



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
CAMPUS DE GUARATINGUETÁ

REGINALDO TOSHIHIRO KONATU

ANÁLISE DA ROTA DE PROCESSAMENTO LIGA TI-30TA VISANDO
APLICAÇÃO BIOMÉDICA

Guaratinguetá
2014

REGINALDO TOSHIHIRO KONATU

ANÁLISE DA ROTA DE PROCESSAMENTO LIGA TI-30TA VISANDO
APLICAÇÃO BIOMEDICA

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica na área de Caracterização de Materiais.

Orientadora: Prof. Dr. Ana Paula Rosifini Alves Claro
Co-orientador: Prof. Dr. Luiz Rogério de Oliveira Hein

Guaratinguetá
2014

K82
a Konatu, Reginaldo Toshihiro
Análise da rota de processamento da liga Ti-30T visando a aplicação biomédica / Reginaldo Toshihiro Konatu – Guaratinguetá : [s.n], 2014
59 f : il.

Bibliografia: f. 54

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2014

Orientadora: Profª Drª Ana Paula Rosifini Alves Claro

Coorientador: Prof. Dr. Luiz Rogério de Oliveira Hein

1. Ligas de titânio 2. Microestrutura 3. Materiais biomédicos I. Título

CDU 669.295 (043)

REGINALDO TOSHIHIRO KONATU

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

PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
ÁREA: MATERIAIS

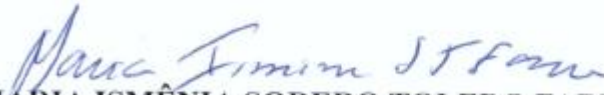
APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO


Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


Prof.^ª. Dr.^ª. ANA PAULA ROSIFINI ALVES CLARO
Orientador / UNESP-Feg


Prof. Dr. ANGELO CAPORALLI FILHO
UNESP-Feg


Prof.^ª. Dr.^ª. MARIA ISMÊNIA SODERO TOLEDO FARIA
FATEC

Janeiro de 2014

AGRADECIMENTO

Agradeço ao meus pais, Tomio Konatu e Amélia Hatsuco Konatu, aos meus irmãos, Alexandre Takeshi Konatu e Denise Hitomi Konatu, por acreditarem em mim e me incentivar e pelo apoio em todas as horas.

À minha orientadora, Professora Doutora Ana Paula Rosifini Alves Claro, pelo apoio, dedicação, paciência durante o desenvolvimento do projeto e a todos os companheiros do grupo de pesquisa.

Ao Professor Luiz Rogério de Oliveira Hein, pela amizade e ajuda no desenvolvimento do projeto.

À Professora Cristiane Aparecida de Assis Claro, pela amizade e ajuda no desenvolvimento do projeto.

Aos Colegas do grupo de republica e aos amigos da faculdade pela amizade.

E a todos que de alguma forma direta ou indireta estiveram relacionados à esse trabalho.

KONATU, R.T. **Análise da rota de processamento liga Ti-30Ta visando aplicações biomédicas.** Dissertação de mestrado em Engenharia Mecânica - Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2013.

RESUMO

Ligas de titânio são utilizadas para aplicações biomédicas devido as excelentes propriedades como a alta resistência à corrosão, biocompatibilidade e propriedades mecânicas. No presente trabalho, foram analisadas as microestruturas e as propriedades mecânicas da liga Ti-30Ta e em amostras deformadas com diferentes graus de compressão. A liga foi obtida pela fusão dos metais puros em um forno a arco voltaico com atmosfera inerte de argônio. O material obtido foi homogeneizado em um forno tubular a 1000 °C por 24 h e deformadas a frio pelo processo de forjamento rotativo para obter barras de 13 mm de diâmetro. A liga foi avaliada utilizando técnicas de difração de raios-X (DRX) em temperatura ambiente e com aquecimento, calorimetria diferencial de varredura (DSC), microscopia eletrônica de transmissão (TEM), microdureza e compressão de corpos de provas em diferentes graus de deformação. As amostras foram deformadas com taxas de 19%, 22% e 43% e analisadas, usando as técnicas de DRX, microscopia óptica, microdureza. A liga apresentou transformação alotrópica a uma temperatura próxima de 650 °C, e microestrutura do tipo α'' , a deformação da amostra resultou em cisalhamento na amostra de 43%, as amostras apresentaram microdureza de 250, 269, 286 e 280 HV para as amostras sem deformação, 19%, 22% e 43% de deformação.

PALAVRAS-CHAVE: Ligas de titânio. Caracterização Microestrutural. Propriedades Mecânicas. Difração de raios-X (DRX).

KONATU, R.T. Analysis of processing of Ti - 30Ta alloy for biomedical applications.
Dissertation in Mechanical Engineering - Faculdade de Engenharia do Campus de
Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2013.

ABSTRACT

Titanium and its alloys have been used for biomedical applications due their excellent properties, such as high corrosion resistance, biocompatibility and mechanical proprieties. In this work, the microstructure and mechanical proprieties of Ti-30Ta and deformed samples with different degrees of compression were analyzed. The ingots were obtained in a arc melting furnace in an argon atmosphere. Ingots were homogenized at 1000 °C in a tubular furnace with argon atmosphere for 24 hours and than they were cold worked by swaging. and samples with 13 mm in diameter were obtained. The alloy was evaluated by X-ray diffraction (XRD), Heat treatment X ray diffraction (HTXRD) and differential scanning calorimetrical (DSC), transmission electron microscopy (TEM), micro hardness and compression test with different deformations. The samples were forging at reduction ratios of 19%, 22% and 43%. After this deformation, its microstructure were evaluated by optical microscopy, X-ray diffraction(XRD) and micro hardness in each condition. The alloy show a allotropic transformation at 650 °C, and α'' microstructure. The sample that was compressed with 43% shear and the others samples (19%, 22%) don't change their microstructure. the samples without deformation, 19%, 22% and 43% result 250, 269, 286, 280 HV.

KEYWORDS: Titanium alloys. Microstructure characterization. Mechanical properties .

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	12
1.1	OBJETIVOS.....	16
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
2.1	CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	17
2.2	TITANIO E SUAS LIGAS	20
2.3	SISTEMA BINÁRIO TI-TA.....	25
3	MATERIAIS E MÉTODOS	29
3.1	OBTENÇÃO DA LIGA	30
3.2.	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL.....	34
3.2.1	MICROSCOPIA ÓPTICA.....	35
3.2.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	36
3.2.3	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO.....	37
3.2.4	DSC	38
3.2.5	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X COM AQUECIMENTO	38
3.3	CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	39
3.3.1	MICRODUREZA.....	39
3.3.2	ENSAIO DE COMPRESSÃO	39
3.3.3	FOTOELASTICIDADE.....	41
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	42
5	CONCLUSÃO	53
6	REFÊRENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	54

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Prótese de quadril total de aço inoxidável utilizada em 1938.....	12
Figura 2 Componentes de uma prótese de quadril comercial.....	13
Figura 3 Estruturas óssea classificada de acordo com tamanho.....	17
Figura 4 Relação entre as estruturas α , β e α''	20
Figura 5 Tipos de elementos de liga.....	21
Figura 6 Diagrama de Tempo x Temperatura x Transformação para uma liga genérica de titânio que apresenta uma fase ω	24
Figura 7 Diagrama de Fases Ti-Ta	26
Figura 8 Módulo de Young em função do teor de Ta	27
Figura 9 Fluxograma da metodologia empregada nesse estudo.	29
Figura 10 Material empregado no preparo das ligas (a) Titânio, (b) Tântalo	30
Figura 11 Forno a arco voltaico, (a) detalhe do cadinho de cobre refrigerado (b) metais depositados sobre o cadinho.	30
Figura 12 Forno tubular com atmosfera de Argônio	31
Figura 13 Gráfico da Temperatura por Tempo do tratamento térmico de homogeneização....	31
Figura 14 Gráfico de temperatura por tempo do tratamento térmico de solubilização	32
Figura 15 Lingote (A) antes e (B) após o forjamento.....	32
Figura 16 (a) Martelos e (b) Forja rotativa empregada para processamento das amostras	33
Figura 17 Fluxograma da análise das amostras	33
Figura 18 (A) Equipamento de corte de precisão Isomet, com amostra para ser seccionada, (B) Amostra seccionada.....	34
Figura 19 Equipamentos utilizados para preparar a amostra para a microscopia óptica. (A) Embutidora de resina a quente, (B) equipamento para lixamento manual, (C) equipamento para polimento, (D) capela	35
Figura 20 Microscópio Óptico (A) Epiphot (B) Axio Imager 2.....	36
Figura 21 Difratorômetro de raios-X	36
Figura 22 (A) Amostras de Ti-30Ta preparada para análise no MET, (B) Suporte para amostra utilizado no MET.....	37
Figura 23 TECnai, equipamento de microscopia eletrônica de transmissão	37
Figura 24 Equipamento de calorimetria diferencial de varredura	38
Figura 25 (A) Equipamento de difração de raios-X. (B) emissor e receptor dos raios-X	39
Figura 26 Microdurometro	39

Figura 27 Modelo Do Corpo de Prova para o ensaio de compressão.....	40
Figura 28Imagens do corpo de prova usinado para o ensaio de compressão	40
Figura 29 Equipamento de ensaios mecânicos	40
Figura 31 (A) Equipamento de ensaios mecânico Shimadzu, (B) Matriz aberta com corpo de Prova posicionado para o ensaio	41
Figura 31 Polarioscópio.....	41
Figura 32 - Diagrama Ti-Ta com as microestruturas avaliadas para: condição bruta de fusão e após tratamento térmico.....	43
Figura 33 Espectro da amostra após solubilizada.....	44
Figura 34 Espectro obtido após análise térmica DSC da amostra temperada	44
Figura 35 Espectro obtido após análise térmica DSC da amostra temperada	45
Figura 36 (a) Imagem campo claro da fase martensítica; (b) Difração mostrando estrutura da fase beta (região escura da martensita); (c) difração mostrando uma da fase alfa(região clara)	46
Figura 37 (a) Microscopia Eletrônica de Transmissão (Campo Claro) (b) fase Omega	47
Figura 38 Espectros da amostra solubilizada e da forjada.....	47
Figura 39 Sequência de imagens da distribuição de tensões decorrente de ensaio de compressão.	48
Figura 42 Micrografia da liga Ti-30Ta após realização do ensaio de compressão ((22%)	51
Figura 43 Micrografia da liga Ti-30Ta após realização do ensaio de compressão (43%)	51

LISTAS DE QUADROS

Quadro 1 – Ligas de titânio empregadas na fabricação de componentes biomédicos	14
Quadro 2 Propriedades mecânicas de ossos duros	18
Quadro 3 Módulo de elasticidade de diferentes materiais usadas para produção de próteses	19
Quadro 4 Propriedades em função do tipo de liga. (+) apresenta vantagens; (-) desvantagens em relação as outras fases; (/) símbolo do lado esquerdo representa o geral, mas há casos aonde pode ser o oposto.....	23

1 INTRODUÇÃO

A artroplastia total de quadril consiste na substituição ou troca da articulação do quadril. Pode ser empregada quando as funções são comprometidas devido à falha nas articulações ocasionadas por doenças como artroses, necroses e artrites e fraturas, associadas ao envelhecimento da população. Outra razão para essas cirurgias são as fraturas devido a quedas e acidentes (SIMIONI, 2012). Dessa forma, a utilização de implantes cresceu substancialmente nos últimos anos sendo que estudos recentes mostram que são colocados aproximadamente 1,5 milhão de implantes de quadril e 250 mil implantes de joelho por ano (NASAB, 2010), o que torna crucial o desenvolvimento de novos biomateriais.

De acordo com a literatura (LEAMONTH, 2005), a primeira prótese para substituição total de quadril foi confeccionada em aço inoxidável e desenvolvida por Philip Wiles na Inglaterra em 1938. Basicamente, um dispositivo de aço inoxidável, que se assemelhava a uma bola foi aparafusado ao osso e acoplado com um encaixe de metal (Figura 1).

Figura 1 Prótese de quadril total de aço inoxidável utilizada em 1938



Fonte : Adaptado de Leamonth, 2005

As próteses empregadas atualmente são formadas tanto por materiais metálicos (haste femoral) quanto também por materiais cerâmicos (cabeça femoral) e polímeros (acetábulo) conforme ilustrado na Figura 2(NASAB, 2010)

Figura 2 Componentes de uma prótese de quadril comercial



Fonte: Adaptado de Nasab, 2010

As ligas Co-Cr-Mo, as ligas de titânio e o aço inoxidável 316 L são os biomateriais metálicos empregados para estas aplicações devido aos esforços associados a essa função. O módulo de elasticidade das ligas Co-Cr (240 GPa) e do aço inoxidável (210 GPa) é superior ao do osso (30 GPa) o que ocasiona transferência de tensão insuficiente podendo causar reabsorção óssea ou falha do implante após alguns anos de uso. Dessa forma, a seleção de titânio e suas ligas para essas aplicações ocorre devido a seu módulo mais baixo (55 a 100 GPa) quando comparado a esses materiais além de baixa densidade, biocompatibilidade e elevada resistência à corrosão (GEETHA, 2009)

O titânio comercialmente puro (cp) e a liga Ti6Al4V foram usados inicialmente em aplicações militares e aeronáuticas. Sua aplicação na área biomédica ocorreu a partir da década de 1960, com a liga Ti6Al4V substituindo gradualmente o titânio cp devido a elevada resistência mecânica. No entanto, sua utilização em longo prazo é contestada devido a citotoxicidade atribuída a presença do vanádio e alumínio o que tem levado ao estudo de ligas alternativas desde a década de 1990 (EISENBARTH, 2004; LONG, 1998).

No Quadro 1 é possível verificar algumas ligas de titânio empregadas em aplicações biomédicas e suas principais propriedades mecânicas. O maior problema encontrado na busca pelo material para o implante é de combinar as propriedades de resistência a corrosão, baixo peso específico e propriedades mecânicas em um único material. O problema das

propriedades mecânicas do material serem muito diferentes do osso é a distribuição não homogênea de tensões entre o osso e o implante, levando a ocorrência do fenômeno conhecido como *stress shielding*., levando a perda do mesmo. As consequências são a atrofia óssea, perda do implante ou até mesmo a refratura do osso (NIINOMI *et al.*, 2011).

Quadro 1 – Ligas de titânio empregadas na fabricação de componentes biomédicos

Material	Norma	Módulo (GPa)	Resistência à tração (MPa)	Tipo de Liga
Primeira geração de Biomateriais (1950–1990)				
Ti Comercialmente Puro (grau 1–4)	ASTM 1341	100	240–550	α
Ti–6Al–4V ELI Forjado	ASTM F136	110	860–965	$\alpha + \beta$
Ti–6Al–4V ELI Grau padrão	ASTM F1472	112	895–930	$\alpha + \beta$
Ti–6Al–7Nb Forjado	ASTM F1295	110	900–1050	$\alpha + \beta$
Ti–5Al–2.5Fe	–	110	1020	$\alpha + \beta$
Segunda Geração de Biomateriais (1990-atual)				
Ti–13Nb–13Zr Forjado	ASTM F1713	79–84	973–1037	Metaestável β
Ti–12Mo–6Zr–2Fe (TMZF)	ASTM F1813	74–85	1060–1100	β
Ti–35Nb–7Zr–5Ta (TNZT)		55	596	β
Ti–29Nb–13Ta–4.6Zr	–	65	911	β
Ti–35Nb–5Ta–7Zr–0.40 (TNZTO)		66	1010	β
Ti–15Mo–5Zr–3Al		82		β
Ti–Mo	ASTM F2066			β

Fonte: Adaptado Geetha (2009)

Dessa forma, a adição de elementos de liga que proporcionem menor módulo de elasticidade ao titânio cp, associado à ausência de citotoxicidade com excelente resposta do hospedeiro ainda é uma preocupação constante nos estudos de materiais para aplicações biomédicas. A citotoxicidade está relacionada com a tendência de ionização do metal e sua posição na tabela periódica. Os resultados apresentados por Matsumoto *et al.* (2007) confirmaram a excelente biocompatibilidade do tântalo que por sua vez está relacionada com sua excelente resistência à corrosão, e Miyazaki *et al.* (2002) estudou métodos para acelerar a formação da camada de óxido formada sobre a superfície do metal, devido a sua bioatividade

e Mareci *et al.*(2009) estudou a resistência a corrosão da liga Ti-Ta mostrando propriedades iguais ou superiores aos materiais convencionais. Isso torna o estudo de ligas do sistema binário Ti-Ta interessante para essas aplicações. Em estudo pioneiro Zhou *et al.* (2004) avaliaram as principais propriedades de ligas pertencentes ao sistema binário Ti-Ta. Pesquisas mostram que a liga Ti-30%Ta, com a fase martensítica α'' , tem potencial para aplicações biomédicas devido a sua excelente combinação de baixo módulo e elevada resistência mecânica. Desde então pesquisas foram dedicadas para avaliar a viabilidade do emprego dessas ligas a partir da modificação de suas propriedades de volume e superfície.

A biocompatibilidade pode ser melhorada através de tratamentos superficiais, como foi feito em trabalho de Capellato *et al.*(2012,2013) que analisou o tratamento superficial de crescimento de nanotubos sobre a liga Ti-30Ta, esse crescimento foi realizado com técnicas eletroquímicas de anodização. A biocompatibilidade foi testada através do cultivo de células (fibroblastos dermal), mostrando ter melhorado as propriedades superficiais quanto à interação das celular com a superfície do material. Em outro trabalho, Capellato *et al.* (2013) comparou os tratamento superficiais alcalinos e biomimético. Apresentaram resultados similares, mas o tratamento biomimético apresentou indícios de ser melhor para osseointegração.

1.1 OBJETIVOS

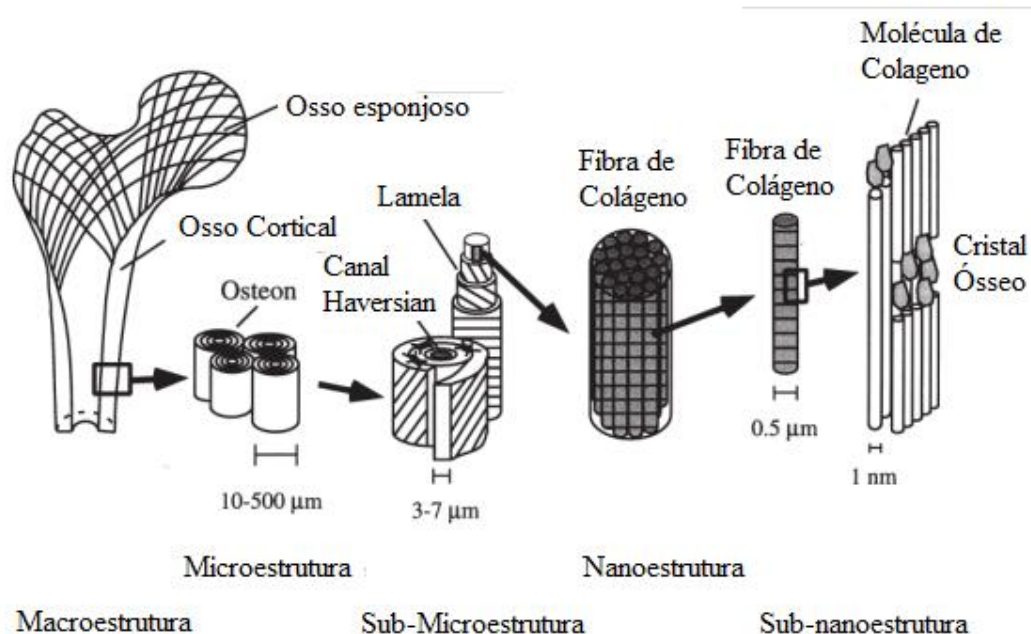
Este trabalho teve como objetivo a caracterização mecânica da liga Ti-30Ta (% p) a partir de uma rota de processamento buscando a confecção de próteses ortopédicas. A rota de processamento adotada foi: obter o material através da fusão dos metais puros; realizar tratamento térmico de homogeneização; obter barras da liga através do forjamento rotativo a frio e realizar o ensaio de compressão uniaxial com diferentes graus de deformação. O material foi avaliado quanto a sua forjabilidade a frio, microestrutura e microdureza.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

O osso é um material compósito formado por colágeno, apatita carbonatada (hidroxiapatita) e água, na proporção de 65%, 25% e 10%, respectivamente, para ossos longos. Rho *et al.*(1998) classificaram a estrutura do osso, em níveis em função do tamanho e das propriedades mecânicas, em: macro (cortical e esponjoso), micro (de 10 a 500 μm), canais Haversianos submicro (lamelas), nano (fibra colágena), subnanoestrutural (estrutura molecular dos constituintes) (Figura 3).

Figura 3 Estruturas óssea classificada de acordo com tamanho



Fonte: Adaptado de Rho (1998)

Estudos realizados para avaliar as propriedades mecânicas do osso cortical apresentaram módulo de elasticidade na faixa de 22,5 e 25,8 GPa (transversal e longitudinal) e microdureza de 614 MPa e 736 MPa (RHO, TSUI *et al.* 1997). As propriedades mecânicas de diferentes tipos de ossos podem ser vistas no Quadro 2..

Quadro 2 Propriedades mecânicas de ossos duros

Ossos Duro	Tensão de Compressão (MPa)	Limite de Resistência à Tração (MPa)	Módulo de elasticidade (GPa)
Tíbia	159	140	18,1
Fêmur	167	121	17,2
Radius	114	149	18,6
Úmeros	132	130	17,2
Cervical	10	3,1	0,23
Lombar	5	3,7	0,16

Fonte: Adaptado Katti (2004)

A estrutura óssea é formada por células e apresenta elevada complexidade e desse forma, o material a ser empregado na sua substituição deve atender alguns requisitos quanto as propriedades mecânicas, biocompatibilidade, resistência à corrosão, resistência ao desgaste e osseointegração (GEETHA, 2009)

Nos últimos anos a busca por materiais com propriedades mecânicas próximas ao osso humano tem sido alvo de diversas pesquisas. Estudos realizados por Van Noort (1987) ainda na década de 1980 avaliaram a diferença entre as propriedades mecânicas do aço inoxidável, titânio e cobalto-cromo e o osso. Esse último apresenta módulo de elasticidade próximo a 10 GPa enquanto os biomateriais metálicos como o aço inoxidável e a liga Co-Cr possuem valores equivalentes a 210 GPa e 180 GPa, respectivamente, como pode ser observado no Quadro 3. Nesse caso a transferência da tensão entre o implante e o osso não é homogênea, sendo esse fenômeno conhecido como “*stress shielding*” ou “*mismatch*”. Ele pode gerar a atrofia óssea levando a perda do implante e a uma nova fratura óssea (NIINOMI et al., 2012).

Dessa forma, materiais metálicos, como novas ligas a base de titânio, com valores de módulo de elasticidade inferiores aos empregados comercialmente são desejáveis.

Novas ligas livres de elementos prejudiciais estão sendo desenvolvidas como as ligas do sistema Ti-Mo (HO *et al.*,1999; SUKEDAI *et al.*,2003; LIM *et al.*, 2004, ESCADA *et al.* 2010,2011), Ti-Ta (MARECI *et al.*, 2009; ZHOU *et al.* ,2004.2005.2008,2009; CAPELLATO *et al.* 2012,2013), Ti-Nb-Mo (HSU *et al.*,2013) Ti-Nb-Ta-Zr, Ti-Nb-Ta-Mo, Ti-Nb-Ta-Sn (KURODA *et al.*, 1998) e Ti-Zr-Mo (HO *et al.*, 2012;)

Quadro 3 Módulo de elasticidade de diferentes materiais usadas para produção de próteses

Liga	Módulos de elasticidade (GPa)
Cr-Co	240
Aço inoxidável	200
Ti-6Al-4V	112
Ti cp	100
Ligas de titânio β	55-91
Osso cortical	10-30

Fonte: Adaptado de Geetha (2009)

A biocompatibilidade de um biomaterial metálico está relacionada com a liberação dos íons após sua inserção. Hanawa (2004) avaliou a liberação de íons dos principais materiais utilizados em implantes como o aço inoxidável 316L, liga de Co-Cr-Mo e ligas de titânio (Ti cp, Ti-6Al-4V e Ti-Zr) observando uma corrosão acelerada nos materiais dentro do corpo humano devido as substancias presentes no organismo. Para analisar a toxicidade do material à ser implantado, deve-se levar em conta a sua resistência à corrosão, ao tipo de íons liberados devido à corrosão e ao desgaste, a reatividade destes íons e a toxicidade. Estudos realizados em pacientes com próteses de joelho e que apresentavam dores no local da prótese mostraram

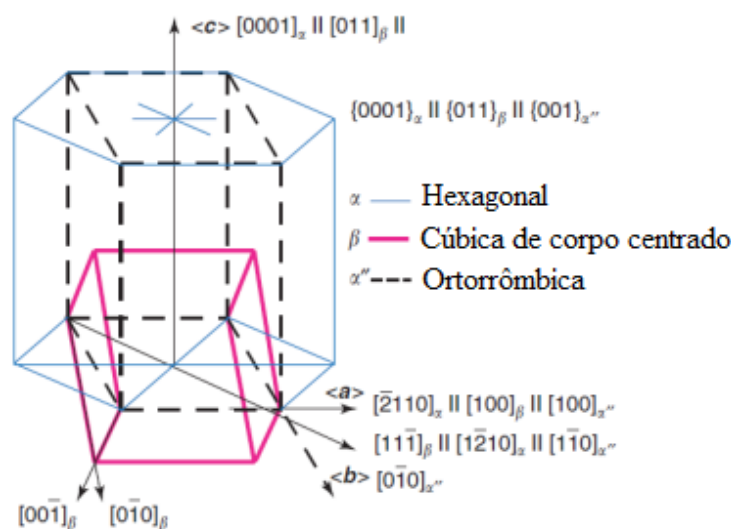
a presença de partículas de elementos tóxicos ao organismo, como cobalto e vanádio, resultantes do desgaste gerado pelo atrito (ICHINOSE *et al.*, 2003)

Na busca por substituir os elementos prejudiciais, pesquisas estão sendo feitas para avaliar a toxicidade e a biocompatibilidade de outros elementos que possam ser utilizados como elementos de ligas com o titânio. Exemplos deste estudos foram os de Matsuno *et al.* (2001), Eisenbarth (2004). Matsuno avaliou a biocompatibilidade, osseointegração e liberação de íons metálicos em ratos, para isso foram implantados arames de diferentes metais (como o tantaló e o nióbio dentre outros) em tecido mole (músculo) e duro (osso). Dentre os resultados obtidos deste estudo foi que o nióbio e o tântalo apresentaram biocompatibilidade e osseointegração e não apresentaram liberação de íons metálicos nos tecidos. Já Eisenbarth estudou a biocompatibilidade do molibdenio, alumínio e zircônio além do tantaló e nióbio já estudado pelo Matsuno, neste estudo ele comparou com o aço 316L e com o titânio grau 2, observando que apresentaram melhor biocompatibilidade (na ordem decrescente) nióbio, tântalo, Ti grau 2, zircônio, alumínio, 316L e molibdenio.

2.2 TITÂNIO E SUAS LIGAS

O titânio existe em duas formas alotrópicas, α com estrutura hexagonal e β com estrutura cúbica de corpo centrado. Para o titânio comercialmente puro a fase α está presente até a temperatura de 883 °C (β *transus*), acima desta temperatura, a fase favorável que irá se formar é a cúbica de corpo centrado (fase β). A relação de orientação idealizada entre essas fases é dada na Figura 4.

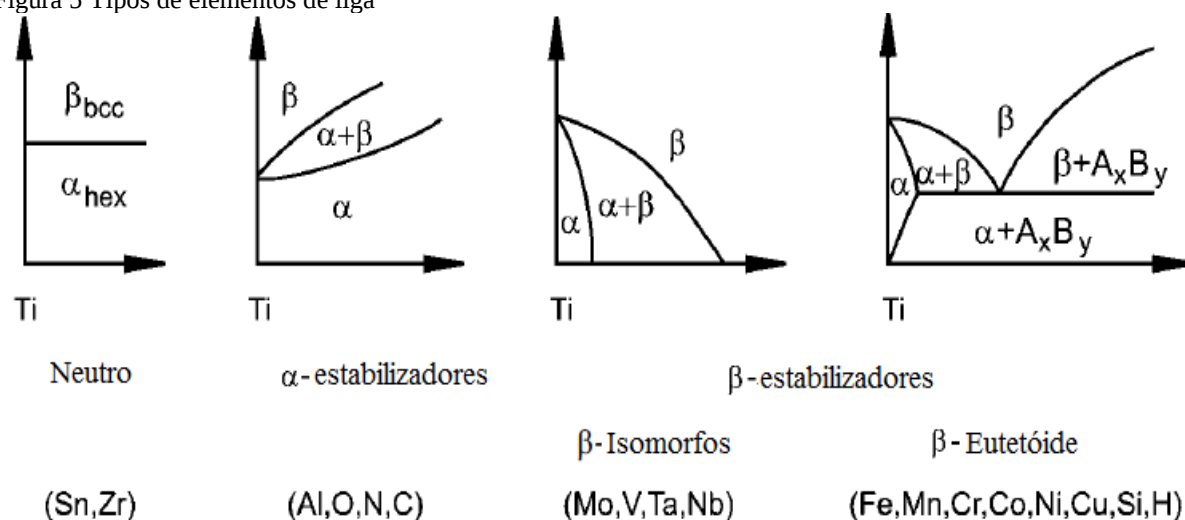
Figura 4 Relação entre as estruturas α , β e α''



Fonte: Adaptado Bieler *et al.* 2005

Esta temperatura de processamento é a chave para a obtenção das ligas de titânio. A escolha pelo elemento de liga é determinada pela sua habilidade em estabilizar a fase α ou β , ou seja, elevar ou diminuir a linha β *transus*. Os elementos de liga podem ser substitucionais ou intersticiais, ou seja, substituírem o titânio na sua rede (molibdênio, vanádio e magnésio) ou nos seus interstícios (oxigênio, nitrogênio e hidrogênio), respectivamente. Estes elementos podem ser do tipo β -eutetóide ou β -isomorfo, elementos que formam ou não componentes intermetálicos. Dependendo da influência dos elementos estabilizadores presentes na liga, eles são classificados em neutros, α ou β estabilizadores (FROES, 2001) (Figura 5)

Figura 5 Tipos de elementos de liga



Fonte: Leyens (2003)

Os elementos α -estabilizadores ampliam o campo da fase α para temperaturas mais elevadas enquanto os elementos β estabilizadores mudam o campo da fase β para temperaturas mais baixas. Os elementos neutros tem pouca influência sobre a temperatura β *transus*. Dentre os elementos α -estabilizadores, o alumínio é considerado um dos mais importantes, sendo que os elementos intersticiais oxigênio, nitrogênio e carbono também pertencem a essa categoria. Além disso, estendendo o campo da fase α para temperaturas mais elevadas os α -estabilizadores desenvolvem um campo $\alpha + \beta$. Os elementos estabilizadores β são divididos em β -isomorfos e β -eutéticos. Destes, os elementos β isomorfos (Mo, V e Ta) são os mais importantes devido a sua maior solubilidade no titânio. Por outro lado, mesmo frações volumétricas muito baixas de β -eutéticos de Fe, Mn, Cr, Co, Ni, Cu, Si e H podem levar a formação de compostos intermetálicos. Sn e Zr são considerados elementos neutros uma vez que eles não exercem influencia na fronteira α/β .

De acordo com a literatura, as ligas de titânio podem ser classificadas em 3 tipos α , β , $\alpha + \beta$ e as ligas do tipo α apresentam predominantemente a fase α em temperaturas abaixo de

540 °C, podem aumentar a temperatura da linha β *transus* por meio da adição de elementos tais como alumínio, oxigênio, nitrogênio e carbono. estas ligas apresentam boa soldabilidade, resistência à corrosão superior, módulo de elasticidade em torno de 103 GPa, e uma resistência a deformação plástica superior em relação as ligas tipo α / β ou β (LEYENS 2003; NIINOMI, 1998; BIELER *et al.*, 2005).

As ligas do tipo α mais comuns são as formadas por titânio-oxigênio e que são a base para a classificação do titânio (grau 1 a 4). Elas possuem módulo de elasticidade em torno de 100 GPa, não podem sofrer por tratamento térmico, e a principal diferença entre elas é o teor de oxigênio e ferro (NIINOMI, 1998). Não possuem boas propriedades em elevadas temperatura e não permitem modificação de sua microestrutura por tratamento térmico.

As ligas tipo β apresentam mais estabilizadores β do que α , levando a uma redução na temperatura β -*transus* e predominância da fase β à temperatura ambiente. As ligas deste tipo possuem boa conformabilidade a frio e módulo de elasticidade reduzido em relação aos outros tipos de liga de titânio. A fase β usualmente é metaestável e possui a tendência de transformar-se em $\alpha + \beta$ na condição de equilíbrio.

As ligas do tipo $\alpha+\beta$ apresentam de 4 a 6% de estabilizadores α e a liga Ti-6Al-4V é a mais utilizada representando 50% de todas as ligas de titânio usadas. Essas ligas contem de 10 a 20% da fase β a temperatura ambiente.

A busca por melhores propriedades mecânicas levou ao estudo de novas ligas de titânio com a presença tanto da estrutura α como a β . Por apresentarem características desses dois tipos de estruturas, apresentavam propriedades mais interessantes para aplicações biomédicas, como vista no Quadro 4.

As ligas de titânio α/β são amplamente usadas devido às propriedades que podem ser alcançadas a partir da manipulação dos elementos de liga e da microestrutura por meio de tratamentos termomecânicos (*thermomechanical processing* - TMP). Por exemplo, a microestrutura das ligas tipo $\alpha+\beta$ tratadas termicamente consistem em grãos primários β , com presença da fase α nos contornos do grão, que em seu interior é preenchido por placas de Widmanstätten da fase α . Essas placas podem se agrupar em colônias ou na forma de microestruturas do tipo "*basketweaves*". A manipulação destas diferentes microestruturas leva a diferentes combinações de propriedades e por isso é importante entender a relação entre a cristalografia e a morfologia de vários componentes microestruturais

Quadro 4 Propriedades em função do tipo de liga. (+) apresenta vantagens; (-) desvantagens em relação as outras fases; (/) símbolo do lado esquerdo representa o geral, mas há casos aonde pode ser o oposto

	A	$\alpha+\beta$	β
Densidade	+	+	-
Resistência à deformação	-	+	++
Ductilidade	-/+	+	+/-
Tenacidade à fratura	+	-/+	+/-
Resistência ruptura	+	+/-	-
Resistência a corrosão	++	+	+/-
Resistência a oxidação	++	+/-	-
Solvabilidade	+	+/-	-
Conformação a frio	--	-	-/+

Fonte: Leyens (2003)

Além das fases α e β , podem existir as fases α' , α'' e a fase ω , que são fases metaestáveis, resultado da decomposição da fase β por processos fora do equilíbrio, com em tratamento térmicos ou por vias mecânicos.

As forças da termodinâmica que governam as transformações de fase $\beta \rightarrow \alpha$, $\beta \rightarrow \alpha'$, $\beta \rightarrow \alpha''$ e $\beta \rightarrow \omega$, são influenciadas principalmente pela composição da liga, o caminho cinético que definirá o tipo da morfologia da microestrutura é extremamente influenciada pelas variações na taxa de resfriamento, o que geralmente é o caso de condições de resfriamento rápido, uma quantidade significativa de β metaestável é retida na microestrutura final, juntamente com a formação das fases metaestáveis α' , α'' e ω . (PRABHA, 2011)

A fase α' e α'' são resultado do resfriamento rápido da liga de titânio, que em alta temperatura apresentam a fase β e resfriando rapidamente não há tempo para difusão atômica, formando as estruturas metaestáveis α' (hexagonal) e α'' (ortorrômbica), o que irá definir qual

estrutura formada, será o baixo ou alto teor do β -estabilizador presente na liga. A fase α'' , diferente da fase α' , também pode ser obtida por conformação mecânica (LOPES, *apud* NAG, 2008). Segundo Zhou *et al.*(2009) diminuir as concentrações de tântalo pode resultar na formação da fase α' que melhora a resistência a tração, mas piora o módulo de elasticidade, e aumentando o teor de tântalo obtém a fase α'' , que apresenta módulo de elasticidade melhor e piora ligeiramente a resistência a tração.

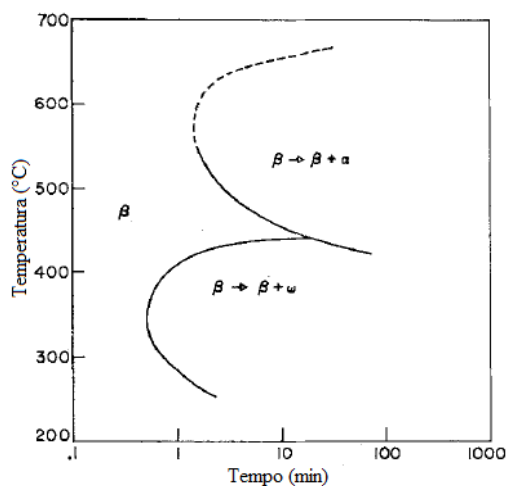
A fase ω é resultado do resfriamento rápido da liga com teores próximos ao do limite de saturação do elementos β estabilizadores, do tratamento térmico de envelhecimento da liga em certa faixa de temperatura (250-450 °C) e por deformações mecânicas em temperatura ambiente. A presença da fase ω acarreta em aumento da resistência a tração e redução da ductilidade da liga (HICKMAN 1969) e esta fase apresenta maior módulo de elasticidade dentre as fase do titânio(ZHOU, 2004) .

Em estudo pioneiro Hickman(1969) avaliou a formação da fase ω em ligas Ti-Zr. A formação ocorre em 3 condições: (i) concentração do elemento betagênico; (ii) temperatura de envelhecimento; (iii) deformação a temperatura ambiente.

A condição (i) ocorre quando a concentração do elemento betagênico está próxima ao limite inferior de retenção da fase β , a fase ω ocorre durante a têmpera da liga, sua formação depende da taxa de resfriamento e do grau de impurezas, apesar de não ser muito significativa e essa é a razão que em ligas puras não há presença de fase ω .

A segunda condição (ii) ocorre sistemas que apresentam a fase metaestável à temperatura ambiente durante o envelhecimento, em uma faixa de temperatura que varia de 100 a 500 °C (Figura 6), dependendo do sistema.

Figura 6 Diagrama de Tempo x Temperatura x Transformação para uma liga genérica de titânio que apresenta uma fase ω



Fonte: Hickman (1969)

A terceira condição (iii) está relacionada com a deformação da liga em temperatura ambiente ocorre sobre algumas circunstâncias, dentre elas estão a presença da fase martensítica α'' , grau de deformação acima de 5% e alta pressão.

Além da microestrutura e propriedades mecânicas os processos de deformação envolvendo essas ligas são importante para o seu desenvolvimento.

Geralmente, quando a liga é deformada a temperatura ambiente, os mecanismos de deformação dependem mais dos elementos de liga do que da taxa de deformação. estes mecanismos incluem escorregamento de discordâncias, nucleação e tensão induzem a formação da fase martensita. (WANG, 2008)

Estudos com diversos tipos de liga de titânio buscando avaliar o seu comportamento durante a deformação tem sido realizados, com em trabalhos de Lopes et al. (2011), Wang *et al.* (2008) e Zhu *et al.* (2012) estudaram ligas biomédica como Ti-30Nb, Ti-35Nb-2Ta-3Zr, Ti-xNb-3Zr-2Ta (x=33,31,29,27,25), avaliando seu comportamento quando deformações a frio. Lopes estudou a cinética de transformação de fase metaestáveis através de tratamentos térmicos, identificando que a tempera induziu a precipitação da fase ω e α .

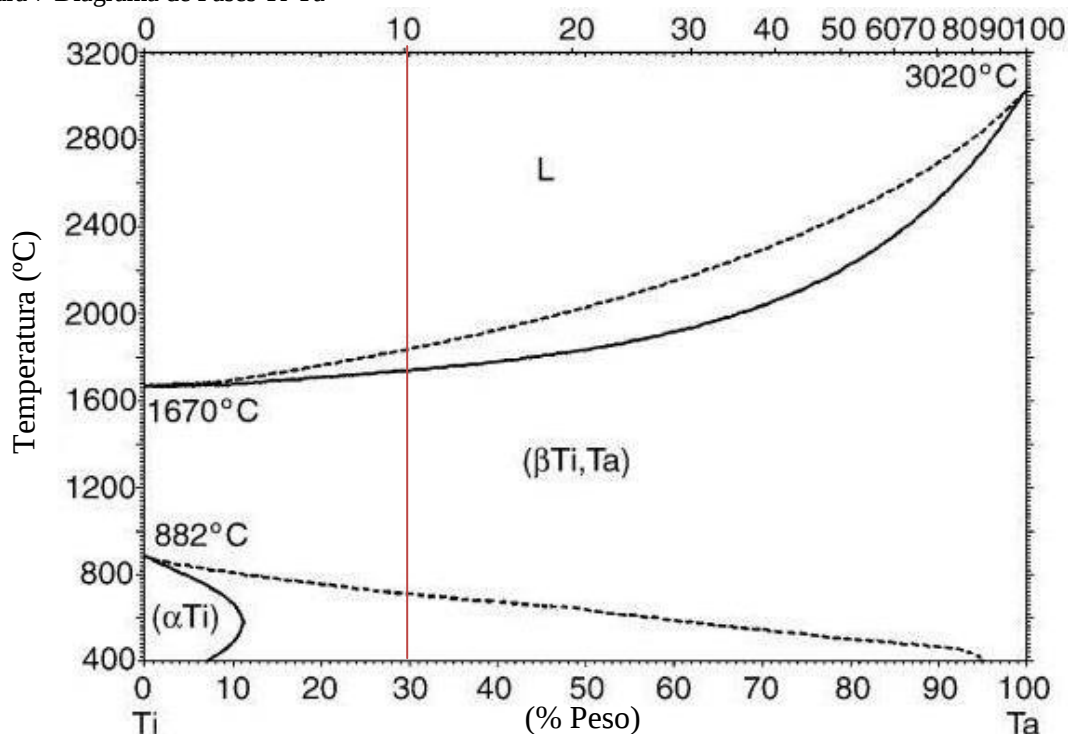
Wang (2008) a liga apresentou boa trabalhabilidade, e a deformação induziu a formação da fase α'' , possibilitando uma maior deformação, chegando a redução de 99% aonde foi obtido as melhores propriedade quanto ao alongamento e módulo de elasticidade. Zhu verificou que o teor de Nb influencia na estabilização da fase β .

2.3 SISTEMA BINÁRIO TI-TA

Estudos realizados na década de noventa (GIBBESCH *et al.* 1992, PRIGENT *et al.* 1997) mostraram a viabilidade do emprego do tântalo em aplicações odontológicas e biomédicas, na fabricação de coroas metálicas devido a sua excelente adesão com cerâmicas e também devido a sua biocompatibilidade. As excelentes propriedades individuais desses elementos levaram ao estudo de ligas do sistema binário Ti-Ta por diversos autores

Na Figura 7 é possível observar o diagrama de fases binário Ti-Ta com as fases esperadas para esse sistema. A fase α ocorre para concentração de tântalo inferior a 12%, enquanto a fase β acima de 50%p.

Figura 7 Diagrama de Fases Ti-Ta

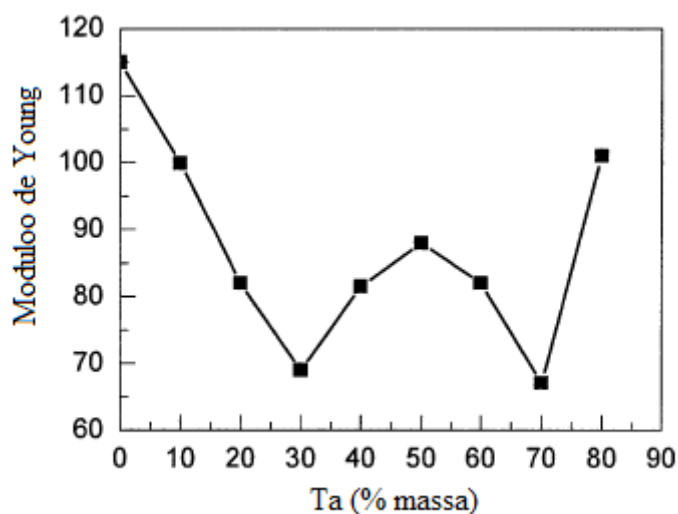


Fonte: MASSALSKI (1990 apud SOUZA e Robin , 2003)

Souza e Robin (2003) avaliaram a influência da adição de tântalo na resistência à corrosão das ligas desse sistema em soluções de ácido sulfúrico. Os autores concluíram que ligas com maior porcentagem de tântalo tiveram comportamento semelhante ao do tântalo e bem superior a do titânio cp, sendo justificada a substituição do tântalo puro devido a seu alto custo e densidade quando comparado com o Ti cp. Recentemente, Gill *et al.* (2011), avaliaram resistência à corrosão da liga Ti30Ta obtida por dois tipos de processamento: metalurgia do pó e fusão em forno a arco voltaico. As ligas processadas por metalurgia do pó apresentaram maior resistência à corrosão localizada.

O efeito do conteúdo de tântalo sobre o módulo de elasticidade dinâmico foi avaliado por Zhou *et al.* (2004). Os autores avaliaram as seguintes ligas: Ti-10%Ta, Ti-20%Ta, Ti-30%Ta, Ti-40%Ta, Ti-50%Ta, Ti-60%Ta, Ti-70%Ta e Ti-80%Ta. Os autores concluíram que o teor de tântalo influenciou significativamente os resultados, sendo que as ligas Ti-30Ta e Ti-70Ta exibiam os menores valores de módulo de elasticidades associados à melhor combinação de elevada resistência/baixo módulo (Figura 8), comparadas as outras composições avaliadas.

Figura 8 Módulo de Young em função do teor de Ta



Fonte: adaptado de Zhou 2004

A resistência à corrosão e ao desgaste da liga Ti-Ta foi avaliada em comparação com a liga Ti-6Al-4V, por Zhou *et al.* (2005), neste estudo foi possível encontrar a presença de Ta_2O_5 , que apresenta uma melhor resistência a corrosão que o TiO_2 , comprovando que a liga titânio com teor acima de 30%, apresentam melhores resistência a corrosão do que o titânio cp e a liga Ti-6Al-4V. O ensaio de desgaste, demonstrou que as ligas do tipo β apresentam melhor resposta ao desgaste, sendo seguida pelas fase α'' e por fim a fase α . E a liga Ti-Ta apresentou-se não toxico como o Ti cp

Trabalhos como o de Mareci (2009) comparaou a resistência à corrosão da liga Ti-Ta com as ligas Ti-6Al-7Nb, que tem sido utilizada para substituir a liga Ti-6Al-4V e apresenta melhor resistecia à corrosão. As ligas foram analisadas em solução que simulava a saliva, simulando as diferenetes condições que a boca pode proporcionar. A ligas de tantalio apresenteara uma camada de Ta_2O_5 , que resultou em uma melhor ou igual rsistencia à corrosão.

Zhou (2004) trabalhou analisando a influencia do tratamento térmico de envelhecimento na liga Ti-Ta, com teores de 30 e 50 % em massa de tântalo. O envelhecimento da liga resultou em decomposição de fases metaestáveis α'' e a fase ω .

A formação da fase metaestável α'' nas ligas Ti-Ta com conteúdos de tântalo variando de 30 a 50% durante a realização de tratamentos termicos de envelhecimento foi avaliada por Zhou *et al.* (2004). Para a liga Ti-30Ta o tratamento de envelhecimento a 723 K para 259,2 ks não produziu mudança nas fases e para teperaturas superiores a 773 K a fase α é foramda, e as fases $\alpha+\beta$ foram formadas para temperaturas superiores a 823 K. O menor valor do módulo de

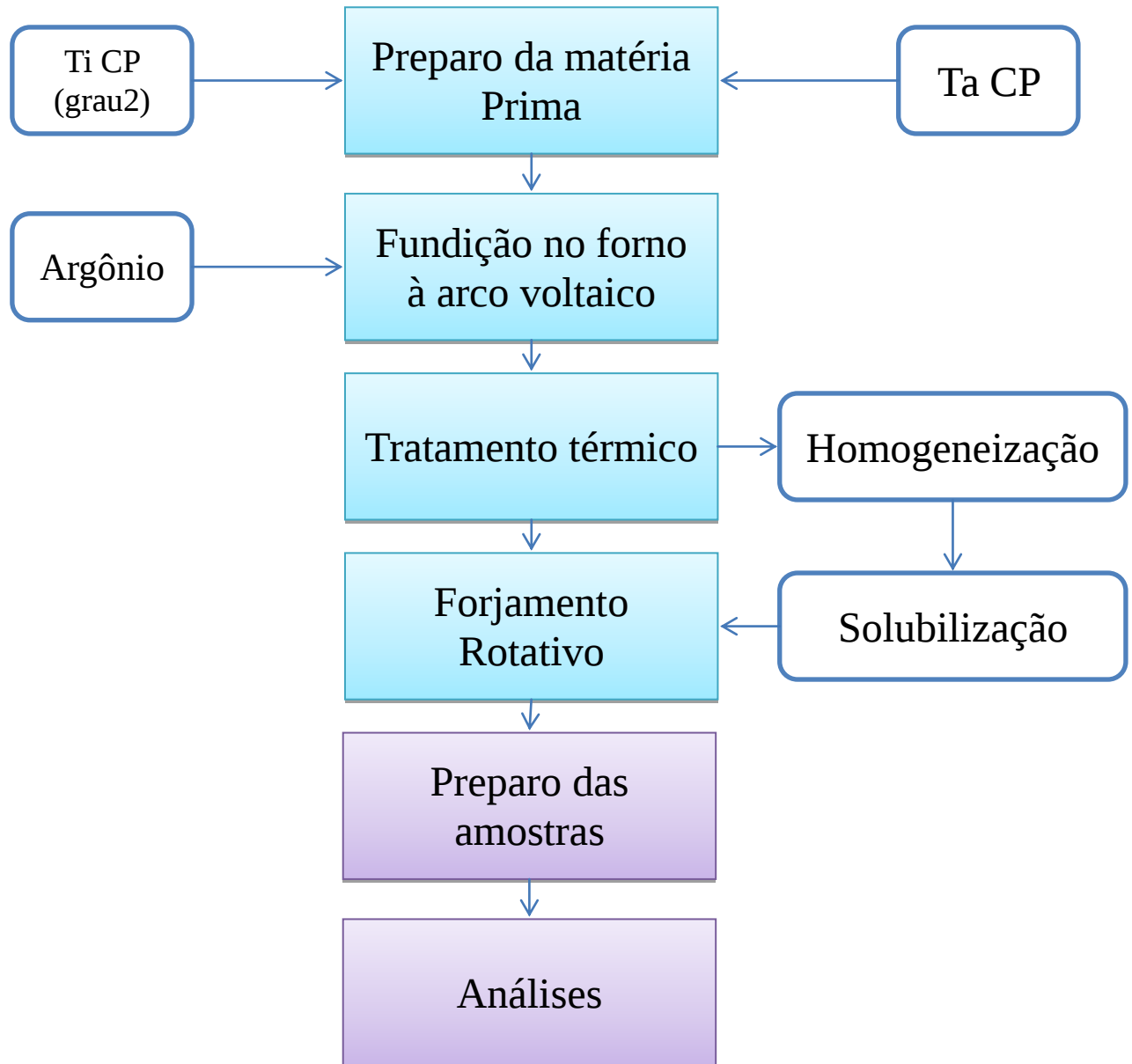
elasticidade foi encontrado para a liga Ti-30Ta o que segundo os autores a tornam uma liga ideal para aplicações biomédicas.

Dessa forma, a partir do exposto, o estudo das propriedades da liga Ti-30Ta para aplicações biomédicas se torna um objeto de pesquisa que deve ser avaliado. A meta principal dessa pesquisa foi caracterizar as propriedades de volume da liga Ti30Ta de tal forma que fosse possível a sua utilização como biomaterial a partir da modificação de propriedades de superfície.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Na Figura 9 é possível observar o fluxograma empregado para o desenvolvimento dessa pesquisa.

Figura 9 Fluxograma da metodologia empregada nesse estudo.



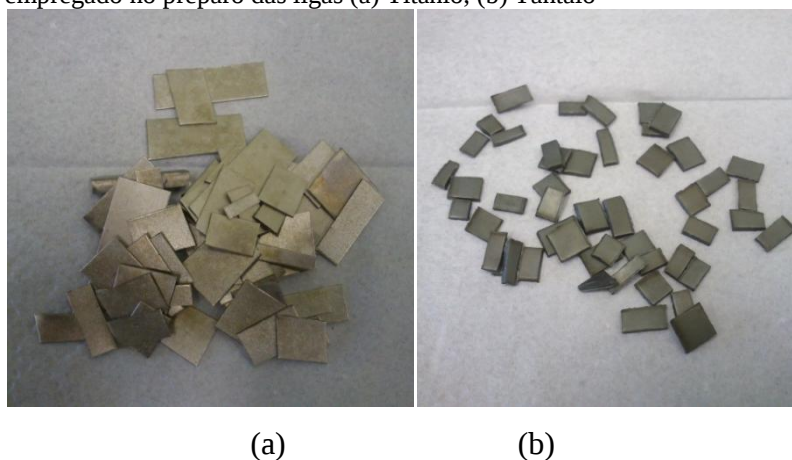
Fonte: Autor

3.1 OBTENÇÃO DA LIGA

A liga Ti-30Ta foi obtida a partir dos metais comercialmente puros, titânio comercialmente puro (grau 2, comprado da SandInox) (Figura 10 (a)). e tântalo comercialmente puro (99.99%, comprado da Müller Metais) (Figura 10 (b)).

Antes da pesagem, as chapas metálicas foram cortadas em pequenos pedaços e limpas por meio de decapagem química, utilizando uma solução, composta por HCl e HNO₃ (na proporção de 1:3).

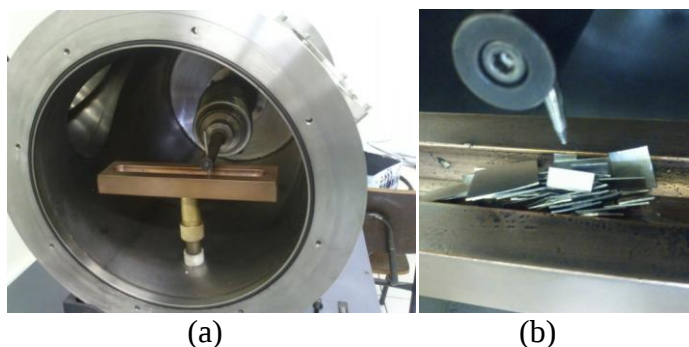
Figura 10 Material empregado no preparo das ligas (a) Titânio, (b) Tântalo



Fonte: Autor

A liga foi fundida em um forno a arco voltaico (Figura 11(a)), os metais foram colocados sobre o cadinho, de cobre refrigerado à água (Figura 11 (b)), seguindo a ordem de densidade, o metal com maior densidade (Ta=16,65 g/cm³), sobre o que tiver menor densidade (Ti =4,5 g/cm³). A câmara foi fechada e se iniciou o processo de purga, que consiste na remoção dos gases utilizando uma bomba de vácuo seguido da injeção de gás inerte (argônio), repetindo o processo por pelo menos cinco vezes, garantindo que nenhum outro elemento do ar fique presente na câmara.

Figura 11 Forno a arco voltaico, (a) detalhe do cadinho de cobre refrigerado (b) metais depositados sobre o cadinho.



Fonte: Autor

A fusão do metal ocorreu pela passagem de elétrons na forma de um arco voltaico, gerada pela diferença de potencial entre o eletrodo de tungstênio e o cadinho de cobre, refrigerado a água. Com o arco voltaico aberto, foi realizado um movimento de vai e vem sobre os pedaços de metal, de forma a fundi-los em um único corpo, homogêneo, para isso, a amostra foi fundida varias vezes e virada algumas fezes de forma a garantir que todo o material fosse fundido.

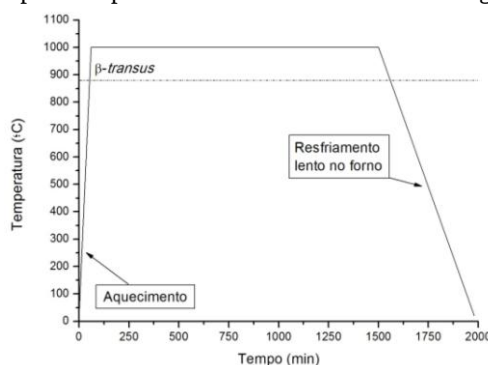
Os lingotes foram retirados do forno, pesados em uma balança analítica para garantir que não houve variação na massa e, portanto, mantendo a proporção da liga. Então o lingote foi submetido a um tratamento térmico de homogeneização em forno tubular. Para isso, o lingote foi colocado em um cadinho de alumina dentro de um tubo de quartzo do forno tubular (Figura 12), iniciada o processo de purga para limpar a atmosfera dentro do tubo e manter sob vácuo durante o processo. O forno foi aquecido da temperatura ambiente até 1000 °C com uma taxa de aquecimento de 16 °C/min. , mantido nessa temperatura por 1440 minutos (24 horas), com resfriamento lento dos lingotes dentro do forno, seguindo diagrama de tratamento térmico (Figura 13).

Figura 12 Forno tubular com atmosfera de Argônio



Fonte: Autor

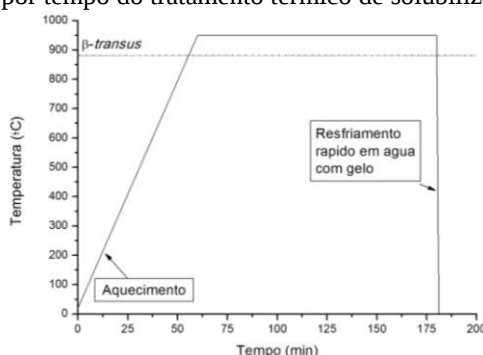
Figura 13 Gráfico da Temperatura por Tempo do tratamento térmico de homogeneização



Fonte: Autor

A fase α apresenta a maior resistência à deformação e para facilitar o próximo processo que é o do forjamento rotativo, a liga foi submetida a um tratamento térmico de solubilização para estabilizar a fase α'' , que apresenta menor resistência a deformação do que a fase α , mas é superior a fase β . Para esse tratamento térmico, a amostra é preparada igualmente ao tratamento térmico de homogeneização, mas é o aquecimento ocorre com uma taxa de 15,5 °C/min até a temperatura de 950 °C e mantido por 120 minutos. Ao fim deste processo, é resfriado rapidamente em água com gelo, seguindo a curva de tratamento presente na Figura 14.

Figura 14 Gráfico de temperatura por tempo do tratamento térmico de solubilização



Fonte: Autor

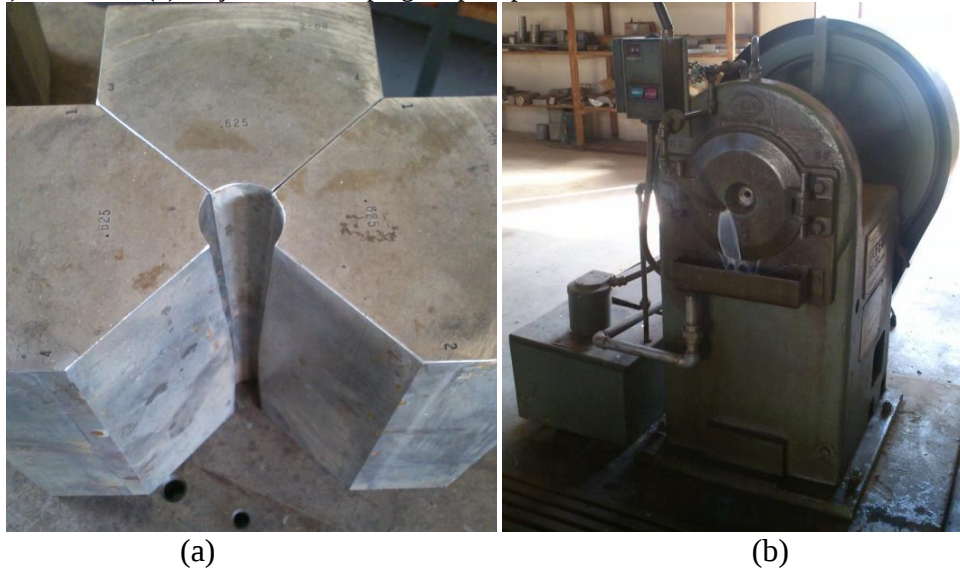
Após a fusão, a amostra tem um formato irregular (Figura 15(a)), sendo necessário forjar o lingote. O forjamento rotativo foi realizado em uma forja rotativa (FENN , DEMAR-USP) (Figura 15 (b)). A amostra é deformada pela aplicação de forças de compressão de forma radial pelos martelos que tem uma variação de diâmetro ao longo do percurso (Figura 16), resultando em um corpo cilíndrico, na forma de barra (Figura 15(b)).

Figura 15 Lingote (A) antes e (B) após o forjamento



Fonte: Autor

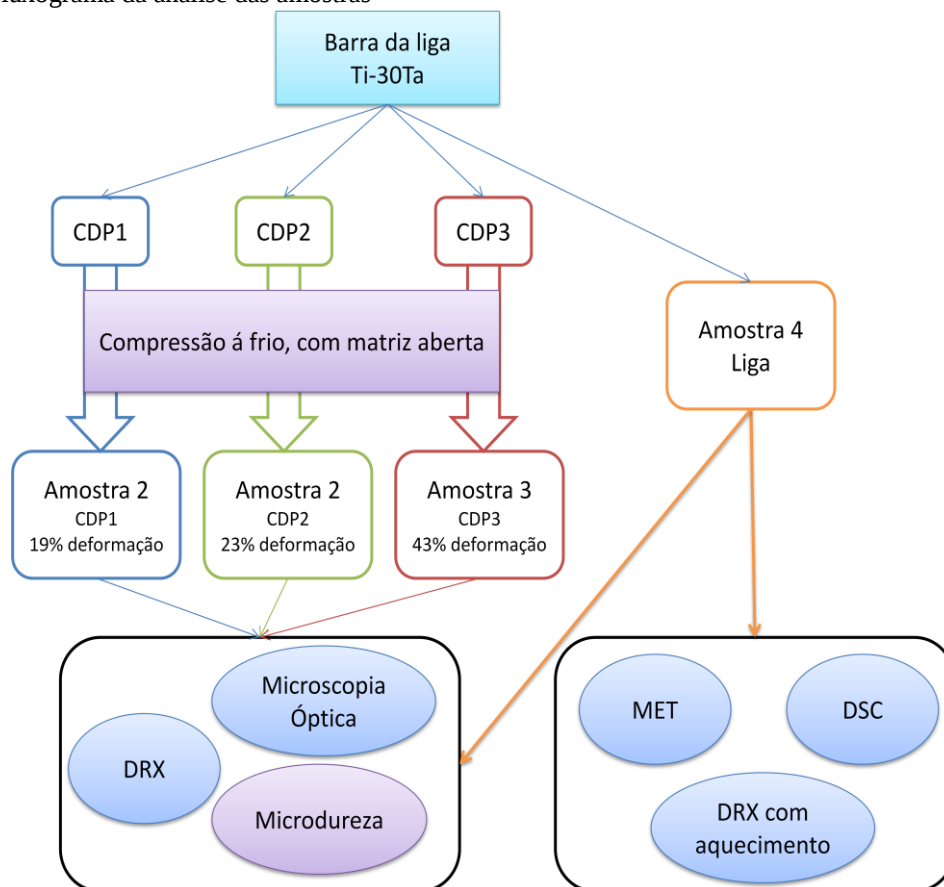
Figura 16 (a) Martelos e (b) Forja rotativa empregada para processamento das amostras



Fonte: Autor

Após obter a liga Ti-30Ta, as análises foram feitas conforme o fluxograma seguinte (Figura 17)

Figura 17 Fluxograma da análise das amostras

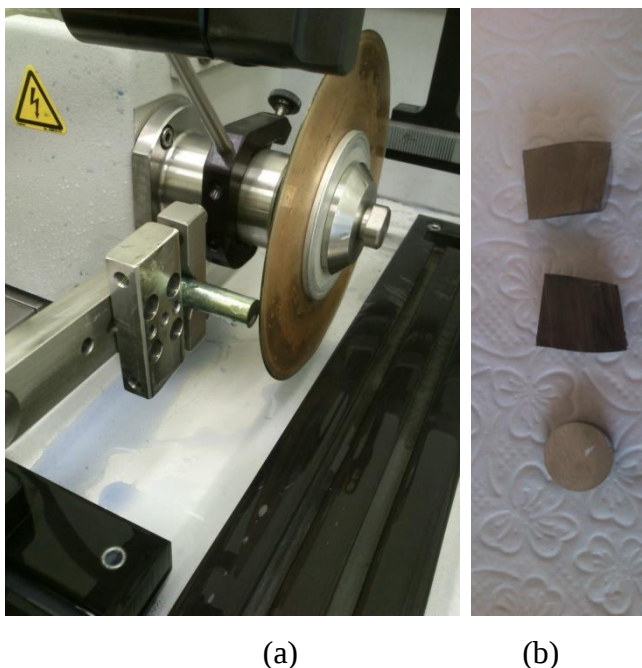


Fonte: Autor

3.2 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

As amostras (1, 2, 3 e 4) foram cortadas na isomet 4000 da Buehler (Figura 18) com um disco diamantado, utilizando rotação do disco de 200 RPM e avanço do disco de 1,2 mm/min., obtendo secção transversal e longitudinal.

Figura 18 (A) Equipamento de corte de precisão Isomet, com amostra para ser seccionada, (B) Amostra seccionada.



Fonte: Autor

Após o corte, cada parte das amostras foi preparada para análise. As diferentes técnicas de análise, necessitam de diferentes tipos de preparação, mas para a maior parte das análises, as amostras passaram pelo embutimento na embutidora da Arotec (figura 19(a)), aonde as amostras foram aquecidas até 140 °C com resina epóxi (baquelite) com pressão entre 100 e 150 Kgf/cm². Após o embutimento, as amostras são lixadas com o auxílio da bancada de lixamento (figura 19(b)), aonde lixas com granulometrias que variam de 100 até a 1500, seguindo os procedimentos de polimentos convencionais. O lixamento é feito com um fluxo de água, utilizado como lubrificante e agente refrigerante. As amostras passam por limpeza em banho em ultrassom por 5 min. Posteriormente, são polidas (figura 19(c)) com sílica coloidal em suspensão. São limpas com água corrente e passam por outro banho em ultrassom. As análises que necessitavam que as amostras fossem atacadas, por segurança, a manipulação dos reagentes e o ataque químico ocorreram dentro da capela (figura 19(d)).

figura 19 Equipamentos utilizados para preparar a amostra para a microscopia óptica. (A) Embutidora de resina a quente, (B) equipamento para lixamento manual, (C) equipamento para polimento, (D) capela



(a)



(b)



(c)



(d)

Fonte: Autor

3.2.1 Microscopia óptica

Após o corte das amostras (1, 2, 3 e 4), as secções transversais e longitudinais foram embutidas em resina fenólica. Após embutidas, foram lixadas utilizando-se lixas d'água com granulometria que variava de 220 até a 1500, usou-se água como fluido refrigerante. A cada troca de lixa, a amostra é rotacionada em 90° e então lixada até as marcas referente a ultima lixa serem sobrepostas.

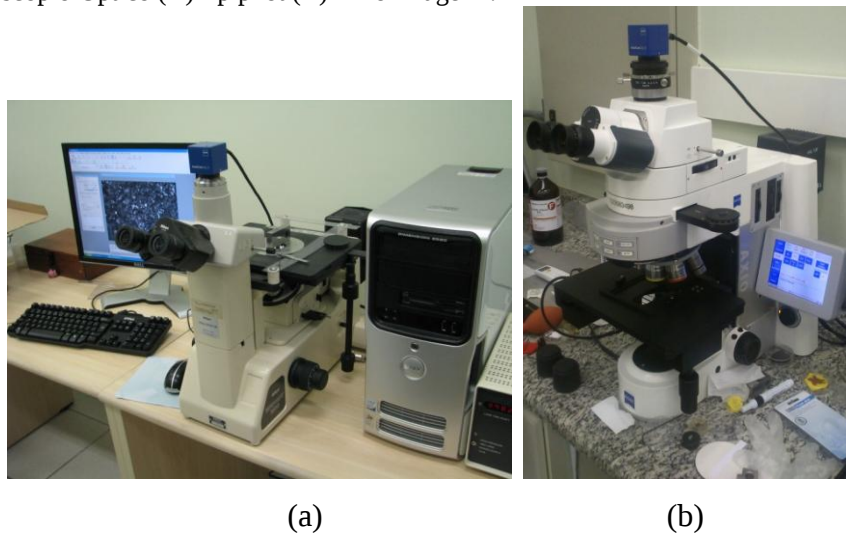
Terminado o lixamento, as amostras foram limpas com banho de água em um equipamento de ultrassom.

Polimento é feito com pano para polimento OP-chen da Struers com sílica coloidal em suspensão 0,5 μm e em parte do polimento adiciona-se um pouco de ácido oxálico 5%.

As amostras foram atacadas com um reagente composto por 5% HF, 10 % HNO_3 , 85% H_2O , formulação retirada do Vandervoort (1984). O ataque foi realizado por imersão durante por um tempo de 15 segundos, lavado em água corrente e seco. Levado ao microscópio de luz refletido Epiphot (Nikon) (Figura 20(a)) e Axio Imager.Z2m (Zeiss) (Figura 20(b)) presente no departamento de materiais e tecnologia da UNESP de Guaratinguetá. A Superfície da

amostra é analisada utiliza-se as técnicas de campo claro e luz polarizada, com ampliações variadas.

Figura 20 Microscópio Óptico (A) Epiphot (B) Axio Imager 2.



Fonte: Autor

3.2.2 Difração de Raios-X

Todas as amostras foram cortadas e lixadas até a lixa com grana 1500. Foram presas a um suporte e posicionadas no equipamento de difração de raios x da PANalytical, modelo Empyrean (Figura 21) presente no departamento de materiais (DEMAR) da USP-Lorena. Para a análise, foram utilizado os seguintes parâmetros de operação: potencia de 40 kV, e corrente de 30 mA, comprimento de onda do $\text{CuK}\alpha$, varredura entre os ângulos 30° e 90° , com velocidade angular de varredura de $0,2^\circ/\text{segundo}$.

Figura 21 Difratorômetro de raios-X



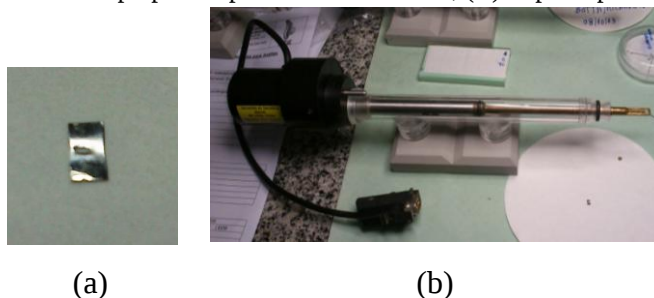
Fonte: Autor

3.2.3 Microscopia eletrônica de transmissão

No presente trabalho, a amostra 4 foi cortada na máquina de corte de precisão e baixa velocidade com disco diamantado da Allied, utilizando velocidade de 150 rpm e baixa carga de corte. Um pequeno disco com espessura de 0,2 mm foi retirada da amostra, ela passou por um processo de afinamento. Para isso foi utilizada a minimet da Buehler para realizar o lixamento por deslizamento circular, sendo utilizados como parâmetro de operação velocidade de 5 rpm, carga de 5 N, com lixas com granulometria 320, 1200, 2000 e polidas com sílica coloidal, a amostra foi trabalhada nos dois lados até que ficasse com espessura próxima de 0,1 mm.

A amostra foi enviada para o Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) na Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) para que terminasse de ser afinada com utilização do Ion Bean, um tipo de plasma, utilizado para retirar camadas finas do material até que a amostra fosse furada em um determinado ponto e então foi cortada no tamanho e forma (Figura 22 (a)) que coubessem no suporte (Figura 22(b)) e fossem analisadas no Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET) da FEI, modelo Tecnai (Figura 23).

Figura 22 (A) Amostras de Ti-30Ta preparada para análise no MET, (B) Suporte para amostra utilizado no MET.



Fonte: Autor

Figura 23 TECnai, equipamento de microscopia eletrônica de transmissão



Fonte: Autor

3.2.4 DSC

A análise por DSC (Figura 24) foi realizada no Departamento de Engenharia de Materiais, Faculdade de Engenharia Mecânica, Unicamp. Um pequeno pedaço foi retirado da amostra 4 para análise. Este pedaço foi colocado em um cadinho de platina, que fora colocados no equipamento juntamente com um com outro cadinho contendo a referência (vazio). Em seguida, eles foram fechados em um forno tubular, sendo realizada a purga similar ao forno de fusão. Em seguida, foi feito o aquecimento ($2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$), com fluxo de gás argônio. As amostras foram aquecidas até a temperatura de $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ e o resfriamento registrado até $100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Durante o aquecimento foi registrada a diferença de potencial elétrico, medida por termopares inseridos nos cadinhos, e que corresponde à diferença de temperatura entre a amostra avaliada e a referência

Figura 24 Equipamento de calorimetria diferencial de varredura



Fonte: Autor

3.2.5 Difração de raios-X com aquecimento

Foram realizados dois tipos de análise por difração de raios-X: ambiente (em todas as amostras) e a quente (somente na amostra 4), esta foi realizada em um difratômetro marca Panalytical, modelo X'Pert Pro (Figura 25), operado a 40 kV e 30 mA, usando radiação $\text{CuK}\alpha$, no Departamento de Engenharia de Materiais, FEM- UNICAMP. Para a análise em temperatura ambiente foram utilizadas as mesmas amostras da análise microestrutural. Para a difração com temperatura a amostra foi afinada para que ficasse com a espessura de 1 mm submetida a tempera e então lixada (220, 320, 400, 600, 1200, 1500). Um termopar foi fixada

na borda da amostra a qual foi então posicionada sobre um filamento de tungstênio e aquecida a uma taxa de 2 °C/mim por análise, sendo então realizada a varredura em diferentes ângulos

Figura 25 (A) Equipamento de difração de raios-X. (B) emissor e receptor dos raios-X



(a)

(b)

Fonte: Autor

3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS

3.3.1 Microdureza

A microdureza foi medida através de um equipamento da Shimadzu (HVM 2T) (Figura 26), com penetrador de diamante piramidal de base quadrada com ângulos 136° entre planos, foram realizadas medidas em cada amostra, para cada medida, e foram utilizados os seguintes parâmetros: carga de 50g, e tempo de 15 segundos.

Figura 26 Microdurometro



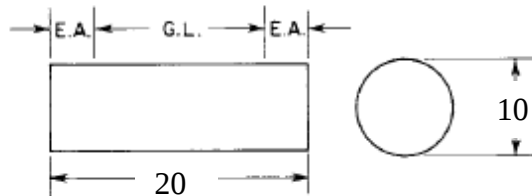
Fonte: Autor

3.3.2 Ensaio de compressão

A norma da ASTM E9-09 foi utilizada para definir as dimensões do corpo de prova (CDP) (figura 27) para o ensaio de compressão, em função das dimensões do material obtido após a fusão e do forjamento. Os Corpos de prova 1, 2 e 3 (figura 28) foram usinados em um

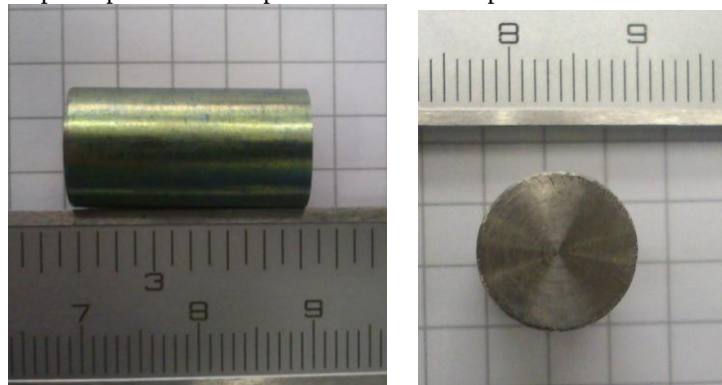
torno mecânico e utilizados para avaliar a forjabilidade da liga, com o ensaio de compressão foi realizado matriz aberta para simular o processo de forjamento da prótese.

figura 27 Modelo Do Corpo de Prova para o ensaio de compressão.



Fonte: ASTM E9-09

figura 28 Imagens do corpo de prova usinado para o ensaio de compressão



Fonte: Autor

Os corpos de provas usinados foram posicionados no centro da matriz aberta e as matrizes imprimiram uma força de compressão de forma axial, o ensaio foi realizado na equipamento de ensaios mecânicos, presente no departamento de materiais e tecnologia (Figura 29), deformando mecanicamente a frio por compressão. Os Corpos de prova (CDP) foram comprimidas com a velocidade mínima do qual oferecida pelo equipamento com três graus de deformação diferentes (19%, 23% e 43%), analisando como o material se comporta com relação ao grau de deformação imposto cada vez maior até o seu cisalhamento(43%).

Figura 29 Equipamento de ensaios mecânicos



Fonte: Autor

3.3.3 Fotoelasticidade

Outra amostra foi preparada para o ensaio de compressão utilizando o sistema de análise por fotoelasticidade, a amostra foi submetida a um ensaio de compressão em máquina de ensaios universal (AG-X 50kN, Shimadzu , Figura 30), com velocidade de 1mm/min. Simultaneamente foi observada a distribuição das tensões por meio de um polariscópio circular de reflexão (PhotoStress Plus, Vishay) (Figura 31), na configuração de campo escuro. O corpo de prova foi recoberto por uma película de 1 mm de resina fotoelástica (Vishay), a qual foi fixada por meio de adesivo reflexivo (Vishay) ao corpo de prova. Desta forma as deformações causadas na superfície da liga foram transmitidas à resina fotoelástica e os fenômenos óticos permitiram a visualização dos locais de concentração de tensão.

Figura 30 (A) Equipamento de ensaios mecânico Shimadzu, (B) Matriz aberta com corpo de Prova posicionado para o ensaio



Fonte: Autor

Figura 31 Polarioscópio



Fonte: Autor

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

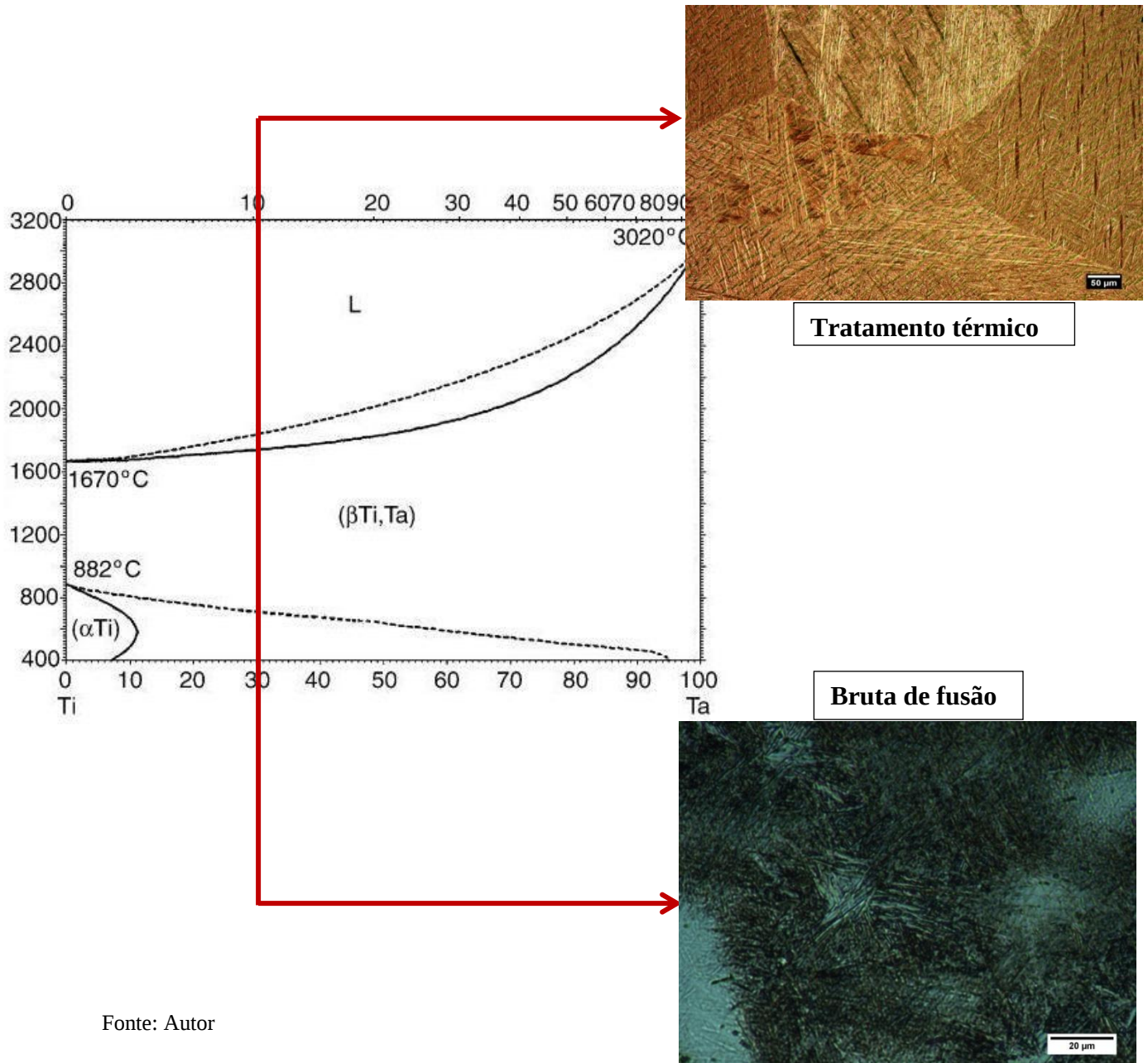
Na Figura 32 é possível observar a variação da microestrutura pelas imagens de microscopia óptica entre a bruta de fusão (abaixo) e a liga tratada termicamente (acima), aonde a parte clara é a fase β e a parte escura é a fase α . (marrom na microscopia do tratamento térmico)

Leyes (2003) e vários outros autores descrevem a temperatura da transformação alotrópica do titânio puro sendo próxima de próximo de 880 °C, mas no caso das ligas de titânio, a β -*transus* decai conforme ao aumento do teor do elemento betagênico (Ta), como podemos verificar no diagrama de fase do sistema binário Ti-Ta (Figura 32).

A análise por difração de raios-X confirmou a presença dessa fase com picos característicos de α'' (Figura 33). Esses resultados também foram verificados nos estudos realizados para o sistema Ti-Ta por Zhou et al (2004). De acordo com esses autores a formação da martensita em ligas Ti-Ta depende tanto do conteúdo de tântalo como da taxa de resfriamento. Quando resfriada rapidamente a partir do campo β a 950 °C por uma hora as ligas Ti-Ta com teores de tântalo de 30 a 50 % exibem estrutura α'' , conforme verificado em nossa pesquisa.

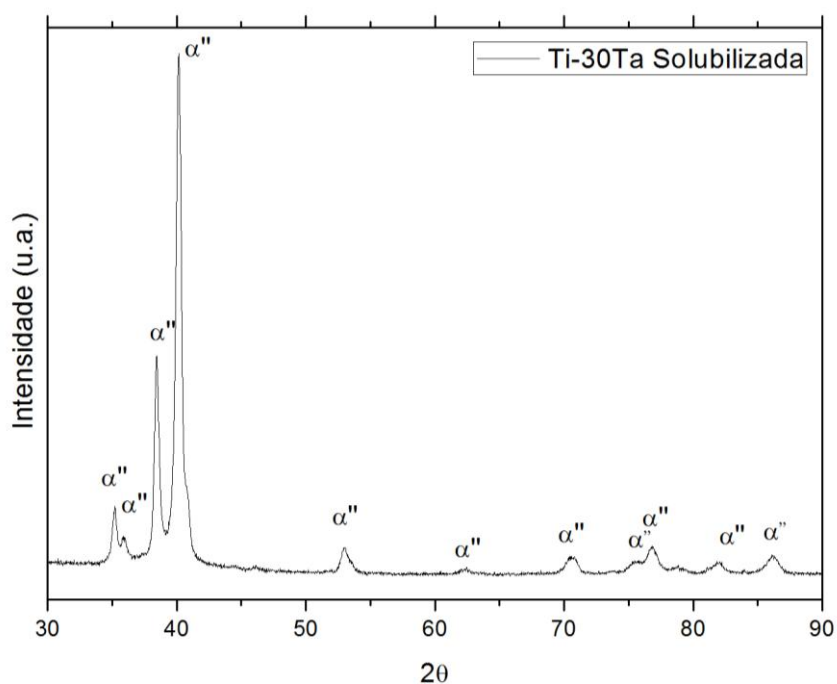
Buscando prever as transformações de fase da liga Ti-30Ta medidas de DSC forma realizadas na liga Ti30Ta temperada. A figura 34Figura 34 mostra a curva obtida para uma taxa de aquecimento constante de 2 °C/min. Os picos exotérmicos e endotérmicos foram adotados para cima e para baixo, respectivamente. Pode-se notar que a curva exhibe uma variação exotérmica, com pico próximo de 650 °C. O pico exotérmico está relacionado com a decomposição de α'' para as fases α e β . Para o titânio cp a fase β é estável entre 800 e 1000 °C o que indica que adição de tântalo levou a uma estabilidade dessa temperatura para patamares inferiores (MANTANI et al., 2004; MANTANI, TAJIMA, 2006).

Figura 32 - Diagrama Ti-Ta com as microestruturas avaliadas para: condição bruta de fusão e após tratamento térmico



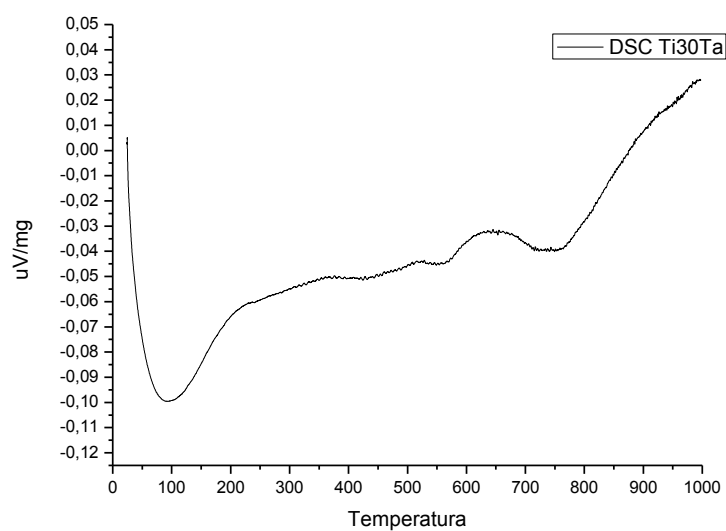
Fonte: Autor

Figura 33 Espectro da amostra após solubilizada



Fonte: Autor

Figura 34 Espectro obtido após análise térmica DSC da amostra temperada

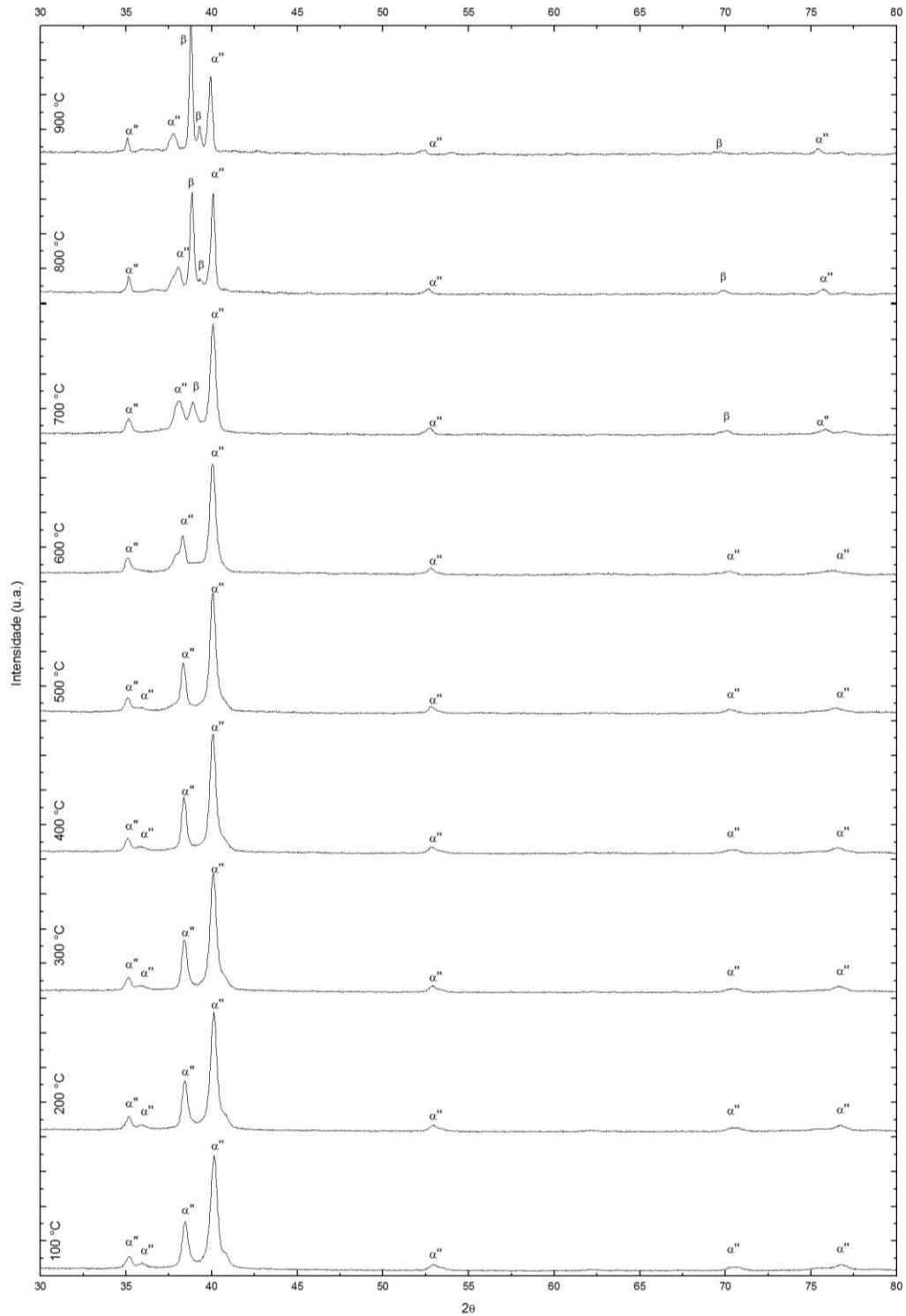


Fonte: Autor

De acordo com Stroud e Kelton (1996) a difração de raios-X em temperaturas elevadas (HTRX) é fundamental para comprovar as análises realizada em DSC. Com os espectros da amostra em alguns estágios do aquecimento (

Figura 35), foram identificadas alterações nas fases presentes acima de 700 °C com o aparecimento de novos picos que foram identificados como sendo da fase β conforme havia sido constatado na análise DSC.

Figura 35 Espectro obtido após análise térmica DSC da amostra temperada

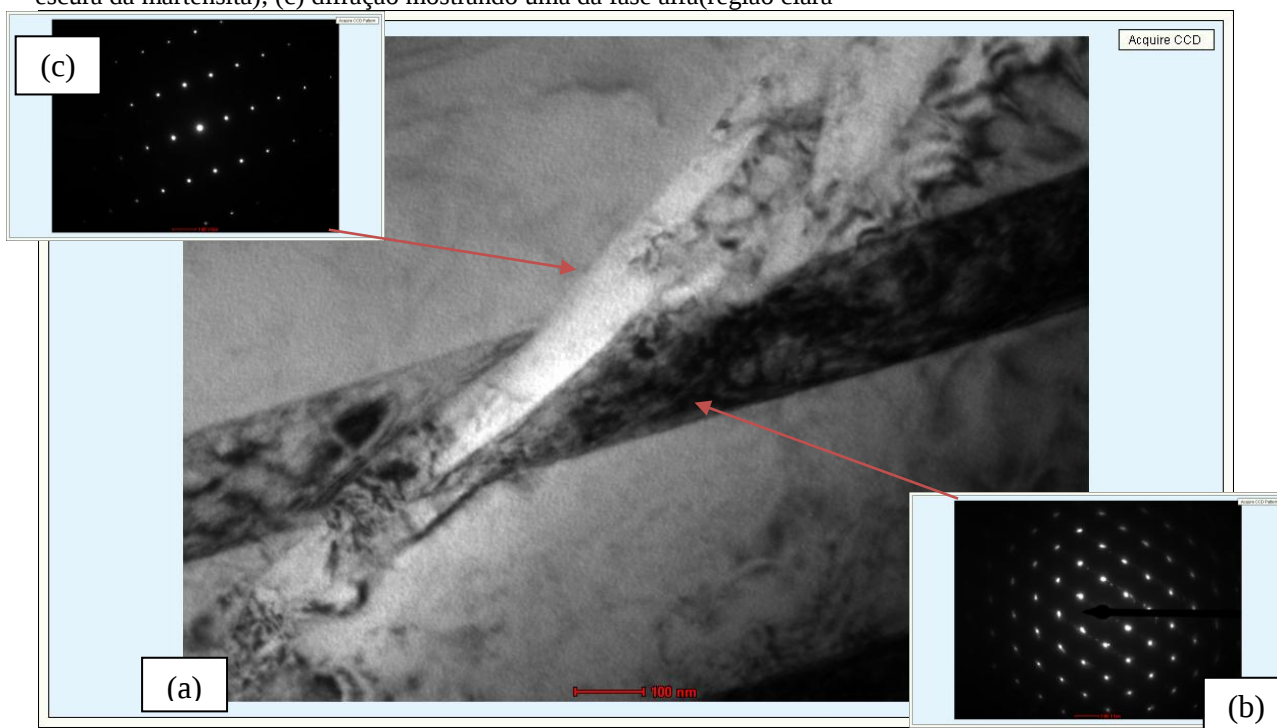


Fonte: Autor

Hickman (1969) descreveu que a fase metaestável ω pode precipitar em ligas que passam por um tratamento de deformação mecânica. Como a presença da fase hexagonal ômega não é registrado nas análises por difração de raios X devido as suas dimensões serem muito reduzidas e a quantidade ser muito reduzida. Uma amostra do lingote após o forjamento rotativo foi preparado para c microscopia eletrônica de transmissão com o intuito de verificar se o forjamento rotativo poderia induzir a precipitação da fase ω .

As imagens da liga obtida pela MET mostraram lamelas de fase α e β , e pela difração de área selecionada (SAD) (Figura 36).

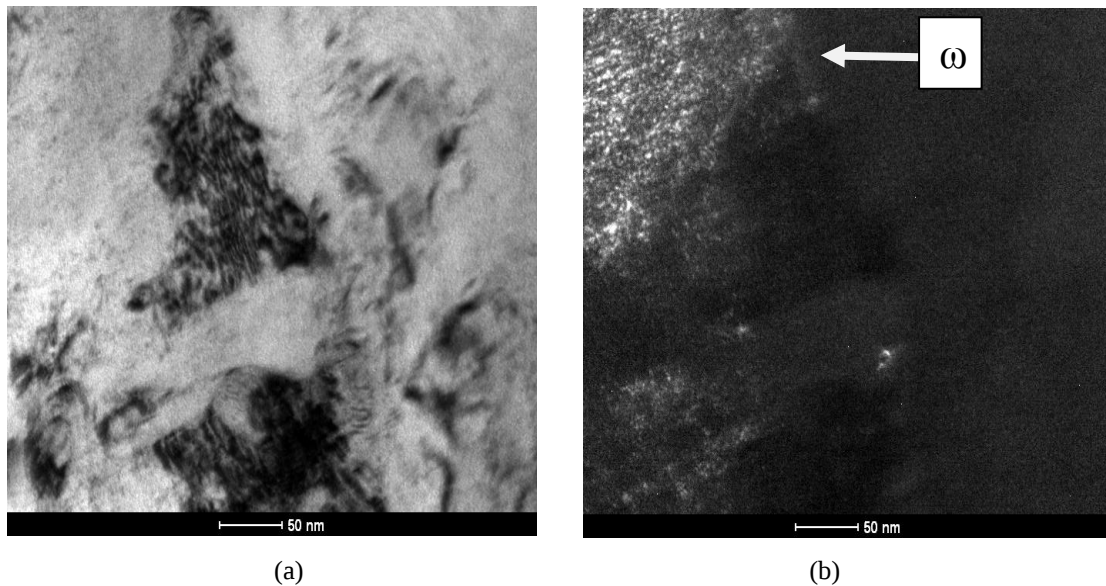
Figura 36 (a) Imagem campo claro da fase martensítica; (b) Difração mostrando estrutura da fase beta (região escura da martensita); (c) difração mostrando uma da fase alfa (região clara)



Fonte: Autor

A presença da fase ω (Figura 37) pode ser explicada pela realização do forjamento rotativo, porém, devido à quantidade encontrada durante a análise, existe a possibilidade de que o processo de preparação da amostra para esta análise tenha induzido a formação da fase ω nesta quantidade. Ficando inconclusiva a presença desta fase e é necessário mais análises para confirmar a presença da fase ω .

Figura 37 (a) Microscopia Eletrônica de Transmissão (Campo Claro) (b) fase Omega

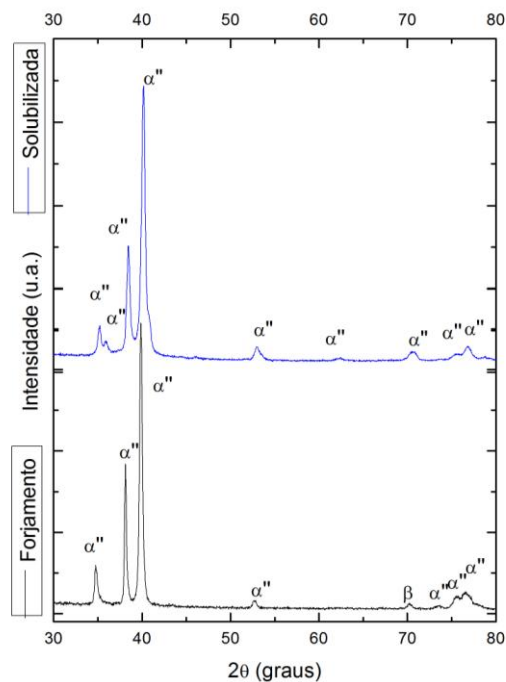


Fonte: Autor

Estudos realizados por Kim et al. (2007) não verificaram a presença da fase ω , no entanto, a divergência verificada se deve a rota de processamento o qual difere do forjamento rotativo.

A conformação da liga, que apresentava predominantemente fase α' , como pode-se ver no espectro de difração de raios X(Figura 38).

Figura 38 Espectros da amostra solubilizada e da forjada

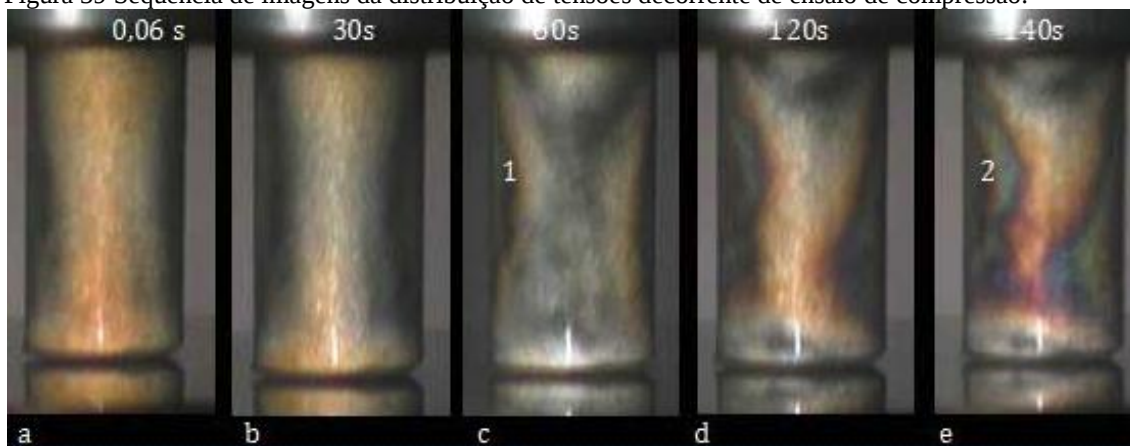


Fonte: Autor

Utilizando a resina fotoelástica mostrou a distribuição das tensões sobre as amostras durante o ensaio de compressão, como podemos observar na sequência de imagens na

Figura 39, registradas de 0 a 140 segundos, permite observar a distribuição de tensões devida às cargas crescentes de compressão, de acordo com os planos de deslizamento principal da liga Ti-30Ta. As ordens de franjas isocromáticas indicam as magnitudes das tensões e os locais onde se concentram. É possível visualizar na figura 40c a formação de 1 ordem de franja (transição vermelho-azul) decorrente do carregamento de 3472,44N. Na figura 40e o carregamento de 50032,13N gerou tensão máxima de 391,86 MPa e resultou em 2 ordens de franjas (transição vermelho-verde) localizadas próximas as bordas laterais do corpo de prova. A elevada resistência do material, comprovada pela necessidade de altas magnitudes de força para gerar as franjas isocromáticas, sugere a viabilidade do emprego da liga na fabricação dos implantes.

Figura 39 Sequência de imagens da distribuição de tensões decorrente de ensaio de compressão.

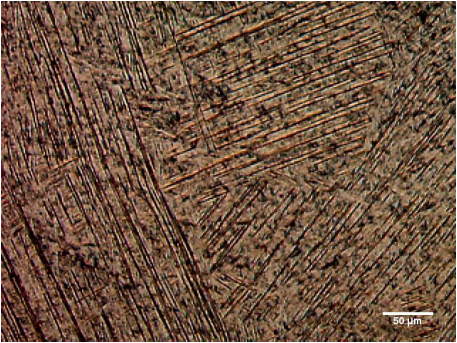
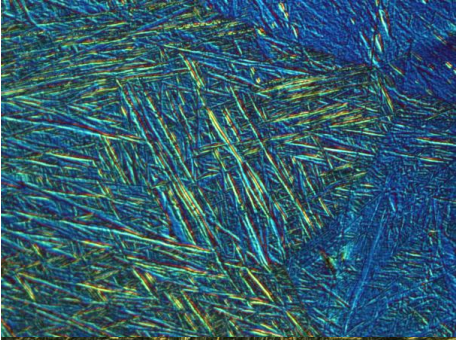
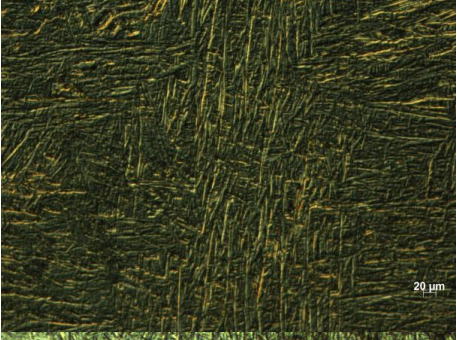
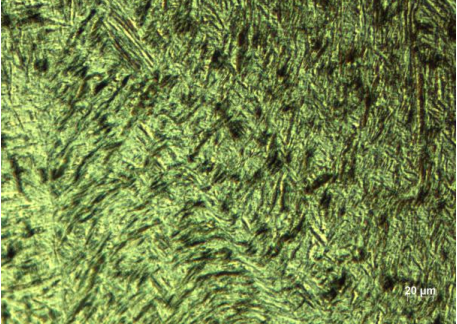


Fonte: Autor

A realização do ensaio de compressão na liga proporcionou alguns resultados bastante interessantes. Conforme pode ser observado, na Figura 40, nas micrografias obtidas houve a manutenção da fase α'' em todas as amostras, antes e após o ensaio de compressão.

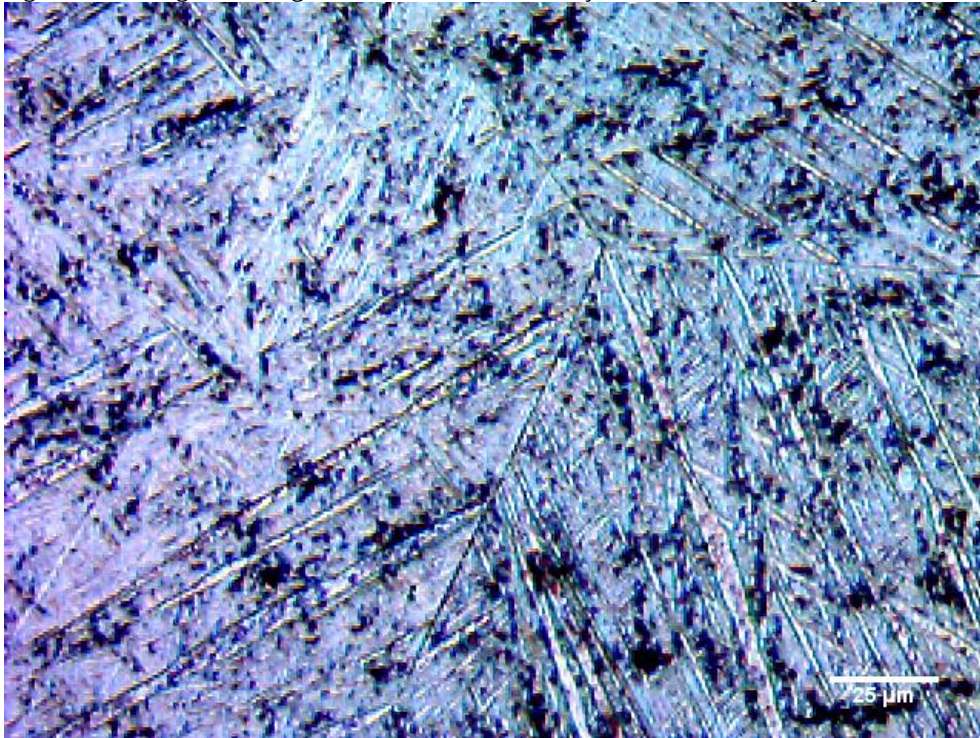
Da Figura 41 até a Figura 44 exibem as micrografias obtidas em maiores detalhes, onde é possível visualizar as linhas de deformação resultantes da deformação (Figura 44). Para a taxa de 44 % o esforço de compressão foi excessivo o que levou ao cisalhamento do cdp, o cisalhamento ocorreu na diagonal da amostra, como foi percebido pelo ensaio de compressão com a resina fotoelástica, que as tensões convergiam para essa diagonal. Esses resultados foram confirmados pelo espectro de difração de raios X (Figura 45).

Figura 40 Micrografias obtidas após a deformação das amostras e valores de microdureza

Amostra	Microestrutura	Valores de microdureza (HV)
	Microscopia óptica	
Sem deformação		250
19%		269,50
22%		286,50
43%		280,50

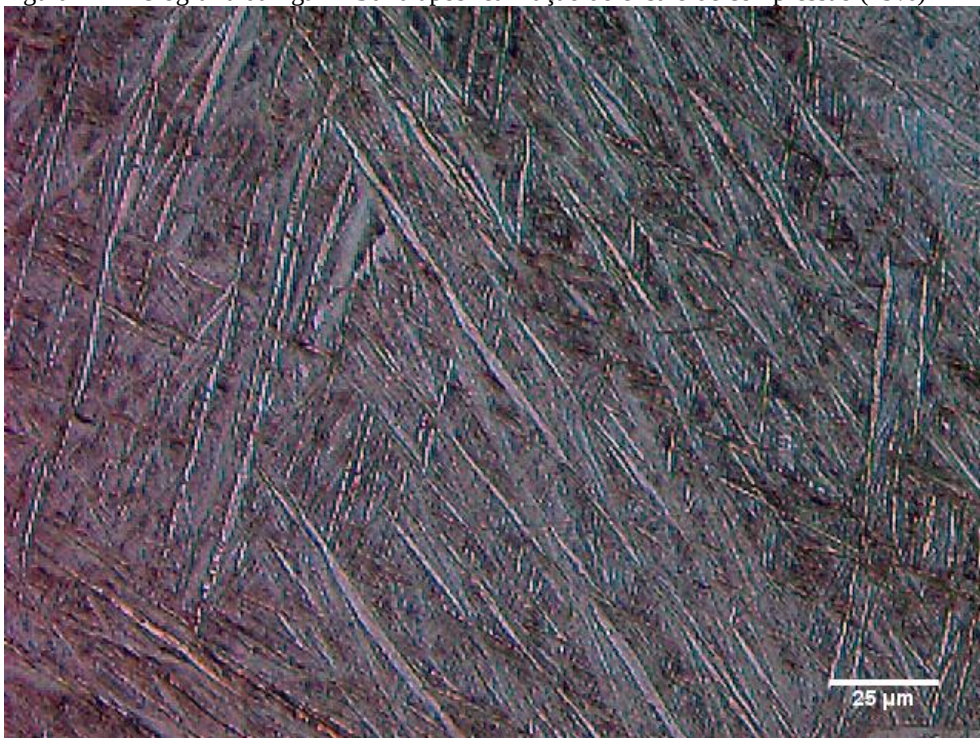
Fonte: Autor

Figura 41 Micrografia da liga Ti-30Ta antes da realização do ensaio de compressão



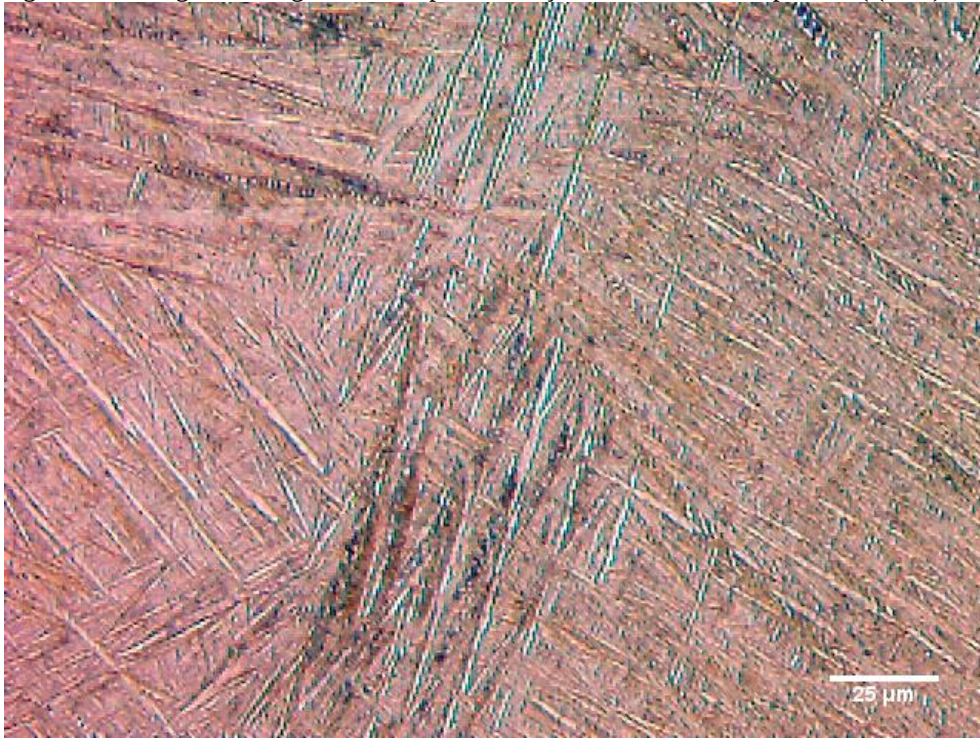
Fonte: Autor

Figura 42 Micrografia da liga Ti-30Ta após realização do ensaio de compressão (19%)



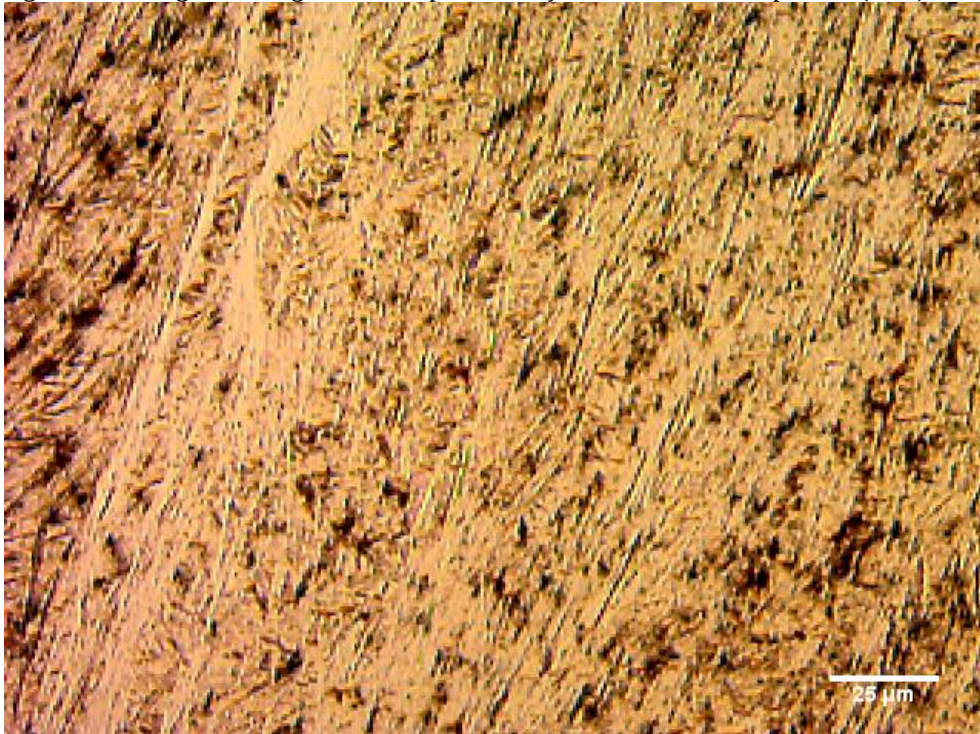
Fonte: Autor

Figura 43 Micrografia da liga Ti-30Ta após realização do ensaio de compressão (22%)



Fonte: Autor

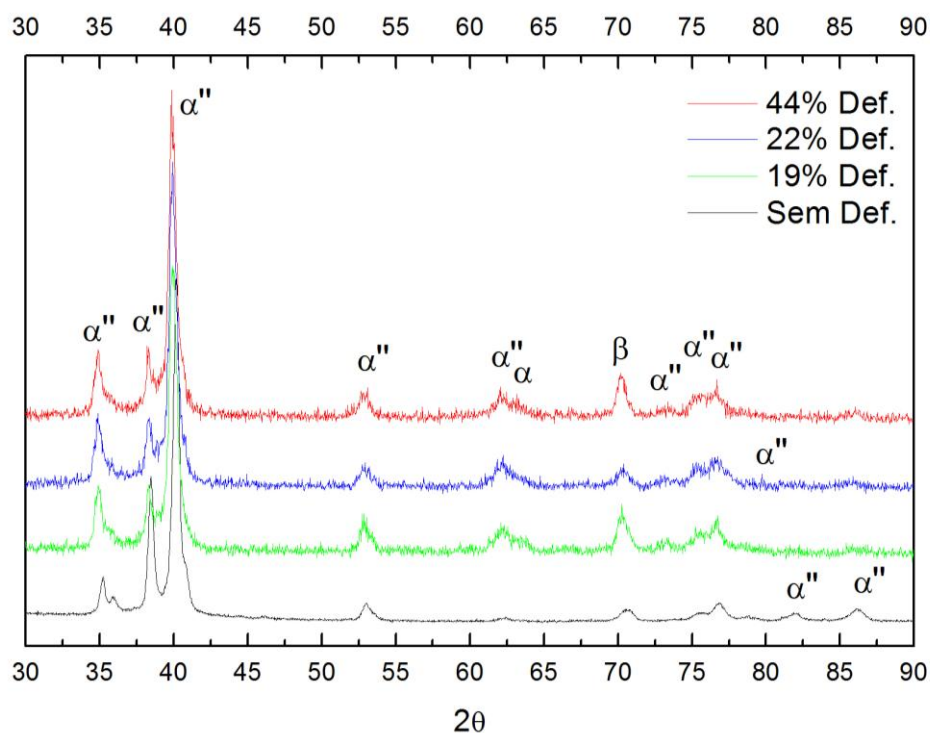
Figura 44 Micrografia da liga Ti-30Ta após realização do ensaio de compressão (43%)



Fonte: Autor

As análises de difração de raios-X confirmaram as análises com a presença da fase α'' e de acordo com a literatura esforços de compressão levam a formação da mesma. A manutenção dessa fase proporcionou elevadas taxas de deformação e possibilitou a deformação a frio. No entanto, se observou uma manutenção nos valores de dureza mesmo com elevadas taxas de deformação o que mais uma vez mostra a viabilidade da liga para trabalho a frio. Segundo Nag et al.(2008 *apud* LOPES, 2010), a fase α'' também pode ser obtida por tratamentos térmicos e mecânicos, como foi feito um tratamento térmico para estabilizar a fase α'' para que oferecesse uma melhor conformação mecânica à frio, a deformação iria resultar na formação de mais fases α'' , como foi percebido pelo espectros gerados pela difração de raios X.

Figura 45 Espectros de difração de raios-X obtidas para as amostras após a deformação



Fonte: Autor

5 CONCLUSÕES

A partir da realização dessa pesquisa foi possível concluir:

- As análises de DSC e raios X em temperatura elevada possibilitaram elucidar a decomposição da fase α'' na amostra solubilizada/temperada e determinar a β -*transus*, que ocorre a uma temperatura próxima de 650 °C e a fase β começa a se formar.
- O forjamento rotativo levou a presença da fase beta mantida após solubilização/têmpera.
- A realização dos ensaios de compressão não alterou as fase presente no material, mantendo a fase α'' , que em outros estudo mostrou ter módulo de elasticidade interessante para aplicações biomédicas.
- A presença da fase α'' mostrou ser possível a deformar mecânica por compressão a frio da amostra até um certo grau, limitando seu tamanho ou exigindo um equipamento mais robusto. A liga se mostrou ideal para fabricação de próteses pequenas.
- A presença da fase ω é de difícil detecção e preparar a amostra para o ensaio que pudesse detectar esta fase mostrou se difícil e pode ter induzido a formação desta fase, sendo necessário novos ensaios para confirmar esta fase.
- Os estudos realizados com a liga Ti30Ta completam a pesquisa iniciada por Zhou e colaboradores (colocar todos os anos) e mostram a viabilidade do emprego da sua utilização.

6 REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

BIELER, T.R.;TREVINO, R.M.;ZENG, L. **Alloys: Titanium**. Estados Unidos Da América, Elsevier, 2005.

BHATTACHARYYA, D.; VISWANATHAN,G.B. FRASER, H.L. - Crystallographic and morphological relationships between β phase and the Widmanstatten and allotriomorphic α phase at special β grain boundaries in an α/β titanium alloy - **Acta Materialia** - 2007

CAPELLATO, P.; SMITH, B. S.; POPAT, K. C. ALVES CLARO, A. P. R. ; Fibroblast functionality on novel Ti-30Ta nanotube array. **Materials Science and Engineering C** (2012)

CAPELLATO, P.; RIEDEL, N. A.; WILLIAMS, J. D.; MACHADO, J. P. B.; POPAT, K. C.;ALVES CLARO, A. P. R. - Surface Modification on Ti-30Ta alloy for Biomedical Application - **Engineering** - 2013.

DIETER G. E. Metalurgia Mecânica 2ª ed.Rio de Janeiro: **Guanabara**, 1981. 653 .

EISENBARTH, E.; VELTEN, D.; MULLER, M.; THULL, R.; BREME, J. Biocompatibility of b-stabilizing elements of titanium alloys. **Biomaterials**. 2004

ESCADA, A. L. A ; MACHADO, J.P.B. ; RODRIGUES JR, D. ALVES CLARO, ; A. P. R. . Surface characterization of Ti 7.5Mo alloy modified by biomimetic method. **Surface & Coatings Technology**, , 2010.

ESCADA, A. L. A. ; MACHADO, J.P.B. ; SCHNEIDER, S. G. ;ALVES REZENDE, M.C.R. ; ALVES CLARO, A. P. R. . Biomimetic calcium phosphate coating on Ti-7.5Mo alloy for dental application. **Journal of Materials Science. Materials in Medicine** - 2011.

FROES, F.H. Encyclopedia of Materials: Science and Technology, **Elsevier Science Ltd.**, 2001

GEETHA, M.; SINGH, A.K.; ASOKAMANI, R.; GOGIA, A.K. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review - **Progress in Materials Science** 54, 2009

GIBBESCH, B., ELSSNER, G., MADER, W., FISCHMEISTER, H.. **Ceramic Engineering and Science Proceedings**- 1989;

HANAWA, T.; Metal ion release from metal implants ; **Materials Science and Engineering C** 24 - 2004

HICKMAN, B. S. - The Formation of Omega Phase in titanium and zirconium alloys: a Review **Journal of Materials science** 4 - 1969

HO, W. F.; JU, C.P.; CHERN LIN, J.H. - Structure and properties of cast binary Ti-Mo alloys - **Biomaterials** - 1999

HSU, H. C.; WU, S.C.; HSU, S. K.; KAO, W.H.; HO, W.F. - Structure and mechanical properties of as-cast Ti-5Nb-based alloy with Mo addition - **Materials Science & Engineering A** - 2013

ICHINOSE, S.; MUNETA, T.; SEKIYA, I.; ITOH, S., AOKI, H.; TAGAMI, M. - The study of metal ion release and cytotoxicity in Co-Cr-Mo and Ti-AlV alloy in total knee prosthesis- scanning electron microscopic observation.- **journal of materials science materials in medicine** - 2003

KATTI, K. S.- Biomaterials in total joint replacement - **Colloids and surfaces B: Biointerfaces** - 2004

KIM, S., JEONG, H W, HYUN, Y T, LEEL, YT, JUNG, C H. Modulus and In Vitro Biocompatibility of Ti-xNb and Ti-xTa Alloys. **Metals and Materials International** - 2007

KURODA, D.; NIINOMI, M.; MORINAGA, M.; KATO, Y.;YASHIRO, T. Design and mechanical properties of new b type titanium alloys for implant materials. **Materials Science and Engineering A243** ,1998

LEAMONTH I.D.; Artificial joints: A biotechnological revolution - **Trauma and Orthopaedics** - 2005

LEYENS , C.; PETERS, M. **Titanium and Titanium Alloys**: Fundamentals and Applications. 1ª ed.Alemanha: Weinheim - 2003

LIM, C. W.; JU, C. P.; LIN, J. H. C. - A comparison of the fatigue behavior of cast Ti-7,5Mo with c.p. titanium, Ti-6Al-4V and Ti-13Nb-13Zr alloys - **Biomaterials** - 2005

LONG, M. ;RACK, H.J. - Titanium alloy in total joint replacement - **A materials science perspective** - 1998

LOPES J. F. S. C. - Avaliação de processos de deformação plástica, recristalização e envelhecimento de ligas Ti-Nb -Dissertação de Mestrado - 2010

LOPES, E.S.N.; CREMASCO, A.; AFONSO, C.R.M.;CARAM, R.- Effects of double aging heat treatment on the microstructure,Vickers hardness and elastic modulus of Ti-Nb alloys - **Materials characterization** - 2011

MANTANI, Y, TAKEMOTO, Y, HIDA, M SAKAKIBARA, A Phase Transformation of Martensite Structure by Aging in Ti-8 mass %Mo Alloy - **Materials Transactions** - 2004

MANTANI Y.TAJIMA.M, Phase transformation of quenched α'' martensite by aging in Ti-Nb Alloys, **Materials Science and Engineering A** - 2006

MARECI, D.; CHELAJU, R.; GORDIN,D.M.; UNGUREANU, G.; GLOREIANT, T. - Comparative corrosion study of Ti-Ta alloy for dental applications - **ActaBiomaterialia** 2009

MATSUMOTO, H.; WARABE, S.; HANADA, S.- α' Martensite Ti-V-Sn alloy with low young's modulus and high strenth - **Materials science and engineering A**- 2007

MATSUNO, H.; YOKOYAMA, A.; WATARI, F.; UO, M.; KAWASAKI, T. - Biocompatibility and osteogenesis of reafactory metal implnats, titanium, hafnium, niobium, tantalum and rhenium - **Biomaterials** - 2001

MIYAZAKI, T.; KIM, H.M.; KOKUBO, T.; OHTSUKI, C.; KATO, H.; NAKAMURA, T.- Mechanism of bonelide apatite formation on bioactive tantalum metal in a simulated body fluid - **Biomaterials** - 2002

NASAB, M. B; HASSAN M.R.; SAHARI, B.B.. Metallic Biomaterials of knee and hip - a review , **Trends biomater** Artif. Organs -2010.

NIINOMI, M. Mechanical properties of biomedical titanium alloys. **Materials Science and Engineering A243** ,1998

NIINOMI, M; NAKAI, M. - Titanium-Based biomaterials for preventing stress shielding between implant devices and bone - **International journal of biomaterials** 2011

NORRT, R.V. - Review titanium: the implant material of today - **journal of materials science** - 1987

PRIGENT H., MUSSI, P. P, CATHELINEAU, G., MALLET, M.B. Evaluation of the biocompatibility of titanium-tantalum alloy versus titanium. **Journal of biomedical materials research**, 1997

PRABHA A. J.; RAJU, S.;JEYAGANESH, B. ; RAI, A. K.; BEHERA, M.; VIJAYALAKSHMI, M.; PANEERSELVAM, G.;JOHNSON, I. - Thermodynamics of α'' - β phase transformation and heat capacity measurements in Ti-15at%Nb alloy - **Physica B** - 2011

RHO, J. Y.; SPREARING, L. K.; ZIOUPOS, P. - Mechanical properties and the hierarchical structure of bone - **Medical engineering and physics** - 1998

SIMIONI, S. -Manual da qualidade de implantes em artroplastia de quadril - **Ed Champagnat** - 2012

SOUZA, K. A.; ROBIN, A. - Preparation and characterization of Ti-Ta alloys for application in corrosive media - **Materials letters** 2003

STROUD, R.M.; KELTON, K.F.; - High temperature x-ray and calorimetric studies of phase transformations in quasicrystalline Ti–Zr–Ni alloys - **Materials research** -1996

SUKEDAI, E.; YOSHIMITSU, D.; MATSUMOTO, H.; HAMAMOTO, H.; KIRITANI, M.- β to ω phase transformation due to aging in a Ti–Mo alloy deformed in impact compression - **Materials Science and Engineering A** 2003

TANG, B.; CUI, Y.W.; CHANG, H.; KOU, H.; LI, J.; ZHOU, L.- A phase-field approach to athermal $\beta \rightarrow \omega$ transformation - **Computational Materials Science** - 2012

VANDERVOORT G.F. Metallography: Principles and Practice, McGraw-Hill Book Co, New York - 1984

WANG, L.; LU, W.; QIN, J.; ZHANG, F.; ZHANG, D. - Microstructure and mechanical properties of cold-rolled TiNbTaZr biomedical β titanium alloy - **Materials Science and Engineering A** - 2008

ZHOU, Y. L.; NIINOMI, M.; AKAHORI, T.;- Decomposition of martensite α'' during aging treatments and resulting mechanical properties of Ti–Ta alloys - **Materials Science and Engineering A** - 2004

ZHOU, Y. L.; NIINOMI, M.; AKAHORI, T.;- Effects of Ta content on Young's modulus and tensile properties of binary Ti-Ta alloys for biomedical applications **Materials Science and Engineering A** - 2004

ZHOU, Y. L.; NIINOMI, M.; AKAHORI, T.; FUKUI, H.; TODA, H. Corrosion resistance and biocompatibility of Ti-Ta alloys for biomedical applications. **Materials Science and Engineering A** - 2005

ZHOU, Y. L.; NIINOMI, M.; AKAHORI, T.- Changes in mechanical properties of Ti alloys in relation to alloying additions of Ta and Hf - **Materials Science and Engineering A** - 2008

ZHOU, Y. L.; NIINOMI, M.;- Microstructures and mechanical properties of Ti-50 mass% Ta alloy for biomedical applications **Alloys and Compounds** - 2008

ZHOU, Y. L.; NIINOMI, M.;- Ti-25Ta alloy with the best mechanical compatibility in Ti-Ta alloys for biomedical applications - **Materials Science and Engineering C** - 2009

ZHU, Y.; WANG, X.;WANG,L.;FU,Y.; QIN,J.; LU,W.;ZHANG,D. - Influence of forging deformation and heat treatment on microstructure of Ti-xNb-3Zr-2Ta alloys - **Materials Science and Engineering C** - 2012