste trabalho.....	48
Figura 16 -	Esquema da difração de raios X nos planos cristalinos.....	50
Figura 17 -	Fotografia do Difratorômetro de Raios X utilizado.....	51
Figura 18 -	Microscópio Óptico utilizado para a realização da caracterização microestrutural	52

Figura 19 -	Diagrama esquemático do pêndulo de torção utilizado e Fotografia do sistema de medidas de espectoscopia mecânica	54
Figura 20 -	Difratograma de raios X para as amostras na condição após fusão	59
Figura 21 -	Difratograma de raios X para uma liga Ti-10%pZr.....	60
Figura 22 -	Ficha cristalográfica do titânio - PDF #44-1294, software PCPDFWIN.....	60
Figura 23 -	Exemplo do corpo de prova utilizado neste trabalho.....	61
Figura 24 -	Pressão parcial de oxigênio para as amostras.....	61
Figura 25 -	Difratograma de raios X para as amostras Ti-5Zr nas diversas condições utilizadas neste trabalho.....	64
Figura 26 -	Difratograma de raios X para as amostras Ti-10Zr nas diversas condições utilizadas neste trabalho.....	64
Figura 27 -	Micrografias da amostra Ti-5Zr#1.....	67
Figura 28 -	Micrografias da amostra Ti-10Zr#1.....	67
Figura 29 -	Micrografias da amostra Ti-10Zr#2.....	68
Figura 30 -	Micrografias da amostra Ti-10Zr#2.....	68
Figura 31 -	Microscopias da amostra Ti-5Zr#3.....	69
Figura 32 -	Microscopias da amostra Ti-10Zr#3.....	69
Figura 33 -	Microscopias da amostra Ti-5Zr#4.....	69
Figura 34 -	Microscopias da amostra Ti-10Zr#4.....	70
Figura 35 -	Microdureza para as amostras Ti-5Zr em todas as condições estudadas neste trabalho.....	71
Figura 36 -	Microdureza para as amostras Ti-10Zr em todas as condições estudadas neste trabalho.....	72
Figura 37 -	Espectro anelástico para a amostra Ti-5Zr#1 medida com frequência de ~33 Hz.....	73

Figura 38 -	Espectro anelástico para a amostra Ti-5Zr#1 medida com frequência de ~15 Hz.....	73
Figura 39 -	Espectro anelástico para a amostra Ti-5Zr#1 medida com frequência de ~7 Hz.....	74
Figura 40 -	Espectro anelástico comparado para a amostra Ti-5Zr#1.....	74
Figura 41-	Espectro anelástico para a amostra Ti-10Zr#1 medida com frequência de ~34 Hz	75
Figura 42 -	Espectro anelástico para a amostra Ti-10Zr#1 medida com frequência de ~14 Hz.....	76
Figura 43 -	Espectro anelástico para a amostra Ti-10Zr#1 medida com frequência de ~7 Hz.....	76
Figura 44 -	Espectro anelástico comparado para a amostra Ti-10Zr#1.....	77
Figura 45 -	Espectro anelástico para a amostra Ti-5Zr#2 medida com frequência de ~34 Hz.	78
Figura 46 -	Espectro anelástico para a amostra Ti-5Zr#2 medida com frequência de ~14 Hz.....	78
Figura 47 -	Espectro anelástico para a amostra Ti-5Zr#2 medida com frequência de ~7 Hz.....	79
Figura 48 -	Espectro anelástico comparado para a amostra Ti-5Zr#2	79
Figura 49 -	Espectro anelástico para a amostra Ti-10Zr#2 medida com frequência de ~34 Hz.....	80
Figura 50 -	Espectro anelástico para a amostra Ti-10Zr#2 medida com frequência de ~14 Hz.....	80
Figura 51 -	Espectro anelástico para a amostra Ti-10Zr#2 medida com frequência de ~7 Hz.....	81
Figura 52 -	Espectro anelástico comparado para a amostra Ti-10Zr#2	81
Figura 53-	Decomposição do pico em função de processos conhecidos para a amostra Ti-5Zr#2	82
Figura 54-	Decomposição do pico em função de processos conhecidos para a amostra Ti-5Zr#2	83

Figura 55 -	Decomposição do pico em função de processos conhecidos para a amostra Ti-10Zr#2	83
Figura 56 -	Decomposição do pico em função de processos conhecidos para a amostra Ti-10Zr#2	84
Figura 57 -	Espectro anelástico para a amostra Ti-5Zr#3 medida com frequência de 34 Hz.....	85
Figura 58 -	Espectro anelástico para a amostra Ti-5Zr#3 medida com frequência de 14 Hz.....	85
Figura 59 -	Espectro anelástico para a amostra Ti-5Zr#3 medida com frequência de 7 Hz.....	86
Figura 60 -	Espectro anelástico comparado para a amostra Ti-5Zr#3	86
Figura 61 -	Espectro anelástico para a amostra Ti-10Zr#3 medida com frequência de 34 Hz.....	87
Figura 62 -	Espectro anelástico para a amostra Ti-10Zr#3 medida com frequência de 14 Hz.....	87
Figura 63 -	Espectro anelástico para a amostra Ti-10Zr#3 medida com frequência de 7 Hz.....	88
Figura 64-	Espectro anelástico comparado para a amostra Ti-10Zr#3	88
Figura 65 -	Espectro anelástico para a amostra Ti-5Zr#4 medida com frequência de ~34 Hz.....	89
Figura 66 -	Espectro anelástico para a amostra Ti-5Zr#4 medida com frequência de ~14 Hz.....	89
Figura 67 -	Espectro anelástico para a amostra Ti-5Zr#4 medida com frequência de ~7 Hz.....	90
Figura 68 -	Espectro anelástico comparado para a amostra Ti-5Zr#4	90
Figura 69 -	Espectro anelástico para a amostra Ti-10Zr#4 medida com frequência de ~34 Hz.....	91
Figura 70 -	Espectro anelástico para a amostra Ti-10Zr#4 medida com frequência de ~14 Hz.....	91
Figura 71 -	Espectro anelástico para a amostra Ti-10Zr#4 medida com frequência de ~7 Hz.....	92

Figura 72 -	Espectro anelástico comparado para a amostra Ti-10Zr#4.....	92
Figura 73 -	Espectro anelástico comparado para a amostra Ti-5Zr	94
Figura 74 -	Espectro anelástico comparado para a amostra Ti-10Zr	94
Figura 75 -	Módulo de elasticidade das amostras Ti-5Zr em diversas condições.....	95
Figura 76 -	Módulo de elasticidade das amostras Ti-10Zr em diversas condições.....	95
Figura 77 -	Módulo de elasticidade comparado para todas as amostras estudadas neste trabalho.....	97
Figura 78 -	Módulo de elasticidade em função do oxigênio para Ti-5Zr	97
Figura 79 -	Módulo de elasticidade em função do oxigênio para Ti-10Zr	98
Figura 80 -	Testes citotóxicos nas amostras das ligas Ti-5Zr e Ti-10Zr, em todas as condições estudadas.....	99
Figura 81 -	Citotoxicidade em função da concentração de oxigênio na amostra Ti-5Zr (a) e Ti-10Zr (b).....	99
Figura 82 -	Micrografias do crescimento celular para as amostras Ti-Cp e das ligas Ti-5Zr e Ti-10Zr, após o forjamento rotativo.....	100
Figura A1 -	Análise de Rietveld para a amostra Ti-5Zr#1	113
Figura A2 -	Análise de Rietveld para a amostra Ti-5Zr#2	113
Figura A3 -	Análise de Rietveld para a amostra Ti-5Zr#3	114
Figura A4 -	Análise de Rietveld para a amostra Ti-5Zr#4	114
Figura A5 -	Análise de Rietveld para a amostra Ti-10Zr#1.....	114
Figura A6 -	Análise de Rietveld para a amostra Ti-10Zr#2.....	115
Figura A7 -	Análise de Rietveld para a amostra Ti-10Zr#3.....	115
Figura A8 -	Análise de Rietveld para a amostra Ti-10Zr#4.....	115

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Características físico-químicas do titânio	36
Tabela 2 -	Características físico-químicas do zircônio	39
Tabela 3 -	Microdureza de ligas do sistema Ti-Zr.....	40
Tabela 4 -	Resistência a flexão do sistema Ti-Zr	40
Tabela 5 -	Densidade das amostras Ti-Zr	58
Tabela 6 -	Análise química quantitativa das amostras após fusão.....	58
Tabela 7 -	Ângulos de difração para as amostras estudadas neste trabalho ..	59
Tabela 8 -	Análise de oxigênio para as amostras estudadas.....	62
Tabela 9 -	Densidade obtida pelo método de Archimedes para as amostras estudadas	63
Tabela 10 -	Ângulo de difração (em graus) para cada amostra estudada.....	65
Tabela 11 -	Análise de fases com o método de Rietveld para as amostras estudadas	66
Tabela 12 -	Dureza para as amostras nas condições estudadas.....	70
Tabela 13 -	Processos observados no espectro anelástico	84
Tabela 14 -	Módulo de elasticidade para as amostras à temperatura de 37 °C	96

SUMARIO

1. Introdução	15
1.1. Definição de biomateriais	15
1.2. Breve histórico dos biomateriais	16
1.3. Cenário atual para a pesquisa em biomateriais metálicos	17
2. Objetivo do trabalho	21
3. Fundamentos teóricos	22
3.1. Anelasticidade	22
3.2. Relaxação da tensão	23
3.3. Experimentos dinâmicos	24
3.4. Propriedades dinâmicas de um sólido anelástico	29
3.5. Reações Metal-Gás	32
3.6. O Sistema Ti-Zr	36
3.6.1. Titânio e suas Ligas	36
3.6.2. Zircônio	38
3.6.3. Características e Propriedades de Ligas Ti-Zr	38
4. Parte Experimental	42
4.1. Obtenção das amostras	42
4.2. Análise química quantitativa	44
4.3. Tratamentos térmicos e dopagem com oxigênio.....	45
4.4. Densidade	47
4.5. Difração de Raios X	49
4.6. Caracterização microestrutural	52

4.7. Microdureza Vickers	53
4.8. Espectroscopia mecânica	54
4.9. Biocompatibilidade	57
5. Resultados e Discussão	58
5.1. Caracterização inicial das amostras	58
5.2. Dopagem com oxigênio	61
5.3. Densidade	63
5.4. Difração de Raios X	64
5.5. Microscopia óptica	67
5.6. Microdureza Vickers	70
5.7. Espectroscopia mecânica	72
5.8. Módulo de elasticidade dinâmico.....	93
5.9. Biocompatibilidade	98
6. Conclusões	101
7. Sugestão para Trabalhos Futuros	103
8. Referências	104
9. Anexo	113

1. Introdução

1.1. Definição de biomateriais

De modo geral um biomaterial pode ser definido como qualquer material utilizado para fabricar aparelhos objetivando substituir uma parte do corpo humano ou realizar uma função do corpo de uma forma segura e confiável, sendo econômico e fisiologicamente aceitável [1-3]. Porém, temos que aceitar que não há nenhum árbitro final sobre o significado de qualquer palavra, neste caso, no campo científico as definições ficam a cargo das agências reguladoras de cada país.

Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) *os biomateriais são artigos de uso médico ou odontológico, destinados a serem introduzidos total ou parcialmente no organismo humano ou em orifício do corpo, ou destinados a substituir uma superfície epitelial ou superfície do olho, através de intervenção médica, permanecendo no corpo após o procedimento por longo prazo, e podendo ser removidos unicamente por intervenção cirúrgica* [4].

Devido à grande diversidade de produtos enquadrados sob o rótulo de "biomateriais" foi necessário a classificação dos produtos de acordo com a relevância econômica, médica e social. Em 2005, a Agência Nacional de Saúde Suplementar (ANS) apresentou a seguinte classificação dos biomateriais, ainda passível de modificações, baseados em suas aplicações biomédicas [5,6]:

- Cardiovascular: cardioversores, cardiodesfibrilador, cateteres, marcapassos, *stents* e válvulas cardíacas;
- Ortopedia: Próteses de quadril, joelho e ombro, implantes de coluna, parafusos bioabsorvíveis, cimentos ortopédicos, âncoras e implantes neurológicos;
- Odontologia: materiais para restauração, instrumentos e aparelhos e próteses dentárias;
- Análises clínicas e kits diagnósticos;
- Terapia renal: equipamentos para hemodiálise, entre outros;
- Oftalmologia: lentes intraoculares, entre outros;
- Otorrinolaringologia: próteses auditivas, entre outros.

1.2. Breve histórico dos biomateriais

Pode-se considerar que o uso de biomateriais vem desde a idade antiga, uma vez que existe comprovação histórica de suturas em múmias egípcias de 4000 a.C. Também há indícios de substituição de membros inferiores e superiores em corpos datados da época do império romano [7,8]. Porém, não havia preocupação quanto à assepsia da cirurgia e deste modo, os primeiros implantes médicos eram condenados à falha. Relatos de fixação de ossos fraturados com fios de ferro em 1775 mostraram que a sutura gerava uma grave lesão nos tecidos circundantes [8]. Levert em 1829 estudou a tolerância dos tecidos aos fios utilizados em recuperação óssea, concluindo que a platina era o melhor fio para este tipo de intervenção cirúrgica [8].

Em 1860 Dr. J. Lister com prévio conhecimento de técnicas assépticas cirúrgicas tentou implantar dispositivos de metal, tais como fios e pinos de ferro, ouro, prata e platina. A técnica asséptica na cirurgia reduziu significativamente a incidência de infecção. Após o aparente sucesso de Lister, a reparação de ossos longos e nas articulações ganhou impulso científico [2,3].

Em 1900 Lane projetou peças de aço com formas mais funcionais para o reparo de grandes ossos. Sherman aperfeiçoou a placa de Lane eliminando cantos afiados, e usou um aço com poucas impurezas e mais homogêneo, contendo vanádio em sua estrutura, garantindo assim uma maior tenacidade à prótese [2]. As figuras 1 e 2 mostram as placas desenvolvidas por Lane e Sherman.

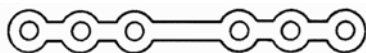


Figura 1- Placa desenvolvida por Lane [2]. Figura 2- Placa desenvolvida por Sherman [2].

Durante a primeira guerra mundial, novas ligas foram desenvolvidas e houve um avanço considerável nas técnicas metalúrgicas e nos procedimentos cirúrgicos. Porém nenhum dos metais ou ligas apresentava biocompatibilidade ou aplicabilidade necessária para utilização indiscriminada nos procedimentos médicos [9].

De 1929 até 1937 novas ligas foram testadas, como por exemplo Cr-Co, Cr-Co-Ni, Cr-Co-Mo. O tântalo também passou a ser utilizado, mas devido à dificuldade de seu processamento seu uso foi abandonado por questão técnicas. Durante esse período testes em animais eram realizados a fim de analisar a biocompatibilidade das ligas [10].

Durante a segunda guerra mundial, avanços incontestáveis no processamento e extração de minerais fizeram com que outras ligas fossem abundantemente utilizadas como biomateriais [8]. Já em 1951 Jergensen e Leventhal relataram o uso do titânio em sua forma comercialmente pura para a confecção de próteses ortopédicas. A experiência clínica foi excelente, uma vez que houve uma mínima reação adversa no tecido que foi implantada a peça [8].

Nos anos 70, Per-Ingvar Brånemark introduziu o conceito de osseointegração como sendo a ligação direta, estrutural e funcional entre osso ordenado e vivo e a superfície de um implante sujeito a cargas funcionais [9]. Com a introdução desse conceito, as pesquisas passaram a se concentrar em materiais e projetos, visando acelerar a osseointegração.

Atualmente o projeto e a seleção de biomateriais dependem da aplicação pretendida. O desenvolvimento de novos biomateriais é um esforço interdisciplinar e que muitas vezes requer um esforço colaborativo entre médicos, pesquisadores e engenheiros. O implante além de não causar rejeição deve possuir propriedades mecânicas favoráveis e ser de preferência bioativo, ou seja, estimular a recuperação celular ao redor do implante [11].

1.3. Cenário atual para a pesquisa em biomateriais metálicos

Biomateriais devem ter propriedades especiais que possam ser adaptados para atender as necessidades de uma determinada aplicação médica[11]. Este é um conceito importante a se ter em mente. Espera-se que um biomaterial seja biocompatível, não-cancerígeno, resistente à corrosão, e que tenha baixo desgaste [2,3]. No entanto, dependendo da aplicação, novas exigências podem surgir. Às vezes, estes requisitos podem ser completamente opostos. Na engenharia de tecidos do osso, por exemplo, há a necessidade de que *scaffolds* poliméricos sejam biodegradáveis, para que as células ósseas possam substituir completamente o polímero

ao longo do tempo. No caso de válvulas cardíacas mecânicas, por outro lado, precisamos de materiais que são bioestáveis, resistente ao desgaste, e que não se degradam com o tempo [12].

Geralmente, os requisitos básicos dos biomateriais podem ser agrupados em quatro grandes categorias[3,6]:

- **Biocompatibilidade:** O material deve ter uma resposta apropriada numa aplicação específica, com o mínimo de reações alérgicas, inflamatórias ou tóxicas, quando em contacto com os tecidos vivos ou fluidos orgânicos. A biocompatibilidade compreende as interações dos tecidos humanos e fluidos, incluindo sangue, com um implante ou material. As interações podem ser do meio fisiológico sobre o material ou ação do material no corpo, sendo difícil separar estas duas interações.
- **Esterilização:** O material deve ser capaz de se submeter à esterilização. Técnicas de esterilização incluem radiação gama, autoclavagem ou calor seco.
- **Funcionalidade:** A funcionalidade de um dispositivo médico depende da capacidade do material a ser preparado para atender a uma função específica. Espera-se que o material tenha propriedades químicas e mecânicas semelhantes ao tecido hospedeiro.
- **Produção:** O material deve ser capaz de ser moldado usando processos economicamente viáveis. Esta etapa é o que frequentemente dificulta a aplicação do material e se torna um grande desafio aos pesquisadores de ciência dos materiais.

A perda de um órgão ou de uma parte do corpo gera, além da perda da função, transtornos sociais e psicológicos. Os avanços alcançados na Medicina e Odontologia modernas, aliados ao aumento da expectativa de vida, têm possibilitado o desenvolvimento de técnicas que geram uma melhor qualidade de vida.

A disponibilidade dessas técnicas tem oferecido novas opções aos pacientes mutilados, como a substituição total ou parcial de ossos fraturados por implantes. Essa tendência tem sido observada principalmente na implantodontia [6,11], onde pacientes edêntulos (com perda

de dentes) têm optado, cada vez mais, pela utilização de implantes odontológicos, ao invés das antigas próteses removíveis.

Com a tendência mundial de aumento da expectativa de vida, e o Brasil com índices de esperança de vida ao nascer de 72,4 anos [13], tem-se a necessidade de explorar novos materiais para melhorar a qualidade de vida das pessoas usuárias destes produtos. Na figura 3 é representada a evolução na esperança de vida ao nascer do brasileiro até o ano de 2007.

Em 2000, o mercado mundial de biomateriais foi estimado em 23 bilhões de dólares, com taxa de crescimento de 12% ao ano. Em 2005, foram ultrapassados os US\$ 40 bilhões. A participação norte americana se situa entre 35-45% do mercado mundial, enquanto o mercado europeu é responsável por cerca de 25% [6].

Em 2004, os gastos do SUS com ortopedia totalizaram cerca de R\$ 60 milhões, com 6.337 itens (exceto insumos) e preços de lista variando entre R\$ 3,00 e R\$ 48.000,00. Somente o procedimento de artroplastia total de quadril gerou quase 10 mil internações e um gasto total de quase R\$ 30 milhões para a compra de próteses. Somado a isso, houve cerca de 1500 cirurgias de revisão, responsáveis por um gasto adicional de quase R\$ 7 milhões em próteses [6].

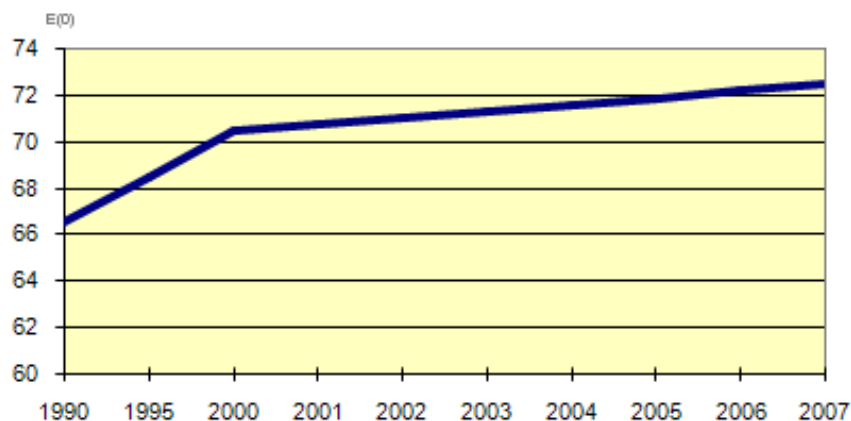


Figura 3 - Índice nacional de esperança de vida ao nascer [13].

Graças à excelente biocompatibilidade aliada à resistência a corrosão das ligas de titânio, sua aplicação na área de implantes ortopédicos e odontológicos foi impulsionada. Dentre as ligas de titânio utilizadas no Brasil para implantes ortopédicos, a mais usada é a liga

Ti-6Al-4V [14,15]. Porém, recentemente, trabalhos constatarem que o vanádio é citotóxico, enquanto o alumínio tem sido associado com distúrbios neurológicos quando utilizado em longo prazo [15]. Um grande desafio para cientistas de materiais é desenvolver novas ligas de titânio sem a presença destes elementos nocivos, mantendo propriedades vantajosas como biocompatibilidade e reduzindo o módulo de elasticidade.

Entre as ligas estudadas, aquelas pertencentes ao sistema Ti-Zr apresentam propriedades vantajosas como resistência a tração superior ao titânio puro, baixa densidade e boa biocompatibilidade, sendo, deste modo, potenciais para a aplicação na área odontológica [16].

A presença de elementos intersticiais na liga (oxigênio, carbono, nitrogênio e hidrogênio) alteram de maneira significativa suas propriedades mecânicas, principalmente as propriedades elásticas. As medidas de espectroscopia mecânica (medidas de atrito interno) constituem uma ferramenta poderosa para o estudo da interação destes elementos intersticiais com a matriz metálica [17-19].

A redução no módulo de elasticidade sem prejudicar as excelentes propriedades mecânicas, e químicas do titânio é um grande desafio na área de Ciência dos Materiais, uma vez que as ligas utilizadas atualmente possuem módulos de elasticidade de 3 a 4 vezes superior ao módulo do osso humano. A adição de oxigênio intersticial influencia na resposta elástica do material, podendo reduzir o seu módulo no caso das ligas que possuem predominância de fase hexagonal compacta [8,17].

2. Objetivo do trabalho

Este trabalho tem por objetivo estudar a influência do oxigênio sobre as propriedades mecânicas e biocompatibilidade de ligas do sistema Ti-Zr. Amostras de ligas Ti-5%pZr e Ti-10%pZr foram preparadas e submetidas a tratamentos térmicos de homogeneização e dopagem com oxigênio, realizando-se as caracterizações em cada condição, por intermédio de medidas de densidade, análise química quantitativa, difração de raios X, microscopia óptica, microdureza Vickers e ensaios de citotoxicidade *in vitro*. Medidas de espectroscopia mecânica foram efetuadas para a verificação da influencia dos tratamentos e dopagens com oxigênio nas propriedades anelásticas das ligas estudadas.

3. Fundamentos Teóricos

3.1 Anelasticidade

Um sólido é considerado perfeitamente elástico quando existe uma relação linear entre a tensão σ e a deformação ε , isto é [19,20]:

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

onde: E é o módulo de elasticidade do material.

A equação (1) é conhecida como Lei de Hooke. O módulo de elasticidade do material é inversamente proporcional à sua flexibilidade:

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

onde: J é a flexibilidade do material.

Um sólido perfeitamente elástico respeita três condições provenientes da lei de Hooke, são elas:

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

Um sólido é considerado anelástico quando a condição ii) não é satisfeita, isto é, existe uma diferença de fase ou atraso da deformação em relação à tensão. Portanto, para um sólido anelástico, a equação (1) não é válida, pois o tempo passa a ser uma variável a ser considerada.

Do ponto de vista termodinâmico, uma substância termodinâmica é aquela que pode assumir uma sucessão contínua de estados de equilíbrio, em resposta a uma série de mudanças infinitesimais em uma variável externa. No caso de um sólido, isto leva certo tempo para que alcance o equilíbrio novamente. Este auto-ajuste do sistema em resposta a uma perturbação

externa é conhecido como relaxação. Quando a variável externa é mecânica (uma tensão ou uma deformação), o fenômeno é conhecido como relaxação anelástica [19-22].

3.2. Relaxação da Tensão

Em um experimento de relaxação da tensão, uma deformação constante ε_0 é imposta sobre a amostra em $t = 0$ e mantida por $t \geq 0$, enquanto a tensão σ é observada como uma função do tempo. A equação 1 pode ser reescrita como:

$$E(t) = \sigma(t) / \varepsilon_0 \quad (t \geq 0) \quad (3)$$

Define-se o módulo de elasticidade não relaxado E_u como:

$$E(0) \equiv E_u \quad (4)$$

Aproximando o valor de equilíbrio, obtém-se o módulo relaxado E_R :

$$E(\infty) \equiv E_R \quad (5)$$

O módulo de elasticidade relaxado é o recíproco da flexibilidade relaxada, e o mesmo pode-se dizer do módulo de elasticidade não relaxado:

$$E_R = 1 / J_R \quad (6)$$

$$E_u = 1 / J_u \quad (7)$$

A quantidade δE , chamada de relaxação do módulo de elasticidade E , é dada por:

$$\delta E = E_R - E_u \quad (8)$$

Combinando (6) e (7) na equação (8), temos que:

$$\delta E = J_u - J_R / J_u J_R \quad (9)$$

3.3 Experimentos dinâmicos

Para obter informações sobre o comportamento de um material em curtos espaços de tempo, experimentos dinâmicos são mais apropriados. Nestes experimentos, uma tensão (ou deformação) periódica no tempo é imposta ao sistema e é determinada a fase em que a deformação atrasa em relação à tensão. Este comportamento do sistema é mais bem descrito com o auxílio da notação complexa [19,20].

$$\sigma = \sigma_0 \exp(i\omega t) \quad (10)$$

onde: σ_0 é a amplitude da tensão;

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

A deformação é periódica com mesma frequência da tensão:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \exp[i(\omega t - \phi)] \equiv (\varepsilon_1 - i\varepsilon_2) \exp(i\omega t) \quad (11)$$

onde: ε_0 é a amplitude de deformação;

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

ε_1 e ε_2 são, respectivamente, os componentes da deformação em fase com a tensão e 90° fora de fase com a tensão.

Para o caso de anelasticidade ($\phi \neq 0$) a razão ε/σ é uma quantidade complexa denominada de flexibilidade complexa ($J^*(\omega)$) e deve ser escrita em função da frequência angular:

$$J^*(\omega) = \varepsilon / \sigma \quad (12)$$

ou

$$J^*(\omega) = |J(\omega)| \exp[-i\phi(\omega)] \quad (13)$$

onde: $|J(\omega)|$ é o valor absoluto escrito em função da tensão e deformação no início do processo de relaxação ($t=0$), ou:

$$|J(\omega)| = \varepsilon_0 / \sigma_0 \quad (14)$$

Voltando a equação (12), e dividindo a por σ_0 , pode-se reescrevê-la dividindo-se a notação complexa em parte real e parte imaginária:

$$J^*(\omega) = J_1(\omega) - iJ_2(\omega) \quad (15)$$

onde: $J_1(\omega) = \varepsilon_1/\sigma_0$ (parte real);

$J_2(\omega) = \varepsilon_2/\sigma_0$ (parte imaginária),

A Figura 4 mostra um diagrama fasorial. A partir deste gráfico, podemos obter as expressões para $|J|$ e ϕ em relação a J_1 e J_2 :

$$|J|^2 = J_1^2 + J_2^2 \quad (16)$$

$$\tan \phi = J_2 / J_1 \quad (17)$$

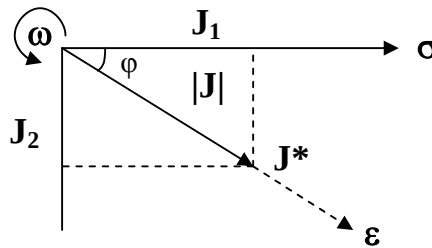


Figura 4- Diagrama fasorial entre J_1 e J_2 .

Seguindo a mesma linha matemática, considerando uma deformação periódica, define-se o módulo de elasticidade complexo $E^*(\omega)$:

$$E^*(\omega) \equiv \sigma / \varepsilon = |E(\omega)| \exp[i\phi(\omega)] \quad (18)$$

onde: $|E(\omega)|$ é o valor absoluto do módulo de elasticidade;

$E^*(\omega)$ é chamado módulo de elasticidade dinâmico.

Comparando a equação (12) e (13) com a equação (18), tem-se que a flexibilidade complexa é recíproca do módulo de elasticidade complexo. Deste modo:

$$E^*(\omega) = [J^*(\omega)]^{-1} \quad (19)$$

Reescrevendo-se a equação do mesmo modo como foi analisada para a flexibilidade complexa (através do diagrama fasorial), tem-se:

$$E^*(\omega) = E_1(\omega) + iE_2(\omega) \quad (20)$$

$$|E|^2 = E_1^2 + E_2^2 \quad (21)$$

$$\tan \phi = E_2 / E_1 \quad (22)$$

onde: $E_1(\omega)$ é a parte real;

$E_2(\omega)$ a parte imaginária de $E^*(\omega)$.

Assim, comparando (16) e (17) com (21) e (22) encontra-se:

$$J_1 = E_1 / |E|^2 [E_1(1 + \tan^2 \phi)]^{-1} \quad (23)$$

$$J_2 = E_2 / |E|^2 \quad (24)$$

Enquanto as quantidades complexas $J^*(\omega)$ e $E^*(\omega)$ são recíprocas, J_1 não é recíproco de E_1 e nem J_2 é de E_2 .

Admitindo que $\phi^2 \ll 1$ uma expansão em série de Taylor é realizada desprezando-se termos maiores que ϕ^2 , obtemos uma excelente aproximação de que $\tan \phi \approx \phi$. Usando esta aproximação, podemos concluir que:

$$E_1 \cong |E| \quad e \quad J_1 \cong |J| \quad (25)$$

$$E_1 = J_1^{-1} \quad (26)$$

E_1 e J_1 são recíprocas para as condições estabelecidas, ou seja, para termos na ordem de ϕ^2 em que $\phi^2 \ll 1$.

Para baixas frequências, a deformação será proporcional à tensão, com a flexibilidade relaxada proporcionalmente constante, então:

$$J^*(0) = 1 / E^*(0) = J_u \quad (27)$$

$$J^*(\infty) = 1/E^*(\infty) = J_R \quad (28)$$

Do significado das quantidades J_1 e J_2 como flexibilidade armazenada e perda na flexibilidade respectivamente, e calculando-se as energias armazenadas e dissipadas no ciclo da vibração, obtém-se a energia por unidade de volume em qualquer fase como $\int \sigma d\varepsilon$. Então, a energia dissipada no ciclo todo, por unidade de volume é:

$$\Delta W = \oint \sigma d\varepsilon = \pi J_2 \sigma_0^2 \quad (29)$$

A máxima energia armazenada W por unidade de volume é:

$$\Delta W = \int_{\sigma=0}^{\pi/2} \sigma d\varepsilon = 1/2 J_1 \sigma_0^2 \quad (30)$$

A razão entre a energia dissipada e a energia armazenada total é diretamente relacionada ao ângulo de perda ϕ :

$$\Delta W / W = 2\pi(J_2 - J_1) = 2\pi \tan \phi \quad (31)$$

A razão que ϕ (ou $\tan \phi$) é a medida dos mecanismos internos os quais dão origem à dissipação de energia por ciclo devido ao comportamento anelástico do sólido. A quantidade ϕ é conhecida como atrito interno do material.

O princípio da medida de atrito interno é muito simples: a amostra é posta para vibrar em seu modo fundamental (vibrações livres ou forçadas), que causa a dissipação de energia sob a forma de calor, devido a existência de atrito interno. Essa dissipação de energia pode ser medida direta ou indiretamente [19-24]. No caso do pêndulo de torção, esta dissipação é medida indiretamente por meio do decremento logarítmico que, a menos de uma constante, é o próprio atrito interno da amostra.

Para se obter informações a respeito da resposta anelástica dinâmica o método mais utilizado envolve a medida do decaimento (ou amortecimento) das vibrações livres do

sistema. Após um torque inicial, o sistema é isolado de forças externas. A equação de movimento é:

$$m \ddot{y} + k(1 + i \tan \phi) y = 0 \quad (32)$$

Dentre as soluções a que melhor descreve as vibrações livres, na presença de atrito interno é da forma:

$$y = y_0 \exp(i \omega^* t) \quad (33)$$

onde:

$$\omega^* = \omega_0 (1 + i \delta / 2\pi) \quad (34)$$

Ou:

$$y = y_0 \exp(-\delta f_0 t) \exp(i \omega_0 t) \equiv A(t) \exp(i \omega_0 t) \quad (35)$$

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

δ é uma constante ($\pi\phi$).

$A(t)$ é a amplitude

Para duas oscilações sucessivas tem-se:

$$\exp[-\delta f_0 (t_2 - t_1)] = A_2 / A_1 \quad (36)$$

Deste modo δ representa o logaritmo natural da razão de duas vibrações sucessivas, ou seja:

$$\delta = \frac{1}{N} \ln \left(\frac{A_1}{A_2} \right) \quad (37)$$

Então, de uma maneira mais generalizada, pode-se escrever o atrito interno Q^{-1} como:

$$Q^{-1} = \tan \phi \approx \phi \approx (\delta / \pi) = \frac{1}{N\pi} \ln \left(\frac{A_N}{A_{N+1}} \right) \quad (38)$$

Lembrando sempre que o ângulo ϕ deve possuir valores pequenos para a validade da equação acima.

3.4 Propriedades Dinâmicas de um Sólido Anelástico

Para se obter funções respostas dinâmicas J_1 e J_2 correspondentes à tensão periódica, parte-se da definição de uma tensão e deformação que variem periodicamente com o tempo, dadas pelas equações (10) e (11). Lembrando que $J_1 = \varepsilon_1 / \sigma_0$ e $J_2 = \varepsilon_2 / \sigma_0$ e igualando separadamente as partes imaginária e real, obtêm-se as equações:

$$J_R = J_1 + \omega \tau_0 J_2 \quad \omega \tau_0 J_U = \omega \tau_0 J_1 - J_2 \quad (39)$$

Quando estas equações são resolvidas para J_1 e J_2 obtém-se:

$$J_1(\omega) = J_U + \frac{\delta J}{(1 + \omega^2 \tau_\sigma^2)} \quad (40)$$

$$J_2(\omega) = \delta J_U + \frac{\omega \tau_\sigma}{(1 + \omega^2 \tau_\sigma^2)} \quad (41)$$

As equações (40) e (41) são chamadas de equações de Debye [21-24], e a figura 5 mostra as curvas de J_1 e J_2 como função do logaritmo de $\omega \tau_\sigma$ mostrando uma comparação entre estas duas quantidades.

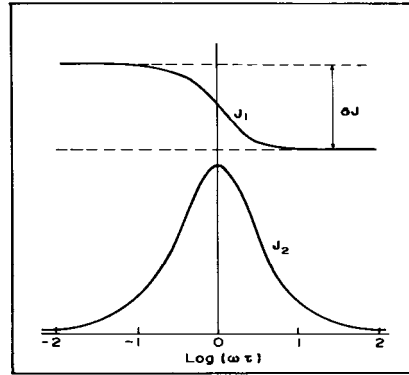


Figura 5 - Comparação entre J_1 e J_2 como logaritmo de $\omega\tau_\sigma$ para um único processo de relaxação.

A quantidade J_1 varia de J_U a altas frequências ($\omega\tau_\sigma \gg 1$) para J_R a baixas frequências ($\omega\tau_\sigma \ll 1$). A quantidade J_2 mostra uma função de pico, em baixas e em altas frequências a função tem pequenos valores, e passa por um máximo quando $\omega\tau_\sigma = 1$. Qualquer função que varie como $\omega\tau / (1 + \omega^2\tau^2)$ pode ser classificada como pico de Debye[19,20].

O atrito interno e flexibilidade dinâmica absoluta $|J(\omega)|$ podem ser descritos a partir das equações de Debye [19-24]. Expressões para estas duas grandezas são obtidas das equações (40) e (41) com o auxílio das relações $\tan \phi = J_2/J_1$ e $|J(\omega)| = [J_1^2 + J_2^2]^{1/2}$. Portanto, para um sólido anelástico ideal:

$$\tan \phi = \frac{J_2}{J_1} = \delta J \frac{\omega\tau_\sigma}{Jr + Ju\omega^2\tau_\sigma^2} \quad (42)$$

$$|J(\omega)| = [J_1^2 + J_2^2]^{1/2} = \left(\frac{Jr^2 + Ju^2\omega^2\tau_\sigma^2}{1 + \omega^2\tau_\sigma^2} \right)^{1/2} \quad (43)$$

No caso de um sólido anelástico padrão, $\phi(\omega)$ pode ser expresso sem qualquer aproximação por intermédio da intensidade de relaxação. Isto é feito rearranjando-se a expressão (42), substituindo τ_σ por τ' o qual é definido como a média geométrica de τ_σ e τ_ϵ , isto é:

$$\tau' \equiv (\tau_\sigma \tau_\varepsilon)^{1/2} = \tau_\sigma (J_U / J_R)^{1/2} = \tau_\sigma / (1 + \Delta)^{1/2} = \tau_\varepsilon (1 + \Delta)^{1/2} \quad (44)$$

onde: $\Delta = \delta J / J_U$ é a intensidade de relaxação.

De (42) e (44) obtém-se:

$$Q^{-1} = \tan \phi = \frac{\delta J}{(J_U J_R)^{1/2}} \frac{\omega \tau'}{1 + \omega^2 \tau'^2} = \frac{\Delta}{(1 + \Delta)^{1/2}} \frac{\omega \tau'}{1 + \omega^2 \tau'^2} \quad (45)$$

Para pequenos valores de Δ , τ_σ e τ_ε são praticamente iguais, deste modo:

$$Q^{-1} = \Delta \frac{\omega \tau}{1 + (\omega \tau)^2} \quad (46)$$

Os gráficos mostrados na Figura 5 representam as curvas das equações de Debye obtidas variando-se a frequência. Devido algumas limitações do pendulo de torção utilizado, a variação constante da frequência é inviável nos ensaios. Torna-se mais prático obter as curvas fixando-se a frequência e variando-se a temperatura. Por se tratar de um sistema termicamente ativado, a lei de Arrhenius é válida.

$$\tau = \tau_0 \exp(H / kT) \quad (47)$$

onde: τ_0 é o tempo de relaxação fundamental;

H é a energia de ativação;

k é a constante de Boltzmann;

T é temperatura absoluta.

Deste modo, podemos tratar as equações de Debye como função da temperatura, substituindo a equação (47) nas equações de Debye (40) e (41) obtendo a seguinte expressão para o atrito interno:

$$Q^{-1} = \frac{\Delta}{2} \sec h \left[\frac{H}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} \right) \right] \quad (48)$$

Para o caso da reorientação induzida por tensão, deve ser inversamente proporcional à temperatura. Um excelente aproximação matemática para constante de proporcionalidade é a altura do pico multiplicado pela temperatura correspondente, ou seja:

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

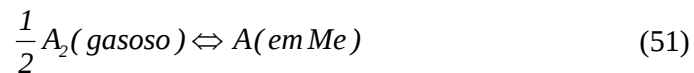
Substituindo Δ da equação (49) na (46) tem-se a equação do atrito interno [19,20]:

$$Q^{-1} = \frac{Q_m^{-1}T_m}{T} \sec h \left[\frac{H}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} \right) \right] \quad (50)$$

3.5 Reações Metal-gás

Reações de metais com a atmosfera gasosa são processos muito importantes para a compreensão de propriedades na Ciência dos Materiais. A interação do metal com estes gases é responsável por uma série de mudanças nas propriedades físicas e químicas destes metais.

Sob condições moderadas de pressão e temperatura, obtem-se o equilíbrio químico entre uma fase gasosa, como [17,25]:



onde: A representa o gás diatômico;

Me representa o metal.

De um modo mais qualitativo, pode-se dizer que existem quatro etapas envolvidas nos processos de gaseificação com gases diatômicos [25]:

- 1) Transporte das moléculas diatômicas na fase gasosa para a superfície do metal, onde acontece uma adsorção física;

- 2) Dissociação das moléculas do gás na superfície do metal ocorrendo a chamada adsorção química;
- 3) Os átomos do gás penetram através da superfície do metal, superando a barreira de potencial da superfície;
- 4) Difusão dos átomos na rede cristalina.

A Figura 6 mostra um diagrama das etapas do processo de gaseificação e desgaseificação com o oxigênio e o nitrogênio. Pode-se verificar que na remoção do oxigênio no metal acontece por meio da evaporação de óxidos voláteis que se formam na superfície do metal.

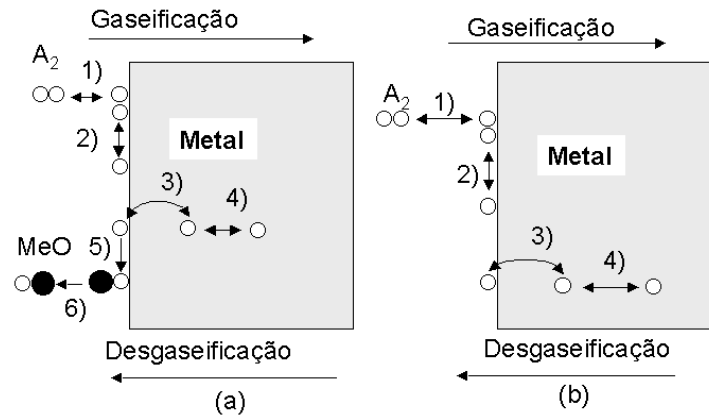


Figura 6 - Etapas do processo de gaseificação e desgaseificação: (a) reação metal-oxigênio, (b) reação metal-nitrogênio.

Verifica-se que o gás desde que reativo com o metal, pode formar novos elementos na superfície do sólido. No caso da reação oxigênio-metal a formação de óxidos superficiais é muito comum.

O mecanismo, no qual o gás é transportado através do sólido, é chamado de difusão. Do ponto de vista macroscópico o coeficiente de difusão (D) do soluto é o coeficiente de proporcionalidade entre o fluxo (J) do soluto e o gradiente de concentração $\frac{dC}{dx}$ do mesmo [15,16,25], ou seja:

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (52)$$

A equação (65) é denominada Primeira Lei de Fick (unidimensional). Para a difusão em processos técnicos é importante determinar a velocidade ou o tempo destes processos, o que pode ser estabelecido por intermédio da Segunda Lei de Fick [15,16, 25]:

$$\frac{dC}{dx} = D \frac{d^2C}{dx^2} \quad (53)$$

Aplicando condições de contorno favoráveis, a solução desta equação para uma situação particular é:

$$\frac{c_s - c_x}{c_s - c_0} = \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (54)$$

onde: c_s é a concentração de átomos na superfície do material;

c_0 é a concentração inicial de átomos no material;

c_x é a concentração de átomos localizados na posição x

erf é a função erro.

Para se atingir uma distribuição homogênea de concentração numa dada peça em forma de placa, cilindro ou esfera, a solução da Segunda Lei de Fick para a difusão leva a valores de tempo t , descritos aproximadamente [25]:

$$t \approx \frac{L^2}{D} \quad (55)$$

onde: L é o raio do cilindro ou esfera, ou ainda a meia espessura da placa.

A mecânica dos movimentos dos átomos nos sólidos não é tão conhecida como nos fluidos. Um átomo numa certa posição do reticulado de algum modo é transferido para uma posição adjacente e este é o passo básico no processo de difusão. Sob tal condição os átomos se acomodam segundo suas posições de mais baixa energia entre seus vizinhos [15,16].

Com o aumento da temperatura, a energia ampliada permite aos átomos a vibração no domínio das grandes e pequenas distâncias interatômicas. O aquecimento até temperaturas sucessivamente mais elevadas aumenta a energia vibracional [15,16].

Os metais com estruturas CFC e HC, próximos dos seus pontos de fusão, vibram com uma frequência de vibração da ordem de um parâmetro de rede e estima-se que cada átomo muda de posição 100 milhões de vezes em um segundo. Então, a mudança de posição de um átomo no reticulado cristalino de um metal sólido é um fenômeno freqüente [25-27].

No mecanismo da difusão intersticial os átomos de vários sítios intersticiais se movem simultaneamente para posições adjacentes na rede, este movimento é facilitado quanto menor for o intersticial em relação aos átomos da matriz metálica [22,25-27].

A movimentação de átomos pode ocorrer:

- i) No volume do material;
- ii) Ao longo de defeitos lineares (discordâncias);
- iii) Ao longo de defeitos bidimensionais (contornos de grão, superfícies externas).

Um átomo intersticial se move mais facilmente ao longo do contorno do grão do que através do volume do reticulado. Portanto, a energia de ativação requerida para a difusão em contorno de grão é menor se comparada com o valor requerido para a difusão em volume. Além disso, como a quantidade de material transportado por qualquer dos três tipos de difusão é calculada pela Primeira e Segunda Lei de Fick, para um mesmo gradiente de composição, a quantidade de material transportado dependerá da área efetiva através da qual os átomos se difundem [22,25-27].

Qualitativamente, a difusividade ao longo dos chamados "defeitos cristalinos" (superfície e contorno de grão) é maior que no volume. Isto se justifica pela existência de uma maior disponibilidade de espaço para a movimentação atômica nas vizinhanças dos defeitos (os átomos do contorno de grão apresentam um número de coordenação menor se comparado com o dos átomos no interior dos grãos). Os mecanismos de difusão em contorno de grão e a difusão em superfície são importantes em fenômenos como a dopagem de metais.

3.6 O Sistema Ti-Zr

3.6.1 Titânio e suas ligas

O titânio foi descoberto em 1791, sendo o nono elemento mais abundante na Terra, porém, sua existência em concentrações que permitam uma extração economicamente viável não é freqüente. O metal pode ser extraído de maneira viável no mineral rutila (TiO_2) ou ilmenita (FeO.TiO_2) [28].

O titânio puro possui baixa densidade ($4,51 \text{ g/cm}^3$), um elevado ponto de fusão (1668°C) e um módulo de elasticidade de 107 GPa [29,30]. A maior limitação do titânio está na sua reatividade química com outros materiais a temperaturas elevadas. Isso exigiu a criação de técnicas não convencionais de beneficiamento, fusão e fundição. Na Tabela 1 são listadas as principais propriedades físico-químicas do titânio comercialmente puro.

Tabela 1. Características físico-químicas do titânio [29].

Nome do Elemento	titânio
Símbolo	Ti
Número Atômico	22
Peso Atômico (uma)	47,88
Densidade do Sólido, 20°C (g/cm^3)	4,51
Estrutura Cristalina a 300K	HC
Raio Atômico (nm)	0,145
Ponto de Fusão $^\circ\text{C}$	1668

Apesar da dificuldade de processamento, a resistência à corrosão em temperatura ambiente, somadas com suas características físicas, impulsiona o uso do titânio, principalmente nas indústrias aeroespaciais e petrolíferas [28-31].

O titânio puro é um metal de baixa densidade que apresenta dimorfismo, isto é, sofre uma transformação alotrópica à temperatura de $882,5^\circ\text{C}$. Tal transformação alotrópica está associada à mudança da estrutura cristalina hexagonal compacta (fase α) para a cúbica de corpo centrado (fase β) [28-30].

As ligas de titânio apresentam ampla variedade de propriedades mecânicas decorrentes tanto da composição química, quanto do tratamento termomecânico utilizado no processamento da ligas.

Existem alguns elementos de liga que alteram a temperatura de transformação alotrópica. Enquanto elementos definidos como α -estabilizadores tendem a aumentar a temperatura da transformação alotrópica, outros elementos, definidos como β -estabilizadores fazem a mesma diminuir [32-34]. Geralmente, o titânio comercialmente puro e suas ligas possuem melhor resistência a corrosão, enquanto, as ligas α - β mostram excelente combinação entre resistência e ductilidade [32-35]. Dentre os elementos α -estabilizadores estão os metais dos grupos IIIA e IVA (alumínio, gálio e estanho) e os elementos intersticiais hidrogênio, carbono, nitrogênio e oxigênio. Os elementos β -estabilizadores correspondem aos metais de transição vanádio, tântalo, nióbio, molibdênio, magnésio, cobre, cromo, ferro e os metais nobres [37-41].

A boa biocompatibilidade do titânio associada com a resistência a corrosão das ligas de titânio, viabilizou sua aplicação na área de implantes ortopédicos e odontológicos, mesmo sabendo que seu módulo de elasticidade é superior ao do osso humano. No Brasil a liga de titânio mais utilizada para implantes ortopédicos é a liga Ti-6Al-4V uma vez que essa liga tem o dobro da resistência mecânica comparada com o titânio puro [8-35,37]. Porém, recentemente, trabalhos constatarem que o vanádio é citotóxico, enquanto o alumínio tem sido associado com desordens neurológicas quando utilizado em longo prazo [35,37].

As ligas de titânio mais promissoras sem a presença de alumínio ou vanádio são as que apresentam molibdênio, nióbio, tântalo e zircônio[33-43], uma vez que os metais citados apresentam excelente biocompatibilidade e propriedades mecânicas. Dentre varias ligas destacam-se a Ti-13Nb-13Zr, Ti-29Nb-13Ta, Ti-35Nb-7Zr-5Ta e a Ti-41Nb-7Zr [33]. Porém para uma melhor compreensão dos mecanismos de preparação e processamento dessas ligas, faz-se necessário a compreensão de ligas de titânio mais simples, no caso, ligas binárias.

3.6.2 Zircônio

A principal fonte de zircônio é proveniente do zircão (silicato de zircônio, ZrSiO_4), que é encontrado em depósitos na Austrália, Brasil, Índia, Rússia e Estados Unidos [44].

O zircônio é amplamente empregado em revestimentos em reatores nucleares e aplicações da engenharia química por muitos anos. Existem publicações recentes abordando o uso de Zr e outros refratários sistemas de metais para bio-implantes [44-46].

O zircônio oferece resistência à corrosão superior que a maioria das ligas ferrosas [44]. Além disso, este metal mostra propriedades como resistência mecânica e biocompatibilidade excelentes [44-48], assim é um material de interesse para cirurgia implantes odontológicos [45-48]. Testes *in vivo* indicam que os implantes de zircônio apresentam excelente osseointegração [49].

As ligas de zircônio possuem custo muito elevado comparando-se a ligas encontradas na indústria de processo químico. Suas ligas são usadas somente onde as condições de serviço exigir a sua estrita seleção. O custo inicial do zircônio em equipamentos deve ser comparado com as alternativas menos custosas e considerar alguns fatores, tais como[44]:

- O zircônio, muitas vezes maior resistência à corrosão em relação a materiais mais baratos, resultando em maior vida útil;
- A conformação mecânica é facilitada, formando-se chapas leves com certa facilidade.

Na Tabela 2 são apresentadas algumas características físico-químicas do zircônio.

3.6.3 Características e propriedades de ligas Ti-Zr

Tanto o titânio como o zircônio pertencem ao mesmo grupo da tabela periódica dos e são conhecidos por possuírem propriedades químicas semelhantes. [17,18,29, 48]. Por possuírem a mesma valência e diferença de raio atômico inferior a 9%, o sistema Ti-Zr

mostra-se como uma solução completa para os sólidos da fase beta (cúbica de corpo centrado) em altas temperaturas e solução completa da fase alfa (hexagonal compacta) em baixas temperaturas [48]. O diagrama de equilíbrio de fases é apresentado na Figura 7.

Tabela 2. Características físico-químicas do zircônio [29,44].

Nome do Elemento	zircônio
Símbolo	Zr
Número Atômico	40
Peso Atômico (uma)	91,224
Densidade do Sólido, 20°C (g/cm³)	6,50
Estrutura Cristalina a 300K	HC
Raio Atômico (nm)	0,159
Ponto de Fusão °C	1852

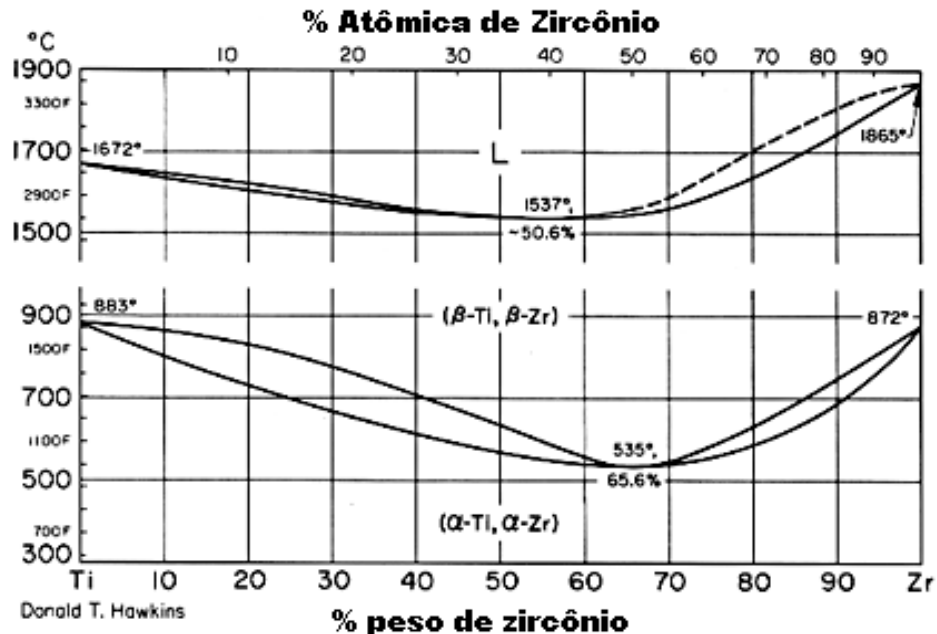


Figura 7 – Diagrama de equilíbrio de fases do sistema Ti-Zr [29].

Observa-se pelo diagrama de fases que ambos metais apresentam alotropia, o titânio a 883 °C e o zircônio a 872°C. Observa-se também, que a adição de zircônio substitucional gera uma redução na temperatura de fusão da liga.

As ligas do sistema Ti-Zr que possuem predominantemente a fase β (devido algum tratamento térmico ou em altas temperaturas) têm fator de empacotamento menor do que as ligas α , assim a mobilidade atômica de substitucionais e de intersticiais é facilitada. A fase β garante um amolecimento natural da liga e sua conformação mecânica é realizada com a ausência de trincas.

Valores de microdureza de ligas do sistema Ti-Zr são mostrados na tabela 3. Estes resultados são obtidos para amostras que foram fundidas e despejadas em cadinho de grafite para conformação. A taxa de resfriamento não foi controlada.

Tabela 3 – Microdureza de ligas do sistema Ti-Zr

Liga	Dureza (HV)
Ti-cp	186
Ti-10Zr	266
Ti-20Zr	308
Ti-30Zr	315
Ti-40Zr	350

A resistência à flexão de algumas destas mesmas ligas do sistema Ti-Zr são mostradas na Tabela 4.

Tabela 4 – Resistência a flexão do sistema Ti-Zr

Liga	Resistencia a flexão (MPa)
Ti-cp	844
Ti-10Zr	989
Ti-20Zr	1225
Ti-30Zr	1378
Ti-40Zr	1628

Entre as ligas binárias do sistema Ti-Zr estudadas, as ligas Ti-5%pZr e Ti-10%pZr apresentam propriedades vantajosas como resistência a tração superior ao titânio puro, baixa densidade e boa biocompatibilidade, deste modo, são potenciais para a aplicação na área odontológica [50].

Na Figura 8 são mostradas microscopias das amostras de Ti-Zr verificadas por Ho et al 2008. Com o aumento da concentração de Zr, as estruturas aciculares (estruturas martensíticas) se tornam mais finas, como resultado de uma diminuição da temperatura de transformação martensítica da liga [50]. O resfriamento rápido é também causador da formação martensítica.

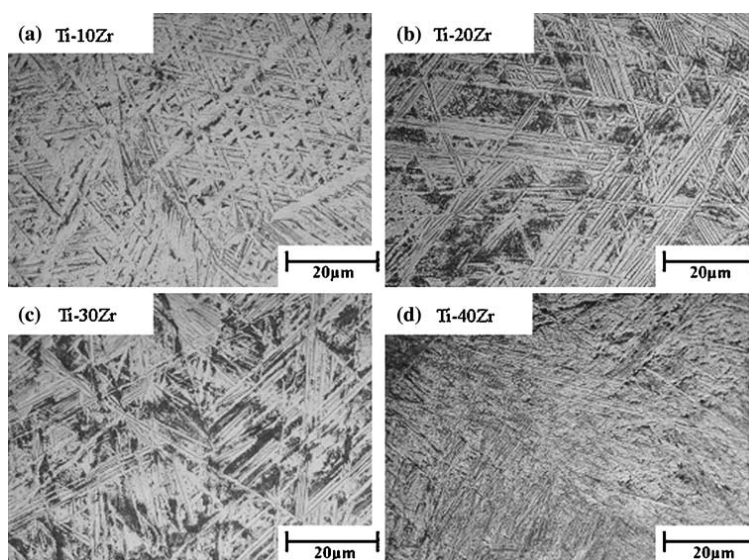


Figura 8 – Microscopia óptica de amostras de ligas do sistema Ti-Zr [50].

No intuito de se reduzir o módulo de elasticidade sem prejudicar as demais propriedades vantajosas da liga, ligas de Ti-5%p.Zr e Ti-10%p.Zr foram submetidas a tratamentos térmicos de homogeneização e dopagem com oxigênio. A liga Ti-10%p.Zr possui o menor módulo de elasticidade segundo a literatura [16,48,50] enquanto a liga Ti-5%p.Zr não possui relatos na literatura.

4. Parte Experimental

4.1 Obtenção das amostras

Para a obtenção das amostras foram utilizados barras cilíndricas de titânio comercialmente puro marca Aldrich (99,7% de pureza) e folhas de zircônio marca Aldrich (99,8% de pureza). Foram separadas quantidades adequadas dos elementos para atingir a estequiometria desejada das ligas, isto é, Ti-5%pZr e Ti-10%pZr.

Foi realizada a decapagem química dos precursores para eliminar impurezas superficiais dos metais. A decapagem foi realizada utilizando uma solução de ácido nítrico, ácido fluorídrico e água na proporção de 4:1:1 [17,51-55]. Após a decapagem os metais foram mergulhados em acetona e colocados em uma lavadora ultra-sônica (modelo UNIQUE da Marconi) por 20 minutos.

Com os precursores livres de impurezas superficiais, os mesmos foram pesados em uma balança analítica, com a massa de cada elemento estimada de tal forma que fossem obtidos lingotes com aproximadamente 50g.

A fusão foi realizada em um forno a arco voltaico do Laboratório de Metalurgia da Faculdade de Engenharia da UNESP, Campus de Guaratinguetá, sob supervisão de Gustavo Bartiliga de Castro Rodrigues e no Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais da Faculdade de Ciências da Unesp, Campus de Bauru. O forno (Figura 9) é composto por um eletrodo não consumível de tungstênio, cadinho de cobre refrigerado a água e atmosfera controlada de argônio.

Os elementos foram posicionados no cadinho e fez-se vácuo no interior da câmara de fusão até por volta de 10^{-2} mbar. O procedimento de purga foi realizado visando uma homogeneização da atmosfera de argônio no interior da câmara de fusão.

Após o procedimento de homogeneização de atmosfera, ligou-se a água e a fonte. Com o auxílio de uma máscara protetora para evitar danos à visão, o arco voltaico foi criado fundindo os elementos de liga. Esperou-se um tempo até que o lingote fosse resfriado no

interior do cadinho para invertê-lo dentro do cadinho e novamente realizar a fusão do lingote. Este procedimento de inverter o lingote e fundi-lo novamente foi realizado cinco vezes, para garantir a formação de uma solução sólida homogênea de titânio e zircônio. Na Figura 10 (a) e (b) é possível observar os lingotes obtidos após fusão para as amostras Ti-5%pZr e Ti-10%pZr, respectivamente.



Figura 9 – Forno de fusão à arco voltaico utilizado na fusão das amostras.

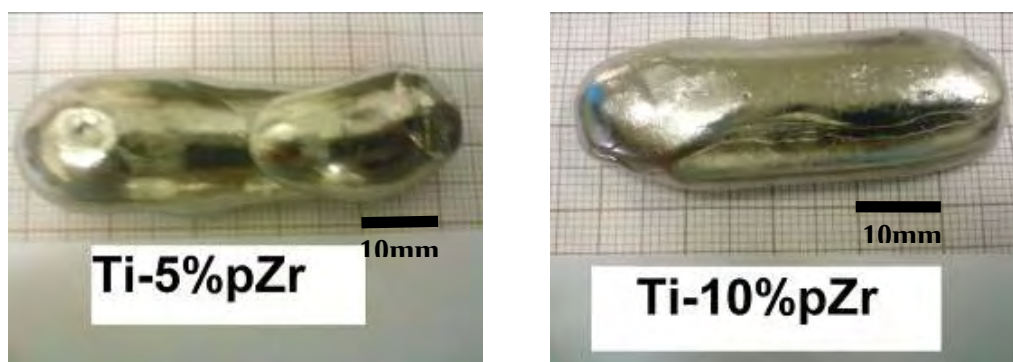


Figura 10- Lingote da liga Ti-5%pZr (a) e Ti-10%pZr (b).

Com o objetivo de se obter amostras com seção transversal e medidas adequadas para a utilização nos equipamentos de ensaio, foi realizado um forjamento rotativo a quente em prensa rotativa da marca FENN modelo 3F (Figura 11), com potência de 5 Cv e rotação de 1700 rpm, pertencente à Faculdade de Engenharia Mecânica da Unicamp.



Figura 11 – Prensa rotativa para metais.

Para a realização do forjamento, os lingotes foram colocados em forno tipo mufla até 1000 °C e em seguida foram introduzidos entre as matrizes. Esse equipamento trabalha com troca de matrizes (ou martelos) e a cada passe a redução do diâmetro da liga foi de aproximadamente 1 mm. A cada troca de matrizes a amostra foi novamente colocada no forno até atingir a temperatura de 1000 °C.

Com a realização desse procedimento obteve-se tarugos com 4 mm de diâmetro e comprimento de 1000 mm. Posteriormente, este tarugo foi cortado em amostras de 40 mm de comprimento para caracterizá-las em função de tratamentos diferentes.

4.2 Análise Química Quantitativa

A análise da estequiometria das amostras foi realizada num espectrômetro de emissão óptica com plasma induzido, modelo Vista, pertencente ao Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM), da UFSCar. A determinação dos constituintes da liga se deu por intermédio da solubilização em meio ácido através do método Rapid Quant.

4.3 Tratamentos Térmicos e Dopagem com Oxigênio

O tratamento utilizado para as amostras das ligas do sistema Ti-Zr foi um tratamento térmico de homogeneização, onde o metal é aquecido acima da temperatura de transformação de fase (1000 °C) e então resfriado lentamente para obter um estado estruturalmente estável [56].

As Figuras 12(a) e 12(b) mostram respectivamente o diagrama esquemático e o sistema de tratamento térmico e dopagem que foi utilizado neste trabalho.

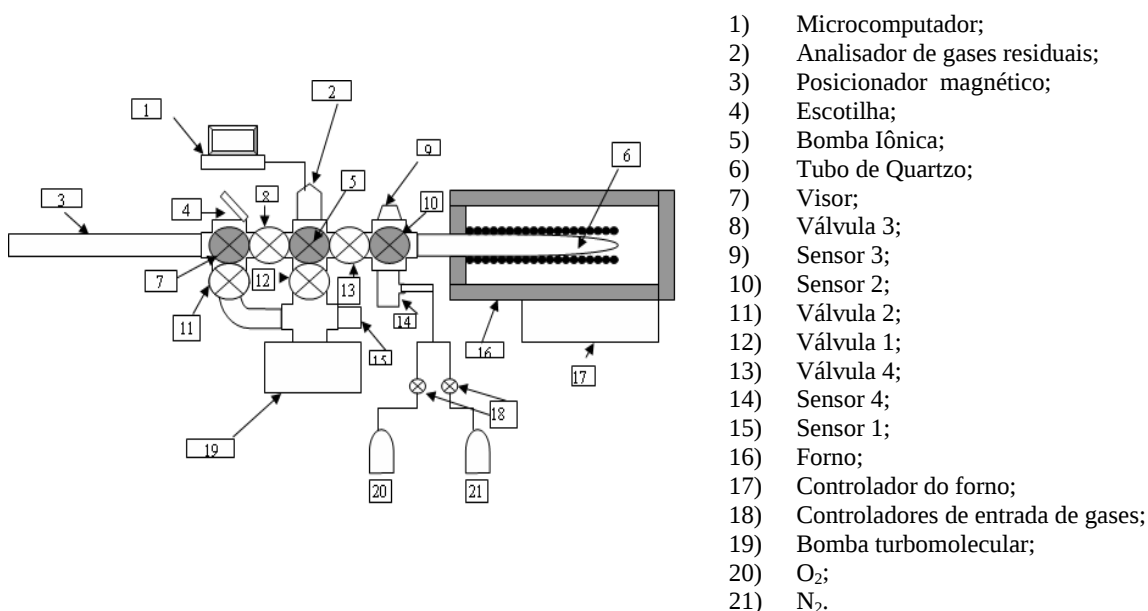


Figura 12 - Diagrama esquemático (a) e fotografia (b) do Sistema de Tratamentos Térmicos do Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais da UNESP/Bauru.

Para o tratamento térmico, a amostra previamente decapada quimicamente foi envolta em um fio de platina, para facilitar seu manuseio no interior do tubo de quartzo, sendo alojada na extremidade do posicionador magnético por intermédio da câmara de colocação de amostra que em seguida foi fechada e então efetuado vácuo com a bomba turbomolecular até que o vácuo seja da ordem de 10^{-6} mbar. Em seguida, a amostra foi conduzida para o interior do tubo de quartzo pelo posicionador magnético, ligou-se a bomba iônica para estabilizar a pressão na ordem de 10^{-7} mbar.

Alcançada esta ordem de pressão, é ligado o Analisador de Gases Residuais (RGA), para análise da atmosfera no interior do tubo. Após isso, o forno foi ativado para o aquecimento, permitindo assim estabelecer a taxa de aquecimento, temperatura máxima e tempo de permanência nessa temperatura, bem como a taxa de resfriamento caso necessária. Durante todo o processo, o RGA faz uma nova análise de gases a fim de determinar qualitativamente quais elementos poderiam ser saído da amostra. A taxa de aquecimento, tempo de permanência e resfriamento para o tratamento térmico de homogeneização é apresentado na Figura 13.

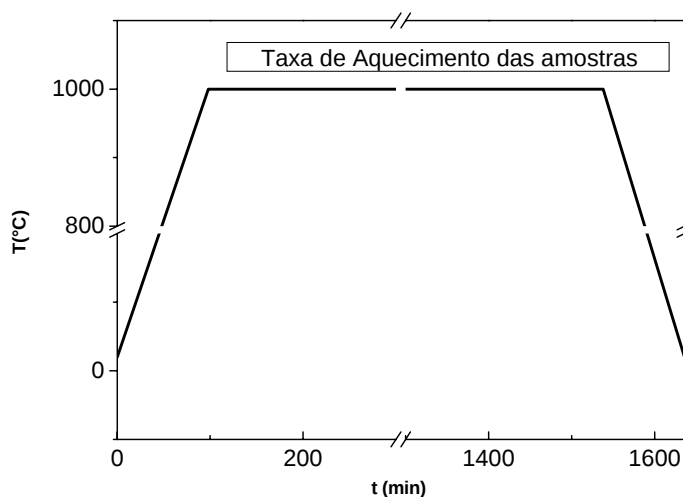


Figura 13 - Diagrama temperatura x tempo para a homogeneização das amostras.

Para a dopagem com o oxigênio, as amostras foram introduzidas novamente no interior do tubo de quartzo com vácuo da ordem de 10^{-7} mBar, é determinada a taxa de aquecimento, a temperatura máxima e o tempo de permanência, porém, quando atingida a temperatura máxima, a válvula 4 é fechada isolando-se o tubo de quartzo. Com o tubo isolado

é introduzido o gás, com uma pressão parcial controlada pelo sensor 4. Depois de decorrido o tempo de permanência na temperatura máxima, o sistema é resfriado rapidamente em água corrente. A Figura 14 mostra o gráfico da temperatura em função do tempo para a dopagem com oxigênio.

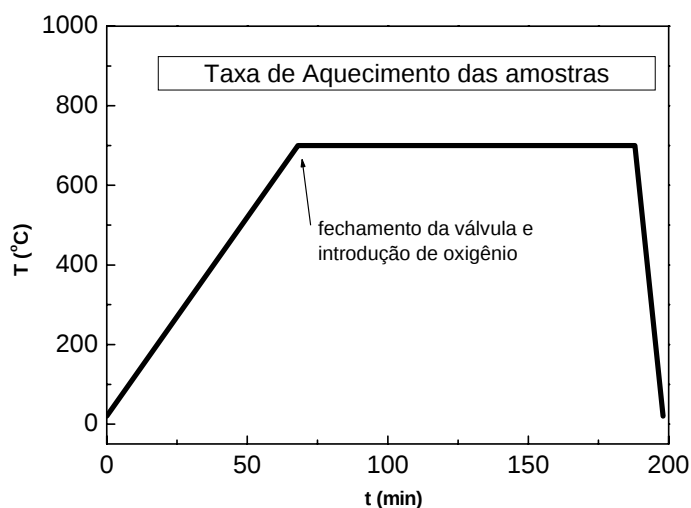


Figura 14 - Diagrama temperatura x tempo para a dopagem das amostras com oxigênio

As amostras após os tratamentos térmicos e dopagens foram divididas em 3 grupos para facilitar a análise dos resultados. O fluxograma mostrado na Figura 18 apresenta as condições que as amostras foram estudadas e sua respectiva nomenclatura.

A análise da quantidade de oxigênio presente nas amostras foi realizada pela fusão direta das amostras em cadinhos de grafite por meio da absorção de radiação infravermelha, no equipamento Leco modelo TC400. Estas análises foram efetuadas no Laboratório de Metalurgia Física e Solidificação, da UNICAMP.

4.4 Densidade

As medidas foram efetuadas com base no Princípio de Arquimedes, que fornece a densidade (ρ) de um corpo em função de sua massa medida no ar (m), e medida em um determinado fluido (m_{liq}) [52]:

$$\rho_{amostra} = \frac{m}{(m - m_{liq})} \rho_{liq} \quad (56)$$

onde: ρ_{liq} é a densidade do fluido utilizado, à temperatura da medida.

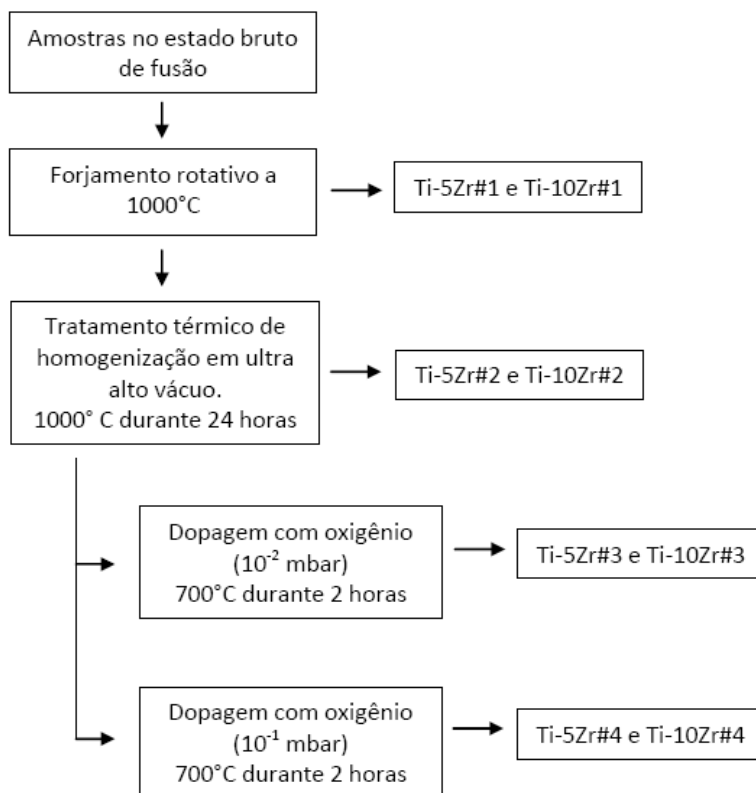


Figura 15 - Fluxograma das condições de preparação e nomenclatura das amostras utilizadas neste trabalho.

As medidas de densidade foram efetuadas utilizando-se uma balança analítica modelo Explorer da Ohaus Corporation e o seu aparato de determinação de densidade. Tais medidas foram efetuadas primeiro medindo-se a massa do corpo no ar e com o auxílio de um béquer contendo água destilada e do aparato de medida de densidade, sua massa imersa no líquido. Este procedimento foi repetido cinco vezes visando uma confiabilidade estatística, e o cálculo do desvio obtido.

Para se calcular a densidade teórica do material em função de sua concentração utilizou-se a equação [26,27]:

$$\rho_{esperado} = \frac{\rho_{Ti} \left(\frac{m_{Ti}}{M_{Ti}} \right) + \rho_{Zr} \left(\frac{m_{Zr}}{M_{Zr}} \right)}{\left(\frac{m_{Ti}}{M_{Ti}} \right) + \left(\frac{m_{Zr}}{M_{Zr}} \right)} \quad (57)$$

onde: $\rho_{esperado}$ é o valor de densidade esperado (teórico); ρ_{Ti} é a densidade do titânio; m_{Ti} é a massa de titânio utilizada na amostra; M_{Ti} é o peso molecular do titânio; ρ_{Zr} é a densidade do zircônio; m_{Zr} é a massa de zircônio utilizada na amostra; M_{Zr} é o peso molecular do zircônio.

Assim pode-se comparar a densidade calculada pelo método de Arquimedes com a densidade esperada como uma confirmação inicial da estequiometria da amostra.

4.5 Difração de Raios X

Se um feixe de raios X com uma determinada frequência (ou comprimento de onda) incidir sobre um átomo isolado, elétrons deste átomo serão excitados e vibrarão com a mesma frequência do feixe incidente. Em outras palavras, o átomo isolado espalha o feixe incidente de raios X para todas as direções [57].

Por outro lado, quando os átomos estão regularmente espaçados em um reticulado cristalino e a radiação incidente tem um comprimento de onda da ordem deste espaçamento, ocorrerá a interferência construtiva ou destrutiva dependendo do ângulo de incidência.

A Figura 16 esquematiza os raios X interagindo com um conjunto de planos atômicos com índices (hkl) e fazendo um ângulo θ com eles. Se a distância entre os planos é d_{hkl} e considerando que os átomos localizados nos planos agem como fonte de espalhamento, para estes planos d_{hkl} corresponde a uma distância interatômica. Olhando somente para os feixes 1 e 2, observa-se que o feixe 2 deve percorrer a distância ABC a mais que o feixe 1.

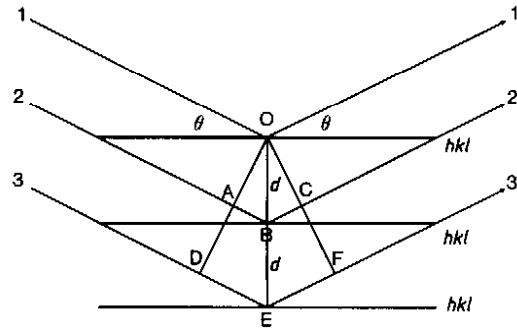


Figura 16 - Esquema da difração de raios X nos planos cristalinos [57].

Se os raios 1 e 2 estiverem em fase ocorrerá uma interferência construtiva, ou seja a diferença de caminho $ABC = n\lambda$, onde n é um numero inteiro. Pode-se ainda observar na Figura 18 o triângulo retângulo OAB, e nota-se que $d \sin \theta = AB$, ou $2d \sin \theta = ABC$. Então a para que a interferência construtiva ocorra é preciso:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (58)$$

A equação (58) é conhecida como Lei de Bragg e os ângulos θ para os quais ocorre difração são chamados ângulos de Bragg. Esta equação permite relacionar a distância entre um conjunto de planos em um cristal (d) e o ângulo (θ) no qual estes planos difratam raios X de um comprimento de onda particular. Normalmente é mais conveniente dividir ambos os lados da equação por n , e definir d/n como sendo d_{hkl} , isto faz com que a relação de Bragg fique como:

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (59)$$

Então conhecendo o comprimento de onda λ e o ângulo θ , pode-se determinar d_{hkl} e obter as dimensões da cela unitária. Para a estrutura cristalina hexagonal compacta, pode-se relacionar os parâmetros da rede (a e c) e a distância entre os planos (d) pela expressão [57,58]:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (60)$$

As medidas apresentadas nesse trabalho foram realizadas utilizando o método do pó. O pó foi obtido com o auxílio de uma lima, e um imã com campo magnético forte para retirada de componentes ferrosos proveniente do desgaste da lima.

O equipamento utilizado foi um difratômetro Rigaku D/max-2100PC do Departamento de Física da Faculdade de Ciências da Unesp/Bauru. O equipamento é controlado por um microcomputador e os dados são coletados automaticamente. A radiação utilizada foi a K_{α} do cobre com comprimento de onda $\lambda=1,544 \text{ \AA}$ [57-59]. O resultado é uma curva de intensidade contra distância angular. A Figura 20 mostra uma fotografia do difratômetro utilizado. As condições das medidas de difração de raios X foram ângulo inicial: $2\theta = 20^{\circ}$; ângulo final: $2\theta = 100^{\circ}$; modo de tempo fixo (1,6s por ponto) e passo de $0,02^{\circ}$.



Figura 17 - Difratômetro de Raios X utilizado neste trabalho.

Os difratogramas obtidos foram analisados por intermédio do método de Rietveld, que analisa quantitativamente as fases presentes na amostra. O método consiste no ajuste do padrão de difração experimental com os perfis calculados e radiação de fundo, obtendo-se a informação quantitativa de fases utilizando os fatores de escala para cada fase na mistura [60]. As análises de Rietveld foram realizados em cooperação com o estudante Diego Rafael Nespeque Correa, utilizando programa GSAS.

4.6 Caracterização Microestrutural

Para facilitar o manuseio durante a obtenção das imagens, as amostras foram embutidas em resina de cura a frio. Pequenos discos das amostras estudadas foram colocados em molde de silicone, para posterior despejo da solução polimérica.

Após a secagem da resina as amostras foram polidas com lixas de granulação 150, 180, 220, 360, 400, 500, 600, 1200 e 1500, utilizando-se uma politriz Arotec modelo Aropol-2V durante 10 minutos para cada granulação. Dando seqüência ao polimento superficial, as amostras foram polidas com pasta de diamante lubrificada em suspensão de $1\ \mu\text{m}$ da marca Buehler.

Para revelar a superfície das amostras, foi realizado ataque químico com HF, HNO₃ e H₂O, e na proporção 10:5:85. O tempo de imersão em solução ácida foi de 10 a 30 segundos [30,44].

A caracterização microestrutural foi realizada no Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais, empregando um microscópio Olympus BX51M (Figura 18) e o software Olympus AnalySIS Image Processing.



Figura 18 - Microscópio Óptico utilizado para a realização da caracterização microestrutural.

4.7 Microdureza Vickers

A dureza de um material pode ser definida como a resistência à penetração da sua superfície. Devido ao reflexo da dureza na conformação e nas aplicações possíveis de um dado material, desenvolveram-se diversos métodos para a sua medição, métodos esses que obedecem todos ao mesmo princípio, segundo o qual é aplicada uma determinada carga a um penetrador bastante duro, o qual está em contato com a superfície do material a testar.

As dimensões da marca de penetração (identação) assim deixada na superfície são então medidas. Obviamente, quanto menor for a indentação maior será a dureza do material.

A diferença entre os principais ensaios de dureza refere-se à forma do indentador e ao material de que é confeccionado. No caso da dureza Vickers, o indentador (penetrador), talhado em diamante, tem a forma de uma pirâmide quadrangular, sendo o ângulo entre as faces opostas de 136° . Por ter esta forma, o indentador incide numa região muito pequena, restringindo à áreas muito pequenas no material, sendo assim designado microdureza.

O valor de dureza Vickers (HV) é a razão da carga aplicada pela área de impressão deixada na amostra [56].

$$HV = \frac{F}{A} \quad (61)$$

onde: F é a carga aplicada e A é a área de impressão deixada na amostra.

Conhecendo a média das diagonais da indentação, é possível calcular a área da pirâmide de base quadrada:

$$A = \frac{d^2}{2 \operatorname{sen}\left(\frac{136^\circ}{2}\right)} \quad (62)$$

Substituindo-se a equação (62) na equação (61) obtém-se o cálculo do valor da dureza Vickers [52]:

$$HV = \frac{F}{d^2 / 2 \sin 68^\circ} \Rightarrow \frac{1,8544F}{d^2} \quad (63)$$

As medidas de microdureza foram realizadas no Laboratório de Bioquímica da Faculdade de Odontologia da USP, Campus de Bauru, em colaboração com a Prof. Dra. Marília Afonso Rabelo Buzalaf. O microdurômetro utilizado foi um Shimadzu HVM-2 ligado a um microcomputador com interface gráfica.

4.8 Espectroscopia Mecânica

Para se realizar as medidas de Espectroscopia Mecânica (atrito interno), a técnica utilizada foi a de baixa frequência, isto é, a técnica do Pêndulo de Torção [61]. A Figura 19(a) e 19(b) mostram um diagrama de corte do equipamento e o pêndulo de torção, respectivamente.

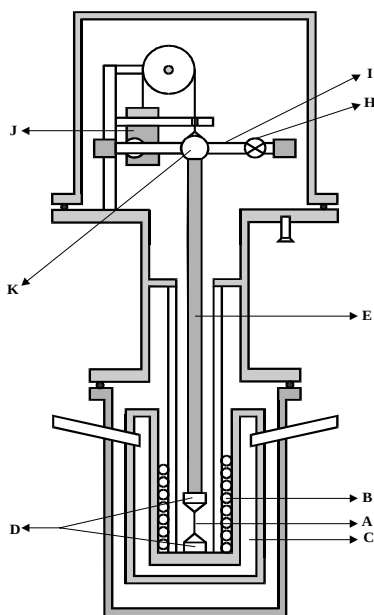


Figura 19(a) - Diagrama esquemático do pêndulo de torção utilizado.



Figura 19(b) - Fotografia do sistema de medidas de Espectroscopia Mecânica.

Para melhor explicar o sistema, este foi dividido em quatro partes:

- Sistema Criogênico: consiste num criostato construído em aço inoxidável, contendo em seu interior um reservatório para nitrogênio líquido (C) com capacidade para cinco litros;
- Pêndulo de Torção: constitui na principal ferramenta de medida de atrito interno. É formado pelo suporte da amostra (A e D), haste de sustentação (E), barra de inércia (I) e contrapeso (J);
- Acionamento e Coleta de Dados: foram colocados dois eletroímãs (H), um em cada lado da barra de inércia, os quais servem para dar o torque inicial ao pêndulo. Esses eletroímãs são acionados através de uma fonte externa. A coleta de dados é realizada por meio de uma interface acionada por um microcomputador. Esta interface está conectada a dois fotodiodos que são acionados pelo feixe do laser que é refletido por um espelho (K) colocado na haste do pêndulo. Esta interface proporciona fazer, rapidamente, medidas do tempo e frequência de cada oscilação;
- Sistema de aquecimento: é constituído de um forno de resistência (B), sendo alimentado por uma tensão alternada e com a corrente elétrica sendo controlada por um transformador de tensão variável. A temperatura na amostra é medida com auxílio de um termopar ligado a um multímetro digital.

Para se efetuar as medidas, a amostra é colocada na parte inferior do pêndulo, dentro do sistema criogênico, presa por dois mandris. Na parte superior do pêndulo, os eletroímãs localizados na barra de inércia, presa a haste central do pêndulo, são acionados pela fonte externa, tirando o sistema de seu estado de equilíbrio, pondo-o a vibrar. As frequências destas vibrações são ajustáveis de acordo com as massas presas à barra de inércia, pois alteram seu momento de inércia [61-63].

Para evitar que a amostra seja contaminada, as medidas são efetuadas em vácuo da ordem de 10^{-6} mbar. Este vácuo é obtido por meio de um sistema de bombeamento composto por uma bomba mecânica e uma bomba difusora [61].

A temperatura é medida por um termopar de cobre-constantan com referência no gelo. Para variar a temperatura da amostra, utilizamos um forno de resistência cuja potência é ajustada por meio de um transformador regulável. As temperaturas usadas estão na faixa de 100 e 700 K devido ao auxílio da câmara criogênica. A taxa de aquecimento é de aproximadamente 1 K/min. A coleta de dados é realizada com base no decréscimo da amplitude de duas oscilações sucessivas, automaticamente, por uma interface conectada a um computador [61].

O módulo de elasticidade (E) do material está relacionado com a frequência de oscilação livre (f) sendo obtido pela equação [62,63]:

$$E = \frac{32}{3} \pi^2 \Lambda I f^2 \quad (64)$$

Onde: I é o momento de inércia do pêndulo, que é obtido experimentalmente.

O fator geométrico Λ está relacionado com as dimensões da amostra por [61-63]:

$$\Lambda = \frac{3L}{bh^3} \quad (\text{amostra com seção retangular}) \quad (65)$$

$$\Lambda = \frac{32L}{\pi d^4} \quad (\text{amostra com seção circular}) \quad (66)$$

onde: L é o comprimento, b a largura, h a espessura e d o diâmetro da amostra.

4.9 Biocompatibilidade

Para análise de biocompatibilidade foram cortados discos de 1 mm de espessura por 4 mm de diâmetro, sendo que uma das faces foi polida. Posteriormente, as amostras foram lavadas com acetona em lavadora ultra-sônica durante 15 minutos.

Neste trabalho foram realizados testes *in vitro* baseados no uso do sal brometo de 3-[4,5-dimetiltiazol-2il]-2,5-difeniltetrazólio (MTT). A adição de uma enzima capaz de converter sal de MTT de cor amarela em cristais de formazana de cor escura age especificamente em células vivas. Por intermédio de uma medida da intensidade da cor do sistema estudado pode-se estimar a quantidade de células vivas [64]. Como controle positivo foi utilizado uma solução 10% de fenol, e como controle negativo a própria placa de cultura.

Após o teste MTT foi realizado a análise de crescimento celular com um microscópio eletrônico de varredura. As células foram inoculadas sobre as ligas e incubadas por 48 horas em estufa a temperatura de 37 °C. Transcorrido este período, as células foram desidratadas em álcool e submetidas à deposição com ouro, para a observação no microscópio eletrônico.

Todos os ensaios foram realizados pela bióloga Dr^a. Tatiani Ayako Goto Donato, do Laboratório de Biologia Oral da Faculdade de Odontologia da USP.

5. Resultados e Discussão

5.1 Caracterização Inicial das Amostras

A Tabela 5 estão relacionados os valores de densidade para as ligas após a fusão, medidas para uma temperatura de 22° C e calculadas por meio da equação (56):

Tabela 5. Densidade das amostras Ti-Zr.

Amostra	$P_{af} \text{ (g/cm}^3\text{)}$	$\rho_{esperado} \text{ (g/cm}^3\text{)}$
Ti-5Zr#0	$(4,58 \pm 0,01)$	4,56
Ti-10Zr#0	$(4,63 \pm 0,01)$	4,61

Comparando os valores de densidade encontrados experimentalmente com valores esperados, o erro não passa de 0,5%, indicando assim, que as concentrações de titânio e de zircônio satisfazem a estequiometria indicada inicialmente.

A Tabela 6 mostra os resultados obtidos com a análise química quantitativa dos elementos presentes na liga. É possível verificar que existe uma pequena variação entre a composição nominal da liga e a composição experimental. O erro na concentração de zircônio é de 2,2 % para a Ti5%Zr#0 e de 2,4% para a Ti5%Zr#0. Os valores encontrados estão muito próximos e garante a boa estequiometria das amostras.

Tabela 6. Análise química quantitativa das amostras após fusão

Elemento	Ti-5Zr#0 (%p.)	Ti-10Zr#0(%p.)
Zr	4,89	9,76
Mo	<0,001	<0,001
Al	<0,001	0,006
Cr	0,010	0,009
Fe	0,029	0,030
Mn	<0,001	<0,001
Ni	0,009	0,008
Ti	balanço	balanço

Os difratogramas de raios X são apresentados na Figura 20 para as amostras na condição após fusão e para o titânio comercialmente puro. Verifica-se que os picos de difração se assemelham os picos da fase α do titânio (hexagonal compacta) e estes resultados estão de acordo com o diagrama de fases de equilíbrio do sistema binário (Figura 7). Sabe-se ainda, que o zircônio tem uma boa solubilidade na matriz de titânio devido sua estrutura cristalina também ser hexagonal compacta a temperatura ambiente, explicando assim porque sua presença não ocasionou a formação de outra fase [50,65]. Os respectivos ângulos de difração são apresentados na Tabela 7.

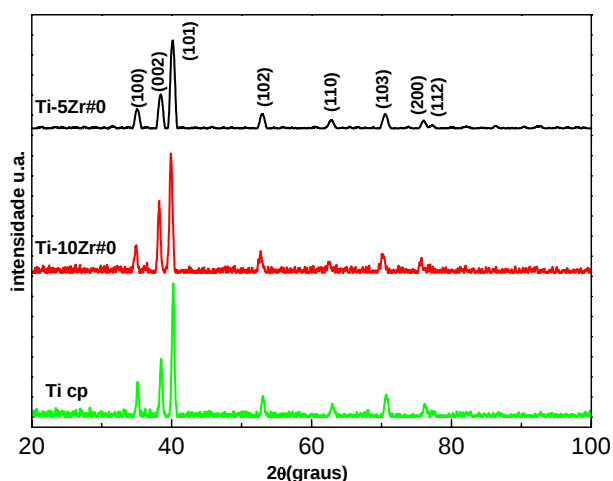


Figura 20 - Difratograma de raios X para as amostras na condição após fusão

Tabela 7. Ângulos de difração para as amostras estudadas neste trabalho.

Plano	Ti-cp (graus)	Ti-5Zr#0 (graus)	Ti-10Zr#0 (graus)
(100)	35,12	35,01	34,84
(002)	38,50	38,15	38,06
(101)	40,24	40,12	39,92
(102)	53,80	53,58	52,85
(110)	62,96	62,78	62,62
(103)	70,72	70,62	70,24
(200)	75,16	75,16	75,02
(112)	76,46	76,46	76,46

Os resultados estão de acordo com resultados anteriormente publicados na literatura, conforme mostrado na Figura 21 [50].

A Figura 22 mostra a ficha cristalográfica do titânio (PDF #44-1294) obtida com o auxílio do software PCPDFWIN[®] obtido nos microcomputadores da Biblioteca da UNESP – campus Bauru.

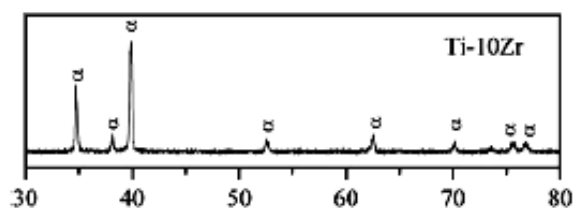


Figura 21 - Difratoograma de raios X para uma liga Ti-10%pZr [50].

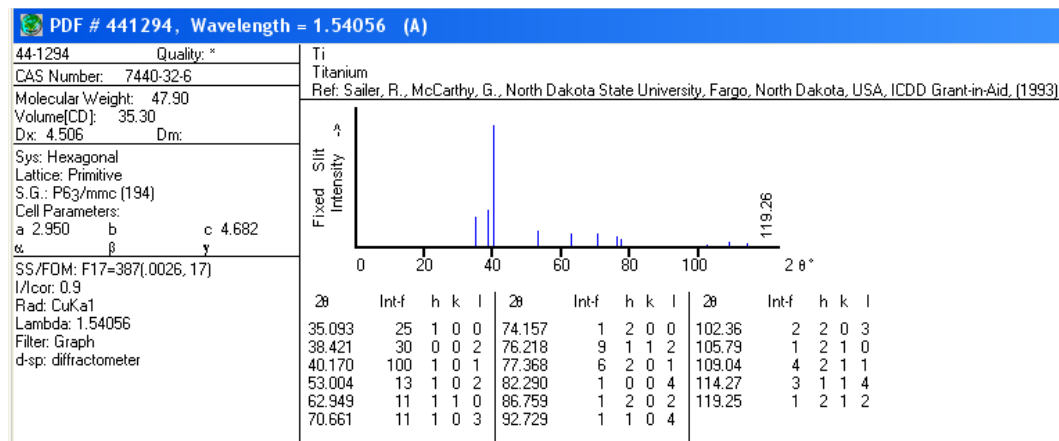


Figura 22 – Ficha cristalográfica do titânio - PDF #44-1294, software PCPDFWIN[®].

Observa-se que os ângulos de difração encontrados nas amostras estudadas se assemelham com os valores do titânio puro. Verifica-se uma tendência na diminuição dos ângulos de difração em função do aumento da concentração de zircônio, decorrente do aumento da distância interplanar causada pela adição de zircônio.

As caracterizações iniciais revelam que a amostra fundida possui uma boa estequiometria e homogeneidade, deste modo as amostras foram conformadas para se obter o corpo de prova para as medidas.



Figura 23 – Exemplo do corpo de prova utilizado neste trabalho.

5.2 Dopagem com Oxigênio

A Figura 24 mostra a evolução da pressão parcial de oxigênio com o tempo para as dopagens com oxigênio realizadas, mostrando assim a efetiva absorção de oxigênio por parte das amostras.

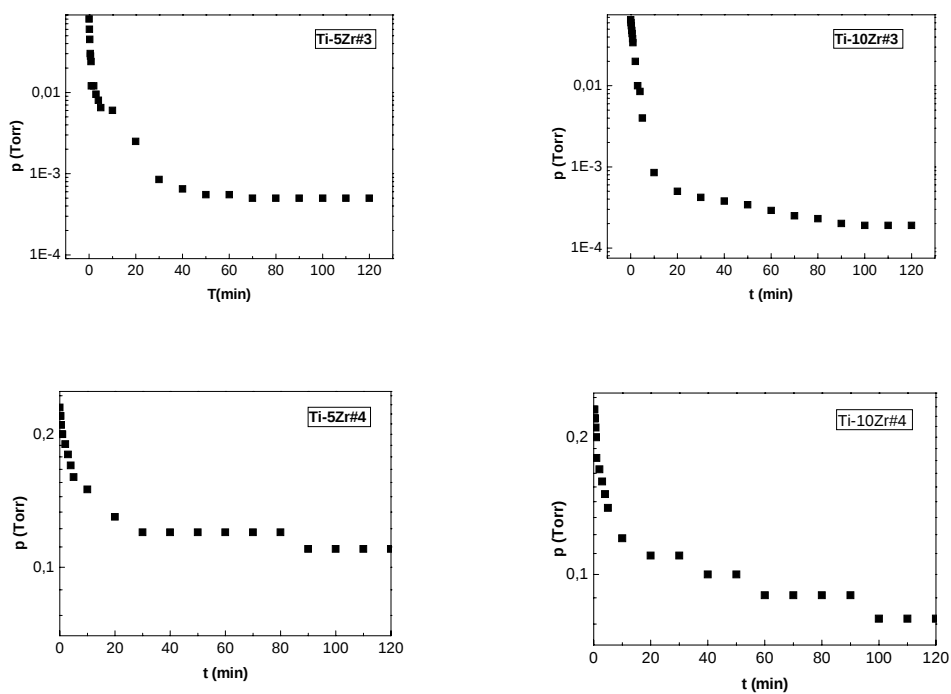


Figura 24 - Pressão parcial de oxigênio para as amostras (a) Ti-5Zr#3. (b) Ti-10Zr#3, (c) Ti-5Zr#4e (d) Ti-10Zr#4

Nota-se que em todos os casos a pressão no interior do tubo foi reduzida, indicando que o oxigênio foi absorvido por todas as amostras. A pressão diminuiu rapidamente nos primeiros minutos de dopagem, enquanto nos minutos finais a pressão parcial tende a se estabilizar.

A Tabela 8 mostra a análise de oxigênio efetuada nas amostras após o forjamento rotativo e após cada tratamento térmico realizado nas amostras.

Tabela 8. Análise de oxigênio para as amostras estudadas (%p.).

<i>Amostras</i>	<i>Ti-5Zr#1</i>	<i>Ti-5Zr#2</i>	<i>Ti-5Zr#3</i>	<i>Ti-5Zr#4</i>
O (% p)	0,29 ± 0,01	0,31 ± 0,01	0,25 ± 0,01	0,29 ± 0,01
<i>Amostras</i>	<i>Ti-10Zr#1</i>	<i>Ti-10Zr#2</i>	<i>Ti-10Zr#3</i>	<i>Ti-10Zr#4</i>
O (% p)	0,29 ± 0,01	0,39 ± 0,01	0,41 ± 0,01	0,38 ± 0,01

Observa-se pela Tabela 7, que a dopagem com oxigênio não foi efetiva para as amostras Ti-5Zr, uma vez que a concentração de oxigênio nas amostras nas condições 3 e 4 estão abaixo das condições após forjamento e tratada termicamente. Para as amostras Ti-10Zr a primeira dopagem e a segunda dopagem (condição 3 e 4) revelam que a concentração de oxigênio aumentou comparando-se com a primeira condição. A grande surpresa deste resultado foi o aumento da concentração de oxigênio na condição 2, uma vez que o aquecimento foi realizado em ultra-alto vácuo. Isto indica que o oxigênio proveniente do intergrão pode ter sido absorvido pelo grão durante o seu crescimento, uma vez que o crescimento de grão no tratamento térmico de homogeneização é muito comum nas ligas de titânio.

Sabe-se que a estrutura hexagonal compacta possui um fator de empacotamento de 0,74, ou seja 74% da cela unitária é ocupada por átomos da matriz metálica [26,27]. Assim os sítios intersticiais desta estrutura são limitados aos intersticiais leves que possuem raio atômico de 15 a 23% do raio dos elementos da matriz (0,22 a 0,33 Å no caso da matriz de Ti) [26,27,56]. O oxigênio possui raio atômico cerca de 50% (0,6 Å) e sua inserção se dá preferencialmente em vacâncias, discordâncias e contornos de grão.

As ligas com maiores concentrações de zircônio facilitam a entrada deste intersticial, uma vez que existe um aumento dos parâmetros de rede [57] devido ao raio atômico do zircônio ser maior (1,59 Å). Este aumento do parâmetro de rede diminui o fator de empacotamento da liga, aumentando o volume dos sítios intersticiais. Isto explica o fato de que as ligas Ti-10%p.Zr possuem mais oxigênio em sua matriz, comparando-se com as ligas Ti-5%p.Zr.

5.3 Densidade

Na Tabela 9, são apresentadas as medidas de densidade para as amostras Ti-5Zr e Ti-10Zr em todas as condições estudadas neste trabalho. Observa-se que não há variação significativa na densidade nas amostras nas condições após fusão e forjamento. Como o processo de forjamento rotativo trata-se de um processo mecânico agressivo ao material, microtrincas podem ser introduzidas no interior da amostra reduzindo a densidade e prejudicando suas propriedades mecânicas e o fato de que a densidade não foi reduzida revela que o forjamento minimizou este acontecimento.

Tabela 9. Densidade obtida pelo método de Archimedes para as amostras estudadas.

Condição	Ti-5Zr (g/cm ³)	Ti-10Zr (g/cm ³)
Após fusão	(4,58 ± 0,01)	(4,63 ± 0,01)
Após forjamento	(4,57 ± 0,03)	(4,64 ± 0,02)
Após tratamento térmico	(4,61 ± 0,02)	(4,67 ± 0,02)
Após primeira dopagem	(4,60 ± 0,01)	(4,67 ± 0,01)
Após segunda dopagem	(4,60 ± 0,01)	(4,67 ± 0,02)

Observa-se também que a variação de densidade em todos os tratamentos estudados não é significativa, uma vez que a variação de oxigênio na amostra contribui insignificamente na variação de densidade.

5.4 Difração de Raios X

Nas Figuras 25 e 26 são apresentados os resultados da difração de raios X para as amostras Ti-5Zr e Ti-10Zr em todas as condições estudadas neste trabalho.

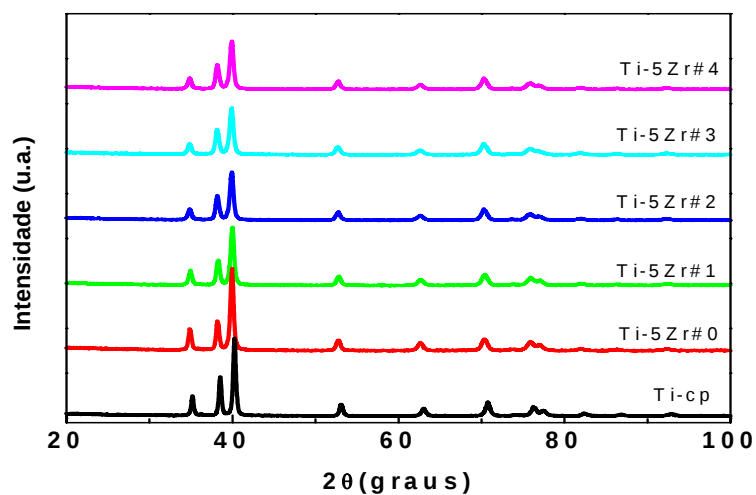


Figura 25 – Difratoograma de raios X para as amostras Ti-5Zr nas diversas condições utilizadas neste trabalho.

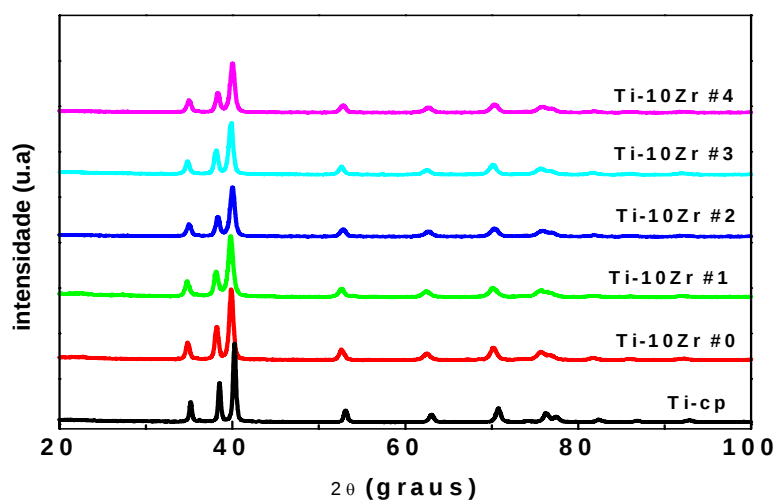


Figura 26 - Difratoograma de raios X para as amostras Ti-10Zr nas diversas condições utilizadas neste trabalho.

Pode ser observado que somente os picos de difração da fase α estão presentes e se assemelham os picos da fase do α do titânio (hexagonal compacta). A adição de zircônio desloca o pico de difração para regiões de menor ângulo, devido ao aumento da distância interplanar. Este deslocamento pode ser verificado nos dados mostrados na Tabela 10.

Tabela 10. Ângulo de difração (em graus) para cada amostra estudada.

Ti-cp	Ti-5Zr#0	Ti-5Zr#1	Ti-5Zr#2	Ti-5Zr#3	Ti-5Zr#4
35,18	34,92	34,92	34,94	34,92	34,94
38,52	38,28	38,30	38,26	58,26	38,18
40,26	39,96	39,92	39,92	39,92	39,92
53,14	52,76	52,76	52,76	52,80	52,80
62,96	62,74	62,72	62,74	62,64	62,66
70,80	70,34	70,42	70,38	40,36	70,38
76,22	75,94	75,98	75,92	75,96	76,00
77,46	77,09	77,10	77,08	77,12	77,16

Ti-cp	Ti-10Zr#0	Ti-10Zr#1	Ti-10Zr#2	Ti-10Zr#3	Ti-10Zr#4
35,18	34,76	34,82	34,80	34,80	34,98
38,52	38,18	38,08	38,12	38,24	38,22
40,26	39,80	39,82	39,80	39,78	39,74
53,14	52,66	52,60	52,76	52,50	52,52
62,96	62,36	62,38	62,22	62,28	62,26
70,80	70,22	70,30	70,18	70,20	70,08
76,22	75,76	75,78	75,90	75,78	75,92
77,46	77,16	77,16	77,20	77,12	77,22

Os resultados das análises de Rietveld para os difratogramas são apresentados na Tabela 11. Os parâmetros Rwp e χ^2 são fatores experimentais que indicam a qualidade do refinamento. Em condições ditas perfeitas o parâmetro Rwp deve ser entre 0 e 10%, enquanto χ^2 deve ser exatamente 1. Porém como o método de Rietveld leva em consideração vários fatores experimentais (como tamanho do pó e deficiência do equipamento) os valores encontrados são satisfatórios. Na literatura encontra-se valores de até 20% para o Rwp e 4 para o χ^2 indicando que os resultados encontrados estão de acordo com o que a comunidade científica espera. Os gráficos das análises de Rietveld são apresentados em Anexo.

Verifica-se que em todos os tratamentos a fase α é predominante, inclusive quando a amostra foi resfriada rapidamente no caso do forjamento a quente. A presença do fluido lubrificante e refrigerante nas matrizes do equipamento de forja reduz consideravelmente a temperatura das amostras.

Assim, podemos concluir que os tratamentos agressivos ao material não foram suficientes para estabilizar a fase β nas ligas, porém pode ter ocorrido a formação martensítica para essas ligas, uma vez que os picos de formação martensítica α' encontram-se nas mesmas posições que os picos α .

Tabela 11. Análise de fases com o método de Rietveld para as amostras estudadas

Amostra	Rwp (%)	χ^2	a (Å)	c (Å)	c/a	fase α (%)	fase β $\times 10^{-2}(\%)$
Ti5Zr#1	11,50	1,897	2,9618 (2)	4,6964 (4)	1,5856	99,966	3,38
Ti5Zr#2	13,33	2,211	2,9616 (3)	4,6965 (4)	1,5858	99,974	2,64
Ti5Zr#3	13,49	2,399	2,9616 (3)	4,6977 (5)	1,5862	99,978	2,16
Ti5Zr#4	11,59	1,879	2,9614 (3)	4,6969 (5)	1,5860	99,990	1,00
Ti10Zr#1	8,34	1,419	2,9697 (4)	4,7054 (5)	1,5857	99,986	1,36
Ti10Zr#2	11,33	1,564	2,9701 (3)	4,7099 (5)	1,5858	99,990	1,03
Ti10Zr#3	12,81	1,985	2,9704 (3)	4,7111 (5)	1,5860	99,986	1,35
Ti10Zr#4	9,74	1,635	2,9715 (3)	4,7118 (5)	1,5857	99,967	2,16

Após o tratamento térmico, a amostra foi mantida acima da temperatura de transição de fase durante 24 horas e o resfriamento lento manteve a amostra em sua fase mais

estável, ou seja, a fase α . Para as amostras na condição após dopagem a presença do oxigênio intersticial não foi suficiente para deformar a rede e estabilizar outra fase, assim a estrutura cristalina também não se alterou.

5.5 Microscopia Óptica

Nas Figuras 27 e 28, são apresentadas as microscopias ópticas para as amostras Ti-5Zr e Ti-10Zr, após o forjamento.

Nota-se em todas as microscopias uma formação acicular, revelando a presença da fase α' (martensítica). A adição de zircônio aumenta a formação desta fase desde que não seja feito um tratamento de homogeneização [50]. Uma vez realizada o tratamento de homogeneização a tendência é a eliminação desta fase martensítica e o conseqüente diminuição destas estruturas aciculares.

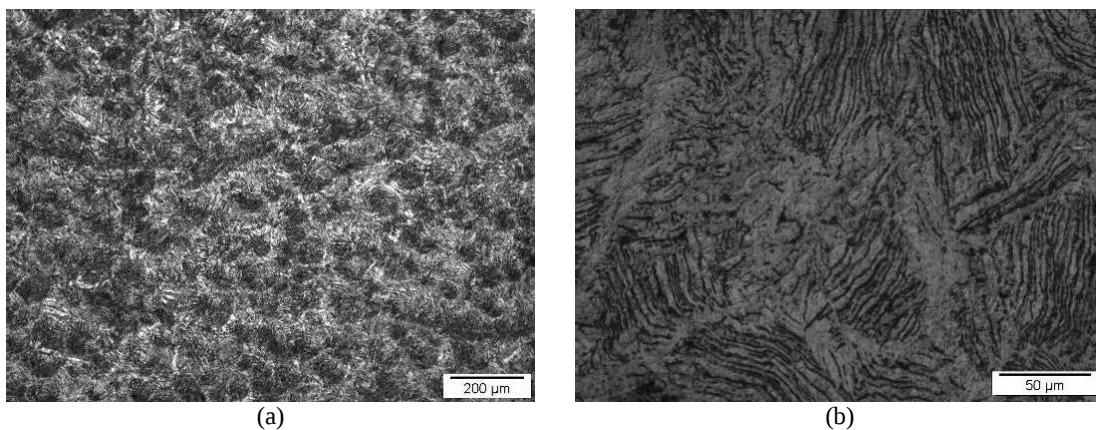


Figura 27 - Micrografias da amostra Ti-5Zr#1

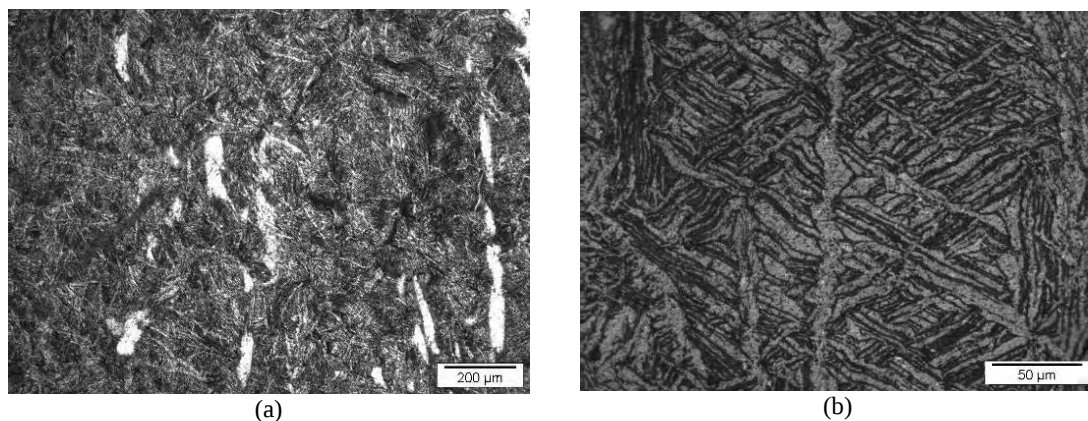


Figura 28 - Micrografias da amostra Ti-10Zr#1

Nas Figuras 29 e 30 são apresentadas as micrografias para as amostras após tratamento térmico de homogeneização. Observa-se que para o caso da amostra Ti-5Zr#2 existe uma região livre de estruturas aciculares enquanto em outras existe a estrutura acicular, indicando que o tratamento reduziu a formação martensítica. Para o caso da amostra Ti-10Zr#2 observa-se ainda que a formação martensítica (padrão Widmanstätten) está presente por toda a superfície analisada. Esta estrutura condiz com a análise de gases que indica a maior concentração de oxigênio na amostra, uma vez que a presença de oxigênio na estrutura hexagonal compacta facilita a formação de fase martensítica.

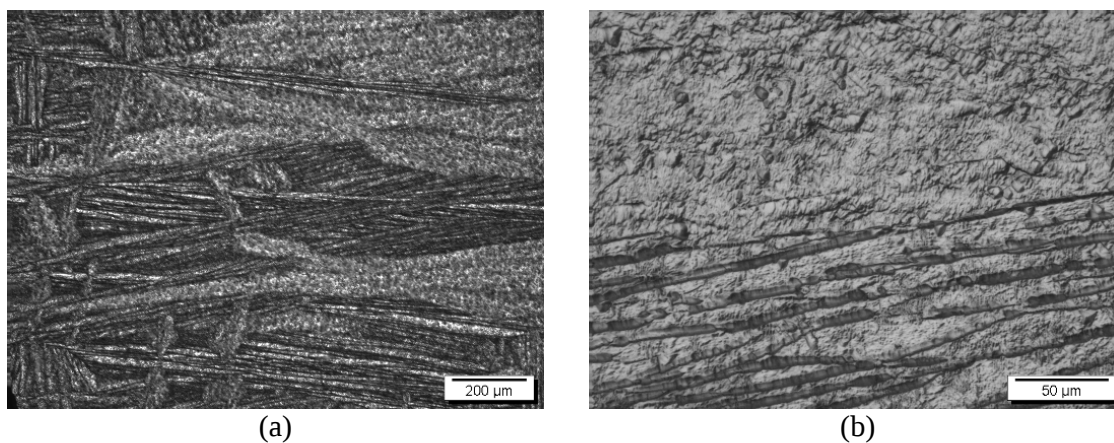


Figura 29 - Micrografias da amostra Ti-5Zr#2.

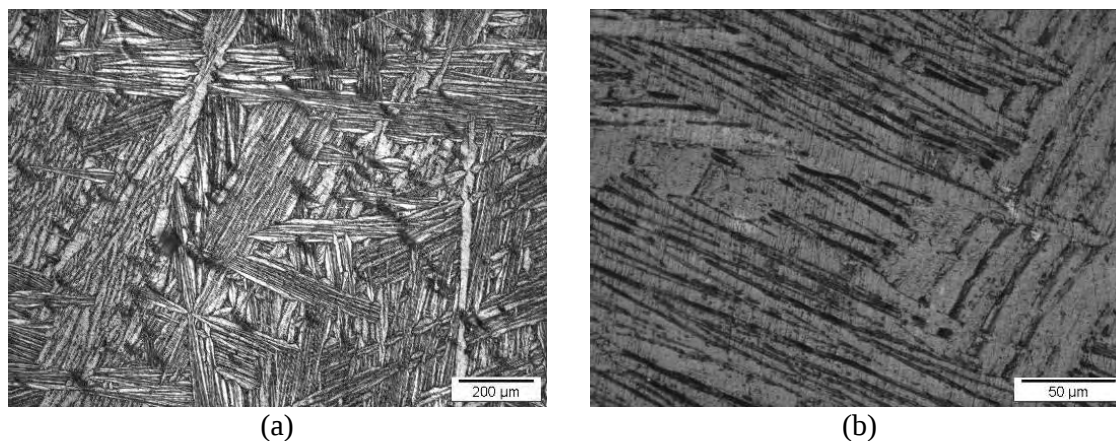
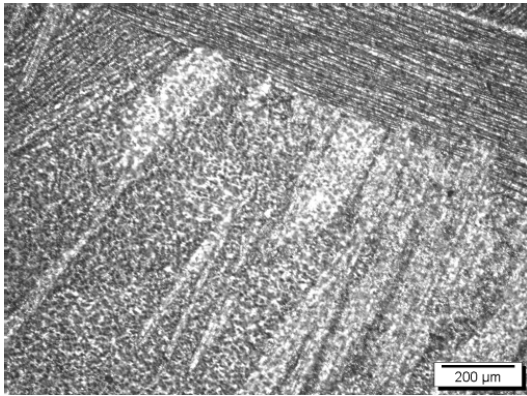
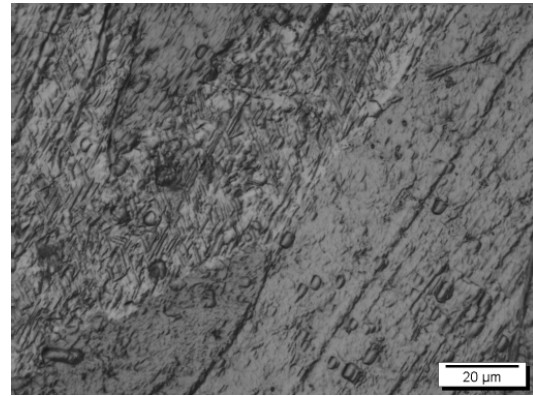


Figura 30 - Micrografias da amostra Ti-10Zr#2.

As Figuras 31 a 34 mostram as micrografias das amostras das ligas Ti-5Zr e Ti10Zr, após as dopagens com oxigênio. De modo geral observa-se a predominância de fase martensítica nas amostras com maior concentração de oxigênio e de zircônio. Como a fase martensítica α' se caracteriza por uma estrutura hexagonal compacta com o parâmetro de rede distorcido, a presença de elementos substitucionais ou intersticiais ocasionam a sua formação.

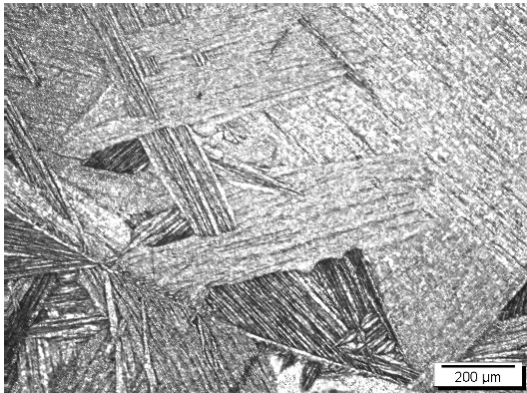


(a)

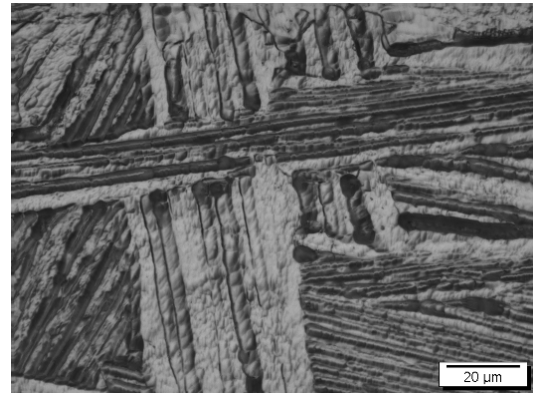


(b)

Figura 31 - Micrografias da amostra Ti-5Zr#3.

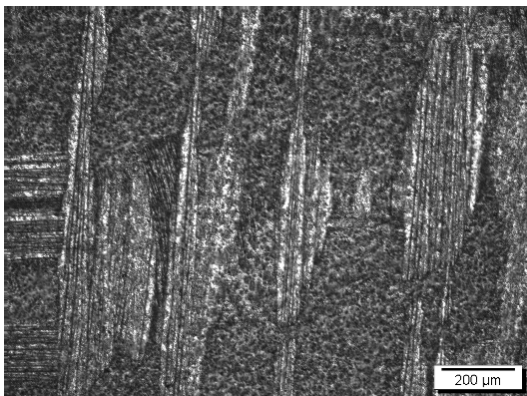


(a)

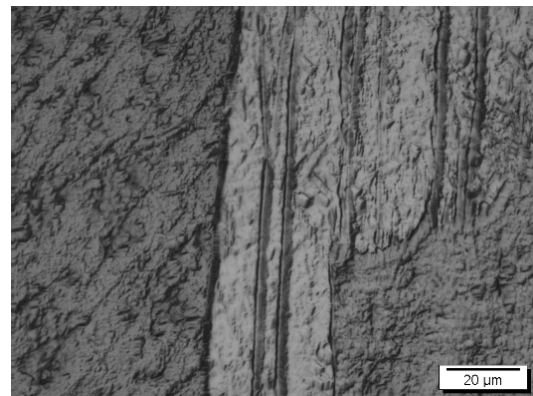


(b)

Figura 32 - Microscopias da amostra Ti-10Zr#3.



(a)



(b)

Figura 33 - Microscopias da amostra Ti-5Zr#4.

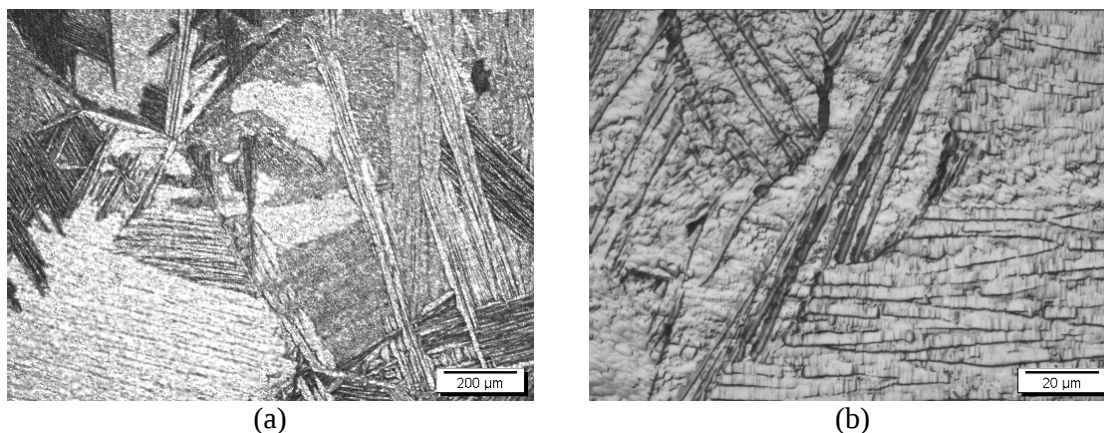


Figura 34 - Microscopias da amostra Ti-10Zr#4.

5.6 Microdureza Vickers

Os resultados do ensaio de dureza são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12. Dureza para as amostras nas condições estudadas

Condição	Ti-5Zr (HV)	Ti-10Zr (HV)	Ti-cp
Após forjamento	242 ± 5	257 ± 11	172 ± 15
Após tratamento térmico	241 ± 8	270 ± 7	-
Após primeira dopagem	235 ± 14	307 ± 15	-
Após segunda dopagem	241 ± 8	260 ± 8	-
Literatura (Ho 2008)	245	266	-

Propriedades como dureza não podem ser assumidas por simples média ou balanço das misturas de propriedades dos elementos de liga. Mas de modo geral podemos dizer que a introdução de um novo elemento substitucional ou uma nova fase aumenta a dureza do material dificultando o deslocamento atômico.

A falta de mobilidade atômica esta diretamente relacionada com a dureza dos materiais, uma vez que a identificação provoca uma série de deslocamentos na matriz metálica, uma vez que este deslocamento é prejudicado o material se torna mais duro. Assim é natural que ligas de titânio possuam valores de dureza superiores ao titânio comercialmente puro

[56,66]. Por esta mesma razão nota-se que a dureza é proporcional a quantidade de zircônio substitucional.

As Figuras 35 e 36 mostram os resultados da microdureza para as amostras das ligas Ti-5Zr e Ti-10Zr, para todas as condições estudadas neste trabalho. Observa-se que a microdureza é maior nas amostras que possuem quantidades maiores de oxigênio. Nas estruturas hexagonais os intersticiais não estão livres pra se mover, e este truncamento diminui a mobilidade atômica da região onde o intersticial se encontra [67], aumentando a dureza do material.

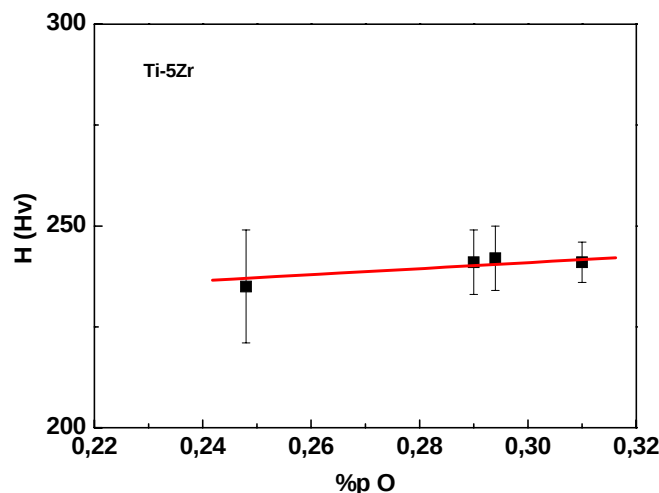


Figura 35 - Microdureza para as amostras Ti-5Zr em todas as condições estudadas neste trabalho.

Enquanto para as amostras da liga Ti-5Zr a microdureza em função do oxigênio sugere um crescimento linear, para as amostras da liga Ti-10Zr este crescimento é exponencial. Claro que estas curvas são apenas especulações uma vez que existem poucos pontos para estimar a curva.

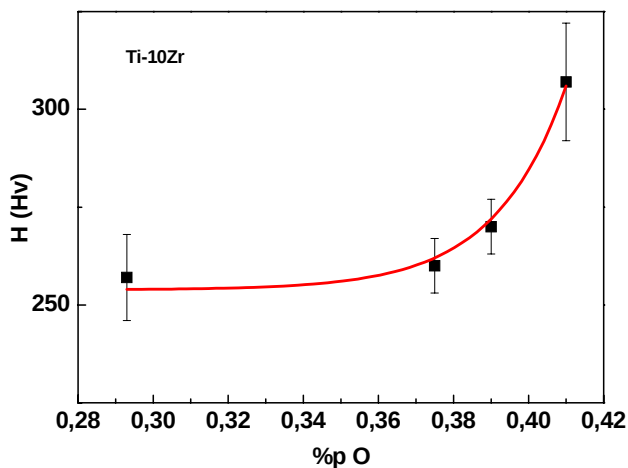


Figura 36 - Microdureza para as amostras Ti-10Zr em todas as condições estudadas neste trabalho.

Os valores de microdureza encontrados na literatura são de 251 HV para Ti-5Zr e de 266 para a Ti-10Zr [50]. Os valores encontrados de microdureza das amostras na condição após tratamento térmico mostram valores muito próximos ao encontrado na literatura devido ser a condição mais estável das amostras estudadas [66].

5.7 Espectroscopia Mecânica

O espectro anelástico da amostra Ti-5Zr#1 é mostrado nas Figuras 37 a 39, para três frequências distintas.

O pico apresentado em baixas temperaturas (em torno de 200 K) trata-se de uma estrutura de relaxação que pode ser atribuída à reorientação induzida por tensão de átomos de hidrogênio em torno de átomos de oxigênio aprisionados na matriz metálica. Observa-se que a partir da temperatura ambiente os espectros não possuem semelhança entre si, isso se deve ao fato das tensões internas da amostra Ti-5Zr#1 provenientes do processo de conformação mecânica [73].

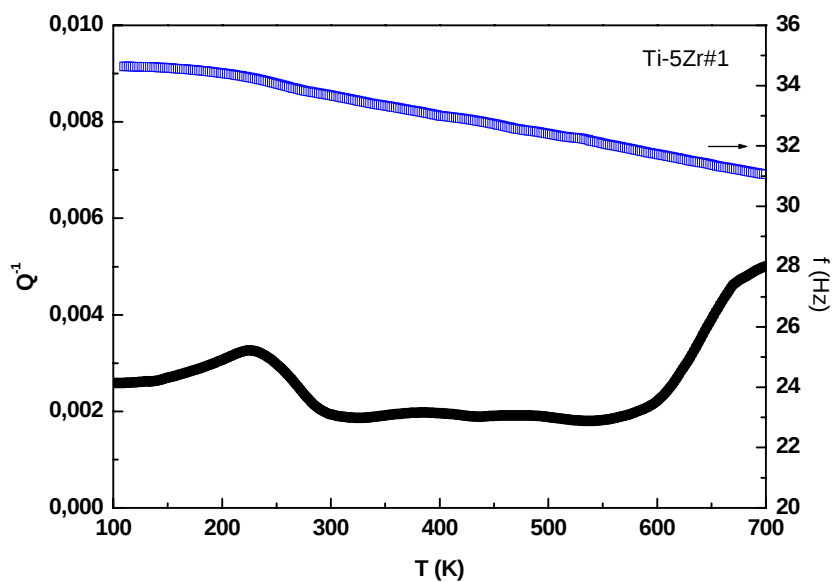


Figura 37 – Espectro anelástico para a amostra Ti-5Zr#1 medida com frequência de ~33 Hz.

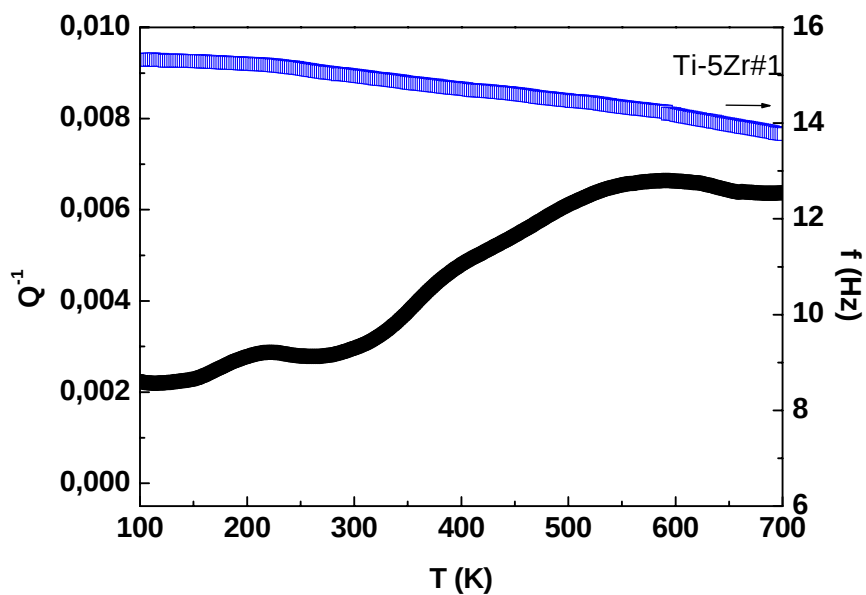


Figura 38 – Espectro anelástico para a amostra Ti-5Zr#1 medida com frequência de ~15 Hz.

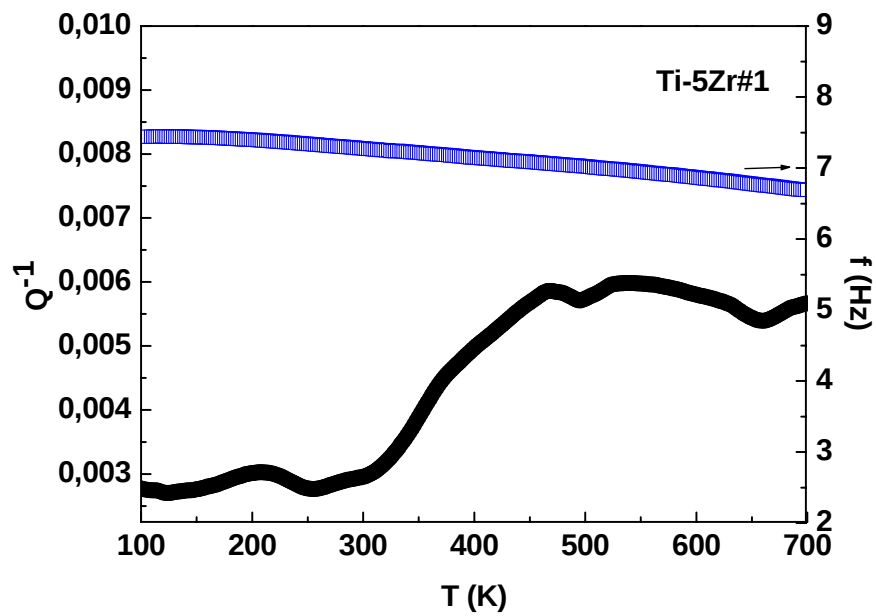


Figura 39 – Espectro anelástico para a amostra Ti-5Zr#1 medida com frequência de ~ 7 Hz.

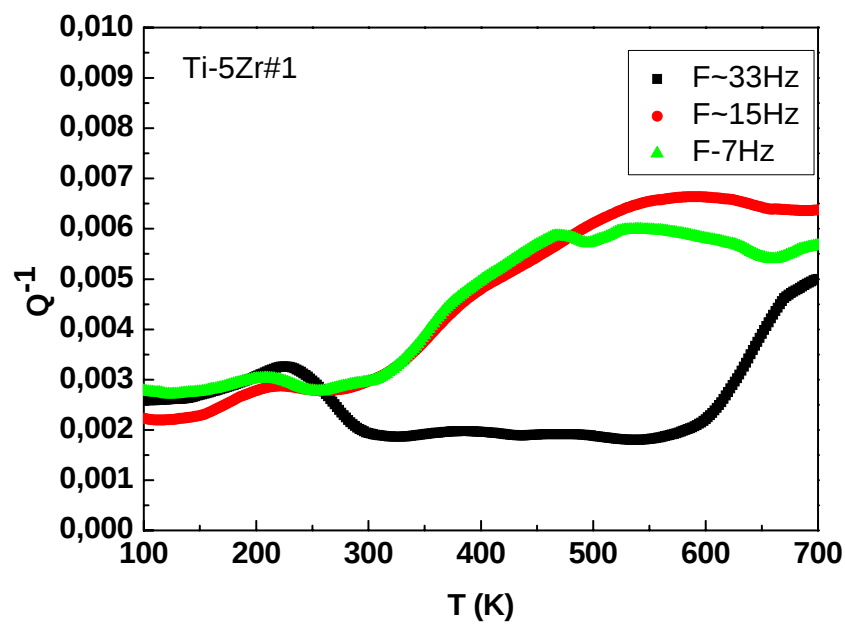


Figura 40 – Espectro anelástico comparado para a amostra Ti-5Zr#1.

Em torno de 300 K, para a média e baixa frequência observa-se um amortecimento comum em ligas de titânio que sofreram processos de conformação sem o devido tratamento térmico de homogeneização de estrutura [74], que é ausado por tensões internas provenientes dos processos de conformação. Para a frequência máxima este relaxamento ocorreu por volta dos 600 K.

Os espectros anelásticos da amostra Ti-10Zr#1 são mostrados nas Figuras 41 a 44 para três frequências distintas.

Analisando o espectro anelástico para a amostra Ti-10Zr#1 observa-se o pico a baixa temperatura proveniente do reorientação do átomo de hidrogênio ao redor do oxigênio na matriz metálica semelhante ao amostra Ti-5Zr. Para a região de alta frequência, existe um pico em torno de 600 K atribuído a erro experimental uma vez que nos ensaios seguintes este não é notado.

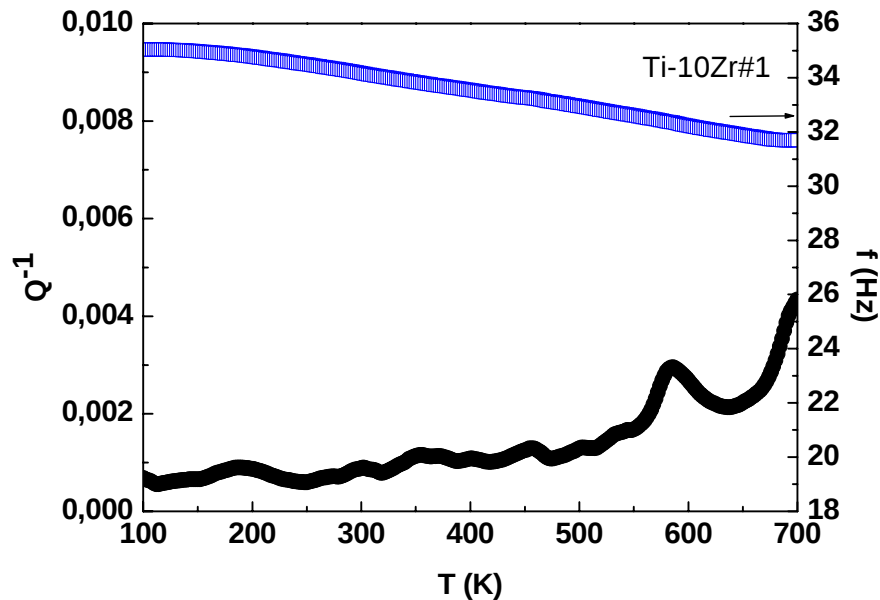


Figura 41 - Espectro anelástico para a amostra Ti-10Zr#1 medida com frequência de ~34 Hz.

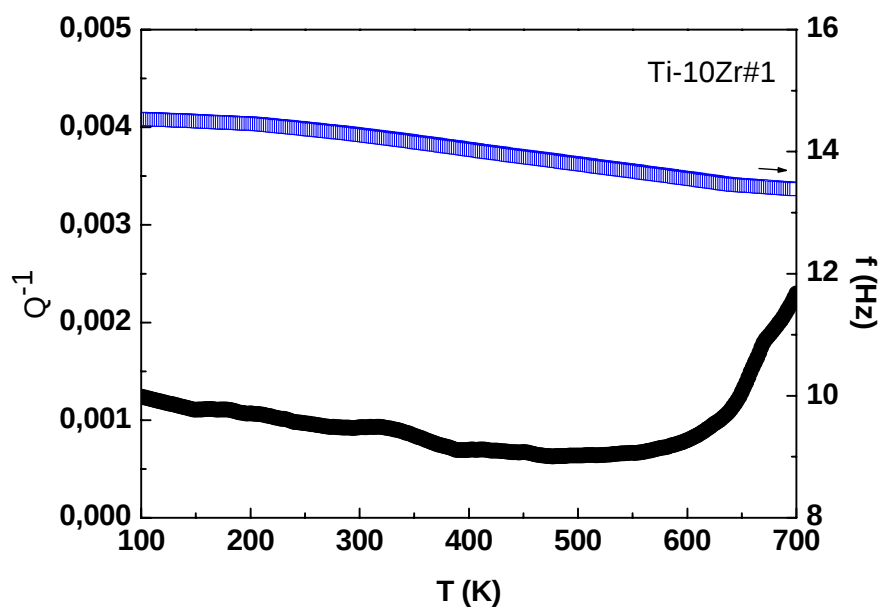


Figura 42 - Espectro anelástico para a amostra Ti-10Zr#1 medida com frequência de ~14 Hz.

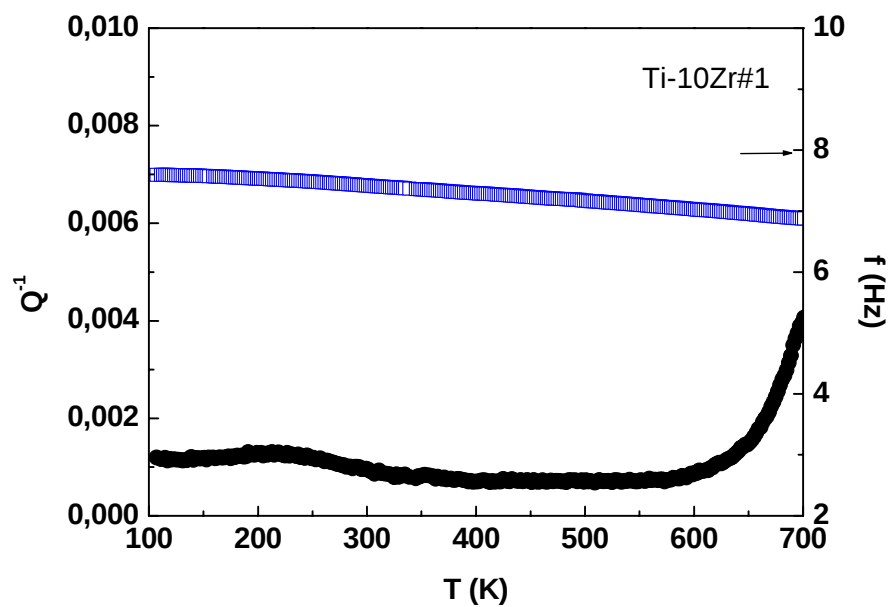


Figura 43 - Espectro anelástico para a amostra Ti-10Zr#1 medida com frequência de ~7 Hz.

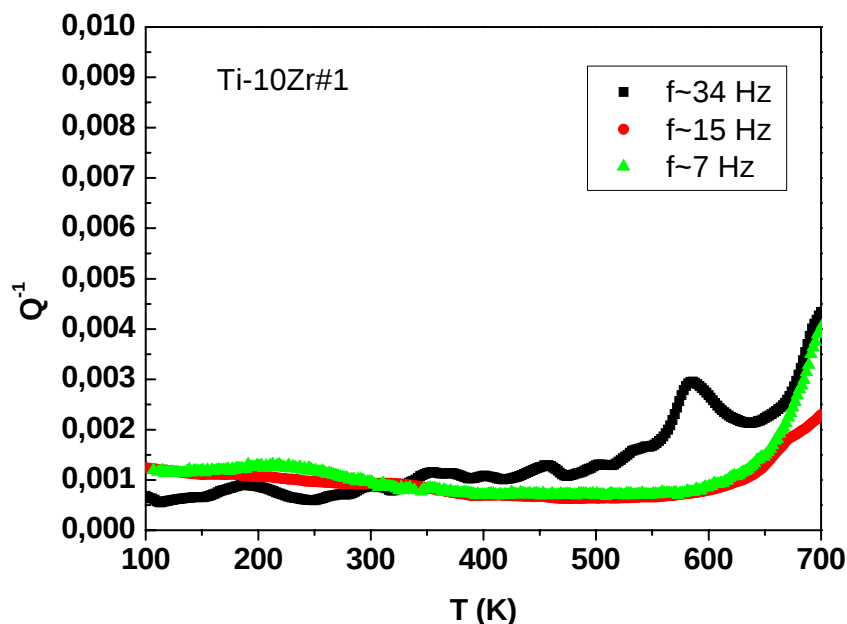


Figura 44 – Espectro anelástico comparado para a amostra Ti-10Zr#1

De modo geral as amostras na condição após forjamento apresentaram duas características marcantes: o pico a baixa temperatura atribuído ao par hidrogênio-oxigênio e o grande amortecimento das oscilações a alta temperatura. Nas Figuras 45 a 52 são apresentados os espectros anelásticos das amostras Ti-5Zr e Ti-10Zr na condição após tratamento térmico, para se verificar a eliminação das tensões internas do material e conseqüente diminuição do amortecimento.

Pode-se observar que o pico referente ao par H-O foi eliminado. Certamente o intersticial leve foi retirado da amostra por meio do aquecimento em vácuo. Pode-se observar ainda, que o amortecimento em altas temperaturas foi reduzido, uma vez que o tratamento térmico reduziu as tensões internas. Em todos os espectros pode-se verificar uma estrutura por volta de 500 K. Esta estrutura é bem característica para ligas de Ti e trata-se do processo de relaxação devido à reorientação induzida por tensão de átomos de oxigênio em torno de átomos de titânio e zircônio da matriz metálica (processos Ti-O, Ti-OO, Zr-O e Zr-OO) [75,76].

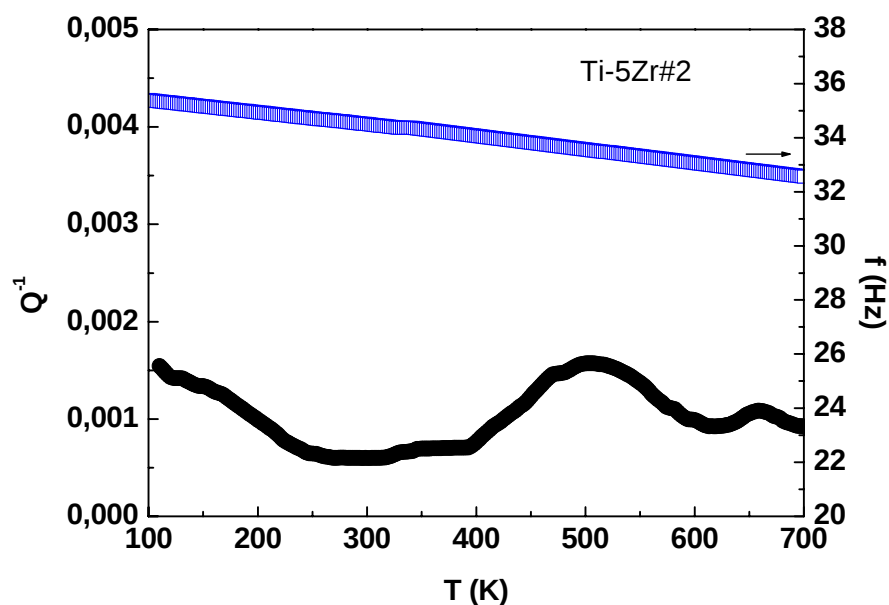


Figura 45 – Espectro anelástico para a amostra Ti-5Zr#2 medida com frequência de ~34 Hz.

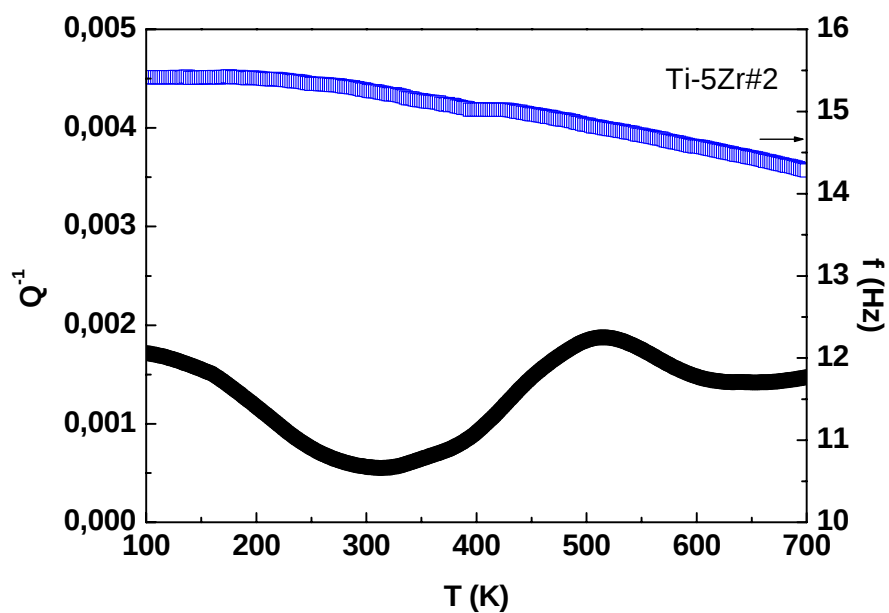


Figura 46 – Espectro anelástico para a amostra Ti-5Zr#2 medida com frequência de ~14 Hz.

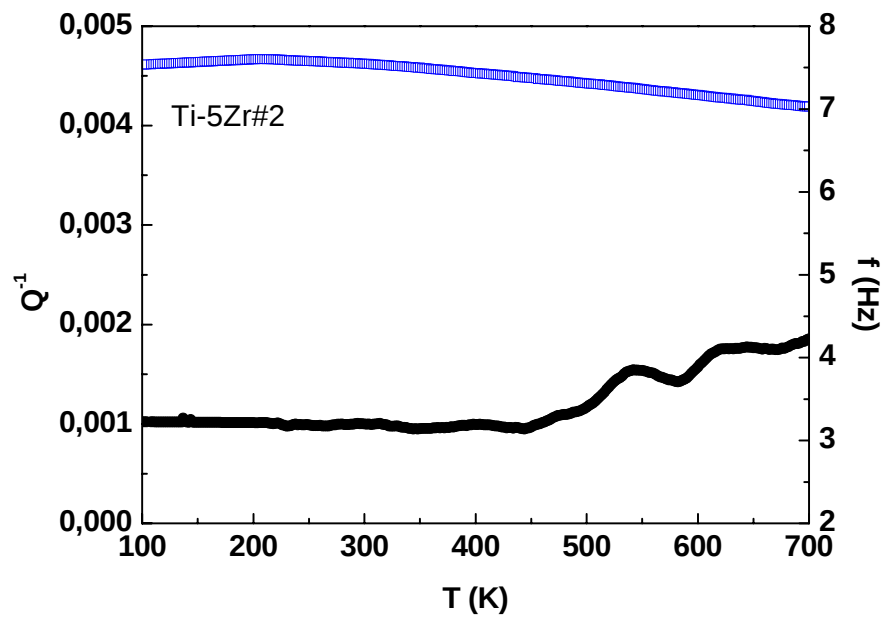


Figura 47 – Espectro anelástico para a amostra Ti-5Zr#2 medida com frequência de ~ 7 Hz.

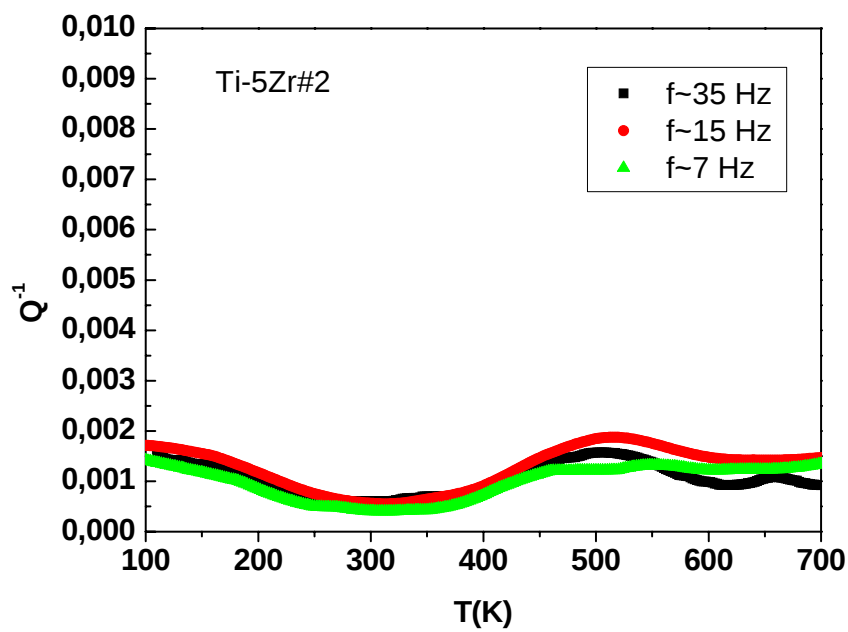


Figura 48 – Espectro anelástico comparado para a amostra Ti-5Zr#2.

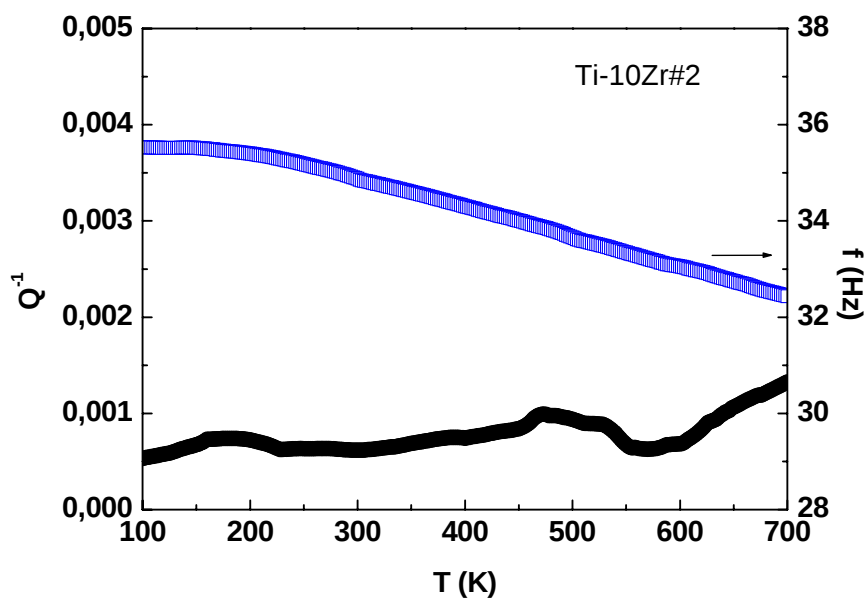


Figura 49 – Espectro anelástico para a amostra Ti-10Zr#2 medida com frequência de ~34 Hz.

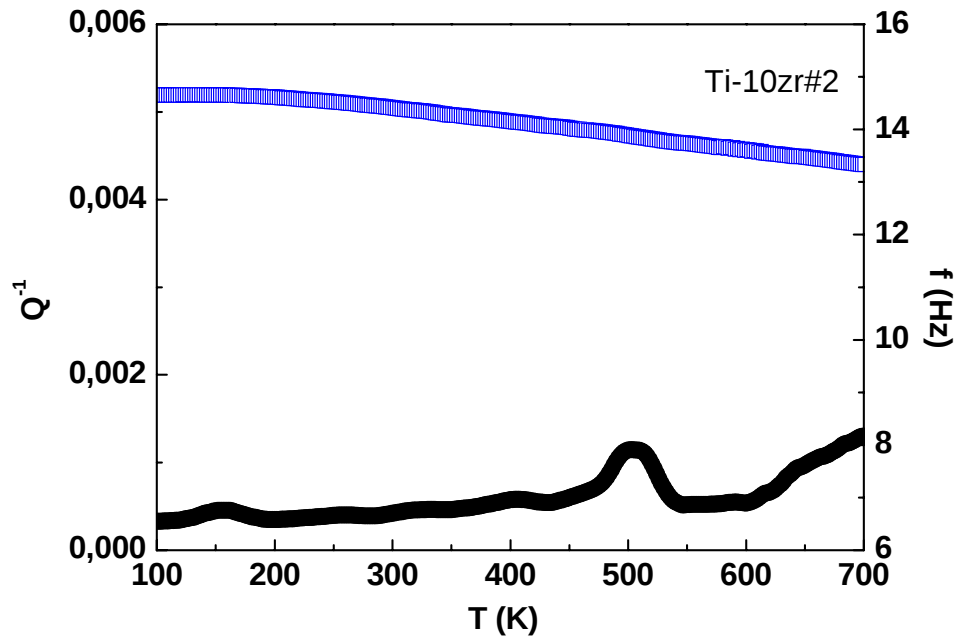


Figura 50 – Espectro anelástico para a amostra Ti-10Zr#2 medida com frequência de ~14 Hz.

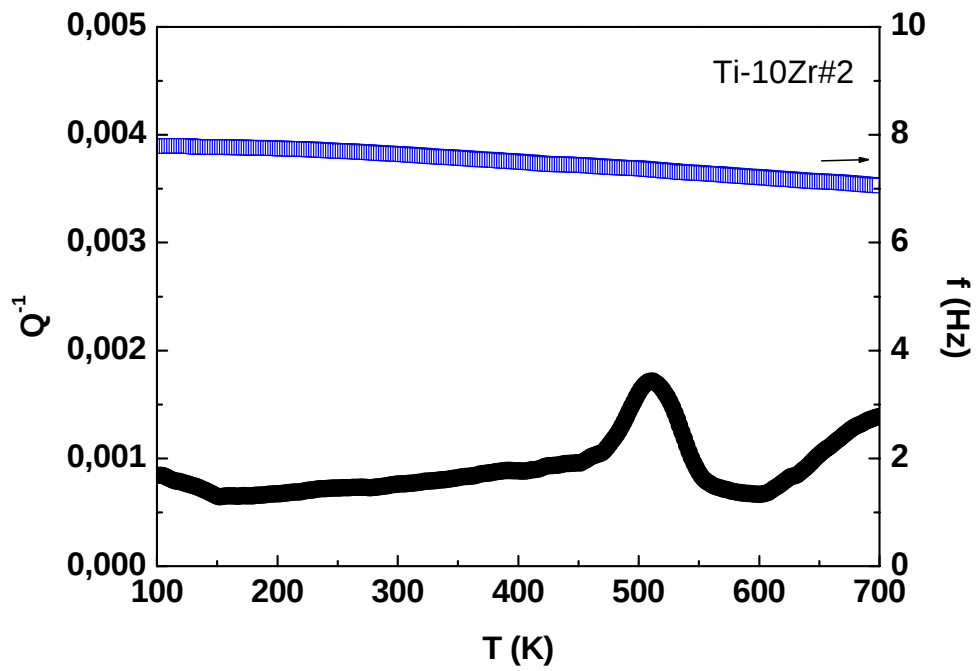


Figura 51 – Espectro anelástico para a amostra Ti-10Zr#2 medida com frequência de ~ 7 Hz.

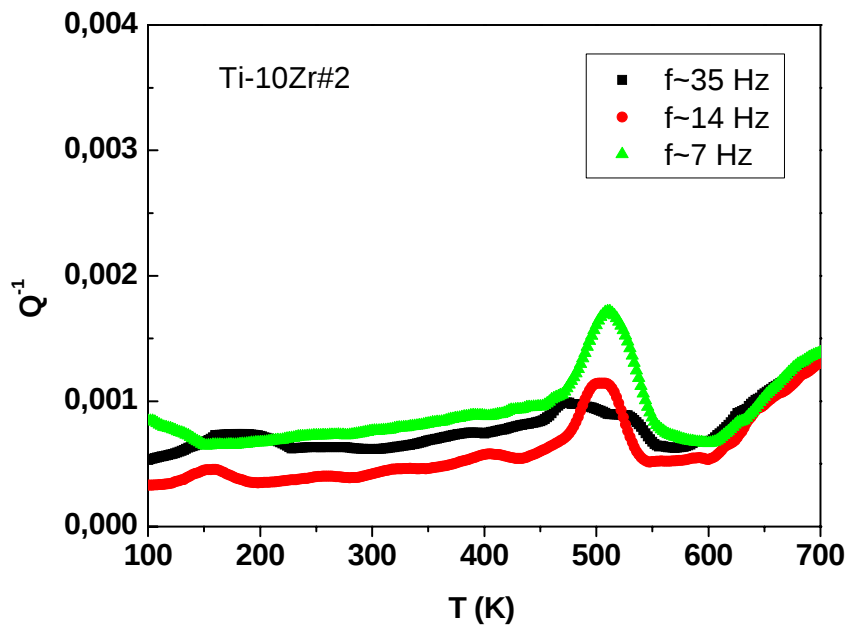


Figura 52 – Espectro anelástico comparado para a amostra Ti-10Zr#2.

A explicação para a presença deste processo ser detectada somente na amostra após tratamento térmico está relacionada ao crescimento do grão no interior do material e também com o alívio das tensões internas [[77]. O oxigênio aprisionado nos contornos de grão não contribui para o espectro anelástico, assim, quando a amostra foi aquecida, o oxigênio que estava na região intergranular passou a fazer parte do grão, uma vez que este foi “englobado” pelo crescimento de grão. De fato, para as amostras Ti-5Zr#2 e Ti-10Zr#2 o aumento de oxigênio foi confirmado pela análise de gases, passando da concentração em peso de 0,29% para 0,31% para a Ti-5Zr e para 0,39% para a Ti-10Zr. A decomposição dos picos mais intensos (Figura 53-56) a temperatura do processo, intensidade e energia de ativação são mostrados na tabela 13.

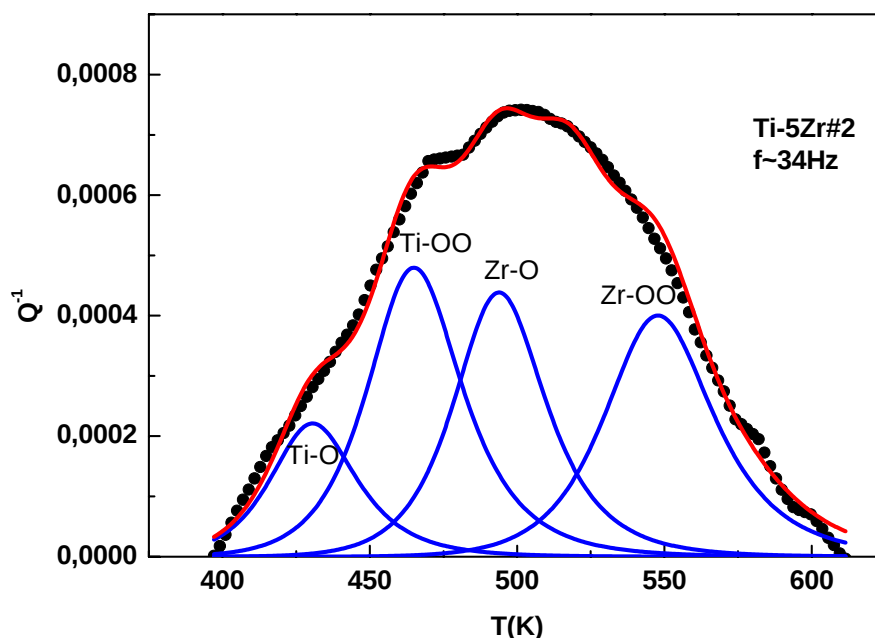


Figura 53 – Decomposição do pico em função de processos conhecidos para amostra Ti-5Zr#2.

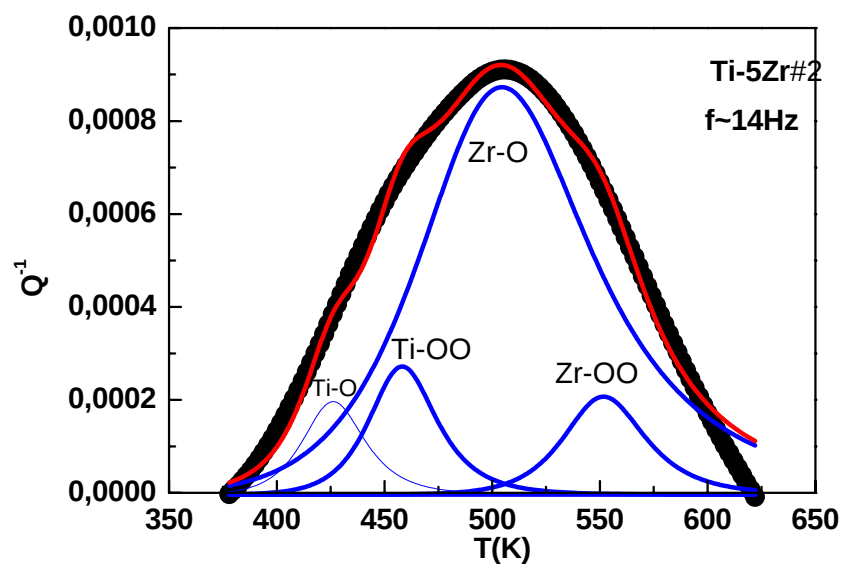


Figura 54 – Decomposição do pico em função de processos conhecidos para amostra Ti-5Zr#2.

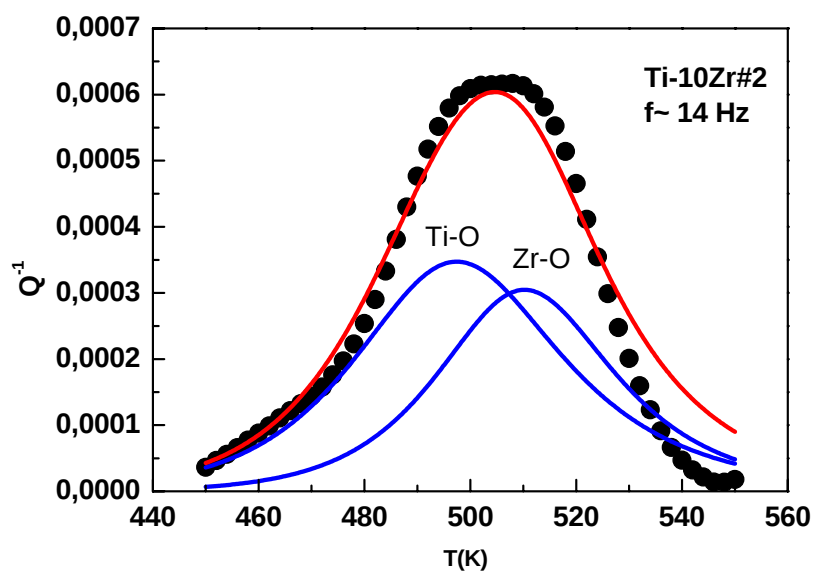


Figura 55 – Decomposição do pico em função de processos conhecidos para amostra Ti-10Zr#2.

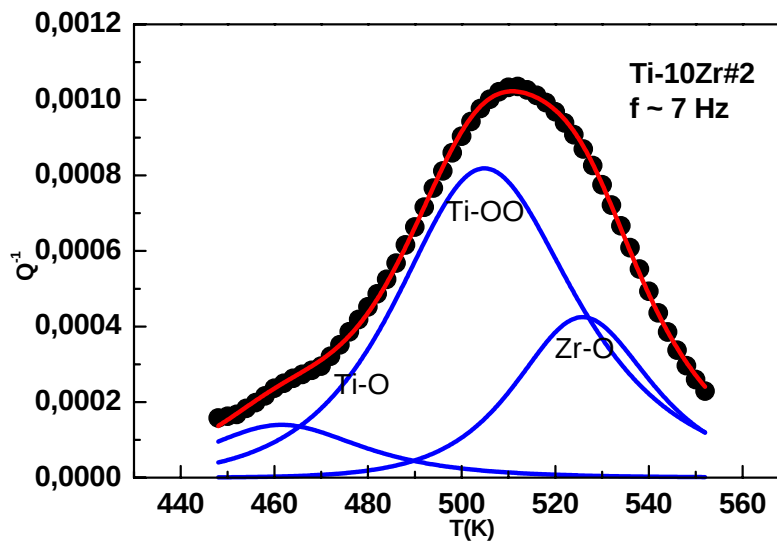


Figura 56 – Decomposição do pico em função de processos conhecidos para amostra Ti-10Zr#2.

Tabela 13 – Processos observados no espectro anelástico

Amostra	Frequência (Hz)	Processo	T(K)	$Q_p (10^{-4})$	H (eV)
Ti-5Zr#2	34	Ti-O	429	2,21	1,23
		Ti-OO	465	4,79	1,30
		Zr-O	494	4,38	1,50
		Zr-OO	575	4,10	1,56
	14	Ti-O	4,26	1,99	1,23
		Ti-OO	4,58	2,75	1,30
		Zr-O	5,07	8,72	1,50
		Zr-OO	5,48	2,10	1,56
Ti-10Zr#2	14	Ti-O	4,98	3,47	1,23
		Zr-O	510	3,04	1,50
	7	Ti-O	4,62	4,62	1,23
		Ti-OO	5,05	8,18	1,30
		Zr-O	526	4,24	1,51

Para estudar os efeitos de oxigênio nas propriedades anelásticas da ligas Ti-5Zr e Ti-10Zr, foram realizadas medidas de espectroscopia mecânica (Figura 57 a 72) nas amostras em que as dopagens foram realizadas.

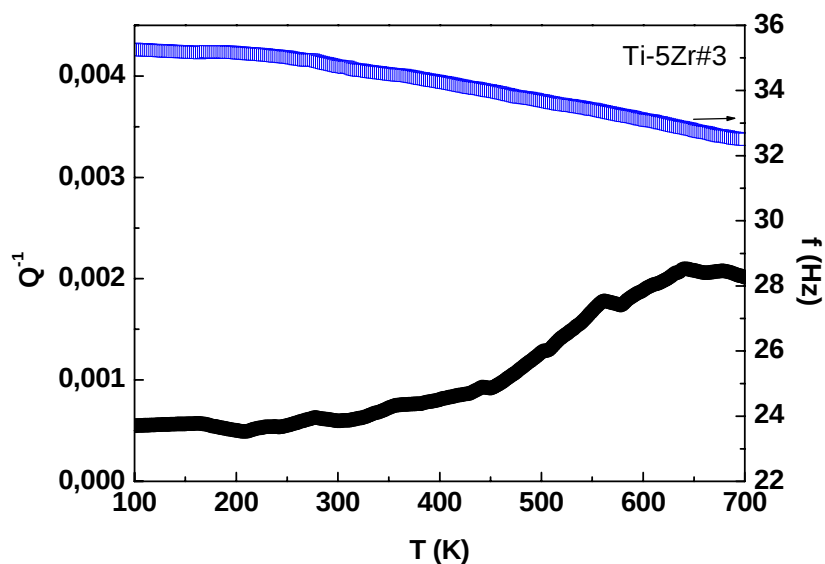


Figura 57 – Espectro anelástico para a amostra Ti-5Zr#3 medida com frequência de 34 Hz.

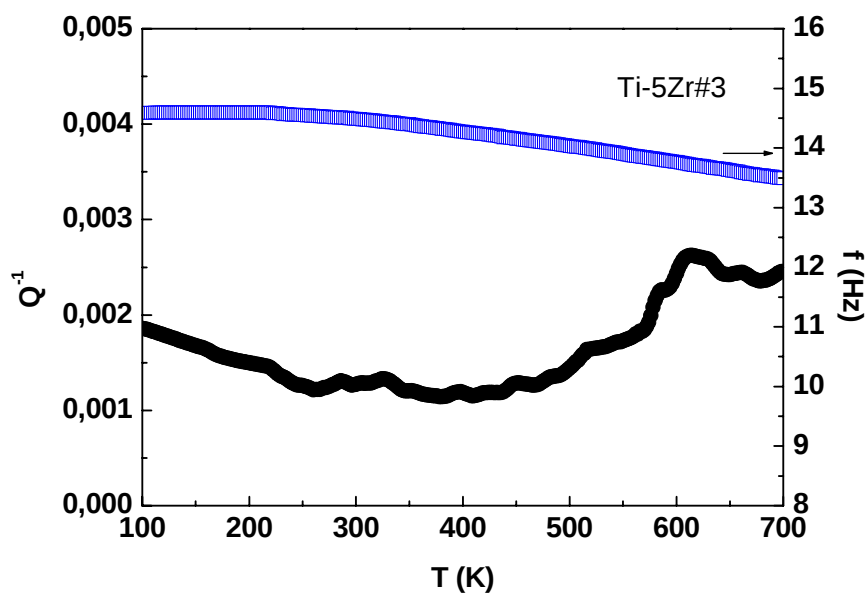


Figura 58 – Espectro anelástico para a amostra Ti-5Zr#3 medida com frequência de 14 Hz.

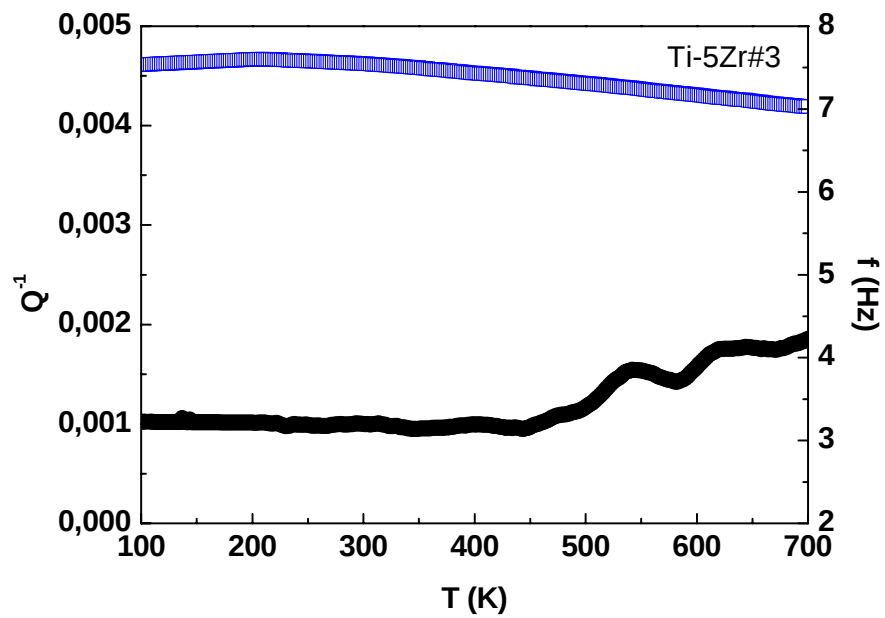


Figura 59 – Espectro anelástico para a amostra Ti-5Zr#3 medida com frequência de 7 Hz.

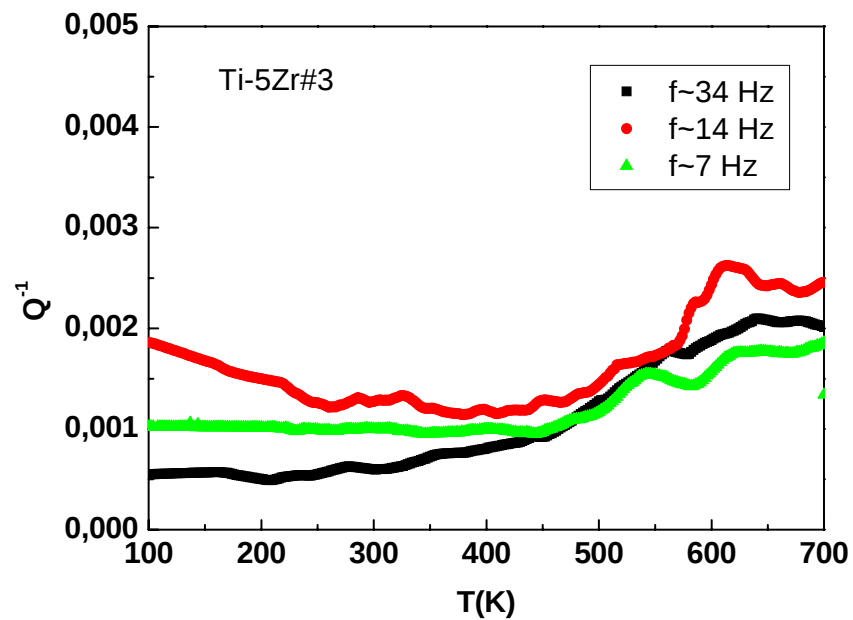


Figura 60 – Espectro anelástico comparado para a amostra Ti-5Zr#3.

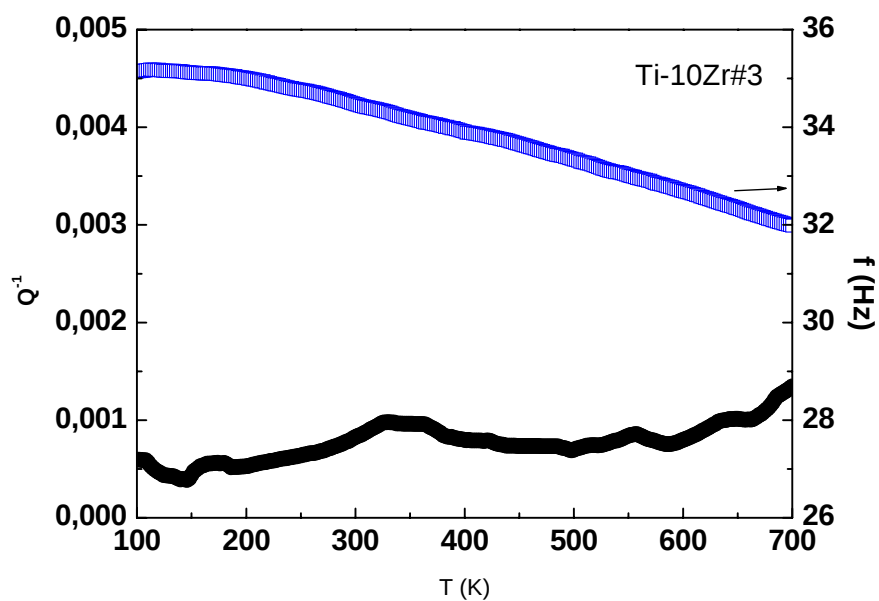


Figura 61 – Espectro anelástico para a amostra Ti-10Zr#3 medida com frequência de 34 Hz.

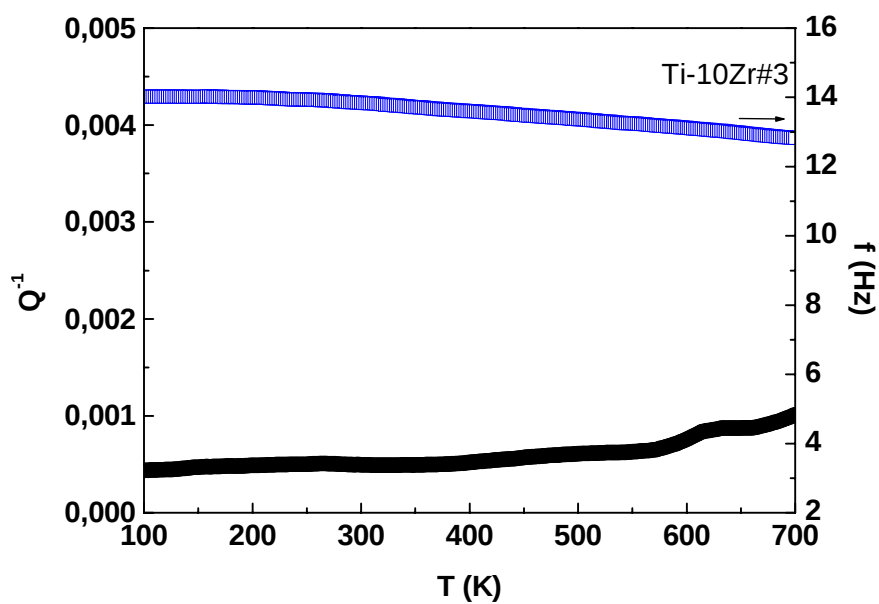


Figura 62 – Espectro anelástico para a amostra Ti-10Zr#3 medida com frequência de 14 Hz.

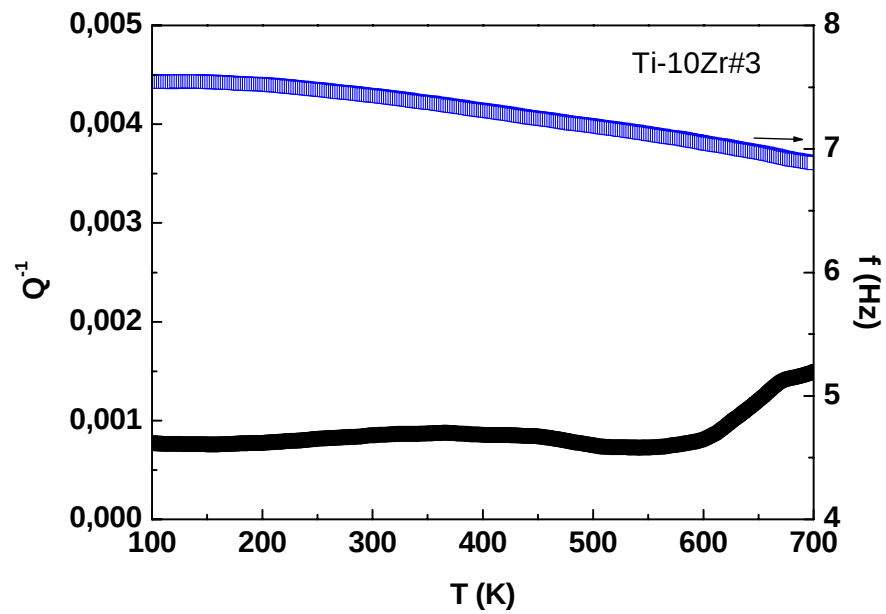


Figura 63 – Espectro anelástico para a amostra Ti-10Zr#3 medida com frequência de 7 Hz.

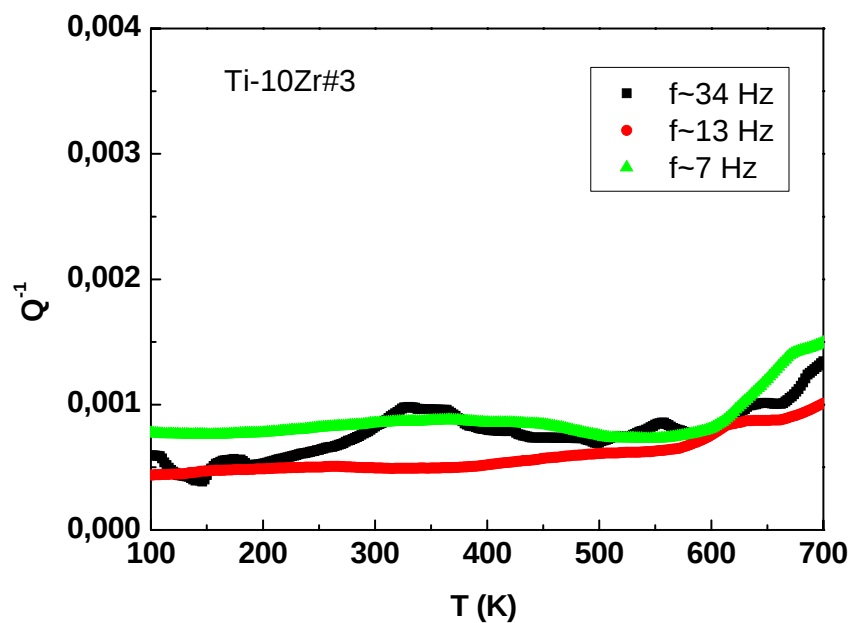


Figura 64 – Espectro anelástico comparado para a amostra Ti-10Zr#3.

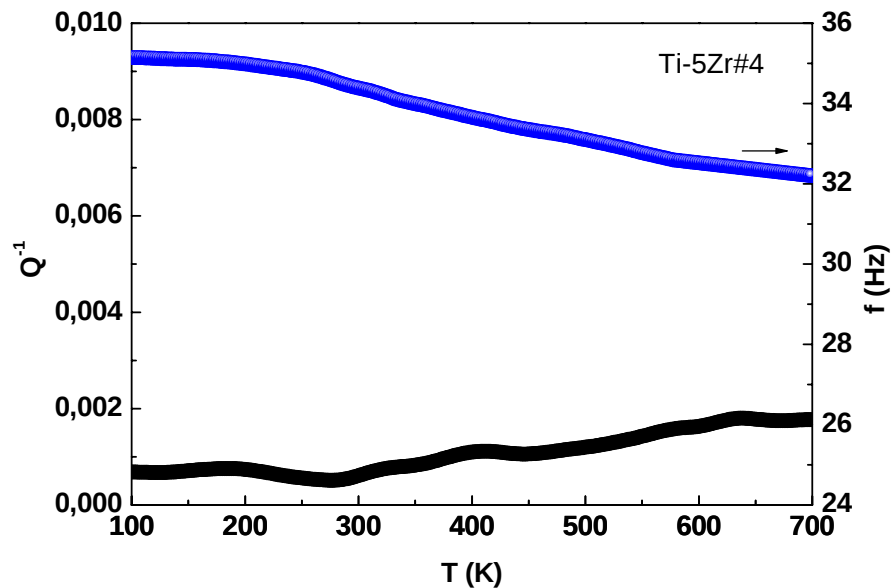


Figura 65 – Espectro anelástico para a amostra Ti-5Zr#4 medida com frequência de ~34 Hz.

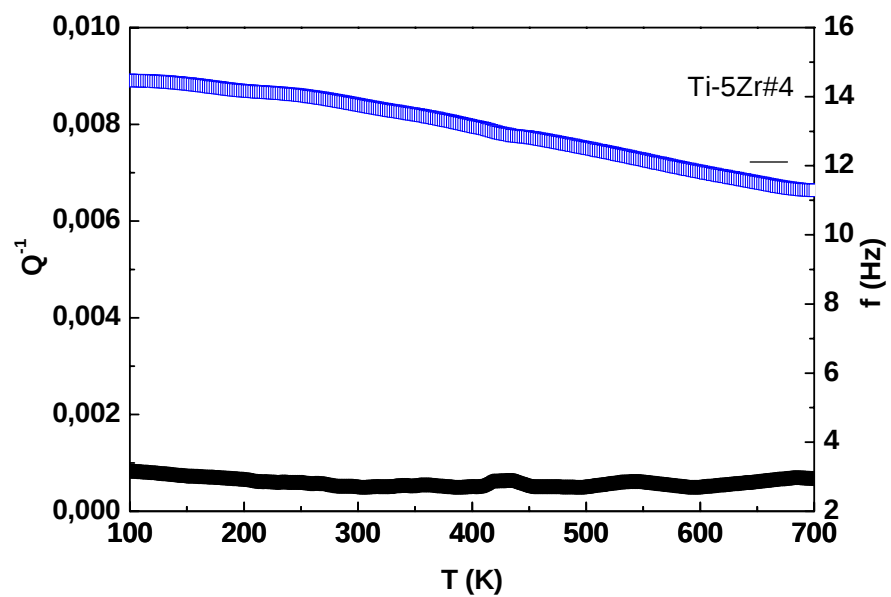


Figura 66 – Espectro anelástico para a amostra Ti-5Zr#4 medida com frequência de ~14 Hz.

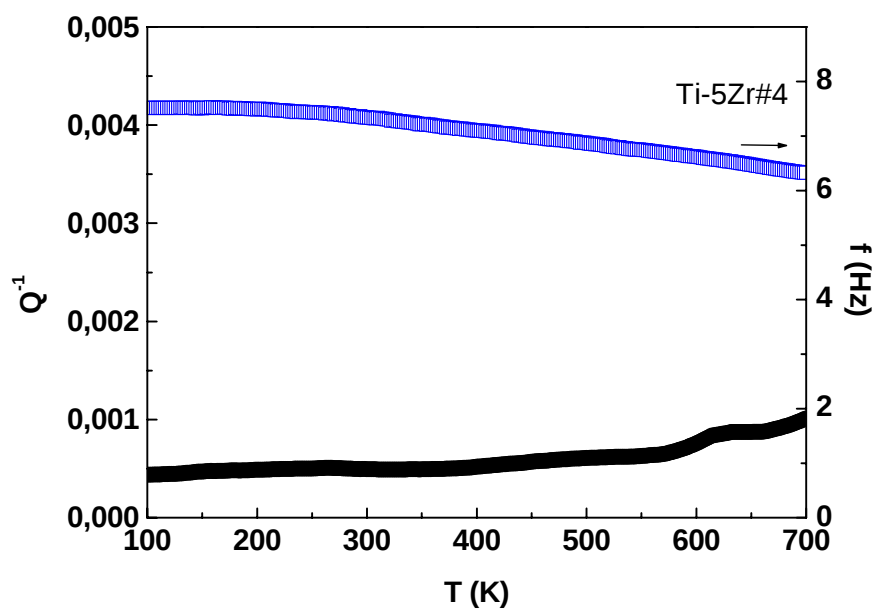


Figura 67 – Espectro anelástico para a amostra Ti-5Zr#4 medida com frequência de ~7 Hz.

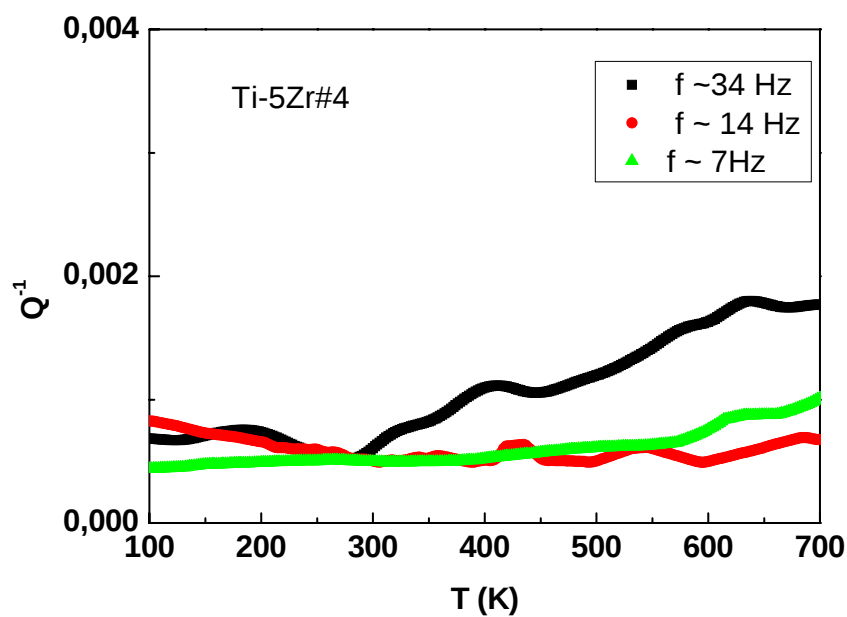


Figura 68 – Espectro anelástico comparado para a amostra Ti-5Zr#4.

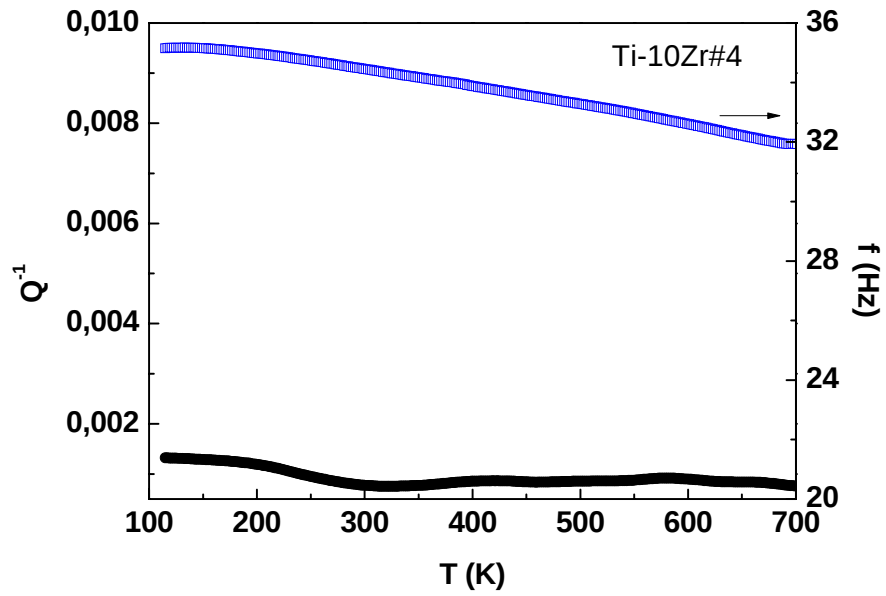


Figura 69 – Espectro anelástico para a amostra Ti-10Zr#4 medida com frequência de ~34 Hz.

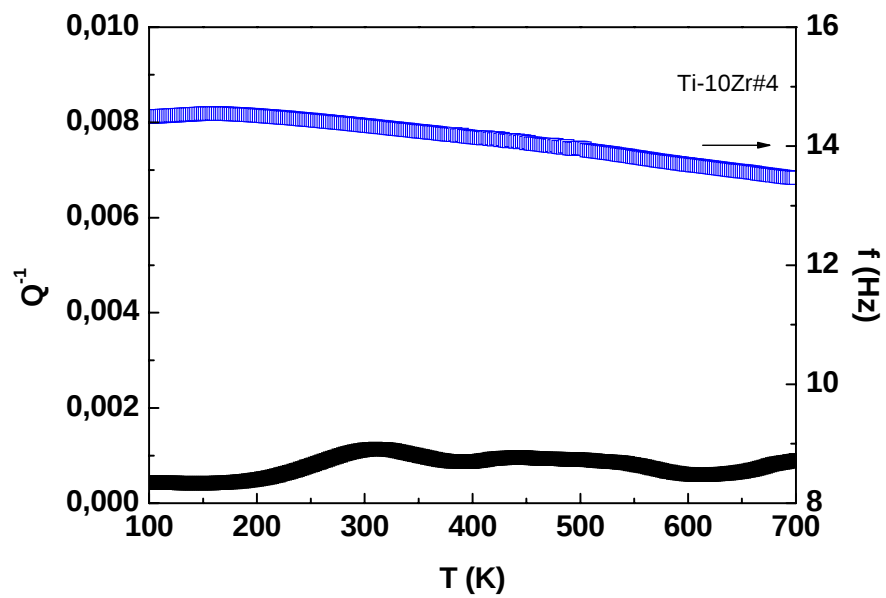


Figura 70 – Espectro anelástico para a amostra Ti-10Zr#4 medida com frequência de ~14 Hz.

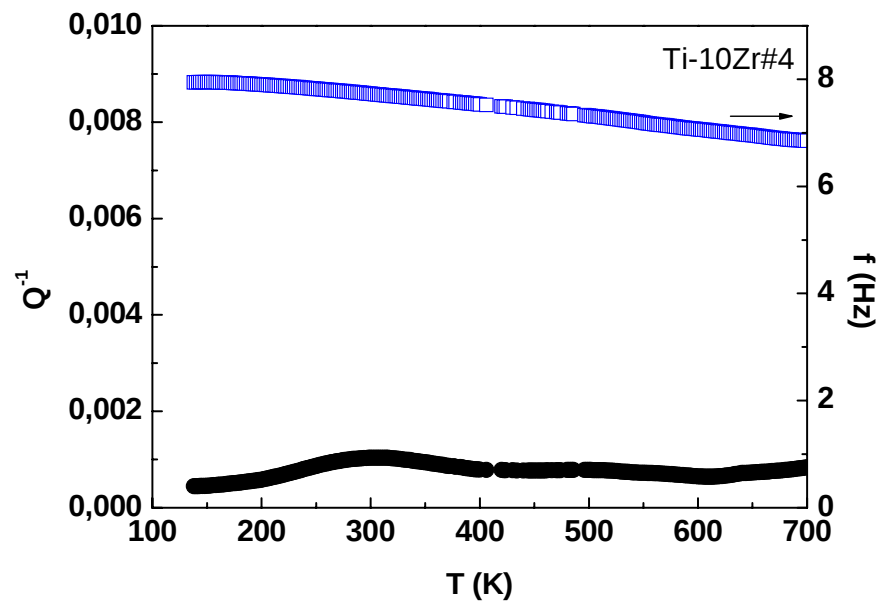


Figura 71 – Espectro anelástico para a amostra Ti-10Zr#4 medida com frequência de ~ 7 Hz.

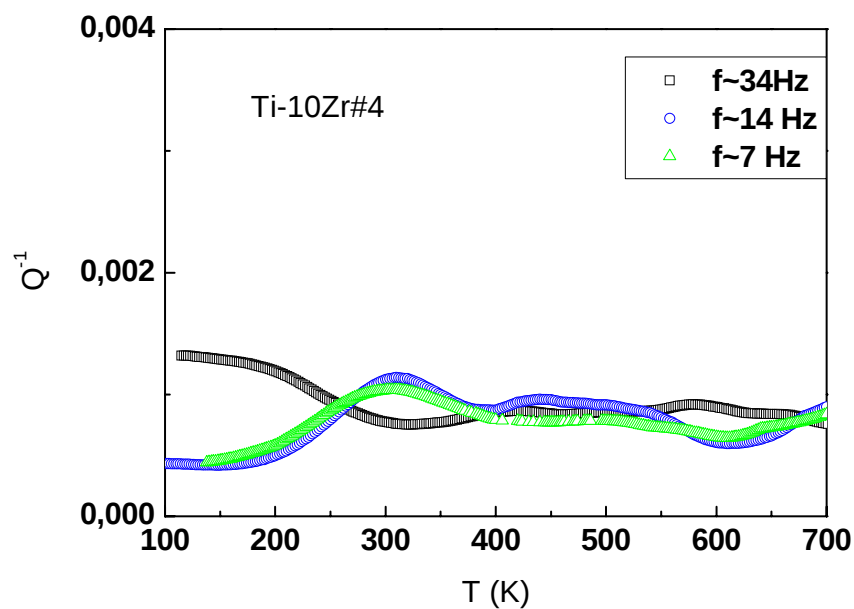


Figura 72 – Espectro anelástico comparado para a amostra Ti-10Zr#4.

De modo geral pode-se observar que os picos referentes aos processos envolvendo o oxigênio intersticial no espectro anelástico não são apresentados nas amostras na condição após dopagem. Assim, podemos concluir que a dopagem com o oxigênio não surtiu o efeito esperado, pois o oxigênio não entrou intersticialmente na matriz metálica. Acredita-se que pelo fator de empacotamento da estrutura hexagonal compacta ser muito alto, dificulta a introdução de intersticiais pesados [8,67] causando assim grandes distorções na rede. Isto explica o fato de que os picos referentes ao processo Ti-O, Ti-OO, Zr-O e Zr-OO possuem intensidade pequena ou inexistem nos espectros anelásticos apresentados.

Pode-se observar na Figura 17 que a pressão parcial de oxigênio foi reduzida nas duas dopagens. Isto significa que o oxigênio ao invés de ocupar sítios intersticiais da matriz metálica pode ter ocupado regiões de contornos de grão ou ter oxidado a superfície do material.

As comparações entre o espectro anelástico de cada amostra para todas as condições estudadas são apresentadas nas Figuras 73 e 74. Observa-se por ambos os gráficos que os processos de relaxação devido a intersticiais pesados não são significativos quando comparados entre si. Observa-se ainda, que o pico atribuído ao hidrogênio foi eliminado no tratamento térmico e na dopagem. Observa-se também a redução do amortecimento em alta temperatura na sucessão de tratamentos.

5.8 Módulo de Elasticidade Dinâmico

Nas Figuras 75 e 76 são apresentados os gráficos de módulo de elasticidade em função da temperatura, obtidos no intervalo de temperatura compreendido entre 250 a 350 K, pois esta faixa de temperatura abrange as temperaturas que o sistema bucal pode suportar. Estas medidas foram obtidas a partir dos gráficos de frequência em função da temperatura, provenientes das medidas do pêndulo de torção.

Observa-se que em todas as condições, o módulo de elasticidade é reduzido em função do aumento da temperatura. Isto é uma característica dos metais e ligas que em altas temperaturas se tornam mais maleáveis [8,21,22,33,42,56].

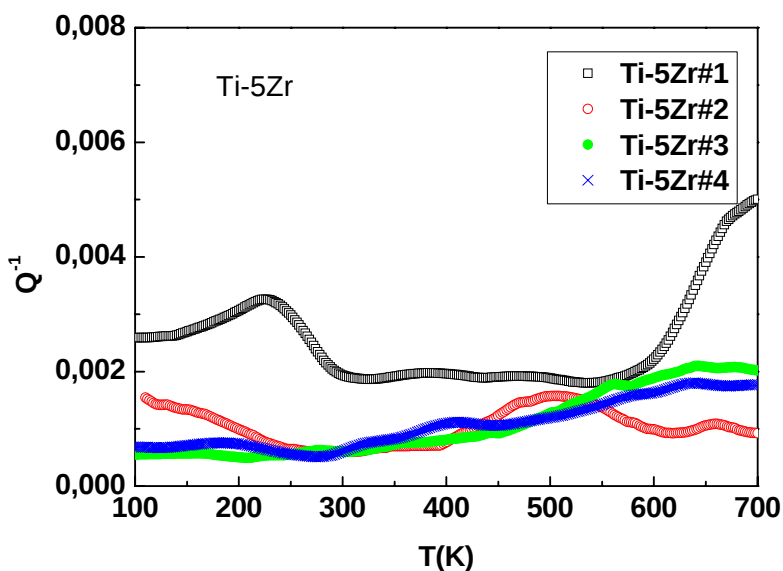


Figura 73 – Espectro anelástico comparado para a amostra Ti-5Zr.

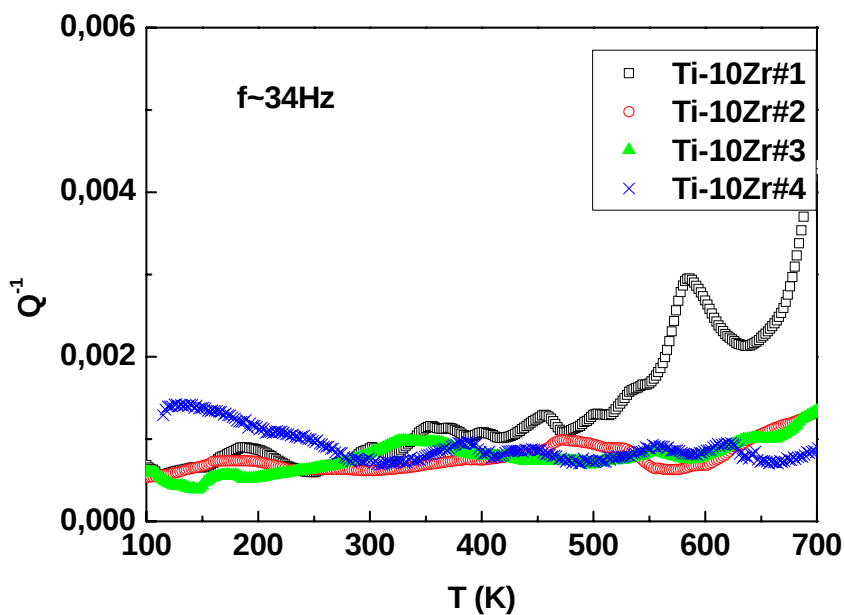


Figura 74 – Espectro anelástico comparado para a amostra Ti-10Zr.

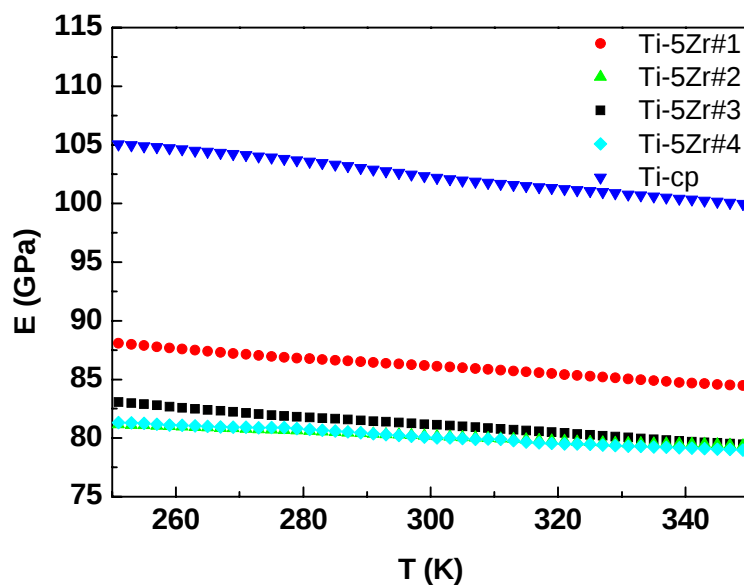


Figura 75 – Módulo de elasticidade das amostras Ti-5Zr em diversas condições.

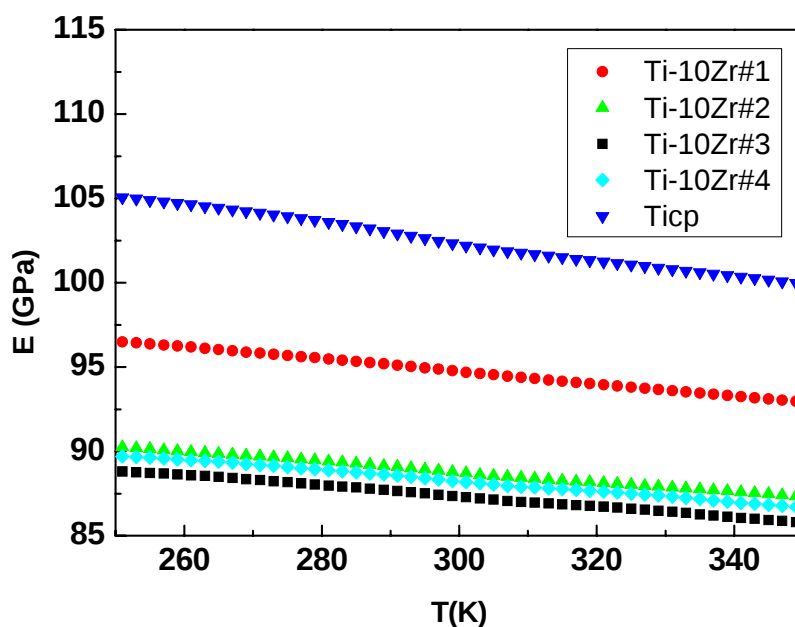


Figura 76 – Módulo de elasticidade das amostras Ti-10Zr em diversas condições.

Todas as amostras em todas as condições estudadas apresentaram módulos inferiores aos calculados para o titânio puro após forjamento. Isto é um fato bastante

promissor uma vez que a redução do módulo de elasticidade dos materiais sem o fragilizar é um desafio na ciência dos materiais.

Observa-se que ambos os materiais, nas condições após tratamento térmico, possuem módulos menores que as amostras após forjamento, pois, o alívio das tensões internas reduz o módulo de elasticidade. A Tabela 14 mostra o módulo de elasticidade para cada amostra na temperatura de 37° C (temperatura do corpo humano).

A Figura 77 mostra um diagrama do módulo de elasticidade para as amostras das ligas Ti-5Zr e Ti-10Zr, em todas as condições estudadas neste trabalho. De um modo geral observa-se que as amostras com 5 % em peso de zircônio apresentam um módulo de elasticidade menor. A amostra com menor módulo de elasticidade, e por consequência, módulo mais próximo do osso humano, foi a Ti-5Zr após tratamento térmico de homogeneização.

Tabela 14. Módulo de elasticidade para as amostras à temperatura de 37 °C.

Amostra	E (GPa)
Ti-cp	101,77
Ti-5Zr#1	85,77
Ti-5Zr#2	79,89
Ti-5Zr#3	79,93
Ti-5Zr#4	80,77
Ti-10Zr#1	94,31
Ti-10Zr#2	88,38
Ti-10Zr#3	86,95
Ti-10Zr#4	87,86

Os gráficos do módulo de elasticidade em função da concentração de oxigênio são mostrados nas Figuras 78 e 79. Observa-se que há redução no modulo de elasticidade para as amostras com concentração maior de oxigênio. Teoricamente as ligas de titânio em que a fase predominante é a α os átomos de oxigênio não estão livres pra se mover, este truncamento do intersticial gera diminuição no módulo de elasticidade [8,33,42].

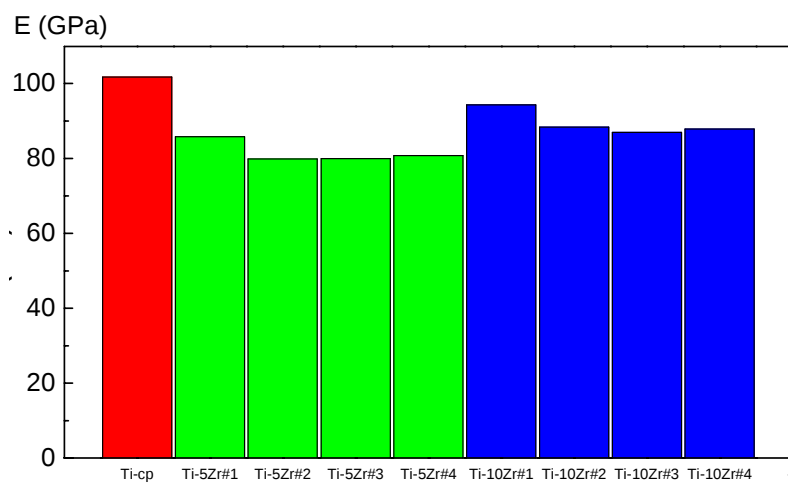


Figura 77 – Módulo de elasticidade comparado para todas as amostras estudadas neste trabalho.

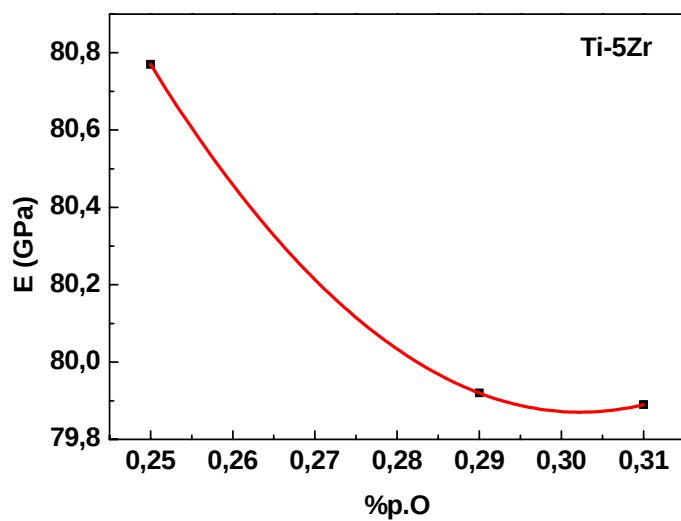


Figura 78 – Módulo de elasticidade em função do oxigênio para Ti-5Zr.

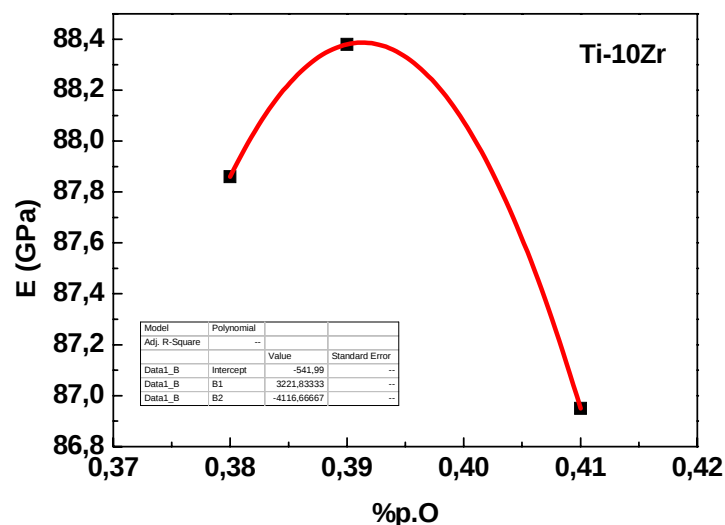


Figura 79 – Módulo de elasticidade em função do oxigênio para Ti-10Zr.

5.9 Biocompatibilidade

A Figura 80 mostra os resultados das medidas de absorvância (testes citotóxicos) para as amostras das ligas Ti-5Zr e Ti10Zr, em função dos tratamentos realizados. Na Figura 81 são apresentados os testes de citotoxicidade em função da concentração de oxigênio nas ligas Ti-5Zr e na Ti-10Zr. Observa-se que em todos os testes as amostras estão acima do controle positivo, sendo assim pode-se dizer que os tratamentos térmicos não influenciaram negativamente na biocompatibilidade da ligas estudadas.

Na Figura 82 são apresentadas as micrografias obtidas por MEV, nas amostras das ligas Ti-5Zr e Ti-10Zr, comparadas com a o Ti-Cp e a placa de cultura, após o forjamento rotativo. Nas micrografias é possível verificar uma ótima morfologia celular e uma boa interação entre células e material, o que indica de forma qualitativa que as amostras não apresentam efeitos tóxicos. As micrografias apresentaram muita semelhança entre as células crescendo no controle negativo e nas amostras [68,69].

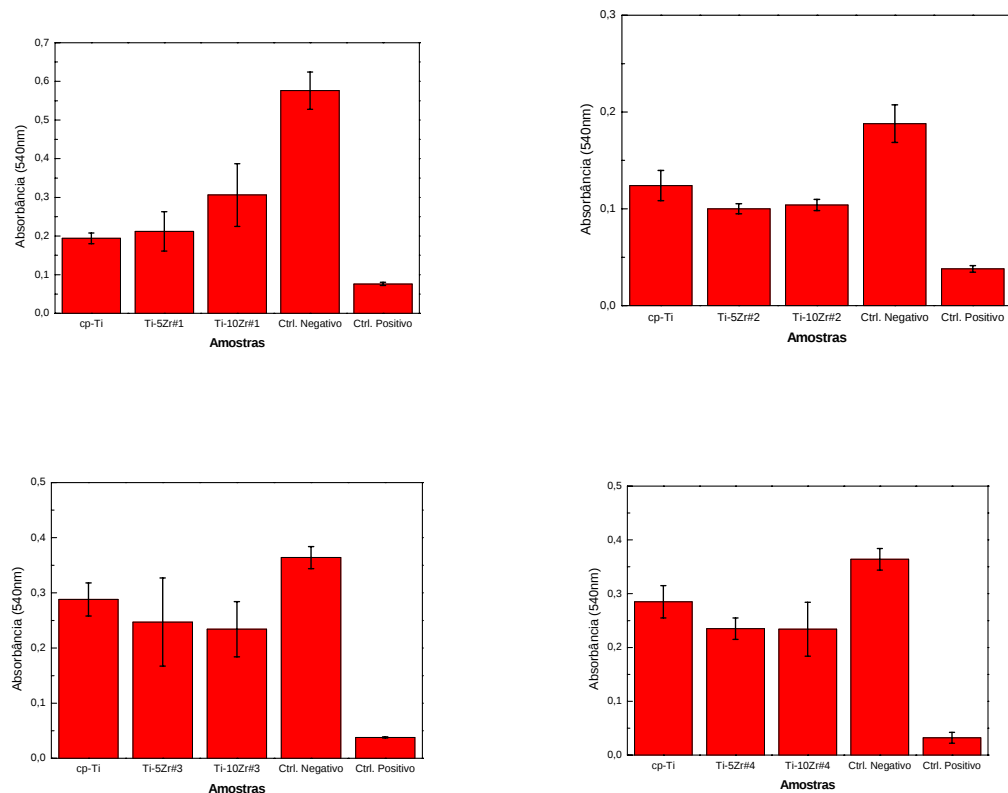


Figura 80 – Testes citotóxicos nas amostras das ligas Ti-5Zr e Ti-10Zr, em todas as condições estudadas

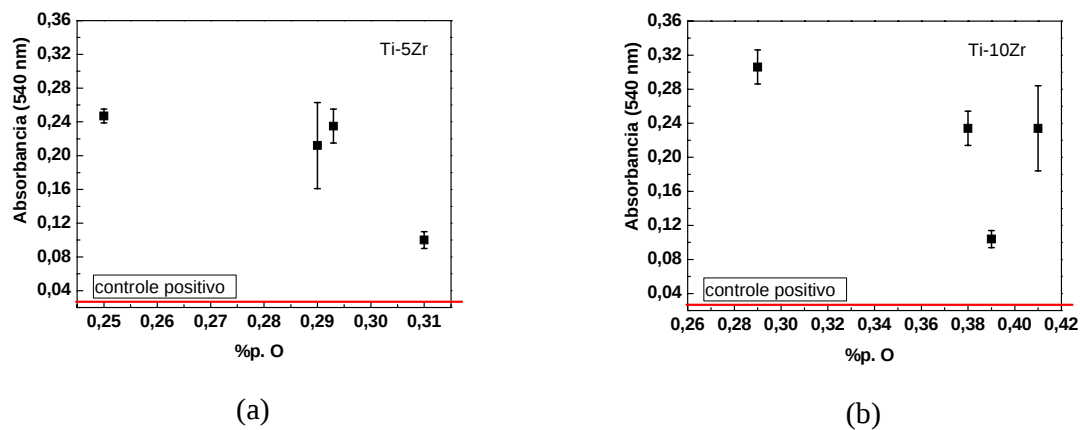


Figura 81 – Citotoxicidade em função da concentração de oxigênio na amostra Ti-5Zr (a) e Ti-10Zr (b).

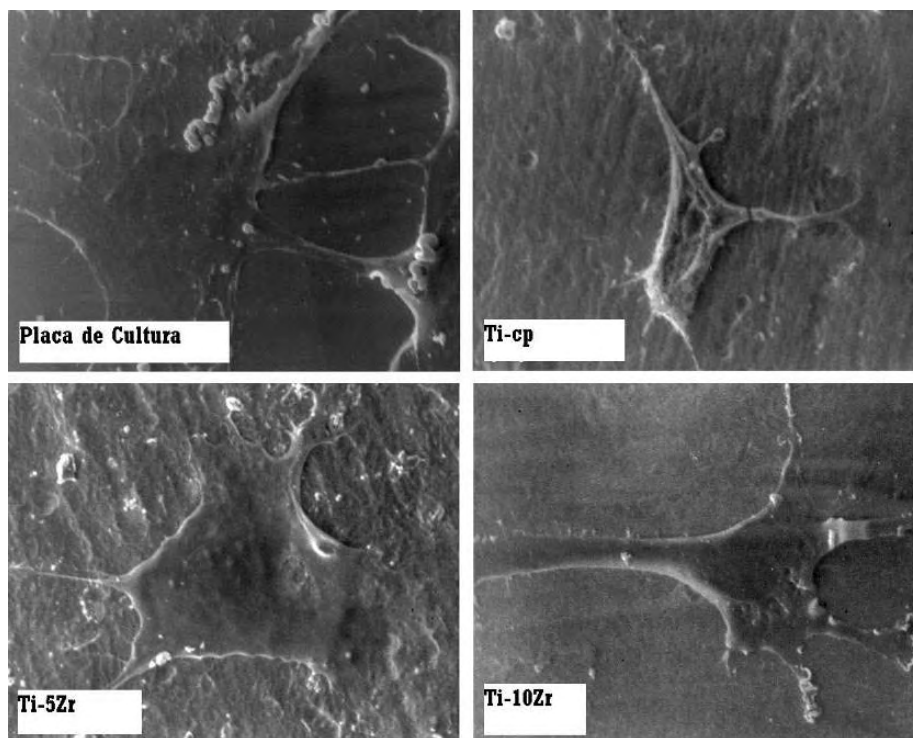


Figura 82 – Micrografias do crescimento celular para as amostras Ti-Cp e das ligas Ti-5Zr e Ti-10Zr, após o forjamento rotativo.

É possível observar ainda que os osteoblastos exibiram morfologia alongada e lançamento de citoplasma celular, sugerindo uma boa fixação aos materiais. De modo geral, as células na superfície das amostras se apresentam bem achatadas e bem aderidas ao material e este resultado está de acordo com trabalhos publicados na literatura [69,70].

6 Conclusões

As amostras preparadas possuem as características desejadas, uma vez que resultados de densidade e análise química indicaram uma boa estequiometria. Após o forjamento rotativo não houve grandes variações de densidade nas amostras indicando que o processo de formação de microtrincas foi reduzido.

Pelos picos de difração de raios X, conclui-se que a amostra possui predominância de fase α , com estrutura cristalina hexagonal compacta, característica das ligas Ti-Zr nas concentrações estudadas. Os tratamentos térmicos e dopagens com oxigênio não alteraram a fase inicial das ligas. As micrografias reforçam a conclusão acima, mostrando a presença de estruturas aciculares indicando a formação martensítica devido ao rápido resfriamento.

Os resultados de microdureza revelam valores superiores para as amostras Ti-10Zr em todas as condições. O mesmo pode-se dizer quanto à inserção de oxigênio, pois sua presença aumentou a dureza do material. Os valores de microdureza das amostras na condição após tratamento térmico mostram valores muito próximos aos encontrados na literatura.

As medidas de espectroscopia mecânica apresentaram picos em baixas temperaturas para as amostras Ti-5Zr#1 e Ti-10Zr#1 que foram atribuídos a intersticiais leves oriundos do processo de fusão. Nestas amostras ainda observa-se o amortecimento em altas temperaturas comum em materiais que sofreram processos de conformação mecânica agressivos.

O processo de tratamento térmico e dopagens com oxigênio eliminaram as tensões internas nos materiais e eliminou também o pico a baixa temperatura indicando a eliminação do intersticial leve. De acordo com as medidas de espectroscopia mecânica a dopagem com oxigênio não foi eficaz, uma vez que os picos referentes ao processo Ti-O não apareceram de forma clara e significativa. A dopagem de ligas com estrutura cristalina hexagonal compacta não é realizada com facilidade devido ao alto grau de empacotamento da matriz. Como a pressão parcial de oxigênio se reduziu durante o processo acredita-se que o elemento dopante tenha sido alojado nos contornos de grão.

Quanto aos módulos de elasticidade conclui-se que todas as amostras estudadas apresentam menor módulo de elasticidade comparando com o titânio puro. As amostras Ti-5Zr possuem módulos de elasticidade menores em todas as condições estudadas comparando-se com as amostras Ti-10Zr e o oxigênio reduziu o módulo das ligas, corroborando com resultados de literatura para ligas de fase predominantemente α . As amostras da liga Ti-5Zr após o tratamento de homogeneização possui o menor módulo de elasticidade entre as amostras analisadas, à temperatura ambiente.

Os testes de biocompatibilidade nas amostras confirmam que o material é biocompatível. O fato que tratamentos térmicos e dopagens não interferirem negativamente em sua biocompatibilidade evidencia que a liga estudada é promissora na utilização biomédica., quanto as propriedades estudadas nesse trabalho.

7 – Sugestão para Trabalhos Futuros

Como sugestão para trabalhos futuros seria analisar outras propriedades mecânicas como fadiga e resistência a tração para estas amostras, para verificar se a alteração no módulo de elasticidade não interferiu negativamente nestas propriedades supracitadas.

Outra possibilidade seria realizar um tratamento térmico de estabilização de fase β , e verificar se a mobilidade de intersticiais para esta nova fase é facilitada.

Também seria interessante estudar a resistência a corrosão da liga, uma vez que um biomaterial está em contato com fluidos corpóreos e sua resposta a estes fluidos está diretamente relacionados à sua aplicabilidade biomédica.

8. Referências

- [1] WILLIAMS, D. F., On the nature of biomaterials, **Biomaterials** ,v.30, p. 5897-5909, 2009.
- [2] PARK, J.; LAKES, R. S., **Biomaterials – An Introduction**, Springer, 3ª Ed, 2007.
- [3] RATNER, B. D., Biomaterials Science: An Interdisciplinary Endeavor, In: RATNER, B. D., et al, **Biomaterials Science**, Academic Press, 1996.
- [4] AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA), <www.anvisa.gov.br>, visitado em 30/11/2009.
- [5] AGÊNCIA NACIONAL DE SAÚDE SUPLEMENTAR (ANS), <www.ans.gov.br>, visitado em 30/11/2009
- [6] SOARES, G. A., Biomateriais, **Fórum de Biotecnologia e Biomateriais da Universidade Federal do Rio de Janeiro**, Agencia Nacional de Biosegurança, 2005 disponível em: <www.anbio.org.br>, visitado em 30/11/2009
- [7] RIUS, D.R., **Obtención de capas de nitruro de titanio mediante tratamiento termoquímico em titanio y Ti6Al4V y caracterización de SUS propiedades para aplicaciones biomédicas**, Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais), Universidade Politécnica de Catalunya, Barcelona, 1999.
- [8] 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) – Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2008.
- [9] BRANEMARK, P.I., Osseointegration and its experimental background. **Journal of Prosthetic Dentistry**, v 50, n 3, p 399-410, 1983.

- [10] LAING, P. G., Corrosion and degradation of implant materials, In: **ASTM STP 684**, B.C. Syrett e A.Archaia, Eds, Philadelphia, 1979.
- [11] GEETHA, M.; SINGH, A.K.; ASOKAMAMI, R.; GOGIA, A.K. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review. **Progress in Materials Science**, v 54, p 397-125, 2009.
- [12] HIN T. S., **Engineering materials for biomedical applications**, v.1, World Scientific, Cingapura, 2004.
- [13] Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), disponível em: <www.ibge.gov.br/brasil_em_sintese/default.htm> acessado em 16/01/2009
- [14] NOGUEIRA, R.A. **Efeito de oxigênio nas propriedades anelásticas da liga Ti-10Mo para aplicação biomédica**. Dissertação (mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Estadual Paulista. Bauru. 2008.
- [15] KHAN, M.A.; WILLIAMS, R.L.; WILLIAMS, D.F. In: Vitro corrosion and wear of titanium alloys in the biological environment. **Biomaterials**. V 17, p 2117-2126, 1999.
- [16] HO, W.F.; CHEN, W.K.; WU S.C.; HSU, H.C., Structure, mechanical properties and grindability of dental Ti-10Zr-X alloys, **Materials Science and Engineering C**, 2008.
- [17] NIEMEYER T.C.; GRANDINI C.R.; SCHNEIDER, S.G. Low-Frequency High-Temperature Internal Friction in Ti-13Nb-13Zr Alloy, **Key Engineering Materials**, v 319, p 103, 2006.

- [18] FLORENCIO, O.; SILVA Jr, P.S.; GRANDINI C.R. Anelastic Relaxation due to Interstitial Solutes Diffusion in Nb and Nb-1 wt% Zr. **Defect and Diffusion Forum**, v 258, p 137, 2006.
- [19] NOWICK, A.S.; BERRY, B.S., **Anelastic Relaxation in Crystalline Solids**, Academic Press, 1972.
- [20] SCHALLER, R.; FANTOZZI, G; GREMAUD, G. **Mechanical Spectroscopy Q-1**, TTP, Switzerland, 2001.
- [21] ALMEIDA, L.H., **Efeito de Elementos Intersticiais nas Propriedades Anelásticas da liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta para Aplicações Biomédicas**. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais), Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais. Universidade Estadual Paulista. Bauru. 2008.
- [22] GRANDINI, C.R., **Difusão e Relaxação Anelástica Devido ao Hidrogênio em Solução Sólida em Ligas Nióbio-Titânio e Nióbio-Zircônio**. Tese (doutorado em Física Básica) Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1993.
- [23] HANECZOK, G.; WELLER, M. **Journal of the Less-Common Metals**, v.159, p.269, 1990.
- [24] WELLER, M.; LI, G. Y.; ZHANG, J. X.; KÊ, T. S. Accurate determination of activation enthalpies associated with stress-induced migration of oxygen or nitrogen in tantalum and niobium. **Acta Metalurgica**, v.29, p1047-1054, 1981.
- [25] RODRIGUES, J.A. Fundamentos da reação metal-gás In: Miranda, P.E.V., RODRIGUES, J.A., **Gases em Metais e Ligas**, EDC, Rio de Janeiro, 1994.
- [26] CALLISTER Jr., W. D., **Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais**, uma abordagem integrada. 2ª edição. LTC. Rio de Janeiro. 2006.

- [27] ASKELAND, D. R.; PHULÉ, P. P., **The Science and Engineering of Materials**, 4ª Ed, Brooks/Cole-Thomson Learning, Califórnia, 2003.
- [28] POLEMAR, I.J., **Light Alloys, Metallurgy of the Light Metals**, 3ª Ed., Arnould, Great Britain, 1995.
- [29] LIDE, D. R., **Handbook of Chemistry and Physics**. 80th ed. CRC Press. 1999.
- [30] DONACHIE JR, M. J., **Titanium – A technical guide**, 2ª Ed., ASM Internacional, 2004.
- [31] AHMED, T.; LONG, M.; SILVESTRI, J.; RUIZ, C.; RACK, H. J. A new low modulus, biocompatible titanium alloy. **Presented at the 8th World Titanium Conference**. Birmingham, UK, October 1995.
- [32] SONG, Y.; XU, D. S.; YANG, R.; LI, D.; WU, W. T.; GUO, Z. X. Theoretical study of the effects of alloying elements on the strength and modulus of β -type bio-titanium alloys **Materials Science & Engineering A**, v.260, p.269-274, 1999.
- [33] ALMEIDA, L.A., **Efeito de Elementos Intersticiais nas Propriedades Anelásticas da liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta para Aplicações Biomédicas**. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais), Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais. Universidade Estadual Paulista. Bauru. 2008.
- [34] LONG, M.; RACK, H. J. Titanium alloys in total joint replacement - a materials science perspective **Biomaterials**, v19, p.1621-1639. 1998.
- [35] MORANT, C.; LOPEZ, M.F.; GUTIÉRREZ, A. JIMÉNEZ, J.A. AFM and SEM characterization of non-toxic vanadium free Ti alloys used as biomaterials. *Applied Surface Science*, v. 220, p79-87 , 2003.

- [36] COLLINGS, E.W. **The Physical Metallurgy of Titanium Alloys**, ASM, Ohio (USA), 1984.
- [37] AHMED, T.; LONG, M.; SILVESTRI, J.; RUIZ, C.; RACK, H. J. A new low modulus, biocompatible titanium alloy. **Presented at the 8th World Titanium Conference**. Birmingham, UK, October 1995.
- [38] SONG, Y.; XU, D. S.; YANG, R.; LI, D.; WU, W. T.; GUO, Z. X. Theoretical study of the effects of alloying elements on the strength and modulus of β -type bio-titanium alloys **Materials Science & Engineering A**, v.260, p.269-274, 1999.
- [39] JAFEE, R. I.; PROMISEL, N. E., **The Science, Technology and Application of Titanium**, Pergamon Press, London, 1970.
- [40] MURRAY, J. L., **American Society of Metals**, Metals Park, Ohio, p. 345, 1987.
- [41] FILIP, R.; KUBIAK, K.; ZIAJA, W.; SIENIAWSKI J. The effect of microstructure on the mechanical properties of two-phase titanium alloys **Journal Materials Processing Technology**, v. 133, p. 84-89, 2003.
- [42] NOGUEIRA, R.A. **Efeito de oxigênio nas propriedades anelásticas da liga Ti-10Mo para aplicação biomédica**. Dissertação (mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Estadual Paulista. Bauru. 2008.
- [43] KHAN, M.A.; WILLIAMS, R.L.; WILLIAMS, D.F. In: Vitro corrosion and wear of titanium alloys in the biological environment. **Biomateriais**. V 17, p 2117-2126, 1999.
- [44] ASM Internarional, **Data Worldwide Metals and Alloys – Alloy Digest**, 2003.
- [45] RIES, M.D.; SALEHI, A.; WIDDING, K.; HUNTER, G.; **Journal of Bone Joint Surgery**. V 84, p 129–135, 2002.

[46] CHEN, X.B.; NOURI, A.; HODGSON, P.D.; WEN, C.E. **Advanced Materials. Research**, p 15–17, 2007.

89–94.

[47] OLIVEIRA, N.T.C.; BIAGGIO, S.R.; PIAZZA, S. C.; SUNSERI, F. Di, **Electrochemical. Acta**, v 49, p 4563–4576, 2004.

[48] HSU, H.C.; WU, S.C.; SUNG, Y.C, HO, W.F. The structure and mechanical properties os as-cast Zr-Ti alloys, **Journal of alloys and Compounds**, v 488, p 279-283, 2009.

[49] GUGLIELMOTTI, M.B. ; GUERRERO, C.; CABRINI, R.L. **Acta Odeontologica Latinoamericana**, v 10, p 11-23, 1997.

[50]HO, W.F.; CHEN, W.K.; WU, S.C.; Structure, mechanical properties, and grindabilityof dental Ti–Zr alloys, **Journal of materials science: Materials in medicine**, v 19, p 3179-3186, 2008.

[51] LÜTJERING, G.; WILLIAMS, J.C. **Titanium – Engineering Materials and Processes**, Springer, New York, 2003.

[52] COLLINGS, E.W. **The Physical Metallurgy of Titanium Alloys**, ASM, Ohio, USA, 1984.

[53] JAFEE, R.I.; PROMISEL, N.E. **The Science, Technology and Application of Titanium**, Pergamon Press, London, 1970.

[54] LEYENS, C.; PETERS, M. **Titanium and Titanium Alloys – Fundamentals and Applications**, Wiley-VCH, Köln, 2003.

[55] BOYER, R.; WELSCH, G.; COLLINGS, E.G. **Materials Properties Handbook: Titanium Alloys**, ASM, USA, 2003.

[56] VAN VLACK L. H., **Princípios de Ciência dos Materiais**, Edgard Blücher, São Paulo.

- [57] CULLITY, B.D. **Elements of X-Ray Diffraction**, Addison-Wesley Publishing Company Inc., Amsterdam, 1978.
- [58] SNYDER, R.L. **X-Ray Diffraction**. In: Materials Science and Technology: a comprehensive treatment, VCH, New York, 1992.
- [59] HALLIDAY, D.; RESNICK, R. MERRIL, J. **Fundamentos de Física 2**, LTC, Rio de Janeiro, 1992.
- [60] FRANCIO, E. **Aplicação do método de Rietveld para análise quantitativa de fases dos polimorfos da zircônia por difração de raios X**, dissertação, (Mestrado em Ciências), São Paulo, 1999.
- [61] GRANDINI, C.R. A Low Cost Automatic System for Relaxation Measurements, **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 21, n. 1-2, p. 13-16, 2002.
- [62] GRANDINI, C.R.; ALMEIDA, L.H.; PINTÃO, C.A.F., Medida do momento de inércia de um pêndulo de torção para estudo de relaxações anelásticas, **Anais do 17º. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, Foz do Iguaçu (PR), 2006.
- [63] PINTÃO, C.A.F.; ALMEIDA, L.H.; GRANDINI, C.R., Medida do momento de inércia de um pêndulo de torção para estudo de relaxações anelásticas. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 25, p. 189-192, 2006.
- [64] DONATO, T. A. G. SANTOS JÚNIOR, A. R. dos ; ARRUDA, M. S. P. de ; GRANDINI, C. R., Evaluation of in vitro cytotoxicity of different Ti alloys used as biomaterial. **Braslian Journal of Morphological Sciences**, v. Sup., p. 280-281, 2005.
- [65] KIM, W.G.; CHOE, H.C. Nanostructure and corrosion behaviors of nanotube formed Ti-Zr alloy, **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v.19, p.1005-1008, 2009

[66] ASHBY, M.F.; JONES, D.R.H. **Engenharia de Materiais**, Tradução da terceira edição, v. 2, Campus, Rio de Janeiro, 2007.

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

[68] DONATO, T. A. G. ; SANTOS JÚNIOR, A. R. dos ; ARRUDA, M. S. P. de ; GRANDINI, C. R. . Evaluation of in vitro citotoxicity of different Ti Alloys used as Biomaterial. In: XX Congresso da Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise, 2005, Águas de Lindóia (SP). **Anais do XX Congresso da Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise**. Campinas (SP): Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise, 2005. p. 1-2.

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

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

- [71] GRANDINI, C. R. **Difusão e Relaxação Anelástica devido ao Hidrogênio em Solução Sólida em Ligas de Nióbio-Titânio e Nióbio-Zircônio**. 1993, Tese (Doutorado em Física Básica) Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.
- [72] GRANDINI C.R.; BOTTA FILHO, W.J.; FLORENCIO, O.; TEJIMA, H. JORDÃO, J.A.R. Anelastic relaxation due to O-H pairs in Nb-Zr Alloys. **Journal of Alloys e Compounds**, v.211, p. 226-228.
- [73] BLANTER, M. S. Hydrogen internal-friction peak and interaction of dissolved interstitials atoms in Nb and Ta **Physical Review B** v. 50, p. 3603-3608, 1994
- [74] GEETHA, M.; SINGH, A. K.; MURALEEDHARAN, K.; GOGIA, A. K.; ASOKAMANI, R. Effect of thermomechanical processing on microstructure of a Ti-13Nb-13Zr alloy **Journal of Alloys and Compounds**, v.329, p.264-271, 2001
- [75] NIEMEYER, T.C. et al. Stress-induced ordering due heavy interstitial atoms in Nb-0.3 wt.% Ti alloys **Materials Science & Engineering. A**. v 396, p 285-289, 2005.
- [76] ALMEIDA, L. H.; GRANDINI, C. R.; MACHADO, J. P. B.; RODRIGUES, D. Stress induced ordering due interstitials in Nb-4.7at%Ta **Materials Science & Engineering A** v. 412, p. 230-234, 2005.

9. Anexo

Os gráficos plotados pelo programa EXPGUI Interface para todos os difratogramas estudados. Observa-se em todos os gráficos os pontos experimentais marcados com “x”, e a aproximação calculada pelo método de Rietveld (em vermelho). A linha azul representa a diferença do espectro obtido e o espectro calculado.

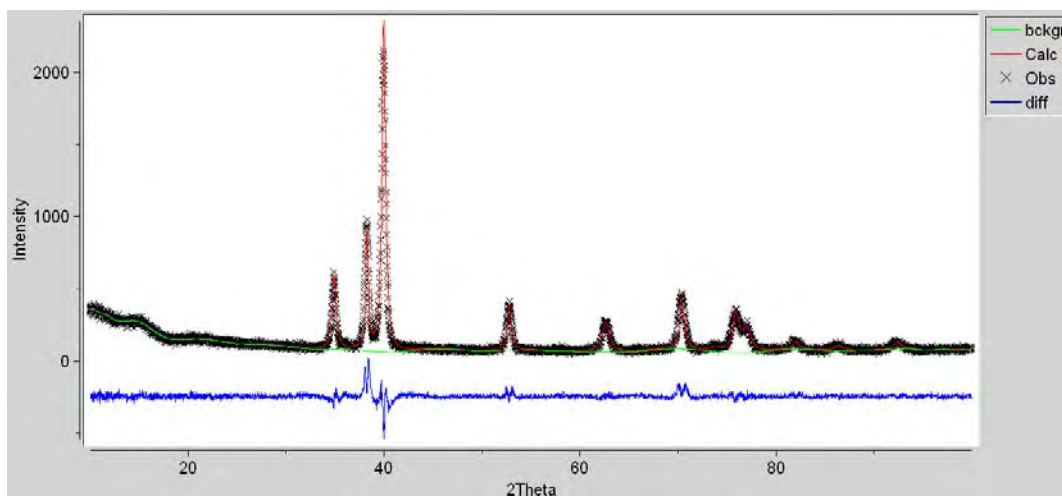


Figura A1 – Análise de Rietveld para a amostra Ti-5Zr#1

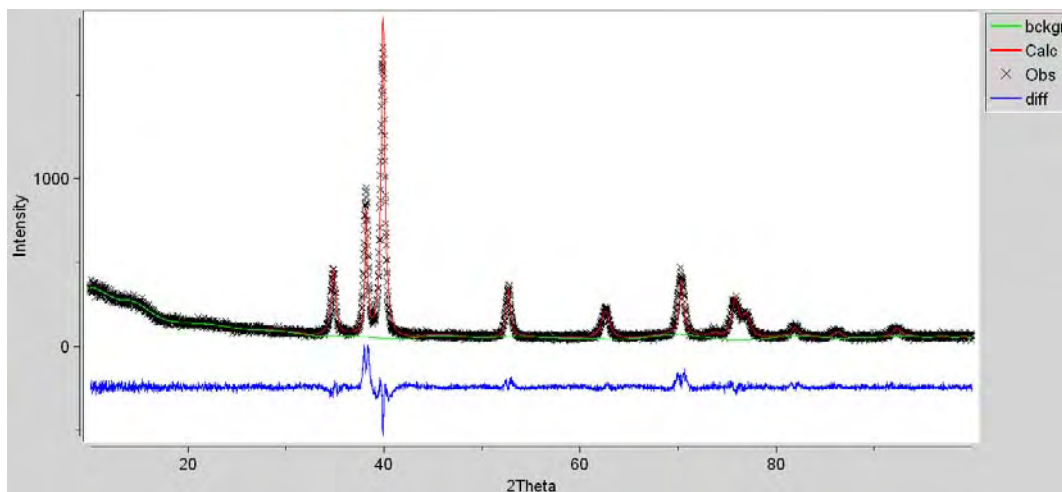


Figura A2 – Análise de Rietveld para a amostra Ti-5Zr#2

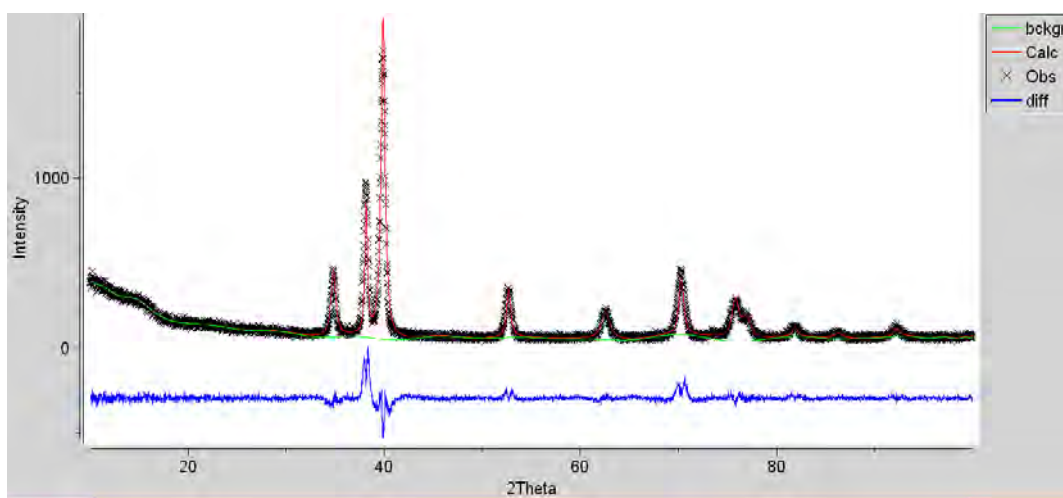


Figura A3 – Análise de Rietveld para a amostra Ti-5Zr#3

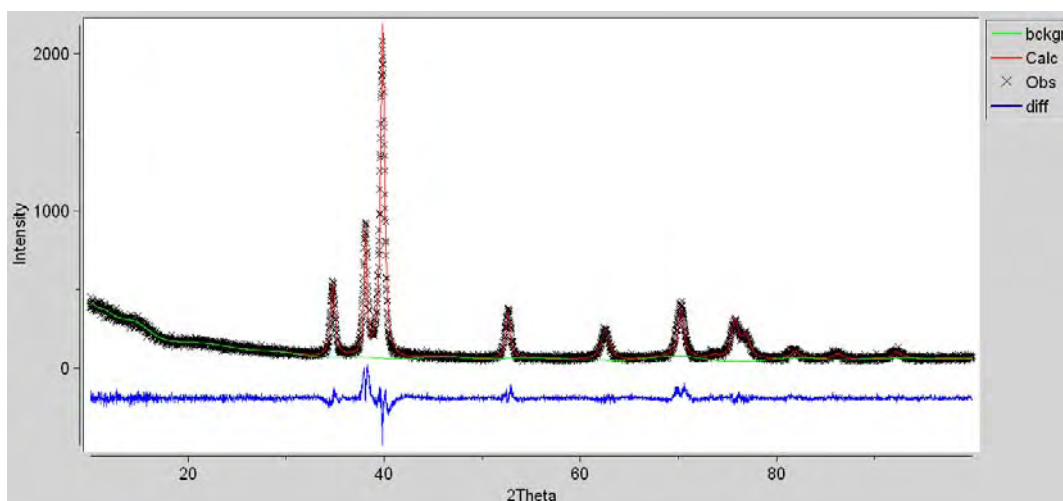


Figura A4 – Análise de Rietveld para a amostra Ti-5Zr#4

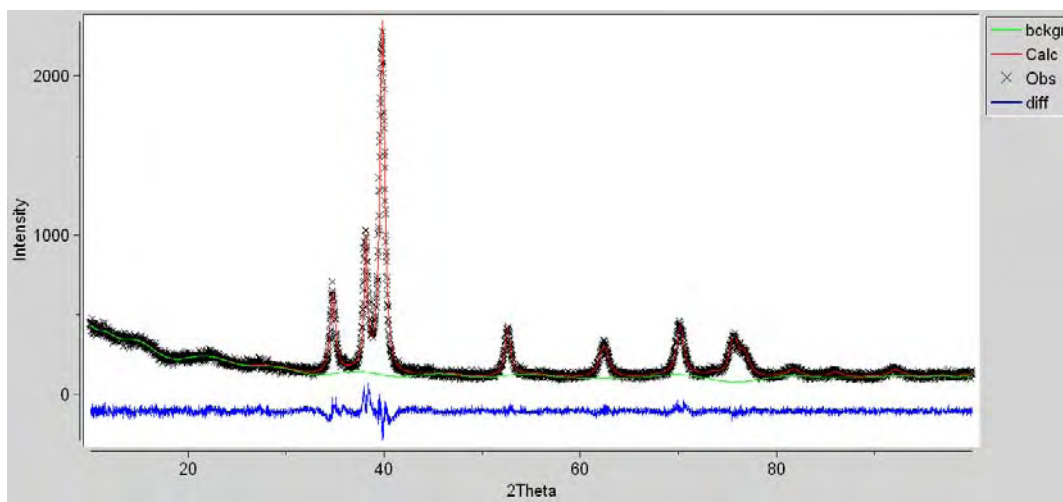


Figura A5 – Análise de Rietveld para a amostra Ti-10Zr#1

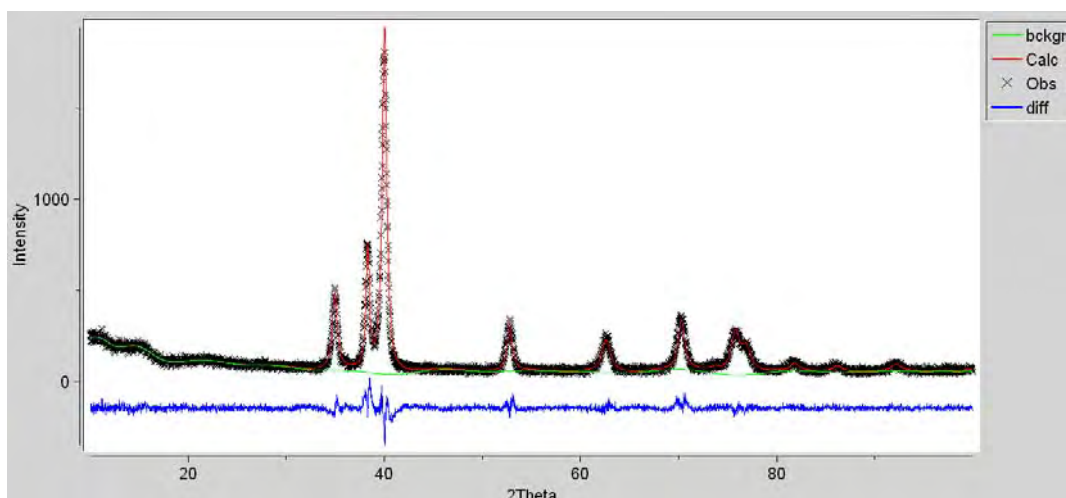


Figura A6 – Análise de Rietveld para a amostra Ti-10Zr#2

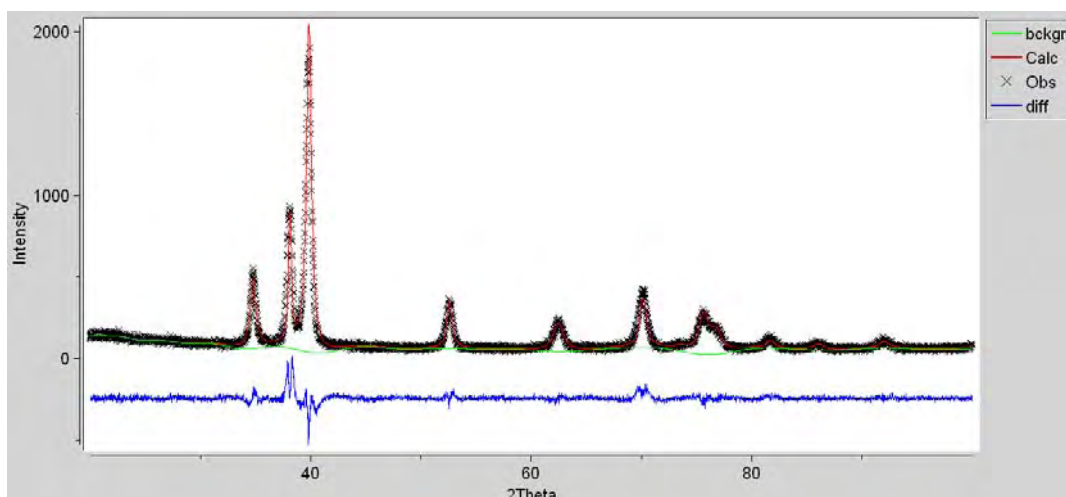


Figura A7 – Análise de Rietveld para a amostra Ti-10Zr#3

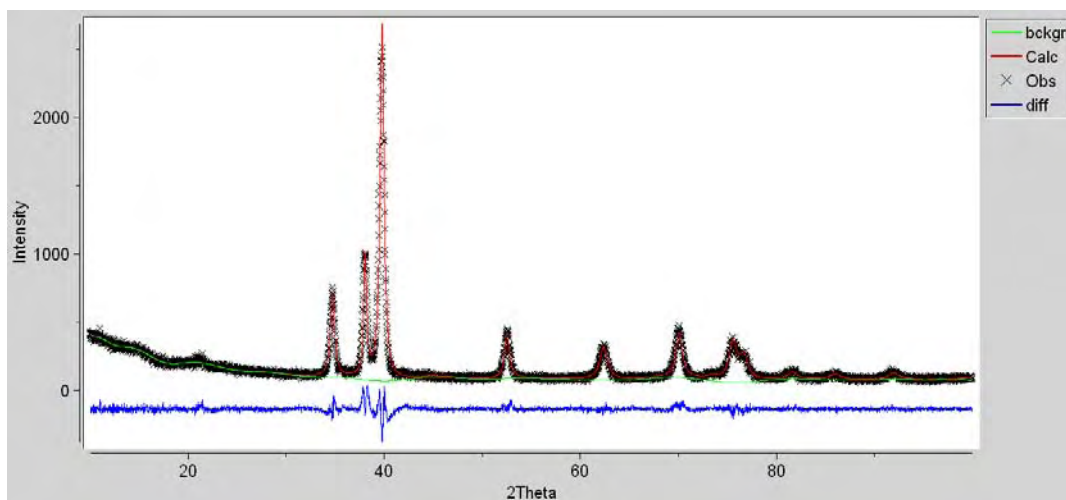


Figura A8 – Análise de Rietveld para a amostra Ti-10Zr#4