

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Fernanda de Freitas Quadros

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE PROCESSAMENTOS TERMOMECÂNICOS E
DO NIÓBIO NA ESTRUTURA, MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES
MECÂNICAS SELECIONADAS DE NOVAS LIGAS DO SISTEMA Ti-25Ta-Nb
VISANDO APLICAÇÕES BIOMÉDICAS**

Bauru (SP)

2022

Fernanda de Freitas Quadros

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE PROCESSAMENTOS TERMOMECÂNICOS E
DO NIÓBIO NA ESTRUTURA, MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES
MECÂNICAS SELECIONADAS DE NOVAS LIGAS DO SISTEMA Ti-25Ta-Nb
VISANDO APLICAÇÕES BIOMÉDICAS**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual Paulista – Curso de Mestrado, como um dos requisitos à obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais, Área de Concentração Biomateriais, sob orientação do Prof. Dr. Carlos Roberto Grandini.

Bauru (SP)

2022

Quadros, Fernanda de Freitas.

Estudo da influência de processamentos termomecânicos e do nióbio na estrutura, microestrutura e propriedades mecânicas selecionadas de novas ligas do sistema Ti-25Ta-Nb visando aplicações biomédicas/ Fernanda de Freitas Quadros, 2022

80 f. : il. CDROM

Orientador: Carlos Roberto Grandini

Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2021

1.Biomateriais. 2. Ligas de titânio. 3. Nióbio. 4.Módulo de elasticidade I. Universidade Estadual Paulista.Faculdade de Ciências. II. Título.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Bauru



ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE FERNANDA DE FREITAS QUADROS, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 09 dias do mês de março do ano de 2022, às 09:00 horas, por meio de Videoconferência, realizou-se a defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de FERNANDA DE FREITAS QUADROS, intitulada **Estudo da influência de processamentos termomecânicos e do nióbio na estrutura, microestrutura e propriedades mecânicas de novas ligas do sistema Ti-25Ta-Nb visando aplicações biomédicas.**

A Comissão Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Prof. Dr. CARLOS ROBERTO GRANDINI (Orientador(a) - Participação Virtual) do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências UNESP Bauru, Prof. Dr. GELSON BISCAIA DE SOUZA (Participação Virtual) do(a) Departamento de Física / UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA, Prof. Dr. PAULO SERGIO DA SILVA JUNIOR (Participação Virtual) do(a) Departamento de Física / Universidade Federal de São Carlos. Após a exposição pela mestrande e arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato, de forma presencial e/ou virtual, a discente recebeu o conceito final: APROVADO. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelo(a) Presidente(a) da Comissão Examinadora.

Prof. Dr.  CARLOS ROBERTO GRANDINI

AGRADECIMENTOS

Agradeço imensamente a Deus por ter me concedido saúde e diversas experiências e oportunidades ao longo desse processo, sem dúvida, tudo foi aprendido.

Finalizar o mestrado juntamente com outras atividades e em meio a uma pandemia só foi possível devido ao imenso apoio que recebi de pessoas maravilhosas, dentre elas minha família e amigos.

Agradeço principalmente aos meus pais, José Roberto de Quadros e Márcia Ferreira de Freitas Quadros por toda atenção e dedicação ao longo desses anos. À minha irmã Lívia e família por todo apoio e amizade. Ao meu namorado Gustavo que muitas vezes me ajudou a recuperar a tranquilidade para prosseguir, e que sempre me incentiva a concretizar meus sonhos. À eles todo meu carinho e amor.

Ao meu orientador Carlos Roberto Grandini e ao Pedro Kuroda por todos os conselhos e ensinamentos. Sou extremamente grata por todo conhecimento compartilhado que me impulsiona diariamente à carreira científica.

Aos colegas de laboratório, pelos diversos momentos de aprendizado e de descontração.

Ao técnico Willians Govedise por todo suporte e excelente trabalho que desempenha.

Aos professores e funcionários do POSMAT por toda atenção.

À CAPES e à FAPESP pelos financiamentos concedidos.

QUADROS, F.F. **Estudo da influência de processamentos termomecânicos e do nióbio na estrutura, microestrutura e propriedades mecânicas selecionadas de novas ligas do sistema Ti-25Ta-Nb visando aplicações biomédicas.** 2022. 80 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) UNESP, Bauru, 2022.

RESUMO

No Brasil há um crescimento constante na demanda de próteses ortopédicas, decorrente do aumento da expectativa de vida. A liga mais utilizada atualmente como biomaterial é a Ti-6Al-4V (114 GPa), porém, estudos indicam que o alumínio e o vanádio podem causar reações adversas ao organismo. Outro problema a ser ressaltado é a diferença do módulo de elasticidade que é 2 a 4 vezes maior que o osso (35 GPa), ocasionando a reabsorção óssea. Logo, a necessidade de se desenvolver novas ligas de Ti que sejam inofensivas ao organismo, e que melhorem a qualidade de vida dos pacientes se torna eminente. O presente trabalho tem como objetivo desenvolver novas ligas de Ti com a presença de elementos β -estabilizadores como tântalo e nióbio, o sistema Ti-25Ta-xNb ($x=10,20,30,40\%$ em peso) foi analisado a partir da influência de tratamentos termomecânicos, como de homogeneização e solubilização, realizados respectivamente após o processo de fusão, e após o processamento de laminação. Em paralelo, será verificada a influência do nióbio como elemento substitucional. Para estudar diferentes fatores das ligas, foram realizadas caracterizações química, estrutural, microestrutural e mecânica, além da biocompatibilidade do sistema desenvolvido. A caracterização química indicou que ligas apresentam boa homogeneidade e estequiometria adequada. Os difratogramas de raios X e as micrografias eletrônicas de varredura e ópticas apresentam resultados que corroboram entre si e indicam a presença das fases martensíticas α' , α'' e fase β nas ligas com Ti-25Ta-10Nb e Ti-25Ta-20Nb. As ligas Ti-25Ta-30Nb e Ti-25Ta-40Nb apresentam exclusivamente picos característicos e grãos equiaxiais da fase β , com isso estas ligas consideradas β apresentam menores valores de dureza em comparação às demais ligas do sistema. Todas as composições desenvolvidas neste trabalho são atóxicas ao organismo e apresentam baixo módulo de elasticidade quando comparadas ao Ti-cp e a liga Ti-6Al-4V. A liga Ti-25Ta-20Nb na condição solubilizada a liga que apresenta menor valor de módulo de elasticidade (66 GPa). Ao fim pode-se considerar que o sistema Ti-25Ta-xNb apresenta resultados promissores e pode ser utilizado para fins biomédicos.

Palavras-chave: Biomateriais, ligas de titânio, nióbio, módulo de elasticidade.

QUADROS, F.F. **Study of the influence of thermomechanical and niobium processing on the structure, microstructure, and selected mechanical properties of new alloys in the Ti-25Ta-Nb system for biomedical applications.** 2022. 80 f. Dissertation (Master in Materials Science and Technology) UNESP, Bauru, 2022.

ABSTRACT

In Brazil, there is a constant growth in the demand for orthopedic prostheses due to life expectancy. The alloy most used today as a biomaterial is Ti-6Al-4V (114 GPa); however, studies indicate that aluminum and vanadium can cause adverse reactions to the body. Another problem to be highlighted is the difference in the modulus of elasticity around 2 to 4 times greater than that of bone (35 GPa), which causes bone resorption. Therefore, the need to develop new Ti alloys that are harmless to the organism and improve patients' quality of life becomes imminent. Thus, the present work aims to create new Ti alloys with the presence of β -stabilizing elements such as tantalum and niobium, the Ti-25Ta-xNb system (x=10,20,30,40% by weight) was analyzed at from the influence of thermomechanical treatments, such as homogenization and solubilization, carried out respectively after the melting process, and after the lamination process. Together, the influence of niobium as a substitutional element will be verified. In order to study different factors of the alloys, chemical, structural, microstructural, and mechanical characterizations were carried out, in addition to the biocompatibility of the developed system. The chemical characterization indicated that alloys present good homogeneity and adequate stoichiometry. X-ray diffractograms and scanning electron and optical micrographs present results that corroborate each other and indicate the presence of martensitic α' , α'' and β phases in alloys with Ti-25Ta-10Nb and Ti-25Ta-20Nb. The Ti-25Ta-30Nb and Ti-25Ta-40Nb alloys have exclusively characteristic peaks and equiaxed grains of the β phase, so these alloys considered β have lower hardness values than the other alloys in the system. All the compositions developed in this work are non-toxic to the organism and have a low modulus of elasticity when compared to Ti-cp and Ti-6Al-4V alloy. The solubilized alloy Ti-25Ta-20Nb has the lowest modulus (66 GPa). In the end, it can be considered that the Ti-25Ta-xNb system presents promising results and can be used for biomedical purposes.

Keywords: Biomaterials, titanium alloys, niobium, modulus of elasticity.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	13
2.	FUNDAMENTOS TEÓRICOS	17
2.1	LIGAS DE TITÂNIO	17
2.2	SISTEMAS Ti-Ta, Ti-Nb, Ti-Ta-Nb	20
2.3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
2.4	PREVISÕES TEÓRICAS DA LIGA	24
3.	OBJETIVO	27
4.	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	28
4.1	MATERIAIS PRECURSORES	28
4.2	FUSÃO A ARCO VOLTAICO	29
4.3	PROCESSAMENTOS TERMOMECÂNICOS	30
4.3.1	TRATAMENTO TÉRMICO DE HOMOGENEIZAÇÃO	30
4.3.2	LAMINAÇÃO A QUENTE	32
4.3.3	TRATAMENTO TÉRMICO DE SOLUBILIZAÇÃO	33
4.4	DIAGRAMA DE PROCESSAMENTO	34
4.5	DENSIDADE	35
4.6	EDS E MAPEAMENTO QUÍMICO	36
4.7	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	36
4.8	MICROSCOPIA ÓPTICA	40
4.9	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	41
4.10	MICRODUREZA VICKERS	42
4.11	MÓDULO DE ELASTICIDADE	43
4.12	BIOCOMPATIBILIDADE	45

5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	47
5.1	CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA	47
5.1.1	EDS	47
5.1.2	MAPEAMENTO QUÍMICO	48
5.1.3	MEDIDAS DE DENSIDADE	49
5.2	EFEITO DOS TRATAMENTOS TERMOMECÂNICOS	50
5.3	EFEITO DO NIÓBIO COMO ELEMENTO SUBSTITUCIONAL	60
6.	CONCLUSÕES	67
7.	REFERÊNCIAS	68
8.	ANEXOS	74

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Mapeamento de possibilidades de implantes em seres humanos.....	14
Figura 2 - Estruturas cristalinas do titânio.....	18
Figura 3 - Diagrama de fases das ligas de titânio.....	19
Figura 4 - Efeito dos elementos estabilizadores em ligas de titânio.....	19
Figura 5 - Diagrama de fases dos sistemas Ti-Ta e Ti-Nb.....	21
Figura 6 - Diagrama Bo-Md	25
Figura 7 - Forno à arco voltaico	29
Figura 8 - Fotografia das ligas do sistema Ti-25Ta-xNb.....	30
Figura 9 - Sistema de tratamento térmico.....	31
Figura 10 - Parâmetros adotados no tratamento térmico de homogeneização.....	31
Figura 11 - Laminadora FENN.....	32
Figura 12 - Diagrama do sistema de tratamento térmico	33
Figura 13 - Equipamento utilizado para tratamento térmico de solubilização.....	34
Figura 14 - Fluxograma dos procedimentos realizados para cada condição.....	34
Figura 15 - Difração de raios-X nos planos cristalinos.....	37
Figura 16 - Esquematização do difratômetro de raios X.....	38
Figura 17 - Equipamento de Raios X.....	39
Figura 18 - Exemplo de amostra embutida em molde de baquelite.....	40
Figura 19 - Microscópio óptico Olympus.....	41
Figura 20 - Microscópio eletrônico de varredura	42
Figura 21 - Microdurômetro com ponteira Vickers.....	43
Figura 22 - Amostra posicionada no porta amostras do equipamento, b) sistema para medição do módulo de elasticidade, c) software Sonelastic.....	43
Figura 23 - Etapas da medida de módulo de elasticidade.....	44
Figura 24 - Análise química semi qualitativa por EDS.....	47
Figura 25 - Mapeamento químico das ligas do sistema Ti-25Ta-xNb.....	48
Figura 26 - Densidade teórica e experimental das ligas desenvolvidas neste trabalho.....	49
Figura 27 - Difratogramas de Raios X das ligas do sistema Ti-25T-xNb.....	51
Figura 28 - Análise quantitativa de fase das condições do sistema Ti-25Ta-xNb.....	52
Figura 29 - Micrografias ópticas e eletrônicas da liga Ti-25Ta-10Nb.....	54
Figura 30 - Micrografias ópticas e eletrônicas da liga Ti-25Ta-20Nb.....	55
Figura 31 - Micrografias ópticas e eletrônicas da liga Ti-25Ta-30Nb.....	56
Figura 32 - Micrografias ópticas e eletrônicas da liga Ti-25Ta-40Nb.....	57
Figura 33 - Valores de dureza do sistema Ti-25Ta-xNb para as quatro condições estudadas.....	59

Figura 34 - Valores de módulo de elasticidade do sistema Ti-25Ta-xNb nas condições laminada e solubilizada.....	60
Figura 35 - Difrátogramas de raios X das ligas na condição solubilizada.....	61
Figura 36 - Análise quantitativa de fase do sistema Ti-25Ta-xNb na condição solubilizada.....	62
Figura 37 - Micrografias ópticas e eletrônicas do sistema Ti-25Ta-xNb na condição solubilizada.....	63
Figura 38 - Análise das porcentagens de fase em relação à microdureza e ao módulo de elasticidade do sistema Ti-25Ta-xNb na condição solubilizada.....	65
Figura 39 - Teste de citotoxicidade do sistema Ti-25Ta xNb.....	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Propriedades Físico-Química do Titânio.....	17
Tabela 2 -	Propriedades Físico-Químicas do Tântalo e Nióbio.....	21
Tabela 3 -	Dados publicados dos sistemas Ti-Ta, Ti-Nb e Ti-Ta-Nb.....	22
Tabela 4 -	Valores Bo e Md para os elementos de liga titânio, tântalo e nióbio	24
Tabela 5 -	Média dos parâmetros Bo-Md.....	25
Tabela 6 -	Descrição dos elementos utilizados na fusão.....	28
Tabela 7 -	Análise química semiquantitativa por EDS.....	48

1. INTRODUÇÃO

Ao analisar as estatísticas de mortalidade publicadas pelo IBGE anualmente, nota-se que no Brasil há um aumento da expectativa de vida. Em 2019 a população total brasileira atingiu a média de 76,6 anos, um aumento de 3 meses da faixa etária observada em 2018 e 31,1 anos do valor estimado em 1940. Este crescimento é ocasionado pelo desenvolvimento da tecnologia que proporciona melhorias em áreas relacionadas a farmacologia, medicina e questões de saúde pública (IBGE 2019).

Derivado ao aumento da longevidade doenças como osteoporose, osteoartrite e fraturas tornaram-se mais recorrentes devido ao processo natural de diminuição da densidade mineral óssea (KURTIS et al., 2017). Logo, se faz necessário que novos materiais utilizados na medicina como as próteses ortopédicas, sejam desenvolvidas a fim de auxiliarem a área biomédica, proporcionando melhor qualidade de vida a este grupo.

A utilização de materiais no corpo humano é datada em 4.000 anos a.C., porém, relatos históricos indicam que há 32 mil anos as civilizações já consumiam componentes para sutura. Descrições do antigo Egito narram aplicações de placas metálicas em tratamentos cranianos e em função de membros artificiais como olhos, orelhas, dentes e narizes. Contudo, os investimentos nesta área se intensificaram somente no século XX (PARK e BRONZINO, 2003; PATEL, 2012; SINHORETI et al., 2013).

Atualmente o mercado global de biomateriais é bastante expressivo. No setor financeiro, estima-se que sejam gastos US \$ 139 bilhões em 2022, sendo que os materiais metálicos preenchem uma parcela importante dessa receita (MARKETS, 2021).

A conferência “Definições em Biomateriais” sediada na China em 2018, deliberou e definiu biomaterial como: *“Um material projetado para assumir uma forma que pode executar, por meio de interações com sistemas vivos, o curso de qualquer procedimento terapêutico ou diagnóstico”* (WILLIAMS e ZHANG, 2019). É fundamental que o material que venha a ser utilizado como biomaterial, não seja tóxico e apresente boa capacidade de resposta quando aplicado a um paciente (PATEL, 2012; ZAVAGLIA, 2014).

Alguns metais apresentam as características necessárias, e somam propriedades físico-químicas adequadas como boa resistência mecânica, boa resistência à corrosão, boa condutividade térmica e elétrica, baixo módulo de elasticidade, e biocompatibilidade comprovada por meio de análises que verificam o caráter não carcinogênico, inflamatório, pirogênico, tóxico ou alergênico desses materiais (PARK e BRONZINO, 2003;

ZAVAGLIA, 2014; NIINOMI, 2012).

A Figura 1 representa possíveis aplicações em que os materiais metálicos podem ser utilizados como biomateriais no corpo humano (PATEL, 2012).

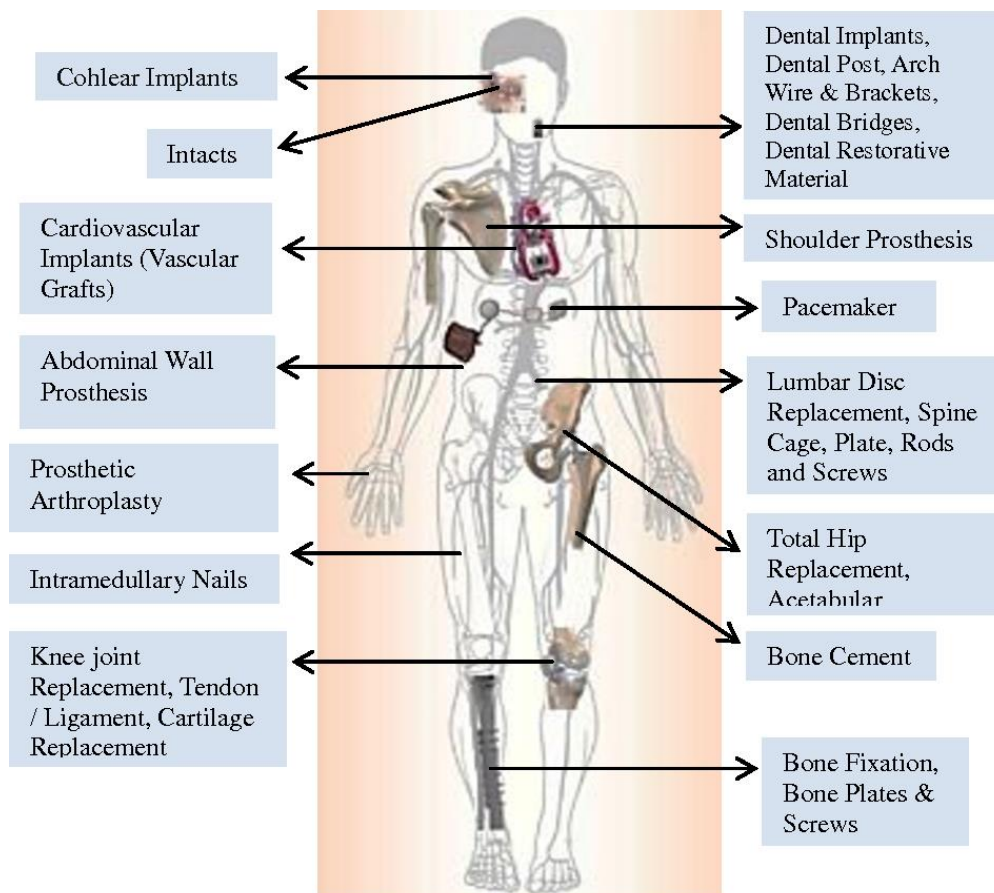


Figura 1 - Mapeamento de possibilidades de implantes em seres humanos (PATEL, 2012).

Fazem parte do grupo de metais que se destacam na área biomédica os elementos titânio, nióbio, tântalo, zircônio, molibdênio, ferro, estanho, cobalto, háfnio, manganês, alumínio, vanádio e cromo. No entanto, estudos indicam que em quantidades excessivas os metais podem causar reações tóxicas ao organismo (WANG, 1996; NIINOMI, 2002; NIINOMI, NAKAI e HIEDA, 2012; KAUR e SINGH, 2019; PARK e BRONZINO, 2003; WONG e BRONZINO, 2007).

Atualmente, as ligas mais utilizadas em implantes odontológicos, próteses ortopédicas e aplicações cardiovasculares têm como base metais como aço inoxidável, cobre, cromo, titânio e ligas de titânio (NIINOMI, 2002 LONG e RACK, 1998).

As ligas de aço inoxidável e de Cr-Co são atrativas devido ao baixo custo de

produção, no entanto, apresentam altos valores de módulo de elasticidade (190 GPa; 210 GPa -253 GPa, respectivamente), quando comparadas às ligas de titânio (NINOMI, 2008).

A liga comumente escolhida pelos órgãos de saúde dentre as ligas de titânio para aplicações biomédicas é a Ti-6Al-4V, o que é bastante discutido já que estudos relatam que o vanádio e o alumínio podem ser nocivos ao paciente. O vanádio é associado ao desconforto do paciente, células cancerígenas, efeitos citotóxicos e reações adversas em tecidos vivos. O alumínio pode ocasionar o comprometimento das funções motoras, redução da memória espacial, doença de Alzheimer, doenças renais, fragilização do osso e câncer de mama (SRIVASTAV, 2000; KAUR e SINGH, 2019; STEINEMANN, 1980; LAING et al., 1967; CHAPPARD e BIZOT, 2016; DARBRE, 2005; YASZIMSKI et al., 2004). Outro agravante é que, assim como o titânio comercialmente puro, a liga Ti-6Al-4V também possui módulo de elasticidade relativamente alto (103 GPa e 112 GPa) quando comparado ao osso cortical (17-35 GPa) (KAUR e SINGH, 2019).

O módulo de elasticidade dinâmico de Young é uma propriedade mecânica intrínseca do material e de grande importância, pois, está associado à osseointegração do implante. Quando ocorre uma diferença elevada entre os valores de módulo de elasticidade da prótese a ser implantada e do osso que terá contato com o material, ocasiona-se um desconforto ao paciente, resultando em uma incompatibilidade mecânica. Isto ocorre devido à má distribuição de tensão denominada como “stress shielding”, que faz com que a carga mecânica local seja suportada majoritariamente pelo implante. Consequentemente, haverá perda de densidade mineral óssea e fragilização do osso que passará a receber menor carga, sendo prejudicial para que ocorra uma modelagem adequada, assim como descreve a Lei de Wolff (RATNER et al., 2004).

Os valores de módulo de elasticidade estão diretamente relacionados às estruturas cristalinas e à força de ligação atômica presentes nos materiais. Em ligas à base de titânio, a fase ômega apresenta maior módulo elástico, seguidamente das estruturas hexagonal compacta (HC), hexagonal distorcida, ortorrômbica e cúbica de corpo centrado (CCC) (GEETHA, 2009; RACK, 2006; KURODA, 2019).

O tântalo é um metal de estrutura cristalina cúbica de corpo centrado, que apresenta alto módulo de elasticidade, alta resistência mecânica, dureza elevada e alta temperatura de fusão devido às ligações extremamente fortes. Esses fatores, somados à boa resistência à corrosão e à biocompatibilidade comprovada, fazem com que o tântalo seja amplamente utilizado pela área biomédica (KURODA, 2019).

Zhou e Niinomi (2009) estudaram ligas de Ti-Ta e concluíram que, com 25% em peso de tântalo, se retém a fase α'' quando a amostra é resfriada rapidamente do campo β até a temperatura ambiente. Com a quantidade de celas unitárias da fase α'' sendo superiores às demais fases do titânio, isto resulta num baixo módulo de elasticidade.

O nióbio também apresenta destaque em ligas de titânio para fins biomédicos por ser um elemento que não apresenta toxicidade ou reações alergênicas, sendo considerado um elemento com elevada biocompatibilidade (JOHANSSON e HANSSON, 1990; LEE, 2002). Ao ser utilizado como elemento substitucional em ligas de titânio, o nióbio, que têm estrutura cristalina cúbica de corpo centrado, auxilia no aumento da resistência à corrosão (METIKOS e KWOKAL, 2003).

Levando-se em consideração os resultados publicados por Zhou e Niinomi, foi escolhido como matriz a porcentagem Ti-25Ta para as ligas desenvolvidas neste estudo. No capítulo 2 serão explorados os resultados promissores dos sistemas Ti-Ta, Ti-Nb e Ti-Ta-Nb. Este trabalho tem como caráter inovador o desenvolvimento de novas ligas ternárias do sistema Ti-Ta-Nb, a partir de diferentes análises.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 LIGAS DE TITÂNIO

A utilização do titânio em aplicações biomédicas teve início na década de 1960. A camada de óxido (TiO_2), que se forma espontaneamente na superfície do material ao entrar em contato com a atmosfera, proporciona ao titânio uma proteção eficiente contra meios corrosivos, sendo por este motivo um material com amplo uso em ambientes salinos (CRUZ et al., 2011). A Tabela 1 apresenta algumas propriedades do titânio.

Tabela 1 – Propriedades Físico-Química do Titânio (ASKELAND, 2003).

<i>Elemento</i>	<i>Ti</i>
Número Atômico	22
Massa Atômica	47,90 g/mol
Densidade	$\alpha = 4,51 \text{ g/cm}^3$ ($T \approx 20^\circ\text{C}$) ; $\beta = 4,35$ ($T \approx 885^\circ\text{C}$)
Temperatura de transformação alotrópica	882 °C
Estrutura cristalina	$T < 882^\circ\text{C}$ – HC (α); $T > 882^\circ\text{C}$ – CCC (β)
Parâmetro de rede	α ; $a=0,295$ $c=0,468$ β ; $a=0,332$ a 900°C
Ponto de Fusão	1670 °C
Eletronegatividade	1,6

Como indicado na tabela acima a transformação alotrópica do titânio ocorre em torno de 882°C , isso significa que ele é um metal que apresenta alotropia, assim como representa a Figura 2. Quando abaixo de 882°C o titânio tem estrutura cristalina hexagonal compacta (HC) denominada como fase α , já quando acima de 882°C o titânio se apresenta em forma de estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), denominada como fase β (LIDE, 2005; BOYER, WELSCH e COLLINGS, 1994).

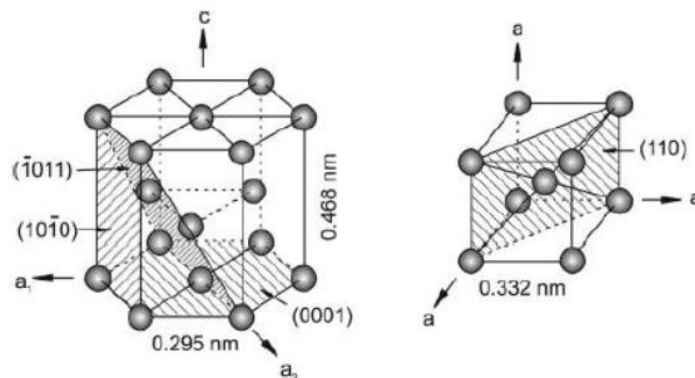


Figura 2 – Estruturas cristalinas do titânio (Adaptado de LEYENS e PETERS, 2003).

Com o intuito de melhorar as propriedades mecânicas do titânio que em casos como implantes ortopédicos não suportariam altos esforços, ligas binárias e ternárias de titânio passaram a ser mais exploradas (YASZIMSKI; et al, 2004).

Ao adicionar elementos às ligas de titânio, a temperatura de transformação alotrópica pode sofrer variações. Os elementos α estabilizadores tendem a aumentar a temperatura de transformação alotrópica, diferentemente do que ocorre com os elementos β -estabilizadores que tendem a diminuir esta temperatura. Os elementos considerados neutros não alteram de maneira significativa a temperatura de transição de fase, contudo formam soluções sólidas, este é o caso do estanho e do zircônio em ligas de titânio (BOYER, WELSCH e COLLINGS, 1994; LEYENS E PETERS, 2003; LÜTJERING e WILLIAMS, 2003; LÜTJERING e WILLIAMS, 2007).

Os elementos β estabilizadores também são divididos entre β -isomorfos e β -eutetóides. Os elementos β -isomorfos como o titânio possuem alta solubilidade, enquanto os elementos β -eutetóides propiciam a formação de fases intermetálicas (BOYER, WELSCH e COLLINGS, 1994; LEYENS E PETERS, 2003; LÜTJERING e WILLIAMS, 2003; LÜTJERING e WILLIAMS, 2007).

A Figura 3 apresenta as alterações que ocorrem na temperatura de transição alotrópica, a partir da adição de elementos estabilizadores em ligas de Ti.

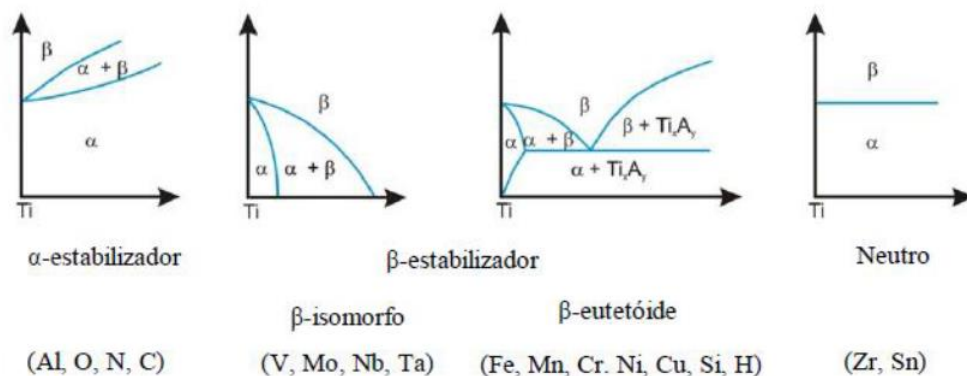


Figura 3 - Diagrama de fases das ligas de titânio (LÜTJERING E WILLIAMS, 2007).

Além da temperatura de transição, a adição de elementos em ligas metálicas também interfere na estrutura e microestrutura. Há cinco categorias em que as ligas metálicas podem ser classificadas: α (estrutura cristalina hexagonal compacta), quase α (quando há predominância da fase alfa), α - β (quando as duas fases coexistem), quase β (quando há predominância da fase beta) ou β (estrutura cristalina cúbica de corpo centrado). A Figura 4 apresenta uma relação entre os elementos e suas respectivas influências na estrutura e microestrutura e propriedades mecânicas (GEETHA et al, 2004).

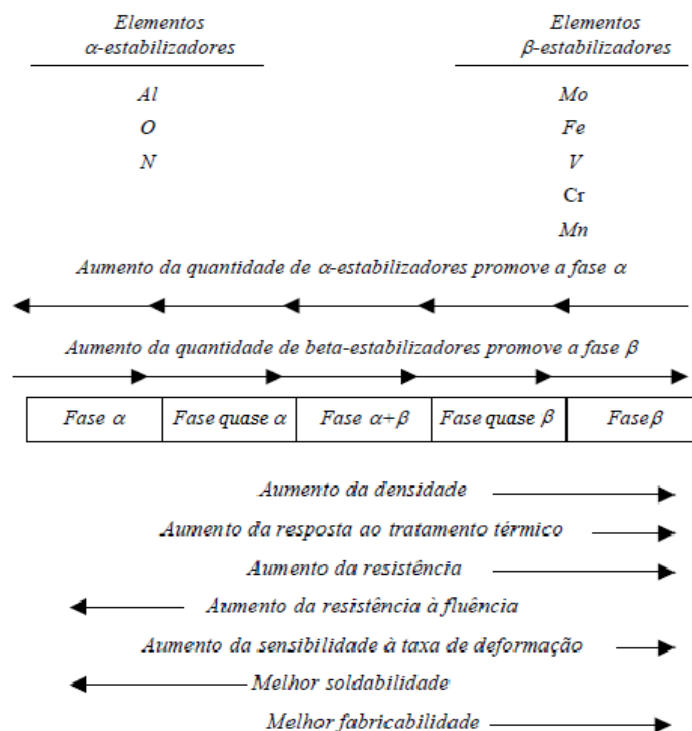


Figura 4 – Efeito dos elementos estabilizadores em ligas de titânio (DONACHIE, 2002).

Além das fases já citadas, também é possível obter as fases martensíticas, ou seja, fases que se formam fora do equilíbrio em decorrência da deformação mecânica ou difusão atômica.

A fase α' (estrutura hexagonal distorcida) apresenta parâmetros de rede distorcidos devido a falha do crescimento difusional da fase β para a fase α , esta estrutura decorre de altas taxas de resfriamento e sua morfologia é representada por estruturas aciculares grosseiras também identificadas como agulhas mais grossas (LONG e RACK, 1998; GEETHA, SINGH et al., 2009; BANERJEE e WILLIAMS, 2013).

A fase α'' (estrutura ortorrômbica) geralmente presente em ligas com grande concentração de β estabilizadores, é decorrente de possíveis tensões mecânicas externas ou elevadas taxas de resfriamento que acontecem durante a transformação da fase α para fase β . A morfologia desta estrutura em micrografias é caracterizada por meio de agulhas mais finas (LONG e RACK, 1998; GEETHA, SINGH et al., 2009; BANERJEE e WILLIAMS, 2013).

A fase ω é uma fase submicroscópica que apresenta estrutura trigonal, é obtida por meio de resfriamentos rápidos, tratamentos térmicos de envelhecimento ou deformações mecânica, e procede da forma metaestável da fase β , ou da transformação da fase α para fase β . A presença desta fase é associada ao aumento do módulo de elasticidade e a fragilização da liga (LONG e RACK, 1998; GEETHA, SINGH et al., 2009; BANERJEE e WILLIAMS, 2013).

2.2 SISTEMAS Ti-Ta, Ti-Nb, Ti-Ta-Nb

O tântalo foi descoberto em 1802 pelo químico Anders Gustaf Ekenberg. Por muito tempo acreditou-se que o tântalo fosse apenas uma substância do nióbio, como se fossem um mesmo elemento. Somente em 1866 o químico Jean Charles Galissard de Marignac comprovou a distinção entre os metais, esta teoria se deu devido às semelhanças entre os elementos tântalo e nióbio (MACCAURO, 2009).

No ano de 1900, o tântalo passou a ser utilizado na ortopedia, odontologia, e neurologia em decorrência de sua excelente biocompatibilidade, alta resistência mecânica, e elevada dureza (MACCAURO, 2009).

Assim como o tântalo, o nióbio também apresenta boa biocompatibilidade, e soma ao promover o aumento da resistência à corrosão (METIKOS e KWOKAL, 2003).

No Brasil, a exploração do nióbio se apresenta de maneira vantajosa, pois, o país

possui a maior reserva mundial do elemento, com jazidas nos estados de Minas Gerais, Amazonas e Goiânia, esta alta oferta pelo metal sugere uma diminuição no custo de produção das ligas que contenham este elemento (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2010).

A Tabela 2 apresenta algumas características dos metais tântalo e nióbio.

Tabela 2 – Propriedades Físico-Químicas do Tântalo e Nióbio (ASKELAND, 2003).

Elemento	Ta	Nb
Número Atômico	73	41
Massa Atômica	47,90 u.m.a	92,90 u.m.a
Densidade	16,6 g/cm ³	8,570 g/cm ³
Estrutura cristalina	CCC (β)	CCC (β)
Parâmetro de rede	a = 0,330 nm	0,147 nm
Ponto de Fusão	3.017 °C	2.477 °C
Eletronegatividade	1,5	1,6

Como já discutido anteriormente, sabe-se que o titânio puro em condições normais de pressão pode sofrer transformação alotrópica à temperatura de 882,5 °C (BOYER e WELSCH, 2003). Conforme pode ser observado nos diagramas de fase da Figura 5, a adição dos elementos tântalo e nióbio possibilitam a diminuição da temperatura β -transus revelando o caráter β -estabilizador desses elementos, que conforme estabilizam a fase β também reduzem os valores de módulo de elasticidade (LEE; CHERN, 2002; SILVA,2014; ALEIXO, 2008; QUADROS,2019).

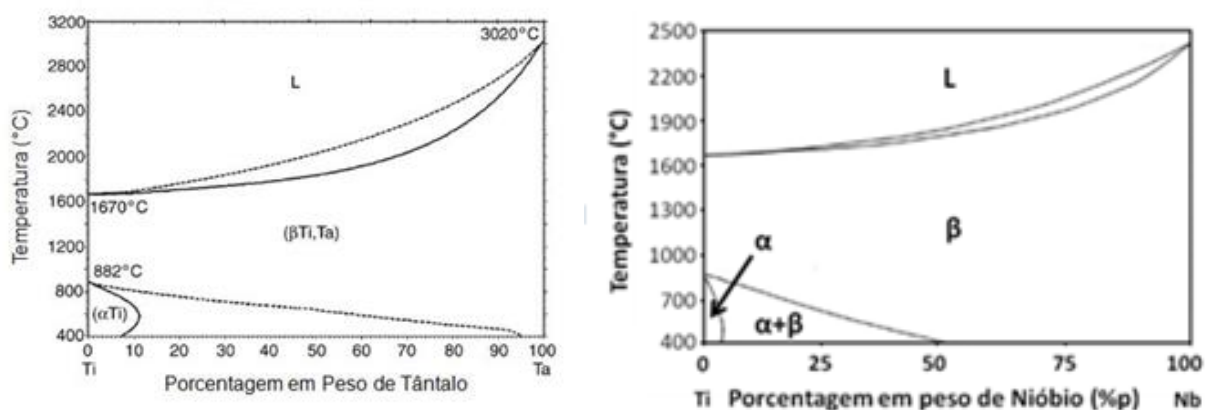


Figura 5- Diagrama de fases dos sistemas Ti-Ta e Ti-Nb (BOYER e WELSCH, 2003)

2.3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A Tabela 3 apresenta um levantamento dos resultados científicos publicados que envolvem os sistemas Ti-Ta, Ti-Nb e Ti-Ta-Nb.

Tabela 3 – Dados publicados dos sistemas Ti-Ta, Ti-Nb e Ti-Ta-Nb.

Liga	Condição	Fase	Módulo	Ref.
Ti-cp	-	α	~100	Geetha, 2009
Ti-10Ta	T.T. (1000°C) – 1h-STQ*	α'	99	Zhou, 2009
Ti-20Ta	T.T. (1000°C) – 1h STQ	α'	82	Zhou, 2009
Ti-25Ta	T.T. (950°C) – 1h STQ	α''	64	Zhou, 2009
Ti-25Ta	T.T. (1000°C) – R.L.	α''	~86	Kuroda,2020
Ti-25Ta	T.T. (1000°C) – 6h- R.L.	α'	~74	Kuroda,2020
Ti-25Ta	T.T. (1000°C) – 6h- R.R.	α''	~74	Kuroda,2020
Ti-30Ta	T.T. (1000°C) – 1h-STQ.	α''	69	Zhou, 2009
Ti-40Ta	T.T. (1000°C) – 1h-STQ.	α''	81	Zhou, 2009
Ti-50Ta	T.T. (1000°C) – 1h-STQ.	α''	88	Zhou, 2009
Ti-50Ta	T.T. (500°C) – 72h STQ.	$\beta + \alpha$	~93	Zhou, 2008
Ti-50Ta	T.T. (600°C) – 72h STQ.	$\beta + \alpha$	~77	Zhou, 2008
Ti-60Ta	T.T. (1000°C) – 1h STQ.	$\beta + \alpha''$	82	Zhou, 2009
Ti-70Ta	T.T. (1000°C) – 1h STQ.	β	67	Zhou, 2009
Ti-80Ta	T.T. (1000°C) – 1h STQ.	β	104	Zhou, 2009
Ti-5Nb	Bruta de Fusão	α'	~87	Lee, 2002
Ti-10Nb	Bruta de Fusão	α'	~77	Lee, 2002
Ti-15Nb	Bruta de Fusão	$\alpha' + \alpha''$	~62	Lee, 2002
Ti-17,5Nb	Bruta de Fusão	α''	~59	Lee, 2002
Ti-20Nb	Bruta de Fusão	α''	~61	Lee, 2002
Ti-22,5Nb	Bruta de Fusão	α''	~66	Lee, 2002
Ti-25Nb	Bruta de Fusão	α''	~77	Lee, 2002
Ti-27,5Nb	Bruta de Fusão	$\alpha'' + \beta$	~81	Lee, 2002
Ti-30Nb	Bruta de Fusão	$\alpha'' + \beta$	~65	Lee, 2002
Ti-35Nb	Bruta de Fusão	β	~58	Lee, 2002
Ti-40Nb	Bruta de Fusão	$\alpha'' + \beta$	~71	Patricio, 2021
Ti-45Nb	Lingote	β	64,3	Bai,2016
Ti-25Ta-25Nb	T.T. (850°C) – 0,5h STQ.	β	55	Bertrand,2010

*STQ = Resfriamento rápido em água gelada; R.R= Resfriamento rápido; R.L.= Resfriamento Lento

Zhou e colaboradores (2004), confirmaram que o sistema Ti-Ta é sensível à adição de tântalo, além de propiciar a melhora da resistência à corrosão. Os resultados publicados indicam que a fase β passa a ser predominante somente com 60% em peso de Ta, e única quando acima desta quantidade. Paralelamente, análises biológicas foram realizadas e comprovaram que as ligas Ti-Ta não são citotóxicas ao organismo.

Em 2009 Zhou e Niinomi deram continuidade ao estudo da liga Ti-25Ta e verificaram que com 25% em peso de tântalo, a fase α'' é retida quando ocorre o resfriamento rápido da região β até temperatura ambiente. A quantidade de celas unitárias da fase α'' são superiores as fases do titânio, e correspondem a um baixo valor de módulo de elasticidade. A partir desses resultados e das características físico-químicas que o tântalo apresenta, foi escolhida a proporção de Ti-25Ta como matriz deste trabalho.

Lee e Lin (2002) concluíram que o sistema Ti-Nb apresenta fase β quando há 27,5% em peso de Nb na liga, acima desta quantidade a fase β passa a ser maioritária, e com 30% em peso de Nb a fase β passa a ser observada juntamente com pequenas quantidades da fase ω .

Bai e coautores (2016) além de comprovarem boas propriedades físico-químicas do sistema Ti-Nb como baixo módulo de elasticidade e elevada resistência a tração, também obtiveram resultados satisfatórios com relação à resposta celular e a correspondência de tecidos ósseos em aplicações in vivo.

Patricio e colaboradores (2021) estudaram a liga Ti-40Nb. Dentre as análises realizadas, o estudo verificou o espectro anelástico da liga. Os resultados obtidos indicam a presença das fases β e α'' , o módulo de elasticidade corresponde a 71 GPa e para temperaturas acima de 580 K foi verificado o caráter anelástico desta composição.

Ligas ternárias como Ti-Ta-Nb, também sugerem respostas interessantes. Bertrand e colaboradores (2010) estudaram o comportamento de amortecimento e o caráter super elástico da liga Ti-25Ta-25Nb. Através dos difratogramas de raios X e das micrografias ópticas, foi possível verificar a microestrutura β da liga, ensaios de tração indicaram que o baixo módulo de elasticidade está associado a um comportamento super elástico da liga (BERTRAND,2010).

2.4 PREVISÕES TEÓRICAS DA LIGA

Levando-se em consideração os resultados favoráveis já publicados dos sistemas Ti-Ta e Ti-Nb para fins biomédicos, a formação de ligas ternárias do sistema Ti-Ta-Nb sugere propriedades mecânicas e eletroquímicas ainda mais promissoras.

A teoria orbital molecular DV- $X\alpha$ possibilita a verificação das fases presentes em ligas de titânio. O fundamento desta teoria é a utilização do potencial $X\alpha$ de Slater, sendo uma aproximação de Hartee-Fock-Slater. (MORINAGA e YUKAWA, 1997; ABDEL-HADY, HINOSHITA e MORINAGA, 2006).

Para a utilização deste método, devem ser conhecidos dois parâmetros eletrônicos, sendo o primeiro correspondente a ordem de ligação (Bo), e o segundo referente ao nível de energia do orbital (Md). O parâmetro de ordem de ligação Bo representa a intensidade da força de ligação entre o titânio e seus elementos de liga. O parâmetro de nível de energia Md se associa à camada d do metal de transição que está sendo ligado, este parâmetro correlaciona a eletronegatividade e o raio metálico do elemento.

Os valores de Bo e Md são apresentados na Tabela 4. (ABDEL-HADY, HINOSHITA e MORINAGA, 2006).

Tabela 4 - Valores Bo e Md para os elementos titânio, tântalo e nióbio.

<i>Elemento</i>	<i>Bo</i>	<i>Md (eV)</i>
Ti	2,790	2,447
Ta	3,063	1,961
Nb	3,086	2,934

Os cálculos de Bo e Md das ligas foram estimados por meio das porcentagens atômicas de cada elemento (ABDEL-HADY, HINOSHITA e MORINAGA, 2006):

$$\overline{Md} = \sum_i x_i Md_i \quad (1)$$

$$\overline{Bo} = \sum_i x_i Bo_i \quad (2)$$

onde: x_i é a fração atômica de cada elemento i ;

Bo_i é o parâmetro de ordem de ligação do elemento i ;

Md_i é o nível de energia do orbital d do elemento i da liga.

Na Tabela 5 encontram-se os valores calculados dos parâmetros médios Bo e Md das ligas desenvolvidas neste projeto.

Tabela 5- Média dos parâmetros Bo - Md .

<i>Ligas</i>	<i>Bo</i>	<i>Md(eV)</i>
Ti-25Ta-10Nb	2,812	2,408
Ti-25Ta-20Nb	2,833	2,438
Ti-25Ta-30Nb	2,885	2,511
Ti-25Ta-40Nb	2,917	2,557

Os resultados obtidos foram inseridos no Diagrama Bo - Md conforme representa a Figura 6. Esta metodologia contribuiu para a escolha e definição das composições químicas das ligas a serem estudadas. A matriz Ti-25Ta foi escolhida tendo como base a literatura científica, e para constituir as ligas de titânio foram escolhidas as variações de nióbio em 10, 20, 30 e 40% em peso.

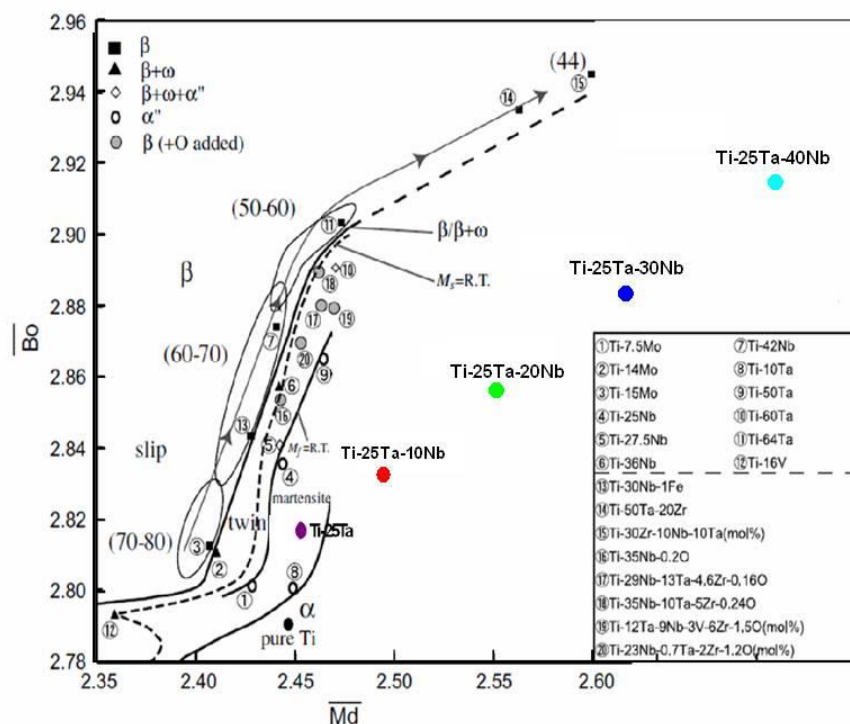


Figura 6 – Diagrama Bo - Md (adaptado de ABDEL-HADY, HINOSHITA e MORINAGA, 2006).

De acordo com a Tabela 3 a liga Ti-25Ta está classificada como uma liga metaestável $\alpha'+\alpha''$, já a liga Ti-25Ta-25Nb apresenta estrutura cristalina cúbica de corpo

centrado (ZHOU, 2009; KURODA,2020; BERTRAND,2010).

As ligas Ti-25Ta-10Nb, Ti-25Ta- 20Nb, Ti-25Ta-30Nb e Ti-25Ta-40Nb, se encontram em uma região ainda não definida no diagrama, porém, espera-se que com o acréscimo de nióbio o módulo de elasticidade diminua, por consequência do tântalo e do nióbio serem elementos β estabilizadores.

3. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo estudar o efeito do elemento substitucional nióbio no sistema Ti-25Ta-xNb ($x = 10, 20$ e 30 e 40% em peso), verificando as influências ocasionadas na estrutura cristalina, microestrutura, e propriedades mecânicas selecionadas como microdureza e módulo de elasticidade.

Paralelamente, investigou-se o efeito dos tratamentos termomecânicos, como o de homogeneização realizado após a fusão e solubilização executado após o processo de laminação a quente.

As composições desenvolvidas neste trabalho visam aplicabilidade na área biomédica, com isso testes iniciais in vitro serão realizados para verificar parcialmente a biocompatibilidade do sistema.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 MATERIAIS PRECURSORES

Anteriormente ao processo de fusão dos lingotes, foi verificado se haveria a formação de solução sólida por meio das regras empíricas propostas por William Hume-Rothery (ASKELAND, 2003).

Segundo Rothery, para que haja solidificação entre os materiais é necessário que os átomos dos elementos escolhidos tenham tamanhos similares, com diferença de até 15% dos raios atômicos, estruturas cristalinas equivalentes, valores semelhantes de eletronegatividade, e camadas de valência próximas com diferença abaixo de 1 unidade (ASKELAND, 2003). A partir da análise dos dados fornecidos pelas Tabelas 1 e 2 foi possível prever a formação de solução sólida das ligas que compõem o sistema Ti-25Ta-xNb.

Na Tabela 6 consta as especificações dos metais utilizados para confecção das ligas.

Tabela 6- Descrição dos elementos utilizados na fusão.

	<i>Fornecedor</i>	<i>Pureza (%)</i>
Titânio ASTM F67 (Grau 2)	Sandinox	99,7
Tântalo	GoodFellow	99,9
Nióbio	Companhia Brasileira de Mineração e Metalurgia	99,8

Os metais foram separados respeitando as estequiometrias propostas Ti-25Ta-xNb ($x = 10; 20; 30$ e 40% em peso). Foram produzidos lingotes de aproximadamente 60 g. As massas dos materiais foram coletadas por meio de uma balança analítica da marca OHAUS, modelo Explorer.

Após separar os metais, e com o objetivo de retirar impurezas e possíveis oxidações das superfícies dos metais, foi realizado o processo de decapagem química utilizando a solução ácida constituída por HNO_3 e HF na proporção volumétrica 4:1. Para finalizar o processo de limpeza superficial dos precursores foi utilizada a lavadora ultrassônica modelo UNIQUE da Marconi, onde os metais permaneceram imersos em acetona por 10 minutos.

4.2 FUSÃO A ARCO VOLTAICO

As fusões foram realizadas na Faculdade de Engenharia (UNESP/Guaratinguetá) em colaboração com a Professora Dra. Ana Paula Rosifini Alves Claro, utilizando um forno à arco-voltaico, com cadinho de cobre refrigerado a água, eletrodo não consumível de tungstênio e câmara vedada acoplada a um sistema de injeção de argônio com bomba de vácuo (Figura 7).



Figura 7 - Forno à arco voltaico

Primeiramente os metais foram distribuídos sob o cadinho de cobre, em seguida a câmara foi fechada para o início do processo de limpeza do sistema. Para evitar a contaminação com a atmosfera ou outros gases e impurezas, foi realizado no interior da câmara o vácuo a uma pressão em torno de 10^{-2} mbar no intervalo de 10 minutos. Após o vácuo foi interrompido e o argônio (fornecido pela White Martins com pureza 4.5) foi liberado dentro da câmara, este procedimento é conhecido como "purga" e foi repetido 8 vezes para garantir a pureza dos lingotes. Ao fim do processo o argônio foi liberado novamente dentro da câmara para que fosse iniciada a fusão.

Após o acionamento do sistema de refrigeração de água do cadinho de cobre, ocorreu a formação do arco elétrico que é proporcionado devido a diferença de potencial entre o eletrodo da máquina de solda e o cadinho. O arco elétrico formado foi suficiente para realizar a fusão dos metais.

Devido ao alto ponto de fusão do tântalo (2.996°C) e do nióbio (2.477°C) as amostras foram refundidas 8 vezes, sendo que durante as fusões os lingotes foram girados 180° visando maior homogeneidade das amostras.

Todo o processo foi equivalente para as 4 ligas desenvolvidas neste trabalho, apresentadas na Figura 8.



Figura 8 - Fotografia das ligas do sistema Ti-25Ta-xNb.

4.3 PROCESSAMENTOS TERMOMECÂNICOS

4.3.1 TRATAMENTO TÉRMICO DE HOMOGENEIZAÇÃO

O tratamento térmico de homogeneização foi realizado seguidamente ao processo de fusão, o intuito foi submeter as ligas a uma temperatura acima da β -transus, de forma que os átomos se difundissem eliminando possíveis microsegregações.

Este processo foi realizado no Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais da UNESP-Bauru no forno de tratamento térmico (Figura 9).

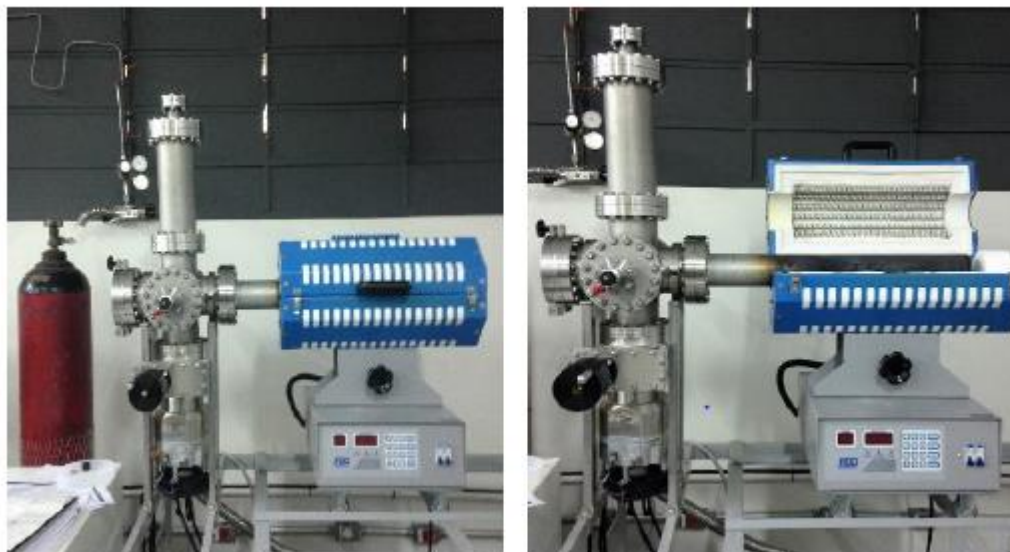


Figura 9 - Sistema de tratamento térmico.

Inicialmente, as amostras foram inseridas dentro de um tubo em um forno túnel da EDG, posteriormente, iniciou-se o processo de vácuo na ordem de 10^{-6} mbar. As amostras foram aquecidas a uma taxa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, até que se obtivesse o patamar de 1000°C mantido por 24 horas, sem interrupções. Ao término do tempo o forno foi desligado e os lingotes foram resfriados lentamente (air cooling) com o objetivo de impedir a formação de tensões internas. O gráfico da Figura 10 representa os parâmetros adotados.

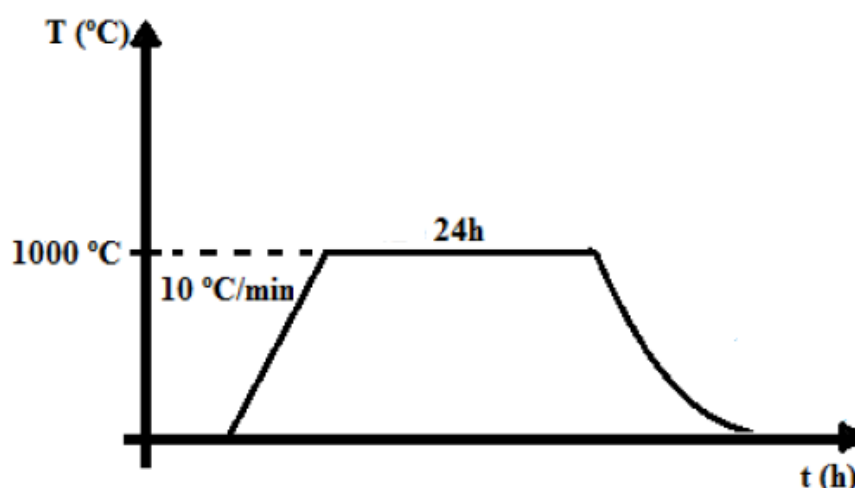


Figura 10 - Parâmetros adotados no tratamento térmico de homogeneização.

4.3.2 LAMINAÇÃO A QUENTE

Após o tratamento térmico de homogeneização os lingotes foram submetidos a conformação mecânica do processo de laminação a quente, a princípio as amostras foram inseridas dentro de um forno tipo mufla aquecido a uma temperatura em torno de 1000°C para auxiliar a deformação plástica, após o aquecimento as ligas passaram por um procedimento análogo ao que ocorre em rolos compressores, para este tratamento utilizou-se a laminadora da marca FENN (Figura 11).

Esta etapa do trabalho foi realizada no Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).



Figura 11 - Laminadora FENN.

Ao passar pelos rolos, as ligas tiveram a redução da espessura de um em um mm até que se obtivesse um formato regular de aproximadamente 3mm de espessura.

Este procedimento provoca o alongamento dos contornos de grãos no sentido da laminação, o que resulta em alterações na microestrutura (BRESCIANI FILHO, 2011).

Ao fim do processo, devido ao contato das amostras aquecidas com o ar atmosférico é comum que se forme uma camada de óxido em torno das ligas durante a laminação. Para retirada desta camada, as ligas foram decapadas em solução ácida composta por HF e HNO_3 na proporção de 4:1. Todo o procedimento foi repetido igualmente para as 4 composições desenvolvidas neste trabalho.

4.3.3 TRATAMENTO TÉRMICO DE SOLUBILIZAÇÃO

O tratamento térmico de solubilização foi realizado com o objetivo de propiciar a formação de fases metaestáveis para elevar a resistência mecânica das ligas.

O diagrama da Figura 12 retrata o sistema de tratamento térmico utilizado do Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais da UNESP-Bauru (Figura 13) (GRANDINI,2003).

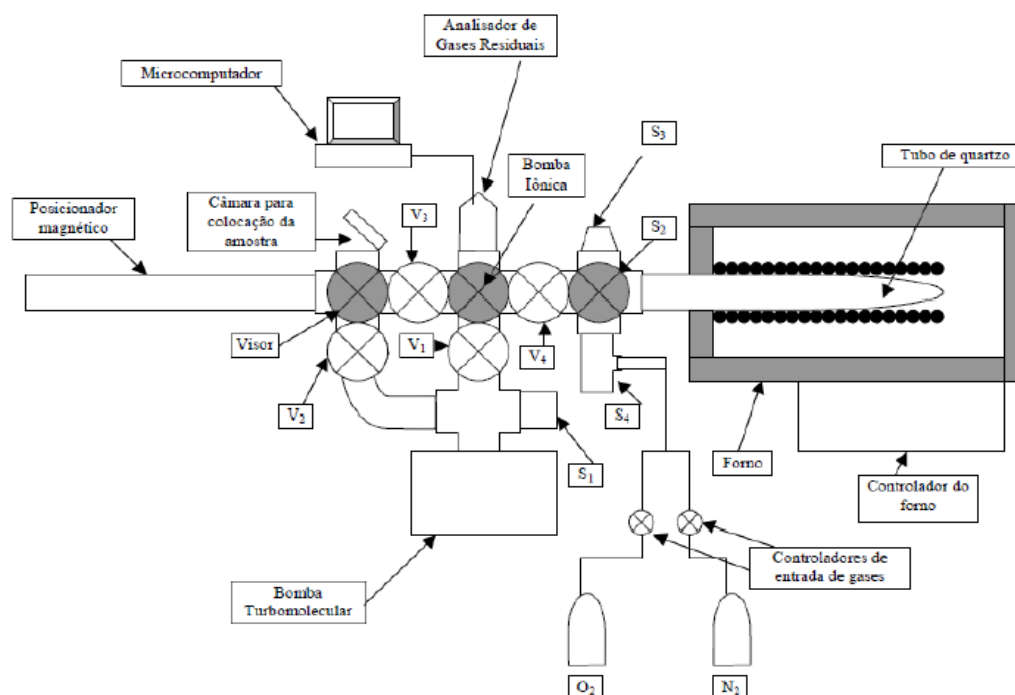


Figura 12 - Diagrama do sistema de tratamento térmico (GRANDINI,2003).

As ligas foram posicionadas dentro do tubo de quartzo, inicialmente foi realizado vácuo em torno de $1,33 \cdot 10^{-6}$ mbar com o auxílio da bomba turbo molecular, após foi adotado a taxa de aquecimento equivalente de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até o patamar de 1000°C , este patamar foi mantido durante o intervalo de 6 horas, e interrompido a partir do resfriamento rápido com água gelada (temperatura = 0°C). A água foi vertida sobre o tubo ainda evacuado até o resfriamento das amostras que estavam contidas em seu interior.



Figura 13 - Equipamento utilizado para tratamento térmico de solubilização.

4.4 DIAGRAMA DE PROCESSAMENTO

A Figura 14 apresenta um fluxograma dos processamentos realizados em cada condição.

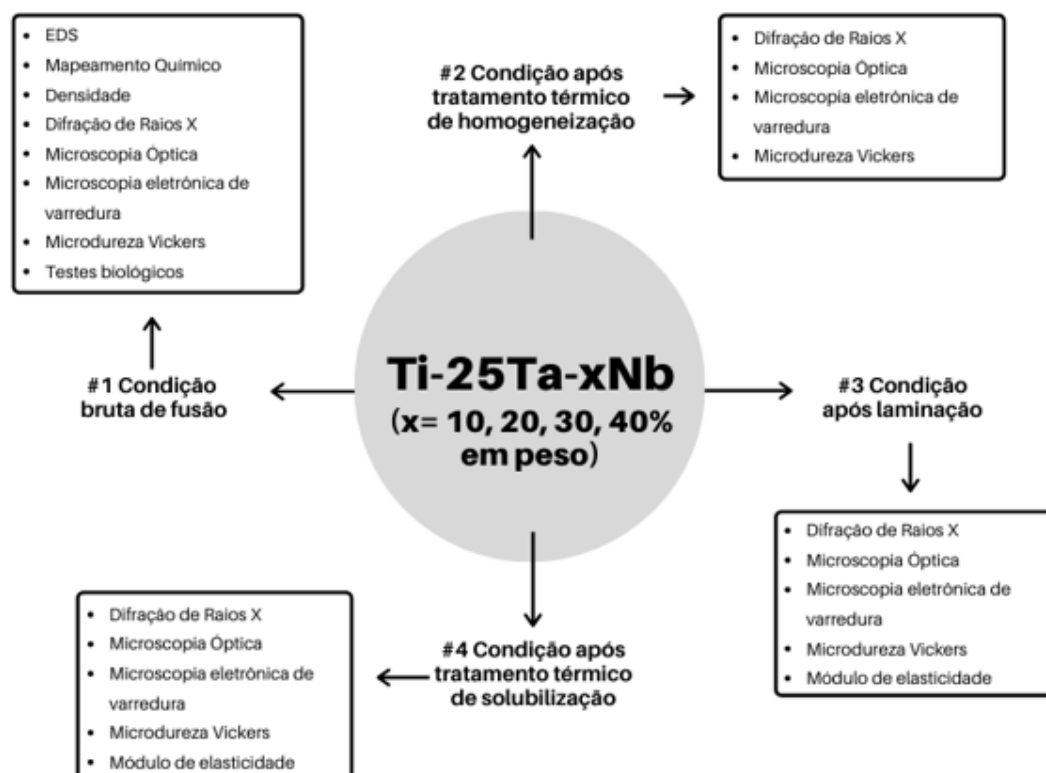


Figura 14 – Fluxograma dos procedimentos realizados para cada condição.

4.5 DENSIDADE

Os valores de densidade dos lingotes foram calculados através do princípio de Arquimedes, no qual se afirma que quando um corpo está parcialmente ou totalmente imerso em um fluido haverá uma força de empuxo com sentido oposto a força peso que atua no corpo imerso, esta força é proporcional a massa de fluido deslocado após a imersão do corpo.

O equipamento utilizado para aferição foi uma balança analítica modelo Explorer, da Ohaus Corporation, acoplada ao kit de medidas de densidade. Adotou-se como fluido água destilada, cuja densidade é 0,9988 g/cm³ a uma temperatura ambiente de 27 °C.

As medidas foram repetidas 10 vezes, tanto no ar quanto na água destilada, ao fim foi realizado a média dentre os valores coletados. O mesmo procedimento foi realizado para as quatro ligas deste estudo.

A partir da Equação 3 foram obtidos os valores experimentais de densidade das ligas Ti-25Ta-xNb (x=10, 20, 30 e 40% em peso).

$$\rho_{amostra} = \frac{m}{(m_{ar} - m_{liq})} \rho_{liq} \quad (3)$$

onde: m_{ar} é a massa nominal da liga;

m_{liq} é a massa nominal da liga na água;

ρ_{liq} é a densidade do fluido.

O valor experimental foi comparado ao valor teórico que foi obtido através da Equação 4.

$$\rho = \frac{\left(\frac{m_{Ti}}{M_{Ti}}\right)\rho_{Ti} + \left(\frac{m_{Ta}}{M_{Ta}}\right)\rho_{Ta} + \left(\frac{m_{Nb}}{M_{Nb}}\right)\rho_{Ti}}{\left(\frac{m_{Ti}}{M_{Ti}} + \frac{m_{Ta}}{M_{Ta}} + \frac{m_{Nb}}{M_{Nb}}\right)} \quad (4)$$

onde: m é a massa nominal do metal presente na liga;

M é a massa atômica do elemento;

ρ é a densidade teórica.

4.6 EDS E MAPEAMENTO QUÍMICO

A espectroscopia de energia dispersiva (EDS) é um método de análise quantitativo, que atua a partir da excitação dos elétrons localizados próximos ao núcleo atômico. O átomo da amostra é excitado ao interagir com os elétrons do feixe incidente, o que leva à ejeção de elétrons dos níveis eletrônicos mais fortemente ligados, que ocupam camadas internas (como a K e a L). Ao retornar ao estado fundamental, um elétron atômico decai para o estado desocupado, ocorrendo a emissão de um fóton de raio X cuja energia corresponde à diferença energética dos níveis eletrônicos da transição. Essa diferença é bem determinada para decaimentos entre camadas internas e, portanto, é característica de cada elemento químico, o que vai permitir sua identificação no método espectroscópico.

Para esta medida foi utilizado o MEV termoiônico da Carls Zeiss, modelo EVO-015, com a sonda INCA, pertencente à Faculdade de Ciências da UNESP, Campus de Bauru.

4.7 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Os raios X são gerados a partir da diferença de potencial entre o filamento aquecido responsável pela emissão de elétrons acelerados e o alvo metálico.

O feixe de raios X após penetrar uma superfície difrata nos átomos em suas posições na rede cristalina. As ondas espalhadas podem sofrer interferência tanto destrutiva quanto construtiva.

Duas ondas interferem destrutivamente quando as diferenças entre as fases forem múltiplos de meia onda, desta maneira as amplitudes das ondas serão subtraídas. Entretanto, se as ondas forem múltiplas de um comprimento de onda inteiro, as amplitudes serão somadas (HALLIDAY et al., 1992b).

A Figura 15 ilustra segundo o modelo de Bragg a difração de raios X em planos cristalinos.

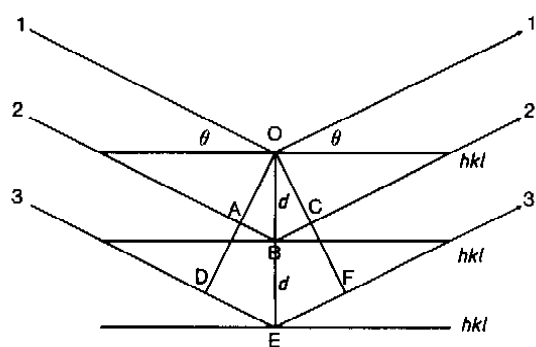


Figura 15 – Difração de raios X nos planos cristalinos (HALIDAY et al., 1992b).

Na Figura 15, se observa três planos paralelos com distâncias interplanares d , onde os raios X incidentes com um certo ângulo e são refletidos a este mesmo ângulo, ao traçarmos uma perpendicular nota-se que a diferença de trajeto entre os raios 1 e 2, faz com que o feixe 2 percorra um percurso adicional além do percorrido pelo feixe 1, este percurso é identificado na figura como ABC . Logo, a interferência será uma consequência da distância adicional do raio 2 ou quando $ABC = 1\lambda, 2\lambda, 3\lambda$, ou $n\lambda$, esta relação pode ser expressa como indica a Equação 5:

$$n\lambda = ABC \quad (5)$$

onde: n é o número de ordem de um dos máximos de interferência;

λ é o comprimento de onda;

ABC é o percurso adicional percorrido pelo feixe 2.

Ao analisarmos a Figura 15 verificamos que a distância de percurso entre os raios 1 e 2 equivale ao produto $2.d.\sin\theta$, logo $ABC = 2.d.\sin\theta$, admitindo que a difração seja máxima obtêm-se a Equação 6:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (6)$$

Usualmente divide-se ambos os termos por n e define-se d/n como d_{hkl} , assim a equação de Bragg passa a ser representada pela Equação 7:

$$\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (7)$$

A equação 8 é conhecida como Lei de Bragg, e relaciona a distância entre os grupos de planos que incidem a um certo ângulo e difratam os raios X a um comprimento de onda particular.

O cálculo de d_{hkl} é utilizado para verificar as dimensões da cela e pode ser obtido através da Lei de Bragg, do comprimento de onda e do ângulo de Bragg (θ). A relação entre o parâmetro de rede e a distância interplanar para um material HC e CCC é dada pelas seguintes expressões, respectivamente:

$$\frac{1}{d} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{1}{c^2} \quad d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (8)$$

A intensidade do feixe difratado é medida diretamente por um contador eletrônico, responsável por converter os raios X que entram como ondas ou pulsos de corrente elétrica no circuito conectado ao contador. Este circuito verifica o número pulsos de corrente elétrica por unidade de tempo, e este número é diretamente proporcional à intensidade do feixe de raios X que penetra no contador. A Figura 16 mostra um diagrama esquemático do difratômetro de raios X com geometria Bragg-Brentano.

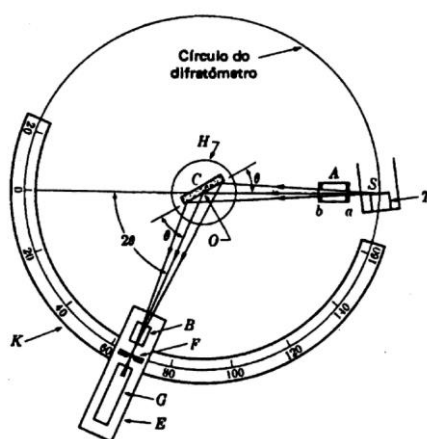


Figura 16 – Esquematização do difratômetro de raios X (Adaptado de CULLITY, 1978).

As medidas de difração de raios X foram realizadas a partir do método do pó de cada composição, a obtenção de pequenas granulações das ligas consiste em lixar cuidadosamente cada liga com uma lima de ferro, e para excluir a possibilidade de contaminação do material com os elementos da lima é realizado a separação magnética

com um ímã.

O equipamento utilizado nesta etapa é da marca Rigaku, modelo MiniFlex 600PC, controlado por um microcomputador, conforme mostrado na Figura 17. A radiação utilizada foi a $Cu - K\alpha$, com comprimento de onda $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$. A corrente utilizada foi de 20 mA e potencial de 40 kV, com taxa de 10° por minuto, e passo de $0,02^\circ$, em um intervalo de 20° a 100° no modo tempo fixo, as medidas foram realizadas com auxílio do Professor Dr. Fenelon Martinho Lima Pontes.

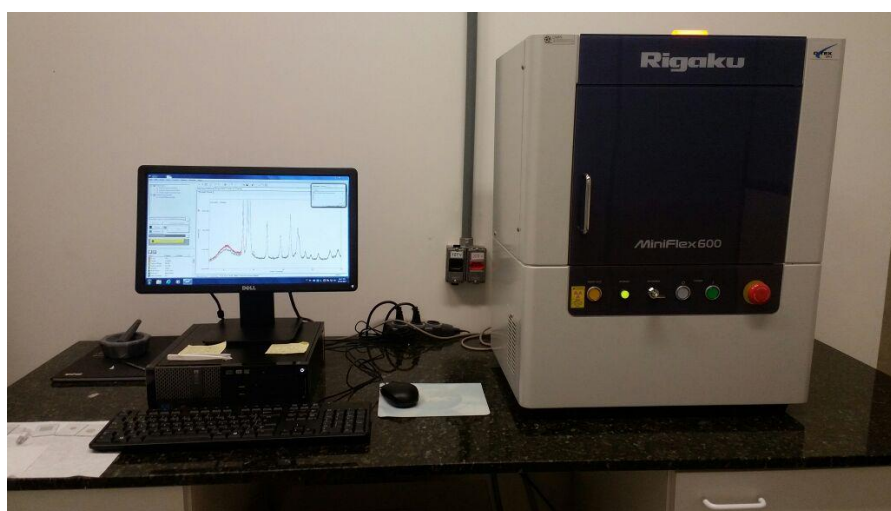


Figura 17 – Equipamento de Raios X.

As estruturas cristalinas presentes nos difratogramas foram identificadas com o auxílio do programa PANalytical HighScore Plus, a partir de um comparativo com as fichas cristalográficas (em anexo) importadas do banco de dados Inorganic Crystal Structure Database (ICSD, 2018).

A porcentagem de cada fase foi estimada a partir da Equação 9 (ALVES et al., 2017; SOUZA et al., 2019; COSTA et al., 2021; COSTA et al., 2021).

$$\% fase_x = \frac{\sum \text{Intensidade dos picos de uma determinada fase}}{\sum \text{Intensidade de todos os picos}} \quad (9)$$

4.8 MICROSCOPIA ÓPTICA

Para realização das micrografias ópticas foi necessária a pré-preparação das amostras, inicialmente um pedaço de aproximadamente 2 mm de cada liga foi cortado em um equipamento Buehler Isomet 1000 Precision Saw. Posteriormente, a fração cortada foi embutida em baquelite por meio da embutidora Arotec modelo PRE 300, este processo foi repetido para as quatro amostras abrangendo todas as condições.



Figura 18 - Exemplo de amostra embutida em molde de baquelite.

Com as amostras no baquelite foi iniciado o processo de polimento, simultaneamente para esta etapa foram utilizadas as granulações de lixas d'água marca 3M: 150, 180, 220, 360, 400, 500, 600, 1200 e 1500 mesh. O processo foi finalizado com o polimento das amostras em suspensão de alumina de 1 μm durante 1 hora. O equipamento utilizado foi a politriz da marca Arotec modelo Aropol.

Para eliminar possíveis resquícios de alumina, as amostras foram lavadas com acetona por 20 minutos em uma ultrassônica modelo UNIQUE da Marconi.

Para visualização da superfície da amostra foi realizado o ataque químico denominado Kroll, utilizando uma solução com proporção de 5% de HF , 30% de HNO_3 , e 65% de H_2O (ALEIXO, et al., 2008).

Com a superfície das amostras reveladas, foi utilizado o microscópio óptico da marca Olympus modelo BX51M (Figura 19), que dispõe de uma conexão entre a câmera e um microcomputador.

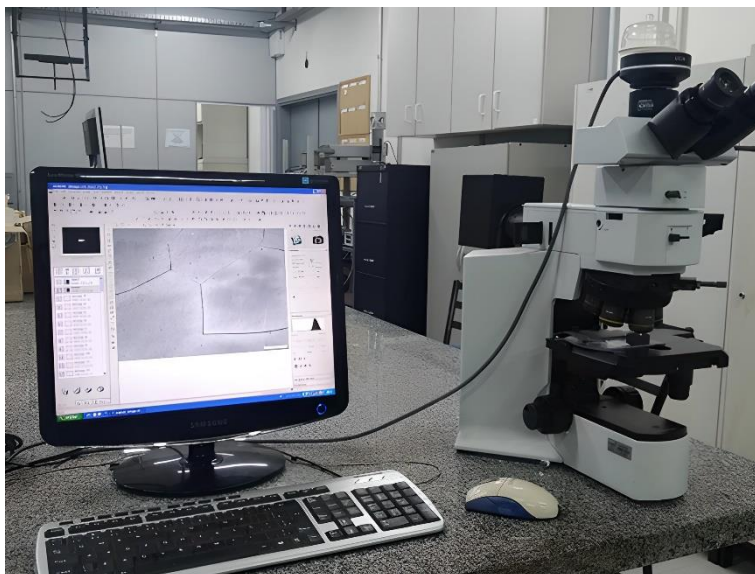


Figura 19 - Microscópio óptico Olympus.

4.9 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As amostras utilizadas no microscópio óptico também foram utilizadas para as análises no microscópio eletrônico de varredura (MEV). As micrografias eletrônicas de varredura foram realizadas em um microscópio Carls Zeiss, modelo EVO-015 da Faculdade de Ciências da UNESP, Campus de Bauru (Figura 20).

Para auxiliar a condutividade das amostras, um pequeno pedaço de fita de carbono foi colado na parte superior dos baquelites.

As micrografias eletrônicas foram obtidas por elétrons secundários que foram ejetados da superfície da amostra. Os elétrons foram retirados devido a uma colisão inelástica entre o feixe de elétrons que provêm do filamento com a superfície do material em estudo (GOLDSTEIN et al., 2003).

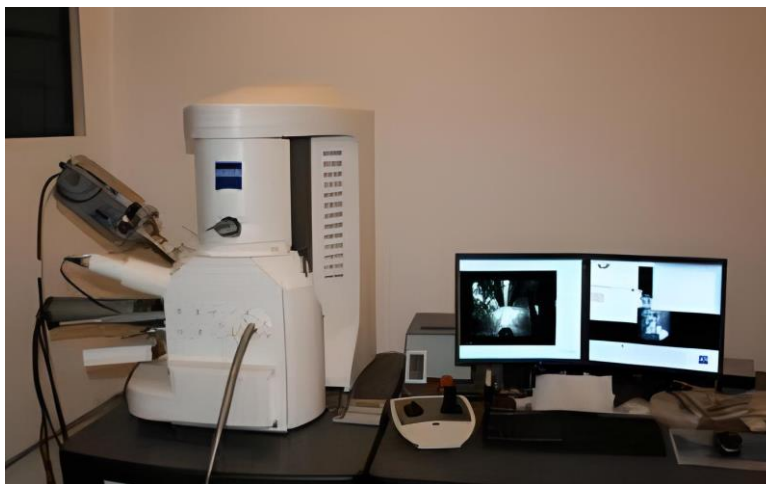


Figura 20 - Microscópio eletrônico de varredura.

4.10 MICRODUREZA VICKERS

As medidas de dureza foram realizadas na USP no Laboratório de Bioquímica no campus de Bauru em um microdurômetro de modelo Shimadzu HMV-2 ligado a um microcomputador com o software Newase Testing Instruments. Após a escolha da região, a ponteira Vickers de diamante com formato piramidal indenta a amostra com força de 0,245 N, carga de 25 g durante 60 segundos, deixando uma impressão na superfície da amostra. O programa verifica os valores de dureza através de uma relação (Equação 10) entre a carga aplicada pela ponteira e a área interna da impressão deixada na superfície (Figura 21). Foram realizadas 10 medidas em regiões distintas para cada amostra e em todas as condições de processamento.

$$HV = \frac{\text{Força aplicada pela ponteira}}{\text{Área de impressão}} \quad (10)$$

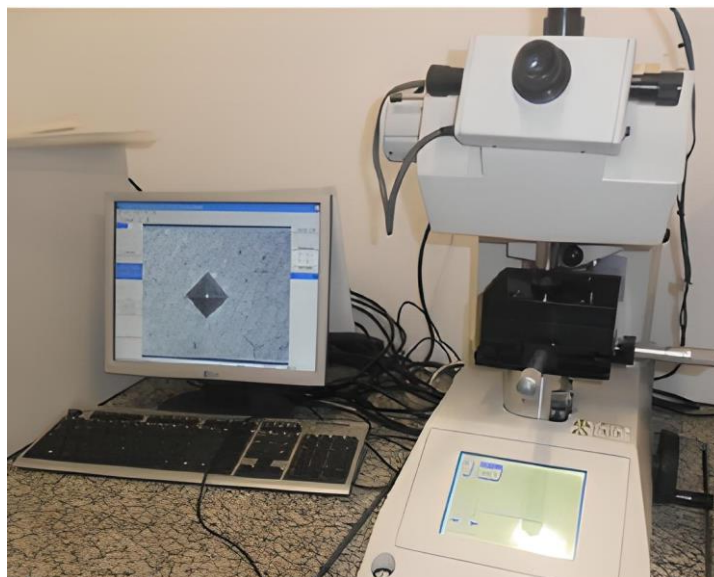


Figura 21 - Microdurômetro com ponteira Vickers.

4.11 MÓDULO DE ELASTICIDADE

As medidas de módulo de elasticidade dinâmico foram efetuadas no Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais da UNESP de Bauru no equipamento Sonelastic da ATCP Engenharia Física (Figura 22).

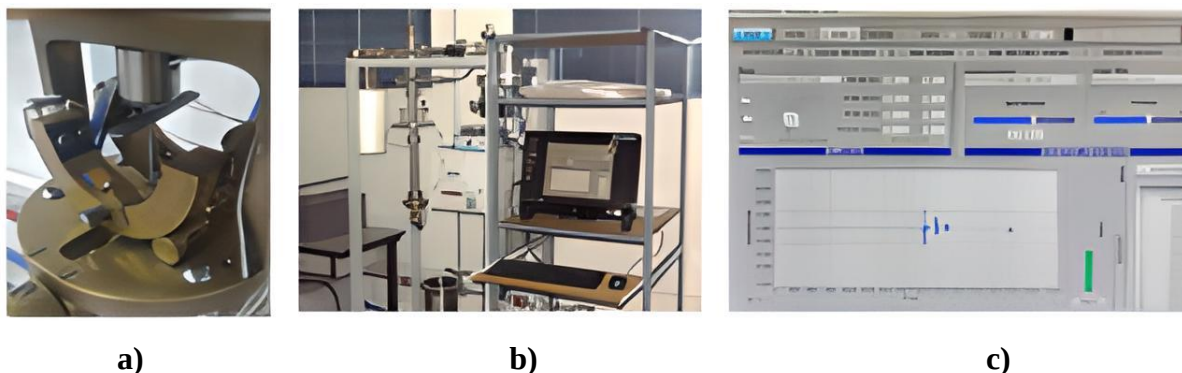


Figura 22 – **a)** Amostra posicionada no porta amostras do equipamento, **b)** sistema para medição do módulo de elasticidade, **c)** software Sonelastic.

Para medição foi utilizado a técnica de excitação por impulso, representada pela Figura 23, nela a amostra em forma de paralelepípedo é posicionada no suporte mais precisamente em seus pontos nodais para a vibração flexural. Com auxílio do software Sonelastic o equipamento efetua um impulso mecânico no centro da amostra, o decaimento das vibrações provocadas pelo choque é captado por um microfone

responsável por verificar a frequência de ressonância emitida. A partir das informações fornecidas pelo software, das dimensões e massa da amostra e com auxílio da equação de Picket é possível calcular o módulo de elasticidade (ASTM E1876, 2009).

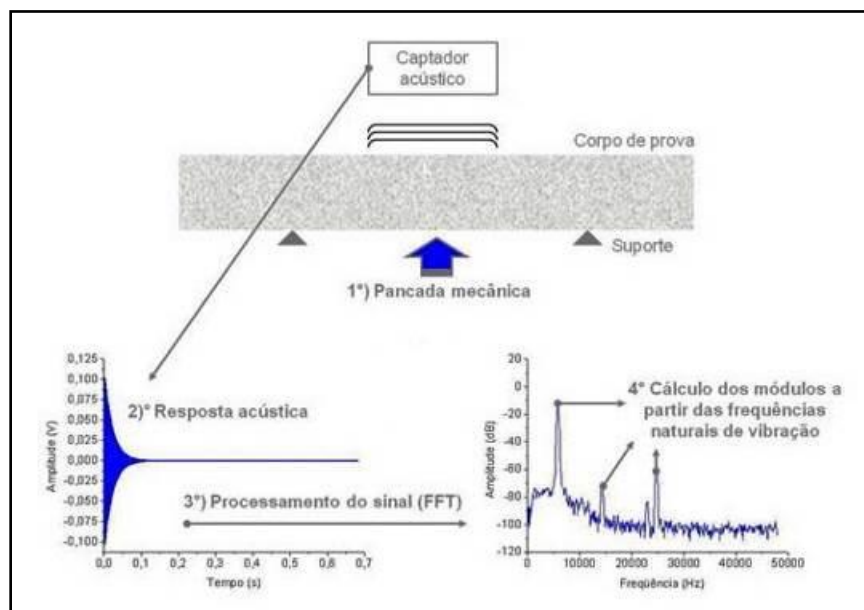


Figura 23 – Etapas da medida de módulo de elasticidade.

O som emitido depende diretamente do material de estudo, para os cálculos de módulo de elasticidade levou-se em consideração as propriedades elásticas das amostras, a massa e as dimensões geométricas (largura, espessura e comprimento), essas informações são adicionadas ao software.

O módulo de Young de um material na forma de paralelepípedo é obtido a partir da Equação 11 (ASTM, 2009):

$$E = 0,9465 \left(\frac{mf_f^2}{b} \right) \left(\frac{L^3}{t^3} \right) T_1 \quad (11)$$

onde: E = módulo de elasticidade,

m = massa,

f_f = a frequência de ressonância,

b = a largura,

L = o comprimento

t = espessura da amostra;

T_1 = fator para correção que leva em conta a espessura da amostra e a razão de

Poisson.

Se $\frac{L}{t} \geq 20$, portanto T_1 corresponde a Equação 12:

$$T_1 = 1 + 6,585 (1 + 0,752\mu + 0,8109 \mu^2) \left(\frac{t}{L}\right)^2 - 0,868 \left(\frac{t}{L}\right)^4 - \left[\frac{8,340 (1 + 0,2023\mu + 2,173\mu^2) \left(\frac{t}{L}\right)^4}{1,000 + 6,338 (1 + 0,1408\mu + 1,536\mu^2) \left(\frac{t}{L}\right)^2} \right]$$

Se $\frac{L}{t} < 20$, portanto T_1 corresponde a Equação 13 (E1876-15, 2015):

$$T_1 = \left[1,000 + 6,585 \left(\frac{t}{L}\right)^2 \right]$$

Os procedimentos para obtenção das medidas de módulo de elasticidade foram repetidos 10 vezes em todas as composições, para as condições laminadas e solubilizada, ao fim das análises calculou-se a média dos valores obtidos respectivamente para cada amostra.

4.12 BIOCOMPATIBILIDADE

Para os testes de citotoxicidade foi realizado o cultivo celular com pré-Osteoblastos (Mc3t3-E1, subcone 4) que foram cultivadas em meio Alpha-MEM suplementado com 10% de Soro Fetal Bovino (FBS) e antibiótico (Penicilina 100 U/mL e Estreptomicina 100 mg/mL) (Nutricell, Campinas, SP, Brasil) e mantidas em estufa a 37°C e 5% de CO_2 .

A viabilidade celular e o potencial citotóxico foram verificados através das ligas mantidas em meio de cultura por 24 horas, seguindo as normas da ISO: 10993. Após o período de condicionamento, o meio foi coletado e suplementado com 10% de Soro Fetal Bovino (FBS), utilizado para tratar pré-osteoblastos da linhagem MC3t3-E1 subclone 4 pelo período de 24 horas. As células foram plaqueadas 24 horas antes do tratamento, em placa de 96 poços e na densidade de 5,104 células/mL. Após o tempo determinado de exposição ao meio condicionado, a viabilidade destas células foi medida através do teste de MTT. Onde o meio de cultura foi removido, adicionado o sal Thiazolyl Blue Tetrazolium Bromide (Sigma Aldrich #M5455-1G) 1 mg/mL e levado em estufa por 3 horas adicionais. Após esse período, o meio foi removido e adicionado 0,1 mL de DMSO para solubilização do corante formado por células viáveis. Após, a absorbância foi medida a 570 nm utilizando um leitor de microplacas (SYNERGY-HTX multi-mode reader,

Biotech, USA).

Os resultados de análise estatística foram representados como média $\pm$ desvio padrão (DP). Eles foram verificados utilizando One-Way ANOVA (paramétrico) com pós teste de Tukey, a fim de comparar todos os pares de grupos. Neste caso, com $p < 0,05$ considerado estatisticamente significativo e $p < 0,0001$ considerado altamente significativo. O software utilizado foi GraphPad Prism 6.

Os testes foram realizados em colaboração com o Professor Dr. Willim Ricardo Zambuzi e o Dr. Célio Junior da Costa Fernandes, do Departamento de Química e Bioquímica do Instituto de Biociências da UNESP, Campus de Botucatu.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA

A caracterização química das amostras foi realizada a fim de verificar a homogeneidade e precisão das estequiometrias propostas nesta pesquisa. Esta análise foi realizada no início do trabalho, após a fusão.

As análises realizadas nesta etapa foram: EDS, mapeamento químico dos elementos e medidas de densidade obtidas pelo princípio de Arquimedes.

5.1.1. EDS

Os espectros de EDS das quatro composições apresentaram somente picos característicos dos elementos titânio, tântalo e nióbio, indicando baixa concentração de impurezas. Esta análise foi realizada com os lingotes na condição bruta de fusão.

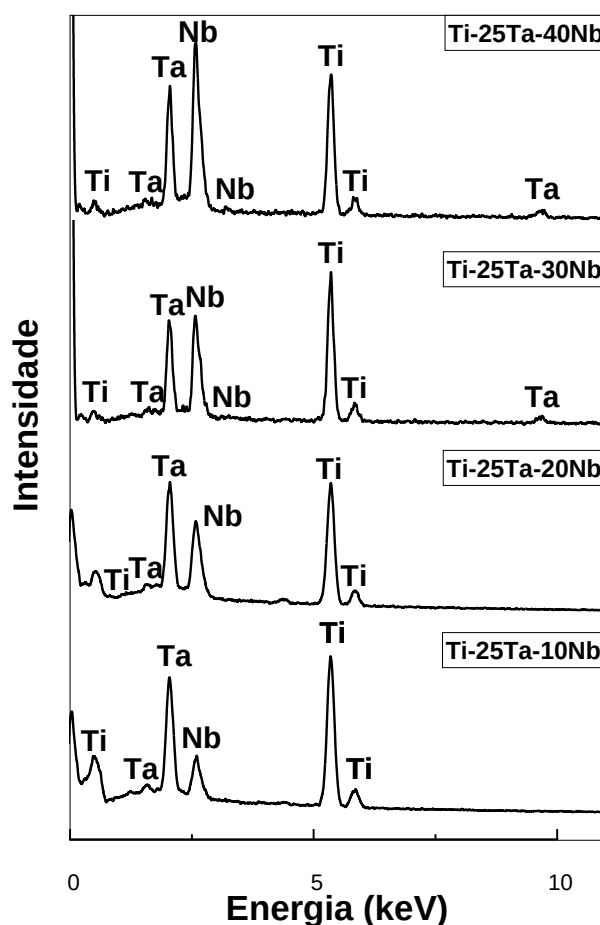


Figura 24 – Análise química semi qualitativa por EDS.

A Tabela 7 indica a análise semi quantitativa de EDS obtida por meio dos espectros apresentados na Figura 24.

Tabela 7 – Análise química semi quantitativa por EDS

Ligas	Ti (%p)	Ta (%p)	Nb (%p)
Ti-25Ta-10Nb	63.29 ± 0,2	26.27 ± 0,2	10.44 ± 0,2
Ti-25Ta-20Nb	54.08 ± 0,2	25.78 ± 0,2	20.15 ± 0,2
Ti-25Ta-30Nb	43.04 ± 0,2	25.58 ± 0,2	31.38 ± 0,2
Ti-25Ta-40Nb	35.06 ± 0,2	24.97 ± 0,2	39.96 ± 0,2

Utilizando a norma ASTM F2066-11 inicialmente aplicada em ligas de molibdênio para as ligas desenvolvidas neste estudo, pode-se considerar que as estequiometrias das amostras foram preservadas com uma margem de erro entre 2% como é admitido. Logo, nota-se que as estequiometrias das ligas foram respeitadas.

5.1.2. MAPEAMENTO QUÍMICO

A Figura 25 representa o mapeamento químico das amostras na condição bruta de fusão, os elementos titânio, tântalo e nióbio estão representados respectivamente pelas cores, vermelho, verde e azul.

Observando-se o resultado do mapeamento químico pode-se considerar que as ligas foram fundidas adequadamente, apresentando boa homogeneidade, sem a presença de segregados.

Fazendo um comparativo entre as micrografias, nota-se uma tendência à coloração azul, o que é esperado em decorrência do elemento substitucional ser o nióbio.

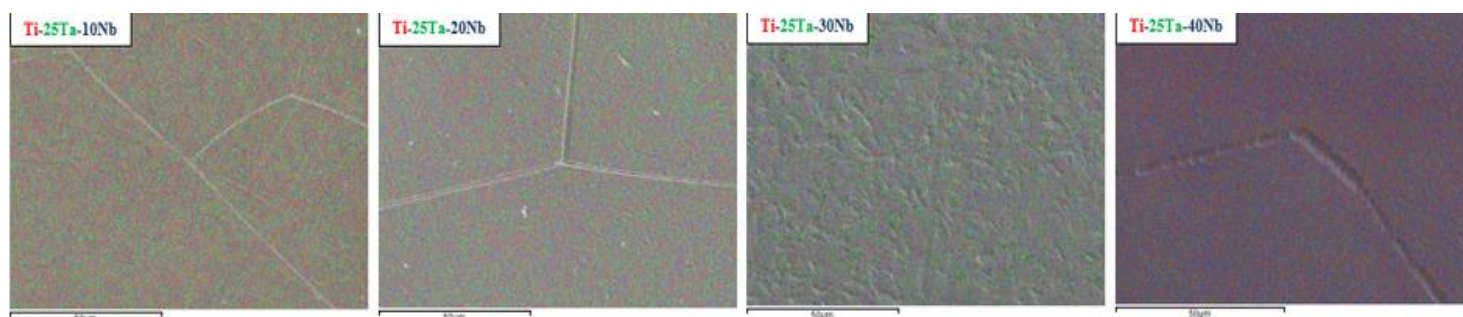


Figura 25 – Mapeamento químico das ligas do sistema Ti-25Ta-xNb.

5.1.3. MEDIDAS DE DENSIDADE

O gráfico da Figura 26 apresenta os resultados de densidade das ligas estudadas, as medidas foram realizadas na condição bruta de fusão.

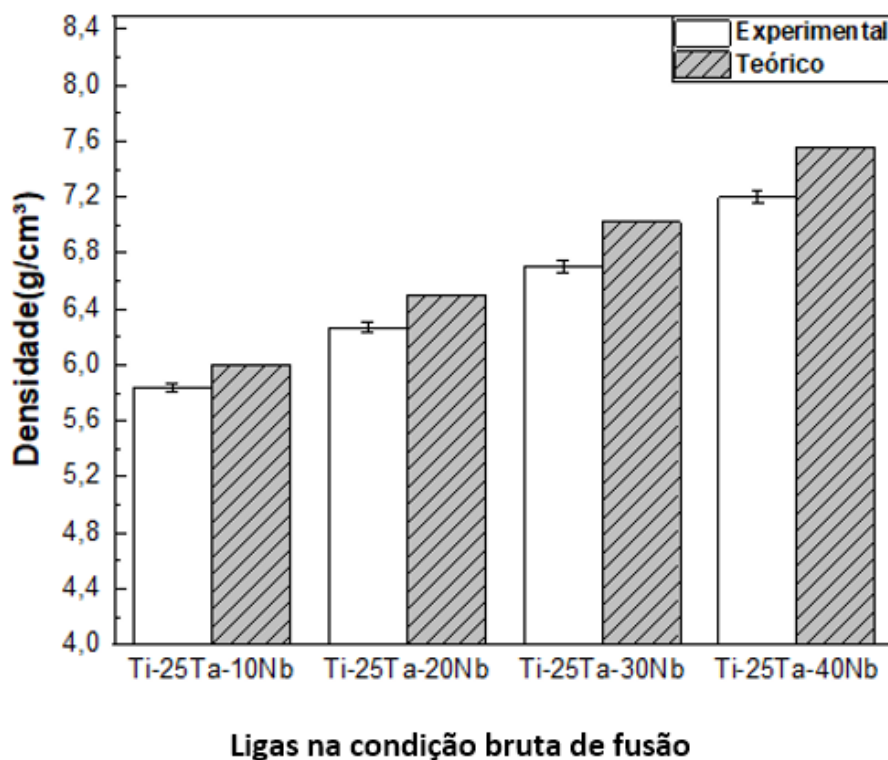


Figura 26 - Densidade teórica e experimental das ligas desenvolvidas neste trabalho.

Ao analisar os resultados nota-se uma pequena diferença entre os valores de densidades teóricos e experimentais, indicando que a composição química das ligas é satisfatória, corroborando com os resultados obtidos no EDS. Esta pequena margem pode ser atribuída ao cálculo teórico ter sido realizado sob a composição nominal das ligas.

A adição de nióbio e consequentemente a redução da porcentagem de titânio das composições, acarretou o aumento da densidade, isto era esperado, em decorrência da densidade do nióbio ($8,570 \text{ g/cm}^3$) ser superior que a densidade do titânio ($4,51 \text{ g/cm}^3$), ou seja, quanto maior a porcentagem de nióbio maior será a densidade da liga, como demonstra o gráfico da Figura 26.

A densidade elevada pode acarretar peso extra ao redor dos órgãos onde estão localizados os implantes, fazendo com que a região fique submetida a tensões indevidas (HIN, 2004). Logo, é interessante para área biomédica valores de densidade adequados a região onde o implante será inserido.

5.2. EFEITO DOS TRATAMENTOS TERMOMECAÑICOS

Após a fusão, as ligas foram submetidas aos tratamentos térmicos de homogeneização, laminação a quente e solubilização, esses processamentos podem suscitar alterações nas características dos picos de difração de raios X, devido a possíveis alterações nos parâmetros de rede e consequentemente na dimensão do cristalito.

A Figura 27 apresenta os difratogramas do sistema Ti-25Ta-xNb (x=10,20,30 e 40% em peso), fazendo um comparativo entre as quatro condições de tratamentos térmicos.

No processo de fusão as amostras são aquecidas a uma temperatura acima de 3000 °C sobre cadinho de cobre refrigerado a água, após a fusão a parte do lingote que está em contato com o cadinho resfria mais rapidamente do que a parte superior da liga, deste modo pode haver uma retenção de fases metaestáveis como α' e α'' . O tratamento térmico de homogeneização provoca a uniformidade da amostra, retirando estruturas dendríticas e possíveis micro segregações (LOPES, 2010).

Verifica-se que as estruturas cristalinas das ligas Ti-25Ta-10Nb e Ti-25Ta-20Nb foram sensíveis aos tratamentos termomecânicos. A liga Ti-25Ta-10Nb apresentou picos característicos das fases α' , α'' e β nas condições bruta de fusão e após tratamento de homogeneização, o processo de laminação a quente com resfriamento ao ar ocasionou o aumento da fase β e a diminuição da fase α'' , isto indica que a conformação plástica que favorece a fase α'' foi contida devido às condições termodinâmicas adotadas (BANERJEE E WILLIAMS, 2013). O tratamento térmico de solubilização com resfriamento rápido apresentou predominância da fase α'' , resultado análogo ao estudo conduzido por Zhou e Niinomi referente a liga Ti-25Ta, o resfriamento rápido em ligas de Ti no campo β inibem o rearranjo atômico, produzindo estruturas cristalinas distorcidas.

As quatro condições da liga Ti-25Ta-20Nb apresentaram picos característicos das fases α'' e fase β , sendo maioritária a presença da fase β em todas as condições estudadas, os tratamentos térmicos realizados interferiram principalmente na intensidade dos picos, indicando uma maior concentração de fases (CALLISTER, 2006).

As ligas Ti-25Ta-30Nb e Ti-25Ta-40Nb apresentaram somente picos da fase β em todas as condições analisadas, indicando o caráter beta estabilizador do nióbio, já verificado por Lee em seu estudo com ligas binárias de Ti-xNb, e Bertrand em sua pesquisa com a liga ternária Ti-25Ta-25Nb (BERTRAND, 2010).

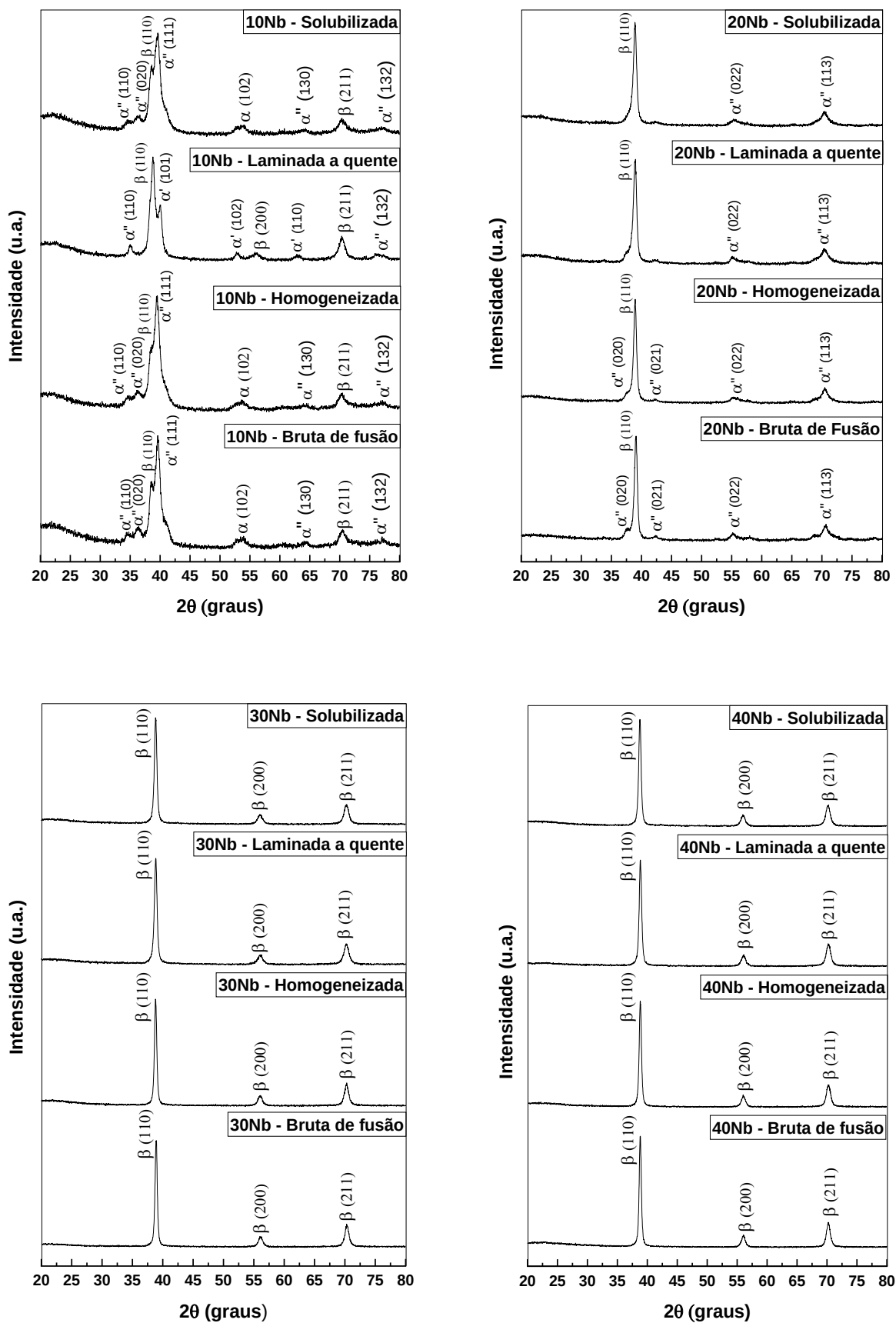


Figura 27 – Difrátogramas de Raios X das ligas do sistema Ti-25Ta-xNb.

A Figura 28 apresenta uma análise quantitativa das fases, calculada a partir da Equação 9, o quociente foi obtido por meio da somatória da intensidade dos picos relativos a uma fase, com relação a somatória de todos os picos presentes no difratograma.

A liga Ti-25Ta-10Nb na condição bruta de fusão é constituída por aproximadamente 6% de fase α' , 63% de fase α'' e 31% de fase β . O tratamento térmico de homogeneização com resfriamento lento não alterou significativamente as proporções até então obtidas. O processo de laminação a quente com resfriamento ao ar fez com que as proporções das estruturas cristalinas se alterassem, passando a ser composta por 33% de fase α' , 14% de fase α'' e 53% de fase β , provavelmente as condições termomecânicas adotadas favoreceram a precipitação da fase β . O tratamento térmico de solubilização com resfriamento rápido apresentou resultados semelhantes a condição bruta de fusão, sendo a porcentagem das fases α' , α'' e β respectivamente equivalente a 6%, 62% e 32%.

A liga Ti-25Ta-20Nb sofreu redução da fase α'' a medida que os tratamentos termomecânicos foram realizados. As condições, bruta de fusão, homogeneizada, laminada com resfriamento ao ar, e solubilizada com resfriamento rápido, apresentaram respectivamente a estrutura ortorrômbica α'' equivalente a 36%, 34%, 23% e 23%. Este resultado indica a influência dos tratamentos termomecânicos.

No caso das amostras Ti-25Ta-30Nb e Ti-25Ta-40Nb, os tratamentos termomecânicos não interferiram na estrutura cristalina das ligas, ambas são constituídas apenas pela fase β , independente da condição analisada.

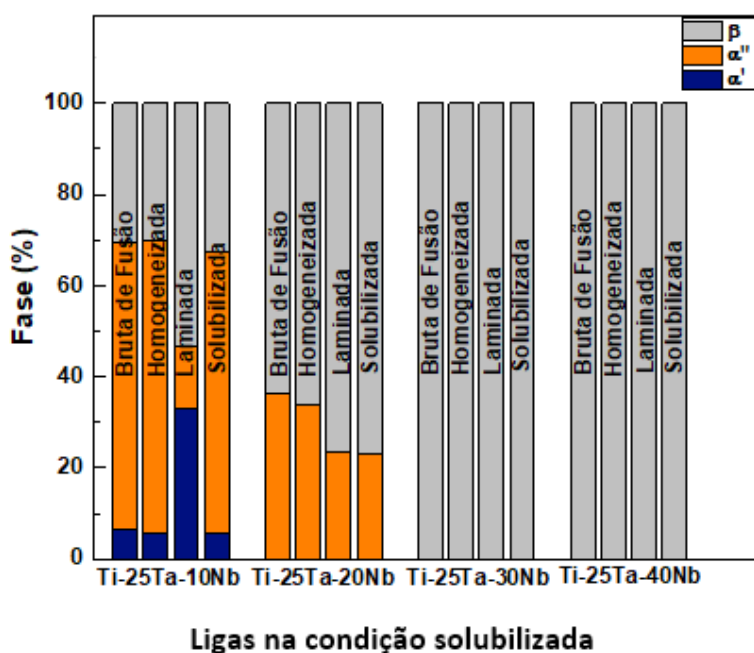


Figura 28 – Análise quantitativa de fase das condições do sistema Ti-25Ta-xNb.

Os tratamentos termomecânicos influenciam diretamente a microestrutura das

amostras, isto ocorre devido a possíveis alterações significativas na quantidade de cada fase, logo a análise quantitativa nos possibilita realizar algumas estimativas das micrografias que serão obtidas.

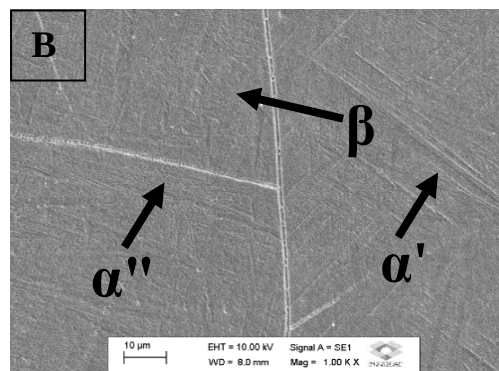
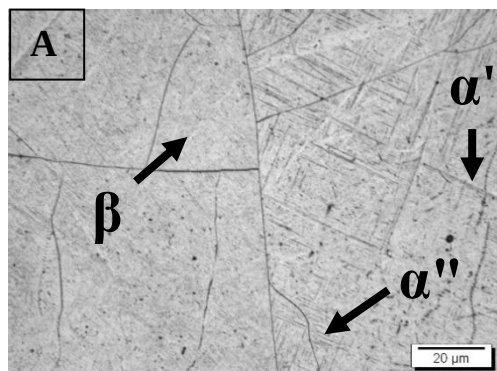
A fase β se apresenta através de grãos equiaxiais, enquanto a fase α e a fase α' são observadas por meio de estruturas lamelares mais espessas ou estruturas aciculares, à medida que lamelas mais finas representam a fase α'' .

Tratamentos termomecânicos de homogeneização, envelhecimento e conformação mecânica propiciam microestruturas respectivamente dos tipos, lamelares, grãos equiaxiais beta (desde que o processo de envelhecimento seja realizado acima da temperatura de mudança de fase) e estruturas aciculares. (BANERJEE, 2013).

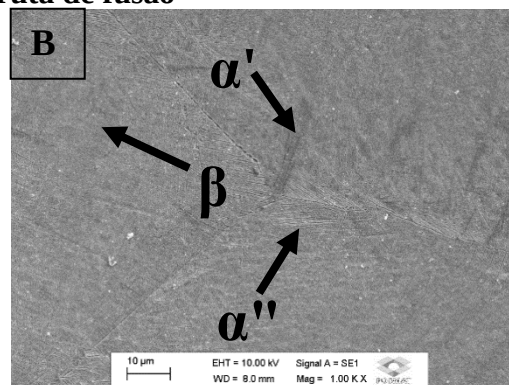
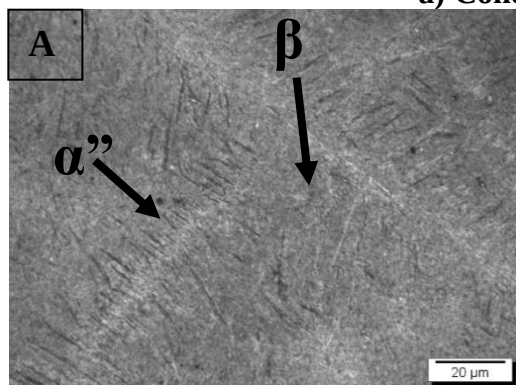
Da Figura 29 a Figura 32 são apresentadas as micrografias ópticas e eletrônicas das ligas do sistema Ti-25Ta-xNb ($x=10,20,30$ e 40% em peso), para as condições, bruta de fusão, homogeneizada, laminada e solubilizada. As imagens obtidas no microscópio óptico corroboram com as imagens fornecidas pelo microscópio eletrônico de varredura.

A Figura 29 corresponde a liga Ti-25Ta-10Nb, as micrografias das quatro condições indicam contornos de grãos equiaxiais relativos a presença da fase β , e agulhas finas que são característica da fase α'' . A fase α' foi identificada em pequenas quantidades nas micrografias que representam as condições, bruta de fusão, homogeneizada e laminada. Embora o difratograma de raios X da condição solubilizada tenha identificado uma pequena quantidade de fase α' não foi possível visualizá-la na micrografia. A microscopia da liga Ti-25Ta-20Nb (Figura 30) de todas as condições estudadas nesta pesquisa, apresentaram agulhas finas características da fase α'' , e contornos de grãos que correspondem a fase β , corroborando precisamente com os difratogramas de raios X. A Figura 31 apresenta a microestrutura da liga Ti-25Ta-30Nb. Nas condições, bruta de fusão, homogeneizada e solubilizada verifica-se somente grãos da fase β , a amostra na condição laminada além da estrutura cristalina β também apresenta agulhas mais finas que representam a fase α'' , esta fase provém da transformação da fase α para fase β , e pode ser obtida em decorrência de tensões mecânicas, como é o caso da laminação. A liga Ti-25Ta-40Nb e suas respectivas condições, são constituídas exclusivamente por grãos equiaxiais β (Figura 32).

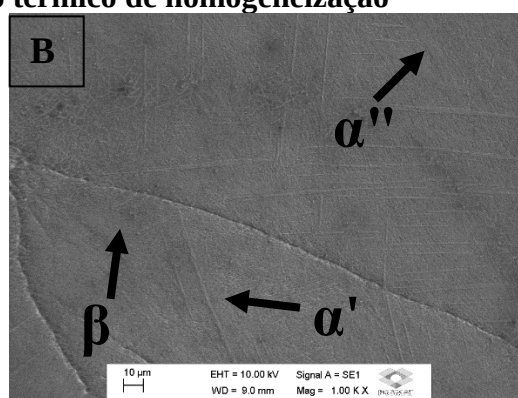
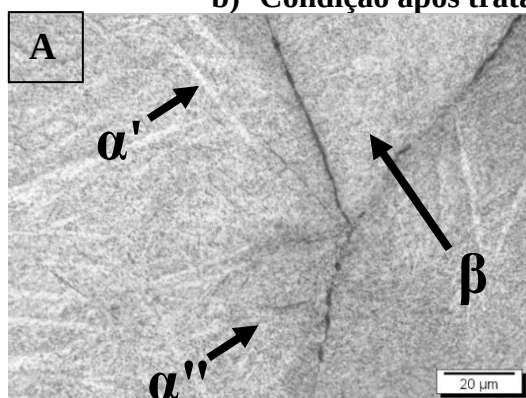
De maneira geral, ao analisarmos as microestruturas notamos a influência dos tratamentos termomecânicos, no qual o tratamento de homogeneização provoca o aumento da fase α'' , devido ao crescimento das estruturas aciculares, enquanto o processo de laminação ocasiona a deformação mecânica e a redução do tamanho do grão.



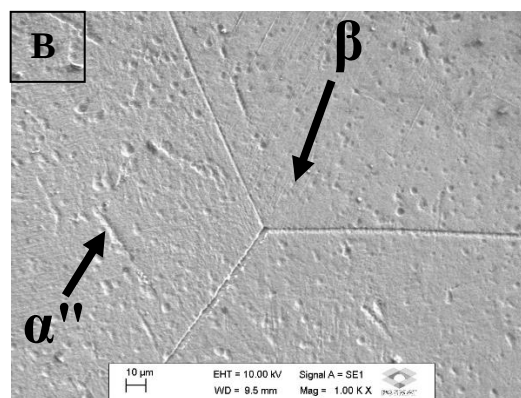
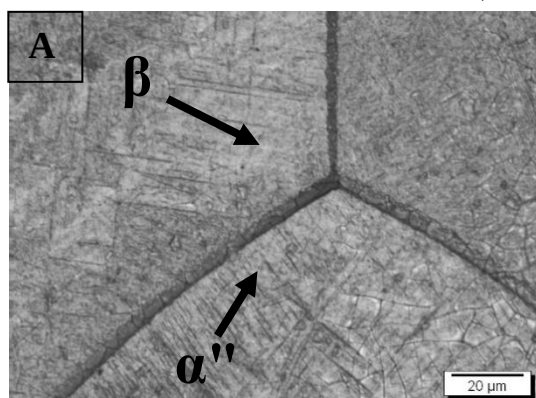
a) Condição bruta de fusão



b) Condição após tratamento térmico de homogeneização



c) Condição laminada



d) Condição após tratamento térmico de solubilização

Figura 29 - Micrografias ópticas (A) e eletrônicas da liga Ti-25Ta-10Nb (B).

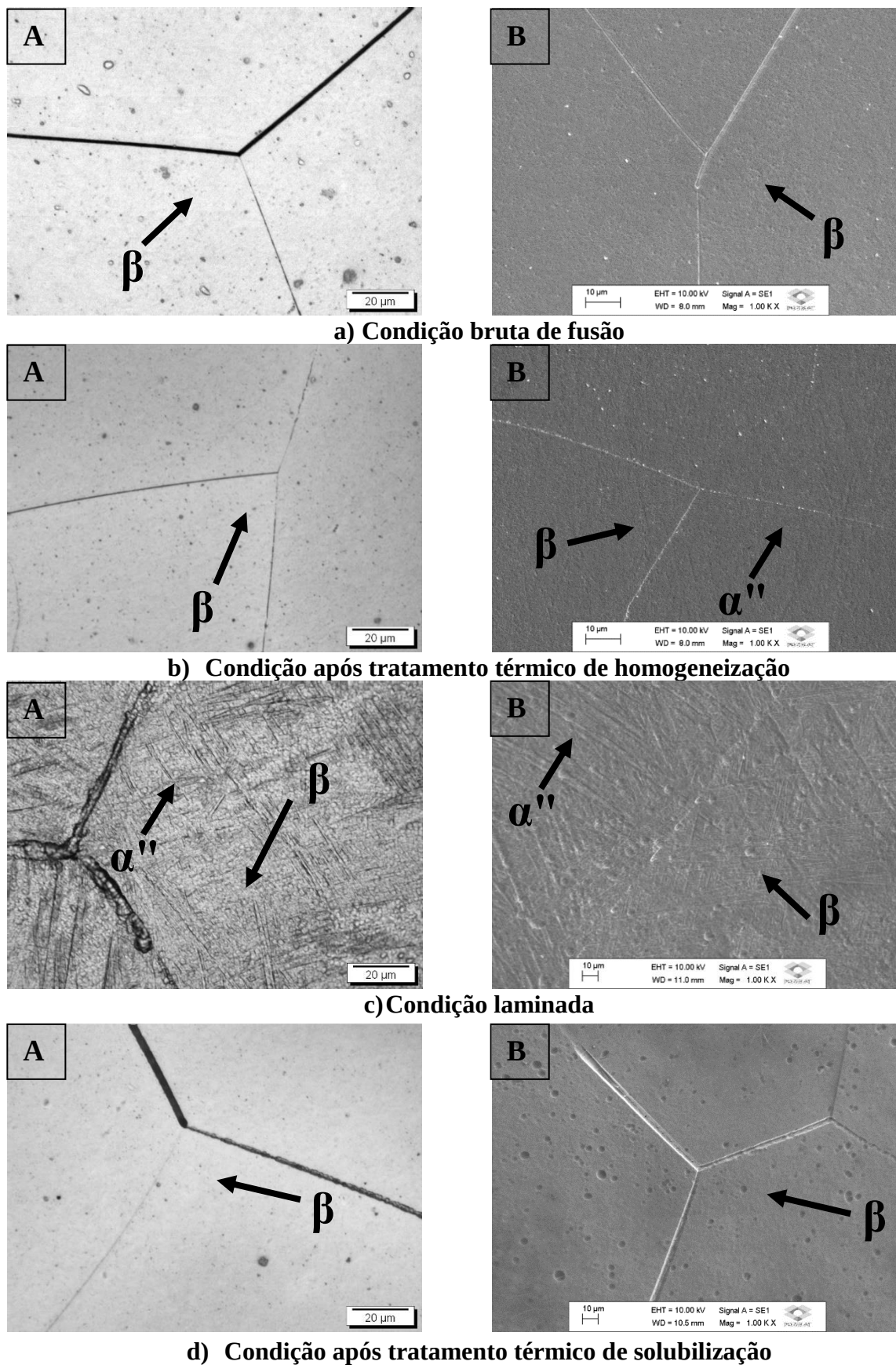


Figura 30 - Micrografias ópticas (A) e eletrônicas da liga Ti-25Ta-20Nb (B).

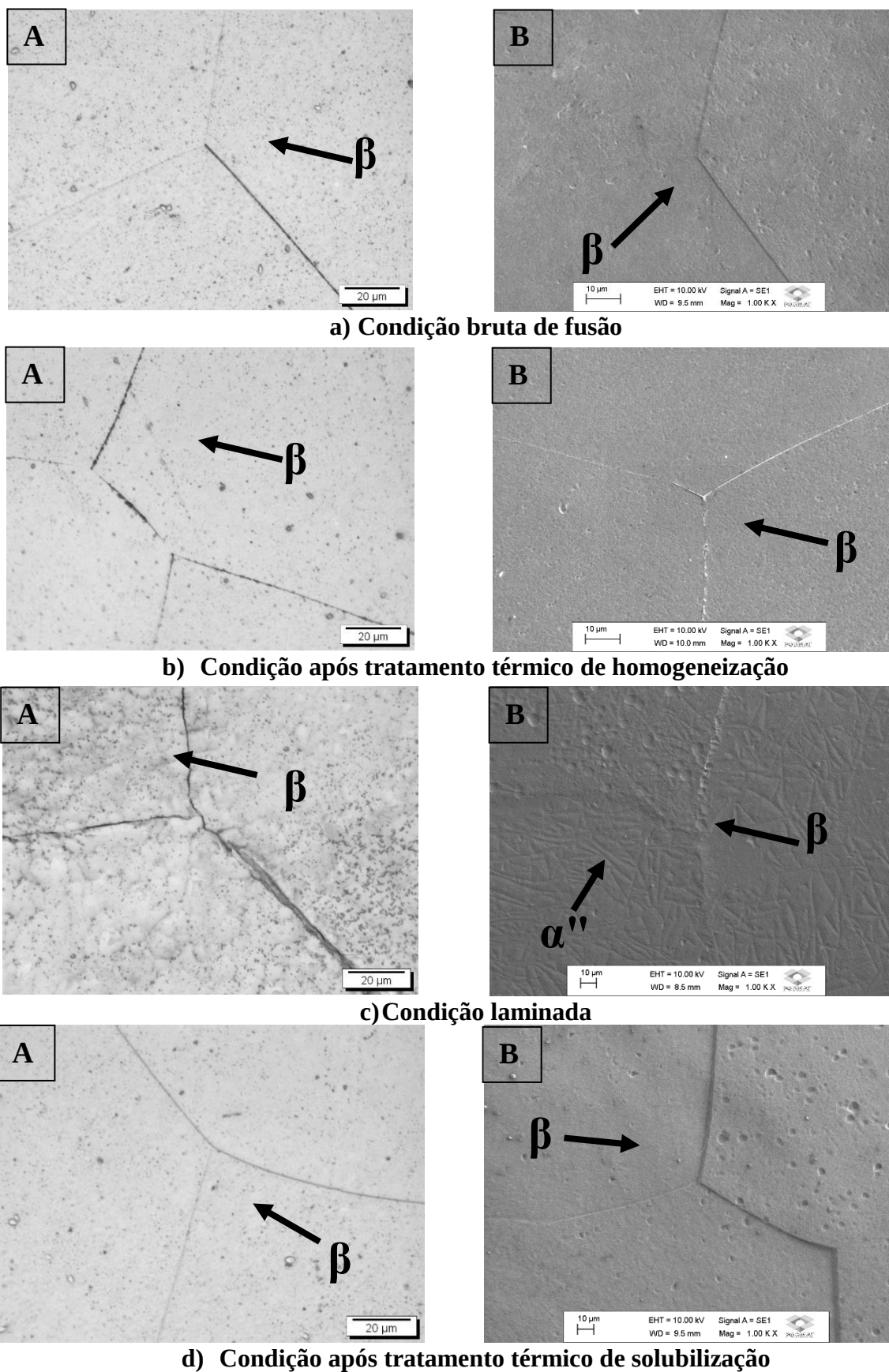
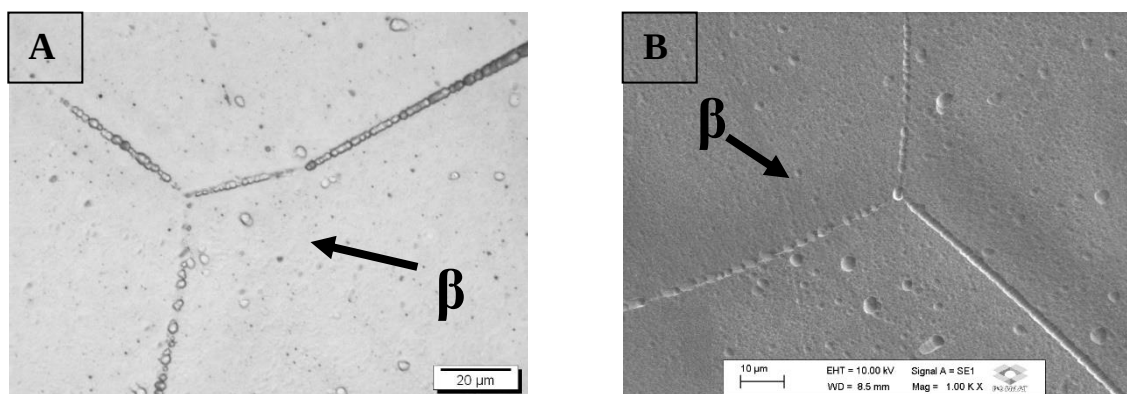
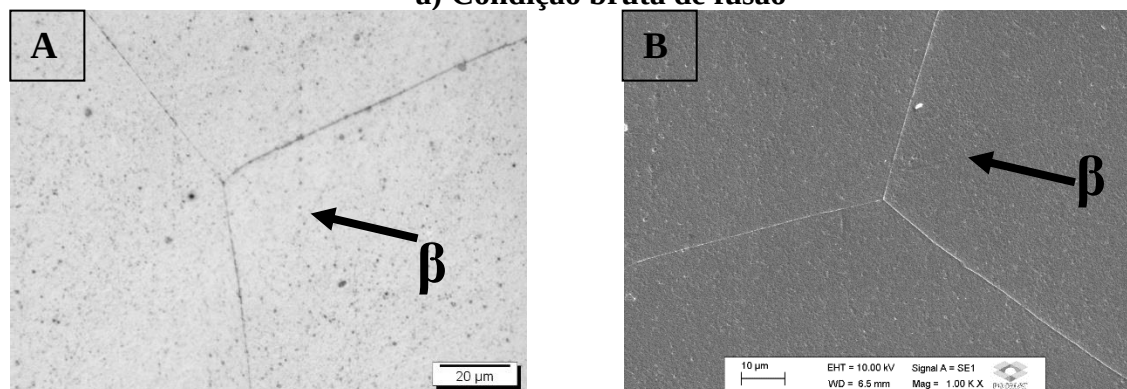


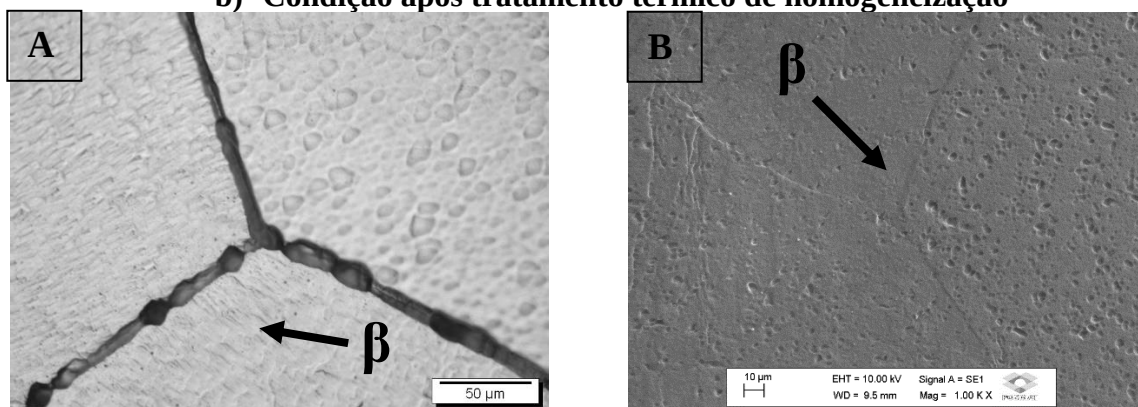
Figura 31 - Micrografias ópticas (A) e eletrônicas da liga Ti-25Ta-30Nb (B).



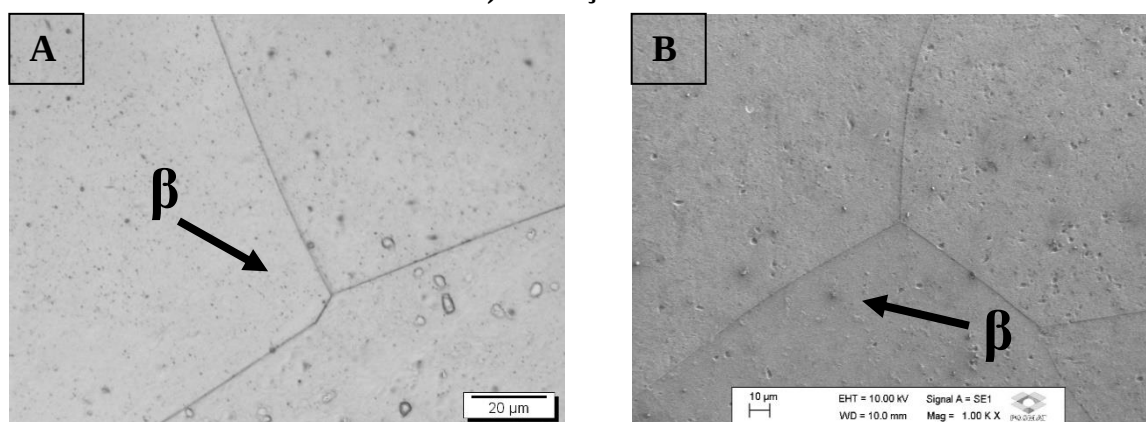
a) Condição bruta de fusão



b) Condição após tratamento térmico de homogeneização



c) Condição laminada



d) Condição após tratamento térmico de solubilização

Figura 32 - Micrografias ópticas (A) e eletrônicas da liga Ti-25Ta-40Nb (B).

As estruturas cristalinas que constituem as ligas interferem diretamente nas propriedades mecânicas. A Figura 33 apresenta um comparativo entre os resultados de dureza das ligas do sistema Ti-25Ta-xNb (10, 20,30 e 40% em peso) relativos aos diferentes processamentos.

Os valores de microdureza estão correlacionados com fatores tais como a mobilidade de discordâncias. Altos valores de dureza demandam forças mecânicas elevadas para que ocorra deformação plástica. Em oposição, quando o material se deforma facilmente e conseqüentemente é mais dúctil, pode-se considerar pequena a limitação do movimento de discordâncias (CALLISTER, 2006).

Através do gráfico da Figura 33 observa-se que, ao analisarmos cada composição individualmente, os diferentes tratamentos termomecânicos não alteraram significativamente os valores de dureza, com exceção da liga Ti-25Ta-20Nb na condição homogeneizada. Este alto crescimento pode ser atribuído à possível presença da fase ômega na amostra. Para validação desta fase é necessário realizar medidas de microscopia eletrônica de transmissão.

Os valores de dureza das ligas Ti-25Ta-10Nb e Ti-25Ta-20Nb quando comparadas, indicam resultados semelhantes, a justificativa se pauta em ambas apresentarem concentrações volumétricas equivalentes de fases α'' e β . A condição laminada da liga Ti-25Ta-20Nb é constituída por 76% de fase β , sendo esta a que apresenta menor valor de microdureza dentre as ligas com 20% em peso de Nb.

As medidas também indicam que há um decaimento nos valores de dureza ao serem comparadas as ligas Ti-25Ta-10Nb e Ti-25Ta-20Nb com as ligas Ti-25Ta-30Nb e Ti-25Ta-40Nb. Ligas com maiores concentrações de nióbio tem como característica maior concentração de fase β , que dentre as fases é a que menor apresenta valores de dureza (LEE, 2002).

Por fim, todas as ligas do sistema Ti-25Ta-xNb apresentam valores de dureza maiores que o titânio puro grau 2 (167HV), devido a massa atômica do tântalo (180,948 u) e do nióbio (92,906 u) serem maiores que a massa atômica do titânio (47,867 u), causando endurecimento por solução sólida. As estruturas cristalinas presentes em cada amostra também influenciam neste resultado.

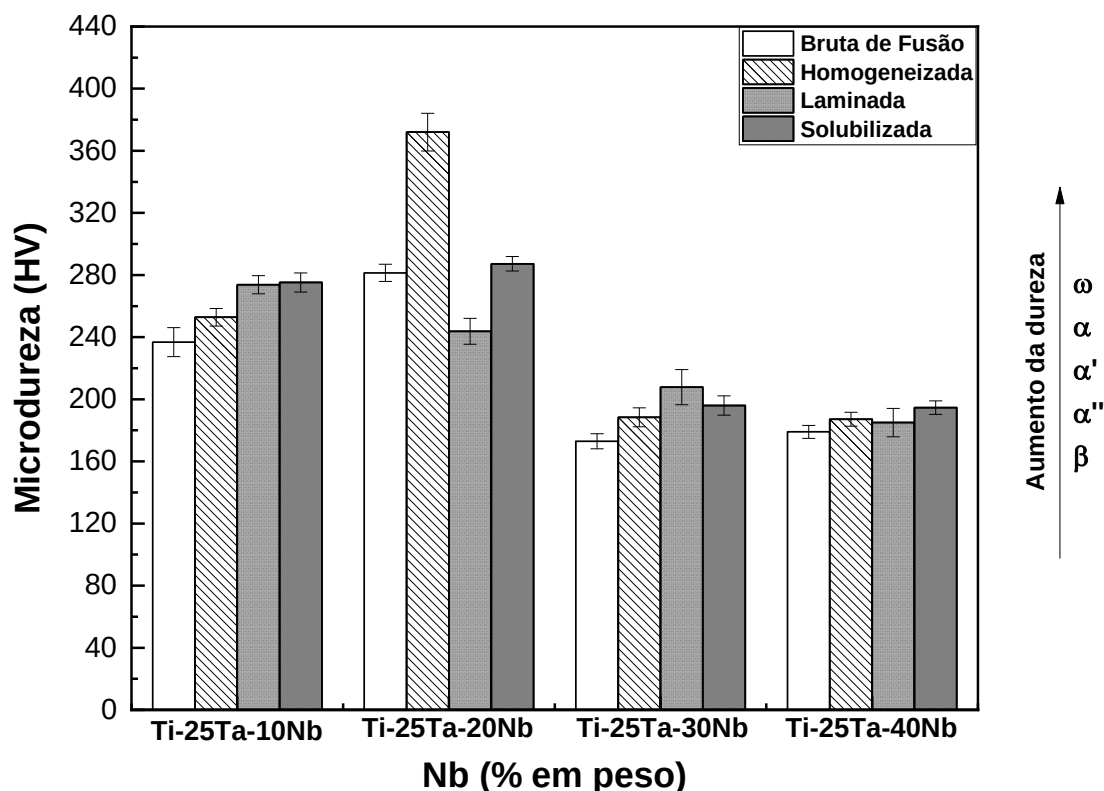


Figura 33 – Valores de dureza do sistema Ti-25Ta-xNb para as quatro condições estudadas.

A Figura 34 apresenta um comparativo entre os valores de módulo de elasticidade do sistema Ti-25Ta-xNb nas condições laminada e solubilizada.

O módulo de elasticidade é proporcional à força de ligação entre os átomos que compõem as respectivas ligas. Além de processamentos termomecânicos, a composição química pode influenciar diretamente na estrutura cristalina do material.

Ao analisarmos as ligas na condição laminada notamos que os valores de módulo de elasticidade diminuem conforme ocorre o aumento da fase beta. Isto ocorre porque a fase β apresenta menor valor de módulo de elasticidade devido a distância entre os átomos serem maiores (COLLINGS, 1984).

Com exceção da liga Ti-25Ta-20Nb verifica-se que as ligas na condição solubilizada apresentam valores maiores de módulo de elasticidade quando comparadas a ligas na condição laminada, isto ocorre pois há a possibilidade das ligas solubilizadas terem em sua composição a fase ω como estrutura cristalina, sendo esta responsável por altos valores de módulo de elasticidade.

As composições que apresentam menores valores de módulo de elasticidade são Ti-25Ta-40Nb na condição laminada e Ti-25Ta-20Nb na condição solubilizada.

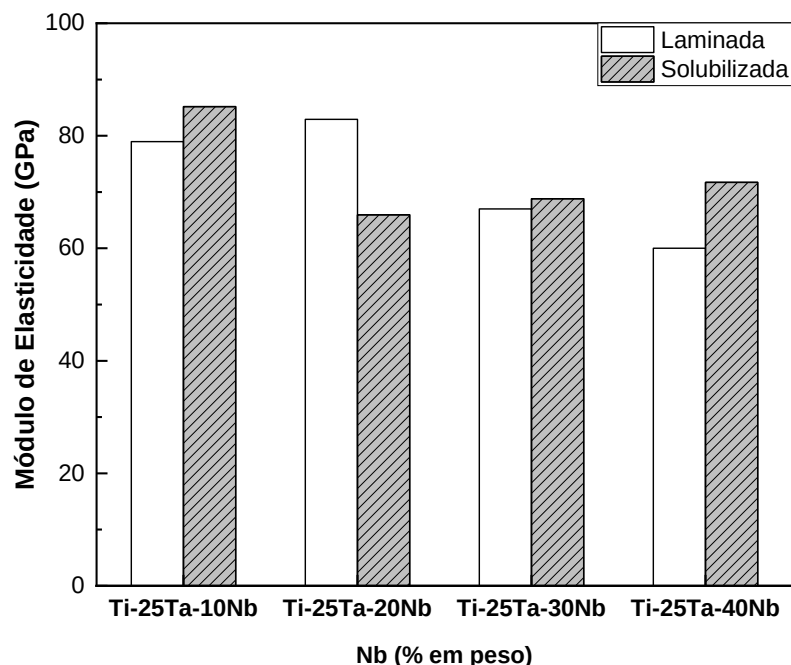


Figura 34 – Valores de módulo de elasticidade do sistema Ti-25Ta-xNb nas condições laminada e solubilizada.

5.3. EFEITO DO NIÓBIO COMO ELEMENTO SUBSTITUCIONAL

Neste subtópico será analisada a influência do nióbio como elemento substitucional de liga. A condição solubilizada após a laminação a quente foi utilizada para realizar o comparativo entre as composições.

A Figura 35 apresenta os difratogramas de raios X em função do nióbio. A liga Ti-25Ta-10Nb apresenta picos característicos das estruturas cristalinas α' , α'' e β . A liga Ti-25Ta-20Nb apresenta uma quantidade menor de picos, que indicam a presença das fases α'' e β , sendo o pico que representa a fase β o de maior intensidade. As ligas Ti-25Ta-30Nb e Ti-25Ta-40Nb são constituídas apenas pela fase β . Logo as estruturas cristalinas das ligas foram sensíveis a adição de nióbio, corroborando com resultados já publicados na literatura como de Lee, Ju e Chern Lin (2002), e Silva (2014), que apontam o nióbio como elemento beta estabilizador.

Ao analisarmos os difratogramas também é possível verificar um pequeno deslocamento dos picos para direita, conforme ocorre a adição de nióbio nas ligas, este padrão é um indicativo de que os valores de parâmetro de rede foram alterados, esta mudança ocorre devido ao raio atômico do titânio ser menor que o raio atômico do nióbio, logo há um aumento do parâmetro de rede.

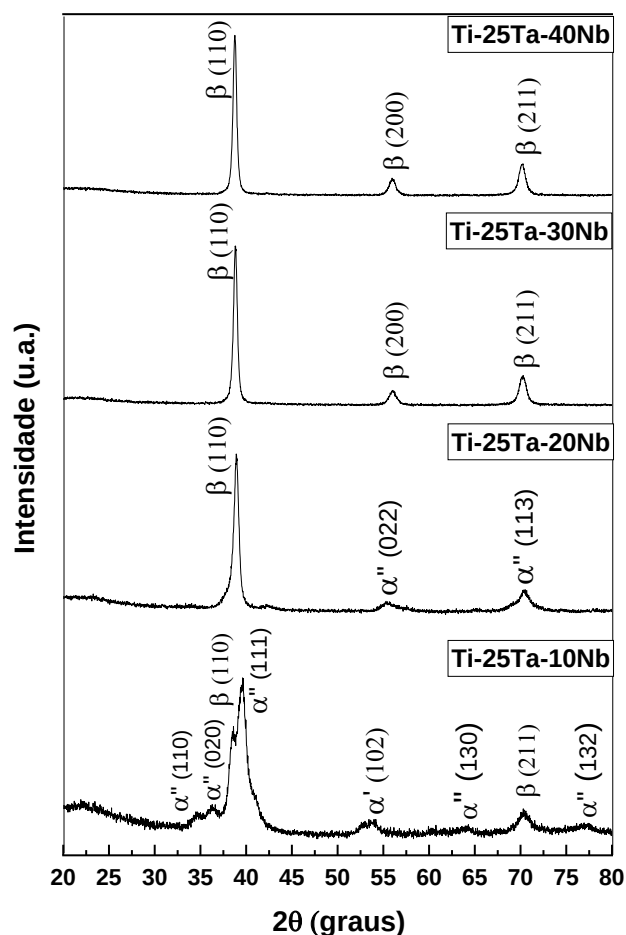


Figura 35 – Difratogramas de raios X das ligas na condição solubilizada.

A Figura 36 apresenta a quantificação de cada fase das ligas do sistema Ti-25Ta-xNb ($x = 10, 20, 30$ e 40% em peso), na condição solubilizada. A liga Ti-25Ta-10Nb apresenta uma pequena quantidade de fase α' (6%), enquanto a fase β corresponde a 31% e a fase α'' equivale a 63%. A liga Ti-25Ta-20Nb apresenta estrutura cristalina ortorrômbica α'' corresponde a 23%, e fase β equivalente a 77%. As ligas Ti-25Ta-30Nb e Ti-25Ta-40Nb apresentam 100% de fase β em sua composição. A redução da fase α'' reforça o caráter β estabilizador do nióbio, sendo um indicativo para uma possível

diminuição da temperatura β -transus.

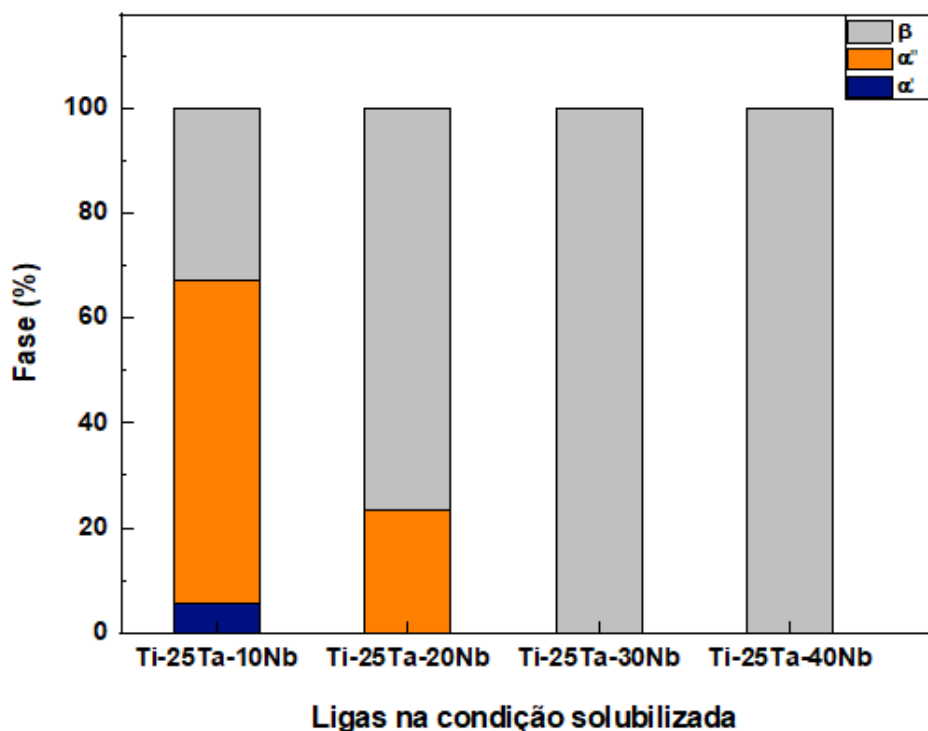


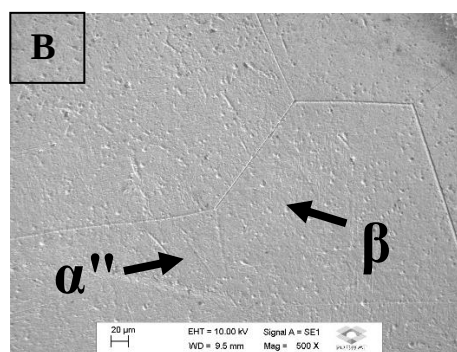
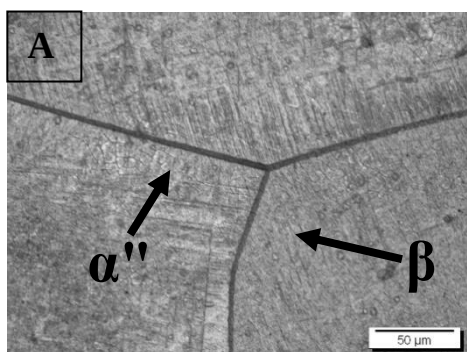
Figura 36 – Análise quantitativa de fase do sistema Ti-25Ta-xNb na condição solubilizada.

A Figura 37 apresenta as micrografias ópticas e eletrônicas de varredura do sistema Ti-25Ta-xNb ($x = 10, 20, 30$ e 40% em peso) após o tratamento térmico de solubilização. Ambas as imagens obtidas pelos microscópios corroboram entre si.

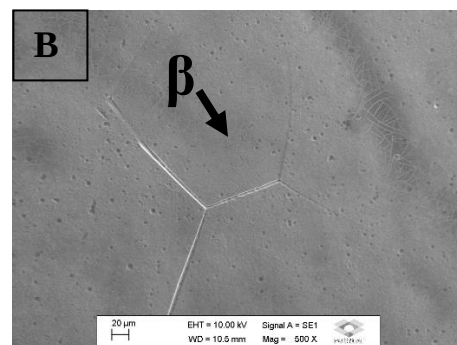
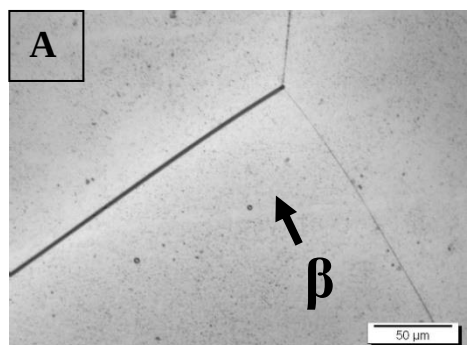
As micrografias da liga Ti-25Ta-10Nb são compostas por agulhas mais finas características da fase martensítica α' , e grãos equiaxiais que representam a fase β . A estrutura hexagonal distorcida α' identificada nas medidas de raios X não foram visíveis nas micrografias, o que pode estar atrelado a pequena quantidade volumétrica em que esta fase se apresenta.

A microestrutura da liga Ti-25Ta-20Nb é constituída somente por grãos equiaxiais que indicam a fase β . A fase martensítica α' identificada nas medidas de raios X não foram visíveis nas micrografias.

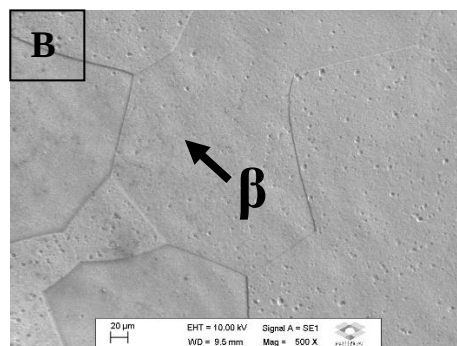
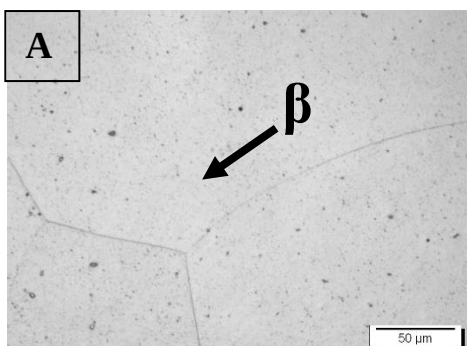
É possível visualizar com nitidez nas ligas Ti-25Ta-30Nb e Ti-25Ta-40Nb somente a presença de grãos equiaxiais da fase β . Pode-se afirmar que as micrografias também foram sensíveis à concentração de nióbio.



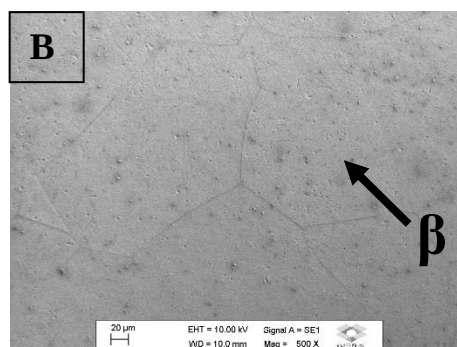
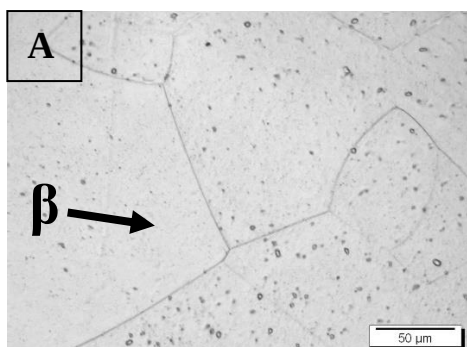
a) Ti-25Ta-10Nb



b) Ti-25Ta-20Nb



c) Ti-25Ta-30Nb



d) Ti-25Ta-40Nb

Figura 37- Micrografias ópticas (A) e micrografias eletrônicas de varredura (B) do sistema Ti-25Ta-xNb na condição solubilizada.

A Figura 38 apresenta os valores de dureza juntamente com o módulo de elasticidade, e as estruturas cristalinas que constituem cada liga do sistema Ti-25Ta-xNb ($x = 10, 20, 30$ e 40%) na condição solubilizada. O comparativo entre as propriedades demonstra que o sistema é sensível ao acréscimo de nióbio.

As ligas Ti-25Ta-10Nb e Ti-25Ta-20Nb apresentam maiores valores de dureza dentre as ligas estudadas, 275 HV e 287 HV respectivamente, esse resultado pode ser justificado devido a presença das fases martensíticas em ambas as composições. Sendo que a liga Ti-25Ta-10Nb apresenta dentre sua composição a estrutura cristalina α' , que é uma das fases que mais contribui para o aumento da dureza (ZHOU, 2008).

Através da literatura científica sabe-se que a fase ω dentre as estruturas cristalinas é a que apresenta maior valor de dureza, seguida das fases martensíticas α' , α'' , e fase β (GABRIEL, 2013; ZHOU, 2008).

As ligas com maiores porcentagens de nióbio e que consequentemente são constituídas somente pela fase β , como Ti-25Ta-30Nb e Ti-25Ta-40Nb apresentam valores de dureza equivalentes a 200HV, resultado próximo a dureza do titânio comercialmente puro e inferior as demais composições deste sistema.

Com relação ao módulo de elasticidade do sistema, nota-se também a influência do nióbio nos resultados. A liga trifásica Ti-25Ta-10Nb apresenta maior valor de módulo de elasticidade (85 GPa) devido a presença das fases α' e α'' . Com o acréscimo de Nb, o valor do módulo de elasticidade da liga Ti-25Ta-20Nb caiu bruscamente, sendo a liga com menor valor de módulo de elasticidade do sistema estudado (66 GPa), este resultado está atrelado a liga ser β -metaestável, esse grupo de ligas têm se destacado na área biomédica por também apresentarem baixos valores de módulo (ZHOU, NIINOMI, AKAHORI, 2004; ZHOU, NIINOMI, 2009; QUADROS, 2019).

Analisando a Figura 38, vemos que os valores de módulo de elasticidade voltaram a aumentar para as ligas Ti-25Ta-30Nb e Ti-25Ta-40Nb, medindo respectivamente 69 GPa e 72 GPa. A justificativa pode estar atrelada ao aumento da estabilização da fase β , que proporciona o crescimento da energia de ligação da liga, diminuindo a distância interatômica da estrutura cúbica de corpo centrado (LÜTJERING e WILLIAMS, 2003). Outro fator que pode ter contribuído para este resultado é a presença da fase ω , que tem como característica aumentar os valores de dureza e módulo de elasticidade.

Mesmo com acréscimo do módulo elasticidade após 20% em peso de Nb, todas as ligas do sistema apresentaram resultados de módulo de elasticidade menores e mais próximos do osso cortical (30 GPa), quando comparados às ligas comercialmente

utilizadas como o titânio comercialmente puro grau 2 (110 GPa), e a liga Ti-6Al-4V (114 GPa) (GEETHA,2009).

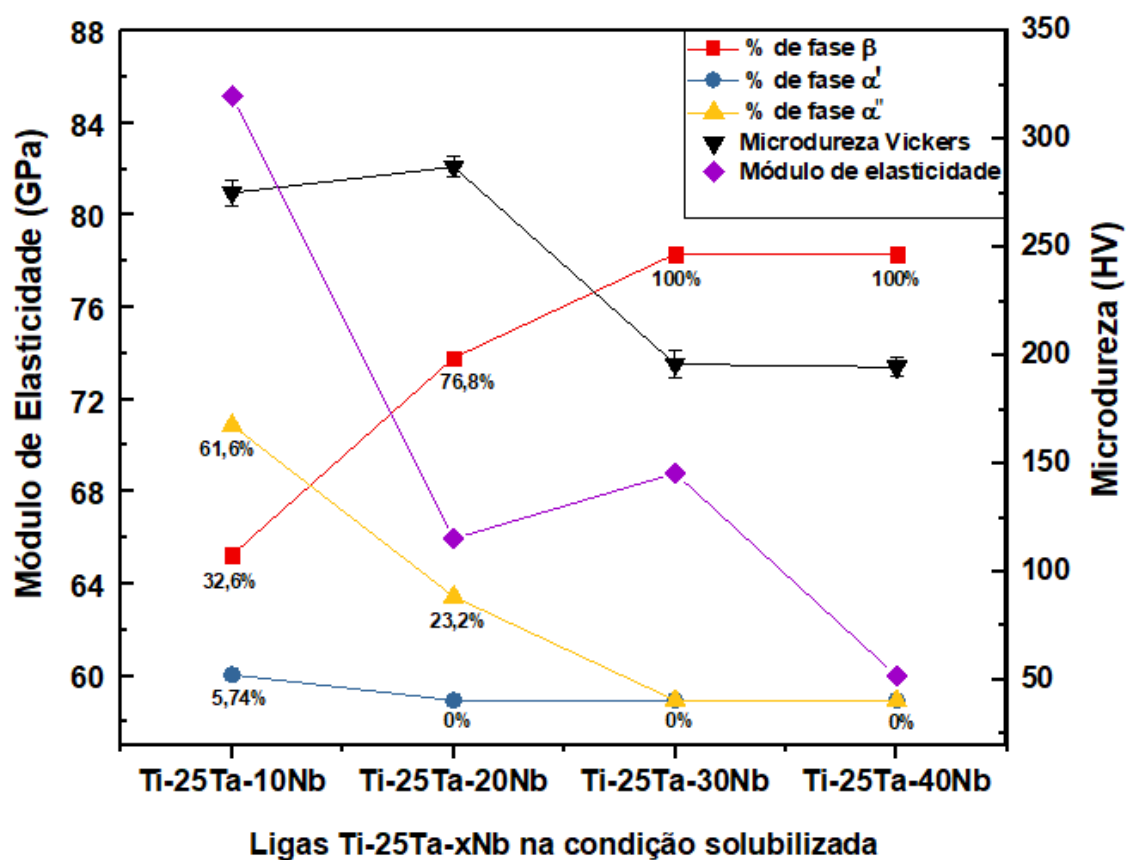


Figura 38 – Análise das porcentagens de fase em relação à microdureza e ao módulo de elasticidade do sistema Ti-25Ta-xNb na condição solubilizada.

Outro fator de extrema relevância quando estudamos biomateriais são os testes biológicos. A Figura 39 apresenta os resultados do ensaio de MTT indireto. A ISO 10993 afirma que ocorre morte celular quando há uma diferença de 30% do resultado experimental para o controle positivo. Ao analisarmos individualmente cada liga notamos que nenhum resultado está próximo dos 30%, além de todos os pontos de cada composição se encontrarem dentro do desvio padrão. Logo, nenhuma liga das que foram desenvolvidas do Ti-25Ta-xNb apresenta efeitos citotóxicos ao organismo.

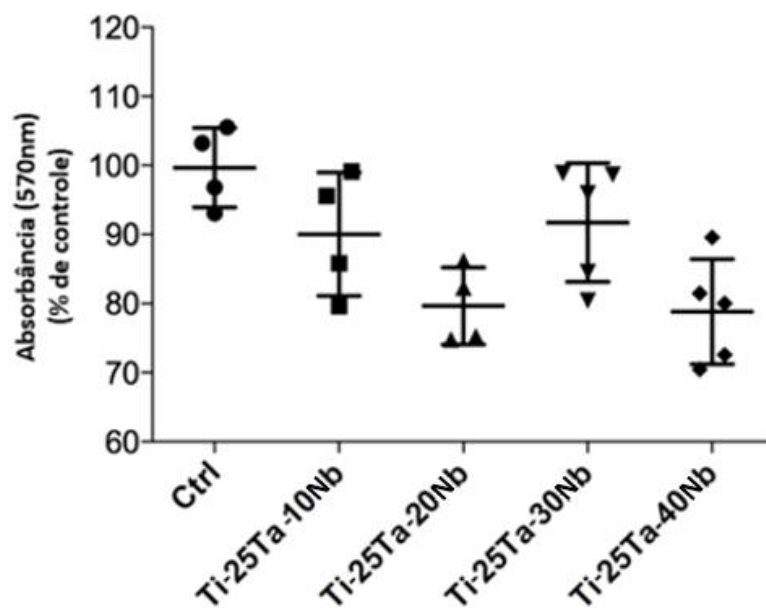


Figura 39- Teste de citotoxicidade do sistema Ti-25Ta-xNb.

6. CONCLUSÕES

- As medidas de densidade e EDS indicam que as ligas apresentam estequiometria adequada, assim como o mapeamento químico representa que as amostras foram fundidas corretamente e possuem boa homogeneidade.
- Os resultados de difração de raios X indicam que principalmente as ligas Ti-25Ta-10Nb e Ti-25Ta-20Nb foram sensíveis aos tratamentos termomecânicos.
- Os elementos Nióbio e Tântalo atuaram como elementos beta estabilizadores do sistema Ti-25Ta-xNb ($x = 10, 20, 30$ e 40% em peso).
- As estruturas e as microestruturas das ligas do sistema Ti-25Ta-xNb foram sensíveis à adição de nióbio e sofreram influência dos tratamentos térmicos.
- Devido ao alto resultado de dureza da liga Ti-25Ta-20Nb na condição homogeneizada considera-se possível a presença da fase ômega.
- O sistema Ti-25Ta-xNb nas diferentes condições apresentaram valores de módulo elasticidade promissores e abaixo das ligas atualmente comercializadas, como Ti-cp e Ti-6Al-4V, indicando o caráter β -estabilizador dos elementos tântalo e nióbio.
- O teste de MTT indireto, indicou que nenhuma das ligas desenvolvidas neste trabalho provocam morte celular, logo não são citotóxicas.
- Dentre as ligas estudadas a que apresenta melhores resultados é a Ti-25Ta-20Nb na condição solubilizada, por apresentar valor de dureza próximo do Ti-cp e menor valor de módulo de elasticidade (66 GPa).
- As ligas foram sensíveis aos tratamentos termomecânicos e ao acréscimo de nióbio.
- Os resultados obtidos neste trabalho podem ser utilizados para complementar o diagrama *Bo-Md* que até então indicava uma área desconhecida para as ligas do sistema Ti-25Ta-xNb.

7. REFERÊNCIAS

- ABDEL-HADY, M.; HINOSHITA, K.; MORINAGA, M. **General approach to phase stability and elastic properties of β -type Ti-alloys using electronic parameters.** Scripta Materialia, v. 55, p. 477-480, 2006.
- ALEIXO, G.T., Afonso, C.R.M., Coelho, A.A., Caram, R. **Effects of Omega Phase on Elastic Modulus of Ti-Nb Alloys as a Function of Composition and Cooling Rate,** Solid State Phenomena, v. 138, pp 393-398, 2008.
- ALVES, A. C.; WENGER, F.; PONTTHIAUX, P.; CELIS, J. P.; PINTO, A. M.; ROCHA, L.A.; FERNANDES, J. C. S. **Corrosion mechanisms in titanium oxide-based films produced by anodic treatment.** Electrochimica Acta, v. 234, p. 16–27, 2017.
- ASKELAND, D. R.; PHULÉ, P. P., **The Science and Engineering of Materials**, 4^a Ed, Brooks/Cole-Thomson Learning, Califórnia, 2003
- ATCP Engenharia Física. Disponível em: www.atcp.com.br. Acesso em: 10 de novembro de 2015.
- BAI, Y.; DENG, Y.; ZHENG, Y.; LI, Y.; ZHANG, R.; LV, Y.; ZHAO, Q.; WEI, S. **Characterization, corrosion behavior, cellular response and in vivo bone tissue compatibility of titanium-niobium alloy with low Young's modulus.** Materials Science and Engineering C, v. 59, p. 565–576, 2016.
- BANERJEE, D.; WILLIAMS, J. C. **Perspectives on titanium science and technology.** Acta Materialia, v. 61, p. 844-879, 2013.
- BANUMATHY, S.; MANDAL, R. K.; SINGH, A. K. **Structure of orthorhombic martensitic phase in binary Ti-Nb alloys.** Journal of Applied Physics, v. 106, 6 p., 2009.
- BERTRAND, E. et al. **Synthesis and characterisation of a new superelastic Ti–25Ta–25Nb biomedical alloy.** Journal of the mechanical behavior of biomedical materials, v. 3, n. 8, p. 559-564, 2010.
- BOYER, R.; WELSCH, G.; COLLINGS, E. W. **Materials properties handbook: titanium alloys.** ASM International: USA. 1994.
- BRESCIANI FILHO, E et al. **Conformação Plástica dos Metais**, 6^a Ed, versão digital, 2011.
- CHAPPARD, D., BIZOT, P., MABILLEAU, G., HUBERT, L. **Aluminum and bone: Review of new clinical circumstances associated with Al³⁺ deposition in the calcified matrix of bone,** Morphologie, pp. 1–11, 2016.

- COSTA, N. A. ET AL. **Growth Mechanisms and Tribocorrosion Behavior of Bio-Functionalized ZrO₂ Nanoparticles-Containing MAO Coatings Formed on Ti-40Nb Alloy.** Journal of Bio- and Tribo-Corrosion, v. 7, n. 2, 2021.
- COSTA, N. A. ET AL. **Influence of the molybdenum on characteristics of oxide films produced by micro-arc oxidation on Ti-15Zr-based alloys.** Surface and Coatings Technology, v. 408.
- CRUZ, H. M. V.; SOUZA, J. C. M.; HENRIQUES, M.; ROCHA, L. A. **Tribocorrosion and bio-tribocorrosion in the oral environment: the case of dental implants.** In: Biomedical Tribology, 2011, p. 1–33.
- CULLITY, Bernard Dennis. **Elements of X-ray Diffraction.** Addison-Wesley Publishing, 1956.
- CURTIS, E. M.; MOON, R. J.; HARVEY, N. C.; COOPER, C. **The impact of fragility fracture and approaches to osteoporosis risk assessment worldwide.** Bone, v. 104, p. 29–38, 2017.
- DARBRE, P. D. **Aluminum, antiperspirants and breast cancer.** Journal of Inorganic Biochemistry, v. 99, n. 9, pp. 1912–1919, 2005.
- DOBROMYSLOV, A. V.; ELKIN, V. A. **The orthorhombic α'' -phase in binary titanium- based alloys with d-metals of V-VII groups.** Materials Science and Engineering A, v. 438-440, p. 324-326, 2006.
- DONACHIE, M. J. **Titanium – a technical guide.** ASM International: Ohio. 1988.
- Gabriel, S.B., et al., **Maximisation of the ratio of microhardness to the Young's modulus of Ti–12Mo–13Nb alloy through microstructure changes.** Materials Science and Engineering: C, 2013. 33(6): p. 3319-3324.
- GEETHA, M. et al. **Ti-based biomaterials, the ultimate choice for implants – A review.** Progress in Materials Science, v. 54, p. 397-425, 2009.
- GEETHA, M.; MUDALKI, K. U.; GOGIA, A. K.; ASOKAMANI, R.; RAJ, B. **Influence of microstructure and alloying elements on corrosion behaviour of Ti-13Nb-13Zr alloy.** Corrosion Science, Vol.46, p.877-892, 2004.
- GOLDSTEIN, J.; NEWBURY, D.; JOY, D.; LYMAN, C.; ECHLIN, P.; LIFSHIN, E.; SAWYER, L.; MICHAEL, J. **Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis.** 3^a ed., 2003.
- GRANDINI, C. R.; GOVEDISE, W.; BORGES, A. C. **Projeto e construção de um sistema para tratamentos térmicos em ultra-alto-vácuo.** In: CONFERÊNCIA

BRASILEIRA SOBRE TEMAS DE TRATAMENTOS TÉRMICOS. Anais da I Conferência Brasileira sobre Temas de Tratamentos Térmicos. São Paulo. 2003.

- HALLIDAY, D.; RESNICK, R, MERRIL, J. **Fundamentos de Física 2**, LTC Editora, Riode Janeiro, 1992.
- IBGE. **Tábua Completa de Mortalidade para o Brasil - 2019**: Breve análise da evolução da mortalidade no Brasil. Rio de Janeiro: IBGE, 2020.
- INORGANIC STRUCTURE CRYSTAL DATABASE (ICSD). Disponível em: <http://icsd.ill.eu/icsd/index.php>. Acesso em: 10 ago de 2022.
- ISO 10993. **Biological evaluation of medical devices. Part 5: Test for cytotoxicity: in vitro methods**, International Organization for Standardization, Genebra (Sweden): ISO, 2009.
- KAUR, MANMEET; SINGH, K. **Review on titanium and titanium based alloys as biomaterials for orthopaedic applications**. Materials Science and Engineering: C, v. 102, p. 844-862, 2019.
- KURODA, P. A. B., QUADROS, F. D. F., ARAÚJO, R. O. D., AFONSO, C. R. M., & GRANDINI, C. R. **Effect of thermomechanical treatments on the phases, microstructure, microhardness and young's modulus of Ti-25Ta-Zr alloys**. Materials, 12(19), 3210., 2019.
- KURODA, PEDRO AKIRA BAZAGLIA ET AL. **Preparation, structural, microstructural, mechanical and cytotoxic characterization of as-cast Ti-25Ta-Zr alloys**. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, v. 31, n. 2, p. 1-8, 2020.
- LAING, P. G., FERGUSON JR., A. B., HODGE, E. S. **Tissue reaction in rabbit muscle exposed to metallic implants**, Journal of Biomedical Materials Research, v. 1, pp. 135-49, 1967.
- LEE, C. M.; JU, C. P.; CHERN LIN, J. H. **Structure-property relationship of cast Ti-Nb alloys**. Journal of Oral Rehabilitation, v. 29, p. 314–322, 2002.
- LEE, C. M.; JU, C. P.; CHERN LIN, J. H. **Structure-property relationship of cast Ti-Nb alloys**. Journal of Oral Rehabilitation, v. 29, p. 314–322, 2002.
- LEYENS, C.; PETERS, M. **Titanium and titanium alloys – fundamentals and applications**. Wiley-VHC: Weinheim. 2003.
- LIDE, D. R. **Handbook of Chemistry and Physics**. 80 ed. CRC Press: New York, 2005.

- LONG, M.; RACK, H. J. **Titanium alloys in total joint replacement** – A materials scienceperspective. *Biomaterials*, v. 19, p. 1621-1639, 1998
- LOPES, J. F. S. C. **Avaliação de Processos de Deformação Plástica, Recristalização e Envelhecimento de Ligas Ti-Nb**. 2010, 131f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas. Campinas.
- LÜTJERING, G. AND J.C. WILLIAMS, **Titanium**. 2003: Springer.
- LÜTJERING, G.; WILLIAMS, J. C. **Titanium – Engineering Materials and Processes**, Springer: New York, EUA, 2003.
- LÜTJERING, Gerd; WILLIAMS, James C. **Titanium**. Springer Science & Business Media, 2007.
- MACCAURO, Giulio et al. **An overview about biomedical applications of micron and nano size tantalum**. *Recent patents on biotechnology*, v. 3, n. 3, p. 157-165, 2009.
- MARKETS, M.A. **Biomaterials Market by Type of Materials (Metallic, Ceramic, Polymers, Natural) & Application (Cardiovascular, Orthopedic, Dental, Plastic Surgery, Wound Healing, Neurology, Tissue Engineering, Ophthalmology)**—Global Forecast to 2021.
- METIKOŠ-HUKOVIĆ, M.; KWOKAL, A.; PILJAC, J. **The influence of niobium and vanadium on passivity of titanium-based implants in physiological solution**. *Biomaterials*, v. 24, p. 3765–3775, 2003.
- MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Perfil da Mineração do Nióbio**, Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral, Relatório Técnico 20, pp. 1-49, 2010.
- MORINAGA, M.; YUKAWA, H. **Alloy design with the aid of molecular orbital method**. *Bulletin of Materials Science*, v. 20, n. 6, p. 805-815, 1997.
- NIINOMI, M. **Mechanical biocompatibilities of titanium alloys for biomedical applications**. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, v. 1, p. 30-42, 2008
- NIINOMI, M.; NAKAI, M.; e HIEDA, J. **Development of new metallic alloys for biomedical applications**, *Acta Biomaterialia*, v. 8, p. 3883-3903, 2012.
- NIINOMI, M.; HATTORI, T.; MORIKAWA, K.; KASUGA, T.; SUZUKI, A.; FUKUI, H.; NIWA, S. **Development of Low Rigidity. BETA.-type Titanium Alloy for Biomedical Applications**. *Materials Transactions*, v. 43, n. 12, p. 2970-2977, 2002.
- PARK, J. B.; BRONZINO, J. D. **Biomaterials – Principles and Applications**. CRC

Press: New York. 2003.

- PATEL, NITESH R.; GOHIL, PIYUSH P. **A review on biomaterials: scope, applications & human anatomy significance.** International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering, v. 2, n. 4, p. 91-101, 2012.
- PATRICIO, MA Tito et al. **Relationship between microstructure, phase transformation, and mechanical behavior in Ti-40Ta alloys for biomedical applications.** Journal of materials research and technology, v. 14, p. 210-219, 2021.
- QUADROS, F.F.; KURODA, P.A.B.; SOUSA, K.D.S.J.; DONATO, T.A.G.; GRANDINI, C.R. **Preparation, structural and microstructural characterization of Ti-25Ta-10Zr alloy for biomedical applications.** J.Mater. Res. Technol. 2019, 8, 4108–4114.
- RACK, H.J. AND J.I. QAZI, **Titanium alloys for biomedical applications.** Materials Science and Engineering: C, 2006. 26(8): p. 1269-1277.
- RATNER, B.D.e.a., **Biomaterial Science: An Introduction to Materials in Medicine.** 2º ed ed. 2004, Elsevier Academic Press: Londres
- SILVA, L. M. **Efeito de Elementos Substitucionais e Intersticiais na Microestrutura Dureza e Módulo de Elasticidade de Ligas Ti-Nb.** 2014. Tese (Doutorado), Universidade Estadual Paulista, 2014.
- SINHORETI, M. A. C.; VITTI, R. P.; CORRER-SOBRINHO, L. **Biomateriais na Odontologia: panorama atual e perspectivas futuras.** Rev. Assoc. Paul. Cir. Dent., v. 67, n. 3, p. 178-186, 2013.
- SOUSA, TIAGO SANTOS PEREIRA ET AL. **Morphology, crystalline structure and chemical composition of MAO treated Ti-15Zr-Mo surfaces enriched with bioactive ions.** Materials Research, v. 22, n. 6, 2019.
- SRIVASTAVA, Ashok K. **Anti-diabetic and toxic effects of vanadium compounds.** Molecular and Cellular Biochemistry, v. 206, n. 1, p. 177-182, 2000.
- STEINEMANN, S.G.; **Evaluation of Biomaterials,** Willey, New York (USA), 1980.
- WANG, K. **The use of titanium for medical applications in the USA,** Materials Science and Engineering: A, v. 213, p. 134-137, 1996.
- YASZIMSKI, M., et al., **Biomaterials in Orthopedics,** Marcel Dekker Inc. 412 p. 2004.
- ZAVAGLIA, C. A. C.; DA SILVA, MH Prado. **Biomaterials.** 2014.
- ZHANG, Xingdong; WILLIAMS, David (Ed.). **Definitions of biomaterials for the twenty-first century.** Elsevier, 2019.

- ZHOU, Y.L., M. NIINOMI, AND T. AKAHORI, **Decomposition of martensite α'' during aging treatments and resulting mechanical properties of Ti–Ta alloys**. *Materials Science and Engineering: A*, 2004. 384(1): p. 92-101.
- ZHOU, Y.L., NIINOMI, M. Microstructures and mechanical properties of Ti 50 mass% Ta alloy for biomedical applications. *Journal of Alloys and Compounds*, v.466, p.535-542, 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***, v. 29, p. 1061-1065, 2009.

8. ANEXOS

• FICHA CRISTALOGRÁFICA TITÂNIO FASE α

Name and formula

Reference code:	01-089-5009
Compound name:	Titanium
Common name:	Titanium - alpha
ICSD name:	Titanium
Empirical formula:	Ti
Chemical formula:	Ti

Crystallographic parameters

Crystal system:	Hexagonal
Space group:	P63/mmc
Space group number:	194
a (Å):	2,9440
b (Å):	2,9440
c (Å):	4,6780
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	120,0000
Calculated density (g/cm ³):	4,53
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	35,11
Z:	2,00
RIR:	6,43

Subfiles and quality

Subfiles:	Alloy, metal or intermetallic ICSD Pattern Inorganic
Quality:	Calculated (C)

Comments

ICSD collection code:	076265
Creation Date:	01/01/1970
Modification Date:	01/01/1970
ICSD Collection Code:	076265
Calculated Pattern Original Remarks:	REM M PDF 00-044-1294
Calculated Pattern Original Remarks:	REM M Cell with 17.9% O: 2.953, 4.760, with 34% O: 2.955, 4.729. c
	Test from ICSD: No R value given. Test from ICSD: At least one TF missing. Additional Patterns: See PDF 01-089-2762. Observations on the lattice parameters of the alpha and Ti O phases in the titanium-oxygen system. Cell from <i>Z. Phys. Chem. (B)</i> , 11 433-455 (1930): 2.953, 4.729. c (P63/MMC). N.

References

Primary reference:

Calculated from ICSD using POWD-12++

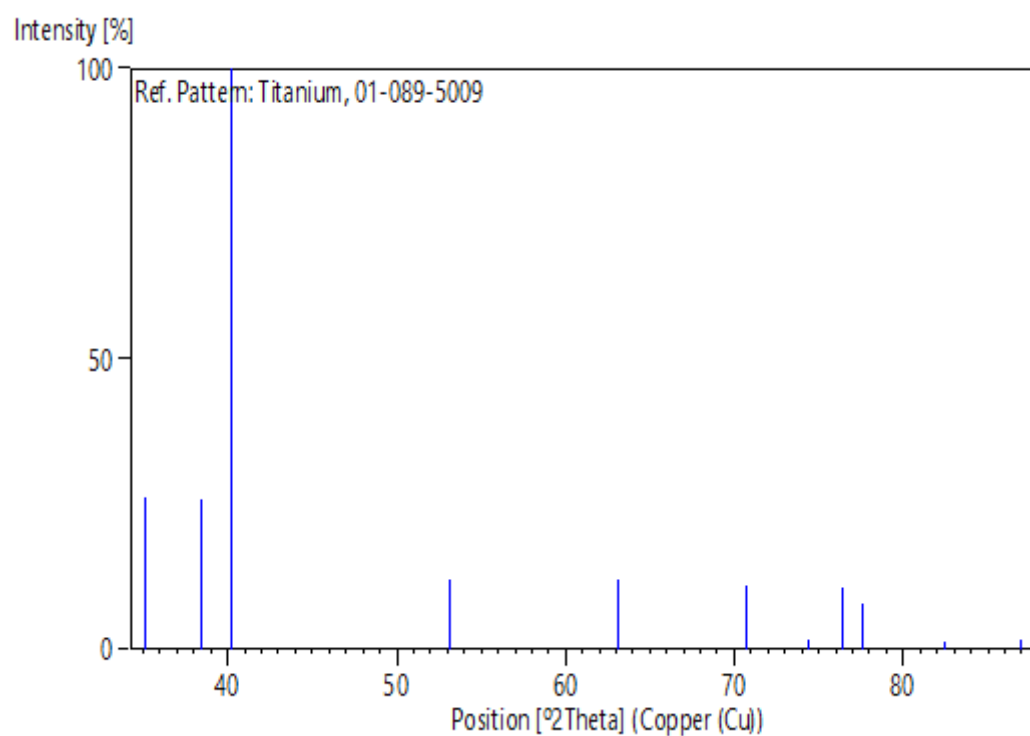
Structure:

Rostoker, W., *J. Met.*, **4**, 981, (1952)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	0	2,54958	35,171	26,1
2	0	0	2	2,33900	38,456	25,9
3	1	0	1	2,23868	40,252	100,0
4	1	0	2	1,72357	53,093	12,0
5	1	1	0	1,47200	63,108	11,9
6	1	0	3	1,33026	70,769	11,1
7	2	0	0	1,27479	74,351	1,5
8	1	1	2	1,24582	76,385	10,8
9	2	0	1	1,22994	77,554	7,7
10	0	0	4	1,16950	82,395	1,4
11	2	0	2	1,11934	86,971	1,7

Stick Pattern



• FICHA CRISTALOGRÁFICA TITÂNIO FASE α ''

Name and formula

Reference code:	03-065-7479
Compound name:	Niobium Titanium
PDF index name:	Niobium Titanium
Empirical formula:	NbTi ₄
Chemical formula:	Ti ₄ Nb

Crystallographic parameters

Crystal system:	Orthorhombic
Space group:	Cmcm
Space group number:	63
a (Å):	3,1660
b (Å):	4,8540
c (Å):	4,6520
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	90,0000
Calculated density (g/cm ³):	5,29
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	71,49
Z:	0,80
RIR:	6,72

Subfiles and quality

Subfiles:	Alloy, metal or intermetallic Inorganic NIST Pattern
Quality:	Calculated (C)

Comments

Creation Date:	01/01/1970
Modification Date:	01/01/1970
L 41556 11842 0. Temperature Factor:	TF was not given, B set to 1.000 for calc
Sample Preparation:	was prepared from spectroscopically pure niobium and titanium sponge by tungsten electrode arc melting under argon. The Titanium-Niobium System.

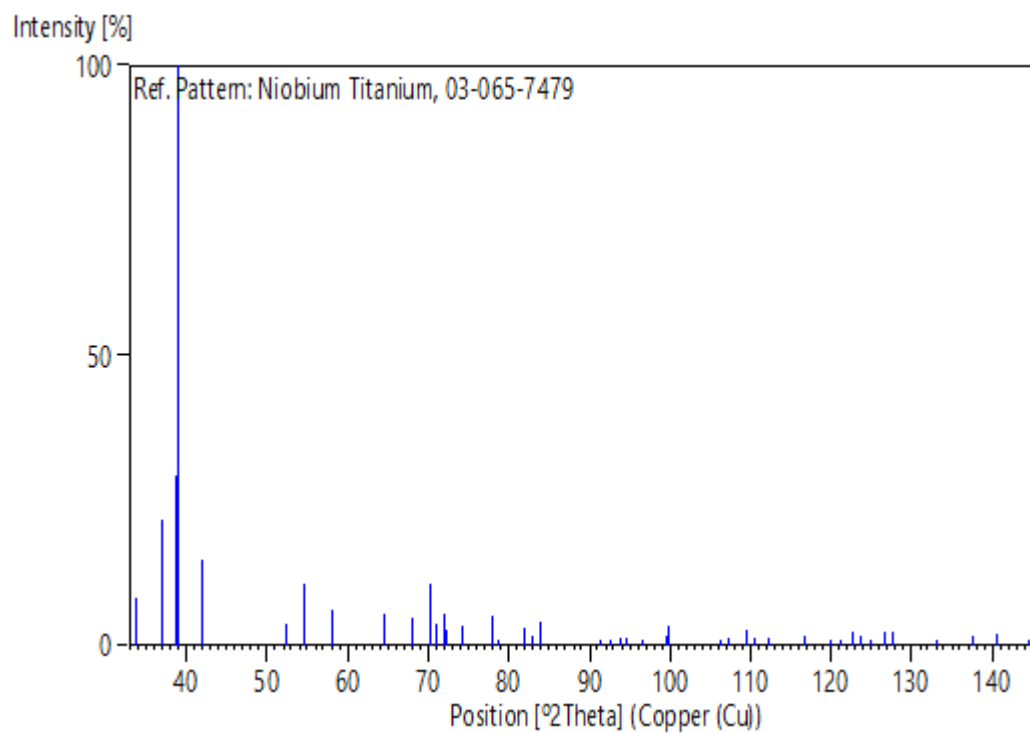
References

Primary reference:	<i>Calculated from NIST using POWD-12++</i>
Structure:	Brown, A. R. G., Clark, D., Eastabrook, J., Jepson, K. S., <i>Nature (London)</i> , 201 , 914, (1964)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	0	2,65179	33,774	8,3
2	0	2	0	2,42700	37,010	21,6
3	0	0	2	2,32600	38,680	29,4
4	1	1	1	2,30378	39,068	100,0
5	0	2	1	2,15177	41,953	14,8
6	1	1	2	1,74863	52,274	3,7
7	0	2	2	1,67930	54,607	10,7
8	2	0	0	1,58300	58,236	6,3
9	1	3	0	1,44076	64,640	5,5
10	1	3	1	1,37626	68,071	4,7
11	1	1	3	1,33860	70,263	10,8
12	2	2	0	1,32589	71,037	3,8
13	2	0	2	1,30868	72,117	5,5
14	0	2	3	1,30672	72,242	2,8
15	2	2	1	1,27511	74,329	3,3
16	1	3	2	1,22482	77,939	5,2
17	0	4	0	1,21350	78,807	0,2
18	0	4	1	1,17421	81,993	3,0
19	0	0	4	1,16300	82,957	1,6
20	2	2	2	1,15189	83,938	4,0
21	0	4	2	1,07588	91,446	0,2
22	1	1	4	1,06507	92,645	0,4
23	1	3	3	1,05549	93,740	1,4
24	0	2	4	1,04880	94,523	1,3
25	3	1	0	1,03124	96,656	0,2
26	2	2	3	1,00774	99,704	1,7
27	3	1	1	1,00680	99,831	3,4
28	2	4	0	0,96308	106,228	0,1
29	0	4	3	0,95566	107,422	1,3
30	2	4	1	0,94308	109,529	2,7
31	2	0	4	0,93725	110,546	1,4
32	1	5	0	0,92815	112,184	1,4
33	1	3	4	0,90496	116,685	1,7
34	2	4	2	0,88982	119,921	0,2
35	3	3	0	0,88393	121,255	0,8
36	1	1	5	0,87793	122,662	2,2
37	2	2	4	0,87432	123,534	1,6
38	0	2	5	0,86839	125,008	1,0
39	1	5	2	0,86205	126,650	2,4
40	3	1	3	0,85869	127,549	2,2
41	0	4	4	0,83965	133,099	0,1
42	3	3	2	0,82628	137,578	1,5
43	2	4	3	0,81813	140,623	2,0
44	0	6	0	0,80900	144,413	0,1

Stick Pattern



• FICHA CRISTALOGRÁFICA TITÂNIO FASE β

Name and formula

Reference code: 01-089-4913

Compound name: Titanium

Common name: Titanium - beta

ICSD name: Titanium

Empirical formula: Ti

Chemical formula: Ti

Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic

Space group: Im-3m

Space group number: 229

a (Å): 3,2830

b (Å): 3,2830

c (Å): 3,2830

Alpha (°): 90,0000

Beta (°): 90,0000

Gamma (°): 90,0000

Calculated density (g/cm³): 4,49

Volume of cell (10⁶ pm³): 35,38

Z: 2,00

RIR: 9,61

Subfiles and quality

Subfiles: Alloy, metal or intermetallic
ICSD Pattern
Inorganic

Quality: Calculated (C)

Comments

ICSD collection code: 076165

Creation Date: 01/01/1970

Modification Date: 01/01/1970

ICSD Collection Code: 076165

Calculated Pattern Original Remarks: REM TEM 298

Calculated Pattern Original Remarks: REM M Cell at 1173 K: 3.312. Calculated Pattern Original
Remarks: REM M Stable above 1155 K. Calculated Pattern Original
Remarks: REM M PDF 00-044-1288. Test from ICSD: No R value given.
Test from ICSD: At least one TF missing. Lattice parameters of beta
titanium at room temperature. Cell from *Z. Kristallogr., Kristalloggeom.,
Kristallphys., Kristallchem.*, **94** 299-300 (1936): 3.32 at 1173 K. a (IM3-
M). N.

References

Primary reference:

Calculated from ICSD using POWD-12++

Structure:

Levinger, B.W., *J. Met.*, **5**, 195, (1953)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	1	1	0	2,32143	38,759	100,0
2	2	0	0	1,64150	55,973	12,7
3	2	1	1	1,34028	70,162	20,2
4	2	2	0	1,16072	83,156	5,2

Stick Pattern

