

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

José Roberto Severino Martins Júnior

**EFEITO DE TRATAMENTOS TÉRMICOS NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS,
ELETROQUÍMICAS E CITOTOXICIDADE DE LIGAS DO SISTEMA Ti-15Mo-XNb**

Bauru (SP)

2014

José Roberto Severino Martins Júnior

**EFEITO DE TRATAMENTOS TÉRMICOS NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS,
ELETROQUÍMICAS E CITOTOXICIDADE DE LIGAS DO SISTEMA Ti-15Mo-XNb**

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

Bauru (SP)

2014

Martins Júnior, José Roberto Severino.

Efeito de tratamentos térmicos nas propriedades mecânicas, eletroquímicas e citotoxicidade de ligas do sistema Ti-15Mo-XNb / José Roberto Severino Martins Júnior, 2014

167 f.: il. CDROM.

Orientador: Carlos Roberto Grandini

Tese (Doutorado)- Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2014

1. Biomateriais. 2. Ligas de Titânio. 3. Oxigênio. 4. Corrosão. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

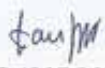
ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE JOSÉ ROBERTO SEVERINO MARTINS JUNIOR, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.

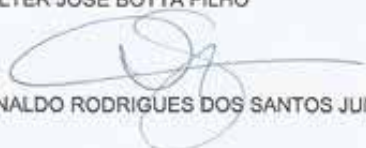
Aos 03 dias do mês de outubro do ano de 2014, às 09:00 horas, no(a) Anfiteatro da Pós-graduação / FC, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. CARLOS ROBERTO GRANDINI do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, Prof. Dr. RONDINELLI DONIZETTI HERCULANO do(a) Departamento de Ciências Biológicas / Faculdade de Ciências e Letras de Assis, Profa. Dra. MIRIAN DE LOURDES NORONHA MOTTA MELO do(a) Universidade Federal de Itajubá / Itabira, Prof. Dr. WALTER JOSE BOTTA FILHO do(a) Departamento de Engenharia de Materiais / Universidade Federal de São Carlos, Prof. Dr. ARNALDO RODRIGUES DOS SANTOS JUNIOR do(a) Universidade Federal do ABC, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da TESE DE DOUTORADO de JOSÉ ROBERTO SEVERINO MARTINS JUNIOR, intitulado "EFEITO DE TRATAMENTOS TÉRMICOS E DE DOPAGEM COM OXIGENIO NAS PROPRIEDADES MECANICAS, ELETROQUIMICAS E BICOMPATIBILIDADE DE LIGAS DO SISTEMA Ti-15Mo-xNb". Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: aprovado. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.


Prof. Dr. CARLOS ROBERTO GRANDINI


Prof. Dr. RONDINELLI DONIZETTI HERCULANO


Profa. Dra. MIRIAN DE LOURDES NORONHA MOTTA MELO


Prof. Dr. WALTER JOSE BOTTA FILHO


Prof. Dr. ARNALDO RODRIGUES DOS SANTOS JUNIOR

Por sugestão da banca, o título deverá ser alterado para:

Efeito de Tratamentos Térmicos nas Propriedades Mecânicas, Eletroquímicas e Citotoxicidade de Ligas do Sistema Ti-15Mo-xNb



Dedico este trabalho aos meus pais, **José Roberto** e **Gelma** e aos meus irmãos, **Ana Suellen** e **Bruno**.

Agradecimentos

Agradeço o em primeiro lugar a Deus, pelo dom da vida.

A meu orientador, Prof. Dr. Carlos Roberto Grandini, pelo incentivo desde a iniciação científica, mestrado e pela orientação no decorrer deste trabalho.

Agradeço ao Prof. Dr. Rodrigo Cardoso de Oliveira (FOB/USP) e a doutoranda Adriana Arruda Matos (FOB/USP) pelos ensaios de citotoxicidade. Ao Prof. Dr. Luiz Augusto Rocha (FC/Bauru) e Isolda Costa (IPEN/USP) pelos ensaios de corrosão. E a Profa. Dra. Marília Afonso Rabelo Buzalaf (FOB/USP) pelos testes de microdureza.

Aos meus pais José Roberto e Gelma, pelo apoio ao longo dos meus estudos e pelo exemplo a ser seguido. Aos meus irmãos Ana Suellen e Bruno pelo companheirismo e amizade.

Aos colegas de Posmat e aos amigos do Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais: Renata, Marcos, Luciano, Fábio, Samira, Daniela, Juarez, Fernando, Diego, Mariana, Raul, Pedro e Regiane pelos momentos que passamos dentro e fora do laboratório e pelas discussões.

Aos bons professores que tive ao longo da minha formação desde o ensino fundamental, médio, graduação e pós-graduação.

Ao técnico Willians Govedise pelo trabalho de qualidade realizado e pela rapidez e eficiência.

A todas as pessoas que tiveram alguma contribuição de uma forma direta ou indiretamente na realização deste trabalho.

A FAPESP pelo apoio financeiro (processo 2010/07614-6).

A UNESP de um modo geral, por tudo o que me proporcionou desde a graduação em Física, o mestrado e o curso de doutorado.

**“PARA SE TER SUCESSO, É NECESSÁRIO AMAR
DE VERDADE O QUE SE FAZ. CASO
CONTRÁRIO, LEVANDO EM CONTA APENAS O
LADO RACIONAL, VOCÊ SIMPLEMENTE
DESISTE. É O QUE ACONTECE COM A MAIORIA
DAS PESSOAS.”**

STEVE JOBS

MARTINS JR, J.R.S. **Efeito de tratamentos térmicos nas propriedades mecânicas, eletroquímicas e citotoxicidade de ligas do sistema Ti-15Mo-XNb**. 2014. 167f. Tese (Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais). UNESP, Bauru, 2014.

RESUMO

As ligas compostas por titânio, molibdênio e nióbio integram uma nova classe de ligas à base de titânio, sem a presença de alumínio e vanádio (que apresentam citotoxicidade) e que possuem baixos valores do módulo de Young (abaixo de 100 GPa). Isto ocorre pelo fato destas ligas possuírem estrutura β , bastante atraentes para o emprego como biomateriais. Neste tipo de ligas, as variáveis de processamento podem ser controladas mais facilmente em relação às ligas α e $\alpha-\beta$, objetivando a obtenção de propriedades melhoradas como menor módulo de elasticidade, aumento da resistência corrosão e melhor resposta do tecido ósseo. Neste trabalho foi estudado o efeito de tratamentos térmicos nas propriedades mecânicas, eletroquímicas e biocompatibilidade de ligas do sistema Ti-15%Mo-XNb (0, 5, 10, 15 e 20 % em peso). As ligas foram fundidas em forno a arco e caracterizadas por difração de raios X e análise pelo Método de Rietveld, microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia por energia dispersiva (EDS), microdureza, módulo de elasticidade, resistência à corrosão e citotoxicidade. Com a adição de nióbio, diminui-se consideravelmente a microdureza e o mesmo ocorreu com o módulo de elasticidade, com valores em torno 80 GPa, bem abaixo dos materiais metálicos utilizados comercialmente para este tipo de aplicação. Com adição de oxigênio existe uma tendência de aumento da microdureza e do módulo de elasticidade. A resistência à corrosão das ligas aumentou consideravelmente com a adição de nióbio, possuindo uma baixa densidade de corrente de corrosão. Os ensaios de citotoxicidade *in vitro* mostraram aumento na viabilidade celular com base nos ensaios de MTT e Cristal de Violeta. Das ligas produzidas, destaca-se a Ti-15Mo-20Nb, pois possui menor microdureza e módulo de elasticidade, além de ter aumentado a viabilidade celular.

Palavras-chave: Biomateriais; Ligas de Titânio; Oxigênio; Corrosão; Citotoxicidade; Microdureza; Módulo de Elasticidade.

MARTINS JR, J.R.S. **Effect of heat treatments on mechanical and electrochemical properties and cytotoxicity of Ti-15Mo-XNb system alloys**. 2014. 167p. Thesis (Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais). UNESP, Bauru, 2014.

ABSTRACT

Alloys composed by titanium, molybdenum and niobium are part of a new class of titanium-based alloys, without the presence of aluminum and vanadium (which exhibit cytotoxicity) and that have low values of Young's Modulus (below 100 GPa). This occurs because these alloys have β structure, very attractive for employment as biomaterials. In this type of alloys, processing variables can be controlled more easily in relation to α and $\alpha - \beta$ alloys, aiming at obtaining improved properties like lower modulus of elasticity, increased corrosion resistance and better response of bone tissue. In this work, we studied the effect of the addition of oxygen and heat treatments on the mechanical and electrochemical properties, and cytotoxicity, of Ti-15wt% Mo-XNb ($X = 0, 5, 10, 15$ and 20 wt%) alloys system. The alloys were melted in arc-furnace and characterized by x-ray diffraction techniques and analysis by Rietveld method, optical and scanning electron microscopy, energy dispersive spectroscopy (EDS), microhardness, modulus of elasticity, resistance to corrosion and cytotoxicity. The results showed promising results with the addition of niobium. With the addition of niobium, occurs considerably decreases in the microhardness and the same occurred with the modulus of elasticity, with values around 80 GPa, below the metallic materials used commercially for this type of application. With the addition of oxygen there is a trend of increasing microhardness and modulus of elasticity. The corrosion resistance of alloys has increased considerably with the addition of niobium, possessing a low corrosion current density. Cytotoxicity assays demonstrated in vitro cell viability based on MTT assay and Crystal Violet. Alloys produced, highlight the Ti-15Mo-20Nb, because it has lower hardness and modulus of elasticity, in addition to cell viability.

Keywords: Biomaterials; Titanium Alloys; Oxygen; Corrosion; Cytotoxicity Microhardness; Modulus of elasticity.

Lista de Figuras

Figura 1 - Diagrama ternário do sistema Ti-Mo-Nb com a isoterma de 600° C (ORLINOV,1958).....	30
Figura 2 - Diagrama ternário do sistema Ti-Mo-Nb com a isoterma de 1100° C (ORLINOV, 1958).....	31
Figura 3 - Digrama de fases do sistema Ti-Mo (LIDE, 1999).....	32
Figura 4 - Diagrama de fases no equilíbrio do sistema binário Ti-O [ASM, 1996].....	39
Figura 5 - Mostra a estrutura cristalina do titânio α . Os círculos abertos são os sítios octaédricos, os círculos sombreados são os sítios tetraédricos (CONRAD, 1981).....	40
Figura 6 - Resultado de adição de elementos intersticiais oxigênio, nitrogênio e o carbono nos parâmetros de rede do titânio à temperatura ambiente (CONRAD, 1981)	41
Figura 7 - Etapas do processo de gaseificação da reação metal-oxigênio.....	43
Figura 8 – Esquema do cluster utilizado nos cálculos para a determinação dos parâmetros de ordem de ligação (B_o) e o nível de energia do orbital (M_d) (MORINAGA, 2006).....	53
Figura 9 - Diagrama de estabilidade de ligas de Ti a partir de $\overline{B_o}$ e $\overline{M_d}$ (MORINAGA, 1992).....	56
Figura 10 - Diagrama de estabilidade de ligas de Ti com algumas ligas da literatura a partir $\overline{B_o}$ e $\overline{M_d}$ (ABDEL-HADY, 2006).....	56
Figura 11 - Difração de raios X nos planos cristalinos.....	60
Figura 12 - Curva de polarização de Tafel (GENTIL, 1994).....	69
Figura 13 - Metais precursores utilizados na fusão das amostras, (a) titânio comercialmente puro no formato de barras com 4 mm de diâmetro; (b) molibdênio no formato de fios com diâmetro de 0,1 mm e (c) nióbio cortado em pequenos pedaços.....	72

Figura 14 - Forno de fusão à arco utilizado para a preparação dos lingotes, (a) fotografia do forno a arco voltaico e (b) fotografia do porta amostra do forno de fusão.....	73
Figura 15 - Lingote da liga Ti-15Mo após a fusão.....	74
Figura 16 - Fotografia do equipamento utilizado na laminação.....	75
Figura 17 - Fotografia do lingote da liga Ti-15Mo-20Nb, após (a) laminação e (b) decapagem química.....	75
Figura 18 - Balança analítica com o kit utilizado nas medidas de densidade	77
Figura 19 - Embutidora usada para o embutimento (a) e uma das amostras embutidas após o polimento e utilizada neste trabalho (b).....	79
Figura 20 - Fotografia do microscópio óptico (b) e do microscópio eletrônico de varredura, com o EDS (b), utilizados neste trabalho.....	80
Figura 21 - Fotografia do microdurômetro utilizado nas medidas de dureza (a) e equipamento utilizado nas medidas de módulo de elasticidade dinâmico, e seu respectivo porta amostra (b).....	81
Figura 22 - Representação do circuito eletroquímico experimental empregado para medir o potencial de corrosão (GENTIL, 1994).....	82
Figura 23 - Fotografia do sistema de tratamento térmico e dopagem de amostra.....	85
Figura 24 - Diagrama do tratamento térmico de homogeneização de fase (a), do tratamento térmico referente à primeira tempera (b) e do tratamento térmico referente à segunda tempera (c).....	86
Figura 25 - Gráfico do tratamento térmico para a primeira e segunda dopagem com oxigênio.....	87
Figura 26 - Monitoração da pressão em função do tempo, para a primeira (a) e segunda (b) dopagem com oxigênio.....	88
Figura 27 - Diagrama com todas as condições de processamento.....	90
Figura 28 - Monitoramento por EDS dos elementos de que compõe a liga Ti-15Mo#0, região monitorada (a) e superposição dos elementos com a micrografia (b).....	92

Figura 29 - Monitoramento por EDS dos elementos de que compõe a liga Ti-15Mo-5Nb#0, região monitorada (a) e superposição dos elementos com a micrografia (b).....	92
Figura 30 - Monitoramento por EDS dos elementos de que compõe a liga Ti-15Mo-10Nb#0, região monitorada (a) e superposição dos elementos com a micrografia (b).....	93
Figura 31 - Monitoramento por EDS dos elementos de que compõe a liga Ti-15Mo-15Nb#0, região monitorada (a) e superposição dos elementos com a micrografia (b).....	93
Figura 32 - Monitoramento por EDS dos elementos de que compõe a liga Ti-15Mo-20Nb#0, região monitorada (a) e superposição dos elementos com a micrografia (b).....	94
Figura 33 - Quantidade de gases na liga Ti-15Mo (a), Ti-15Mo-5Nb (b), Ti-15Mo-10Nb (c), Ti-15Mo-15Nb (d) e Ti-15Mo-20Nb (e), em todas as condições de processamento.....	97
Figura 34 - Gráfico da densidade em função do teor de nióbio, para as ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, em todas as condições de processamento.....	99
Figura 35 - (a) Difratoograma de raios X para o titânio e (b) Ficha cristalográfica nº 99778-ICSD para o titânio, retirada do banco de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database).....	100
Figura 36 - (a) Difratoograma de raios X para o molibdênio e (b) Ficha cristalográfica nº 76415-ICSD para o molibdênio, retirada do banco de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database).....	101
Figura 37 - (a) Difratoograma de raios X para o nióbio e (b) ficha cristalográfica nº 645065-ICSD para o nióbio, retirada do banco de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database).....	101
Figura 38 - Comparação dos difratogramas de raios X para as ligas do sistema Ti-15Mo-XNb na condição #0, após fusão.....	102
Figura 39 - Comparação dos difratogramas de raios X para as ligas do sistema Ti-15Mo-XNb na condição #0_TT, após fusão e tratamento térmico.....	103

Figura 40 - Comparação dos difratogramas de raios X para as ligas do sistema Ti-15Mo-XNb na condição #1, após laminação.....	103
Figura 41 - Comparação dos difratogramas de raios X para as ligas do sistema Ti-15Mo-XNb na condição #2, após laminação e tratamento térmico.....	104
Figura 42 - Comparação dos difratogramas de raios X para as ligas do sistema Ti-15Mo-XNb na condição #3, após a primeira têmpera.....	104
Figura 43 - Comparação dos difratogramas de raios X para as ligas do sistema Ti-15Mo-XNb na condição #4, após laminação e segunda têmpera.....	105
Figura 44 - Comparação dos difratogramas de raios X para as ligas do sistema Ti-15Mo-XNb na condição #5, após primeira dopagem.....	105
Figura 45 - Comparação dos difratogramas de raios X para as ligas do sistema Ti-15Mo-XNb na condição #4, após segunda dopagem.....	106
Figura 46 - Difratogramas de raios X analisados pelo Método de Rietveld, para a amostra Ti-15Mo-5Nb#0 (a), Ti-15Mo-5Nb#0_TT (b), Ti-15Mo-5Nb#1 (c), Ti-15Mo-5Nb#2 (d), Ti-15Mo-5Nb#3 (e), Ti-15Mo-5Nb#4 (f), Ti-15Mo-5Nb#5 (g) e Ti-15Mo-5Nb#6 (h).....	109
Figura 47 - Parâmetro de rede e posição dos picos (110) em função da concentração de nióbio, para as amostras do sistema Ti-15Mo-XNb, na condição (a) após a fusão, (b) após tratamento térmico, (c) após a laminação, (d) após laminação e novo tratamento térmico, (e) após a primeira tempera, (f) após segunda tempera, (g) após a primeira dopagem e (h) após a segunda dopagem com oxigênio.....	118
Figura 48 - Porcentagem da fase β das amostras do sistema Ti-15Mo-XNb em função da concentração de nióbio, na condição (a) após fusão, (b) após tratamento térmico, (c) após a laminação, (d) após laminação e novo tratamento térmico, (e) após a primeira tempera, (f) após segunda tempera, (g) após a primeira dopagem e (h) após a segunda dopagem com oxigênio.....	119
Figura 49 - Micrografias das amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, após a fusão.....	122
Figura 50 - Micrografias das amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, após o tratamento térmico.....	123
Figura 51 - Micrografias das amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, após	

laminação	124
Figura 52 - Micrografias das amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, após laminação e tratamento térmico.....	125
Figura 53 - Micrografias das amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, após primeira têmpera.....	127
Figura 54 - Micrografias das amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, após segunda têmpera.....	128
Figura 55 - Micrografias das amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, após primeira dopagem com oxigênio.....	129
Figura 56 - Micrografias das amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, após segunda dopagem com oxigênio.....	130
Figura 57 - Valores de dureza em função da concentração de nióbio, para as ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, após laminação e tratamento térmico.....	132
Figura 58 - Módulo de elasticidade dinâmico em função do teor de Nb, para as amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, na condição após laminação e tratamento térmico, medido à temperatura ambiente (30K).....	133
Figura 59 - Potencial de circuito aberto em função do tempo, para as amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, na condição após laminação e tratamento térmico.....	135
Figura 60 - Curva de polarização anódica potenciodinâmica para as amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, após laminação e tratamento térmico.....	136
Figura 61 - Análise do potencial de corrosão para as amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, após a laminação e tratamento térmico, em função da concentração de nióbio.....	138
Figura 62 - Análise da redução do MTT de células NIH3T3 tratadas com meio condicionado com ligas Ti Cp; Ti-15Mo #2; Ti-15Mo-5Nb #2; Ti-15Mo-10 Nb#2; Ti-15Mo-15Nb#2; Ti-15Mo-20Nb#2; além do controle, nos períodos de 24, 48 e 72 horas.....	139
Figura 63 - Análise do cristal violeta de células NIH3T3 tratadas com meio condicionado com ligas Ti Cp; Ti-15Mo #2; Ti-15 Mo-5Nb #2; Ti-15 Mo-10Nb #2; Ti-15Mo-15Nb #2; Ti-15Mo-20Nb #2; além do controle, nos períodos de 24,	

48 e 72 horas.....	141
Figura 64 - Microdureza do sistema Ti-15Mo-XNb, para todas as condições de preprocessamento.....	143
Figura 65 - Valores de microdureza para as amostras das ligas Ti-15Mo (a), Ti-15Mo- 5Nb (b), Ti-15Mo-10Nb (c), Ti-15Mo-15Nb (d) e Ti-15Mo-15Nb (e), em todas as condições de processamento estudadas.....	144
Figura 66 - Módulo de elasticidade dinâmico para as amostras das ligas do sistema Ti- 15Mo-XNb em todas as condições de processamento.....	145
Figura 67 - Valores de módulo de elasticidade dinâmico, para as amostras da liga Ti- 15Mo (a), Ti-15Mo-5Nb (b), Ti-15Mo-10Nb (c), Ti-15Mo-15Nb (d) e Ti-15Mo- 20Nb (e), em todas as condições de processamento, após laminação e novo tratamento térmico.....	147
Figura 68 - Valores de microdureza para as amostras das ligas Ti-15Mo (a), Ti-15Mo- 5Nb (b), Ti-15Mo-10Nb (c), Ti-15Mo-15Nb (d) e Ti-15Mo-20Nb (e), em função do teor de oxigênio.....	150
Figura 69 – Valores de módulo de elasticidade para as amostras da liga Ti-15Mo (a), Ti-15Mo-5Nb (b), Ti-15Mo-10Nb (c), Ti-15Mo-15Nb (d) e Ti-15Mo-20Nb (e), em função do teor de oxigênio.....	152
Figura 70 – Valores de microdureza para as amostras da liga Ti-15Mo (a), Ti-15Mo- 5Nb (b), Ti-15Mo-10Nb (c), Ti-15Mo-15Nb (d) e Ti-15Mo-20Nb (e), em função do teor de oxigênio.....	155
Figura 71 – Valores de módulo de elasticidade para as amostras das ligas Ti-15Mo (a), Ti-15Mo-5Nb (b), Ti-15Mo-10Nb (c), Ti-15Mo-15Nb (d) e Ti-15Mo-20Nb (e), em função do teor de oxigênio.....	156

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Algumas propriedades físicas e químicas do titânio (LIDE, 1999).....	27
Tabela 2 - Algumas propriedades físicas e químicas do molibdênio (LIDE, 1999).....	28
Tabela 3 - Algumas propriedades físicas e químicas do nióbio (LIDE, 1999).....	29
Tabela 4 - Raios dos vazios intersticiais da estrutura hexagonal compacta α e da estrutura cúbica de corpo centrado β do titânio (CONRAD, 1981).....	40
Tabela 5 - Valores de B_o e M_d para elementos de liga de Ti (ABDEL-HADY, 2006).....	55
Tabela 6 - Valores de $\overline{B_o}$ e $\overline{M_d}$ calculados para as ligas do sistema Ti-15Mo-XNb utilizadas neste trabalho.....	57
Tabela 7 - Nomenclatura das amostras utilizadas neste trabalho.....	89
Tabela 8 - Composição química das ligas do sistema Ti-15Mo-XNb.....	91
Tabela 9 - Composição química do sistema Ti-15Mo-XNb obtida pelo EDS.....	94
Tabela 10 - Concentração dos gases presentes nas amostras utilizadas neste trabalho.....	95
Tabela 11 - Densidade das amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-XNb.....	98
Tabela 12 - Parâmetros estatísticos do refinamento, para os difratogramas de raios X, obtidos para as amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, após a fusão.....	110
Tabela 13 - Parâmetros estatísticos do refinamento, para as amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, após tratamento térmico.....	110
Tabela 14 - Parâmetros estatísticos do refinamento, para as amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, após laminação.....	110
Tabela 15 - Parâmetros estatísticos do refinamento, para as amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, após laminação e tratamento térmico.....	110
Tabela 16 - Parâmetros estatísticos do refinamento, para as amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, após a primeira tempera.....	111
Tabela 17 - Parâmetros estatísticos do refinamento, para as amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, após a segunda tempera.....	111

Tabela 18 - Parâmetros estatísticos do refinamento, para as amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, após a primeira dopagem.....	111
Tabela 19 - Parâmetros estatísticos do refinamento, para as amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, após a segunda dopagem.....	111
Tabela 20 – Valores encontrados para a proporção de fases e parâmetros de rede, para as amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, na condição após a fusão.....	112
Tabela 21 – Valores encontrados para a proporção de fases e parâmetros de rede, para as amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, na condição após tratamento térmico.....	112
Tabela 22 – Valores encontrados para a proporção de fases e parâmetros de rede, para as amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, na condição após laminação.....	112
Tabela 23 – Valores encontrados para a proporção de fases e parâmetros de rede, para as amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, na condição após laminação e tratamento térmico.....	112
Tabela 24 – Valores encontrados para a proporção de fases e parâmetros de rede, para as amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, na condição após a primeira tempera.....	113
Tabela 25 – Valores encontrados para a proporção de fases e parâmetros de rede, para as amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, na condição após segunda tempera.....	113
Tabela 26 – Valores encontrados para a proporção de fases e parâmetros de rede, para as amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, na condição após a primeira dopagem.....	113
Tabela 27 – Valores encontrados para a proporção de fases e parâmetros de rede, para as amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, na condição após a segunda dopagem.....	114
Tabela 28 - Valores encontrados para a posição angular, em graus, dos planos cristalográficos, para as amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, na condição após a fusão.....	114

Tabela 29 - Valores encontrados para a posição angular, em graus, dos planos cristalográficos, para as amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, na condição após tratamento térmico.....	114
Tabela 30 – Valores encontrados para a posição angular, em graus, dos planos cristalográficos, para as amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, na condição após laminação.....	114
Tabela 31 - Valores encontrados para a posição angular, em graus, dos planos cristalográficos, para as amostras das ligas Ti-15Mo-XNb, na condição após laminação e tratamento térmico.....	115
Tabela 32 - Valores encontrados para a posição angular dos planos, em graus, cristalográficos, para as amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, na condição após a primeira tempera.....	115
Tabela 33 - Valores encontrados para a posição angular, em graus, dos planos cristalográficos, para as amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, na condição após segunda tempera.....	115
Tabela 34 - Valores encontrados para a posição angular, em graus, dos planos cristalográficos, para as amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, na condição após primeira dopagem.....	115
Tabela 35 – Valores encontrados para a posição angular, em graus, dos planos cristalográficos, para as amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, na condição após segunda dopagem.....	116
Tabela 36 – Potenciais de corrosão e densidade de corrente para as amostras das ligas Ti-15Mo-XNb após laminação e tratamento térmico.	137
Tabela 37 – Valores da porcentagem de fase α' e quantidade de oxigênio nas amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, após as têmperas.....	149
Tabela 38 – Valores da proporção da da fase α' e do teor de oxigênio nas ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, após as dopagens com oxigênio.....	153

Sumário

1 – Introdução:	21
2 – Objetivos:	25
3 – Revisão Bibliográfica:	26
3.1- Titânio	26
3.2 - Molibdênio:	28
3.3- Nióbio:	29
3.4 – O sistema Ti-15Mo-XNb	30
3.5 – Tipos de Ligas de titânio	36
3.5.1 – Ligas de titânio com fase α	37
3.5.2 – Ligas de titânio com fase β	37
3.5.3 – Fases martensíticas α' e α''	37
3.5.4 – Fase omega (ω)	38
3.6 – Diagrama Ti-O	38
3.7 – Efeito do Oxigênio:	41
3.7.1 – Mecanismo de Gaseificação com Oxigênio	42
3.8 – Corrosão	45
3.8.1 – Corrosão em Ligas de Titânio	46
3.9 – Biocompatibilidade:	49
4 – Fundamentos Teóricos:	52
4.1 - Modelos teóricos para o desenvolvimento de ligas de titânio com baixo módulo de elasticidade	52
4.2 – Caracterização Química:	57
4.2.1 – Composição química	58
4.2.2 – Análise de gases:	58
4.2.3 – Densidade	59
4.3 – Caracterização Estrutural:	59

4.3.1 –Difração de raios X.....	60
4.3.2 – Método de Rietveld	61
4.3.2.1 – <i>Descrição do método</i>	61
4.3.2.2 – <i>Indicadores estatísticos</i>	64
4.4 – Caracterização Microestrutural.....	65
4.4.1 – Microscopia óptica	65
4.4.2 – Microscopia eletrônica de varredura	66
4.4.2.1 – <i>Espectroscopia de energia dispersiva</i>	66
4.5 – Caracterização Mecânica.....	67
4.5.1 – Dureza.....	67
4.5.2 – Módulo de elasticidade.....	68
4.6 – Caracterização Eletroquímica.....	69
4.7 – Caracterização Biológica.....	70
4.8 – Difusão	71
5 - Parte Experimental	72
5.1- Obtenção das ligas.....	72
5.2 - Laminação	74
5.3 - Caracterização das Amostras	75
5.3.1 – Caracterização química.....	76
5.3.1.1 – <i>Composição química</i>	76
5.3.1.2 – <i>Análise de gases</i>	76
5.3.1.3 – <i>Densidade</i>	77
5.3.1.4 – <i>Espectroscopia de energia dispersiva</i>	77
5.3.2 – Caracterização Estrutural.....	78
5.3.3 – Caracterização Microestrutural.....	78
5.3.3.1 – <i>Microscopia óptica</i>	78
5.3.3.2– <i>Microscopia eletrônica de varredura</i>	79
5.3.4 – Caracterização Mecânica.....	80
5.3.4.1. – <i>Microdureza</i>	80
5.3.4.2 – <i>Módulo de elasticidade</i>	81
5.3.5– Caracterização Eletroquímica.....	81

5.3.6– Caracterização Biológica.....	83
5.3.6.1. – <i>Cultura de células</i>	83
5.4 - Tratamentos térmicos	84
5.4.1. Tratamento térmico de homogeneização.....	85
5.4.2 – Têmpera	86
5.4.3 – Dopagem com oxigênio.....	87
6 – Resultados e Discussão	89
6.1 – Caracterização Química.....	90
6.1.1 – Composição química	90
6.1.2 – Espectroscopia de energia dispersiva	91
6.1.3 – Análise de gases.....	94
6.1.4 – Densidade	96
6.2 – Caracterização Estrutural.....	100
6.2.1 – Difração de raios X.....	100
6.2.2 – Análise pelo Método de Rietveld	107
6.3 – Caracterização Microestrutural.....	120
6.3.1 – Microscopia óptica e eletrônica de varreura (MEV)	120
6.4 – Caracterização Mecânica.....	131
6.4.1– Microdureza.....	131
6.4.2– Módulo de elasticidade	133
6.5 – Caracterização Eletroquímica.....	134
6.6 – Caracterização Biológica.....	139
6.6.1 – Redução do MTT.....	139
6.6.2 – Cristal de violeta.....	140
6.7 – Influência do processamento em algumas propriedades mecânicas selecionadas para as ligas do sistema Ti-15Mo-XNb.....	142
6.7.1 – Microdureza.....	142
6.7.2 – Módulo de elasticidade	145
6.8 – Influência das têmperas em algumas propriedades mecânicas selecionadas para as ligas do sistema Ti-15Mo-XNb	146
6.8.1 – Microdureza.....	148
	19

6.8.2 – Módulo de elasticidade	151
6.9 – Influência do oxigênio em algumas propriedades mecânicas selecionadas para as ligas do sistema Ti-15Mo-XNb	153
6.9.1 – Microdureza	154
6.9.2 – Módulo de elasticidade	154
7 - Conclusões	158
8 – Trabalhos Futuros	160
9 - Referências	161

1 – INTRODUÇÃO

Os seres humanos, à medida que vão envelhecendo, certas funções do seu corpo vão sendo deterioradas ou mesmo perdidas. A perda de algumas funções também pode ocorrer por meio de traumas dos mais diversos tipos, originários de acidentes automobilísticos, armas de fogo, acidentes de trabalho, ou mesmo em práticas esportivas. Assim, muitas vezes se torna necessário o uso de partes artificiais ou próteses. Desta forma, os biomateriais usados nesses reparos ou restaurações representam um ajuste nas características e propriedades do corpo humano (RATNER, 2004; OREFICE, 2005). O desenvolvimento da área de biomateriais se deu levando em consideração a combinação adequada entre propriedades físicas e químicas próximas ao tecido substituído bem como sua biocompatibilidade. Materiais metálicos que apresentam essa ótima combinação são o titânio e suas ligas. Desta forma, estes materiais têm sido vastamente utilizados na fabricação de próteses e dispositivos especiais nas áreas médica e odontológica desde 1970, devido às suas propriedades como baixos valores de Módulo de Elasticidade (Módulo de Young), alta resistência à corrosão e características de biocompatibilidade (KHAN, 1999; PARK, 2007). Entretanto, os valores do Módulo de Young destes materiais ainda são cerca de 2-4 vezes superiores aos do osso humano.

A metalurgia do titânio mostra que este elemento é o único metal leve que apresenta dimorfismo, isto é, passa por uma transformação alotrópica em torno de 885 °C, passando de uma estrutura cristalina hexagonal compacta (fase α) para uma estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (fase β). Quando são adicionados elementos para formar ligas, esta temperatura de transição aumenta ou diminui (BOYER, 1985). Com relação à sua microestrutura, as ligas de titânio podem ser classificadas em cinco categorias: α , quase- α (quando coexistem as duas fases com predominância da α), α - β , quase- β (quando coexistem as duas fases com predominância da β) ou β . Cada uma destas fases denota o tipo geral de microestrutura presente após o tratamento térmico e o processamento da liga. Os elementos substitucionais possuem um papel importante no controle da microestrutura e propriedades de ligas de titânio (LÜTJERING, 2003; LEYENS, 2005).

Os elementos que estabilizam a fase α são aqueles que incrementam a temperatura na qual a fase α é estável. Os elementos mais importantes que se comportam desta maneira são o alumínio, o oxigênio, o carbono e o nitrogênio. Já os elementos que estabilizam a fase β são aqueles que permitem que esta fase seja estável em temperaturas menores que a transição β . Destacam-se como β estabilizadores o vanádio, o molibdênio e o tântalo (STEINEMANN, 1980). A partir dos diagramas de equilíbrio que mostram o titânio ligado com diferentes elementos substitucionais, a realização de uma classificação das ligas de titânio é imediata, seguindo a fase da liga à temperatura ambiente.

A liga Ti-6Al-4V é uma das ligas de titânio mais utilizada para aplicações biomédicas. Quanto maior for o conteúdo de oxigênio, nitrogênio, ou vanádio, maior será sua resistência e o inverso, quanto menor for o conteúdo destes elementos, maior será a tenacidade à fratura, a ductilidade e a resistência à corrosão. Entretanto, já entre as décadas de 60 e 80 foi descoberto que o vanádio causa efeitos citotóxicos (LAING, 1967) e reações adversas em alguns tecidos (MCLACHLAN, 1983), enquanto o alumínio tem sido associado com desordens neurológicas (PERL, 1980).

Assim, muitas pesquisas têm procurado alternativas à liga Ti-6Al-4V, na tentativa de se obter ligas com resistência mecânica similar (ou mais elevada), menor módulo de elasticidade e maior biocompatibilidade. As ligas mais promissoras são as que apresentam nióbio, zircônio e tântalo como elementos de liga, adicionados ao titânio. Recentemente, entre as ligas contendo elementos estabilizadores da fase β (nióbio, tântalo, zircônio e molibdênio), destacam-se as ligas Ti-29Nb-13Ta, Ti-29Nb-13Ta-4Mo, Ti-13Nb-13Zr, Ti-35Nb-7Zr-5Ta e Ti-15Mo (GEETHA, 2009). Estudos anteriores mostram que nióbio, zircônio, molibdênio e tântalo são os elementos de liga mais satisfatórios que podem ser adicionados para diminuir o módulo de elasticidade de ligas de titânio com estrutura cúbica de corpo centrado (fase β), sem comprometer a resistência mecânica (HO, 1999; SUKEDAI, 2002; ZHANG, 2005; GUO e ENOMOTO, 2006). Após a descoberta de Bania e colaboradores (1993), de que era necessário no mínimo 10% em peso de molibdênio para se reter a fase β na microestrutura de ligas de titânio depois de um resfriamento para a temperatura

ambiente, diversas pesquisas foram realizadas em ligas de Ti-10Mo contendo várias concentrações de elementos substitucionais adicionados à liga.

Desta forma as ligas que são compostas por titânio, molibdênio e nióbio integram uma nova classe de ligas à base de titânio, sem a presença de alumínio e vanádio (que apresentam citotoxicidade) e que possuem baixos valores do módulo de Young (abaixo de 100 GPa). Isto ocorre pelo fato destas ligas possuírem estrutura β , bastante atraentes para o emprego como biomateriais (GEETHA, 2009; HO, 1999). Neste tipo de liga, as variáveis de processamento podem ser controladas mais facilmente em relação às ligas α e α - β , objetivando a obtenção de propriedades melhoradas como menor módulo de elasticidade, aumento da resistência corrosão e melhor resposta do tecido ósseo (NIINOMI, 2008). Além disso, o Brasil possui cerca de 90% das reservas mundiais de nióbio, sendo responsável por 95% da produção mundial (DNPM, 2013). Desta forma, do ponto de vista econômico e estratégico, é muito importante que se invista em pesquisa tanto na questão do processamento quanto do desenvolvimento de metais que contenham nióbio, já que o Brasil lidera a produção mundial deste metal.

Muitos trabalhos de pesquisa estão sendo desenvolvidos para caracterizar o comportamento mecânico e bioquímico, em função dos processos de obtenção e tratamentos termomecânicos, que exercem grande influência nas propriedades das ligas de titânio com estrutura β (GEETHA, 2009) e a presença de elementos intersticiais (oxigênio, carbono, nitrogênio e hidrogênio) altera de maneira significativa as propriedades mecânicas da liga, principalmente suas propriedades elásticas, causando seu endurecimento ou fragilização (NOWICK, 1972; PUSKAR, 2001).

Neste trabalho, estudou-se a adição de oxigênio e tratamentos térmicos, considerando seu efeito nas propriedades mecânicas, eletroquímicas e citotoxicidade de ligas do sistema Ti-15%Mo-XNb (0, 5, 10, 15 e 20% em peso). Estas ligas tem poucos estudos quanto ao seu uso como biomateriais, e nenhum quanto à análise do efeito oxigênio presente em solução sólida, caracterizando assim a originalidade do trabalho. O texto apresenta a maneira como as ligas foram preparadas e os resultados das caracterizações realizadas utilizando composição química, difração de raios X (com análise dos difratogramas pelo Método de Rietveld), microscopia óptica, microscopia

eletrônica de varredura, espectroscopia por energia dispersiva (EDS) e medidas de densidade em todas as oito condições estudadas neste trabalho. Também será apresentado o estudo do efeito do elemento substitucional nióbio na microdureza, módulo de elasticidade, resistência a corrosão e na citotoxicidade das ligas preparadas, além da influência do oxigênio na estrutura, microestrutura e propriedades mecânicas selecionadas, como módulo de elasticidade e microdureza.

2 - OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi estudar o efeito de tratamentos térmicos, do elemento substitucional nióbio e do elemento intersticial oxigênio em solução sólida, na estrutura, microestrutura, em propriedades mecânicas selecionadas (módulo de elasticidade e microdureza), propriedades eletroquímicas e citotoxicidade de ligas do sistema Ti-15Mo-XNb ($X = 0, 5, 10, 15$ e 20% em peso de nióbio).

3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste Capítulo serão apresentadas as principais propriedades dos elementos que constituem o sistema Ti-15Mo-XNb, com um breve histórico de cada elemento, a fonte e métodos de obtenção e suas principais aplicações. Também serão apresentadas tabelas que mostram as principais propriedades físicas e químicas destes elementos. Quanto ao sistema Ti-Mo-Nb, será apresentado o seu diagrama de fases e uma revisão dos trabalhos encontrados na literatura envolvendo ligas desse sistema quanto à estrutura, microestrutura, comportamento mecânico e suas aplicações.

3.1 Titânio

O elemento titânio foi descoberto em 1791, sendo o nono elemento mais abundante na Terra, com uma concentração média de 0,8 % em peso e, entre os metais de transição, é o quarto. Porém, sua existência em concentrações economicamente não é muito frequente, exceto como rutilo (TiO_2) ou ilmenita (FeO.TiO_2) (LÜTJERING, 2003; LEYENS, 2005).

No ano de 1937, Kroll desenvolveu um processo para a obtenção de titânio, consistindo na redução no TiCl_4 com magnésio numa atmosfera de argônio, para evitar oxidação. Este foi o primeiro processo que permitiu a obtenção de quantidades apreciáveis de titânio puro sendo o processo utilizado até hoje (LÜTJERING, 2003; LEYENS, 2005). Em meados da década de cinquenta do século passado, o governo americano financiou estudos relativos ao titânio e suas ligas, uma vez que, devido às suas excelentes propriedades, caracterizadas por uma densidade reduzida, uma ótima relação resistência mecânica/densidade, excelente resistência a corrosão e um bom comportamento a temperaturas elevadas, as ligas de titânio constituíam um material muito útil para a indústria aeroespacial e militar, além da biomédica (LIDE, 1999).

O titânio sendo um elemento de transição, cuja estrutura eletrônica apresenta uma camada *d* incompleta. Tal estrutura eletrônica permite que o titânio forme soluções sólidas com muitos elementos substitucionais, com um fator de tamanho atômico de até 20% (LIDE, 1999).

O titânio apresenta uma excelente resistência à corrosão, já que suporta o ataque dos ácidos inorgânicos, da maioria dos orgânicos e do cloro. Ele reage muito rapidamente com oxigênio, nitrogênio, carbono e hidrogênio. Esta reatividade depende fortemente da temperatura, sendo que à altas temperaturas, a reatividade do titânio aumenta exponencialmente. Em temperaturas acima de 700 °C, estes elementos podem difundir-se intersticialmente através da rede cristalina (LIDE,1999).

Os estudos realizados até o momento mostram que a biocompatibilidade do titânio é excelente (PARK, 2007) Esta propriedade, junto à elevada razão resistência mecânica/densidade, seu baixo módulo de elasticidade e sua resistência à corrosão, caracterizam o titânio como um metal excelente para ser utilizado na confecção de próteses articulares, implantes dentários e outras aplicações em medicina (LIDE,1999). A Tabela 1 apresenta algumas propriedades físicas e químicas do titânio.

Tabela 1 - Algumas propriedades físicas e químicas do titânio (LIDE, 1999).

Propriedades do titânio		
Número atômico	22	
Massa atômica (g/mol)	47,88	
Raio atômico (nm)	0,1448	
Valência	+2, +3 e +4	
Eletronegatividade	1,54	
Ponto de fusão (°C)	1.668	
Ponto de ebulição (°C)	3.287	
Estrutura Cristalina	T < 882 °C	α (HC)
	T > 882 °C	β (CCC)
Parâmetros de rede cristalina (nm)	α	a = 0,295; c = 0,468
	β	a = 0,332 (900 °C)
Temperatura de transição de fase (°)	(882 $\pm$ 2)	
Módulo de elasticidade (GPa)	110	
Densidade (g.cm ⁻³)	fase α (20 °C)	4,51
	fase β (885 °C)	4,35

3.2 Molibdênio:

Os compostos de molibdênio foram confundidos com os de outros elementos como o carbono e chumbo até o século XVIII. Em 1778, Scheele reagiu o mineral molibdenita (MoS_2) com ácido nítrico, obtendo um composto com propriedades ácidas que chamou de "*acidum molibdenae*" (a palavra molibdênio provém do grego "*molybdos*" que quer dizer como o chumbo, pois era confundido com este elemento). Em 1782, Hjelms isolou o metal puro mediante a redução do mineral molibdenita anterior com carbono (LIDE, 1999).

O molibdênio é um metal de transição. Na forma pura, é de coloração branca prateada. Este metal possui um dos mais altos pontos de fusão entre todos os elementos. Em pequenas quantidades, é aplicado em diversas ligas para endurecimento e torná-las resistentes à corrosão. Este metal também tem aplicações na produção de energia nuclear, em mísseis, partes de aeronaves e na indústria petroquímica. Em razão do alto ponto de fusão, é muito útil como lubrificante em ambientes que exigem altas temperaturas. Exerce também um importante papel biológico, sendo um nutriente para animais e plantas (LIDE, 1999). A Tabela 2 apresenta algumas propriedades físicas e químicas do molibdênio.

Tabela 2 - Algumas propriedades físicas e químicas do molibdênio (LIDE, 1999).

Propriedades do molibdênio	
Número atômico	42
Massa atômica (g/mol)	95,94
Raio atômico (nm)	0,139
Valência	+ 6
Eletronegatividade	2,16
Ponto de fusão (°C)	2.623
Ponto de ebulição (°C)	4.639
Estrutura Cristalina	CCC
Parâmetros de rede cristalina (nm)	a = b = c = 0,31653
Densidade (g.cm^{-3})	10,23

3.3 Nióbio

O elemento nióbio foi descoberto no início do século XIX por Hatchett. O metal foi isolado pela primeira vez em 1864 por Blomstrand, que reduziu o cloreto por aquecimento, numa atmosfera de hidrogênio. O nome nióbio foi adotado pela União Internacional de Química Pura e Aplicada em 1950 (LIDE, 1999).

Grandes quantidades de nióbio foram encontradas associadas com carbonatos (carbono-silicato de rochas), como um constituinte do pirocloro. Extensas reservas do minério são encontradas no Canadá, Brasil, Nigéria, Zaire e na Rússia. Dentre estes países destaca-se o Brasil pois, possui cerca de 90% das reservas mundiais de nióbio, sendo responsável por 95% da produção mundial (DNPM, 2013). O metal pode ser isolado do tântalo e preparado de diversas maneiras. É um metal brilhante, branco, macio e dúctil, e assume um tom azulado quando exposto ao ar em temperatura ambiente por um longo tempo. O metal começa a oxidar em ar a 200 °C e, quando processados em temperaturas moderadas, o mesmo deve ser colocado em uma atmosfera protetora (LIDE, 1999).

Tabela 3 - Algumas propriedades físicas e químicas do nióbio (LIDE, 1999).

Propriedades do nióbio	
Número atômico	41
Massa atômica (g/mol)	92,90638(2)
Raio atômico (nm)	0,146
Valência	+ 2,+3,+4
Eletronegatividade	2,16
Ponto de fusão (°C)	2.477(10)
Ponto de ebulição (°C)	4.744
Estrutura Cristalina	CCC
Parâmetros de rede cristalina (nm)	a = b = c = 3,3007
Densidade (g.cm ⁻³)	8,57

3.4 O Sistema Ti-Mo-Nb

O sistema Ti-Mo-Nb, é um sistema relativamente novo, principalmente quanto ao seu estudo de propriedades visando sua aplicação como biomateriais, existindo poucos trabalhos na literatura. Os poucos trabalhos encontrados na literatura mostram que as ligas deste sistema possuem alto valor de microdureza, baixo módulo de elasticidade (quando comparado ao aços), alta resistência à compressão e alto limite escoamento quando comparados com o titânio e outros materiais tradicionais (GABRIEL, 2008; XU, 2013). Além disso, este sistema possui o efeito de memória de forma, como as ligas binárias do sistema Ti-Nb (NIINOMI, 2008). Este sistema já possui um diagrama de fases de equilíbrio, proposto por Korlinov e Polyakov (1958) e que são mostrados na Figura 1, com isoterma a 600 °C e na Figura 2, com isoterma a 1000 °C. Neste diagrama, podemos observar que as composições Ti-15Mo, Ti-15Mo-5Nb, Ti-15Mo-10Nb, Ti-15Mo-15Nb e Ti-15Mo-20Nb, que são as ligas a serem estudadas neste trabalho e que estão presentes no campo β .

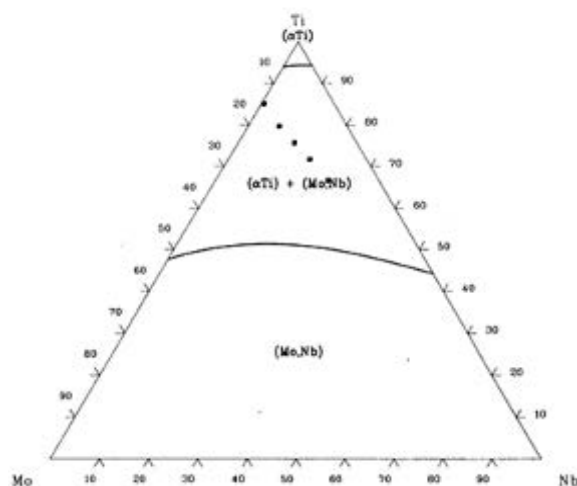


Figura 1 - Diagrama ternário do sistema Ti-Mo-Nb com a isoterma de 600 °C (KORLINOV, 1958).

A liga Ti-15Mo faz parte do sistema Ti-Mo-Nb (com 0% em peso de nióbio) e foi exhaustivamente estudada, sendo inclusive normatizada pela ASTM (ASTM F2066-08, 2008). A Figura 3 mostra o diagrama de fases para o sistema Ti-Mo. Pode ser

observado na figura, que estão presentes as fases (β Ti, Mo), cuja concentração pode variar de 0 para até 100% em peso de molibdênio, acima da temperatura de transição do titânio puro (882°C) e (α Ti), em que a solubilidade é no máximo de 0,8% em peso de molibdênio.

No sistema Ti-15Mo-XNb, há a satisfação plena das regras de Hume-Rothery (SHACKELFORD, 2008) de acordo com os valores apresentados nas Tabelas 1, 2 e 3:

- a) a diferença nos raios atômicos do titânio, molibdênio e nióbio é menor que 15%;
- b) eles possuem a mesma estrutura cristalina;
- c) a eletronegatividade é próxima;
- d) eles possuem a mesma valência química.

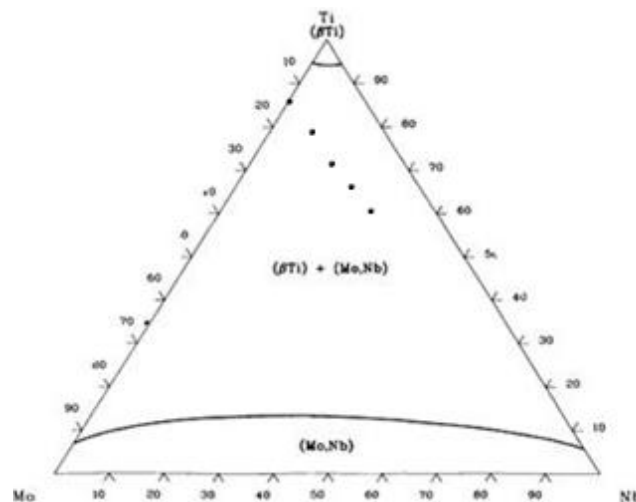


Figura 2 - Diagrama ternário do sistema Ti-Mo-Nb com a isoterma de 1100° C

(KORLINOV, 1958).

Como os pontos de fusão do titânio, molibdênio e nióbio são muito diferentes (1.668, 2.623 e 2.477 °C, respectivamente), é bastante difícil se obter grande homogeneidade de molibdênio e nióbio, podendo ocorrer a formação de segregados, termo que se refere à possível formação de regiões com distribuição não homogênea dos elementos de liga.

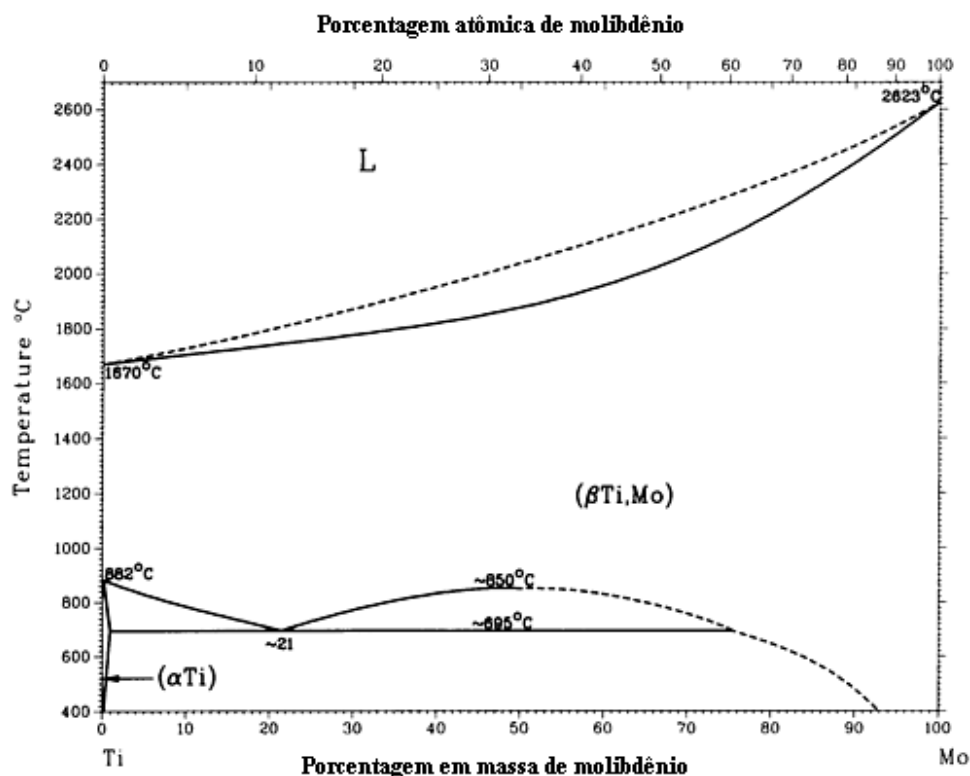


Figura 3 - Digrama de fases do sistema Ti-Mo (LIDE, 1999).

Martins Jr e colaboradores (2011), prepararam a liga Ti-15Mo pela técnica de fusão à arco-voltaico, que posteriormente passou por forjamento rotativo, sendo medidos o módulo de elasticidade, microdureza e biocompatibilidade, e verificou-se que ela possui menor módulo de elasticidade e maior dureza que o titânio comercialmente puro. Também foram realizados ensaios de biocompatibilidade, sendo que os ensaios de citotoxicidade indireta e viabilidade celular mostraram que a liga teve respostas satisfatórias. Em outro artigo, Martins Jr e colaboradores (2012A) estudaram a difusão de oxigênio e nitrogênio, presentes em solução sólida intersticial na liga Ti-15Mo, por meio de medidas de espectroscopia mecânica, utilizando um pêndulo de torção, obtendo o coeficiente de difusão e energia de ativação para a difusão destes elementos intersticiais liga, em várias condições de processamento. Num outro estudo, Martins Jr e Grandini (2012B) analisaram a estrutura e microestrutura da liga Ti-15Mo em seis condições de processamento, utilizando o Método de Rietveld, sendo observadas variações nas intensidades dos picos da difração de raios X, que foram atribuídas ao

aumento da concentração de fase α' . Eles também analisaram a variação do tamanho de cristalito e microdeformação da rede cristalina e concluíram que os tratamentos térmicos de homogeneização diminuíram os valores de microdeformação e aumentaram o tamanho de cristalito. A influência do teor de oxigênio na microestrutura, nas propriedades mecânicas e na biocompatibilidade da liga Ti-15Mo utilizada para aplicações biomédicas, foi estudada por Martins Jr e colaboradores (2014A), que observaram que a liga possui maior microdureza em relação ao Ti comercialmente puro e que os resultados são sensíveis à concentração de oxigênio e à microestrutura da liga, sendo assim interdependentes. Os resultados de módulo de elasticidade mostraram que a microestrutura e a concentração de intersticiais influenciam seu valor, sendo possível verificar isto ao longo das várias condições que as amostras foram submetidas. O módulo de elasticidade encontrado para esta liga variou de 86 a 100 GPa. Estes valores são próximos aos valores encontrados na literatura para ligas de titânio do tipo β . Os testes de biocompatibilidade realizados *in vitro*, mostraram-se mais próximos do controle negativo, mostrando que o material não é citotóxico. Com as imagens de microscopia eletrônica de varredura foi possível mostrar a morfologia celular, observando a fixação e desenvolvimento celular, ou seja, as várias condições de processamento não alteraram a biocompatibilidade do material.

Xu e colaboradores (2008) analisaram a microestrutura e propriedades mecânicas das ligas Ti-10Mo-XNb (X = 3, 5 e 7 % em peso), sendo verificado que na composição com 3% em peso de nióbio, a fase β está dispersa na matriz α da liga e que para as composições entre 5 e 7 % em peso de nióbio, foi observada apenas a fase β . Essas ligas possuem um alto valor de microdureza estando em torno de 394-441 HV e além disso, possuem alta resistência à compressão 1.717-1.918 MPa e alto limite de escoamento 1.404-1.854 MPa. Também possuem um baixo módulo de elasticidade e à medida que se aumenta a concentração de nióbio, diminui-se o módulo de elasticidade, e aumenta a resistência à compressão.

Gabriel e colaboradores (2008), estudaram a série de ligas Ti-10Mo-XNb (X = 3, 6, 9, 20 e 30 % em peso), quanto à caracterização microestrutural, estabilização da fase β e propriedades mecânicas como microdureza e módulo de elasticidade. Assim como Xu e colaboradores (2008), foi verificado que com teores acima de 3 % em peso

de nióbio, observa-se uma matriz apenas com fase β . Quanto aos resultados de microdureza, os mesmos estão em concordância com Xu e colaboradores (2008), pois à medida que se aumenta a concentração de nióbio observa-se uma diminuição no valor da microdureza. Quanto ao módulo de elasticidade foi verificado que a partir do teor de 6 % em peso de nióbio, existe uma diminuição do módulo de elasticidade, ficando próximo de 100 GPa para a composição de 30 % em peso de nióbio. Para as demais ligas, os valores sempre foram abaixo, se comparado com o titânio comercialmente puro e a liga Ti-6Al-4V. Em outro artigo, Gabriel e colaboradores (2010) estudaram o efeito do nióbio sobre a microdureza e módulo de elasticidade das ligas do sistema Ti-10Mo-XNb (X = 3, 6 e 9 % em peso de nióbio) tratadas termicamente. A microestrutura foi caracterizada por microscopia óptica, difração de raios X e microscopia eletrônica de transmissão. Também foram realizadas medidas de microdureza e módulo de elasticidade. Foi observado que a adição de nióbio diminui a proporção de fases ω e α' , e que dentre as ligas analisadas, a que apresentou melhor combinação de módulo de elasticidade e dureza, foi a liga Ti-10Mo-6Nb, inclusive se comparada ao titânio comercialmente puro e Ti-6Al-4V. Gabriel e colaboradores (2013), num artigo posterior, estudaram a liga Ti-12Mo-3Nb onde foi realizado um tratamento a 1.223 K por uma hora, sendo analisada a estrutura e a microestrutura desta liga usando as técnicas de difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura, onde observou-se somente a fase β . O módulo de elasticidade foi obtido utilizando a técnica de nanoindentação, onde obteve-se um módulo de cerca de 25% menor que a liga Ti-6Al-4V. A curva tensão-deformação obtida a partir do ensaio de tração mostrou que a liga Ti-12Mo-3Nb, possui uma boa combinação de propriedades mecânicas e sendo mais dúctil que outras ligas como Ti-15Mo e Ti-6Al-4V. O comportamento eletroquímico foi obtido utilizando a técnica de polarização potenciodinâmica e a solução eletrolítica utilizada foi a Ringer, onde se obteve um potencial de corrosão de 45 mV (Ag/AgCl), mostrando que tem ótima resistência à corrosão se comparada à liga Ti-6Al-4V, que possui -140 mV (Ag/AgCl).

Al-Zain e colaboradores (2010) estudaram as propriedades de memória de forma do sistema Ti-Nb-Mo. Neste trabalho, foi estudada uma série de ligas Ti-(12-28)Nb-(0-4)Mo, sendo que o molibdênio foi adicionado nas ligas Ti-Nb para aumentar a

superelasticidade, onde foram analisadas a microestrutura, a temperaturas de transformação e propriedades mecânicas. Na liga Ti-23Nb-1Mo verificou-se apenas a matriz β . Quando o teor de molibdênio foi aumentado para 2 % em peso, a fase β era retida completamente para teores acima de 16 % em peso de nióbio. A liga Ti-15Nb-4Mo exibe superelasticidade estável, com uma tensão crítica para a deformação de cisalhamento de 582 MPa e uma tensão de recuperação total de 3,5%. Em outro artigo, Al-Zain e colaboradores (2012) estudaram o efeito do tratamento térmico de envelhecimento sobre a superelasticidade em ligas baseadas em Ti-Mo-Nb. Foram estudadas as ligas Ti-(15-19)Nb-3Mo, Ti-(16-18)Nb-3Nb-1Sn e Ti-(13-16)Nb-3Mo-2Sn. As propriedades mecânicas e microestrutura antes e depois do tratamento de envelhecimento foram analisadas, além das propriedades mecânicas, que foram analisadas por ensaios de tensão cíclicos, e a microestrutura, analisada utilizando técnicas de microscopia óptica e de transmissão, além de difração de raios X. Os resultados mostram que tratamentos térmicos com temperatura de 973 K após laminação a frio resultam num empobrecimento das propriedades de efeito de memória em relação aos tratamentos de envelhecimento. As transformações de tensão aumentam consideravelmente devido a formação da fase ω durante o resfriamento para a temperatura ambiente e a adição de estanho diminui parcialmente a formação desta fase. Quando tratadas a 1.173K, causa a diminuição de defeitos de rede e vacâncias, enquanto o envelhecimento a 773 K induz a precipitação da fase α .

Zhang e colaboradores (2013) estudaram o sistema Ti-Mo-Nb utilizando cálculos de primeiros princípios, usando ferramentas computacionais para obter os módulos de cisalhamento e elástico, além da razão de Poisson dessas ligas. Eles também compararam seus resultados com dados experimentais das ligas Ti-11,17Mo-10,82Nb, Ti-9,18Mo-26,68Nb, Ti-10,62Mo-20,55Nb e Ti-10,11Mo-29,38Nb, sendo que os valores obtidos para o módulo de elasticidade pelo método computacional e o experimental são próximos.

Xu e colaboradores (2013) estudaram o conjunto de ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, nas composições de 5, 10, 15 e 20 % em peso de nióbio. As amostras foram fundidas em um forno a arco-voltaico em atmosfera inerte. Após isto, foram caracterizadas utilizando-se microscopia óptica e eletrônica de varredura, difração de

raios X, ensaios de microdureza e de resistência a compressão e ensaios de fricção. Os resultados da microscopia óptica e eletrônica de varredura mostram que as ligas possuem microestrutura β , que são corroborados com a difração de raios X, onde não é possível observar picos de difração de outras fases cristalinas. Com o aumento do teor de nióbio a dureza vai diminuindo chegando num valor de 208 HV para a liga Ti-15Mo-20Nb. A resistência à compressão dessas ligas vai aumentando com o aumento do teor de nióbio, sendo que a liga Ti-15Mo-5Nb possui o valor de 453 MPa e aumenta para 710 MPa na liga Ti-15Mo-20Nb. Na liga Ti-15Mo-10Nb existe um aumento da microdureza, mesmo comportamento que ocorreu para a resistência à compressão, com o valor de 756 MPa.

Martins Jr e Grandini (2014B) estudaram um conjunto de ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, com as ligas sendo preparadas por fusão à arco, conformadas mecanicamente por laminação a quente, homogeneizadas e submetidas a dois tratamentos de têmpera. As medidas de difração de raios X mostraram uma estrutura cristalina cúbica de corpo centrado e que a estrutura cristalina das ligas não foi alterada por tratamento mecânico ou diferentes tratamentos térmicos. As micrografias obtidas por microscopia óptica mostram as características de morfologia da fase β (com estrutura cristalina CCC), grãos crescidos com os tratamentos térmicos e grãos alongados e irregulares após laminação a quente. Nenhum dos tratamentos efetuados alterou a microestrutura em relação à microestrutura observada após fusão, corroborando os resultados obtidos por difração de raios X.

3.5 Tipos de Ligas de Titânio

Em ligas de titânio, podem ser observadas as fases estáveis α e β , além de fases metaestáveis α' , α'' e ω .

3.5.1 Ligas de Titânio com fase α

Essa fase tem estrutura cristalina hexagonal compacta (HC). São classificados como α o titânio em seus vários graus de pureza e ligas α sob recozimento bem abaixo da temperatura β -transus contendo somente pequenas quantidades de fase β (2-5 % em fração volumétrica) resultantes da adição de elementos β estabilizadores (LÜTJERING, 2003).

3.5.2 Ligas de Titânio com fase β

Essa fase tem estrutura cúbica de corpo centrado (CCC). Essas ligas correspondem à classe de ligas de titânio mais versáteis em relação ao processamento, microestrutura e propriedades mecânicas. São utilizadas na indústria aeroespacial, materiais esportivos, indústria automotiva e aplicações ortodônticas e ortopédicas (LÜTJERING, 2003). Estas ligas incluem a β , β -metaestável e a $\alpha+\beta$ rica em fase β (LEYENS, 2003).

3.5.3 Fases Martensíticas α' e α'' :

As transformações martensíticas resultam na formação de fases metaestáveis. Quando as ligas de Ti são resfriadas rapidamente a partir de altas temperaturas surge o movimento cooperativo de átomos resultando no cisalhamento de planos atômicos (BANUMATHY, 2009). Nas ligas de titânio, dependendo do teor de elementos β estabilizadores, os dois tipos de martensita já mencionados podem ser formados, a martensita α' e a martensita α'' (LÜTJERING, 2003).

As fases martensíticas em ligas de titânio caracterizam-se pela formação de estruturas de agulhas muito finas, o que é resultado do processo de nucleação livre de difusão atômica. Ligas contendo elementos β -estabilizadores como molibdênio e nióbio, podem formar dois tipos de estrutura martensítica. Para baixos teores de elemento de liga, martensita tipo α' será formada (LÜTJERING, 2003).

Essa fase martensítica tem estrutura hexagonal, com parâmetros de rede semelhantes aos da fase α do titânio. Por outro lado, à medida que o teor é elevado, a martensita hexagonal será substituída por martensita de estrutura ortorrômbica, denominada de α'' e podendo ser vista como uma transição da estrutura hexagonal compacta da martensita α' para a estrutura cúbica de corpo centrado da fase β (LÜTJERING, 2003).

3.5.4 Fase ω

A fase ω é uma fase metaestável e exibe estrutura cristalina hexagonal ou trigonal, dependendo do teor de elementos de liga (LÜTJERING, 2003)

A formação da fase ω é observada em ligas de titânio que exibem a fase β estabilizada. Essa fase pode ser formada durante o resfriamento rápido a partir de altas temperaturas no campo β ou por tratamentos térmicos de envelhecimento. Por esta fase ser o resultado de resfriamento brusco, por exemplo, têmpera, ela é definida como fase ω atômica. Por outro por um período de tempo suficiente, a fase ω pode precipitar-se de forma isotérmica. Foi observado por Gordon e colaboradores (1974), por microscopia eletrônica de transmissão, que o tamanho da fase ω aumenta com tempo de envelhecimento.

Ao ser resfriada, a fase β perde sua estabilidade, o que leva à vibração de seus átomos, posicionados inicialmente de acordo com o arranjo cúbico de corpo centrado. Essa vibração produz a transformação parcial da fase CCC em outra com simetria hexagonal, o que ocorre principalmente sem difusão de espécies (BANERJEE, 2007). Em geral, a fase ω provoca a fragilização das ligas de titânio (WILLIAMS, 1971).

3.6 Diagrama Ti-O

Como já foi relatado, a presença de elementos intersticiais (oxigênio, carbono, nitrogênio e hidrogênio) altera de maneira significativa as propriedades mecânicas metais e suas ligas (NOVICK, 1972; PUSKAR, 2001). O titânio e suas ligas também sofrem forte influência destes elementos intersticiais, dos quais se destaca se o oxigênio,

alterando de forma significativa o comportamento mecânico das mesmas (JAFEE, 1958; CONRAD, 1981).

A Figura 4 apresenta o diagrama de equilíbrio de fase do sistema binário Ti-O.

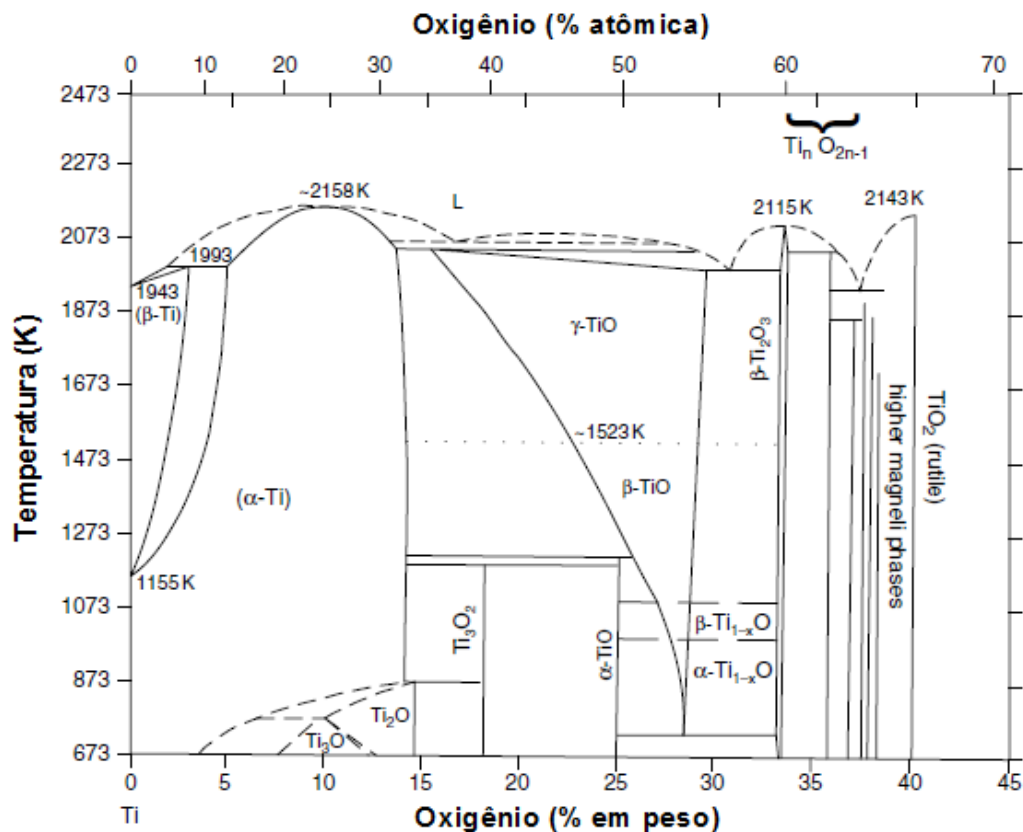


Figura 4 - Diagrama de equilíbrio de fases do sistema binário Ti-O [ASM, 1996].

Dois pontos importantes no diagrama de equilíbrio Ti-O é que a passagem de α para β é alterada para um intervalo de transformação que se estende para cima da temperatura 862 °C e o ponto de fusão é aumentado apreciavelmente. O aumento do limite das presenças das fases α e $\alpha + \beta$ não é grande a teores baixos de oxigênio, mas a linha de β -transus é aumentada significativamente. Além disso, pelo diagrama Ti-O, a solubilidade do oxigênio na fase α é de aproximadamente 14,5% em peso (ASM, 1996; CONRAD, 1981). Entretanto, quando seu teor eleva-se demasiadamente, existe a possibilidade de formação de fases ordenadas.

Jafee (1958) e Conrad (1981) verificaram o aumento do tamanho da célula unitária do titânio com estrutura α . Estes dados significam que o titânio e suas ligas formam soluções sólidas intersticiais com oxigênio, nitrogênio e carbono. Eles observaram o parâmetro de rede a da estrutura hexagonal permanece invariante com a adição de nitrogênio, oxigênio e carbono. Isto explica o fato que a razão c/a é menor que a estrutura hexagonal compacta perfeita.

Na estrutura hexagonal compacta, a fase α do titânio e suas ligas, o sítio octaedral é maior que o sítio tetraedral, logo para se formar soluções sólidas intersticiais os átomos (oxigênio, nitrogênio e carbono) ocupam essas posições. No caso da estrutura cúbica de corpo centrado (fase β) do titânio e suas ligas, o sítio octaedral é maior que o tetraedral. Isto pode ser visto na Figura 5 e na Tabela 4. Esta é a razão do parâmetro c aumentar com a adição do elemento oxigênio e a não variar.

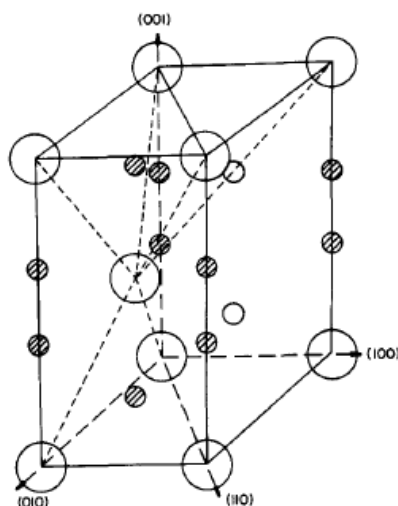


Figura 5 – Estrutura cristalina do titânio α . Os círculos abertos são os sítios octaedrais e os círculos sombreados são os sítios tetraedrais (CONRAD, 1981).

Tabela 4 - Raios dos vazios intersticiais da estrutura hexagonal compacta α e da estrutura cúbica de corpo centrado β do titânio (CONRAD, 1981).

Estrutura	Raio do vazio octaedral (nm)	Raio do vazio tetraedral (nm)
Ti- α	0,061	0,033
Ti- β	-	0,044

O efeito dos elementos intersticiais oxigênio, nitrogênio e carbono na estrutura cristalina da fase α do titânio é mostrado na Figura 6.

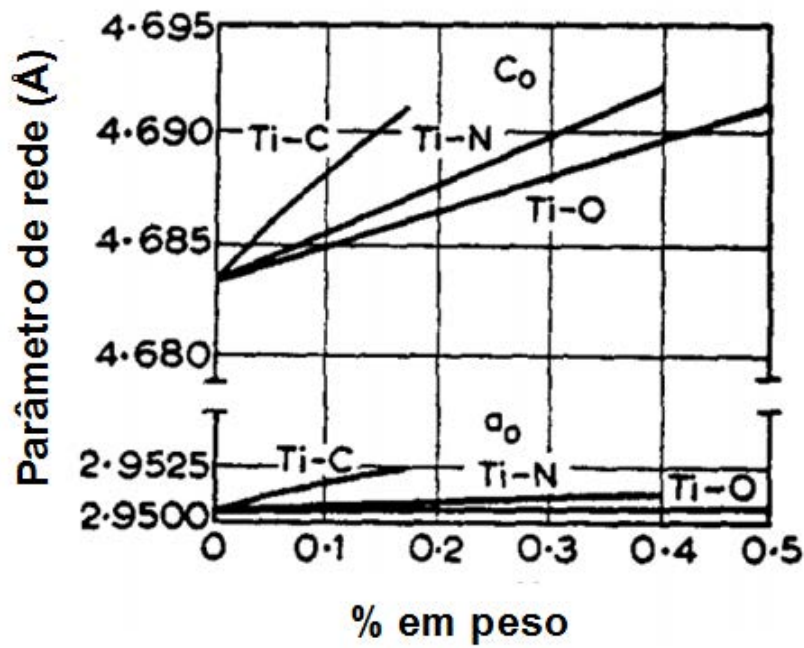


Figura 6 - Resultado de adição de elementos intersticiais oxigênio, nitrogênio e o carbono nos parâmetros de rede do titânio à temperatura ambiente (CONRAD, 1981).

3.7 Efeito do Oxigênio

A presença de elementos intersticiais (oxigênio, carbono, nitrogênio e hidrogênio) altera de maneira significativa as propriedades mecânicas da liga, principalmente suas propriedades elásticas, causando endurecimento ou fragilização da liga. As medidas de espectroscopia mecânica constituem uma ferramenta poderosa para o estudo da interação destes elementos substitucionais e intersticiais com a matriz metálica (NOVICK, 1972).

3.7.1 Mecanismo de Gaseificação com Oxigênio

O mecanismo de gaseificação com oxigênio, para a maioria dos metais, é o mesmo sob certas condições de equilíbrio, podendo ser descrito com base na equação (RODRIGUES, 1994):



De um modo geral, existem quatro etapas envolvidas nos processos de gaseificação dos gases diatômicos:

- a) Transporte de moléculas diatômicas na fase gasosa para a superfície do metal, onde acontece uma adsorção física;
- b) Dissociação das moléculas do gás na superfície do metal ocorrendo a chamada adsorção química;
- c) Os átomos do gás penetram da superfície do metal, superando a barreira de potencial da superfície;
- d) Difusão dos átomos na rede cristalina.

A Figura 7 mostra um esquema das etapas citadas acima.

Paton e Willians (1973), estudaram como elementos intersticiais (oxigênio, por exemplo) podem influenciar na retenção total da fase β , sendo que os valores da quantidade de beta estabilizadores é muito divergente na literatura. Neste estudo, eles prepararam ligas de Ti-V contendo 17, 18, 19 e 20 % em peso de vanádio, com quantidades diferentes de oxigênio. As amostras foram dopadas com várias quantidades de oxigênio até 0,175 % em peso, e depois, aquecidas a 900 °C durante 20 minutos, sendo que se homogeneizou ainda por mais 24 horas a 900 °C, e depois a solubilização realizado a 900 °C durante 30 minutos, antes de têmpera em água. Foi verificado que uma quantidade de 1.750 ppm de oxigênio e menos de 17% em peso de vanádio era necessário para estabilizar a fase β , e que para uma quantidade de 0,025% em peso de oxigênio era necessário mais que 19% em peso de vanádio. Além disso, verificou se que

a quantidade oxigênio influencia na formação de fase ω , ou seja, para maiores quantidades de oxigênio existe a tendência de dificultar a formação da fase ω .

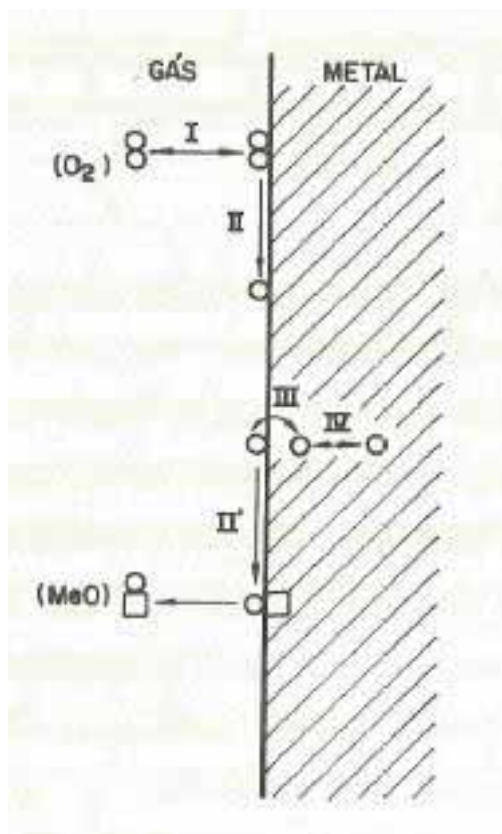


Figura 7 – Etapas do processo de gaseificação da reação metal-oxigênio (RODRIGUES, 1994).

Lee e colaboradores (1990) estudaram as propriedades da liga Ti-6Al-4V com os tratamentos térmico de solubilização entre 600 e 1200 °C, seguido de têmpera, e tratamentos de envelhecimento entre 200 e 550 °C. Também foi analisado o efeito da concentração de oxigênio com uma variação de entre 0,17 e 0,30 % em peso. Os autores concluíram que com o aumento na concentração de oxigênio, o módulo de elasticidade aumenta linearmente e que o efeito na capacidade de amortecimento é insignificante até a concentração estudada (0,30 % em peso), sendo que este efeito é aproximadamente independente dos tratamentos térmicos realizados.

Qazi e colaboradores (2004) estudaram o efeito do oxigênio e de tratamentos de envelhecimentos na liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, sendo observado que o parâmetro de rede da fase β (CCC) aumenta linearmente com o teor de oxigênio. Além disso, o limite de

adição de oxigênio também provoca o aumento da tensão limite de escoamento em ligas na condição solubilizada. Em outro artigo, Qazi e colaboradores (2005), estudaram a liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta com várias quantidades de oxigênio, variando de 0,06 até 0,68 % em peso, onde foram realizados tratamentos de envelhecimento com temperaturas e o mesmo tempo de 8 horas. Os autores concluíram que dependendo da quantidade de oxigênio e a temperatura de envelhecimento, pode se formar fase α ou ω . Por exemplo, aumentando-se o teor de oxigênio limita-se a presença da fase ω , sendo que nenhuma evidência foi observada para a sua formação, em quantidades de oxigênio acima de 0,46 % em peso.

Henning e colaboradores (2005) estudaram como elementos intersticiais (oxigênio, nitrogênio e carbono) podem influenciar na transformação $\alpha \rightarrow \omega$. Neste estudo, eles simularam utilizando cálculos computacionais por dinâmica molecular, as ligas de titânio A-70 e a liga Ti-6Al-4V. A liga é composta por 99 % em peso de titânio, com concentrações de oxigênio, nitrogênio e carbono, menores que 0,40, 0,050 e 0,10 % em peso, respectivamente. Eles concluíram que por intermédio da determinação da energia e localização de impurezas no titânio e suas ligas, foi possível mostrar como os elementos intersticiais impedem a transformação martensítica $\alpha \rightarrow \omega$. Nessa abordagem, fez-se uso da observação de base que, para qualquer transformação martensítica, as impurezas são presas em seu sítio preferencial. O efeito de impurezas sobre energias relativas e barreiras de energia é fundamental para a compreensão das transformações de fase estruturais.

Rack e colaboradores (2006) estudaram os efeitos de composição química, tamanho do grão e da morfologia das microestruturas α e β nas propriedades mecânicas de ligas $\alpha+\beta$. Depois, analisaram o efeito do envelhecimento sobre as propriedades mecânicas de ligas metaestáveis para aplicações biomédicas. Nesta parte, estudaram a liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr, após diferentes tratamentos de envelhecimento com três diferentes concentrações de oxigênio, assim como observaram Qazi e colaboradores (2005), a concentração de oxigênio na liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr influencia fortemente seu comportamento de envelhecimento e suas propriedades mecânicas. Um tratamento térmico no campo de fase β , seguido de têmpera, resulta na retenção completa da fase β em ligas contendo acima 0,68 % em peso de oxigênio. O oxigênio restringe o

movimento dos defeitos lineares em ligas de titânio do tipo β metaestáveis, necessário para a formação da fase ω , dificultando assim sua formação. Sendo um forte α estabilizador, ele promove a formação da fase α . Eles observaram ainda, que após os tratamentos de envelhecimento, dependendo da quantidade de oxigênio, podem ser retidas as fases ω e α para uma concentração de 0,46 % em peso de oxigênio, e na presença de apenas na fase α , ou seja, sem a presença da fase ω , para maior concentração de oxigênio (0,68 % em peso).

Vicente e colaboradores (2014A) estudaram ligas de Ti-Zr com pequenas quantidades de oxigênio, onde eles analisaram a influência de oxigênio intersticial na estrutura, microestrutura e algumas propriedades mecânicas selecionadas e biocompatibilidade das ligas, para utilização como biomaterial. Os resultados demonstraram que, no intervalo de 0,02% em peso a 0,04% em peso de oxigênio não tem nenhuma influência sobre a estrutura, a microestrutura ou biocompatibilidade das ligas estudadas, mas faz com que ocorra o endurecimento das ligas, aumentando os valores de microdureza e fazendo com que haja variação nos valores de módulo de elasticidade.

3.8 Corrosão

Entende-se por corrosão, a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do seu ambiente operacional. Sendo a corrosão uma reação de oxidação-redução, ou seja, reações que consistem em ceder ou receber elétrons. Então, o fenômeno corrosivo representa uma situação em que duas ou mais reações eletroquímicas diferentes ocorrem simultaneamente e de forma espontânea, sendo que pelo menos uma de natureza anódica e outra catódica. A reação anódica de dissolução do metal fornece elétrons à reação catódica de redução, gerando uma carga elétrica transferida por unidade de tempo. Desta forma a corrosão é um modo de destruição do metal, começando em sua superfície.

O implante de materiais metálicos no corpo humano, sendo este um meio aquoso, pode levar ao fenômeno químico da corrosão em meio úmido, que se trata de um processo eletroquímico (GENTIL, 1994), pois a superfície do metal está exposta a

uma condução de eletrólitos e espécies originadas de fluido corpóreo, tornando-se um possível lugar para a reação de oxido-redução. Existindo uma oxidação que produz elétrons e uma redução que consome os elétrons produzidos, a corrosão pode liberar produtos e íons produzidos pela corrosão eletroquímica no meio em que está implantado o material metálico. Isto pode comprometer a vida útil do material, além de possíveis efeitos citotóxicos e alteração do metabolismo celular (KRUGER, 1979).

3.8.1 Corrosão em Ligas de Titânio

Dentre os diversos metais, o titânio possui um potencial de eletrodo de -1,63 V o qual é próximo do alumínio. Desta forma pode se dizer que o titânio não é intrinsecamente nobre. A sua excelente resistência à corrosão vem da formação de um filme passivo que se forma instantaneamente, passivando a superfície, protegendo o metal titânio e as suas ligas da corrosão. Esse filme passivo é composto basicamente de TiO_2 (LÜTJERING, 2003), sendo resistente à corrosão na maioria de ambiente oxidantes como exemplo, soluções salinas, incluindo cloretos, hipocloritos, sulfatos e sulfitos, ou soluções de ácidos nítrico ou crômico. Por outro lado, em ambientes em condições de redução, o filme passivo é quebrado, por exemplo, ambientes que tenham ácido sulfúrico, hidrolórico e ácido fosfórico, o comportamento de corrosão não será bom, pois o filme passivo será quebrado. O titânio passivado é muito resistente à corrosão e à água marinha em temperatura ambiente, com um potencial de corrosão de materiais tradicionais para esta aplicação como o aço inoxidável austenítico passivado (LÜTJERING, 2003).

O bom comportamento à corrosão é também observado para o titânio e suas ligas $\alpha+\beta$ e β . Do ponto de vista econômico, o titânio cp grau 2 é preferido em ambientes que não exijam resistência mecânica. Se forem adicionado outros metais em pequenas porcentagens como 0,2% de paládio, 0,3% de molibdênio e 0,8% de níquel a resistência a corrosão é aumentada significativamente. A resistência à corrosão de ligas de alta resistência mecânica com microestrutura $\alpha+\beta$ e β , em ambientes com ácidos redutores, com adição de 3% em peso de molibdênio e 8% em peso de zircônio, a resistência à corrosão melhora muito (LÜTJERING, 2003).

O titânio está sujeito à corrosão por fendas em soluções salinas contendo oxigênio, devido ao fato de que o oxigênio é consumido mais rapidamente do que ele pode difundir dentro da fenda do material. Como resultado disto, o potencial do metal na fenda se torna mais eletronegativo que o material exposto no *bulk* em contato com a solução. A fenda age como um ânodo e o metal em contato com a solução age como um cátodo, existindo desta forma uma corrente galvânica, que vai corroer o material a partir das fendas. Em ligas de titânio a corrosão por fendas são encontradas sob as cabeças dos parafusos de fixação em aço inoxidável 316L, sendo que corrosão por fendas devido a esforços mecânicos também podem ocorrer em componentes da prótese total de quadril e tem sido associadas com elevações na quantidade de íons Co e Cr na urina de pacientes (JONES,1996).

Corrosão por pite são corrosões localizadas e estão relacionadas com a corrosão por fendas. São observadas em diversos metais como alumínio, aços inoxidáveis e titânio e suas ligas. Ela se inicia em uma imperfeição do filme passivo, por exemplo, os íons cloreto (Cl^-) podem concentrar-se nestes sítios até deslocar o oxigênio do filme passivo e entrar em contato com o metal, ou seja, haverá a formação de uma pequena fenda, que pode ir perfurando o metal ou transformar-se em corrosão por fendas. Por exemplo, corrosão por pite pode ocorrer em locais como a interface parafuso/placa. Isto ocorre frequentemente observado no aço inoxidável 316L e outros materiais, na presença de cloretos. A resistência à corrosão por pite no titânio e suas ligas é geralmente muito alta por causa do filme passivo, sendo medida por técnicas tradicionais eletroquímicas como a polarização potenciodinâmica (DONACHIE,1982).

Corrosão por pite nos implantes é mais comum na cavidade oral, devido à maior disponibilidade de oxigênio e alimentos ácidos neste local. Em ligas de CoCr, a corrosão por pite leva à liberação de substâncias cancerígenas no corpo (GEETHA, 2009). Embora o titânio e suas ligas sejam altamente resistentes à corrosão por pite em diferentes condições nos ensaios *in vivo*, elas sofrem corrosão em soluções com alta concentração de flúor, o que é comum em procedimentos de limpeza dental (PROBSTER,1992).

A maioria dos implantes médicos são submetidos à cargas de baixa frequência, que podem levar à corrosão por fadiga, mesmo num implante de ombro submetido a

uma carga cíclica a cerca de 1 Hz. A resistência à fadiga por corrosão no titânio é praticamente independente do valor do pH, enquanto a resistência à fadiga por corrosão do aço inoxidável piora drasticamente abaixo de pH 4 (GEETHA, 2010). Esta independência do pH para as ligas de titânio é muito importante, pois numa situação de inflamação, o pH na região cai para menos de 3, sendo a inflamação umas das primeiras reações do corpo humano contra um corpo estranho que pode ser um implante.

Kobayashi e colaboradores (1998) estudaram a liga Ti-6Al-7Nb na condição fundida e analisaram propriedades mecânicas e resistência a corrosão. Foi observado que as propriedades mecânicas foram adequadas para o uso dentário. Quanto à resistência a corrosão, foram realizados ensaios de polarização anódica em solução de 0,9% de NaCl, e verificou-se que esta liga possui melhores resultados que a liga Ti-6Al-4V. Isto ocorreu devido a formação de óxidos de nióbio que protegem o material do processo corrosivo.

Oliveira e colaboradores (2006) estudaram um conjunto de ligas do sistema Ti-Mo da concentração de 4% até 20% em peso, caracterizando-as por intermédio de EDS, difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura. Foram realizados ensaios de polarização potenciodinâmica em solução aerada Ringer e os resultados quanto à resistência a corrosão foram satisfatórios e melhores que os materiais tradicionais como o aço 316L e a liga Ti-6Al-4V. Em outro artigo, Oliveira e colaboradores (2008) estudaram com mais detalhes o processo de corrosão das ligas anteriores, utilizando solução Ringers e ensaios de polarização potenciodinâmica com duração de 360 horas. Foi verificado nestas ligas, que assim como no titânio existe a formação de um óxido espontâneo passivo, que protege o material da corrosão. Quantos aos ensaios de polarização potenciodinâmica, os valores de densidade de corrente foram pequenos e não foi observada a formação de corrosão por pite em nenhuma das ligas. Nesse conjunto de ligas, a liga que apresentou melhor resultado foi a liga Ti-15Mo. Em outro trabalho Oliveira e colaboradores (2009), estudaram a estabilidade eletroquímica e resistência à corrosão de ligas do sistema Ti-Mo para aplicações biomédicas, verificando que a liga Ti-15Mo é um material promissor para aplicações ortopédicas, apresentando a melhor estabilidade eletroquímica do sistema Ti-Mo.

Niemeyer e colaboradores (2009) estudaram a liga Ti-13Nb-13Zr, uma liga quase beta. Foi estudado o comportamento de corrosão destas ligas após dopagens com oxigênio, com concentrações de oxigênio de 0,21 e 0,23 % em peso. Utilizou-se a técnica de polarização potenciodinâmica e os ensaios foram realizados em solução PBS. Os resultados mostraram uma significativa redução da corrente anódica e aumento do potencial de corrosão com a adição de oxigênio.

Cvijovic-Alagic e colaboradores (2011) estudaram a liga Ti-13Nb-13Zr e Ti-6Al-4V com estrutura martensítica e a liga Ti-6Al-4V numa estrutura com duas fases ($\alpha+\beta$). Os ensaios foram realizados numa solução Ringer. Os experimentos de corrosão foram realizados com a temperatura de 37 °C, usando medidas de potencial de circuito aberto e de polarização potenciodinâmica. Verificou-se que a liga Ti-13Nb-13Zr e a liga Ti-6Al-4V com estruturas martensíticas possuem melhor resistência a corrosão que a liga Ti-6Al-4V com estrutura $\alpha+\beta$.

3.9 Biocompatibilidade

Os biomateriais podem ser materiais naturais ou artificiais, usados na confecção de dispositivos ou implantes, para substituir a parte do corpo perdida ou doente para restaurar forma e função (OREFICE, 2005). Assim, podem ser definidos como materiais e artigos de uso médico ou odontológico destinados a serem introduzidos total ou parcialmente no organismo humano ou em orifício do corpo, ou destinados a substituir uma superfície epitelial ou superfície do olho, através de intervenção médica, permanecendo no corpo após o procedimento por longo prazo, e podendo ser removidos unicamente por intervenção cirúrgica (ANVISA, 1998).

A biocompatibilidade é uma propriedade fundamental que determinado material deve possuir para ser um biomaterial, pois uma vez implantado não deve causar danos aos tecidos vivos do corpo receptor e deve ter uma função (WILLIAMS, 1986).

Desta forma, existem três princípios fundamentais sobre biomateriais, o material tem que executar uma função e não simplesmente existir entre os tecidos; a resposta que ele provoca tem que ser adequada para a aplicação e que a natureza da resposta a um

material específico bem como sua adequação pode variar de uma situação para outra (ISO 10993-5, 2009).

Assim, é necessária a realização de testes para a avaliação biológica, seguindo a norma ISO 10993 (ISO 10993-5, 2009), que são o teste inicial (*in vitro*), o teste secundário (*in vivo*) e o teste de aplicação ou pré-clínico. Neste trabalho, apenas o teste inicial será realizado.

Existe uma série de artigos na literatura quanto à biocompatibilidade de ligas de titânio, foram selecionados alguns que apresentam pesquisas neste tipo de material. Eisenbarth e colaboradores (2004) estudaram a biocompatibilidade de elementos beta estabilizadores como o nióbio, molibdênio, tântalo, zircônio e alumínio e compararam os resultados com o aço 316 L e titânio comercial de grau 2. As amostras consistiam em discos polidos de cada elemento. Foram analisadas propriedades de corrosão dos elementos, proliferação celular e atividade mitocondrial. As células utilizadas neste estudo foram as linhagens MC3T3-E1 (células osteoblásticas) e GM7373 (células endoteliais) e foram incubadas por 7 dias nos ensaios de citotoxicidade direta. Verificou-se que os elementos possuem boa resistência à corrosão com destaque para o molibdênio, nióbio, zircônio e alumínio. Nos ensaios de proliferação celular e atividade mitocondrial, o alumínio e o aço 316L tiveram diferença significativa com o titânio cp, nos dois tipos de células. As análises de proliferação celular (contato direto com os elementos) e análise mitocondrial mostram que os elementos nesta ordem, alumínio, aço de 316 L e molibdênio apresentaram uma diminuição da proliferação das células de ambas as linhagens, se comparadas ao titânio cp. Os demais elementos (zircônio e tântalo) tiveram resultados próximos aos do titânio cp, sendo que o elemento nióbio teve um pequeno aumento em relação ao Ti.

Okazaki e Gotohb (2005) estudaram o aço inoxidável 316 L, o titânio grau 2 e as ligas Co-Cr-Mo, Ti-6Al-4V, Ti-6Al-7Nb e Ti-15Zr-4Nb-4Ta, em diversas soluções fisiológicas, quanto à possível liberação de íons metálicos e os efeitos sobre a citotoxicidade *in vitro*. Destaca-se a pouca liberação de íons cobalto estudadas em todas as soluções. A liberação de íons níquel, no aço inoxidável 316L, diminui gradualmente com o aumento do pH da solução. A quantidade de íons alumínio das ligas Ti-6Al-4V e da liga Ti-6Al-7Nb diminuíram com a diminuição do pH da solução. Foi verificada a

liberação de íons vanádio nas seguintes soluções: PBS, saliva artificial e solução com 0,01% de HCl. A liberação de íons titânio da liga Ti-15Zr-4Nb-4Ta em solução de ácido láctico foi pequena, quando comparada às ligas Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb. Além disso, a quantidade de íons (zircônio + nióbio + tântalo) foi consideravelmente menor que (alumínio + nióbio) e (alumínio + vanádio). Desta forma a liga Ti-15Zr-4Nb-4Ta é um ótimo material candidato a biomaterial, por liberar poucos íons metálicos em soluções fisiológicas.

Donato e colaboradores (2009) estudaram a biocompatibilidade da liga Ti-13Nb-13Zr, na condição bruta de fusão e após tratamento térmico em ultra alto vácuo. Foram realizados ensaios de biocompatibilidade direta e indireta e foram realizadas imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Nos ensaios de citotoxicidade indireta não foi verificado efeito sobre as células. O tratamento térmico não interferiu na biocompatibilidade *in vitro*. Verificou-se ainda, que a liga estudada apresenta boa biocompatibilidade *in vitro* tanto nos ensaios de direto e indireto. Nas imagens de MEV foi possível observar divisão celular e boa integração entre as células e o material.

Guo e colaboradores (2012) estudaram a citotoxicidade da liga Ti-35Nb-2Ta-3Zr e compararam com o titânio e a liga Ti-6Al-4V. Esta é uma liga β com baixo módulo de elasticidade. Os ensaios de biocompatibilidade foram realizados de maneira direta e indireta e com imagens de MEV. As células utilizadas foram fibroblastos. Não houve variação significativa entre a adesão e a proliferação celular dos materiais estudados. Verificou-se que a biocompatibilidade da liga estudada foi tão boa quanto do titânio e da liga Ti-6Al-4V.

4 - FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Neste capítulo, será apresentada a teoria que oferece suporte ao desenvolvimento do trabalho, sendo abordados os principais fundamentos sobre os modelos teóricos para o desenvolvimento de ligas de titânio, como o método do molibdênio equivalente e teoria do orbital molecular, além dos princípios básicos das técnicas utilizadas para a preparação e caracterização das amostras e do método de Rietveld.

4.1 Modelos teóricos para o desenvolvimento de ligas de titânio com baixo módulo de elasticidade

Os estudos iniciais em ligas titânio escolhiam as composições das ligas de forma empírica, e partir destes resultados se descobria quais as quantidades de elementos de liga que deviam ser necessários para estabilizar a fase β . No caso do molibdênio, é necessário no mínimo 10% em peso para a estabilização da fase β , sendo este o melhor elemento estabilizador desta fase para ligas biomédicas (HO, 1999). A partir destes dados da literatura, foi possível obter uma equação com os indicadores da estabilização da fase β . Tal equação é a relação entre a porcentagem equivalente de molibdênio (Mo), quando comparado com outros elementos, isto é (LEYENS, 2005):

$$[\text{Mo}]_{\text{eq}} = [\text{X}][\text{Mo}] + [\text{X}].[Ta]/5 + [\text{X}].[Nb]/3,6 + [\text{X}].[W]/2,5 + [\text{X}].[V]/1,5 + [\text{X}]1,25[\text{Cr}] + [\text{X}]1,25[\text{Ni}] + [\text{X}]1,7[\text{Mn}] + [\text{X}]1,7[\text{Co}] + [\text{X}]2,5[\text{Fe}] \quad (2)$$

onde: [X] é a quantidade de elemento X em porcentagem em peso da liga. É interessante observar a eficiência quanto a estabilização da fase β .

Existem outros estudos sobre a estabilização de fases e dentre estes, destaca-se a Teoria do Orbital Molecular, um método de cálculo que foi descrito por Morinaga (1992) e por Abdel-Hady e colaboradores (2006). Esse método, também denominado de “elétrons conceito d”, consiste no cálculo de dois parâmetros relativos ao titânio e seus elementos de liga. Este modelo envolve o cálculo de orbitais moleculares e interações

entre sistemas com muitos elétrons. Para isto, é necessário, representar o material a ser estudado numa estrutura chamada *cluster*, que representa o metal a ser usado no cálculo. Na Figura 8 é apresentado o modelo de cluster que representa um material com estrutura cúbica de corpo centrado (CCC).

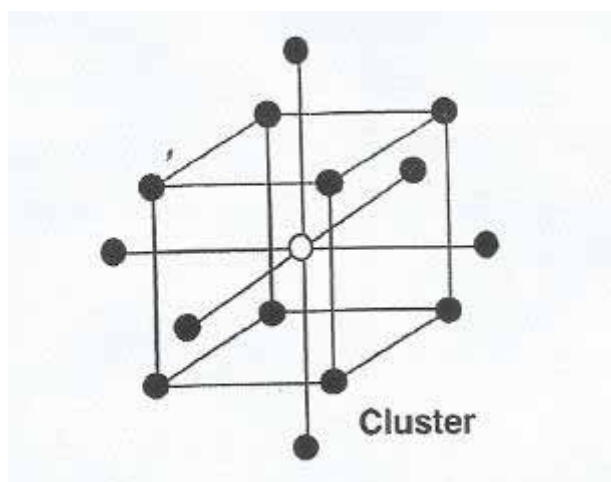


Figura 8 – Esquema do cluster utilizado nos cálculos para a determinação dos parâmetros de ordem de ligação (B_o) e o nível de energia do orbital (M_d) (MORINAGA, 1992).

No cluster o átomo do elemento substitucional é localizado no sitio central, e seus primeiros e segundos vizinhos são elementos da matriz do titânio. A partir disto, são calculados os dois parâmetros, ordem de ligação (B_o) e o nível de energia do orbital (M_d).

O primeiro parâmetro é descrito como a ordem de ligação e designado por B_o e representa a intensidade da força de ligação entre o titânio e seus elementos de liga. A ordem de ligação está relacionada com o número de elétrons que ocupam um dado orbital atômico. Desta forma, a sobreposição de elétrons (nuvem de elétrons) entre dois átomos é descrita pela ordem de ligação (B_o), sendo uma medida de intensidade da ligação o qual aumenta com o aumento de B_o .

O segundo parâmetro, designado por M_d , é descrito como o nível de energia do orbital d e está associado à eletronegatividade e aos raios atômicos dos elementos envolvidos. Está relacionado com a estrutura de níveis de energia do metal de transição

ligado a uma matriz metálica no cluster CCC, no caso do titânio. Desta forma, este parâmetro está relacionado com a energia transferida pela carga e com a eletronegatividade, sendo que com o aumento de (M_d) a eletronegatividade tende a diminuir. Sabe-se que (M_d) aumenta com o incremento do raio atômico do elemento de liga devido a fraca interação entre os elétrons do núcleo, pois estes estão mais distantes.

Estes parâmetros nos dão uma idéia de quão forte é a interação dos elementos com a matriz metálica. A Tabela 5 apresenta tais valores para o titânio e diversos dos seus elementos de liga. No caso de uma liga metálica, os valores médios de B_o e M_d , designados como $\overline{B_o}$ e $\overline{M_d}$, são calculados considerando a composição (% atômica) de cada elemento como mostrado nas seguintes relações (MORINAGA, 1992; ABDEL-HADY, 2006):

$$\overline{B_o} = \sum_i x_i (B_o)_i \quad \text{e} \quad \overline{M_d} = \sum_i x_i (M_d)_i \quad (3)$$

onde: x_i é a porcentagem atômica de cada elemento i na liga; $(B_o)_i$ e $(M_d)_i$ são os valores correspondentes para o elemento i na Tabela 5. Esta somatória é estendida a todos os elementos de liga.

A partir dos parâmetros B_o e M_d , foi proposto por Morinaga e colaboradores (1992) um desenho de mapa de estabilidade $\overline{B_o} - \overline{M_d}$, porém só com valores menores que 2,84, que pode ser visto na Figura 8. Posteriormente, Abdel-Hady e colaboradores (2006) apresentaram uma versão estendida do mapa, que pode ser visto na Figura 9.

Na Tabela 6 foram calculados os parâmetros $\overline{B_o}$ e $\overline{M_d}$ e o valor de Mo_{eq} das ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, utilizando a Tabela 5 e as Figuras 9 e 10, concluímos que as ligas estão no campo β .

Tabela 5 - Valores de B_o e M_d para elementos de liga de Ti (ABDEL-HADY, 2006).

Orbital	Elemento	B_o	M_d (eV)
3d	Ti	2,790	2,447
	V	2,805	1,872
	Cr	2,779	1,478
	Mn	2,723	1,194
	Fe	2,651	0,969
	Co	2,529	0,807
	Ni	2,412	0,724
	Cu	2,114	0,567
4d	Zr	3,086	2,934
	Nb	3,099	2,424
	Mo	3,063	1,901
	Te	3,026	1,294
	Ru	2,704	0,859
	Rh	2,736	0,561
	Pd	2,208	0,347
5d	Hf	3,110	2,975
	Ta	3,144	2,531
	W	3,125	2,072
	Re	3,061	1,490
	Os	2,980	1,018
	Ir	3,168	0,677
	Pt	2,252	0,146
	Au	1,953	0,258

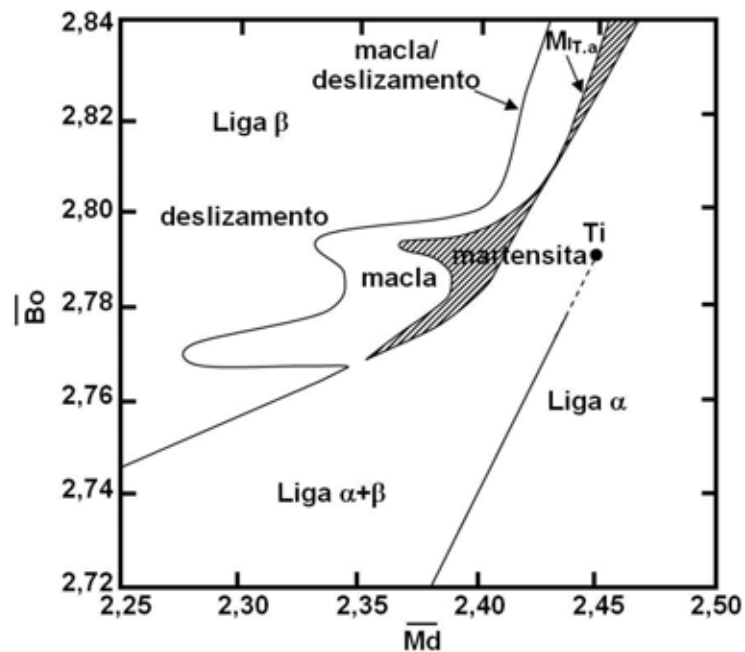


Figura 9 - Diagrama de estabilidade de ligas de titânio a partir de $\overline{B}_o$ e $\overline{M}_d$ (MORINAGA, 1992).

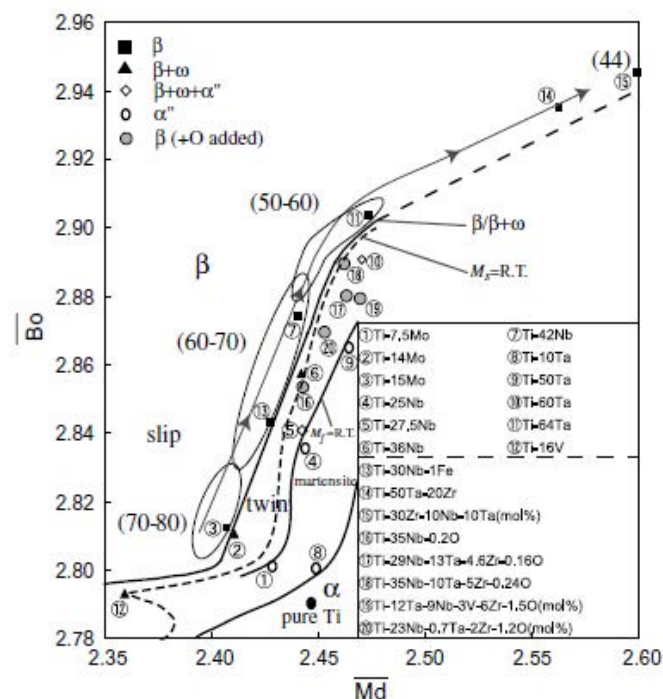


Figura 10 - Diagrama de estabilidade de ligas de titânio contendo algumas ligas da literatura a partir $\overline{B}_o$ e $\overline{M}_d$ (ABDEL-HADY, 2006).

Tabela 6 - Valores de $\overline{B}_o$ e $\overline{M}_d$, calculados para as ligas do sistema Ti-15Mo-XNb utilizadas neste trabalho

	$\overline{B}_o$ (eV)	$\overline{M}_d$	%Mo _{eq}	Fase da liga
Ti-15Mo#0	2,8117	2,4074	15,0	β
Ti-15Mo-5Nb#0	2,7417	2,3435	16,4	β
Ti-15Mo-10Nb#0	2,8313	2,4039	17,8	β
Ti-15Mo-15Nb#0	2,8409	2,4013	19,2	β
Ti-15Mo-20Nb#0	2,8503	2,3999	20,6	β

De uma forma geral, o mapa de estabilidade mostra regiões onde as fases α , β e $\alpha + \beta$, estão presentes. Como foi visto, a dificuldade para estabilizar a fase β é maior quando $\overline{B}_o$ possui altos valores e $\overline{M}_d$ exibe um valor reduzido. No diagrama, também são previstas regiões onde as estruturas martensíticas são formadas, incluído linhas onde se inicia (M_s) e finaliza (M_f) a transformação martensítica à temperatura ambiente.

Outra informação são as linhas de transformação $\beta / \beta + \omega$, pois esta fase afeta drasticamente as propriedades mecânicas. É possível também observar uma subdivisão na região da fase β , que caracteriza os mecanismos de deformação por escorregamento ou maclagem.

Além disso, analisando a Tabela 5 juntamente com a Figura 9, observa-se que à medida que aumentamos o teor de Nb, existe uma tendência de diminuir o módulo de elasticidade.

4.2 Caracterização Química

Nesta seção, serão apresentadas as técnicas utilizadas para determinar a composição química das ligas estudadas do sistema Ti-15Mo-XNb, fluorescência de raios X, análise de gases e densidade.

4.2.1 Composição Química

A fluorescência de raios X é um dos métodos analíticos mais usados na identificação qualitativa dos elementos com números atômicos maiores que o oxigênio. Além disso, é frequentemente empregada em análise elementar semi-quantitativa ou quantitativa. Uma vantagem deste método é que é uma técnica não destrutiva. Inclusive esta análise sendo normatizada para o titânio e suas ligas (ASTM E539-11, 2011).

A excitação é mais comumente provocada por irradiação da amostra com um feixe proveniente de um tubo de raios X ou de uma fonte radioativa. Com estas condições, os elementos químicos na amostra são excitados pela absorção do feixe primário e emitem suas linhas características de fluorescência de raios X (SKOOG, 2002).

Esta técnica possui uma série de vantagens, pois como os espectros são relativamente simples, a interferência entre as linhas espectrais é difícil. Por ser um ensaio não destrutivo, pode ser usado em análises de pinturas, materiais arqueológicos, joalheria, moedas, entre outros objetos, sem danificar as amostras. Os ensaios com esta técnica são relativamente rápidos e possuem a precisão e a exatidão que se equivale ou superiores a de outros métodos (SKOOG, 2002).

Esta técnica foi utilizada para a quantificação dos elementos químicos nas ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, por ser uma técnica que não necessita da solubilização do nióbio, pois este elemento é difícil de ser solubilizado e as ligas utilizadas neste trabalho possuíam altas concentrações de nióbio.

4.2.2 Análise de Gases

Para este tipo de análise, a amostra a ser analisada é fundida utilizando-se um cadinho de grafite num fluxo de hélio (gás inerte). O oxigênio na amostra combina com o carbono do cadinho de grafite para formar CO, que é convertido por intermédio de um catalisador em CO₂. Uma célula de infravermelho determina o teor de CO₂ do qual a porcentagem em peso de oxigênio na amostra é calculada. O nitrogênio molecular é liberado a partir da amostra e é separado de qualquer hidrogênio e monóxido de carbono

liberado a partir da amostra. Uma célula de condutividade térmica permite determinar o teor de nitrogênio a partir do qual a porcentagem em peso de nitrogênio na amostra é calculada. A calibração é verificada com base em amostras padrões, onde já são conhecidos os teores de oxigênio e nitrogênio. Atualmente existem equipamentos com resolução de 0,5 ppm para um grama de amostra, na determinação do teor de oxigênio e nitrogênio. É uma técnica também normatizada para se determinar o teor de gases no titânio e suas ligas (ASTM E1409-13, 2013).

4.2.3 Densidade

O método utilizado para se medir a densidade das amostras foi o Princípio de Arquimedes, que estabelece que a intensidade do empuxo seja igual ao peso do fluido deslocado pelo objeto. É uma técnica também normatizada para diversos materiais incluindo o titânio e suas ligas (ASTM C-20, 2010).

Assim, quando um corpo está completamente ou parcialmente imerso em um fluido, ele receberá a ação de uma força vertical com valor igual ao peso do fluido que o corpo desloca (HALLIDAY, 2006). A densidade da amostra, $\rho_{amostra}$, é dada por:

$$\rho_{amostra} = \frac{m_a}{(m_a - m_{liq})} \rho_{liq} \quad (4)$$

onde: m_a é a massa do corpo medida no ar; m_{liq} é a massa do corpo imerso no líquido;
 ρ_{liq} é a densidade do líquido utilizado.

4.3 Caracterização Estrutural

Nesta seção, serão apresentadas as técnicas utilizadas para caracterizar estruturalmente as ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, que foram a difração de raios X e análises dos difratogramas utilizando o Método de Rietveld.

4.3.1 Difração de Raios X

Todo o desenvolvimento da teoria da difração de raios X e Método de Rietveld foi baseado nos textos de Cullity (1978), Snyder (1999), Young (1999) e Will (2006), considerados os principais textos nesta área.

Para se estudar a estrutura de materiais, uma das técnicas mais utilizadas é a difração de raios X (DRX). No difratômetro, a intensidade do feixe difratado é medida diretamente por um contador eletrônico, que converte os raios X que entram como ondas ou pulsos de corrente, no circuito conectado a um computador. Este circuito conta o número de pulsos por unidade de tempo, e este número é diretamente proporcional à intensidade do feixe de raios X entrando no contador. A Figura 11 mostra os raios X incidindo em um grupo de planos atômicos com índices (hkl), com ângulo θ entre o feixe incidente e os planos. A distância entre os planos é D_{hkl} e considerando que os átomos localizados nos planos agem como fonte de espalhamento, a distância D_{hkl} é o espaçamento interatômico. Observando somente os raios 1 e 2 observa-se que o feixe 2 tem que percorrer uma distância ABC a mais que o feixe 1. Se os feixes iniciam em fase, então a distância ABC fará com que o feixe 2 esteja desalinhado com 1 após a reflexão. Uma interferência construtiva ocorrerá quando os dois feixes refletirem em fase, ou quando $ABC = 1\lambda, 2\lambda, 3\lambda, \dots$. Assim, a condição para a difração ocorrer é:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (5)$$

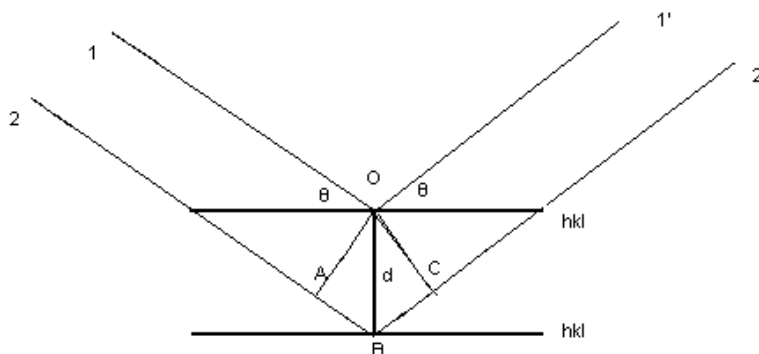


Figura 11 – Difração de raios X nos planos cristalinos

A Equação (5), denominada Lei de Bragg, relaciona a distância entre os grupos de planos em um cristal e o ângulo com o qual estes planos difratam os raios X de um comprimento de onda particular. Usualmente é mais conveniente dividir ambos os lados da equação por n e definir d/n como d_{hkl} . A Lei de Bragg permite, conhecendo λ e medindo θ , calcular d_{hkl} e descobrir as dimensões da cela unitária. A relação entre o parâmetro de rede a e a distância interplanar para um sistema cúbico, é dada pela seguinte expressão:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (6)$$

4.3.2 Método de Rietveld:

Hugo Rietveld (1969) desenvolveu um método de refinamento de estruturas cristalinas, conhecido por Método de Rietveld (MR). Este método permite, é muito interessante, pois permite realizar simultaneamente o refinamento de cela unitária, o refinamento de estrutura cristalina, a análise da microestrutura, a análise quantitativa das fases e a determinação de alguma orientação preferencial.

4.3.2.1 Descrição do Método

O MR é então um método que permite fazer o refinamento de estruturas cristalinas, com dados de difração de raios X ou nêutrons, utilizando-se o método do pó. A estrutura cristalina é refinada, de modo que o difratograma calculado com base na estrutura cristalina fique o mais próximo possível do difratograma experimental. O difratograma experimental deve ser obtido num processo de aquisição de dados passo-a-passo com incremento 2θ constante. Dizer que a comparação entre os difratogramas ficou o melhor possível, significa que os parâmetros refinados sejam a melhor solução para o refinamento, de forma a representar a estrutura cristalina real (melhor possível).

A determinação da proporção das fases presentes em uma amostra também é exemplarmente realizada com o MR (HOWARD, 1987), não sendo necessária curva de

calibração. A quantificação das fases é obtida pela intensidade relativa entre os padrões de difração de cada fase.

No MR, parâmetros da estrutura cristalina, assim como outros parâmetros relacionados com as características físicas da amostra e com o alargamento instrumental, são refinados de forma a fazer com que o difratograma calculado, com base nesses parâmetros, se aproxime o melhor possível do difratograma observado. O padrão observado é definido pela intensidade dos pontos medidos (y_{oi}) num processo de varredura passo-a-passo com incremento $\Delta_{2\theta}$ constante. O difratograma calculado é definido pelos n pontos calculados (y_i), nas mesmas posições dos pontos observados. A intensidade calculada é dada pela equação abaixo (YOUNG, 1999):

$$y_i = \varphi_{rsi} \sum_{\varphi} S_{\varphi} \sum_{h\varphi} J_{h\varphi} L_{ph\varphi} |F_{h\varphi}|^2 G_{h\varphi i} A_{h\varphi i} P_{h\varphi} + y_{bi} \quad (7)$$

onde: φ_{rsi} é a correção da rugosidade superficial no ponto i ; S é o fator de escala que é um constante que ajusta a intensidade a altura dos picos; J_h é a multiplicidade da reflexão h ; L_{ph} é o fator de Lorentz e de polarização; F_h é o fator de estrutura; G_{hi} é a função perfil que serve para ajustar a forma dos picos em um padrão de difração; A_{hi} é a função de assimetria do i ésimo ponto; P_h é a função para corrigir a orientação preferencial e y_{bi} é a intensidade da radiação de fundo no i -ésimo ponto

A superfície da amostra deve ser plana e lisa, ou seja, sem elevações e depressões, para garantir um ótimo perfil de difração, pois uma elevação pode mascarar uma depressão e afetar a intensidade do feixe difratado. Para baixos ângulos, quanto maior for a rugosidade superficial, mais baixas serão as intensidades nesses ângulos.

O fator de escala S é fundamental para a análise quantitativa de fases, uma vez que está relacionado com a intensidade dos picos.

Quando os feixes são refletidos por diversos planos de uma mesma forma, eles se superpõem numa única linha de difração, mostrando-se de forma mais intensa do que se resultasse de um único plano. O fator J_h leva em conta isto.

O fator de Lorentz e de polarização, está relacionado com a monocromaticidade não perfeita do feixe de raios X e também ao não paralelismo perfeito do feixe. Estas

características contribuem para uma maior oportunidade de reflexão do plano devido à sua orientação ou tempo em que permanece em posição de reflexão.

O fator de estrutura é uma função de onda dos raios X espalhados por um determinado plano cristalográfico e seu módulo dá a razão da amplitude de radiação espalhada pelo plano de uma cela unitária pela radiação espalhada por um único elétron nas mesmas condições.

A função de assimetria é uma função que ajusta a assimetria dos picos devido à aberrações instrumentais e características físicas da amostra.

Mesmo utilizando o método do pó, onde o ideal é que ocorra uma distribuição aleatória dos cristais, pode ocorrer uma determinada orientação preferencial, por exemplo, ocorrida na preparação da amostra. A função P_h faz uma correção desta distribuição desde que não seja muito grande a orientação preferencial.

A intensidade da radiação de fundo deve ser refinada para uma melhor separação entre os picos de Bragg e o background.

Na Equação (7), está sendo considerado que apenas um pico de Bragg está contribuindo para a intensidade nesse ponto. A somatória em “ ϕ ” leva em consideração todas as fases presentes na amostra e a somatória em “ $h\phi$ ” leva em consideração a superposição de picos de todas as fases. Todos os parâmetros envolvidos serão denominados conjunto de parâmetros P. Para os n pontos do difratograma é calculada uma intensidade y_i a qual é comparada com a intensidade observada y_{oi} . Variações nos parâmetros podem causar variações tanto na forma quanto na intensidade dos picos. O que o MR irá fazer é variar os parâmetros de forma a fazer com que a soma do quadrado da diferença entre a intensidade observada e a calculada ($\epsilon_i = y_i - y_{oi}$) atinja um valor mínimo. Isto quer dizer, os parâmetros serão refinados por intermédio do método de mínimos quadrados, onde a quantidade a ser minimizada é dada pela chamada função minimização:

$$M = \sum_j w_j (y_{oi} - y_i)^2 = \sum_j w_j (\epsilon_i)^2 \quad (8)$$

com o peso $w_i = 1/y_{oi}$.

O método de mínimos quadrados necessita que as equações sejam lineares e que os pontos sejam linearmente independentes. Pode-se observar pela equação (6), que as intensidades variam de forma não linear com os parâmetros. Assim, é necessário “linearizá-la”, desenvolvendo em série de Taylor e eliminando os termos acima da primeira ordem. O desenvolvimento na série de Taylor é realizado em torno de um modelo de parâmetros para P, os quais devem ser próximos ao real. Com a função minimização linearizada, será criada então, uma equação para cada parâmetro refinado e será montado um sistema de m equações e m parâmetros. Resolve-se o sistema e novos valores para os parâmetros do conjunto P serão gerados. Esse novo conjunto de parâmetros é usado como conjunto inicial para um novo ciclo de refinamentos. Assim, de ciclo em ciclo, os parâmetros são refinados até que a convergência dos parâmetros seja obtida.

4.3.2.2 Indicadores Estatísticos

Os indicadores estatísticos são indicadores de qualidade do refinamento usados durante e após o processo iterativo, que servem para verificar se o refinamento está se procedendo de forma satisfatória. Do ponto de vista matemático, R_{wp} é o índice que melhor reflete o progresso do refinamento, pois no numerador é o resíduo o qual é minimizado. No programa General Analyzer System Structure (GSAS) (LARSO, 2000) o “goodness of fit” (GOF) é definido pela equação:

$$R_{wp} = \left\{ \sum w_i (I_{i(obs)} - I_{i(calc)})^2 / \sum w_{i(obs)}^2 \right\}^{1/2} \quad (9)$$

$$R_{exp} = 100 \left\{ (N - P) / \sum_{i=1}^n w_i y_{I(calc)}^2 \right\}^{1/2} \quad (10)$$

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^{1/2} \quad (11)$$

$$R_F = \left\{ \sum (I_{i(obs)}^{1/2} - I_{i(calc)}^{1/2})^2 / \sum I_{i(obs)} \right\}^{1/2} \quad (12)$$

onde, N é o número de parâmetros que estão sendo refinados; P é número de observações; $I_{i(\text{obs})}$ é a intensidade da reflexão de Bragg K observado; $I_{i(\text{calc})}$ é a intensidade da reflexão de Bragg K no final de cada ciclo de refinamento; $w_i = 1/I_{i(\text{obs})}$;

Algo muito importante também, além dos indicadores, é a observação visual dos ajustes gráficos dos difratogramas observado e calculado, onde erros grosseiros são visíveis.

4.4 Caracterização Microestrutural

Nesta seção serão apresentadas as técnicas utilizadas para caracterizar microestruturalmente as amostras, a microscopia óptica e eletrônica de varredura.

4.4.1 Microscopia Óptica

O microscópio óptico é utilizado para estudar a microestrutura, desta forma sistemas ópticos e de iluminação são os seus constituintes básicos. Para materiais opacos à luz visível como os metais, utiliza-se o microscópio na modalidade reflexão. Com isto os contrastes da imagem produzida resultam das diferenças na refletividade das várias regiões da microestrutura.

Para que se obtenha uma boa micrografia é necessária uma preparação da superfície do material, pois caso isto não aconteça, detalhes importantes da microestrutura do material não serão revelados. O procedimento é bem conhecido na Metalurgia e geralmente é efetuado um processo de lixamento e depois um processo de polimento, de tal modo que a superfície fique lisa e espelhada e por isso é utilizado um ataque químico. Como a reatividade química entre os grãos é diferente e acaba dependendo da orientação cristalográfica, o brilho e a textura de cada grão vão depender das suas propriedades de refletância (CALLISTER, 2002).

A microscopia óptica tem uma ampliação possível de aproximadamente 2000 diâmetros e desta forma certos detalhes estruturais podem não ser identificados por esta

técnica. Daí existe a necessidade de complementos de outras técnicas como a microscopia eletrônica de varredura (MEV) (CALLISTER, 2002).

4.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) obtém imagens estruturais, utilizando um feixe de elétrons com aproximadamente 10^{-6} m de diâmetro varrendo repetidamente a superfície da amostra. As variações da topografia da região produzem variações notáveis na intensidade do feixe de elétrons secundário, sendo que estes são elétrons ejetados da superfície da amostra em função da colisão com elétrons primários do feixe eletrônico. O sinal do feixe de elétrons secundários é exibido em uma tela em um padrão de varredura sincronizado com a varredura do feixe de elétrons da superfície da amostra. Uma característica importante da imagem do MEV é que ela aparece com uma imagem visual de uma peça em escala grande (SHACKELFORD, 2008).

4.4.2.1 Espectroscopia de Energia Dispersiva

O feixe de elétrons produzido no canhão de elétrons é suficientemente energético para ionizar camadas profundas dos átomos e produzir também a emissão de raios X, além da emissão de outras partículas como os elétrons retroespalhados utilizados na formação da imagem. A resolução espacial da análise depende da energia dos raios X detectados e da natureza do material.

A técnica de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) considera o princípio de que a energia de um fóton (E) está relacionada com a frequência eletromagnética (ν) pela relação $E = h\nu$, onde h é a constante de Planck. Fótons com energias correspondentes a todo espectro de raios X atingem o detector quase que simultaneamente e o processo de medida é rápido, o que permite analisar os comprimentos de onda de modo simultâneo.

A zona analisada será, portanto, aquela que é percorrida pelo feixe. Se estivermos trabalhando no modo de varredura (formação de uma imagem), então a

análise será de toda a superfície da imagem. É possível, também, parar a varredura e analisar em um ponto (spot), área ou linha selecionada na imagem (DEDAVID, 2007).

4.5 Caracterização Mecânica

Nesta seção, serão apresentados os fundamentos das técnicas de dureza e módulo de elasticidade, que serão utilizadas para a caracterização mecânica.

4.5.1 Dureza

A dureza é a resistência de um material à uma deformação plástica localizada, por exemplo, uma impressão ou risco. Inicialmente, os ensaios de dureza eram feitos com base em minerais naturais, sendo que a escala construída era apenas em função da capacidade de um material riscar outro ou não. Esta escala era chamada de escala de Mohs e variava de 1 para o talco e 10 para o diamante.

Com o passar dos anos, técnicas quantitativas para a determinação da dureza foram desenvolvidas e a mais comum é aquela onde um penetrador é forçado contra a superfície de um material a ser testado, sob condições controladas. A geometria e a profundidade vão estar relacionadas a um número que vai fornecer o índice de dureza. Existem diversos tipos de ensaios de dureza como Rockwell, Brinell, Knoop e Vickers. Os ensaios Knoop e Vickers são também denominados de ensaios de microdureza, com as cargas variando de 1 e 1000 g, bem menores que o Rockwell e Brinell (CALLISTER, 2002). É uma técnica também normatizada para diversos materiais incluindo o titânio e suas ligas (ASTM E384-11, 2011).

Considerando que a área da impressão seja A e carga aplicada seja P , a dureza é dada pela seguinte expressão:

$$H = \frac{P}{A} \quad (13)$$

A unidade de dureza no SI é N/m^2 ou Pa.

4.5.2 Módulo de Elasticidade

O módulo de elasticidade é uma propriedade muito importante nos materiais a serem utilizados como biomateriais, pois um material com alto módulo de elasticidade pode causar danos à região do implante como a perda óssea (NAGELS, 2003).

A técnica utilizada para se obter o módulo de elasticidade foi a técnica de excitação por impulso. Nesta técnica a amostra sofre um impacto de curta duração e este responde com vibrações em suas frequências naturais de vibração e de acordo com as condições de contorno impostas (PICKET, 1945). Assim, um pulsador aplica o impacto na amostra que tem por objetivo gerar as vibrações mecânicas. O transdutor capta a resposta acústica e a transforma em sinal elétrico de maneira que possamos obter as frequências de ressonância utilizando as transformadas de Fourier.

A amostra deve estar posicionada entre os nós de ressonância fundamental que estão localizados a 22,4% do comprimento da amostra, a partir de cada extremidade da mesma. As frequências estão relacionadas aos módulos elásticos por métodos matemáticos. O tamanho e formato das amostras devem satisfazer as soluções matemáticas e as geometrias mais comuns são a barra de seção quadrada e circular. O tamanho da amostra geralmente depende do material a ser testado. As dimensões devem estar em uma faixa de valores, de maneira que as frequências de ressonância estejam dentro dos limites que o equipamento possa medir principalmente os transdutores.

A equação analítica que relaciona as frequências de ressonância da amostra, massa e as dimensões das amostras com o módulo de Young é (ASTM E1876-01, 2001):

$$E = 0,9465 \left(\frac{m f_f^2}{b} \right) \left(\frac{L^3}{t^3} \right) T_1 \quad (14)$$

onde: m é a massa, L é o comprimento, b é a largura e t é a altura da barra; f_f é a frequência de ressonância fundamental flexional e T_1 é um fator de correção para o modo fundamental flexional. Para as amostras estudadas neste trabalho o fator de correção foi:

$$T_1 = \left[1,000 + 6,585 \left(\frac{L^2}{t^2} \right) \right] \quad (15)$$

Este fator de correção foi utilizado, pois amostras deste trabalho possuíam a razão $L/l > 20$.

4.6 Caracterização Eletroquímica

Nesta seção será apresentada uma das técnicas mais utilizadas para se investigar o fenômeno da corrosão são as curvas de polarização de Tafel (GENTIL, 1994), mostradas na Figura 12. Por este gráfico, é possível obter o potencial de corrosão E_{corr} e a densidade de corrosão I_{corr} , sendo que a corrente de corrosão é diretamente proporcional à taxa de corrosão.

Os processos corrosivos de natureza eletroquímica apresentam mecanismos idênticos uns aos outros, pelo fato de existirem áreas anódicas e outras catódicas, na qual circulará uma corrente de elétrons e uma corrente de íons, respectivamente.

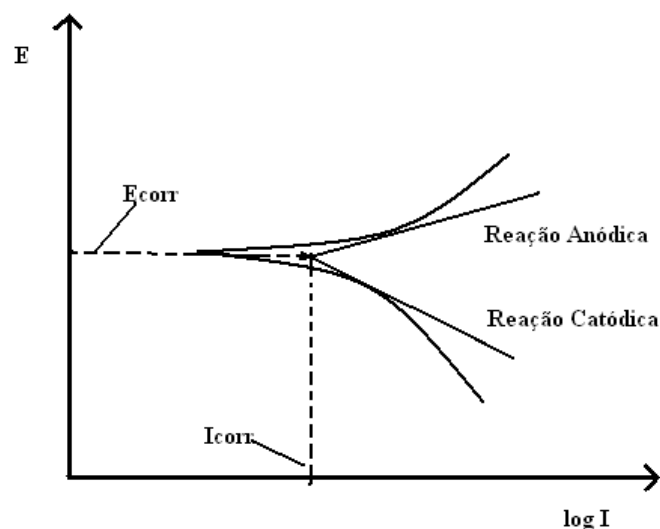


Figura 12 - Curva de polarização de Tafel (GENTIL, 1994).

4.7 Caracterização Biológica

Os testes *in vitro* se baseiam em técnicas que mantêm células fora do organismo por meio de cultivo mantendo suas características próximas as originais. Este tipo de teste serve para estudar as respostas celulares quanto à morfologia, dano, secreção e proliferação celular e a relação destas respostas com a presença de biomateriais (OREFICE, 2005).

Para se estudar os materiais quanto à compatibilidade biológica, é realizado o cultivo celular. Existem diversos métodos de cultura celular, que envolvem estudos de citotoxicidade em diversos tipos de células levando-se em consideração a morfologia, adesão e viabilidade celular, sendo realizados por meio de contato direto ou indireto com o material. No teste de citotoxicidade, é analisado o número de células que resistem a esse processo. No contato direto, as células ficam em contato com o material e no indireto, são extraídas substâncias desse material e levadas na presença das células (OREFICE, 2005).

Existem outros testes que vão estudar outras funções como capacidade de replicação, produção de espécies ativas de oxigênio, integridade da membrana, secreção de substância entre outros (OREFICE, 2005).

Para serem realizados estes testes, são utilizadas células recém-obtidas de animais ou uso de linhagens celulares já estabelecidas e fornecidas comercialmente por bancos de células, previstas na norma ISO 10993 (ISO 10993-5, 2009). As vantagens das células de linhagem são referentes à manutenção e estocagem em laboratório. Mas os resultados que mais se aproximam do tecido original são os realizados com células recém-obtidas como cultivo primário, embora sejam mais sensíveis no cultivo (OREFICE, 2005).

Os testes *in vitro* são importantes, pois podem ser estudadas células que vão ficar em contato com o material em uma aplicação, e ter indicativos dos possíveis efeitos que possam ocorrer, e com isso pode-se saber se um material é biocompatível ou não. Assim, tendo resultados preliminares, pode-se evitar realizar implantes em animais quando o teste *in vitro* já mostra resultados insatisfatórios. Com isso, economizam-se recursos e materiais e poupa-se a vida de animais.

Neste trabalho, serão utilizados dois ensaios colorimétricos para a determinação de viabilidade celular, MTT (3-(4,5 dimetiltiazol-2yl)-2-5-difenil-2H-tetrazolato de bromo) (MOSMANN, 1983) e cristal violeta (KUENG, 1989). O teste com MTT baseia-se na redução do sal tetrazolato pela enzima hidrogenase succínica presente na mitocôndria das células, as quais adquirem uma coloração violeta que é medida por espectrofotometria. O corante cristal violeta também é utilizado para determinar a viabilidade celular devido a sua habilidade de ligação ao DNA. Após sua incorporação junto ao material genético, este também pode ser mensurado espectofotometricamente.

4.8 Difusão

O fluxo de átomos nos materiais pode ocorrer pelo movimento dos defeitos pontuais e, como resultado dessa difusão sua velocidade aumenta exponencialmente com a temperatura. Porém, depois de algum tempo o perfil de concentração química dentro do material se torna linear, o que facilita o tratamento matemático (SHACKELFORD, 2008).

Do ponto de vista macroscópico, o coeficiente de difusão do soluto é o coeficiente de proporcionalidade entre o fluxo do soluto e o gradiente de concentração. Porém, para fins práticos é importante determinar a velocidade ou tempos destes processos. Para se atingir uma distribuição homogênea de concentração numa dada peça em forma de placa, cilindro ou esfera, a solução das equações para a difusão leva a valores de tempo t , descritos aproximadamente por:

$$t \approx \frac{L^2}{D} \quad (16)$$

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

O significado físico da Equação (16) é que relaciona o fator geométrico com o coeficiente de difusão, e que permite estimar o tempo necessário para ocorrer o processo de difusão.

5 - PARTE EXPERIMENTAL

Neste capítulo, será apresentada a parte experimental do trabalho, que foi dividida na descrição da preparação das amostras, tratamentos térmicos e das principais técnicas de caracterização das amostras que foram utilizadas neste trabalho.

5.1 Obtenção das ligas

Para a preparação das amostras utilizou-se titânio comercialmente puro (99,7% de pureza) adquirido da Sandinox, molibdênio (99,5% de pureza) adquirido da Intertechnik, e nióbio fornecido pela Companhia Brasileira de Mineração e Metalurgia (CBMM). Os materiais precursores podem ser vistos na Figura 13. O titânio foi fornecido na forma de barras cilíndricas, o molibdênio na forma de fios e o nióbio na forma de um tarugo.

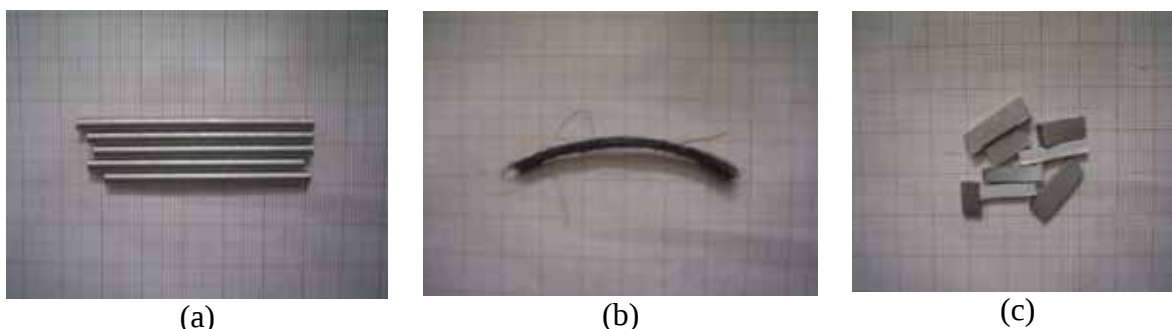


Figura 13 – Metais precursores utilizados na fusão das amostras, (a) titânio comercialmente puro no formato de barras com 4 mm de diâmetro; (b) molibdênio no formato de fios com diâmetro de 0,1 mm e (c) nióbio cortado em pequenos pedaços,

Para a fusão das amostras, utilizou-se um forno a arco voltaico, com atmosfera inerte (argônio), cadinho de cobre refrigerado com água e eletrodo não consumível de tungstênio. Escolheu-se obter a liga utilizando um forno a arco voltaico, pois é um método que permite obter boa homogeneidade química e microestrutural, minimiza a oxidação uma vez que o processo é efetuado em atmosfera inerte de argônio. A Figura 14 mostra uma fotografia do forno utilizado para a fusão das amostras.

Foram preparados lingotes do sistema Ti-15Mo-XNb, com uma massa de aproximadamente 50 g. Os materiais foram cortados utilizando-se uma serra de disco diamantado. Após esta etapa, sofreram um ataque químico (decapagem), com o objetivo de efetuar a limpeza da superfície e depois pesados utilizando-se uma balança analítica Ohaus, modelo Explorer, com resolução de 0,0001 g. A solução química utilizada para o titânio foi uma mistura de HNO_3 e HF, na proporção 4:1 e para o molibdênio e nióbio, HNO_3 , HF e H_2O na proporção de 2:2:1. Após a decapagem química, os materiais foram pesados novamente e não foi observada variação significativa da composição nominal.

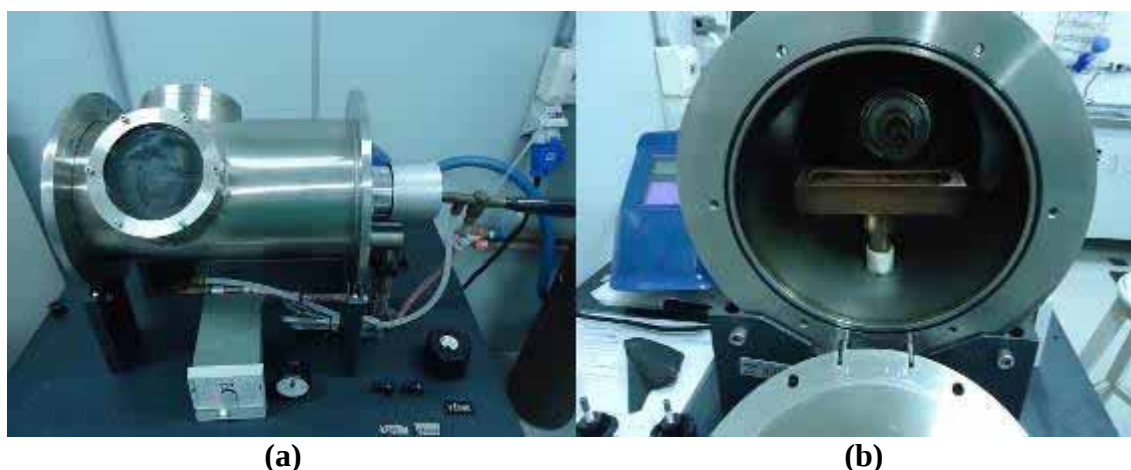


Figura 14 – Forno de fusão à arco utilizado para a preparação dos lingotes, (a) fotografia do forno a arco voltaico e (b) fotografia do porta amostra do forno de fusão.

Após a limpeza, o material foi colocado no cadinho do forno para ser efetuada a fusão. A próxima etapa consistiu na retirada das impurezas da câmara (purga), para se realizar a fusão em atmosfera de argônio. O procedimento consistiu em fechar-se a câmara e fazer vácuo com uma bomba mecânica até se obter uma pressão de 10^{-2} mbar. Quando se atinge esta pressão, a conexão com a bomba é fechada e abre-se a válvula, permitindo a entrada de argônio, até uma pressão da ordem de 2 mbar. Este procedimento foi repetido por cinco vezes e após a última limpeza a câmara ficou com uma pressão de 1 atm de argônio. Iniciou-se então o processo de fusão e como as ligas do sistema Ti-15Mo-XNb tem alto ponto de fusão (em torno de $1.800\text{ }^{\circ}\text{C}$), a amostra foi

refundida cinco vezes, para garantir a homogeneidade, sendo girada em 180° antes de se iniciar uma nova fusão. A Figura 15 mostra a fotografia de um lingote após a fusão.



Figura 15 - Lingote da liga Ti-15Mo após a fusão.

5.2 Laminação

Após a fusão, os lingotes do sistema Ti-15Mo-XNb passaram por um processo de laminação a quente, realizado no Laboratório de Fusão por Feixe de Elétrons e Tratamentos Termomecânicos da UNICAMP, utilizando uma laminadora FEMM, modelo 5 Mill. Na Figura 16 é mostrada uma fotografia do equipamento onde foi realizada a laminação. O lingote possui uma espessura média 10 mm e foi aquecido num forno mufla com temperatura de cerca de 1.000 °C. Após o aquecimento, as amostras foram colocadas na laminadora e sofreram uma redução de 2 mm em cada passagem até atingirem a espessura final de aproximadamente 4 mm. Após este processo, obteve-se uma chapa aproximadamente retangular de 20 mm de largura e cerca de 60 mm de comprimento, que foram posteriormente cortadas em retângulos de 10 mm de comprimento, 4 mm de largura e 0,5 mm de espessura, utilizando-se uma serra diamantada. Na parte (a) Figura 17 pode ser visto como exemplo, o lingote da liga Ti-15Mo-20Nb após a laminação.

Após a laminação, as amostras sofreram uma decapagem química com objetivo de retirar todo o óxido formado na superfície durante o processo de laminação. A

solução ácida utilizada foi de 4:1 de HNO_3 e HF, respectivamente. A parte (b) da Figura 17 mostra uma fotografia da lâmina da liga Ti-15Mo-20Nb após a decapagem química.



Figura 16 - Fotografia do equipamento utilizado na laminação.



(a)



(b)

Figura 17 - Fotografia do lingote da liga Ti-15Mo-20Nb, após (a) laminação e (b) decapagem química.

5.3 Caracterização das Amostras

Nesta seção, serão apresentadas as caracterizações das amostras como caracterização química com as técnicas de análise química por fluorescência de raios X, análise de gases, densidade e espectroscopia de energia dispersiva (EDS), caracterização

estrutural com a difração de raios X, caracterização microestrutural com as técnicas de microscopia óptica e eletrônica de varredura, caracterização mecânica com as técnicas ensaios de microdureza e módulo de elasticidade, caracterização eletroquímica com os ensaios de potencial de circuito aberto, polarização potenciodinâmica e os testes de biocompatibilidade com os ensaios de MTT e cristal de violeta .

5.3.1 Caracterização Química

A caracterização química foi realizada utilizando as técnicas de análise química por fluorescência de raios X, análise de gases, densidade e espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

5.3.1.1 Composição Química

Para obter a composição química, as amostras foram limadas para obter-se cerca de três gramas de pó. Após esta etapa os pós passaram por separação magnética utilizando-se um ímã de AlNiCo, objetivando retirar fragmentos de ferro provenientes da lima.

Neste trabalho utilizou-se um equipamento de Fluorescência de Raios X (WDX - comprimento de onda, sequencial), modelo PW 1480, da marca Philips. As medidas foram realizadas no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM) da UFSCar.

5.3.1.2 Análise de Gases

A análise de gases foi realizada no Laboratório de Metalurgia Física e Solidificação, Departamento de Engenharia Mecânica, UNICAMP, em Campinas. O método utilizado foi a fusão sob gás inerte, detecção por infravermelho para oxigênio e diferença da condutividade térmica para nitrogênio, utilizando um analisador de gases LECO, modelo TC-400. Foram cortados cinco de pedaços de cada amostra, com massa entre 0,05 e 0,1 gramas.

5.3.1.3 Densidade

A densidade foi obtida com o auxílio de uma balança analítica Ohaus, modelo Explorer. A massa do corpo foi medida no ar e depois imerso em água destilada, utilizando-se um béquer e o aparato de medida densidade da balança. Para minimizar os erros, foram realizadas cinco medidas de massa em cada condição. A densidade foi obtida utilizando-se a Equação (4). A Figura 18 mostra uma fotografia da balança utilizada nas medidas de densidade.



Figura 18 – Balança analítica com o kit utilizado nas medidas de densidade.

5.3.1.4 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

Com objetivo de avaliar a distribuição e quantificação dos elementos de liga na amostra, foi realizado o monitoramento utilizando EDS. O equipamento utilizado, mostrado na parte (b) da Figura 20, foi o modelo Inca Energy 250, da Oxford, pertencente à Faculdade de Ciências da UNESP, Câmpus de Bauru.

5.3.2 Caracterização Estrutural

A caracterização estrutural foi realizada utilizando medidas de difração de raios X, com o pó obtido das extremidades das amostras. Para isto, utilizou-se o mesmo procedimento descrito na análise química.

Os difratogramas de raios X foram obtidos em um difratômetro Rigaku D/Max-2100PC, pertencente ao Departamento de Física da Faculdade de Ciências da Unesp/Bauru, controlado por um microcomputador e os dados coletados com radiação Cu-K α , de comprimento de onda 1,544 Å, corrente de 20 mA, potencial de 40kV, velocidade de 0,02 graus e tempo de permanência de 3,2 s, no intervalo de 10° a 100° no modo tempo fixo.

5.3.3 Caracterização Microestrutural

Para a caracterização microestrutural, foram utilizadas as técnicas de microscopia óptica e eletrônica de varredura.

5.3.3.1 Microscopia Óptica

Para as medidas de microscopia óptica, foram cortadas lâminas das extremidades dos lingotes com cerca de três milímetros de espessura. Para o corte, utilizou-se uma cortadeira Isomet 1000 da Buehler com disco diamantado, numa rotação de 200 rpm, com o objetivo de não provocar riscos na superfície das amostras. Como as amostras eram pequenas e difíceis de manusear, foram embutidas, utilizando-se uma embutidora a quente modelo 30Mi, da Arotec, com diâmetro do cilindro de compressão de 15 mm. Fotografias da embutidora e da amostra embutida podem ser vistas na Figura 19.

Com as amostras já embutidas, elas foram polidas, objetivando uma superfície espelhada. Todo o processo de polimento foi realizado numa politriz modelo Aropol 2V, com dispositivo de polimento múltiplo, da Arotec. Inicialmente, utilizou-se lixas com granulometria 400, 600, 1200 e 1500 Mesh e depois, solução de diamante de granulometria de 6 μ m, por dez minutos. A última etapa foi realizada com alumina de

granulometria 1,0 μm , por mais dez minutos, como resultado final uma superfície adequada para a microscopia.



(a)



(b)

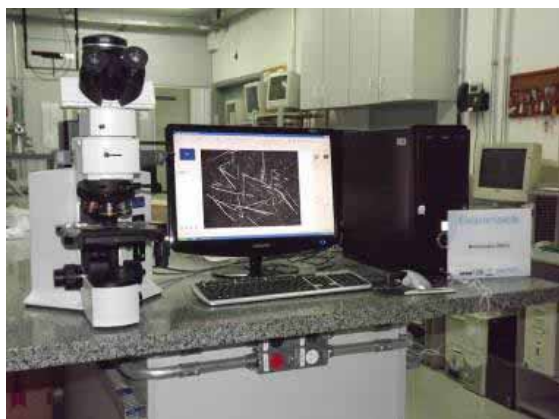
Figura 19 – Embutidora usada para o embutimento (a) e uma das amostras embutidas após o polimento e utilizada neste trabalho (b).

As micrografias foram obtidas no Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais da Faculdade de Ciências da UNESP, Câmpus de Bauru. Utilizou-se um microscópio Olympus modelo BX51M, sendo que preliminarmente as amostras foram polidas e atacadas quimicamente, em solução adequada. A parte (a) da Figura 20 mostra uma fotografia do microscópio óptico utilizado.

5.3.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura:

As micrografias de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas num equipamento Zeiss, modelo EVO LS-15, pertencente à Faculdade de Ciências da UNESP, Campus de Bauru. A parte (b) da Figura 20 mostra uma fotografia do equipamento utilizado.

Para a preparação das amostras para as medidas de microscopia eletrônica de varredura, utilizou o mesmo procedimento descrito para a microscopia óptica.



(a)



(b)

Figura 20 – Fotografia do microscópio óptico (a) e do microscópio eletrônico de varredura, com o EDS (b), utilizados neste trabalho.

5.3.4 Caracterização Mecânica

Para a caracterização mecânica, foram realizados ensaios de microdureza e módulo de elasticidade.

5.3.4.1 Microdureza

Neste trabalho, as medidas de microdureza foram obtidas pelo ensaio Vickers, utilizando uma carga de 1,96 N e tempo de 60 segundos, utilizando um penetrador de diamante com formato de pirâmide de base quadrada, com ângulo entre faces de 136°. Na preparação das amostras para as medidas de microdureza, foi utilizado o mesmo procedimento utilizado para os ensaios de microscopia. Para a minimização dos erros, foram realizadas dez medidas.

As medidas de microdureza foram realizadas no Laboratório de Bioquímica da Faculdade de Odontologia da USP, Câmpus de Bauru, em colaboração com a Prof. Dra. Marília Afonso Rabelo Buzalaf, num microdurômetro da marca Shimadzu, modelo HMV-2, seguindo a norma técnica ASTM E384 (2009). A parte (a) da Figura 21 mostra uma fotografia do microdurômetro utilizado nas medidas de dureza.

5.3.4.2 Módulo de Elasticidade

Para se medir o módulo de elasticidade foi utilizada a técnica da excitação por impulso (ASTM E1876– 01, 2005). Na parte (b) da Figura 21 é mostrada uma fotografia do equipamento Sonelastic, operado pelo software Sonelastic® versão 2.2, e o porta amostra do equipamento, ambos desenvolvidos pela empresa ATCP Physical Engineering, pertencente ao Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais, da UNESP, Câmpus de Bauru.



(a)



(b)

Figura 21 – Fotografia do microdurômetro utilizado nas medidas de dureza (a) e equipamento utilizado nas medidas de módulo de elasticidade dinâmico, e seu respectivo porta amostra (b).

5.3.5 Caracterização Eletroquímica

A caracterização eletroquímica foi realizada por intermédio de ensaios de potencial de circuito aberto e polarização potenciodinâmica.

O comportamento de corrosão das ligas do sistema Ti-15Mo-XNb foi investigado utilizando uma solução salina PBS (phosphate buffered saline) (136 mM NaCl; 2,7 mM KCl; 6,5 mM Na₂HPO₄; 1,5 mM KH₂PO₄). Esta solução simula o plasma sanguíneo, um fluido corpóreo. As medidas eletroquímicas foram realizadas em células eletroquímicas de um compartimento. As amostras foram utilizadas como eletrodos de trabalho em uma configuração de menisco e todas estas amostras foram

analisadas com áreas superficiais muito próximas. Um fio de platina foi utilizado como eletrodo auxiliar e um fio de prata (Ag/AgCl) como eletrodo de referência. A configuração do sistema utilizada se apresenta como um método bastante conhecido para o estudo de corrosão de metais, A Figura 22 mostra um diagrama do sistema de medida de corrosão (GENTIL, 1994).

Inicialmente, foi realizada uma redução do filme utilizando um potencial de -900 mV por 15 minutos. Este procedimento foi realizado para degradar o filme passivo formado durante a preparação das amostras e desta forma, foi um procedimento padrão a ser realizado em todas as demais amostras.

Após a redução do filme, o potencial do eletrodo de trabalho foi monitorado por um período de 30 minutos, por intermédio de um potenciostato, e os valores eram adquiridos a cada 1 segundo. O procedimento foi realizado para a análise da variação do potencial do eletrodo em função do tempo, até a estabilização deste potencial, para se determinar o potencial de equilíbrio, que é fundamental para o estudo de corrosão.

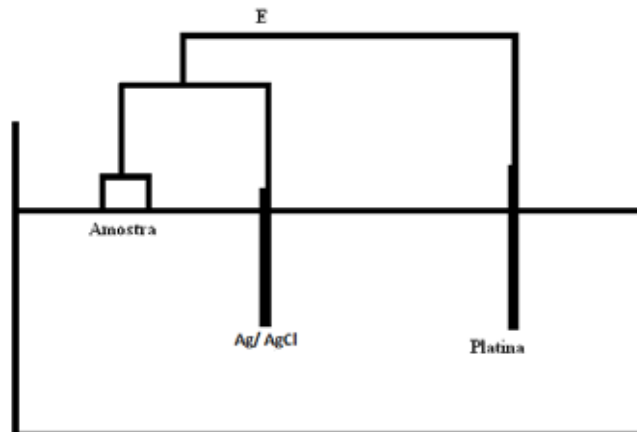


Figura 22 – Representação do circuito eletroquímico experimental empregado para medir o potencial de corrosão (GENTIL, 1994).

5.3.6 Caracterização Biológica

Para a caracterização biológica, foram efetuados ensaios de citotoxicidade, considerando o cultivo e expansão dos fibroblastos e os ensaios colorimétricos MTT e cristal de violeta.

5.3.6.1 Cultura das Células

Foram utilizados fibroblastos da linhagem NIH3T3, doados pelo Prof. Dr. Rodrigo Cardoso de Oliveira, do Departamento de Ciências Biológicas da Faculdade de Odontologia da USP, em Bauru. As células foram cultivadas em meio de cultura DMEM (Meio de Eagle modificado por Dulbecco – NUTRICELL) suplementado com 10% de SFB (Soro Fetal Bovino - NUTRICELL), e incubadas em estufa a 37°C contendo 5% de CO₂.

Com base nas recomendações da norma ISO 10.993-5 (2009), as concentrações usadas para o experimento foram de 100 mg de liga /1ml de DMEM 10% SFB. Para isso, pesou-se 100 mg de cada liga metálica para 1 mL de meio DMEM com 10% SFB e em seguida autoclavou-se as ligas metálicas a 121 °C por 15 minutos. Feito isso as ligas foram adicionadas no meio DMEM 10% SFB (proporção de 100mg/1ml). Essa solução contendo as ligas foi deixada overnight na estufa de CO₂ a 37°C.

Nos ensaios de viabilidade, foram plaqueadas 2×10^3 células/poço em placas de 96 poços. Após incubação por 24h, o meio de cultivo foi substituído por meio DMEM complementado por 10% de SFB e condicionado com as ligas metálicas. Cada placa foi analisada em um tempo experimental de 24, 48 e 72 horas após a adição do meio condicionado. Após cada período experimental, o meio de cultura contendo foi removido, as células foram lavadas com PBS e em seguida foi realizado o ensaio de redução do MTT e cristal violeta.

Os ensaios sobre a atividade mitocondrial das células foi realizada pelo método da redução do MTT (brometo de 3-(4,5-dimetiltiazol-2-yl)-2,5- difeniltetrazólio) (MOSSMAN, 1983). Os períodos experimentais foram 24, 48 e 72 horas. As células foram lavadas com PBS, em seguida as células foram incubadas numa solução de 1 mg de MTT para 1ml de DMEM sem SFB, essa solução foi preparada no momento do seu uso e foi filtrada em filtro *Millipore* (0,22 µm) antes de ser adicionado nas placas. Após

isto, as placas foram deixadas por 4h a 37 °C; em seguida removeu-se a solução, o pigmento insolúvel reduzido intracelularmente foi extraído em DMSO (dimetilsulfóxido) e deixado em temperatura ambiente por 30 minutos. Posteriormente, a absorbância foi mensurada a 562 nm (*LEITORA SYNERGY MX MONOCHROMATOR-BASED BIOTEK*).

Em cada período experimental (24, 48 e 72 horas), os meios de cultura de todos os grupos experimentais foram removidos, as células foram lavadas duas vezes com PBS e em seguida foi adicionado metanol 100% durante 10 minutos. Após esse período, retirou-se o metanol e adicionou-se a solução de cristal violeta 0,2% em etanol 20% por 3 minutos. Em seguida removeu-se a solução e lavou-se novamente duas vezes os poços com PBS para remover o excesso do corante. Por fim, acrescentou-se a solução de citrato de sódio 0,05 mol.L⁻¹ com etanol 50% durante 10 minutos. A absorbância foi determinada a 540nm (*LEITORA SYNERGY MX MONOCHROMATOR-BASED BIOTEK*).

5.4 Tratamentos Térmicos

A finalidade da realização de tratamentos térmicos é produzir alguma mudança desejável na estrutura do metal pelo aquecimento a uma temperatura especificada e por um subsequente resfriamento e com isto obter mais informações sobre o sistema Ti-15Mo-XNb quanto à transformação de fases e variações nas propriedades físicas e químicas.

Os tratamentos térmicos foram realizados utilizando-se o sistema de tratamentos térmicos e dopagem com intersticiais, pertencente ao Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais, da UNESP, Câmpus de Bauru. A Figura 23 mostra uma fotografia do sistema.



Figura 23 - Fotografia do sistema de tratamento térmico e dopagem de amostra.

Pela programação do forno, é estabelecida a taxa de aquecimento, a temperatura do tratamento, o tempo de permanência nessa temperatura, bem como a taxa de resfriamento. Durante o tratamento térmico, é realizada a análise da atmosfera com o auxílio de um Analisador de Gases Residuais (RGA), com o objetivo de determinar qualitativamente quais elementos que poderiam ter saído da amostra durante o tratamento térmico.

5.4.1 Tratamento Térmico de Homogeneização

As amostras utilizadas neste trabalho passaram por um tratamento térmico de homogeneização. Para isto, as ligas do sistema Ti-15Mo-XNb foram aquecidas acima da temperatura de transição beta e resfriadas lentamente, com o objetivo de se obter uma estrutura mais estável, ou seja, uma microestrutura homogênea e com poucas tensões internas. As amostras foram aquecidas com uma taxa de 10 °C/min até atingir um patamar de 1.000 °C, num vácuo da ordem de 10^{-6} Torr, onde foram mantidas por 24 horas e depois resfriadas naturalmente, conforme diagrama mostrado na parte (a) da Figura 24.

5.4.2 Têmpera

Após o tratamento de homogeneização, as ligas do sistema Ti-15Mo-XNb foram submetidas a duas temperas, com o objetivo de obter mais informações sobre as estruturas das ligas deste sistema, pois tem-se apenas duas isothermas de 600 °C e 1.100 °C (ORLNOV, 1958). Assim, a primeira têmpera foi realizada na temperatura de 850 °C, para se obter informações na metade dessas duas isothermas. As amostras foram aquecidas com uma taxa de 10 °C/min até atingir um patamar de 850 °C, num vácuo da ordem de 10^{-6} Torr, onde foram mantidas por 2 horas e depois resfriadas rapidamente com água, conforme diagrama mostrado na parte (b) da Figura 24. A segunda tempera, foi efetuada utilizando-se os mesmos parâmetros da primeira, sendo realizadas duas temperas sucessivas, conforme diagrama mostrado na parte (c) da Figura 24.

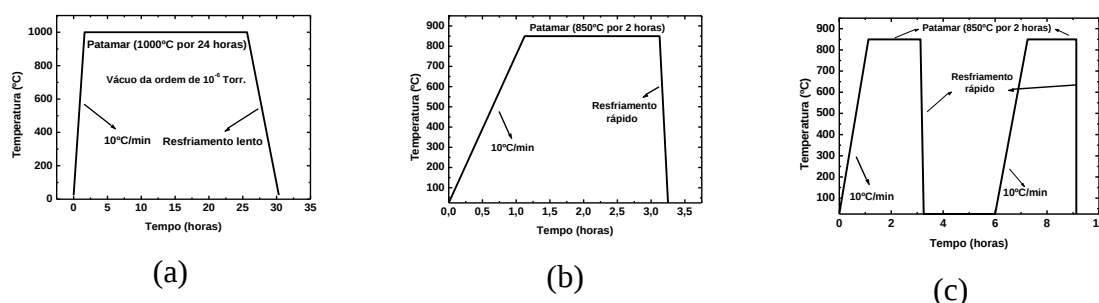


Figura 24 – Diagrama do tratamento térmico de homogeneização de fase (a), do tratamento térmico referente à primeira tempera (b) e do tratamento térmico referente à segunda tempera (c).

5.4.3 Dopagem com Oxigênio

As dopagens com oxigênio foram efetuadas em Ultra-Alto-Vácuo (UHV), onde as amostras foram aquecidas numa taxa de 10 °C/min até 850 °C. Quando foi atingida essa temperatura, o forno foi pausado e foi introduzido o elemento oxigênio com pressões parciais de $1,8 \times 10^{-2}$ Torr e 2,0 Torr. Após a introdução do oxigênio, a amostra ficou por duas horas nesta temperatura. Após passar os tempos da temperatura de patamar, as amostras foram resfriadas rapidamente com água, conforme diagrama mostrado na Figura 25. Estes parâmetros foram escolhidos com base na Equação (16). Esta equação relaciona o tempo com o coeficiente de difusão do soluto que neste caso é o oxigênio e também a meia largura da placa. As amostras tinham uma espessura de 4,5 mm (meia largura igual a 2,25 mm) e o coeficiente de difusão do oxigênio em ligas de titânio ternárias é da ordem de 10^{-4} cm²/s (VICENTE, 2014B). Assim, o tempo necessário para atingir o interior da amostra é em torno de 2000s (30 minutos).

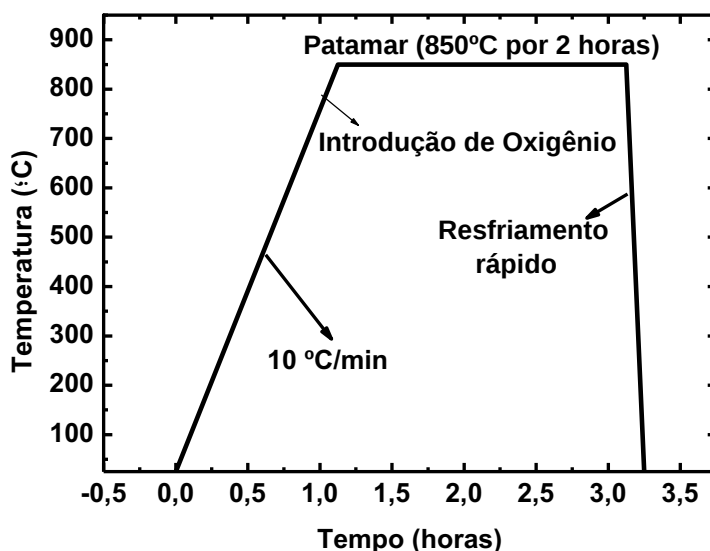


Figura 25 – Gráfico do tratamento térmico para a primeira e segunda dopagem com oxigênio.

Na Figura 26 é possível observar que a pressão do sistema amostra e gás oxigênio caíram exponencialmente com o tempo. Este fenômeno ocorreu devido à

difusão de oxigênio para o interior da amostra e como também a formação de uma camada de oxido, que foi retirado após a dopagem.

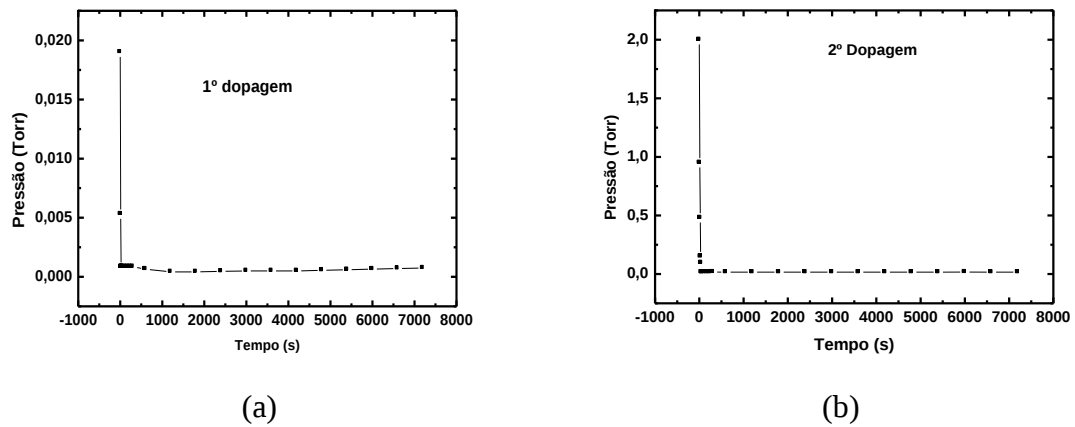


Figura 26 – Monitoração da pressão em função do tempo, para a primeira (a) e segunda (b) dopagem com oxigênio.

6 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste Capítulo são apresentados os resultados obtidos e as discussões destes resultados. Para facilitar, foram divididos em caracterização química, estrutural, microestrutural, mecânica, eletroquímica e biológica.

Para facilitar o entendimento, as amostras receberam nomenclatura conforme cada etapa do trabalho. A Tabela 7 mostra a nomenclatura utilizada na identificação das amostras utilizadas.

Tabela 7 – Nomenclatura das amostras utilizadas neste trabalho.

Amostra	Condição de processamento
Ti-15Mo-XNb#0	- Fundida em cadinho de cobre refrigerado;
Ti-15Mo-XNb#0_TT	- Tratamento de homogeneização em ultra-alto-vácuo, a uma temperatura de 1000° C por 24 horas, com resfriamento de 5°C/min;
Ti-15Mo-XNb#1	- Laminação a quente;
Ti-15Mo-XNb#2	- Tratamento de homogeneização em ultra-alto-vácuo, a uma temperatura de 1000° C por 24 horas, com resfriamento de 5°C/min;
Ti-15Mo-XNb#3	- Tempera a uma temperatura de 850° C, por 2 horas e resfriada rapidamente com água;
Ti-15Mo-XNb#4	- Tempera a uma temperatura de 850° C, por 2 horas e resfriada rapidamente com água; - Tempera a uma temperatura de 850° C, por 2 horas e resfriada rapidamente com água;
Ti-15Mo-XNb#5	- Dopagem com pressão parcial de $1,8 \times 10^{-2}$ Torr de oxigênio, a uma temperatura de 850° C, por 2 horas e resfriada rapidamente com água;
Ti-15Mo-XNb#6	- Dopagem com pressão parcial de $2,0 \times 10^0$ Torr de oxigênio, a uma temperatura de 850° C, por 2 horas e resfriada rapidamente com água;

Na Figura 27 é apresentado um diagramas com todas as condições de processamento.

Condições de processamento

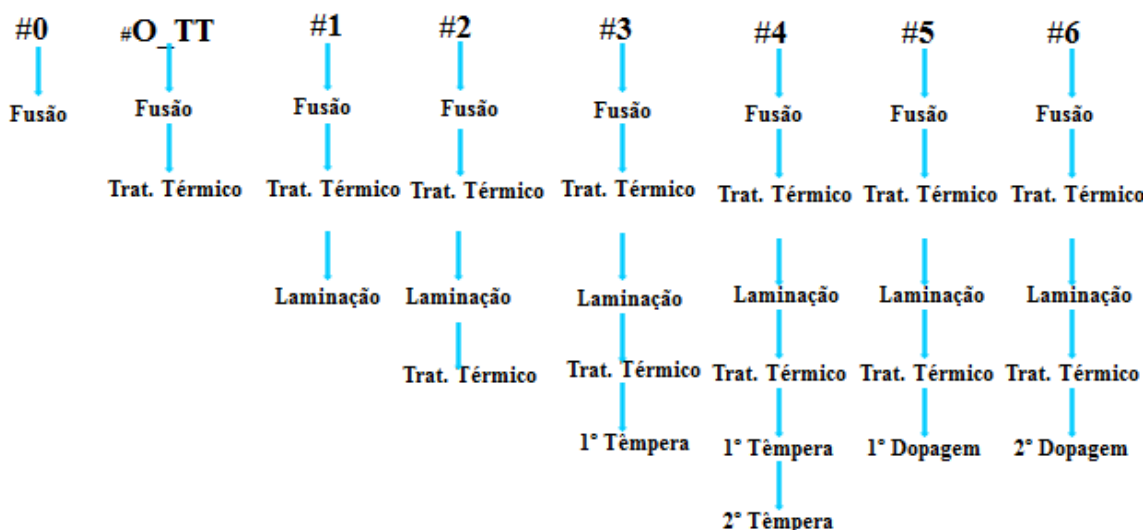


Figura 27 – Diagrama com todas as condições de processamento.

6.1 Caracterização Química

Nesta seção, serão apresentados os resultados de composição química com análise de fluorescência de raios X, EDS, análise de gases e densidade.

6.1.1 Composição Química

A composição química do sistema Ti-15Mo-XNb foi verificada no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM), cujos resultados foram apresentados por meio do Certificado de Análise AQ11-000208 e para a liga Ti-15Mo-10Nb#2, por meio do certificado CPC14-000037. A Tabela 8 mostra os principais elementos encontrados na análise química das ligas do sistema Ti-15Mo-XNb.

Pode-se observar uma ótima concordância com o valor previsto para a quantidade dos elementos molibdênio e nióbio. Esta pequena diferença para o valor nominal pode ser explicada por pequenas variações de concentração de molibdênio e

nióbio ao longo da amostra, visto que para a verificação da composição química foram produzidos pó da superfície do lingote. É muito importante ressaltar que a norma ASTM F 2066-08 (ASTM, 2008) estabelece para a liga Ti-15Mo que a composição de molibdênio esteja entre 14,00 e 16,00 %p.

Tabela 8 - Composição química das ligas do sistema Ti-15Mo-XNb

Elemento	Ti-15Mo#0	Ti-15Mo-5Nb#0	Ti-15Mo-10Nb#2	Ti-15Mo-15Nb#0	Ti-15Mo-20Nb#0
	(% p)	(% p)	(% p)	(% p)	(% p)
Ti	balanço	balanço	balanço	balanço	balanço
Mo	14,98	15,42	14,63	15,13	14,53
Nb	< 0,01	4,98	10,32	15,21	19,13
Mn	0,01	0,01	0,01	0,02	0,03
Si	0,23	0,94	<0,05	0,17	0,60
Zr	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02
C	0,17	0,09	0,15	0,31	0,23
S	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01

Desta forma, a liga Ti-15%pMo preparada para este trabalho está de acordo com a norma e portanto sendo adequada para o estudo. Quanto às demais ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, as ligas não são normatizadas, uma vez que são ligas com composição química inédita, porém, em normas técnicas das ligas de titânio, a tolerância é de 1,0%p. Assim, podemos concluir que todas as ligas foram preparadas obedecendo a estequiometria, uma vez que em nenhuma liga a composição dos elementos esteve com tolerância acima torno de 0,5%p.

6.1.2 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

Com objetivo de avaliar a distribuição dos elementos de liga na amostra foi realizado o monitoramento utilizando EDS. Esta análise é mostrada nas Figuras 28 a 32, onde os pontos claros representam os elementos monitorados. Em todas as figuras, a parte (a) mostra uma micrografia com ampliação de 500X da região da amostra analisada e a parte (b) é monitoramento dos elementos que compõem a liga. É possível

observar uma distribuição homogênea dos elementos de liga, não apresentando formação de precipitados, ou seja, regiões com maiores concentrações de um determinado elemento.

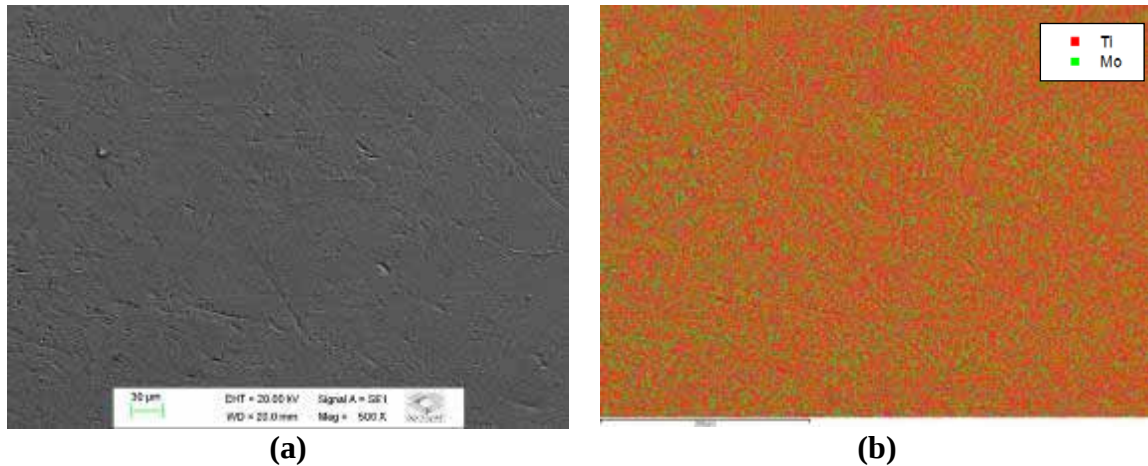


Figura 28 – Monitoramento por EDS dos elementos de que compõe a liga Ti-15Mo#0, região monitorada (a) e superposição dos elementos com a micrografia (b).

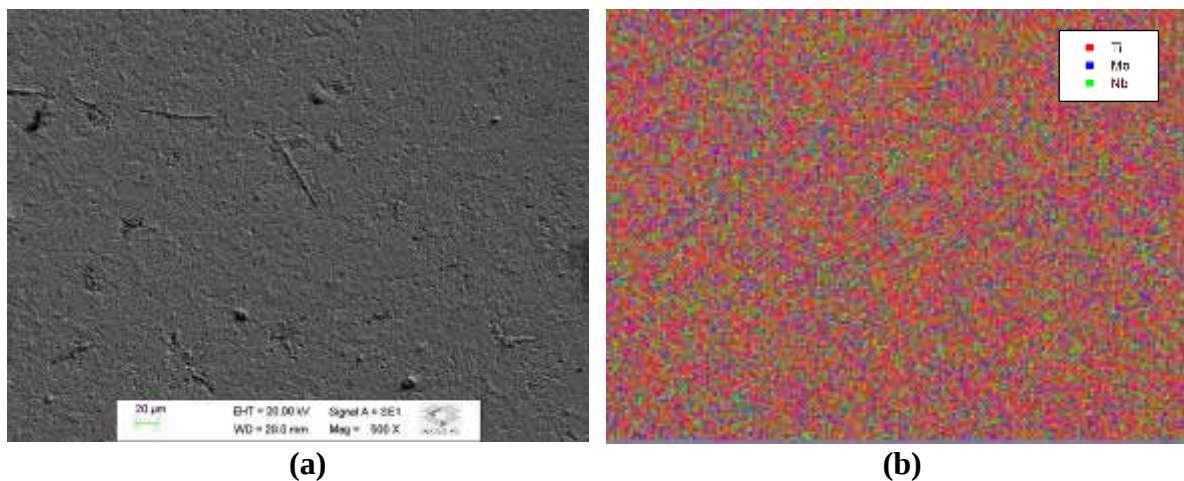


Figura 29 – Monitoramento por EDS dos elementos de que compõe a liga Ti-15Mo-5Nb#0, região monitorada (a) e superposição dos elementos com a micrografia (b).

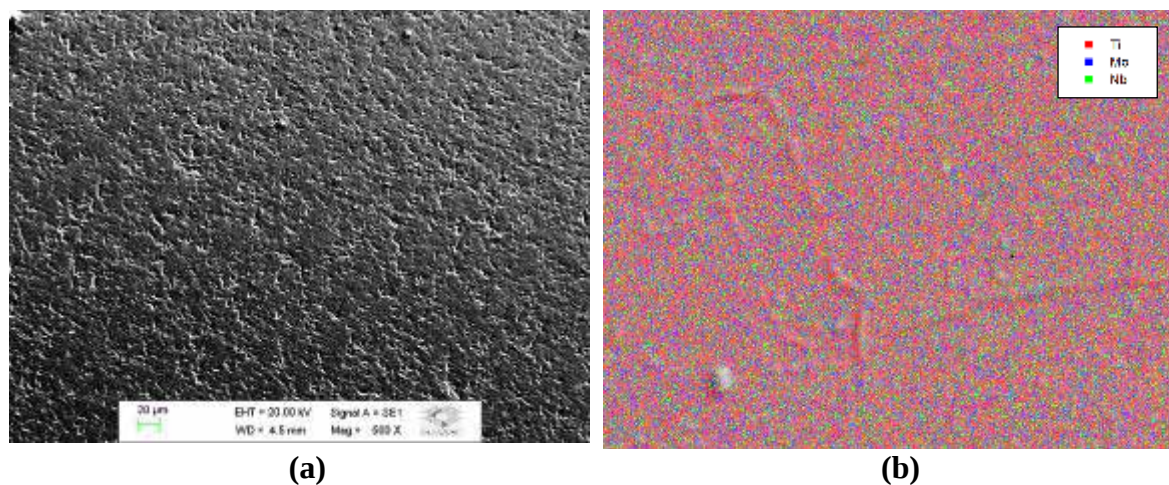


Figura 30 – Monitoramento por EDS dos elementos de que compõe a liga Ti-15Mo-10Nb#0, região monitorada (a) e superposição dos elementos com a micrografia (b).

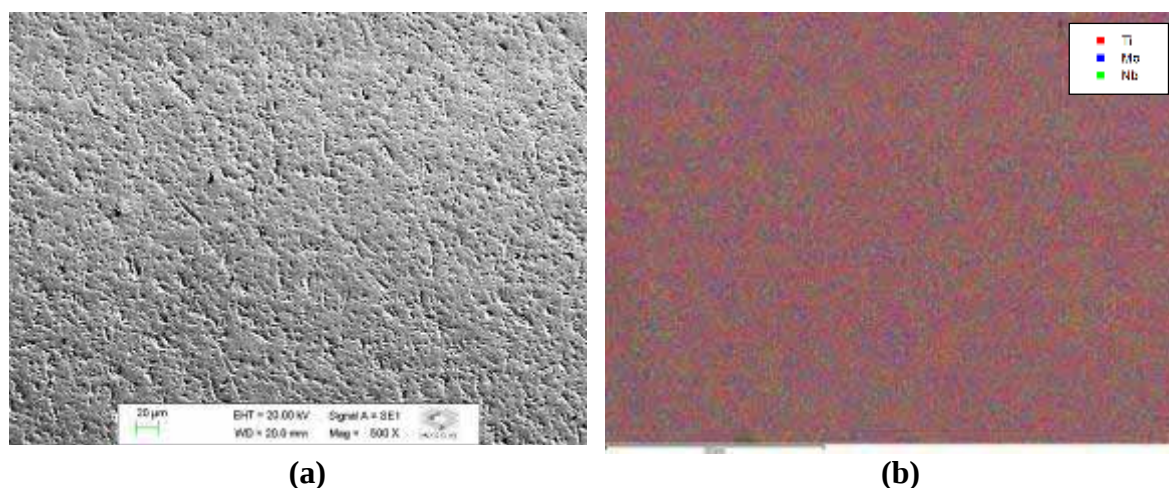


Figura 31 – Monitoramento por EDS dos elementos de que compõe a liga Ti-15Mo-15Nb#0, região monitorada (a) e superposição dos elementos com a micrografia (b).

Na Tabela 9 é apresentada a composição química das ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, obtidas via EDS, sendo possível observar uma ótima concordância com o valor previsto para a quantidade dos elementos molibdênio e nióbio. Esta pequena diferença para o valor nominal pode ser explicada por pequenas variações de concentração de molibdênio e nióbio ao longo da amostra. É muito importante ressaltar que a norma ASTM F 2066-08 (ASTM, 2008) estabelece para a liga Ti-15Mo, que a composição de molibdênio esteja entre 14,00 e 16,00% p. Desta forma, a liga preparada para este trabalho está de acordo com esta norma e portanto, sendo adequada para o estudo.

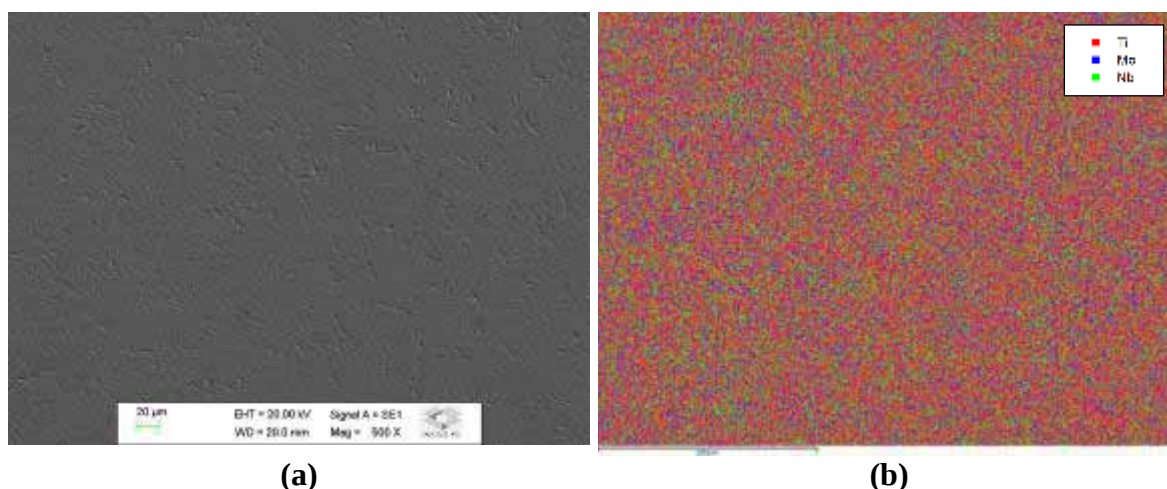


Figura 32 – Monitoramento por EDS dos elementos de que compõe a liga Ti-15Mo-20Nb#0, região monitorada (a) e superposição dos elementos com a micrografia (b).

Quanto às demais ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, as ligas não possuem norma técnica, porém em normas técnicas das ligas de titânio, a tolerância é de 1,0%.p. Assim, podemos concluir que todas as ligas foram preparadas obedecendo a estequiometria, uma vez que em nenhuma liga a composição dos elementos esteve acima de uma tolerância maior que 1,0% p. Além disso, pelo mapeamento dos elementos de liga foi possível observar uma distribuição bastante homogênea dos elementos que compõem a liga.

Tabela 9 - Composição química do sistema Ti-15Mo-XNb obtida pelo EDS

Amostras	Ti (% peso)	Mo (% peso)	Nb (% peso)
Ti-15Mo#0	82,3 ± 0,9	17,7 ± 0,9	-
Ti-15Mo-5Nb#0	80 ± 1	15 ± 1	6,1 ± 0,9
Ti-15Mo-10Nb#0	73,0 ± 1	15 ± 1	10 ± 0,5
Ti-15Mo-15Nb#0	66 ± 2	17 ± 2	17 ± 1
Ti-15Mo-20Nb#0	64 ± 1	16 ± 1	20 ± 1

6.1.3 Análise de Gases

Pelo fato das amostras passarem por várias condições de processamento, foi realizada a análise de gases para se obter o teor de oxigênio e nitrogênio presente nas amostras, seguindo a norma ASTM E1409 (ASTM, 2008a). Esta análise foi realizada no Laboratório de Metalurgia Física e Solidificação, Departamento de Engenharia Mecânica, UNICAMP, em Campinas (SP). A Tabela 10 mostra os resultados obtidos.

Tabela 10 – Concentração dos gases presentes nas amostras utilizadas neste trabalho.

Amostra	Oxigênio (%p)	Nitrogênio (%p)
Ti-15Mo#0	0,211 ± 0,002	0,043 ± 0,001
Ti-15Mo-5Nb#0	0,178 ± 0,002	0,043 ± 0,003
Ti-15Mo-10Nb#0	0,171 ± 0,002	0,047 ± 0,002
Ti-15Mo-15Nb#0	0,173 ± 0,008	0,043 ± 0,004
Ti-15Mo-20Nb#0	0,147 ± 0,002	0,087 ± 0,006
Ti-15Mo#0_TT	0,208 ± 0,006	0,064 ± 0,003
Ti-15Mo-5Nb#0_TT	0,173 ± 0,009	0,054 ± 0,003
Ti-15Mo-10Nb#0_TT	0,188 ± 0,006	0,058 ± 0,003
Ti-15Mo-15Nb#0_TT	0,161 ± 0,009	0,057 ± 0,004
Ti-15Mo-20Nb#0_TT	0,157 ± 0,002	0,094 ± 0,002
Ti-15Mo#1	0,216 ± 0,007	0,039 ± 0,003
Ti-15Mo-5Nb#1	0,18 ± 0,01	0,038 ± 0,004
Ti-15Mo-10Nb#1	0,191 ± 0,005	0,055 ± 0,001
Ti-15Mo-15Nb#1	0,163 ± 0,002	0,043 ± 0,003
Ti-15Mo-20Nb#1	0,154 ± 0,001	0,079 ± 0,003
Ti-15Mo#2	0,248 ± 0,008	0,062 ± 0,003
Ti-15Mo-5Nb#2	0,178 ± 0,001	0,052 ± 0,005
Ti-15Mo-10Nb#2	0,213 ± 0,001	0,060 ± 0,006
Ti-15Mo-15Nb#2	0,164 ± 0,004	0,056 ± 0,004
Ti-15Mo-20NB#2	0,154 ± 0,002	0,095 ± 0,003
Ti-15Mo#3	0,216 ± 0,002	0,074 ± 0,009
Ti-15Mo-5Nb#3	0,170 ± 0,003	0,0068 ± 0,002
Ti-15Mo-10Nb#3	0,255 ± 0,001	0,064 ± 0,009
Ti-15Mo-15Nb#3	0,160 ± 0,001	0,043 ± 0,030
Ti-15Mo-20NB#3	0,151 ± 0,002	0,069 ± 0,002
Ti-15Mo#4	0,233 ± 0,002	0,132 ± 0,002
Ti-15Mo-5Nb#4	0,199 ± 0,002	0,112 ± 0,007
Ti-15Mo-10Nb#4	0,232 ± 0,001	0,072 ± 0,002
Ti-15Mo-15Nb#4	0,170 ± 0,001	0,120 ± 0,001
Ti-15Mo-20Nb#4	0,160 ± 0,003	0,096 ± 0,005
Ti-15Mo#5	0,220 ± 0,001	0,060 ± 0,003
Ti-15Mo-5Nb#5	0,172 ± 0,002	0,053 ± 0,001
Ti-15Mo-10Nb#5	0,243 ± 0,001	0,067 ± 0,002
Ti-15Mo-15Nb#5	0,157 ± 0,003	0,053 ± 0,005
Ti-15Mo-20Nb#5	0,150 ± 0,002	0,092 ± 0,004
Ti-15Mo#6	0,225 ± 0,002	0,045 ± 0,003
Ti-15Mo-5Nb#6	0,177 ± 0,001	0,038 ± 0,004
Ti-15Mo-10Nb#6	0,215 ± 0,001	0,069 ± 0,004
Ti-15Mo-15Nb#6	0,155 ± 0,008	0,045 ± 0,002
Ti-15Mo-20Nb#6	0,146 ± 0,002	0,065 ± 0,003

Na Figuras 33 são mostrados gráficos com as concentrações de gases em todas as condições de processamento.

As amostras do sistema Ti-15Mo-XNb na condição#0 possuem oxigênio e nitrogênio dissolvido intersticialmente em pequenas quantidades, oriundos do processo de fusão, exceto a liga Ti-15Mo-10Nb#0, que possui mais nitrogênio.

Em todos os tratamentos térmicos (homogeneização, dopagens e têmpera) realizados não houve alteração significativa no teor de gases nas ligas estudadas em relação à condição fundida. Isto ocorreu devido aos tratamentos terem sido realizados em pressão reduzida, em torno de 10^{-6} Torr.

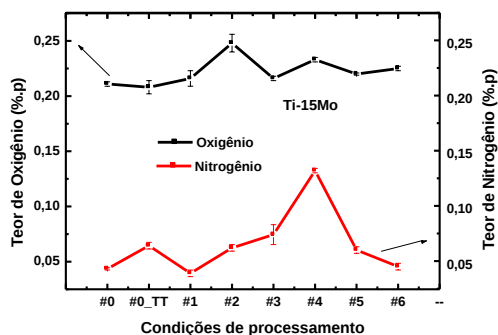
Com a laminação a quente, também não houve incorporação significativa de oxigênio e nitrogênio. Embora este processamento tenha sido realizado em atmosfera ambiente e com temperaturas elevadas (em torno de 1000 °C), uma possível explicação é que estas ligas necessitam maior pressão para ocorrer a difusão gasosa (gradiente de concentração).

Pela norma ASTM F 2066 - 08 (ASTM, 2008), para a liga Ti-15Mo, o teor máximo tolerado é $0,20 \pm 0,02$ %p e $0,05 \pm 0,02$ %p, para o oxigênio e nitrogênio, respectivamente. Pela Tabela 10, observa-se que o teor de oxigênio e nitrogênio para a amostra Ti-15Mo em suas várias condições de processamento estão de acordo com o estabelecido pela norma, o que mostra que a amostra foi preparada adequadamente. Tendo como referência esta norma podemos dizer que as ligas do sistema Ti-15Mo-XNb preparadas possuem teor de gases aceitáveis.

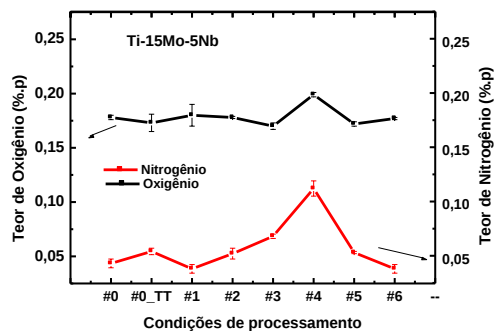
6.1.4 Densidade

A Tabela 11 apresenta os valores da densidade obtidos experimentalmente, utilizando o Princípio de Arquimedes.

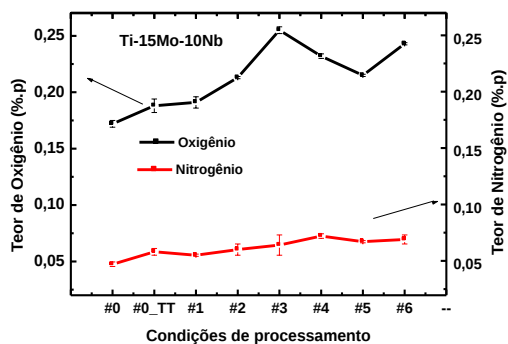
Os valores obtidos para a densidade das ligas do sistema Ti-15Mo-XNb coincidem com os valores teóricos (LIDE, 1999), o que é mais um indicativo que a composição nominal das amostras foi obtida de forma satisfatória, corroborando com os resultados de composição química.



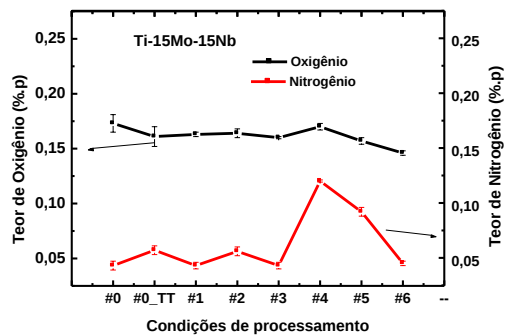
(a)



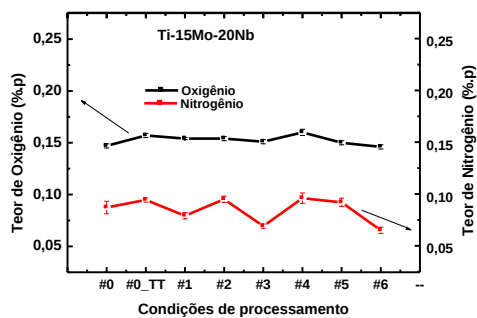
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 33 – Quantidade de gases na liga Ti-15Mo (a), Ti-15Mo-5Nb (b), Ti-15Mo-10Nb (c), Ti-15Mo-15Nb (d) e Ti-15Mo-20Nb (e), em todas as condições de processamento.

Tabela 11 – Densidade das amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-XNb

Amostra	$\rho_{\text{teórico}} \text{ (g.cm}^{-3}\text{)}$	$\rho_{\text{experimental}} \text{ (g.cm}^{-3}\text{)}$
Ti-15Mo#0	4,99	4,966 ± 0,002
Ti-15Mo-5Nb#0	5,10	5,096 ± 0,001
Ti-15Mo-10Nb#0	5,24	5,244 ± 0,003
Ti-15Mo-15Nb#0	5,38	5,374 ± 0,003
Ti-15Mo-20Nb#0	5,53	5,535 ± 0,001
Ti-15Mo#0_TT		4,971 ± 0,001
Ti-15Mo-5Nb#0_TT		5,001 ± 0,001
Ti-15Mo-10Nb#0_TT		5,234 ± 0,009
Ti-15Mo-15Nb#0_TT		5,374 ± 0,001
Ti-15Mo-20Nb#0_TT		5,536 ± 0,004
Ti-15Mo#1		4,973 ± 0,004
Ti-15Mo-5Nb#1		5,129 ± 0,007
Ti-15Mo-10Nb#1		5,264 ± 0,007
Ti-15Mo-15Nb#1		5,429 ± 0,004
Ti-15Mo-20Nb#1		5,553 ± 0,008
Ti-15Mo#2		4,979 ± 0,005
Ti-15Mo-5Nb#2		5,121 ± 0,005
Ti-15Mo-10Nb#2		5,275 ± 0,003
Ti-15Mo-15Nb#2		5,402 ± 0,004
Ti-15Mo-20Nb#2		5,557 ± 0,006
Ti-15Mo#3		4,981 ± 0,003
Ti-15Mo-5Nb#3		5,106 ± 0,004
Ti-15Mo-10Nb#3		5,251 ± 0,001
Ti-15Mo-15Nb#3		5,395 ± 0,009
Ti-15Mo-20Nb#3		5,567 ± 0,008
Ti-15Mo#4		4,997 ± 0,005
Ti-15Mo-5Nb#4		5,093 ± 0,005
Ti-15Mo-10Nb#4		5,253 ± 0,003
Ti-15Mo-15Nb#4		5,372 ± 0,003
Ti-15Mo-20Nb#4		5,548 ± 0,002
Ti-15Mo#5		4,985 ± 0,005
Ti-15Mo-5Nb#5		5,107 ± 0,004
Ti-15Mo-10Nb#5		5,266 ± 0,007
Ti-15Mo-15Nb#5		5,366 ± 0,005
Ti-15Mo-20Nb#5		5,557 ± 0,002
Ti-15Mo#6		4,976 ± 0,009
Ti-15Mo-5Nb#6		5,103 ± 0,004
Ti-15Mo-10Nb#6		5,259 ± 0,002
Ti-15Mo-15Nb#6		5,378 ± 0,008
Ti-15Mo-20Nb#6		5,549 ± 0,002

As amostras do sistema Ti-15Mo-XNb, embora possuam oxigênio e nitrogênio, estes gases não influenciam no valor da densidade, o que pode ser explicado pelo fato da densidade do oxigênio e nitrogênio, que são $1,42 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$ e $1,25 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$ (LIDE, 1999), respectivamente, serem muito menores quando se comparadas com os elementos da liga, como nióbio, molibdênio e titânio, que possuem densidade de $8,58 \text{ g/cm}^3$, $10,22 \text{ g/cm}^3$ e $4,54 \text{ g/cm}^3$ (LIDE, 1999), respectivamente. Assim os elementos intersticiais não influenciam a densidade das ligas.

Na Figura 34, é apresentado um gráfico da densidade em função da concentração de nióbio, para as amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, em todas as condições estudadas. É possível observar que a relação é linear, ou seja, à medida que adiciona-se nióbio aumenta-se linearmente a densidade. Isto é explicado pelo fato de ir se adicionando de forma linear nióbio que possui uma densidade de cerca de 1,9 vezes mais que a do titânio.

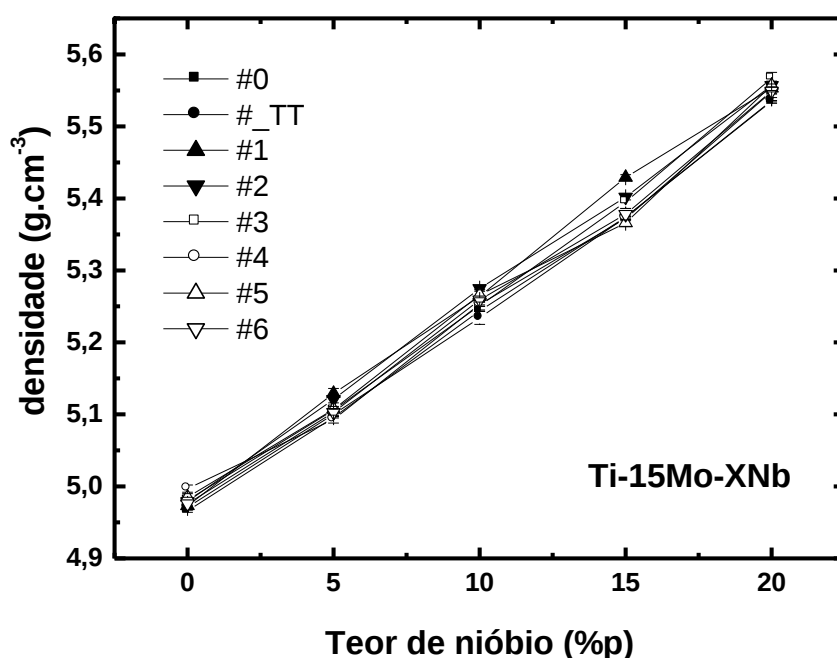


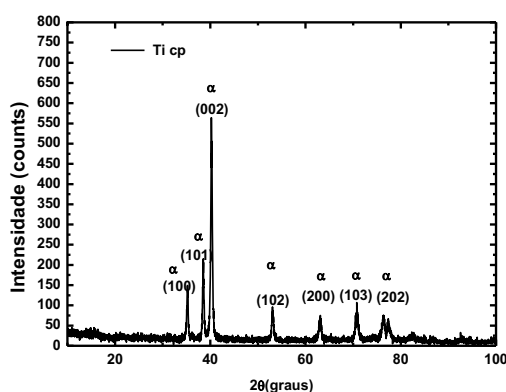
Figura 34 – Gráfico da densidade em função do teor de nióbio, para as ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, em todas as condições de processamento.

6.2 Caracterização estrutural:

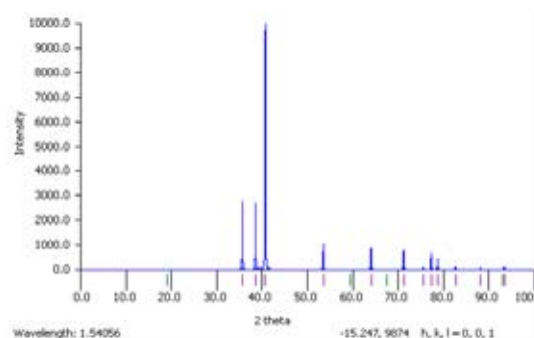
Nesta seção, serão apresentados os resultados da caracterização estrutural por difração de raios X e posterior análise dos resultados utilizando o Método de Rietveld.

6.2.1 Difração de raios X

Os resultados das medidas de difração de raios X para os materiais precursores (titânio, molibdênio e nióbio) utilizados para a preparação das ligas Ti-15Mo-XNb estudadas neste trabalho são mostrados nas Figuras 35 a 37, onde também são mostradas comparações dos difratogramas dos materiais precursores com as respectivas fichas cristalográficas. Pode-se observar ótima concordância, o que corrobora a qualidade dos materiais precursores utilizados.

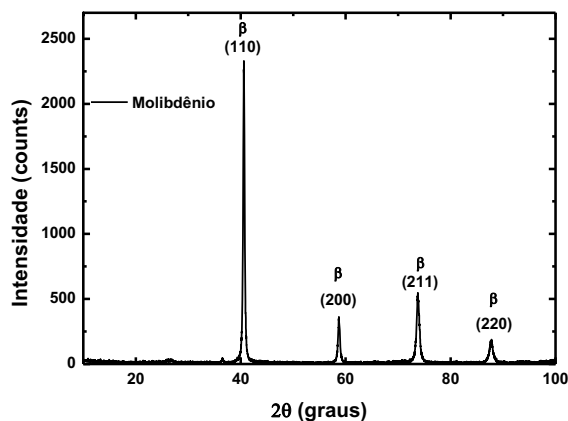


(a)

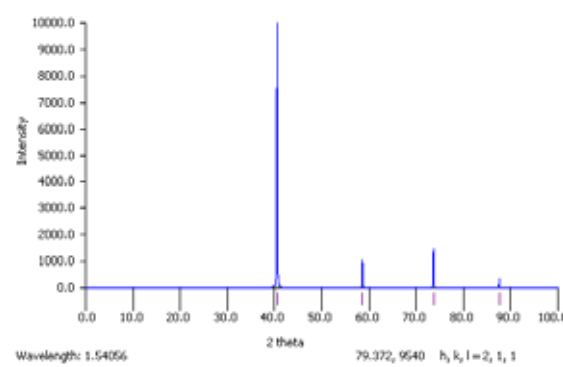


(b)

Figura 35 - (a) Difratograma de raios X para o titânio e (b) Ficha cristalográfica nº 99778-ICSD para o titânio, retirada do banco de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*).

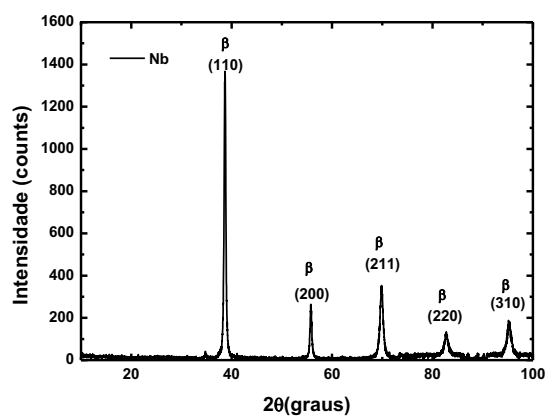


(a)

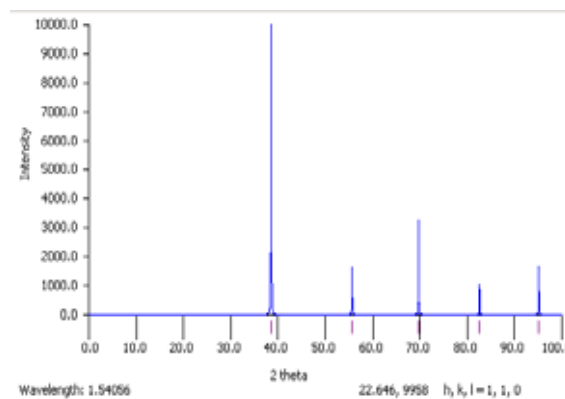


(b)

Figura 36 - (a) Difratoograma de raios X para o molibdênio e (b) Ficha cristalográfica nº 76415-ICSD para o molibdênio, retirada do banco de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database).



(a)



(b)

Figura 37 – (a) Difratoograma de raios X para o nióbio e (b) ficha cristalográfica nº 645065-ICSD para o nióbio, retirada do banco de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database).

Os resultados das medidas de difração de raios X para as amostras do sistema Ti-15Mo-XNb em suas oito condições de processamento são mostrados nas Figuras 38 a 45. Pode ser observado que os difratogramas apresentaram picos

característicos de uma estrutura cúbica de corpo centrado, que é típico da fase β destas ligas (BANIA, 1993; HO, 1999 e MARTINS JR, 2011 e 2012B e 2014B). Conforme previsto pela teoria do molibdênio equivalente (LÜTJERING, 2003) e método de cálculo do orbital molecular descrito por Morinaga (1992) e por Abdel-Hady (2006), as ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, possuem estrutura do tipo β .

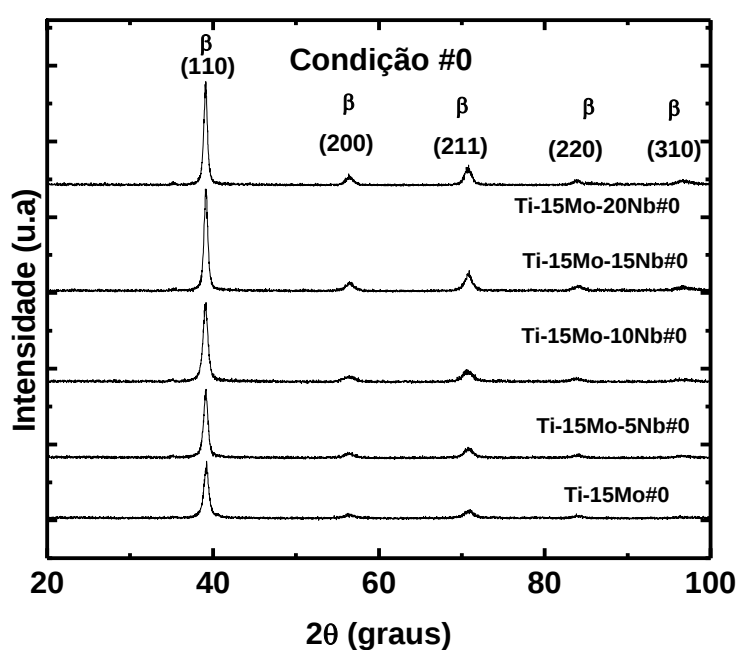


Figura 38 – Comparação dos difratogramas de raios X para as ligas do sistema Ti-15Mo-XNb na condição #0, após fusão.

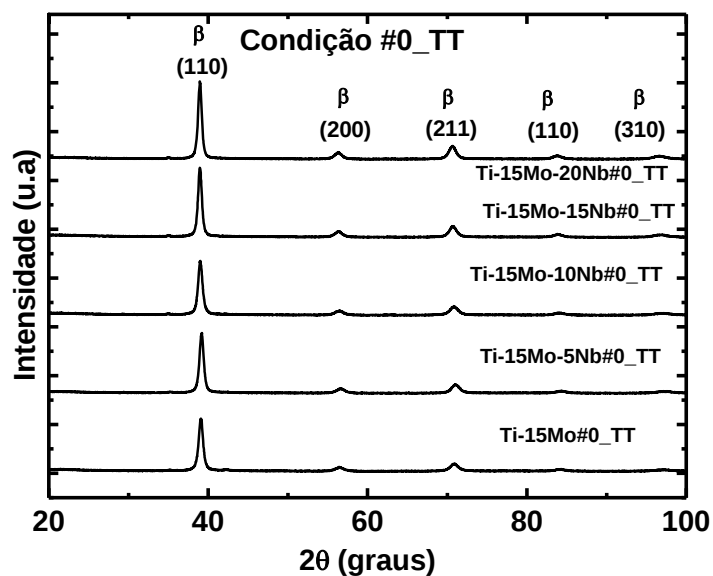


Figura 39 - Comparação dos difratogramas de raios X para as ligas do sistema Ti-15Mo-XNb na condição #0_TT, após fusão e tratamento térmico.

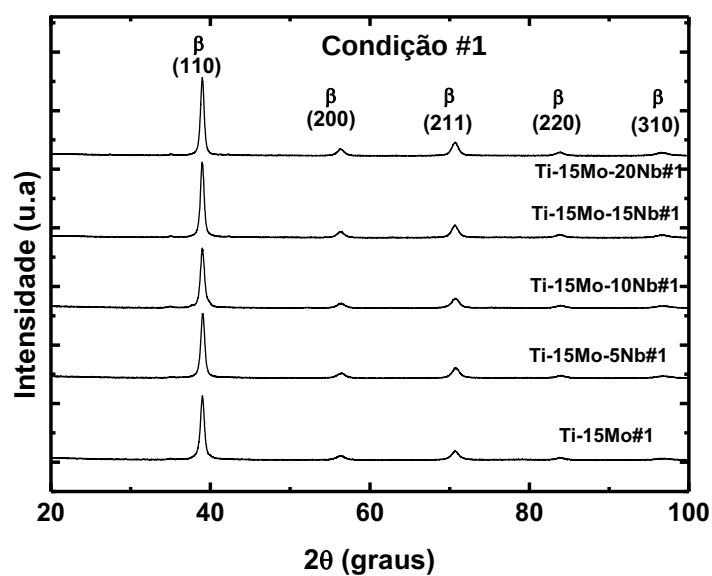


Figura 40 - Comparação dos difratogramas de raios X para as ligas do sistema Ti-15Mo-XNb na condição #1, após laminação.

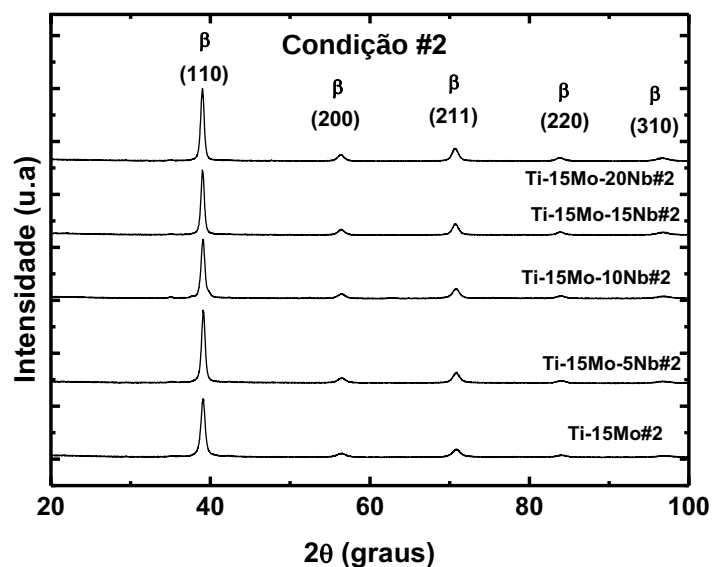


Figura 41 - Comparação dos difratogramas de raios X para as ligas do sistema Ti-15Mo-XNb na condição #2, após laminação e tratamento térmico.

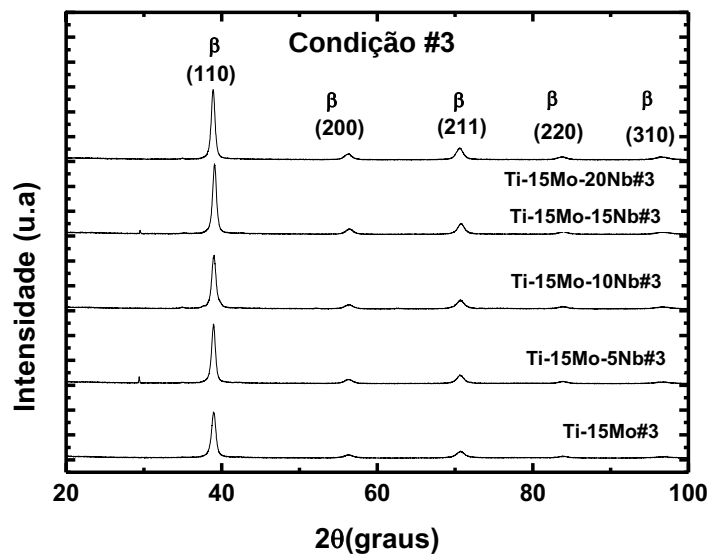


Figura 42 - Comparação dos difratogramas de raios X para as ligas do sistema Ti-15Mo-XNb na condição #3, após a primeira têmpera.

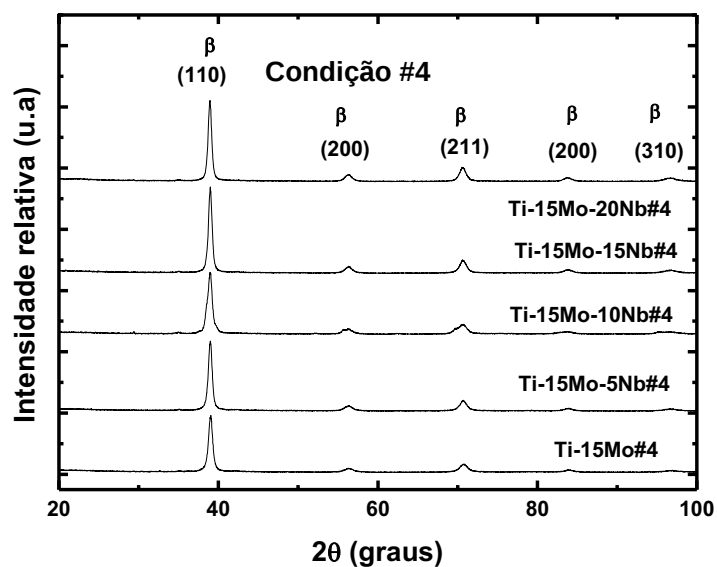


Figura 43 - Comparação dos difratogramas de raios X para as ligas do sistema Ti-15Mo-XNb na condição #4, após laminação e segunda têmpera.

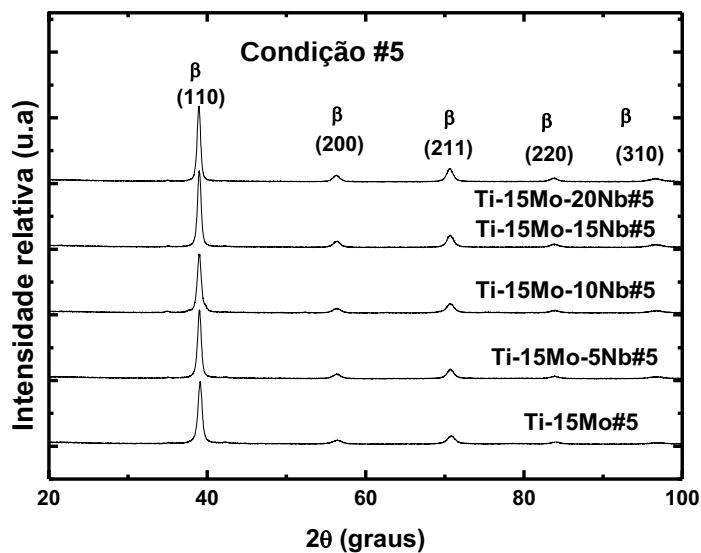


Figura 44 - Comparação dos difratogramas de raios X para as ligas do sistema Ti-15Mo-XNb na condição #5, após primeira dopagem.

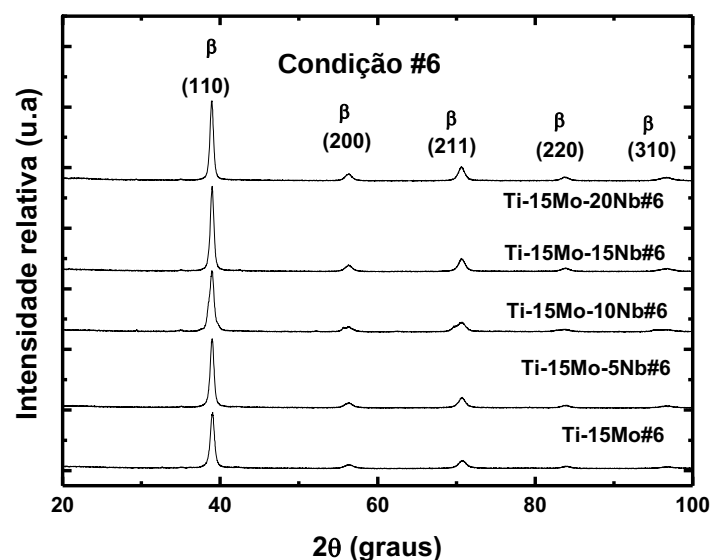


Figura 45 - Comparação dos difratogramas de raios X para as ligas do sistema Ti-15Mo-XNb na condição #4, após segunda dopagem.

Xu e colaboradores (2013) estudaram um conjunto de ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, e constataram que todas possuem estrutura β , sendo que o mesmo foi observado por Martins Jr e Grandini (2014B). Isto ocorre pelo fato da alta quantidade de elementos β estabilizadores, que estabilizam a fase β e não permite a formação de outras fases. Por isso, apenas a fase β é observada nos difratogramas em todas as condições de processamento deste trabalho.

Esses resultados mostram claramente que a estrutura cristalina da liga Ti-15Mo permanece inalterada, mesmo com a adição de nióbio, o que é interessante, pois é mantida a estrutura cúbica de corpo centrado que possui um módulo de elasticidade mais baixo se comparado com ligas com estrutura hexagonal (LÜTJERING, 2003; LEYENS, 2005).

A partir dos difratogramas de raios X, pode ser retirada uma série de informações. A posição dos picos fornece informações sobre as dimensões da cela unitária, o sistema cristalino e identificação das fases cristalinas; a intensidade dos picos fornece o conteúdo da cela unitária e permite a análise qualitativa das fases, enquanto a

forma e a largura dos picos estão relacionadas ao tamanho dos cristalitos e a defeitos na rede cristalina (CULLITY, 1978; SNYDER, 1999). Martins Jr e colaboradores (2011) estudaram a liga Ti-15Mo, em três condições de processamento, estado bruto de fusão, após forjamento rotativo e após tratamento térmico de alívio de tensões e observaram variação nas intensidades dos picos, que foi atribuída ao aumento na concentração da fase α' , sendo que os parâmetros como temperatura e tempo de resfriamento influenciavam na formação desta fase.

Como as intensidades dos picos variaram após os processamentos, isto está associado à concentração das fases (HOWARD, 1987), pois a microestrutura das amostras variou após os processamentos. Com o objetivo de avaliar este efeito, foi realizado o refinamento dos difratogramas de raios X utilizando o método de Rietveld (RIETVELD, 1969). Além disso, a largura à meia altura dos picos (FWHM) dos difratogramas das ligas tiveram variações, o que está relacionado com o tamanho de cristalito e micro-deformação da rede cristalina. No trabalho de Martins Jr e Grandini (2012B) foi estudada a liga Ti-15Mo em seis condições de processamento, estado bruto de fusão, após forjamento rotativo, após tratamento térmico de alívio de tensões e três dopagens com oxigênio, e também foi observada a variação das intensidades dos picos, que foi atribuída ao aumento da concentração de fase α' . Eles também analisaram a variação do tamanho de cristalito e microdeformação da rede cristalina e concluíram que os tratamentos térmicos de homogeneização diminuíram os valores de microdeformação e aumentaram o tamanho de cristalito.

6.2.2 Análise pelo Método de Rietveld

Para uma melhor compreensão, os difratogramas de raios X foram analisados pelo método de Rietveld, utilizando o programa GSAS (General System Analyzer Structure) (LARSO, 2000). A função de ajuste de perfil foi a pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings (PV-TCHZ). As fichas utilizadas para obter as informações cristalográficas para a fase β foi a nº 644489-ICSD e para fase α' foi a nº 653280-ICSD, ambas obtidas no banco de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*).

A Figura 46 mostra o difratograma das amostras da liga Ti-15Mo-5Nb em todas as condições estudadas neste trabalho, analisado pelo método de Rietveld, onde é possível observar a ótima concordância do difratograma calculado e o obtido experimentalmente, mostrando que o refinamento foi realizado de forma bastante satisfatória. Está sendo apresentado apenas o difratograma de raios X para a amostra da liga Ti-15Mo-5Nb como exemplo, pois para as outras amostras, os resultados são muito semelhantes.

Os indicadores estatísticos são indicadores de qualidade do refinamento e são usados durante e após o processo iterativo, servindo para verificar se o refinamento está procedendo de forma satisfatória. Do ponto de vista matemático, Rwp é o índice que melhor reflete o progresso do refinamento, pois no numerador é o resíduo o qual é minimizado. O índice Rexp é o valor esperado para o Rwp. No programa GSAS, o “godness of fit” (GOF) é obtido pelas equações (9) e (10). Algo muito importante também, além dos indicadores estatísticos, é a observação visual dos ajustes gráficos dos difratogramas obtido experimentalmente e calculado, em que erros grosseiros são visíveis.

Nas Tabelas 12 a 19, estão apresentados os parâmetros estatísticos do refinamento, para os difratogramas de raios X de todas as amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, em todas as condições estudadas neste trabalho. Um bom refinamento se dá quando $\chi^2 < 5$, Rwp < 15, Rexp < 15 e $R_f^2 < 20$ (BANUMATHY, 2009; MARTINS JR, 2012B). Os valores estão de acordo com a literatura, mostrando que o refinamento foi realizado da forma bastante satisfatória.

Com o refinamento dos difratogramas de raios X, foi possível obter os valores das quantidades de cada fase, como também os parâmetros de rede destas fases, para todas as amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, em todas as condições estudadas neste trabalho, que são mostrados nas Tabelas 20 a 27. É possível observar que após cada processamento, a microestrutura das amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-XNb sofreu variações quanto à proporção das fases, nos parâmetros de rede e na razão c/a. É possível verificar que a partir de 10% em peso de Nb tem-se apenas a fase β . Nas Tabelas 28 a 35 é apresentada a posição angular dos planos cristalográficos, onde é possível verificar deslocamentos em função da concentração de nióbio.

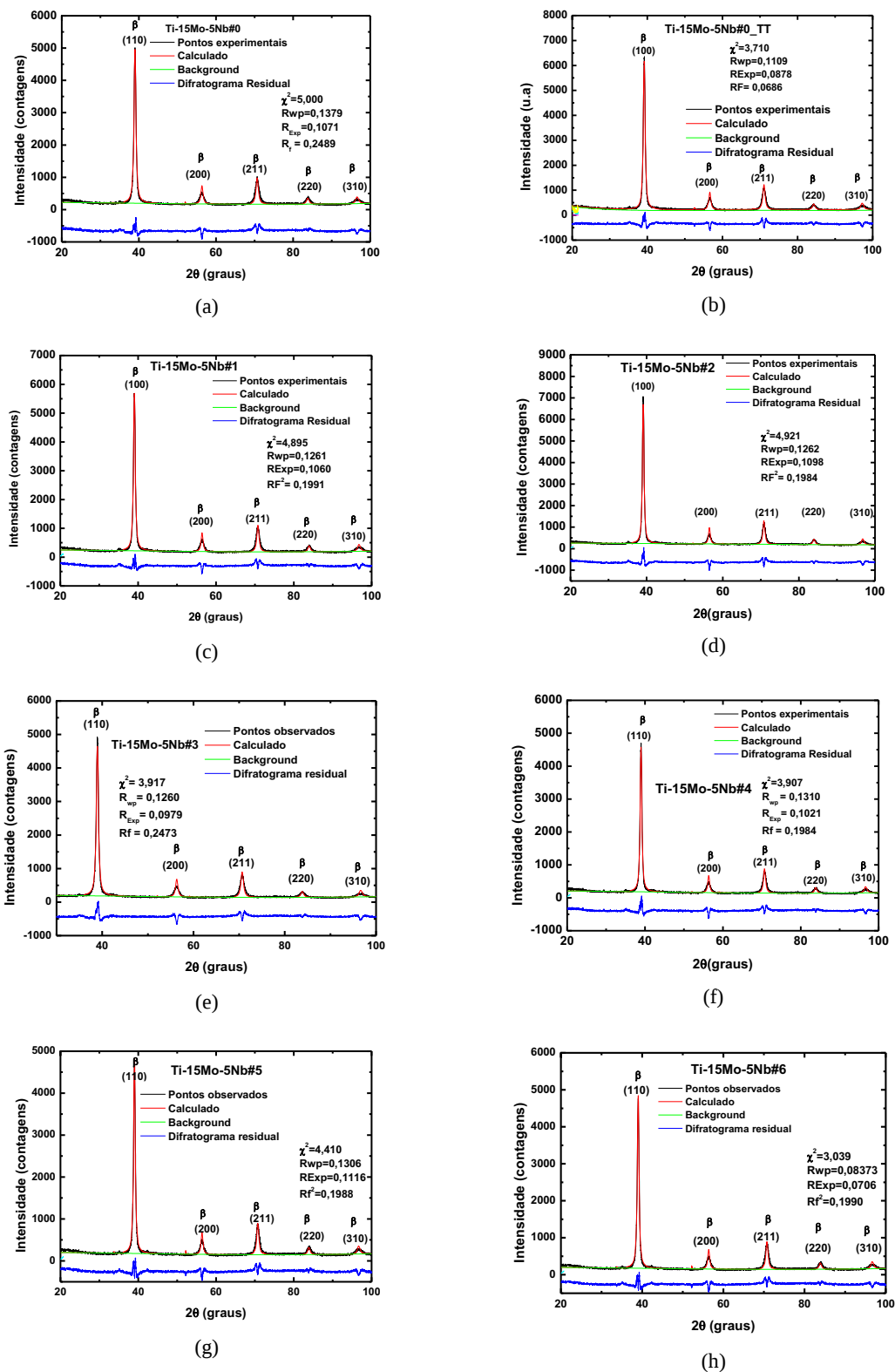


Figura 46 - Difrátogramas de raios X analisados pelo Método de Rietveld, para a amostra Ti-15Mo-5Nb#0 (a), Ti-15Mo-5Nb#0_TT (b), Ti-15Mo-5Nb#1 (c), Ti-15Mo-5Nb#2 (d), Ti-15Mo-5Nb#3 (e), Ti-15Mo-5Nb#4 (f), Ti-15Mo-5Nb#5 (g) e Ti-15Mo-5Nb#6 (h).

Tabela 12 - Parâmetros estatísticos do refinamento, para os difratogramas de raios X, obtidos para as amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, após a fusão.

Amostras	χ^2	Rwp	Rexp	Rf²
Ti-15Mo#0	4,840	0,1365	0,1074	0,1910
Ti-15Mo-5Nb#0	5,000	0,1379	0,1071	0,2489
Ti-15Mo-10Nb#	5,096	0,1242	0,0946	0,1004
Ti-15Mo-15Nb#0	4,311	0,1187	0,0946	0,1701
Ti-15Mo-20Nb#0	4,557	0,1175	0,0940	0,1615

Tabela 13 - Parâmetros estatísticos do refinamento, para as amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, após tratamento térmico.

Amostras	χ^2	Rwp	Rexp	Rf²
Ti-15Mo#0_TT	3,373	0,0981	0,0866	0,1258
Ti-15Mo-5Nb#0_TT	3,710	0,1109	0,0878	0,0686
Ti-15Mo-10Nb#0_TT	5,544	0,1237	0,1071	0,1821
Ti-15Mo-15Nb#0_TT	4,072	0,0959	0,0840	0,2692
Ti-15Mo-20Nb#0_TT	7,330	0,1522	0,1239	0,2029

Tabela 14 - Parâmetros estatísticos do refinamento, para as amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, após laminação.

Amostras	χ^2	Rwp	Rexp	Rf²
Ti-15Mo#1	4,582	0,1078	0,0964	0,2101
Ti-15Mo-5Nb#1	4,895	0,1261	0,1060	0,1984
Ti-15Mo-10Nb#1	5,562	0,1275	0,1058	0,2481
Ti-15Mo-15Nb#1	5,3682	0,1334	0,1091	0,2042
Ti-15Mo-20Nb#1	6,193	0,1501	0,1235	0,1857

Tabela 15 - Parâmetros estatísticos do refinamento, para as amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, após laminação e tratamento térmico.

Amostras	χ^2	Rwp	Rexp	Rf²
Ti-15Mo#2	4,819	0,1163	0,1052	0,1749
Ti-15Mo-5Nb#2	4,921	0,1263	0,1098	0,1984
Ti-15Mo-10Nb#2	3,459	0,0825	0,0764	0,1960
Ti-15Mo-15Nb#2	5,489	0,1410	0,1084	0,1741
Ti-15Mo-20Nb#2	6,685	0,1569	0,1222	0,1795

Tabela 16 - Parâmetros estatísticos do refinamento, para as amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, após a primeira tempera.

Amostras	χ^2	Rwp	Rexp	Rf²
Ti-15Mo#3	3,843	0,1288	0,1017	0,2971
Ti-15Mo-5Nb#3	4,510	0,1390	0,1079	0,2473
Ti-15Mo-10Nb#3	3,459	0,0825	0,0764	0,1960
Ti-15Mo-15Nb#3	5,017	0,1391	0,1114	0,1018
Ti-15Mo-20Nb#3	4,982	0,1390	0,1065	0,1229

Tabela 17 - Parâmetros estatísticos do refinamento, para as amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, após a segunda tempera.

Amostras	χ^2	Rwp	Rexp	Rf²
Ti-15Mo#4	3,781	0,17	0,1036	0,2672
Ti-15Mo-5Nb#4	3,907	0,1310	0,1021	0,1984
Ti-15Mo-10Nb#4	3,203	0,1448	0,1110	0,2134
Ti-15Mo-15Nb#4	5,063	0,1439	0,1158	0,3092
Ti-15Mo-20Nb#4	5,695	0,1071	0,0918	0,2001

Tabela 18 - Parâmetros estatísticos do refinamento, para as amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, após a primeira dopagem.

Amostras	χ^2	Rwp	Rexp	Rf²
Ti-15Mo#5	4,409	0,1195	0,1069	0,3125
Ti-15Mo-5Nb#5	4,410	0,1306	0,1116	0,1988
Ti-15Mo-10Nb#5	3,879	0,0883	0,0761	0,2481
Ti-15Mo-15Nb#5	4,648	0,1394	0,1156	0,1822
Ti-15Mo-20Nb#5	5,178	0,1472	0,1295	0,1859

Tabela 19 - Parâmetros estatísticos do refinamento, para as amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, após a segunda dopagem.

Amostras	χ^2	Rwp	Rexp	Rf²
Ti-15Mo#6	3,917	0,1146	0,10800	0,1926
Ti-15Mo-5Nb#6	3,039	0,0873	0,0708	0,1990
Ti-15Mo-10Nb#6	3,904	0,1071	0,0916	0,2103
Ti-15Mo-15Nb#6	5,227	0,1451	0,1213	0,1997
Ti-15Mo-20Nb#6	4,011	0,1229	0,1029	0,2009

Tabela 20 – Valores encontrados para a proporção de fases e parâmetros de rede, para as amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, na condição após a fusão.

Amostra	fase β (%)	a=b=c (Å)	fase α' (%)	a=b (Å); c (Å)	c/a
Ti-15Mo#0	99	3,2644(3)	1	3,095(3); 4,647(4)	1,50
Ti-15Mo-5Nb#0	99	3,2664(4)	1	4,077(4); 4,652(9)	1,14
Ti-15Mo-10Nb#0	100	3,2682(3)	-	-	-
Ti-15Mo-15Nb#0	100	3,2647(3)	-	-	-
Ti-15Mo-20Nb#0	100	3,2665(3)	-	-	-

Tabela 21 – Valores encontrados para a proporção de fases e parâmetros de rede, para as amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, na condição após tratamento térmico.

Amostra	fase β (%)	a=b=c (Å)	fase α' (%)	a=b (Å); c (Å)	c/a
Ti-15Mo#0_%TT	93	3,2545(3)	7	3,547(3); 4,754(4)	1,34
Ti-15Mo-5Nb#0_TT	95	3,251(2)	5	4,467(2); 4,69(4)	1,05
Ti-15Mo-10Nb#0_TT	100	3,2563(3)	-	-	-
Ti-15Mo-15Nb#0_TT	100	3,2625(3)	-	-	-
Ti-15Mo-20Nb#0_TT	100	3,2663(2)	-	-	-

Tabela 22 – Valores encontrados para a proporção de fases e parâmetros de rede, para as amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, na condição após laminação.

Amostra	fase β (%)	a=b=c (Å)	fase α' (%)	a=b (Å); c (Å)	c/a
Ti-15Mo#1	98	3,2643(3)	2	3,122(2); 4,697(4)	1,50
Ti-15Mo-5Nb#1	99	3,2624(3)	1	2,674(7); 4,17(1)	1,55
Ti-15Mo-10Nb#1	100	3,2642(3)	-	-	-
Ti-15Mo-15Nb#1	100	3,2662(2)	-	-	-
Ti-15Mo-20Nb#1	100	3,2661(2)	-	-	-

Tabela 23 – Valores encontrados para a proporção de fases e parâmetros de rede, para as amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, na condição após laminação e tratamento térmico.

Amostra	fase β (%)	a=b=c (Å)	fase α' (%)	a=b (Å); c (Å)	c/a
Ti-15Mo#2	98	3,2590(1)	2	3,129(2); 4,702 (4)	1,50
Ti-15Mo-5Nb#2	98	3,2633(2)	2	3,082(3); 4,648(6)	1,50
Ti-15Mo-10Nb#2	100	3,2645(4)	-	-	-
Ti-15Mo-15Nb#2	100	3,2643(2)	-	-	-
Ti-15Mo-20Nb#2	100	3,2651(2)	-	-	-

Tabela 24 – Valores encontrados para a proporção de fases e parâmetros de rede, para as amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, na condição após a primeira tempera.

Amostra	fase β (%)	a=b=c (Å)	fase α' (%)	a=b (Å); c (Å)	c/a
Ti-15Mo#3	99	3,2634(3)	1	3,043(5); 4,63(1)	1,52
Ti-15Mo-5Nb#3	99	3,2643(3)	1	3,140(3); 4,654(6)	1,48
Ti-15Mo-10Nb#3	100	3,2645(4)	-	-	-
Ti-15Mo-15Nb#3	100	3,2660(3)	-	-	-
Ti-15Mo-20Nb#3	100	3,2660(2)	-	-	-

Tabela 25 – Valores encontrados para a proporção de fases e parâmetros de rede, para as amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, na condição após segunda tempera.

Amostra	fase β (%)	a=b=c (Å)	fase α' (%)	a=b (Å); c (Å)	c/a
Ti-15Mo#4	97	3,2626(3)	3	3,184(6); 4,696(6)	1,47
Ti-15Mo-5Nb#4	98	3,2646(4)	2	3,153(4); 4,662(6)	1,47
Ti-15Mo-10Nb#4	99	3,2658(3)	1	2,958(2); 4,491(4)	1,51
Ti-15Mo-15Nb#4	97	3,2651(2)	3	3,123(3); 4,663(5)	1,51
Ti-15Mo-20Nb#4	100	3,2652(3)	-	-	-

Tabela 26 – Valores encontrados para a proporção de fases e parâmetros de rede, para as amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, na condição após a primeira dopagem.

Amostra	fase β (%)	a=b=c (Å)	fase α' (%)	a=b (Å); c (Å)	c/a
Ti-15Mo#5	97	3,2620(4)	3	3,222(4); 4,739(5)	1,47
Ti-15Mo-5Nb#5	97	3,2643(3)	3	3,222(2); 4,727(3)	1,47
Ti-15Mo-10Nb#5	100	3,2653(2)	-	-	-
Ti-15Mo-15Nb#5	100	3,2656(3)	-	-	-
Ti-15Mo-20Nb#5	100	3,2660(3)	-	-	-

Tabela 27 – Valores encontrados para a proporção de fases e parâmetros de rede, para as amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, na condição após a segunda dopagem.

Amostra	fase β (%)	a=b=c (Å)	fase α' (%)	a=b (Å); c (Å)	c/a
Ti-15Mo#6	98	3,2628(5)	2	3,156(4); 4,659(9)	1,47
Ti-15Mo-5Nb#6	99	3,2644(3)	1	3,58(1); 4,754(6)	1,33
Ti-15Mo-10Nb#6	100	3,2649 (3)	-	-	-
Ti-15Mo-15Nb#6	100	3,2654(2)	-	-	-
Ti-15Mo-20Nb#6	100	3,2659(3)	-	-	-

Tabela 28 - Valores encontrados para a posição angular, em graus, dos planos cristalográficos, para as amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, na condição após a fusão.

	(110)	(200)	(211)	(220)	(310)
Ti-15Mo#0	38,9820	56,3506	70,6698	83,7983	96,5949
Ti-15Mo-5Nb#0	38,9559	56,3122	70,6196	83,7354	96,5167
Ti-15Mo-10Nb#0	38,8289	56,1775	70,4783	83,5869	96,3591
Ti-15Mo-15Nb#0	38,8953	56,2616	70,9510	83,7240	96,5255
Ti-15Mo-20Nb#0	38,8617	56,2386	70,5969	83,7135	96,4957

Tabela 29 - Valores encontrados para a posição angular, em graus, dos planos cristalográficos, para as amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, na condição após tratamento térmico.

	(110)	(200)	(211)	(220)	(310)
Ti-15Mo#0_TT	39,0385	56,4745	70,8586	84,0578	96,9385
Ti-15Mo5Nb#0_TT	39,1487	56,6022	71,0025	84,2193	97,1216
Ti-15M10Nb#0_TT	38,9893	56,416	70,7914	83,981	96,8502
Ti-15M15Nb#0_TT	38,9356	56,3208	70,6564	83,8027	96,6202
Ti-15M20Nb#0_TT	38,931	56,2889	70,5981	83,7156	96,499

Tabela 30 – Valores encontrados para a posição angular, em graus, dos planos cristalográficos, para as amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, na condição após laminação.

	(110)	(200)	(211)	(220)	(310)
Ti-15Mo#1	38,9534	56,3242	70,6458	83,7768	96,5763
Ti-15Mo-5Nb#1	39,0024	56,3839	40,7154	83,8573	96,6699
Ti-15Mo-10Nb#1	38,9769	56,3469	70,6676	83,7977	96,5961
Ti-15Mo-15Nb#1	38,9448	56,3028	70,612	83,7296	96,5131
Ti-15Mo-20Nb#1	38,9468	56,3044	70,6132	83,7304	96,5134

Tabela 31 - Valores encontrados para a posição angular, em graus, dos planos cristalográficos, para as amostras das ligas Ti-15Mo-XNb, na condição após laminação e tratamento térmico.

Amostra	(110)	(200)	(211)	(220)	(310)
Ti-15Mo#2	39,0305	56,4337	70,7861	83,9057	96,7903
Ti-15Mo-5Nb#2	39,0116	56,4148	70,7672	83,8915	96,6946
Ti-15Mo-10Nb#2	38,8872	56,4122	70,7345	83,8665	96,6076
Ti-15Mo-15Nb#2	38,9885	56,3575	70,677	83,8058	96,6028
Ti-15Mo-20Nb#2	38,9258	56,3248	70,6413	83,7668	96,5598

Tabela 32 - Valores encontrados para a posição angular dos planos, em graus, cristalográficos, para as amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, na condição após a primeira tempera.

	(110)	(200)	(211)	(220)	(310)
Ti-15Mo#3	38,9340	56,3128	70,6422	83,7818	96,5913
Ti-15Mo-5Nb#3	38,9101	56,2842	70,6093	83,7441	96,5478
Ti-15Mo-10Nb#3	38,8957	56,2687	70,5927	83,7264	96,5287
Ti-15Mo-15Nb#3	38,8813	56,2543	70,5783	83,7112	96,5791
Ti-15Mo-20Nb#3	38,8622	56,2269	70,5433	70,55433	96,4609

Tabela 33 - Valores encontrados para a posição angular, em graus, dos planos cristalográficos, para as amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, na condição após segunda tempera.

	(110)	(200)	(211)	(220)	(310)
Ti-15Mo#4	39,9817	56,3635	70,6955	83,8360	96,6511
Ti-15Mo-5Nb#4	38,9395	56,3137	70,6386	83,7734	96,5771
Ti-15Mo-10Nb#4	38,8300	56,1986	70,5273	83,6340	96,4410
Ti-15Mo-15Nb#4	38,9411	56,4076	70,5188	83,7375	96,5651
Ti-15Mo-20Nb#4	38,8980	56,2660	70,5853	83,7139	96,5102

Tabela 34 - Valores encontrados para a posição angular, em graus, dos planos cristalográficos, para as amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, na condição após primeira dopagem.

	(110)	(200)	(211)	(220)	(310)
Ti-15Mo#5	39,0463	56,4285	70,7603	83,9025	96,7158
Ti-15Mo-5Nb#5	38,9878	56,3565	70,6759	83,8046	96,6014
Ti-15Mo-10Nb#5	38,9041	56,2803	70,6075	83,8446	96,9510
Ti-15Mo-15Nb#5	39,1385	56,4885	70,7886	83,8963	96,6692
Ti-15Mo-20Nb#5	38,8998	56,2627	70,5770	83,7001	96,4895

Tabela 35 – Valores encontrados para a posição angular, em graus, dos planos cristalográficos, para as amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, na condição após segunda dopagem

	(110)	(200)	(211)	(220)	(310)
Ti-15Mo#6	38,9294	56,3130	70,6470	83,7517	96,6072
Ti-15Mo-5Nb#6	38,9688	56,3380	70,6579	83,7871	96,5845
Ti-15Mo-10Nb#6	38,9336	56,3298	70,6467	83,7728	96,5665
Ti-15Mo-15Nb#6	38,9605	70,6388	70,6388	83,7613	96,5528
Ti-15Mo-20Nb#6	38,9046	70,5826	70,5826	83,7062	96,4965

Na Figura 47 são apresentados gráficos do parâmetro de rede da fase β em função da concentração de nióbio. É possível verificar que com adição de 5 %p de nióbio, o parâmetro de rede aumenta em relação à liga Ti-15Mo, para todas as condições estudadas. Porém, à medida que se aumenta a concentração de nióbio, não existe uma relação linear com o parâmetro de rede da fase β , para a amostra após a fusão (parte (a) da Figura 47), que aumenta até a concentração de 10 %p de nióbio, mas, existe uma queda deste parâmetro na concentração de 15 %p de nióbio, sendo que depois há um novo aumento na concentração de 20%p de Nb. Já para a amostra após o tratamento térmico (parte (b) da Figura 47), à medida que se aumenta a concentração de nióbio, existe uma relação praticamente linear entre o parâmetro de rede da fase β e a concentração deste elemento, o que acontece também para o caso das amostras após a laminação (parte (c) da Figura 47), até a concentração de 15% p de Nb, apresentando uma leve tendência de diminuição de seu valor até a concentração de 20 %p de Nb. Isto pode ser explicado pelo fato das amostras terem sofrido um processamento termomecânico, que aumentou as tensões internas do material. No caso das amostras após novo tratamento térmico (parte (d) da Figura 47) também existe uma relação praticamente linear do parâmetro de rede da fase β com a concentração de nióbio até 20 %p, o que ocorre também nas amostras após a primeira têmpera (parte (e) da Figura 47), até por volta de 10 %p, sendo que a partir daí, há uma tendência de estabilização do valor. No caso das amostras após a segunda têmpera (parte (f) da Figura 47), também existe uma relação praticamente linear do parâmetro de rede da fase β com a concentração de nióbio até 10 %p, porém, para as concentrações de 15 %p e 20 %p tem-se uma diminuição do parâmetro de rede. Agora, diferente do que ocorreu nas condições

anteriores, observa-se o aparecimento da fase α' . Isto ocorreu, devido ao fato de que nessa condição de processamento, dois resfriamentos rápidos foram realizados e foram suficientes para dar início à retenção desta segunda fase. Também para os casos das amostras dopadas com oxigênio (partes (g) e (h) da Figura 47) existe uma relação praticamente linear do parâmetro de rede da fase β com a concentração de nióbio até 10 %p e para as concentrações de 15 %p e 20 %p tem-se uma diminuição deste parâmetro.

Nas mesmas figuras, foi efetuado um gráfico da posição angular do pico referente ao plano (110), que foi escolhido como referência por ser o mais intenso, em função da quantidade de nióbio, onde pode ser observado que a posição dos picos, não possui um comportamento linear semelhante ao do parâmetro de rede, o que pode ser explicado pelo fato de que o processo de fusão gera muitas tensões internas do material, afetando sua estrutura cristalina. Pode ser observado que a posição dos picos deslocam-se para menores ângulos a medida que aumenta a concentração de nióbio, em acordo com a Lei de Bragg (CULLITY, 1979). Na condição após o tratamento térmico (parte (b) da Figura 47), observa-se um comportamento diferente do ocorrido com a amostra após a fusão, pois com o tratamento térmico tem-se um alívio das tensões internas do material, obtendo desta forma, uma estrutura mais estável. Para todas as outras condições estudadas, se verifica comportamento similar à condição tratada termicamente em relação à posição angular dos picos referentes ao plano (110).

Na Figura 48 são apresentados gráficos da porcentagem em peso da fase β , para as amostras do sistema Ti-15Mo-XNb, em função da concentração de nióbio. Para as amostras após a fusão (parte (a) da Figura 48), é possível verificar que à medida que se aumenta a concentração de nióbio, aumenta-se a concentração da fase β .

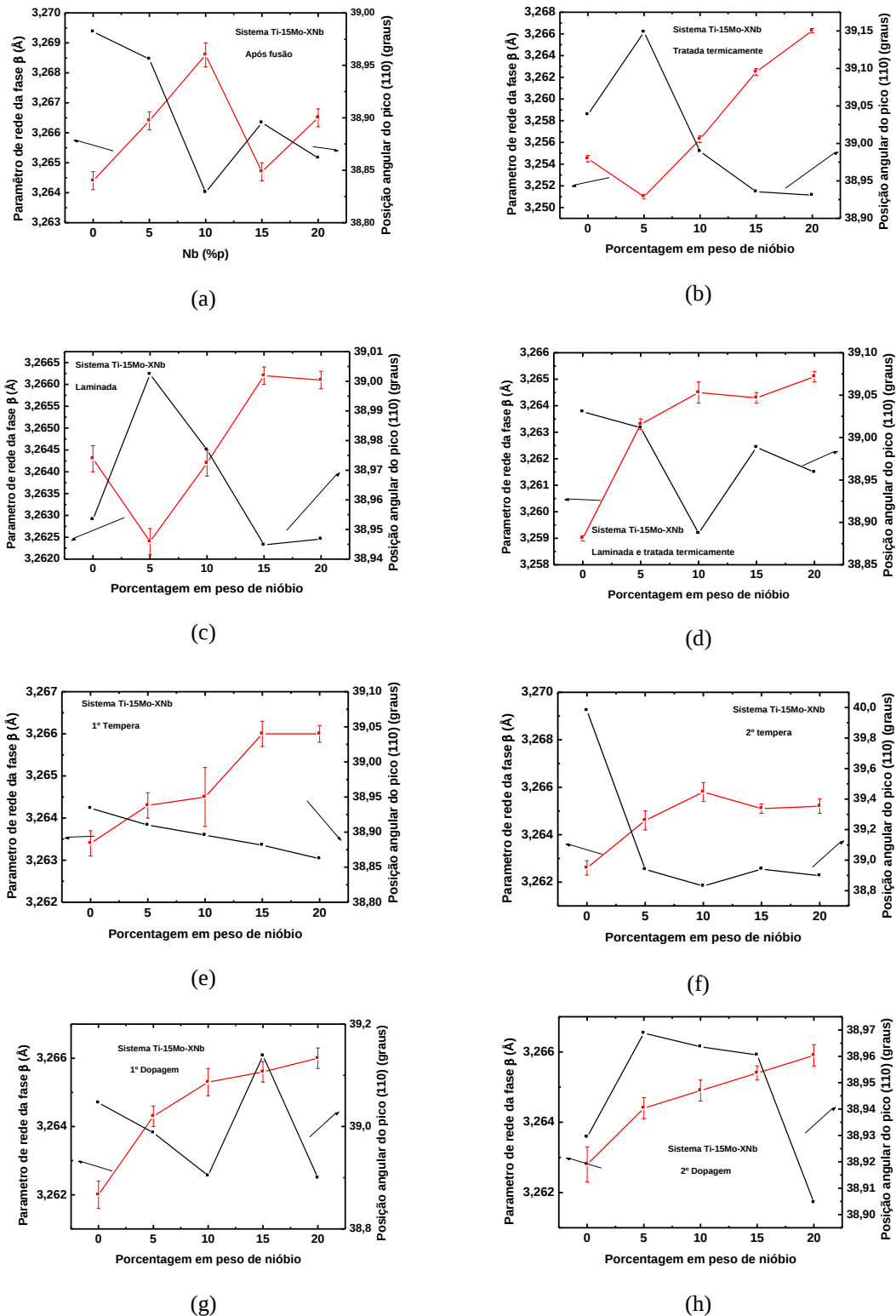
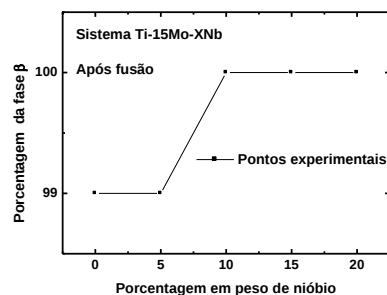
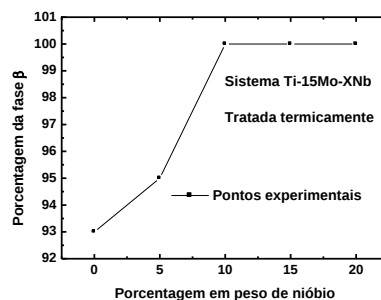


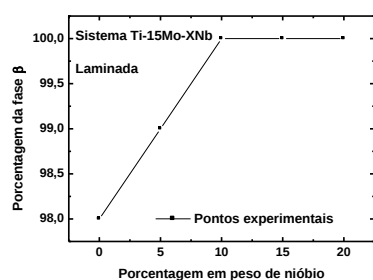
Figura 47 – Parâmetro de rede e posição dos picos (110) em função da concentração de nióbio, para as amostras do sistema Ti-15Mo-XNb, na condição (a) após a fusão, (b) após tratamento térmico, (c) após a laminação, (d) após laminação e novo tratamento térmico, (e) após a primeira tempera, (f) após segunda tempera, (g) após a primeira dopagem e (h) após a segunda dopagem com oxigênio.



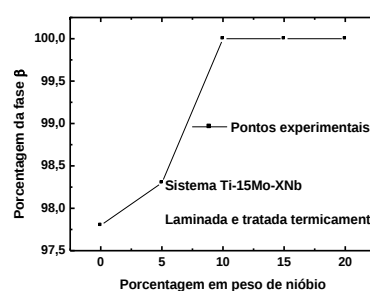
(a)



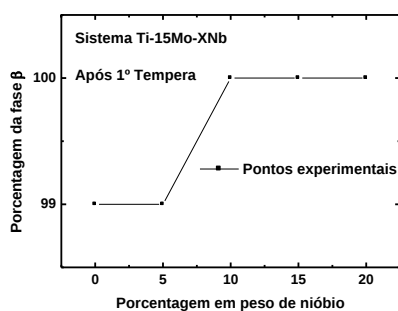
(b)



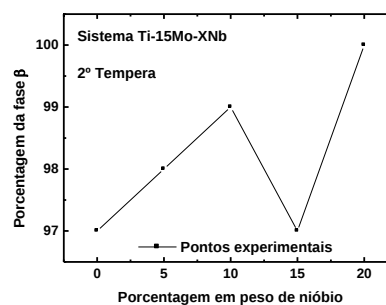
(c)



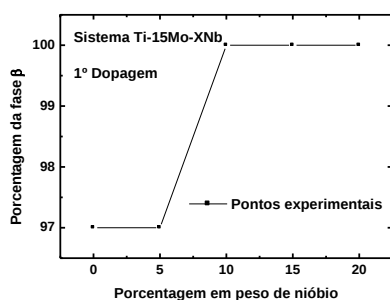
(d)



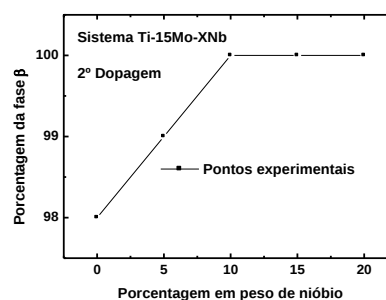
(e)



(f)



(g)



(h)

Figura 48 – Porcentagem da fase β das amostras do sistema Ti-15Mo-XNb em função da concentração de nióbio, na condição (a) após fusão, (b) após tratamento térmico, (c) após a laminação, (d) após laminação e novo tratamento térmico, (e) após a primeira tempera, (f) após segunda tempera, (g) após a primeira dopagem e (h) após a segunda dopagem com oxigênio.

Isto ocorre devido ao fato de o nióbio ser um elemento β estabilizador (LEYENS, 2005), o que ocorreu também para as amostras após o tratamento térmico (parte (b) da Figura 48). Para as amostras após a laminação (parte (c) da Figura 48), após novo tratamento térmico (parte (d) da Figura 48) e após a primeira têmpera (parte (e) da Figura 48), observa-se a presença apenas fase β , após a concentração de 10 %p de nióbio. Após a segunda têmpera (parte (f) da Figura 48), pode ser observado uma diminuição na fase β , em função do surgimento da fase α' , porém na condição de 20% peso de Nb, este fato não ocorreu, devido ao elevado teor de nióbio. Para as amostras dopadas com oxigênio, (partes (g) e (h) da Figura 48), apesar do surgimento da fase α' , a partir da concentração de 10 %p de nióbio, observa-se apenas a fase β , devido ao teor de nióbio.

Após as análises pelo Método de Rietveld foi possível observar a presença da fase α' , o que não foi previsto, tanto pela teoria do molibdênio equivalente (LÜTJERING, 2003) quanto pelo método de cálculo do orbital molecular (MORINAGA, 1992; ABDEL-HADY, 2006), para as ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, o que mostra a importâncias da realização de experimentos para um melhor entendimento sobre o material.

6.3 Caracterização Microestrutural

Nesta seção, serão apresentados os resultados da caracterização microestrutural da ligas preparadas, utilizando as técnicas de microscopia óptica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

6.3.1 Microscopia Óptica e Eletrônica de Varredura

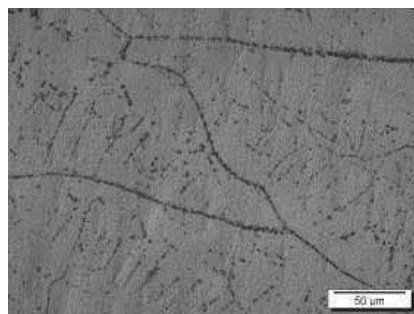
Com o objetivo de melhor compreensão da microestrutura, foram realizadas medidas de microscopia óptica com ampliação de 500X e microscopia eletrônica de varredura com ampliação de 5000X. As amostras após a fusão (condição #0) apresentam grãos pequenos e de formato irregular, típicos da estrutura dendrítica que é característica da fase β , como pode ser visto na Figura 49. O refinamento dos difratogramas de raios X, realizados pelo Método de Rietveld, apresentou uma concentração de fase α' em torno de 1 %, nas ligas Ti-15Mo#0 e Ti-15Mo-5Nb#0, mas

que não foram observadas nas micrografias, devido à sua baixa quantidade. Martins Jr & Grandini (2012B), estudaram a liga Ti-15Mo e obtiveram micrografias semelhantes a estas.

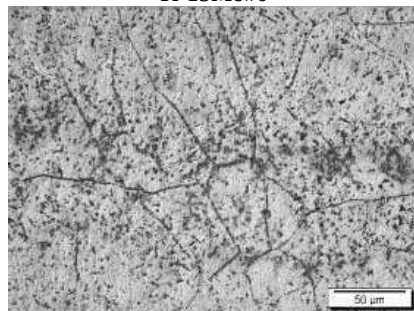
Na Figura 50 são apresentadas as micrografias das amostras ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, após o tratamento térmico, onde pode ser observado claramente que o tratamento térmico provocou o crescimento dos grãos e a morfologia característica da fase β . Pela análise dos difratogramas de raios X utilizando o Método de Rietveld, foi detectada a presença de fase α' , com cerca de 7%, 5%, nas ligas Ti-15Mo#0_TT, Ti-15Mo-5Nb#O_TT, respectivamente, e nas demais ligas não foi detectado esta fase. Na liga Ti-15Mo#0_TT foi possível verificar a presença da fase α' a partir dos contornos de grão, corroborando com os dados de difração de raios X, conforme observado por Martins Jr e Grandini (2012B). Nas demais ligas, não foi possível observar a fase α' na liga Ti-15Mo-Nb#0_TT, que possui cerca uma fração volumétrica de 5%, mas isto é explicado pela reduzida fração volumétrica desta fase presente nas ligas (MARTINS JR, 2012B).

Na Figura 51 são mostradas as micrografias das amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, após a laminação (condição #1), onde é possível observar grãos de formatos irregulares em todas as ligas e morfologia característica da fase β . Pela análise dos difratogramas de raios X utilizando o Método de Rietveld, em todas as ligas a porcentagem da fase α' não ultrapassou 2%, não sendo possível observar esta fase, o que é explicado pela baixa fração volumétrica desta fase presente na liga (MARTINS JR, 2012B).

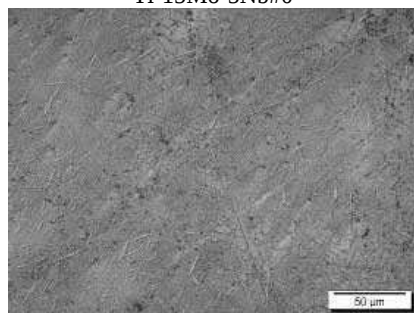
Na Figura 52 são apresentadas as micrografias das amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, após a laminação e tratamento térmico (condição #2), onde é possível observar grãos de formatos irregulares, porém crescidos se comparado à condição #1 e a morfologia característica da fase β , em todas as ligas. Pela análise dos difratogramas de raios X realizada utilizando o Método de Rietveld, em todas as ligas, a porcentagem da fase α' não ultrapassou 2%, semelhante a condição#1, também não sendo possível observar esta fase, o que é explicado pela baixa fração volumétrica desta fase presente nas ligas (MARTINS JR, 2012B).



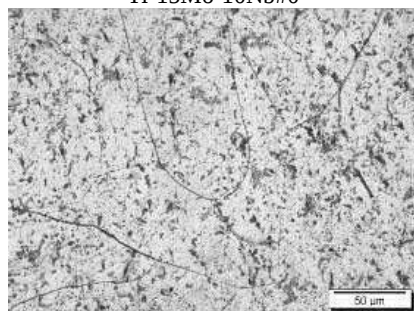
Ti-15Mo#0



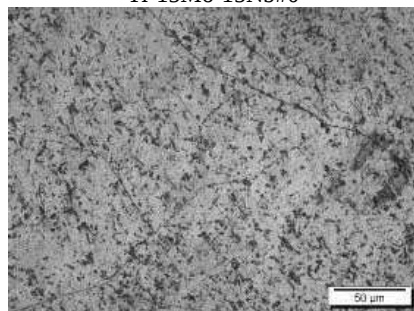
Ti-15Mo-5Nb#0



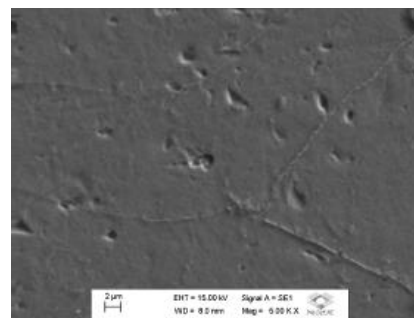
Ti-15Mo-10Nb#0



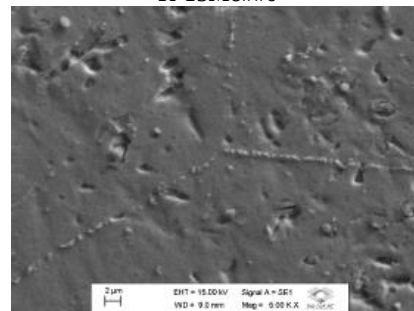
Ti-15Mo-15Nb#0



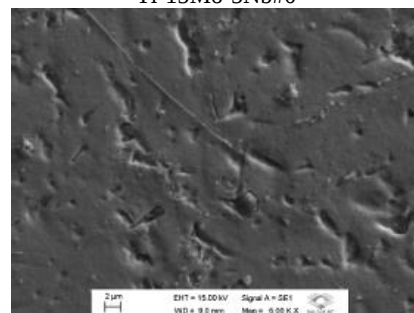
Ti-15Mo-20Nb#0



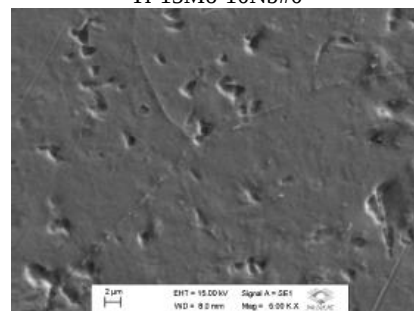
Ti-15Mo##0



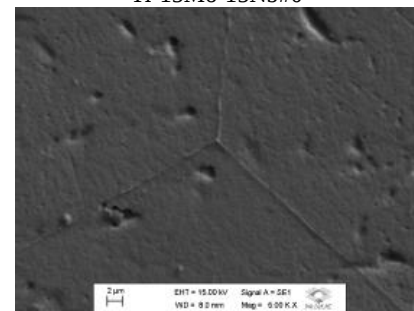
Ti-15Mo-5Nb#0



Ti-15Mo-10Nb#0

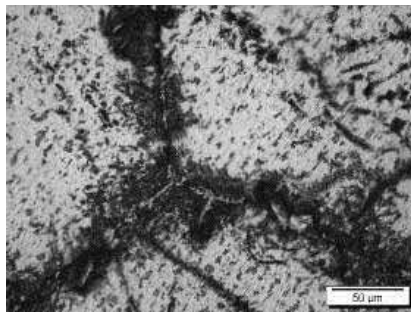


Ti-15Mo-15Nb#0

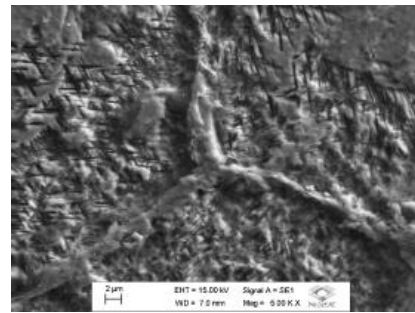


Ti-15Mo-20Nb#0

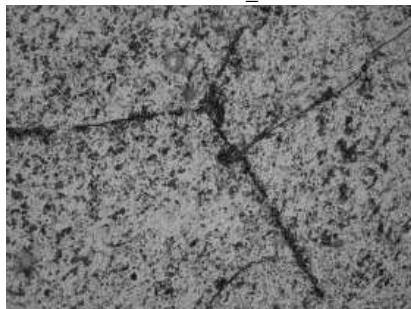
Figura 49– Micrografias das amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, condição #0.



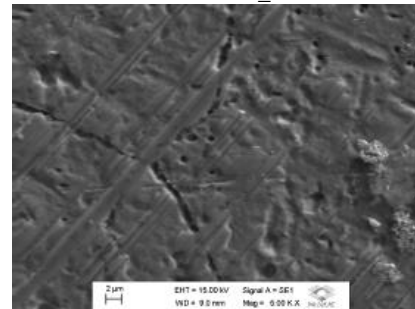
Ti-15Mo#0_TT



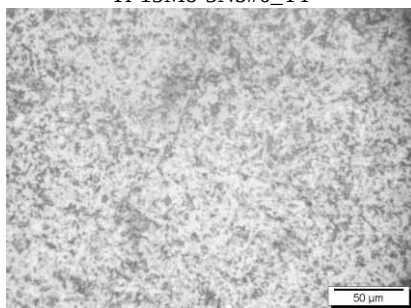
Ti-15Mo##0_TT



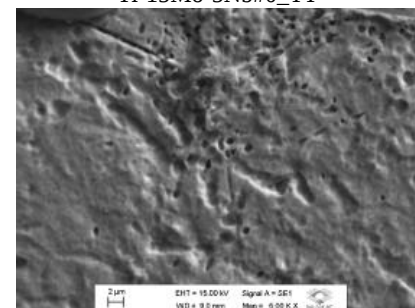
Ti-15Mo-5Nb#0_TT



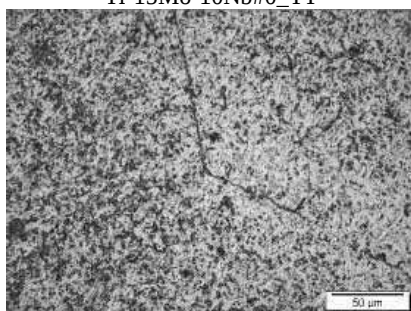
Ti-15Mo-5Nb#0_TT



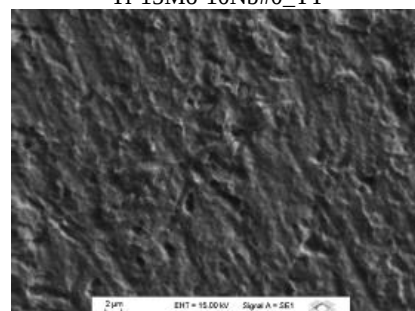
Ti-15Mo-10Nb#0_TT



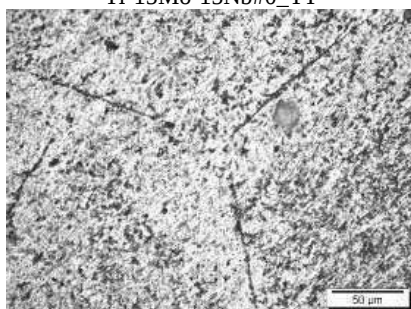
Ti-15Mo-10Nb#0_TT



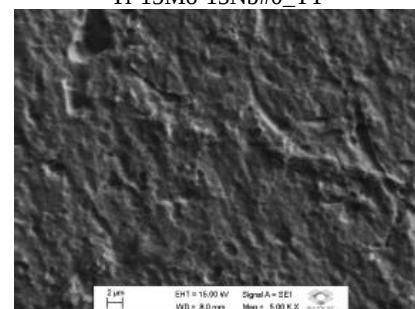
Ti-15Mo-15Nb#0_TT



Ti-15Mo-15Nb#0_TT

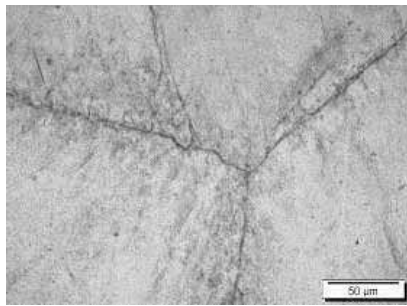


Ti-15Mo-20Nb#0_TT

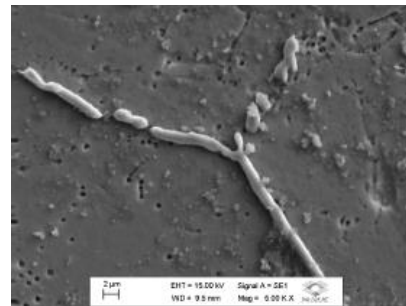


Ti-15Mo-20Nb#0_TT

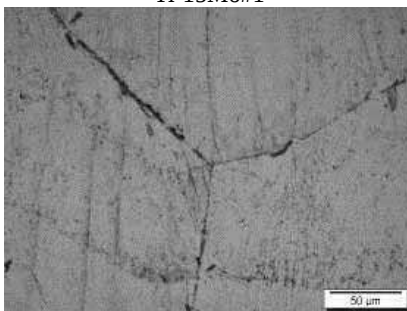
Figura 50 – Micrografias das amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, condição #0_TT.



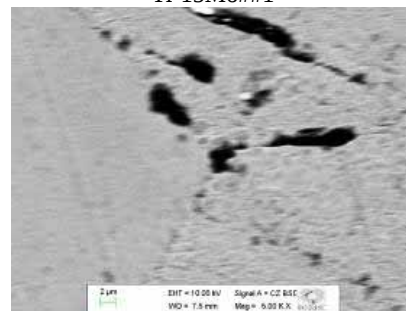
Ti-15Mo#1



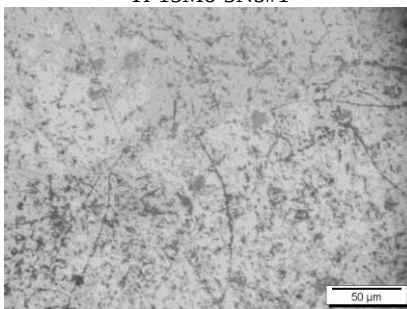
Ti-15Mo##1



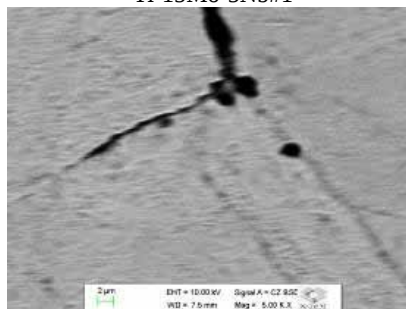
Ti-15Mo-5Nb#1



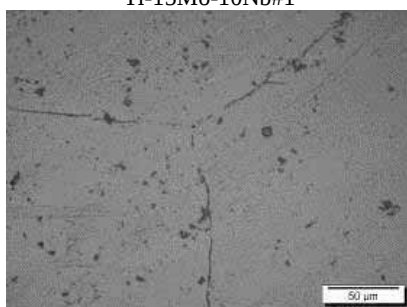
Ti-15Mo-5Nb#1



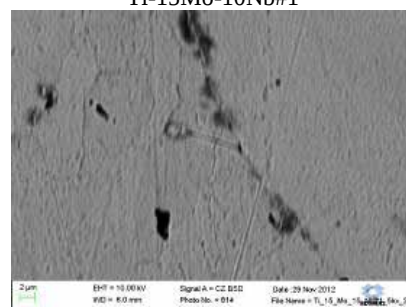
Ti-15Mo-10Nb#1



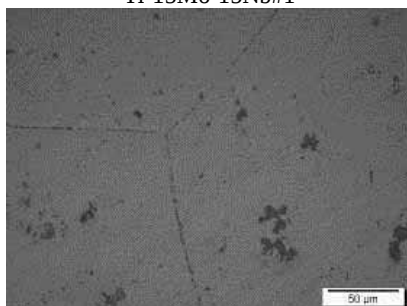
Ti-15Mo-10Nb#1



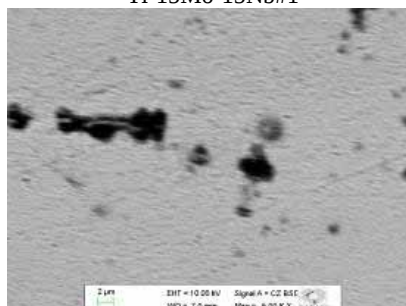
Ti-15Mo-15Nb#1



Ti-15Mo-15Nb#1

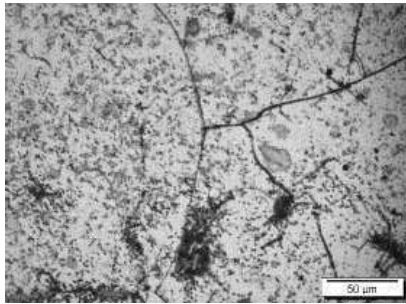


Ti-15Mo-20Nb#1

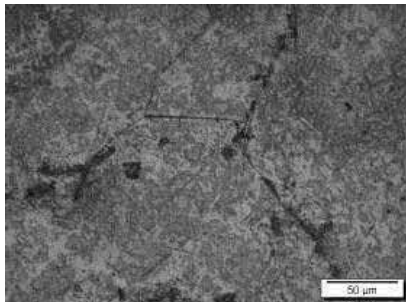


Ti-15Mo-20Nb#1

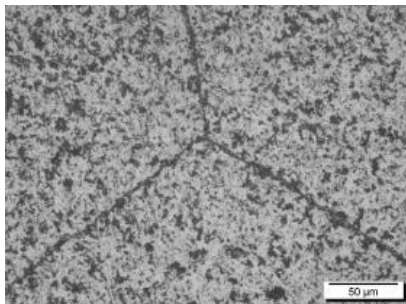
Figura 51 – Micrografias das amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, condição #1.



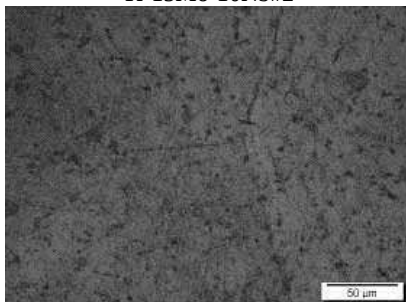
Ti-15Mo#2



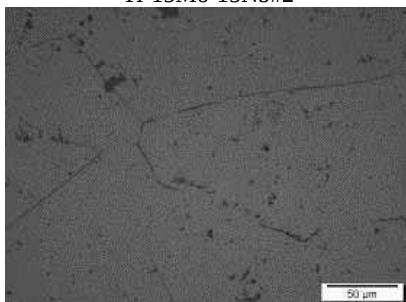
Ti-15Mo-5Nb#2



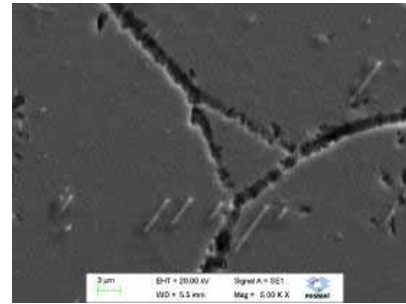
Ti-15Mo-10Nb#2



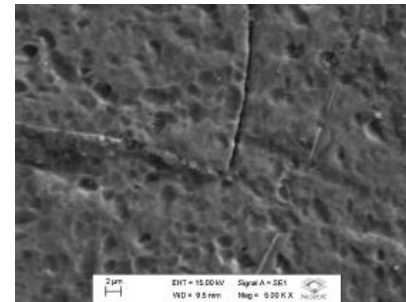
Ti-15Mo-15Nb#2



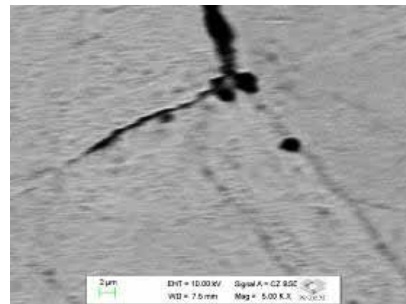
Ti-15Mo-20Nb#2



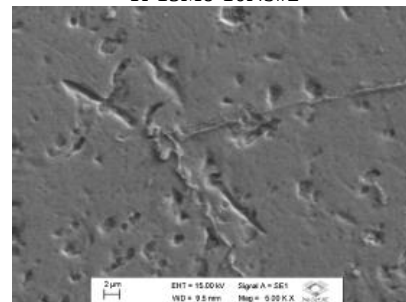
Ti-15Mo#2



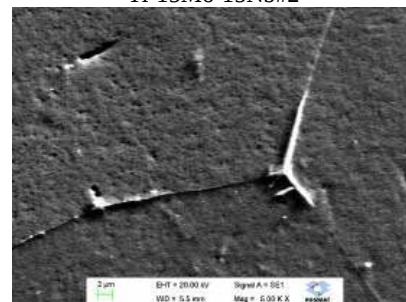
Ti-15Mo-5Nb#2



Ti-15Mo-10Nb#2



Ti-15Mo-15Nb#2



Ti-15Mo-20Nb#2

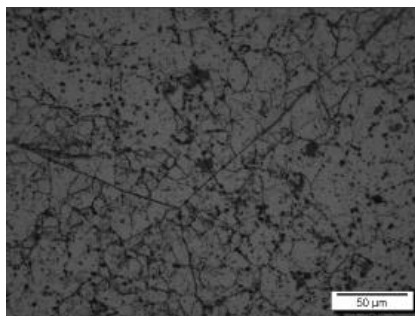
Figura 52 – Micrografias das amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, condição #2.

Na Figura 53 são apresentadas as micrografias das ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, após a primeira têmpera (condição #3), onde é possível observar que não houve crescimento significativo dos grãos em comparação a condição #2, em todas as ligas estudadas. A análise dos difratogramas de raios X realizado utilizando o Método de Rietveld mostrou que para todas as ligas, a porcentagem da fase α' não ultrapassou 1%. Pelas micrografias, também não foi possível observar esta fase, o que é explicado pela baixa fração volumétrica desta fase presente nas ligas (MARTINS JR, 2012).

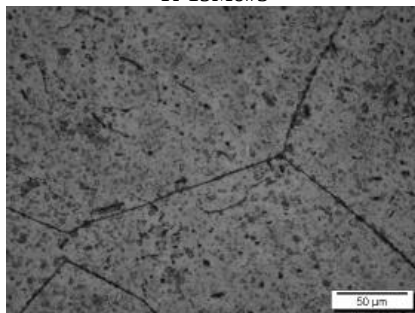
Na Figura 54 são apresentadas as micrografias das ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, após a segunda têmpera (condição #4), onde é possível observar que não houve crescimento significativo dos grãos em comparação a condição #2, em todas as ligas estudadas. A análise dos difratogramas de raios X realizado utilizando o Método de Rietveld, mostrou que a porcentagem da fase α' teve um aumento em relação às condições anteriores, com um máximo de 3 % para as amostras Ti-15Mo#4 e Ti-15Mo-15Nb#4. Mesmo com essas quantidades, não foi possível observar a fase α' , o que é explicado pela baixa fração volumétrica desta fase presente nas ligas (MARTINS JR, 2012). O aumento desta fase nessa condição é explicado pelo fato de terem sido realizados dois resfriamentos rápidos sucessivos, o que favorece o aparecimento desta fase martensítica, conforme observado por Martins Jr e Grandini (2012B).

Nas Figuras 55 e 56 são apresentadas as micrografias das ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, após a primeira dopagem (condição #5) e segunda dopagem (condição #6), respectivamente, onde é possível observar que não houve crescimento significativo dos grãos em comparação à condição #2, em todas as ligas estudadas.

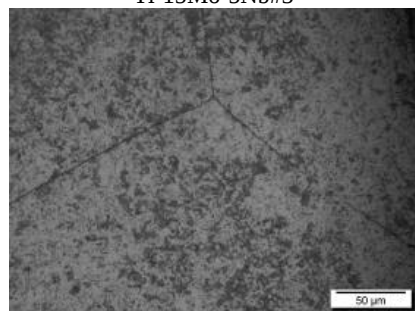
A análise dos difratogramas de raios X realizado utilizando o Método de Rietveld, mostrou que a porcentagem da fase α' foi semelhante a condição #2. Os valores de fase α' foram 3 %, 3 % para as ligas Ti-15Mo#5, Ti-15Mo-5Nb#5, respectivamente e 2% e 1% para as ligas Ti-15Mo#6, Ti-15Mo-5Nb#6, respectivamente. Mesmo com essas quantidades, não foi possível observar a fase α' , o que é explicado pela pouca fração volumétrica presente (MARTINS JR, 2012B).



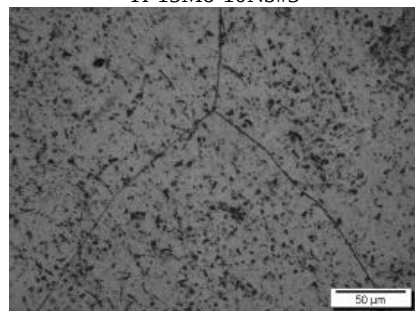
Ti-15Mo#3



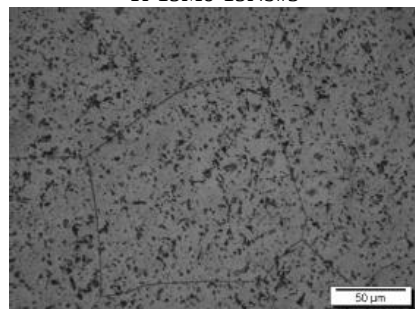
Ti-15Mo-5Nb#3



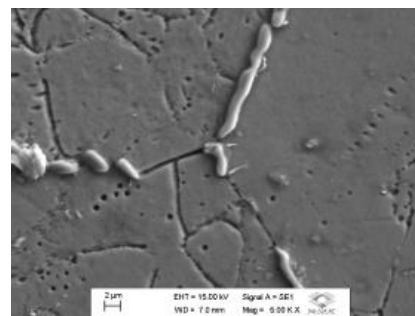
Ti-15Mo-10Nb#3



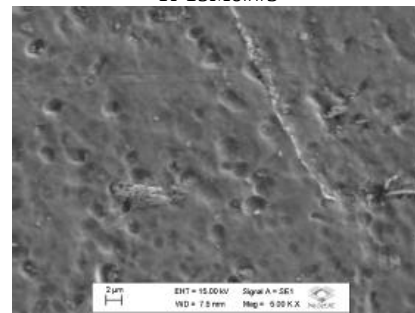
Ti-15Mo-15Nb#3



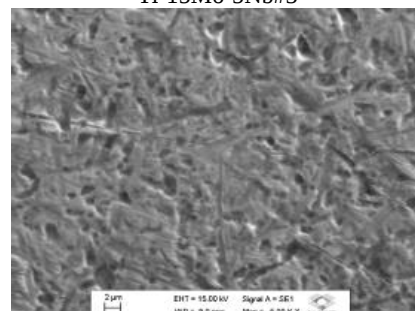
Ti-15Mo-20Nb#3



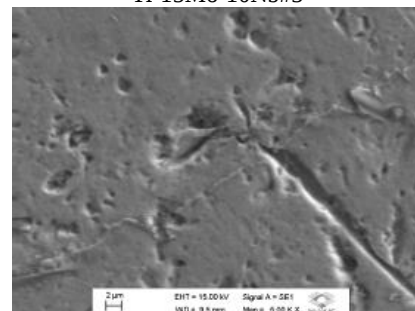
Ti-15Mo##3



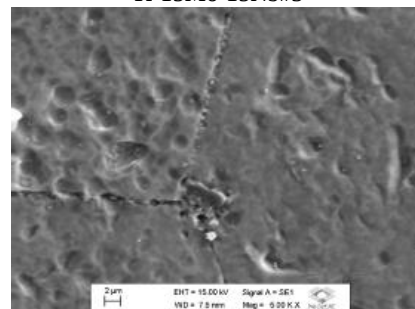
Ti-15Mo-5Nb#3



Ti-15Mo-10Nb#3



Ti-15Mo-15Nb#3



Ti-15Mo-20Nb#3

Figura 53– Micrografias das amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, condição #3.

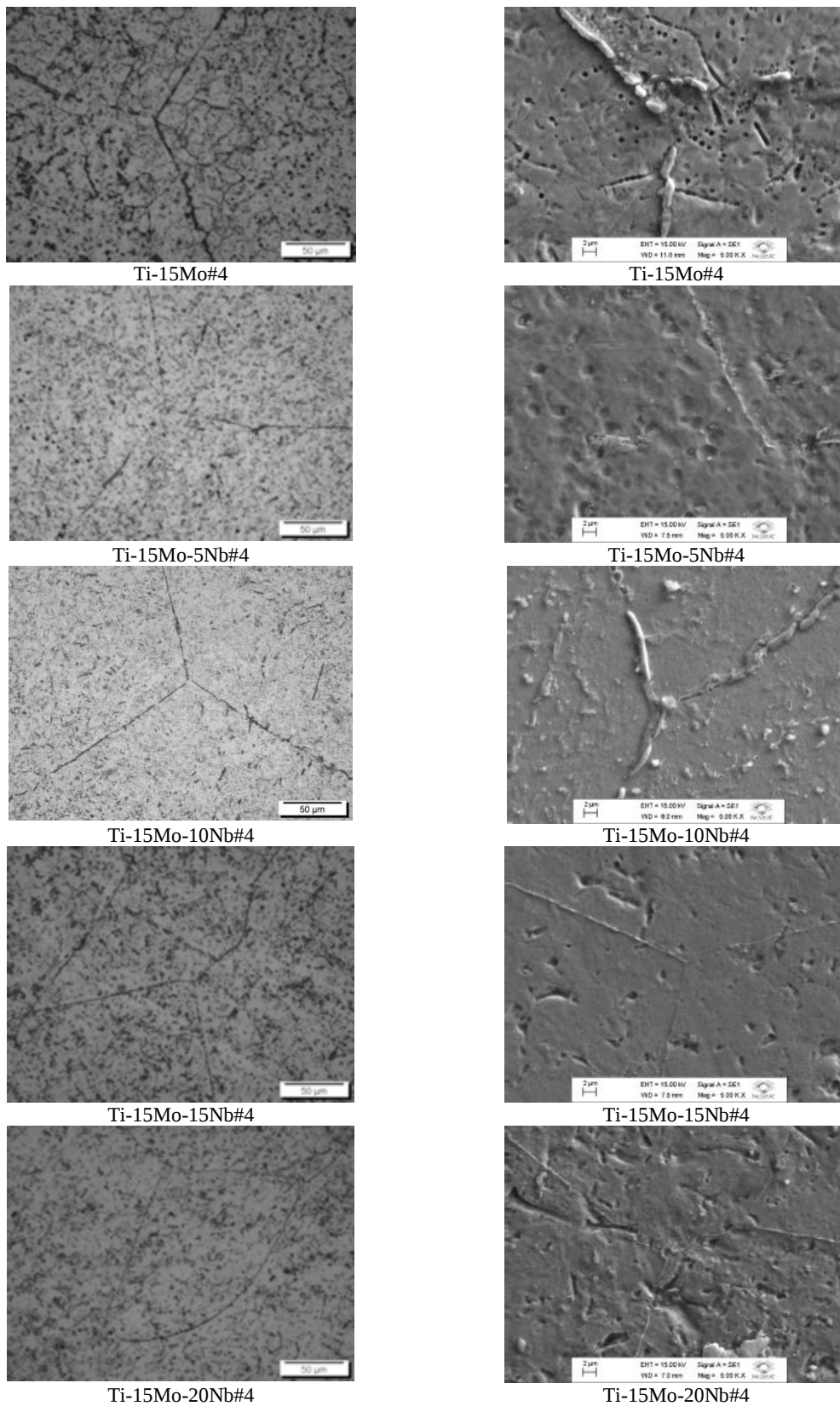
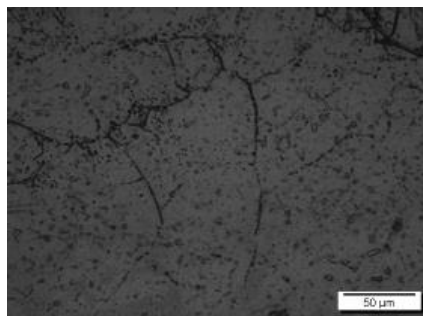
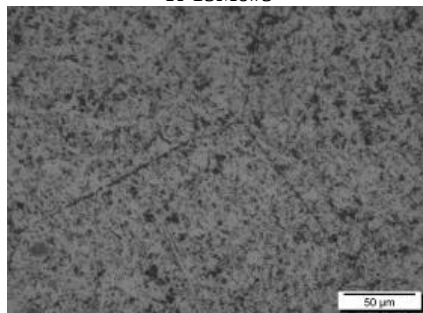


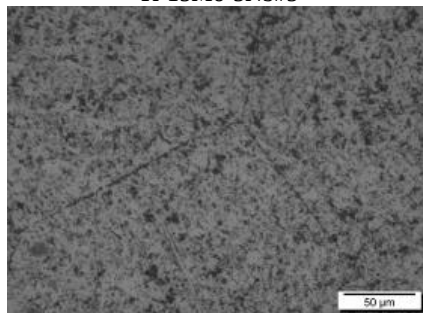
Figura 54 – Micrografias das amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, condição #4.



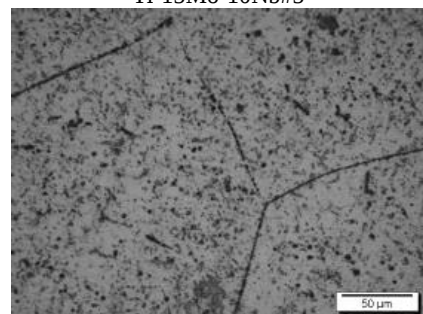
Ti-15Mo#5



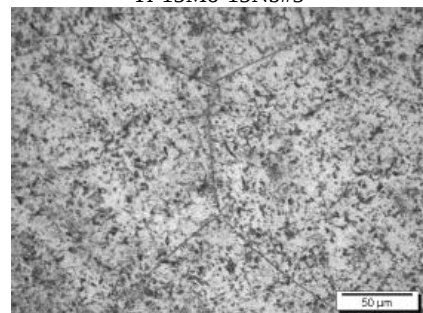
Ti-15Mo-5Nb#5



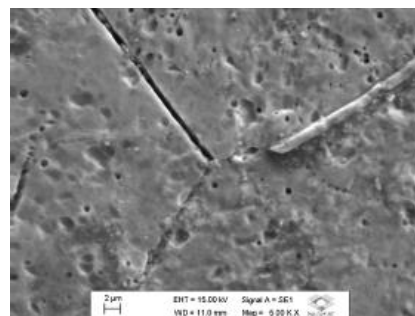
Ti-15Mo-10Nb#5



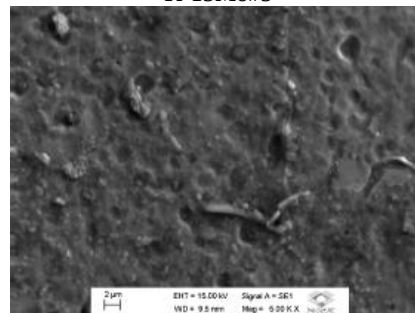
Ti-15Mo-15Nb#5



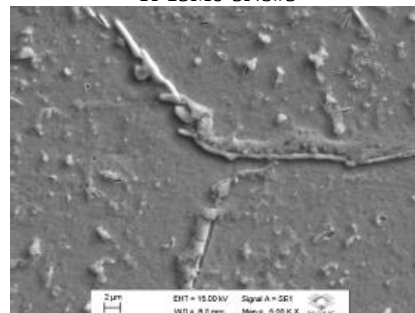
Ti-15Mo-20Nb#5



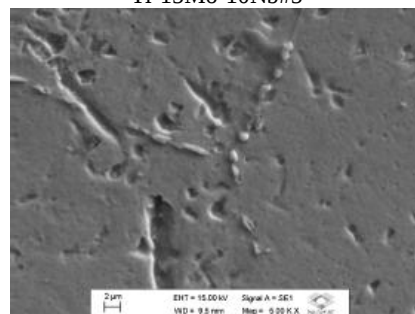
Ti-15Mo#5



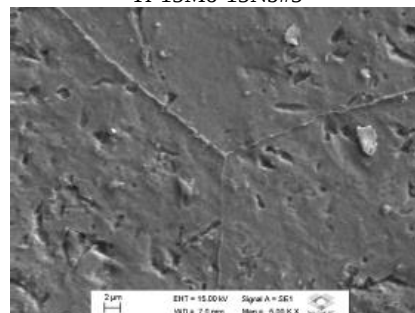
Ti-15Mo-5Nb#5



Ti-15Mo-10Nb#5

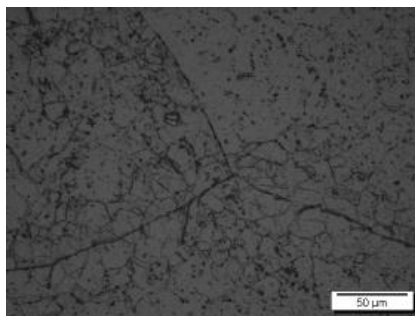


Ti-15Mo-15Nb#5

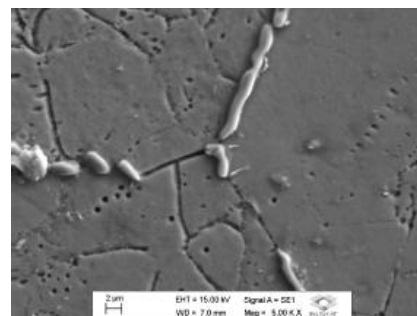


Ti-15Mo-20Nb#5

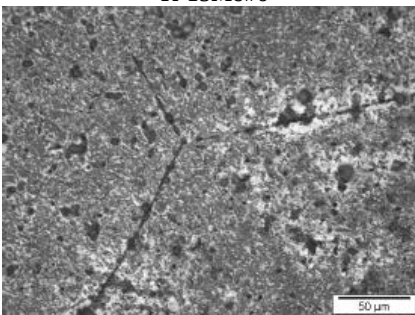
Figura 55 – Micrografias das amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, condição #5.



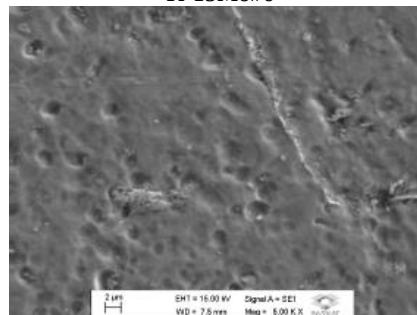
Ti-15Mo#6



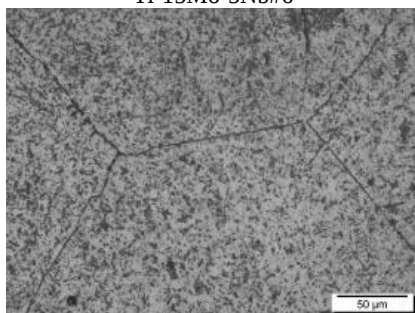
Ti-15Mo#6



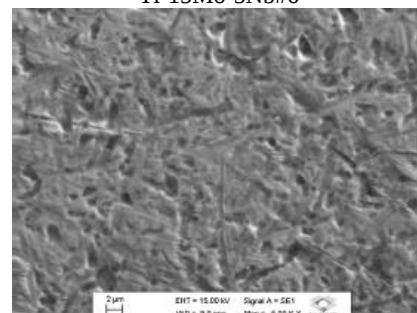
Ti-15Mo-5Nb#6



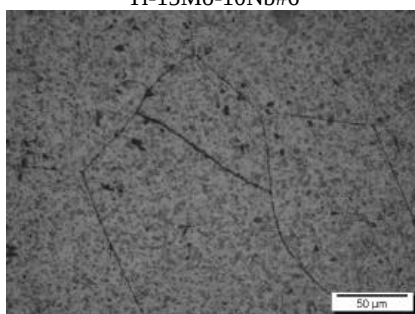
Ti-15Mo-5Nb#6



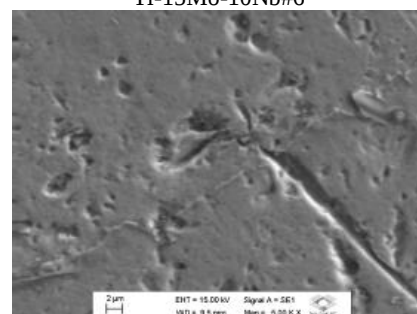
Ti-15Mo-10Nb#6



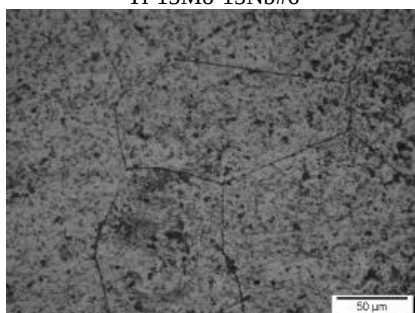
Ti-15Mo-10Nb#6



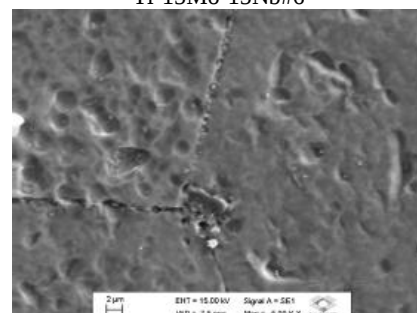
Ti-15Mo-15Nb#6



Ti-15Mo-15Nb#6



Ti-15Mo-20Nb#6



Ti-15Mo-20Nb#6

Figura 56 – Micrografias das amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, condição #6.

6.4 Caracterização Mecânica

Para a caracterização mecânica e com o objetivo de analisar o efeito do elemento substitucional (no caso nióbio) escolheu-se a condição #2, pois esta condição possui uma microestrutura estável, após o tratamento térmico e com alívio de tensões internas devido ao processo de laminação. Serão analisadas duas propriedades mecânicas, microdureza e módulo de elasticidade.

6.4.1 Microdureza

Na Figura 57 é mostrado um gráfico da microdureza em função da concentração de nióbio, após o segundo tratamento térmico (condição #2), comparando também dados na literatura. Pode ser observada uma redução na microdureza do material com o aumento da concentração de nióbio, que pode ser explicada com base na teoria do orbital molecular aplicado ao desenvolvimento de ligas de titânio do tipo β , apresentada por Morinaga e colaboradores (1992) e Abdel-Hady e colaboradores (2006). Da mesma forma que esta teoria aplica-se bem para o estudo do módulo de elasticidade ela pode ser útil para a compreensão da microdureza material.

Na Tabela 6, os parâmetros $\overline{B}_o$ e $\overline{M}_d$ das ligas do sistema Ti-15Mo-XNb foram calculados. Por intermédio da Figura 2 pode ser constatado que as ligas estudadas estão no campo β . Na Figura 10 estão inseridos os valores do módulo de elasticidade das principais ligas de titânio no diagrama dos parâmetros $\overline{B}_o$ e $\overline{M}_d$. Com os parâmetros calculados das ligas do sistema Ti-15Mo-xNb inseridos na Figura 10 irá se constatar que existe uma tendência da diminuição do módulo de elasticidade, o que pode ser estendido para a microdureza.

Comparando os dados com a literatura, pode-se constatar que as ligas do sistema Ti-15Mo-XNb obtidas por Xu e colaboradores (2013), possuem valores diferentes, o que pode ser explicado pelo fato de que eles utilizaram parâmetros como carga e tempo de aplicação de carga diferentes deste trabalho. Xu e colaboradores (2013) utilizaram uma carga de 49 N e um tempo de 30 segundos, enquanto que neste estudo a carga utilizada foi de 1,96 N e tempo de aplicação de carga de 60 segundos.

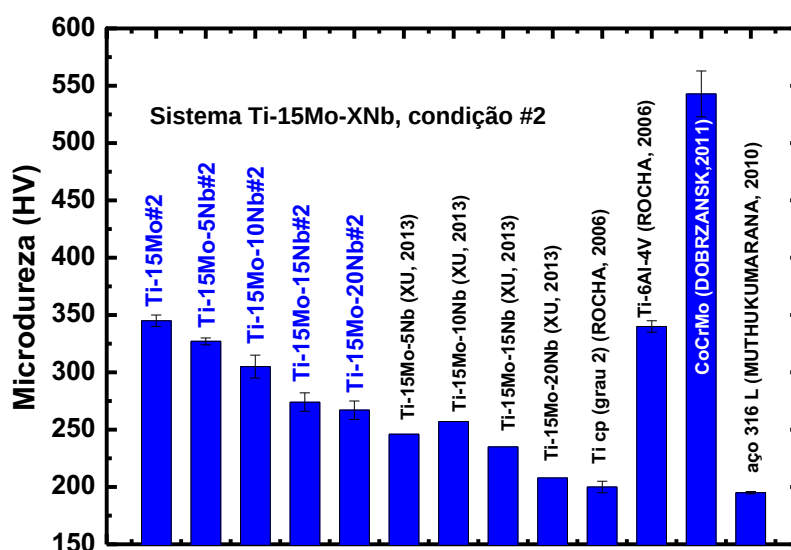


Figura 57 – Valores de microdureza em função da concentração de nióbio, para as ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, após laminação e tratamento térmico.

Para a liga Ti-15Mo-10Nb estudada por Xu e colaboradores (2013), foi observado um aumento na dureza nesta liga, o que pode ser devido à uma possível formação de fase ω , que torna o material mais duro e frágil. Neste trabalho não foi observada esta situação devido ao resfriamento da liga ser lento o que provavelmente inibiu a formação desta fase.

As ligas deste sistema possuem dureza maior que o titânio cp e o aço 316L, ambos materiais que já possuem aplicações biomédicas. Por outro lado, a medida que adicionamos nióbio, os valores ficam mais próximos destes materiais. No caso das ligas Ti-6Al-4V e CoCrMo, as mesmas possuem valores de microdureza muito mais altos que as ligas estudadas, mostrando que os materiais desenvolvidos neste trabalho são materiais promissores na área biomédica.

Esta diminuição da microdureza em função da concentração de nióbio é muito interessante, pois facilita a conformação mecânica destas ligas.

6.4.2 Módulo de Elasticidade

Na Figura 58 estão apresentados os valores do módulo de elasticidade em função do teor de nióbio, para as amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, após laminação e tratamento térmico (condição #2), obtidos à temperatura ambiente (300 K) e comparando com ligas já utilizadas como biomateriais. É possível observar que os valores obtidos dependem significativamente do teor de nióbio.

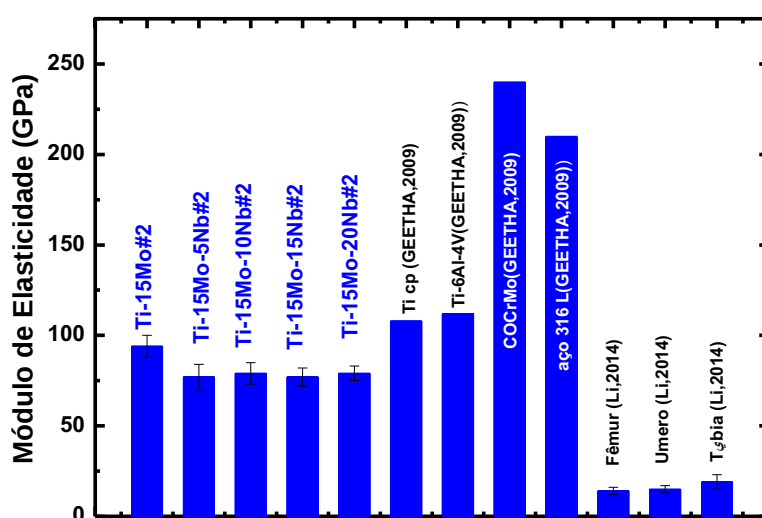


Figura 58 – Módulo de elasticidade dinâmico em função do teor de Nb, para as amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, na condição após laminação e tratamento térmico, medido à temperatura ambiente (300 K).

Conforme já foi mostrado anteriormente, calculando-se os parâmetros $\overline{B}_o$ e $\overline{M}_d$ para as ligas do sistema Ti-15Mo-XNb usando a Teoria do Orbital Molecular, observa-se que as ligas utilizadas estão no campo β . Além disso, se tais parâmetros forem inseridos na Figura 10 pode ser observado que existe uma tendência de diminuição no módulo de elasticidade, conforme demonstrado por Morinaga e colaboradores (1992) e Abdel-Hady e colaboradores (2006), que utilizaram a teoria do orbital molecular para o desenvolvimento de ligas de titânio do tipo β . Os valores encontrados mostram que

estas ligas são materiais promissores para aplicações biomédicas, uma vez que possuem baixo valor de módulo de elasticidade, quando comparados com a liga Ti-6Al-4V, e titânio cp. Além disso os valores são cerca 60% menores que o aço inoxidável e 70% menores que as ligas CoCrMo (GEETHA, 2009).

Desta forma, pode-se observar que os módulos de elasticidade das ligas estudadas neste trabalho são mais próximos do osso humano que as ligas tradicionais utilizadas. Isto é importante, pois devido a diferença de módulo de elasticidade entre osso e o implante, pode ocorrer que a absorção de carga imposta ao osso diminua muito, pois um implante com módulo muito maior pode ter maior absorção de carga que osso. Desta forma, não estimula a regeneração óssea no local próximo ao implante, o que favorece a redução óssea na região (osteopenia), fenômeno denominado *stress-shielding*, podendo ocorrer falha na prótese devido a este fenômeno, pois o osso humano se regenera com base nos esforços mecânicos que sofre e ocorrendo uma redução destas cargas, pode ocasionar perda de massa óssea na região do implante, este podendo perder sua ancoragem (NAGELS, 2003).

6.5 Caracterização Eletroquímica

Os metais e ligas são sujeitas à corrosão, quando em contato com fluidos do corpo, pois o ambiente do corpo é muito agressivo devido à presença de íons cloreto e de proteínas (JONES, 1996). A preocupação quanto a corrosão, é devido as potenciais toxidades que os produtos da corrosão podem oferecer, tanto quanto aos efeitos locais e sistêmicos, quanto a patologias, como inflamação e alergias associadas com a degradação do implante metálico.

Como no caso da Caracterização Mecânica, escolheu-se a condição #2, pois esta condição possui uma microestrutura estável, após o tratamento térmico e com alívio de tensões internas devido ao processo de laminação. Para verificar a resistência à corrosão das amostras preparadas, foi analisada primeiramente a variação do potencial do eletrodo em função do tempo até a estabilização deste potencial, para se determinar o potencial de equilíbrio, que é fundamental para o estudo de corrosão. A Figura 64 mostra o gráfico comparativo do potencial de circuito aberto em função do tempo, para

todas as amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, na condição após laminação e tratamento térmico (condição #2). Pode-se observar o fenômeno de auto passivação, ou seja, a formação de um filme passivo que protege a liga da oxidação, onde é possível verificar um aumento exponencial do potencial com o tempo, até atingir o equilíbrio. Neste equilíbrio, as reações de oxidação e redução ocorrem aproximadamente com a mesma taxa (GENTIL,1994; OLIVEIRA, 2008).

Depois da estabilização do potencial, uma voltametria de varredura linear com velocidade de 1 mV/s foi realizada, na faixa de potencial de 900 mV mais negativos a 2400 mV mais positivos, que o potencial de equilíbrio, Figura 59.

A Figura 60 apresenta as curvas de polarização potenciodinâmica para as ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, após laminação e tratamento térmico (condição #2).

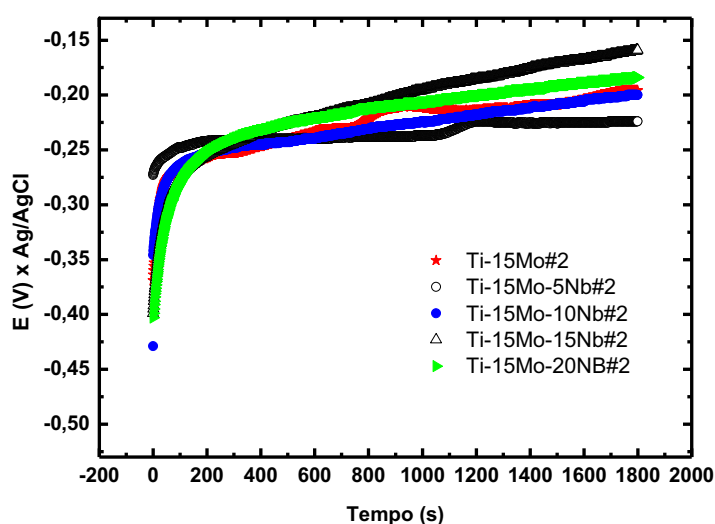


Figura 59 – Potencial de circuito aberto em função do tempo, para as amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, na condição após laminação e tratamento térmico.

Na Tabela 36 são mostrados os valores do potencial de corrosão, densidade de corrente e da corrente de passivação para as amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, após a laminação e tratamento térmico. Estes valores foram obtidos por meio da extrapolação das curvas de Tafel (GENTIL, 1994). Pode ser observado, que os valores do potencial de corrosão obtido foram muitos próximos da liga Ti-15Mo#2, o que é muito importante, pois a adição de nióbio não alterou para pior este parâmetro nas ligas

estudadas, pois uma das principais características da liga Ti-15Mo é a excelente resistência a corrosão.

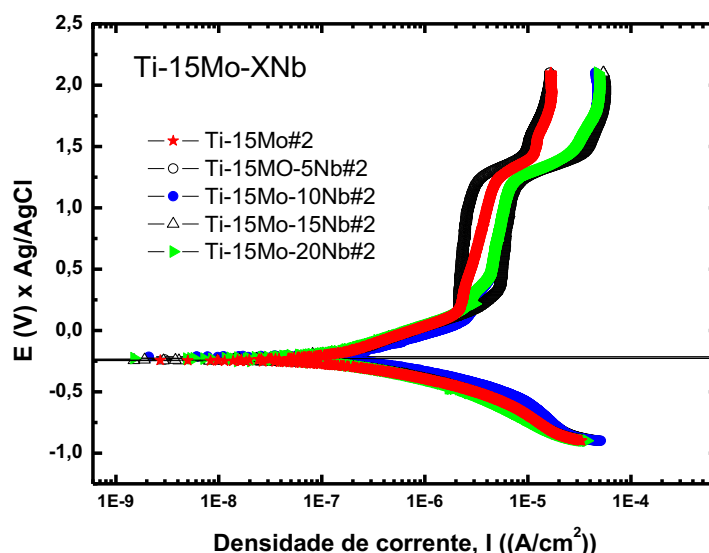


Figura 60 - Curva de polarização potenciodinâmica para as amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, após laminação e tratamento térmico.

Também na Figura 60 podem ser observadas duas regiões de passivação, uma na faixa de 0,3V - 1,5V cuja corrente de passivação está mostrada na Tabela 36 e outra região de passivação com potenciais maiores que 1,5V até o potencial de estudo que foi de 2,4 V. Isto ocorre devido à formação de um filme passivo espesso, que dificulta a condução eletrônica, pois mesmo aumentando o potencial, a corrente não se altera. As propriedades deste filme passivo dependem de vários fatores como estrutura cristalina e composição dos óxidos. Por exemplo, em ligas que contêm molibdênio existe a formação de cloreto de molibdênio, que é insolúvel em muitas soluções, o que aumenta consideravelmente a faixa de passividade das ligas, conforme observado por Gonzáles e colaboradores (1999). Além disso, Kahn e colaboradores (1996) mostraram que com a adição de nióbio melhora a resistência à corrosão, em comparação com molibdênio. Nas ligas estudadas neste trabalho, que contêm molibdênio e nióbio, pode-se dizer que todas possuem excelente resistência a corrosão. Além disso, na Tabela 36, são mostrados os valores de potencial de corrosão dos principais materiais metálicos utilizados na área médica e odontológica, e os valores encontrados para as ligas deste sistema são iguais

ou melhores que os daqueles materiais. Também pode ocorrer a corrosão por pite (GENTIL, 1994), devido a íons cloreto da solução, sendo este um grande problema para o aço 316L, o que não foi observado nas amostras do sistema Ti-15Mo-XNb.

Tabela 36 – Potenciais de corrosão e densidade de corrente para as amostras das ligas Ti-15Mo-XNb após laminação e tratamento térmico.

Amostra	E_{corr} (V)	I_{corr} (A/cm²)	I_{passivação} (A/cm²)
Ti cp (KUMAR,2009)	-0,250		
Ti-15Mo (MARTINS JR, 2010)	-0,240		
Ti-6Al-4V (KUMAR,2009)	-0,479		
CoCrMo (DOBRZANSKI,2011)	-0,250		
Aço 316 L (MUTHUKUMARANA, 2010)	-0,385		
Ti-15Mo#2	-0,24(2)	1,46(1) x 10 ⁻⁹	3,80(1) x 10 ⁻⁶
Ti-15Mo-5Nb#2	-0,26(3)	2,57(5) x10 ⁻⁹	3,20(1) x10 ⁻⁶
Ti-15Mo-10Nb#2	-0,26(5)	4,06(2) x 10 ⁻⁹	6,10(2) x 10 ⁻⁶
Ti-15Mo-15Nb#2	-0,26(2)	1,08(4) x 10 ⁻⁹	5,99(5) x 10 ⁻⁶
Ti-15Mo-20Nb#2	-0,23(2)	6,6(1) x 10 ⁻⁹	4,94(2) x 10 ⁻⁶

Com os altos valores de potencial de corrosão, existe a necessidade de maior fornecimento de energia para que o processo corrosivo se inicie, e assim, quanto maior este valor mais difícil de ocorrer a corrosão e mais nobre é o comportamento do material.

A densidade de corrente de corrosão está relacionada com a cinética do processo, ou seja, uma densidade de corrente alta significa uma taxa de corrosão maior. O valor da densidade de corrente não variou significativamente em relação à adição de nióbio. Porém, o parâmetro principal é o potencial de corrosão, pois ele é que vai determinar se ocorrerá ou não a corrosão e a densidade de corrente será significativa apenas quando começar a ocorrer o processo corrosivo. Observa-se que as ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, possuem densidade de corrente próxima à da liga Ti-15Mo, o que é desejável, pois significa uma menor taxa de corrosão ao se iniciar o processo corrosivo.

Na Figura 61 é apresentado um gráfico do potencial de corrosão em função da concentração de nióbio, onde é possível observar que à medida que se aumenta a concentração deste elemento, existe uma tendência de aumento do potencial de corrosão

até a concentração de 10% em peso. A partir deste valor, o potencial de corrosão começa a diminuir, mas de qualquer forma, é ainda maior que o da liga Ti-15Mo, que já é conhecida da literatura por possuir excelente resistência à corrosão (MARTINS JR, 2010).

A resistência a corrosão de uma liga é fortemente influenciada pelo filme passivo formado na superfície da liga e a presença de elementos de liga. As alterações estruturais do filme ou a variação da condutividade iônica ou elétrica do filme modifica a resistência do filme passivo contra a corrosão. A adição de nióbio como elemento de liga tem um efeito estabilizador sobre o filme passivo na superfície de ligas de titânio, conforme estudaram Kobayashi e colaboradores (1998).

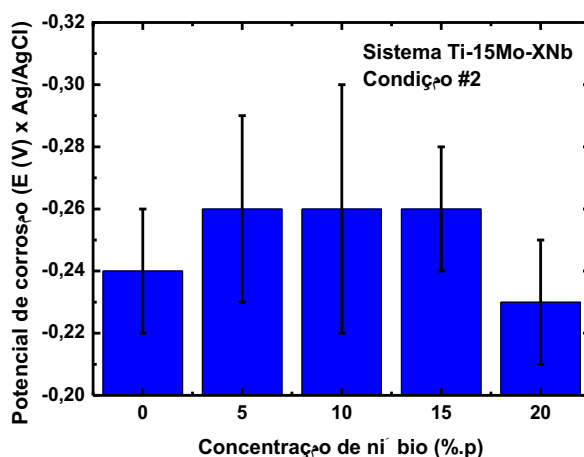


Figura 61– Análise do potencial de corrosão para as amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, após a laminação e tratamento térmico, em função da concentração de nióbio.

A maior resistência à corrosão é devido à formação de um óxido rico em nióbio, que é altamente estável no ambiente do corpo humano, o que também explica a ausência de picos de corrosão por pite. Estes geralmente são formados em regiões com falhas no filme passivo, porém os filmes das ligas estudadas provavelmente deve ter nióbio, dificultando, assim, a formação destas falhas.

6.6 Caracterização Biológica

Nesta seção, serão apresentados os resultados da caracterização biológica (citototoxicidade) das ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, que como no caso da Caracterização Mecânica e Eletroquímica, escolheu-se a condição #2, pois esta condição possui uma microestrutura estável, após o tratamento térmico e com alívio de tensões internas devido ao processo de laminação. Para esta caracterização, serão realizados ensaios de viabilidade celular de redução do MTT e de cristal de violeta.

6.6.1 Redução do MTT

As amostras foram analisadas pelo período de 24, 48 e 72 horas. Com base na norma ISO 10993 (ISO 10993-5, 2009), um material é considerado citotóxico quando a diferença é superior a 30% em relação ao controle negativo (não citotóxico). No período de 24 horas observou-se que a viabilidade celular dos grupos tratados com o meio condicionado com as ligas se manteve próxima do controle negativo, com pequenas variações. Assim, para o período de 24 horas o ensaio de MTT mostrou viabilidade celular, pois a diferença em relação ao controle foi menor que 30 % (região entre as linhas pode ser visto na Figura 62).

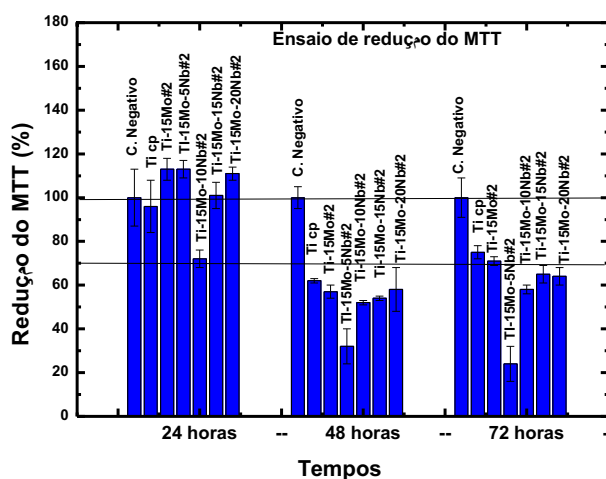


Figura 62 - Análise da redução do MTT de células NIH3T3 tratadas com meio condicionado com ligas Ti cp, Ti-15Mo#2, Ti-15Mo-5Nb#2, Ti-15Mo-10Nb#2, Ti-15Mo-15Nb#2, Ti-15Mo-20Nb#2, além do controle, nos períodos de 24, 48 e 72 horas.

Após 48 horas, todas as ligas do sistema Ti-15Mo-XNb e o Ti cp tratados com o meio condicionado apresentaram menor viabilidade celular em relação ao controle, sendo a diferença superior a 30% em relação ao controle (região entre as linhas pode ser visto na Figura 62). Isto pode ser explicado que no período de 48 horas as células sofreram alguma reação que alterou sua viabilidade celular, sendo que neste período diminuiu consideravelmente. Além disso, no caso da liga Ti-15Mo-5Nb#2 a viabilidade celular foi menor quando comparada às outras ligas (Figura 62). Para melhor compreender o que está acontecendo foi realizado o ensaio para o período de 72 horas. Já com 72 horas o perfil da viabilidade foi semelhante ao período de 48 horas, no qual os valores de viabilidade celular para todas as ligas foram menores do que o controle e a liga Ti-15Mo-5Nb#2, porém com diferença de até de 30% para o controle negativo, o que pela norma ISO 10993 (ISO 10993-5, 2009), é considerado que possui viabilidade celular. A única exceção foi para liga Ti-15Mo-5Nb#2, que apresentou uma expressiva diminuição da viabilidade celular (Figura 62), sendo sua diferença superior 30 % em relação ao controle negativo, sendo considerada então citotóxica. Assim, no experimento de 72 horas as células tem uma recuperação em seu metabolismo se comparado com o período de 48 horas. Resultados semelhantes para períodos de 24 horas foram obtidos por Donato e colaboradores (2009) e Guo e colaboradores (2012).

6.6.2 Cristal violeta

Com o objetivo de complementar o entendimento dos ensaios de viabilidade celular, foi realizado o ensaio de cristal de violeta, o qual é utilizado para determinar a viabilidade celular devido a sua habilidade de ligação ao DNA. Após sua incorporação junto ao material genético (KUENG, 1989), este também pode ser mensurado espectrofotometricamente, da mesma forma que o ensaio de MTT.

No ensaio do cristal violeta verificou-se que no período de 24 horas, todos os materiais não apresentaram diferenças superior a 30% comparados ao controle (região entre as linhas, como pode ser visto na Figura 63), mostrando que existe viabilidade celular, com base na norma ISO 10993 (ISO 10993-5, 2009). Após 48 horas, apenas as ligas Ti-15Mo-5Nb#2, Ti-15Mo-10Nb, Ti-15Mo-15Nb e Ti-15Mo-20Nb#2 não foram

diferentes do controle (região entre as linhas, como pode ser visto na Figura 63). Outro ponto foi que o Ti-cp e a amostra Ti-15Mo#2 foram menores e diferentes das demais ligas. Isto é interessante, pois são materiais que possuem excelente viabilidade celular (GEETHA, 2009; MARTINS JR, 2010 e 2014A), conforme pode ser visto na Figura 63. Já para o período de 72 horas, todas as ligas, com exceção da liga Ti-15Mo-5Nb#2, apresentaram viabilidade celular, pois possuem uma diferença menor de 30% em relação ao controle (região entre as linhas, como pode ser visto na Figura 63).

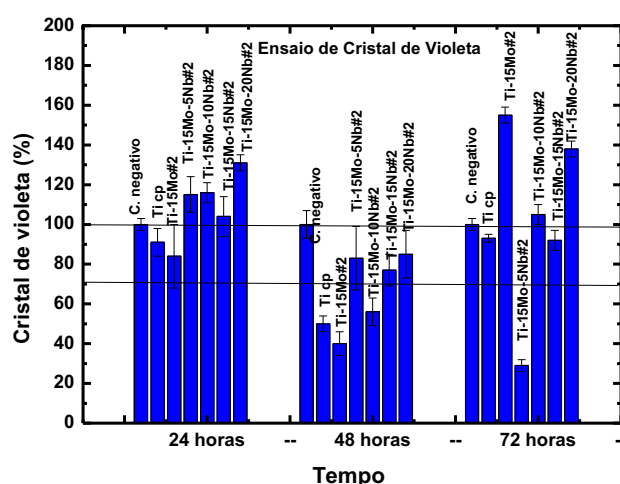


Figura 63 - Análise do cristal violeta de células NIH3T3 tratadas com meio condicionado com ligas Ti cp, Ti-15Mo#2; Ti-15Mo-5Nb#2, Ti-15 Mo-10Nb #2, Ti-15Mo-15Nb#2, Ti-15Mo-20Nb#2, além do controle, nos períodos de 24, 48 e 72 horas.

Em ambos os ensaios MTT e cristal de violeta foi observada uma menor viabilidade celular para a liga Ti-15Mo-5Nb#2 para períodos de 72 horas em relação a outras ligas do sistema. Isto pode ter relação com a liberação de íons metálicos que podem ser citotóxicos para as células conforme observou Okazaki e colaboradores (2005). Embora os potenciais de corrosão destas ligas sejam próximos, pode ser que a proporção de íons metálicos liberados seja diferente entre as ligas, neste caso podendo a liga Ti-15Mo-5Nb#2 liberar maior quantidade íons que podem causar danos à célula.

6.7 Influência do processamento em algumas propriedades mecânicas selecionadas para as ligas do sistema Ti-15Mo-XNb

Nesta seção, serão analisadas duas propriedades mecânicas, microdureza e módulo de elasticidade, com o objetivo de analisar o efeito do processamento sobre tais propriedades.

6.7.1 Microdureza

Na Figura 64, é apresentado um gráfico que compara a microdureza das ligas do sistema Ti-15Mo-XNb em função da quantidade de nióbio, para as amostras após o segundo tratamento térmico (condição #2), após as duas temperas (condição #3 e condição #4) e após as dopagens com oxigênio (condição #5 e condição #6). É possível observar que os valores de microdureza dependem do teor de nióbio e do processamento.

Após o tratamento térmico (condição #2), observa-se uma tendência de diminuir o valor da microdureza das ligas com o aumento de nióbio, o que está em concordância com resultados anteriores apresentados por Gabriel e colaboradores (2008) para ligas do sistema Ti-10Mo-XNb. No caso da amostra na condição fundida, o comportamento é semelhante às demais condições, mostrando uma diminuição da dureza quando se aumenta o teor de nióbio. As amostras da liga Ti-15Mo-10Nb após a condição #2 foi uma exceção, mostrando uma anomalia no valor da microdureza, seguindo o mesmo comportamento observado por Xu e colaboradores (2013). Esta diferença pode ser explicada pela formação de fase ω . A formação da fase ω é observada em ligas de titânio que exibem a fase β estabilizada. Essa fase pode ser formada durante o resfriamento rápido a partir de altas temperaturas no campo β ou por tratamentos térmicos de envelhecimento. No caso desta fase ser o resultado de resfriamento brusco, por exemplo, têmpera, ela é definida como fase ω atômica (LÜTJERING, 2003). Também foi relatado na literatura que esta fase aumenta a dureza e fragiliza o material (WILLIAMS, 1971). Por isto, na Figura 64, não foi observada um aumento na

microdureza na liga Ti-15Mo-10Nb na condição #2, por se tratar de um resfriamento lento.

A Figura 65, mostra gráficos da microdureza das amostras em função dos processamentos das ligas do sistema Ti-15Mo-XNb.

Não foi possível observar uma variação significativa nos valores de dureza para as amostras das ligas Ti-15Mo (parte (a) da Figura 65), em todas as cinco condições de processamento, mesmo após as temperas (condições #3 e #4) e dopagens com oxigênio (condições #5 e #6). Isto ocorre pelo fato de não haver variação significativa da fração volumétrica de fase α' (as frações volumétricas desta fase sempre ficaram abaixo 3%), fato corroborado pelas análises de Rietveld e microscopias.

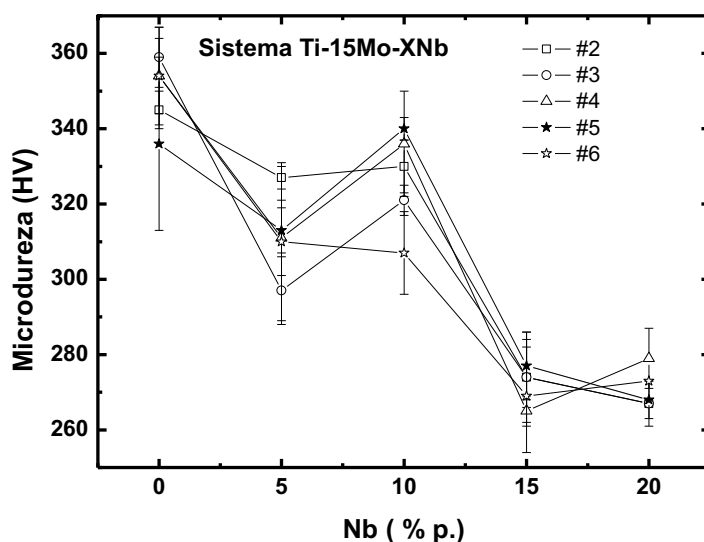


Figura 64— Microdureza do sistema Ti-15Mo-XNb, para todas as condições de processamento.

Nas demais ligas (partes (b) a (e) da Figura 65), da mesma forma que para a liga Ti-15Mo, também não se observa variação significativa dos valores de microdureza, com os processamentos, pois as frações volumétricas das fases não variaram de forma significativa, sendo que para as ligas com quantidade maior ou igual a 10% de nióbio havia somente a fase β , com exceção da condição #4 (segunda tempera) que houve um

pequeno aumento da fase α' , para as amostras Ti-15Mo-10Nb e Ti-15Mo-15Nb, mesmo assim não variando a microdureza.

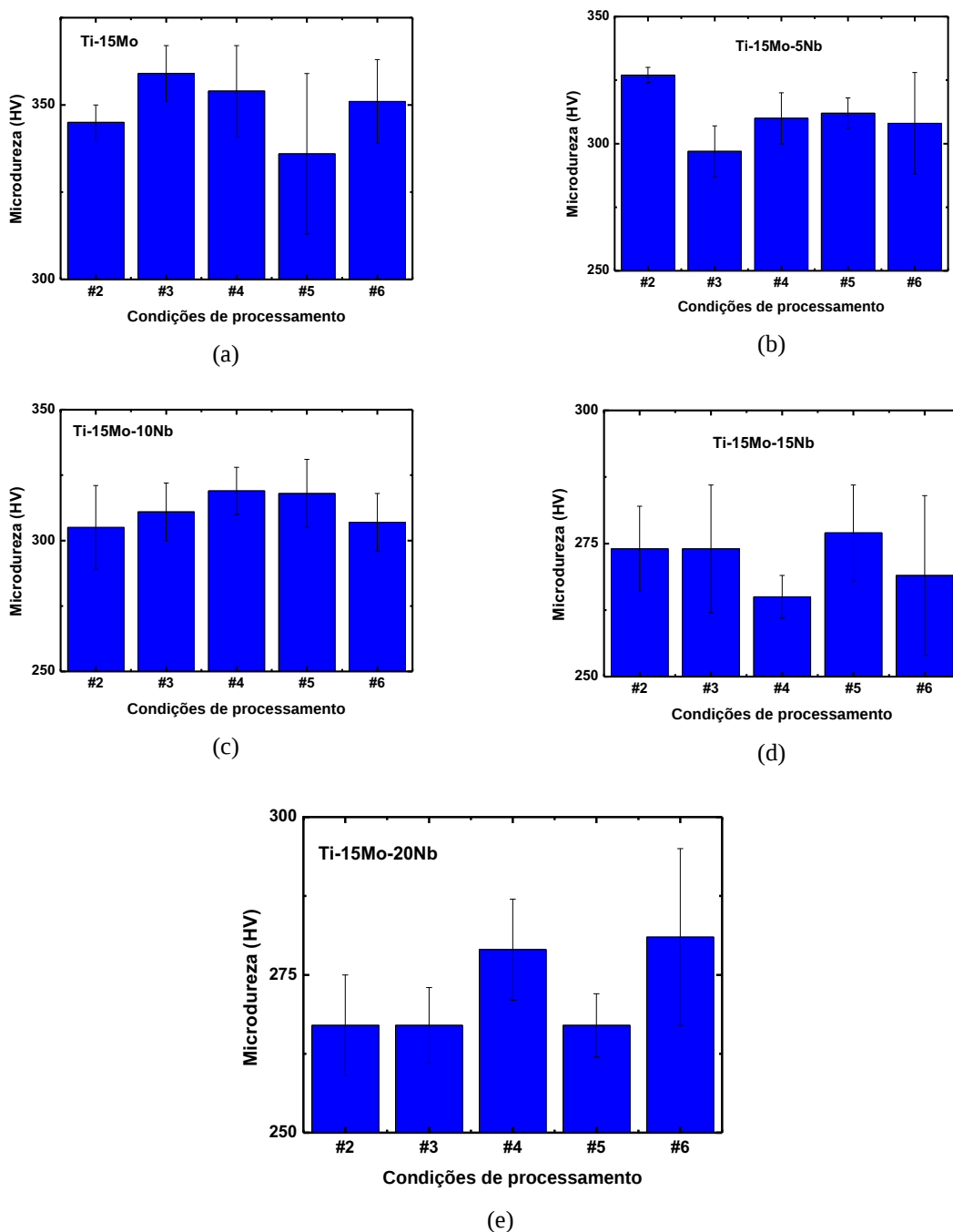


Figura 65 – Valores de microdureza para as amostras das ligas Ti-15Mo (a), Ti-15Mo-5Nb (b), Ti-15Mo-10Nb (c), Ti-15Mo-15Nb (d) e Ti-15Mo-15Nb (e), em todas as condições de processamento estudadas.

Desta forma podemos concluir que a microdureza destas ligas depende principalmente do teor de nióbio, conforme observado por outros autores como GABRIEL e colaboradores (2011) e Xu e colaboradores (2013).

6.7.2 Módulo de Elasticidade

Na Figura 66 é apresentado um gráfico que compara o módulo de elasticidade (obtido a 300 K) das ligas do sistema Ti-15Mo-XNb em função da quantidade de nióbio, para todas as suas condições de processamento a partir da laminação a quente e após novo tratamento térmico (condição #2). As condições anteriores não podem ser medidas em função de limitações experimentais em relação à geometria das amostras. É possível observar que os valores de módulo de elasticidade dependem significativamente do teor de nióbio, diminuindo seu valor em relação a liga Ti-15Mo, com o acréscimo deste elemento.

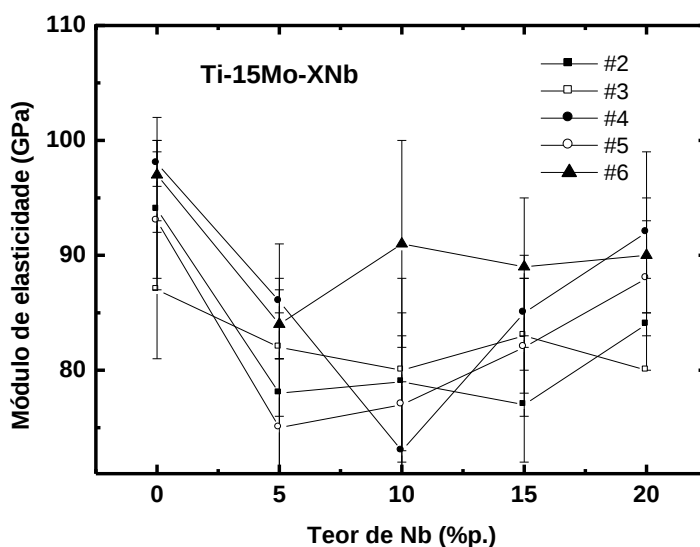


Figura 66 – Módulo de elasticidade dinâmico para as amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-XNb em todas as condições de processamento.

Com o teor de nióbio em cerca de 10 %p, observa-se um aumento do módulo de elasticidade possivelmente devido a formação da fase ω . Porém, para 15% em peso de

nióbio, ocorre novamente diminuição no módulo de elasticidade e para e 20% em peso, há uma tendência de crescimento novamente.

A Figura 67, mostra gráficos do módulo de elasticidade das amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, para todas as suas condições de processamento realizadas, isto é, após laminação a quente e novo tratamento térmico (condição #2), após as temperas (condição #3 e condição #4) e após as dopagens com oxigênio (condição #5 e #6).

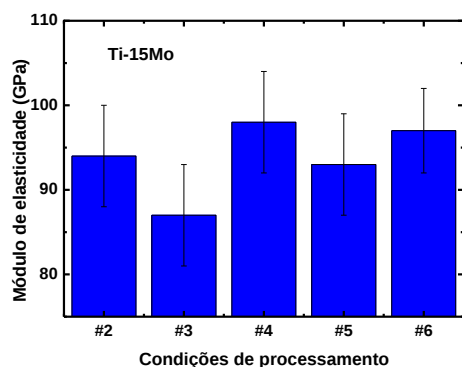
A deformação elástica basicamente é o estiramento das ligações químicas envolvidas no material. A deformação fracionária do material na região elástica inicial é pequena, de modo que, na escala atômica, estamos lidando com apenas parte da curva da força versus separação atômica, na vizinhança de separação, no equilíbrio dos átomos (SHAKELFORD, 2008).

Assim, como na influencia do substitucional no módulo de elasticidade, onde foi discutido com base na Teoria do Orbital Molecular que relacionava a intensidade de ligação química a partir de parâmetros envolvendo os átomos, o módulo de elasticidade depende principalmente das intensidades das ligações químicas envolvidas e desta forma os processamentos tem um papel muito pequeno, responsável no máximo por pequenas variações do módulo.

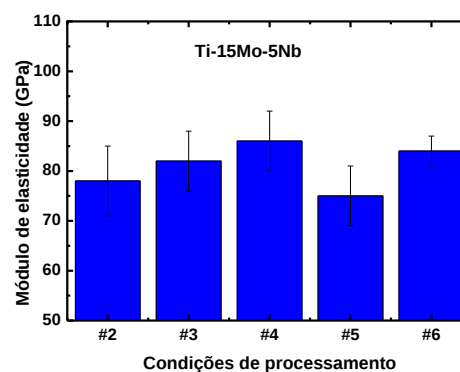
Na próxima sessão, serão analisados com mais detalhas o efeito das têmperas e da dopagem com oxigênio nas propriedades mecânicas selecionadas, dureza e módulo de elasticidade.

6.8 – Influência das têmperas em algumas propriedades mecânicas selecionadas para as ligas do sistema Ti-15Mo-XNb

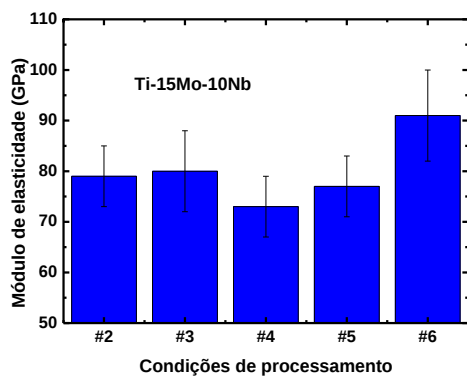
Na Tabela 37 são apresentados as quantidades de fase α' e da quantidade de oxigênio presente nas amostras das ligas do sistema Ti15Mo-XNb, após laminação e novo tratamento térmico(condição #2) e após primeira e segunda têmperas (condições #3 e #4, respectivamente). É possível observar claramente que existe uma variação do teor de oxigênio nas condições estudadas e na também na proporção da fase α' .



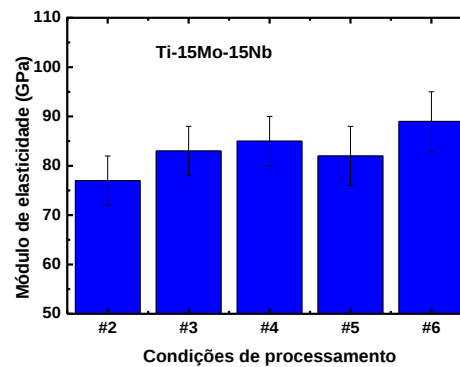
(a)



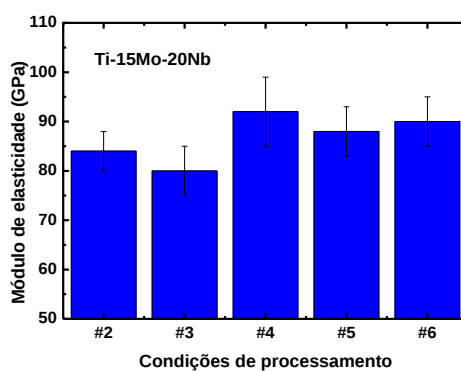
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 67 – Valores de módulo de elasticidade dinâmico, para as amostras da liga Ti-15Mo (a), Ti-15Mo-5Nb (b), Ti-15Mo-10Nb (c), Ti-15Mo-15Nb (d) e Ti-15Mo-20Nb (e), em todas as condições de processamento, após laminação e novo tratamento térmico.

Pode ser observado um aumento da quantidade da fase α' , após a realização da segunda têmpera (condição #4), nas ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, exceto para a liga Ti-15Mo-20Nb. Este resultado também foi observado por Martins Jr e Grandini (2012B), que relacionaram a quantidade de fase α' com as têmperas, utilizando técnicas de difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura. Na liga Ti-15Mo-20Nb após as temperas, não foi possível observar a formação de fase α' , que pode ser explicado por se tratar de uma liga β estável, ou seja, onde não existe a precipitação de fase martensítica, mesmo com o resfriamento rápido (LÜTJERING, 2003). Além disso, verifica-se uma das limitações da Teoria do Orbital Molecular, pois ela oferece informações para prever a estrutura cristalina, que neste caso são ligas do tipo β , mas para saber se é metaestável ou estável, é necessário realizar experimentos específicos como a têmpera, que foi utilizada neste estudo.

Com estes resultados, pode-se agora, analisar a influência da têmpera na microdureza e módulo de elasticidade das ligas estudadas.

6.8.1 Microdureza

Conforme estudo conduzido por Rack e colaboradores (RACK, 2006) e por Qazi e colaboradores (QAZI, 2005), sabe-se que o oxigênio restringe o movimento dos defeitos lineares em ligas de titânio β metaestáveis, necessário para a formação da fase ω , dificultando assim sua formação. Sendo um forte α estabilizador, ele promove a formação da fase α , que altera as propriedades mecânicas das ligas, como por exemplo, o aumento da dureza. Pela Tabela 37, pode-se verificar que existe tanto a variação da quantidade de fase α' quanto do oxigênio, e que esta fase tem uma dureza menor em relação à matriz β (MARTINS JR, 2014A). Desta forma, temos duas variáveis que influenciam na dureza, quantidade da fase α' e oxigênio. Na Figura 68, são mostrados gráficos da dureza em função da quantidade da fase α' e do teor de oxigênio, para as amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, após as duas têmperas.

Tabela 37 – Valores da porcentagem de fase α' e quantidade de oxigênio nas amostras das ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, após as têmperas.

Liga	Condição	α' (%)	Oxigênio (%p)
Ti-15Mo	#2	2	0,248 ± 0,008
Ti-15Mo	#3	1	0,216 ± 0,002
Ti-15Mo	#4	3	0,233 ± 0,002
Ti-15Mo-5Nb	#2	2	0,178 ± 0,002
Ti-15Mo-5Nb	#3	1	0,170 ± 0,003
Ti-15Mo-5Nb	#4	2	0,199 ± 0,002
Ti-15Mo-10Nb	#2	0	0,213 ± 0,001
Ti-15Mo-10Nb	#3	0	0,255 ± 0,001
Ti-15Mo-10Nb	#4	1	0,232 ± 0,001
Ti-15Mo-15Nb	#2	0	0,164 ± 0,004
Ti-15Mo-15Nb	#3	0	0,160 ± 0,001
Ti-15Mo-15Nb	#4	3	0,170 ± 0,001
Ti-15Mo-20Nb	#2	0	0,154 ± 0,002
Ti-15Mo-20Nb	#3	0	0,151 ± 0,002
Ti-15Mo-20Nb	#4	0	0,160 ± 0,003

Porém, no caso da liga Ti-15Mo-20Nb, que é uma liga β estável, onde apenas se variou a quantidade de oxigênio, podemos concluir que a adição de oxigênio aumentou a dureza desta liga, pois este elemento restringe o movimento dos defeitos lineares em ligas de titânio do tipo β (QAZI, 2005).

Outro ponto interessante é que o método de cálculo do orbital molecular que foi descrito por Morinaga (1992) e por Abdel-Hady (2006), não oferece informações quanto à influência do oxigênio na estrutura das ligas e nem nas propriedades mecânicas, pois os parâmetros referentes a elementos como oxigênio e outros gases ainda não foram determinados.

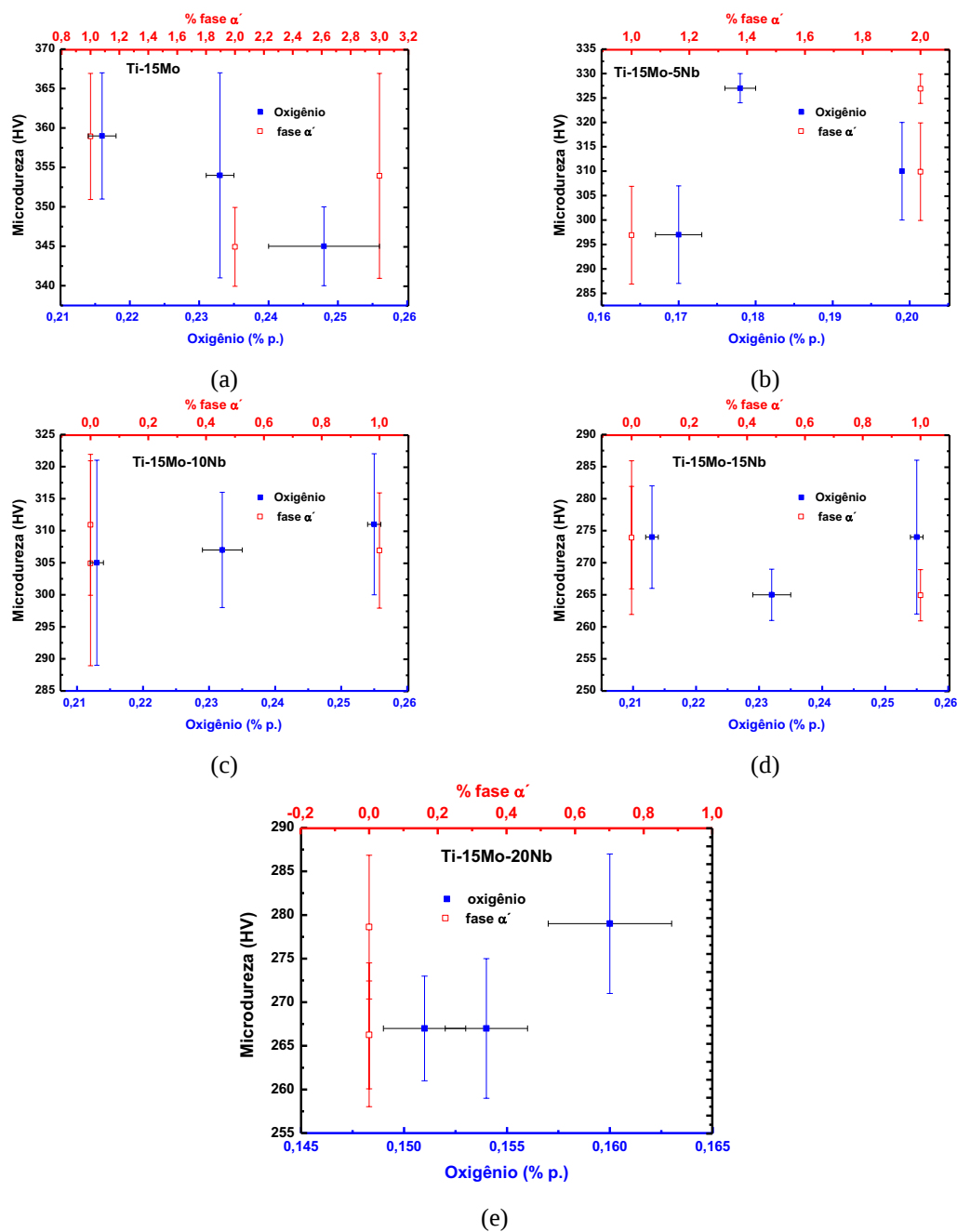


Figura 68– Valores de microdureza para as amostras das ligas Ti-15Mo (a), Ti-15Mo-5Nb (b), Ti-15Mo-10Nb (c), Ti-15Mo-15Nb (d) e Ti-15Mo-20Nb (e), em função do teor de oxigênio

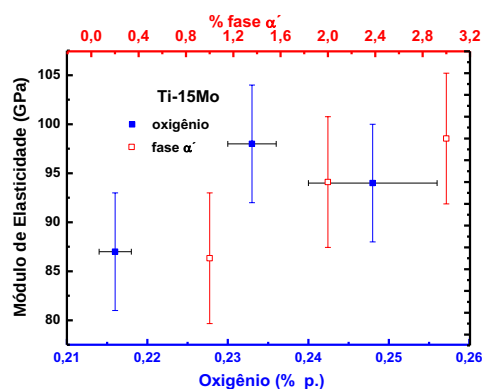
6.8.2 Módulo de Elasticidade

De maneira análoga à microdureza, agora será analisada a influência das temperas no módulo de elasticidade. Da literatura, sabe-se que a fase α' possui módulo de elasticidade maior que a fase β (LÜTJERING, 2003). Quanto à influência do oxigênio, não existem muitos trabalhos que relacionam a quantidade de oxigênio com esta propriedade. Martins Jr e colaboradores (2014A) estudaram a liga Ti-15Mo com cinco concentrações de oxigênio e mostraram um aumento do módulo de elasticidade com o aumento da quantidade de oxigênio.

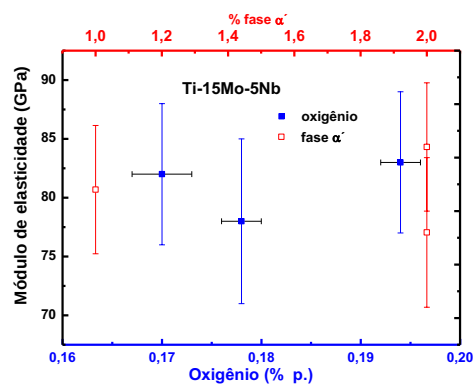
Da mesma forma que ocorreu para microdureza, existe uma variação simultânea de quantidade da fase α' e de oxigênio e, como pode ser visto na Tabela 37. Na Figura 69, são mostrados gráficos do módulo de elasticidade em função da quantidade de fase α' e do teor de oxigênio. Nas ligas β metaestáveis, partes (a) a (d) da Figura 69, não se observa uma entre o módulo de elasticidade e a quantidade da fase α' e o oxigênio, devido a variação simultânea dos mesmos. Porém, na parte (e) da Figura 68, a liga Ti-15Mo-20Nb, não apresenta a fase α' , ocorrendo apenas a variação do oxigênio. Assim, pode-se perceber que existe uma tendência de aumento do módulo de elasticidade com o aumento do oxigênio, conforme observado por Martins Jr e colaboradores (2014A).

O método de cálculo do orbital molecular, descrito por Morinaga (1992) e por Abdel-Hady (2006), apenas faz uma previsão para o módulo com a adição de elementos substitucionais, sugerindo uma tendência de diminuição do mesmo. Porém, para uma mesma liga com teores diferentes de oxigênio, não tem-se este tipo de informação, pois os valores dos parâmetros previstos para o método, em relação ao oxigênio ainda não foram determinador para esta teoria.

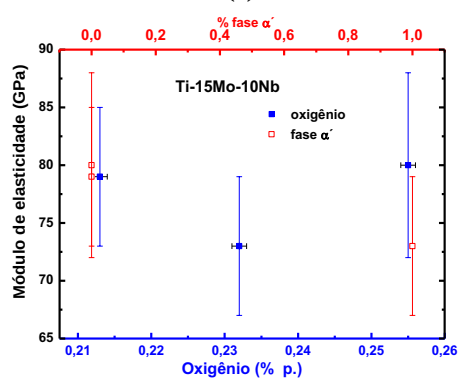
Como o módulo de elasticidade depende das intensidades das ligações químicas e da densidade destas, com a adição do oxigênio, a tendência é que haja um aumento nesta propriedade.



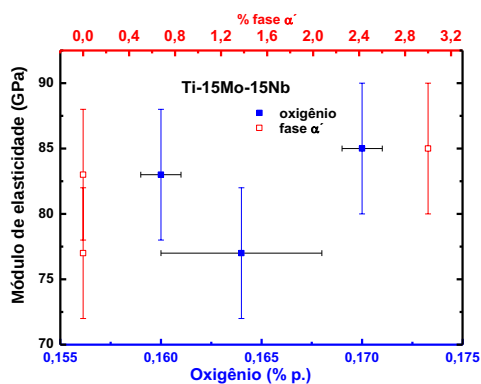
(a)



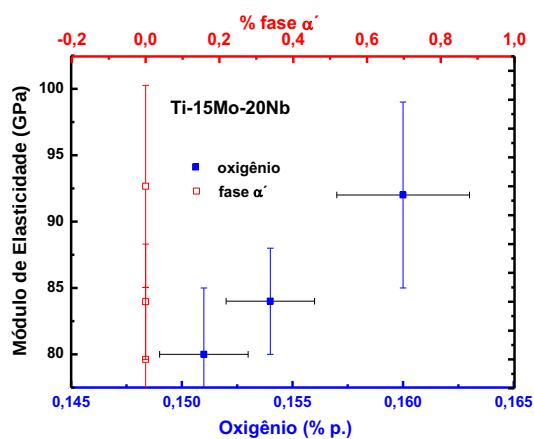
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 69 – Valores de módulo de elasticidade para as amostras da liga Ti-15Mo (a), Ti-15Mo-5Nb (b), Ti-15Mo-10Nb (c), Ti-15Mo-15Nb (d) e Ti-15Mo-20Nb (e), em função do teor de oxigênio.

6.9 Influência do oxigênio em algumas propriedades mecânicas selecionadas para as ligas do sistema Ti-15Mo-XNb

Na Tabela 38 são mostrados os valores da proporção da fase α' e da quantidade de oxigênio presente nas amostras, após laminação e novo tratamento térmico (condição #2) e após primeira e segunda dopagens com oxigênio (condições #5 e #6, respectivamente). É possível observar que existe uma variação do teor de oxigênio, o que era esperado, e na proporção da fase α' .

Tabela 38 – Valores da proporção da fase α' e do teor de oxigênio nas ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, após as dopagens com oxigênio.

Liga	Condição	α' %	Oxigênio (%p)
Ti-15Mo	#2	2	$0,248 \pm 0,008$
Ti-15Mo	#5	3	$0,220 \pm 0,001$
Ti-15Mo	#6	2	$0,225 \pm 0,002$
Ti-15Mo-5Nb	#2	2	$0,178 \pm 0,002$
Ti-15Mo-5Nb	#5	3	$0,172 \pm 0,002$
Ti-15Mo-5Nb	#6	2	$0,177 \pm 0,001$
Ti-15Mo-10Nb	#2	0	$0,213 \pm 0,001$
Ti-15Mo-10Nb	#5	0	$0,243 \pm 0,001$
Ti-15Mo-10Nb	#6	0	$0,215 \pm 0,001$
Ti-15Mo-15Nb	#2	0	$0,164 \pm 0,004$
Ti-15Mo-15Nb	#5	0	$0,157 \pm 0,003$
Ti-15Mo-15Nb	#6	0	$0,155 \pm 0,008$
Ti-15Mo-20Nb	#2	0	$0,154 \pm 0,002$
Ti-15Mo-20Nb	#5	0	$0,150 \pm 0,002$
Ti-15Mo-20Nb	#6	0	$0,146 \pm 0,002$

Pode-se observar que para as amostras com quantidade de nióbio maior igual a 10% não houve precipitação de fase α' , após as dopagens. Este fato é importante, pois pode-se analisar o efeito do oxigênio nestas ligas já que não temos outra variável, como por exemplo, outra fase.

6.9.1 Microdureza

Na Figura 70 são apresentados os gráficos da microdureza em função da concentração de oxigênio e da proporção da fase α' . Na parte (a) e (b) da Figura 70, são apresentados os resultados para as amostras Ti-15Mo e de Ti-15Mo-5Nb, respectivamente. Não se pode concluir nada em relação ao efeito do oxigênio, pois as quantidades de oxigênio e da fase α' variam simultaneamente, o que dificulta saber o efeito de cada um. Isto também ocorreu no caso das têmperas. Porém, para as amostras Ti-15Mo-10Nb, Ti-15Mo-15Nb e Ti-15Mo-20Nb, cujos resultados são mostrados nas partes (c) a (e) da Figura 70 respectivamente. Para estas ligas, não existe a formação da fase α' e existe uma variação no teor de oxigênio em solução sólida. Pode-se verificar em todos os casos, que existe um aumento da microdureza com o aumento do teor de oxigênio, conforme foi observado para a liga Ti-15Mo (MARTINS JR, 2014A). Um resultado semelhante ocorreu para a amostra Ti-15Mo-20Nb, após as duas têmperas.

Este aumento da microdureza com a adição de oxigênio é ocasionada em razão do oxigênio restringir o movimento dos defeitos lineares (discordâncias) em ligas de titânio do tipo β (QAZI, 2005).

6.9.2 Módulo de Elasticidade

Da mesma forma que para a microdureza, agora será analisada a influência do oxigênio no módulo de elasticidade. A existência de textos na literatura que analisem a influência do oxigênio é muito restrita, e são muitos poucos os trabalhos que relacionam a quantidade de oxigênio com esta propriedade. Os resultados de alguns autores mostram que a adição de oxigênio aumenta o módulo de ligas de titânio do tipo β (QAZI, 2005; MARTINS, 2014A).

Da mesma forma que ocorreu para microdureza, existe uma variação simultânea de quantidade de oxigênio e da proporção da fase α' , como pode ser visto na Tabela 37. Na Figura 71 podem ser visto gráficos do módulo de elasticidade em função do teor de oxigênio e da proporção da fase α' . Nas ligas β metaestáveis (partes (a) até (b) da Figura 71, não se observa uma relação direta do módulo de elasticidade com o teor de

oxigênio ou a proporção da fase α' , devido à variação simultânea dos mesmos. Porém, na partes (c), (d) e (e) da Figura 71, não apresentam a fase α' , ocorrendo apenas a variação do teor de oxigênio. A partir dos resultados obtido, pode-se concluir que existe uma tendência no aumento do módulo de elasticidade com o aumento no teor de oxigênio, conforme observado por Martins Jr e colaboradores (2014A). Um resultado semelhante ocorreu para a amostra Ti-15Mo-20Nb, após as têmperas.

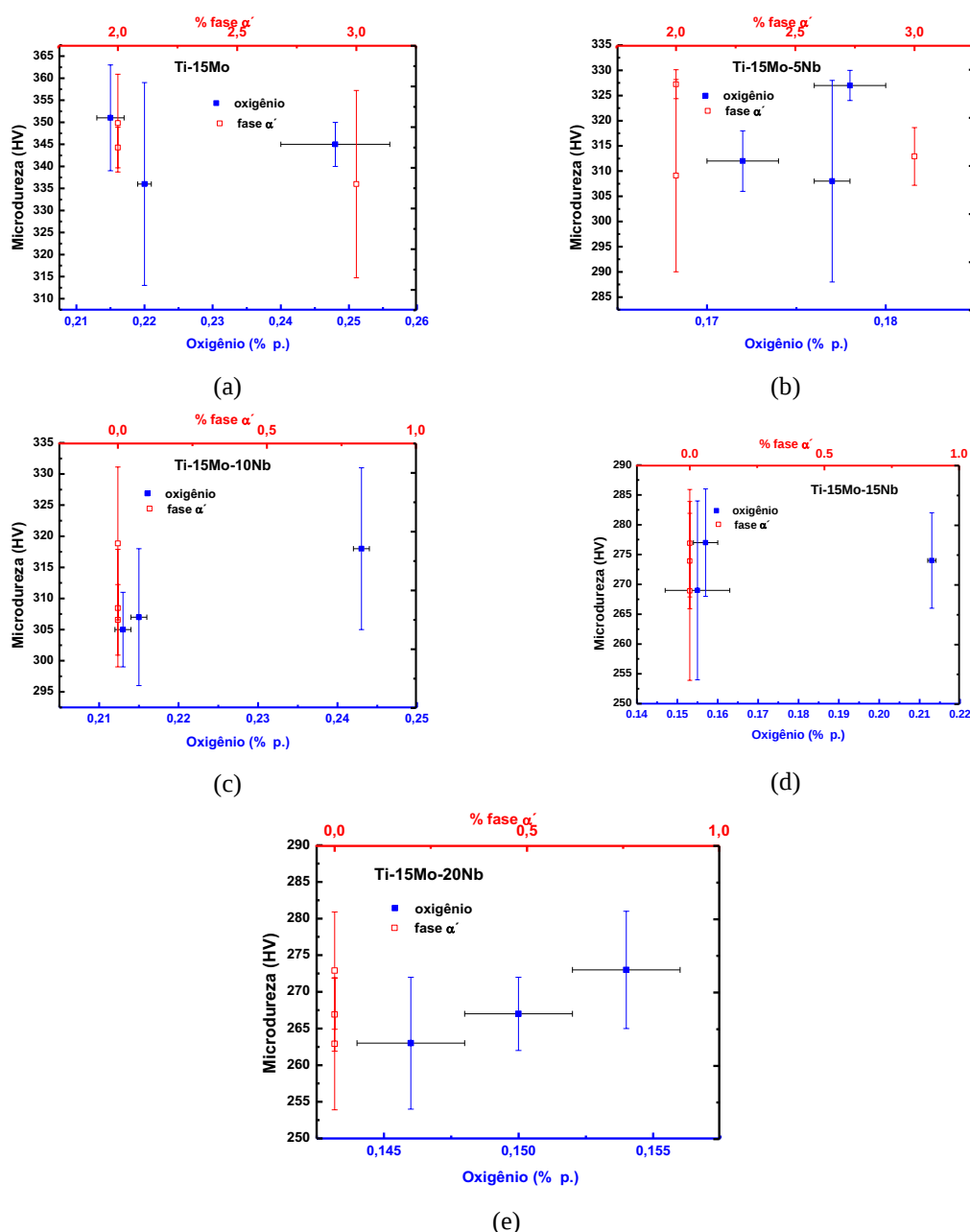


Figura 70 – Valores de microdureza para as amostras da liga Ti-15Mo (a), Ti-15Mo-5Nb (b), Ti-15Mo-10Nb (c), Ti-15Mo-15Nb (d) e Ti-15Mo-20Nb (e), em função do teor de oxigênio.

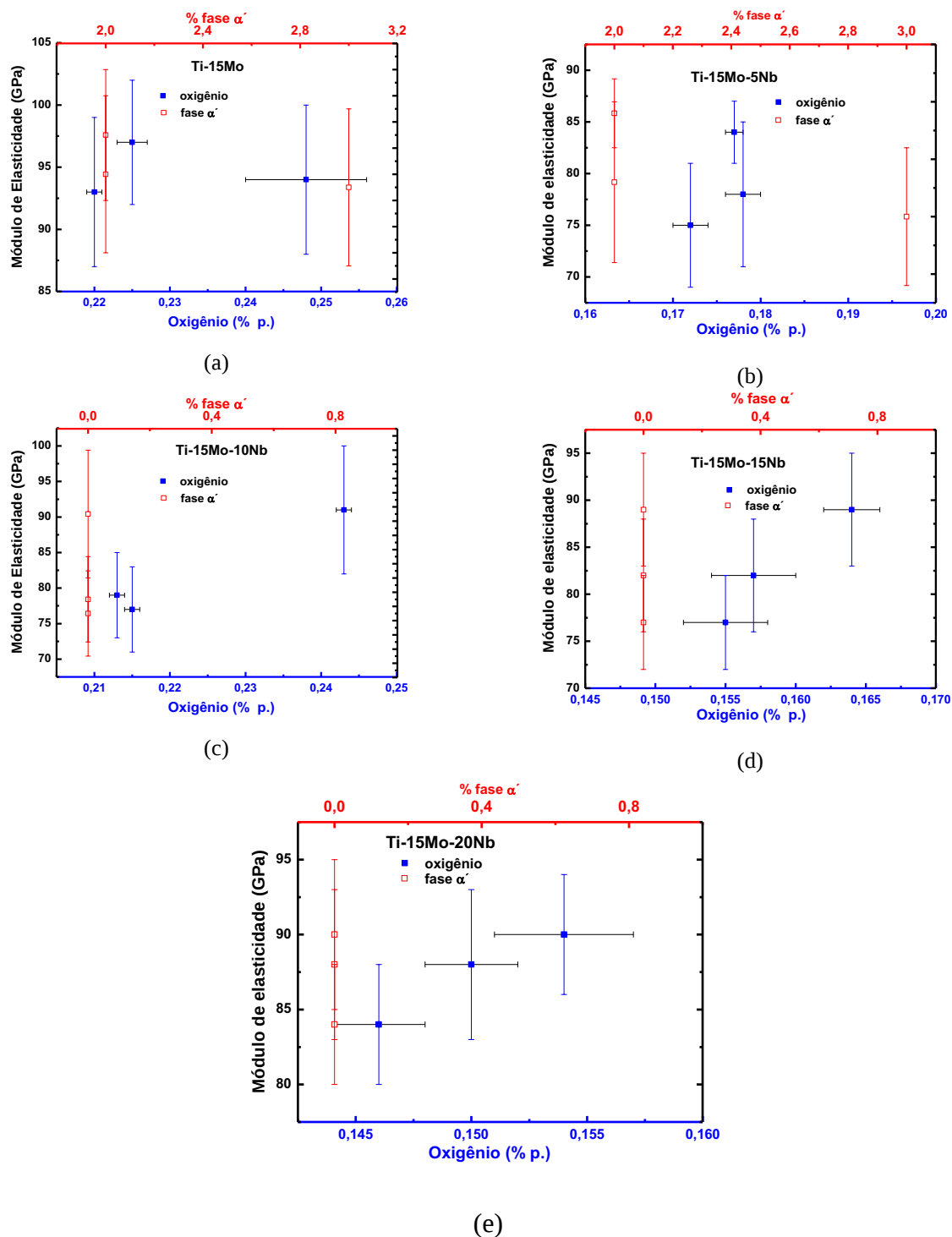


Figura 71– Valores de módulo de elasticidade para as amostras das ligas Ti-15Mo (a), Ti-15Mo-5Nb (b), Ti-15Mo-10Nb (c), Ti-15Mo-15Nb (d) e Ti-15Mo-20Nb (e), em função do teor de oxigênio.

Como já foi mencionado, o método do cálculo do orbital molecular descrito por Morinaga (1992) e por Abdel-Hady (2006), não oferece informações quanto à influência do oxigênio na estrutura das ligas e nem nas propriedades mecânicas como a microdureza e módulo de elasticidade, pois os parâmetros quanto a elementos como oxigênio e outros gases ainda não foram determinados, por isto a importância de experimentos deste tipo, como o deste trabalho.

7 - CONCLUSÕES

A análise de composição química por fluorescência de raios X e o EDS mostraram que a composição de todas as ligas possui uma ótima concordância com os valores nominais, possuindo uma diferença de menos de 1% em peso da diferença da composição nominal desejada. Além disso, foi realizado um mapeamento dos elementos químicos, sendo possível observar excelente homogeneidade em todas as ligas.

As medidas de difração de raios X mostram que a estrutura das ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, mantém a estrutura cúbica de corpo centrado da liga Ti-15Mo, ou seja, com adição de nióbio a estrutura inicial não foi alterada. Na análise dos difratogramas pelo método de Rietveld, foi possível obter a quantidade de fase β (com estrutura cúbica de corpo centrado), mostrando que a mesma é predominante em todas as ligas estudadas deste sistema, sendo que a partir de 20%p de nióbio, a liga tem exclusivamente a fase β .

As micrografias obtidas por microscopia óptica e eletrônica de varredura mostram grãos crescidos com os tratamentos térmicos e após a laminação os grãos estão alongados e irregulares devido a este processamento. Estes resultados corroboram os resultados de difração de raios X e análise pelo método de Rietveld, que mostram a grande predominância da fase β .

Os ensaios de corrosão mostram que as ligas possuem alta resistência à corrosão, com elevado potencial de corrosão além de uma baixa densidade de corrente de corrosão.

Os ensaios de citotoxicidade *in vitro*, mostraram que as ligas estudadas não são citotóxicas, ou seja, a adição de nióbio não alterou a citotoxicidade das ligas. A única exceção foi para a liga Ti-15Mo-5Nb que não mostrou viabilidade celular nos ensaios de MTT e cristal de violeta.

Os valores de microdureza dependem da concentração de nióbio, que tem o papel de diminuir o valor de microdureza. Com adição de oxigênio, nas concentrações estudadas, existe uma tendência de aumento na microdureza.

O módulo de elasticidade também possui uma relação com a concentração de nióbio, verificando-se diminuição do módulo de elasticidade com o incremento no teor

deste elemento. Da mesma forma que ocorreu para a microdureza, existe um aumento do módulo de elasticidade com a adição de oxigênio, nas concentrações estudadas.

Os resultados mostraram que a adição de nióbio diminuiu o módulo de elasticidade, a microdureza e melhorou a resistência a corrosão, não provocando citotoxicidade. Ou seja, todas as propriedades analisadas neste trabalho foram melhoradas, com desempenho superior à liga Ti-15Mo, que é um material já comercial.

Com base nas propriedades mecânicas e de resistência a corrosão estudadas, em ordem de desempenho: Ti-15Mo-20Nb; Ti-15Mo-15Nb; Ti-15Mo-10Nb; Ti-15Mo-5Nb e Ti-15Mo. Assim, os valores encontrados mostram tais ligas como ótimas candidatas a serem utilizadas como biomaterial. Porém, entre as ligas estudadas a que apresentou melhor combinação de propriedades foi a liga Ti-15Mo-20Nb, pois apresentou menor microdureza e módulo e melhor resistência a corrosão, além de ser uma liga exclusivamente β . Esta é a liga mais promissora candidata a biomaterial.

8 - TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão para trabalhos futuros poderiam ser efetuadas outras análises para se compreender melhor a interação do oxigênio com metálicas ligas estudadas, por exemplo, utilizando técnicas de espectroscopia mecânica.

Na liga Ti-15Mo-10Nb existe a possibilidade da presença da fase ω , assim, poderiam realizadas medidas de microscopia eletrônica de transmissão, com o objetivo de verificar a presença desta fase.

Também poderiam ser realizados ensaios de corrosão e de biocompatibilidade com as ligas do sistema Ti-15Mo-XNb, com diferentes teores de oxigênio.

Para finalizar, poderiam ser realizados ensaios de cultura celular sobre as ligas, objetivando analisar a morfologia das células, para uma melhor compreensão quanto à biocompatibilidade das ligas do sistema Ti-15Mo-XNb. Isto poderia inclusive ajudar a entender melhor os resultados da liga Ti-15Mo-5Nb que não apresentou viabilidade celular nos ensaios de MTT e cristal de violeta.

9 - REFERÊNCIAS

- ABDEL-HADY, M., HINOSHITA, K., MORINAGA, M. General approach to phase stability and elastic properties of b-type Ti-alloys. **Scripta Materialia**, v.55, p.477-480, 2006.
- AL-ZAIN, Y., KIM, H.Y, HOSODA, H., NAM, T.H., MIYAZAKI, S. Shape memory properties of Ti-Nb-Mo biomedical alloys, **Acta Materialia**, v. 58, p. 4212-4223, 2010.
- AL-ZAIN, Y., KIM, H.Y, HOSODA, H., NAM, T. H., MIYAZAKI, S., KIM, H. Y. Room temperature aging behavior of Ti-Nb-Mo-based superelastic alloys, **Acta Materialia**, v. 60, p. 2437-2447, 2012.
- ANVISA port. 2043/94, 686/98.
- ASTM designation E3-01. **Standard Practice for Preparation of Metallographic Specimens**. ASTM-E3-01. West Conshohocken, PA, ASTM, p. 1–12, 2001.
- ASTM designation: E 1876 – 01. **Standard Test Method for Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio by Impulse Excitation of Vibration**, Philadelphia (USA): ASTM, p. 1–16, 2002.
- ASTM designation E539-11, **Standard Test Method for Analysis of Titanium Alloys by X-Ray Fluorescence Spectrometry**, Philadelphia (USA): ASTM, p. 1–10 , 2005.
- ASTM designation F2066-08. **Standard specification for wrought titanium-15 molybdenum alloy for surgical implant applications**. Philadelphia (USA): ASTM, p. 1–5, 2008.
- ASTM designation C20-00. **Standard Test Methods for Apparent Porosity, Water Absorption, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density of Burned Refractory Brick and Shapes by Boiling Water**, Philadelphia (USA): ASTM, p. 1–3, 2010.
- ASTM designation E384-11. **Standard Test Method for Knoop and Vickers Hardness of Materials**, Philadelphia (USA): ASTM, p. 1–43, 2011.
- ASTM designation E1409-13. **Standard Test Method for Determination of Oxygen and Nitrogen in Titanium and Titanium Alloys by the Inert Gas Fusion Technique** Philadelphia (USA): ASTM, p. 1–7 , 2013.
- BANERJEE, S.; MUKHOPADYAY, P. Phase Transformations: Titanium and Zirconium Alloys. Elsevier, 813p, 2007.
- BANIA P., J. Beta titanium alloys and their role in the titanium industry. In: Eylon D, Boyer R, Koss D. (ed) **Beta titanium alloys in the 1990's**. Warrendale, PA: TMS. p. 3-14, 1993.
- BANUMATHY, M., SINGH, J. Structure of orthorhombic martensitic phase in binary Ti-Nb alloys. **Journal Applied Physics**, v. 106, p.093518, 2009.
- BOYER, H.E., GAL, T. L. **Metals Handbook**. Ohio (USA). ASM, 1985.

- CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. Traduzido por Sérgio Murilo Stamile Soares 5.ed Rio de Janeiro: LTC, 2002.
- CONRAD, H. **Effect of interstitial solutes on the strength and ductility of titanium**. Progress in Materials Science , v.26, p. 123-403, 1981.
- CVIJOVIĆ-ALAGIĆ, I., CVIJOVIC, Z., MITROVIC, S., PANIC, V., RAKIN, M. Wear and corrosion behaviour of Ti–13Nb–13Zr and Ti–6Al–4V alloys in simulated physiological solution, **Corrosion Science**, v. 53, p. 796-808, 2011.
- CULLITY, B. D. **Elements of X-ray Diffraction**. Addison-Wesley Publishing Company, Inc. Second Edition,. U.S.A,1978.
- DEDAVID, B. A, GOMES, C, I, MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura : aplicações e preparação de amostras : materiais poliméricos, metálicos e semicondutores** [recurso eletrônico. – Porto Alegre : EDIPUCRS, 2007.
- DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL : disponível em www.dnpm.gov.br acessado dia 06 de abril de 2013.
- DOBRZANSKI, L. A, REIMANN, L. Influence of Cr and Co on hardness and corrosion resistance CoCrMo alloys used on dentures, **Journal of achievements in materials and manufacturing engineering**, v.49, pg. 193-199, 2011.
- DONACHIE, M. J. **Titanium: a technical guide**. ASM, Metals Park, OH, , 31p. 1982
- DONATO, T.AG., ALMEIDA, L, H., NOGUEIRA, R, A., NIEMEYER, T. C, GRANDINI, C.R. Cytotoxicity study of some Ti alloys used as biomaterial. **Materials Science and Engineering C**, v.29, p.1365-1369, 2009.
- EISENBARTH, E., VELTEN, D., ULLERA, M. M., THULL, R., BREME, J. Biocompatibility of β -stabilizing elements of titanium alloys; **Biomaterials**, v. 25, p.5705-5713, 2004.
- GABRIEL, S. B., NUNES, C. A., SOARES, G. A. Production, microstructural and mechanical properties of As-Cast Ti-10Mo-xNb alloys, **Artificial Organs**, v .3, p. 299-304, 2008.
- GABRIEL, S. B., DILLE, J. NUNES,C. A., SOARES, G. A. The effect of niobium content on the hardness and elastic modulus of heat-treated Ti-10Mo-xNb alloys. Materials Research (São Carlos. Impresso), v. 13, p. 333-337, 2010.
- GABRIEL, S. B., DE ALMEIDA, L. H., NUNES, C. A., DILLE, J., SOARES, G., A. Maximisation of the ratio of microhardness to the Young's modulus of Ti-12Mo-13Nb alloy through microstructure changes. Materials Science & Engineering. C, Biomimetic Materials, Sensors and Systems (Print), v. 33, p. 3319-3324, 2013.
- GEETHA, M., ASOKAMANI, R., GOGIA, A. K. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review. **Progress in Materials Science**, v. 54, p. 397-425, 2009.
- GEETHA, M, DURGALAKSHMI, D., ASOKAMANI, R. Biomedical Implants: Corrosion and its Prevention - A Review, **Recent Patents on Corrosion Science**, v.2, p.40-54, 2010.

- GENTIL, V. **Corrosão**, 2º Ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1994.
- GORDON A. S., HUANG, H., DE ANGELIS, R. D. Omega phase formation in RMI (38-6-44) beta titanium alloy, **Jornal of materials science**, v.9, p. 487-490, 1974.
- GONZÁLES, J.E.G., MIRZA-ROSCA, J.C. Study of the corrosion behavior of titanium and some of its alloys for biomedical and dental implant applications. **Tafira**, Spain, 1999.
- GUO, H., ENOMOTO, M. Surface reconstruction associated with α precipitation in a Ti-Mo alloy. **Scripta Materialia**, v.54, p. 1409–1413, 2006.
- GUO, Y.; CHENG, M., CHEN, D., XUE, X., ZHANG, X., In vitro corrosion resistance and cytotoxicity of novel TiNbTaZr alloy. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v.22, p.175-180, 2012.
- JAFFEE, R. I. The physical metallurgy of titanium alloys, **Progress in Metal Physics**, v. 7, p. 65–106, 1958.
- JONES D.A. Principles and prevention of corrosion, 2nd ed., vol. 5. New Jersey: Prentice Hall;. p. 75–115, 1996
- ISO 10993-5. Biological evaluation of medical devices. Part 5: Test for cytotoxicity: in vitro methods, International Organization for Standardization, Genebra (Sweden): ISO, 2009.
- KAHN, M.A., WILLIAMS, R.L., WILLIAMS, D.F. **In vitro corrosion and wear of titanium alloys in the biological environment**. Liverpool, UK, 1996.
- KHAN, M. A., WILLIAMS, R.L., WILLIAMS D.F. Conjoint corrosion and wear of titanium alloys. **Biomaterials**, v.20, p. 765-772, 1999.
- HALLIDAY, D., RESNICK, R., MERRILL, J., **Fundamentos de Física II**. 7. Ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2006.
- HENNIG R., DALLAS R. T., JOHANN B., SRIVILLIPUTHUR G. S., ROBERT C. A., JOHN W. W.. Impurities block the α to ω martensitic transformation in titanium, **Nature Materials**, Vol 4, 2005.
- HO, W.F.; Ju, C.P., CHERN LIN, J.H. Structure and properties of cast binary Ti-Mo alloys. **Biomaterials**, v. 20. p. 2115–2122, 1999.
- HOWARD, C.J. Quantitative Phase Analysis from Neutron Powder Diffraction Data Using the Rietveld Method. **Journal Applied Crystallography**, v. 20, p. 467-474, 1987.
- KOBAYASHI E, WANG, T.J, DOI, H, YONEYAMA, T, HAMANAKA, H. Mechanical properties and corrosion resistance of Ti-6Al-7Nb alloy dental castings. **Mater Med**, v. 9, p.567-574, 1998.
- KORLINOV, I.I., POLYAKOVA, R.S. Phase diagram of the ternary system titanium-niobium-molybdenum, **Zh. Neorg. Khim.**, Vol.3, p 879-888, 1958.
- KRUGER, J. **Fundamental Aspects of the Corrosion of Metallic Implant: Corrosion and Degradation of Implant Materials**. ASTM STP 684, Baltimore (USA): ASTM, 1979.

- KUENG, K., SILBER, E., EPPENBERGER, U. Quantification of cells cultered on 96-well plates. *Anyltical Biochemistry*, v. 182, p. 16-19. 1989
- KUMAR, S., SANKARA NARAYARAN, T.S.N. Electromical characterization of Beta-Ti alloy in Ringer s solution for implant application, **Journal of alloys and compounds**, v. 479, p. 699-703, 2009
- LAING, P.G., FERGUNSON, A. B. Tissue in rabbit muscle exposed to metallic implants. **Journal Biomedical Material Research**, v.1. n.1, p.135-149, 1967.
- LARSO, A.C., VON DREELE, R.B. General Structure Analysis System (GSAS), Los Alamos National Laboratory, United States, 2000.
- LEE Y. T., WELSCH, G. **Young's modulus and damping of Ti-6Al-4V alloy as a function of heat treatment and oxygen concentration**, v.128, Issue 1, p.77–89, 1990.
- LIDE, D.R. **Handbook of Chemistry and Physics**, 88.ed. New York (USA): CRC, 1999.
- LEYENS, C., PETERS, M. **Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications**. New York (USA): Wiley-VCH, 2005.
- Li Y, Yang C, Zhao H, Qu S, Li X, Li Y. New Developments of Ti-Based Alloys for Biomedical Applications. **Materials**, v. 7, p.1709-1800, 2014.
- LÜTJERING, G, R.I., WILLIANS, J. **Titanium**. London. Pergamon Press.2003.
- McLACHLAN, D.R.C. , SARKAR, B. (Ed.). **Biological Aspects of Metals and Metal-Related Diseases**. New York (USA). Raven Press. 1983.
- MARTINS JR, J.R.S. Efeito do oxigênio na biocompatibilidade e propriedades da liga Ti-15Mo. **Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais)**, Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2010.
- MARTINS JR, J.R.S., NOGUEIRA, R.A., ARAUJO, R.O.; DONATO, T.A.G., ARANA-CHAVES, V. E., CLARO, A.P.R.A., MORAES, J.C.S., BUZALAF, M.A.R., GRANDINI, C.R. Preparation and characterization of Ti-15Mo alloy used as biomaterial. **Materials Research**, v. 14, p. 107-112, 2011.
- MARTINS JR, J. R.S. NOGUEIRA, R. A., ARÁUJO, R. O ; GRANDINI, C. R. Diffusion of Oxygen and Nitrogen in the Ti-15Mo Alloy Used for Biomedical Applications. *Defect and Diffusion Forum JCR*, v. 326-328, p. 696-701, 2012. (a)
- MARTINS JR, J.R.S., GRANDINI, C.R. Structural characterization of Ti-15Mo alloy used as biomaterial by Rietveld method. **Journal of Applied Physics**, v. 111, p. 083535-8, 2012. (b)
- MARTINS JR, J.R.S. ARAUJO, R.O., DONATO, T.A.G., ARANA-CHAVES, V. E., CLARO, A.P.R.A., MORAES, J.C.S., BUZALAF, M.A.R., GRANDINI, C.R. Influence of Oxygen Content and Microstructure on the Mechanical Properties and Biocompatibility of Ti–15 wt%Mo Alloy Used for Biomedical Applications. **Material**, v. 7, p. 232-243, 2014. (a)

- MARTINS JR, J.R.S., GRANDINI, C.R. The influence of heat treatment on the microstructure of Ti-15Mo-XNb system alloys for biomedical applications. **Materials Science Forum**, v. 783-786, p. 1255-1260, 2014. (b)
- MORINAGA, M., KATO, M., KAMIMURA, T., FUKUMOTO, M., HARADA, I., KUBO, K. Theoretical design of beta-type titanium alloys. **Titanium**, v. 92, pp.217-224, 1992.
- MOSMANN, T. Rapid Colorimetric assay for cellular growth and survival: application to proliferation and cytotoxicity assays. **Journal of Immunological Methods**. v. 65, p. 55-63, 1983.
- MUTHUKUMARANA, V., SELLADURAIB, V., NANDHAKUMARB, S., SENTHILKUMARC, M. Experimental investigation on corrosion and hardness of ion implanted AISI 316L stainless steel, **Materials & Design**, v. 3, pg. 2813-2817, 2010.
- NAGELS, J, STOKDILK, M., ROZING, P. M. Stress shielding and bone resorption in shoulder arthroplasty, **Journal of shoulder and elbow surgery**, v. 12, pg. 35-39, 2003.
- NIEMEYER, T. C., GRANDINI, C.R., PINTO, L.M.C., ANGELO, A.C.D., SCHNEIDER, S.G. Corrosion behaviour of Ti-13Nb-13Zr alloy used as a biomaterial. **Journal of Alloys and Compounds**, v.476, p172-175, 2009.
- NIINOMI, M. Mechanical biocompatibilities of titanium alloys for biomedical applications. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v.1, p.30-42, 2008.
- NOWICK, A.S., BERRY, B.S. **Anelastic Relaxation in Crystalline Solids**, New York (USA): Academic Press, 1972.
- OKAZAKI, Y., GOTOHB, E. Comparison of metal release from various metallic biomaterials in vitro, **Biomaterials**, v. 26, p. 11-21, 2005.
- OLIVEIRA, N.T.C., ALEIXO, G., CARAM, R., GUASTALDI, A. C. Development of Ti-Mo alloys for biomedical applications: Microstructure and electrochemical characterization. **Materials Science and Engineering A**, v 452, p. 727-731, 2006.
- OLIVEIRA, N.T.C; GUASTALDI, A. C. Electrochemecal behavior of Ti-Mo alloys applied as biomaterial. **Corrosion Science**, v 50, p. 938-945, 2008.
- OLIVEIRA, N.T.C, GUASTALDI, A. C. Electrochemical stability and corrosion resistance of Ti-Mo alloys for biomedical applications. **Acta Biomaterialia**, v 5, p 399-405, 2009.
- OREFICE, R.L. PEREIRA, M.M.; MANSUR, H.S. **Biomateriais: Fundamentos Aplicações**, 1 Ed. Rio de Janeiro: Cultura Médica, 2005.
- PARK, J.B., LAKES, R.S. **Biomaterials. An Introduction**. 3 Ed., New York: Plenum Press, 2007.
- PATON, N.E.; WILLIAMS, J.C. The influence of oxygen content on the athermal β - ω transformation. **Scripta Metallurgica**, v.7, p.647-650, 1973.

- PERL, D.P., BRODYU, A.R. Alzheimer's disease: X-ray spectrometric evidence of aluminum accumulation in neurofibrillary tangle-bearing neurons. **Science**, v.208, n.4441. p. 297-299, 1980.
- PICKETT, G. Equations for Computing Elastic Constants from Flexional and Torsional Resonant Frequencies of Vibration of Prisms and Cylinders. **American Society. Testing in Materials.**, v. 45, p. 846-865, 1945. .
- PROBSTER L, DENT M, LIN WL, HUTTENMANN H. Effect of fluoride prophylactic agents on titanium surfaces. **Int J Oral Max Impl**, v.7, p.390-394, 1992.
- PUSKAR, A. **Internal Friction of Materials**. Cambridge (UK): Cambridge International Science Publishing, 2001.
- QAZI, J.I., MARQUARDT, B., RACK, H.J. High-Strength Metastable Beta-Titanium Alloys for Biomedical Applications, **JOM**, v.56 p.49, 2004.
- QAZI, J.I, MARQUARDT RACK, H.J. ALLARD, L.F. Phase transformations in Ti–35Nb–7Zr–5Ta–(0.06–0.68)O alloys. **Materials Science and Engineering C**, v.25, p.389-397, 2005.
- RACK, H. J.; QAZI, J. I. Titanium Alloys for Biomedical Applications, **Materials Science and Engineering C**, v. 26, pp. 1269-1277, 2006.
- RATNER, B. HOFFMAN, A., SCHOEN, F. LEMONS, J. **Biomateriais Science. An Introduction to Materiais in Medicine**. 2. Ed. California (USA). Academic Press, 2004.
- RIETVELD, H. M. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structure **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, p. 65 -71, 1969.
- ROCHA, S. S, ADABO, G, L, HENRIQUE, G, E., NOBILO, M, A, A. Vickers Hardness of Cast Commercially Pure Titanium and Ti-6Al-4V Alloy Submitted to Heat Treatments, **Brazilian Dental Journal**, v. 17, pg 126-129, 2006
- RODRIGUES, J. A. **Fundamentos da reação metal-gás In: Gases em metais e ligas Fundamentos e aplicações na engenharia**, EDC, Rio de Janeiro, 1994.
- SHACKELFORD, J. F. **Ciência dos Materiais**. 6.ed. Traduzido por Daniel Vieira. São Paulo: Pearson Education do Brasil, 2008.
- SKOOG, D. A., JAMES HOLLER, F. NIEMAN, T. **Princípios de Análise instrumental**. 5. ed. Bookman, Brasil, 2002.
- SNYDER, R. L., FIALA. J., BUNGE, H. J. **Defect and microstructure analysis by diffraction**, Oxford University Inc. Press, New York, , U.S.A, 1999.
- STEINEMANN, S.G. In: **Evaluation of Biomaterials**. New York (USA). John Willey Sons. 1980.
- SUKEDAI, E., YOSHIMITSU, D., MATSUMOTO, H., HASHIMOTO, H., KIRITANI, M. β to ω phase transformation due to aging in a Ti-Mo alloy deformed in impact compression. **Materials Science and Engineering A**, v. 350. p. 133–138, 2002.
- VICENTE, F. B., CORREA, D.R.N., DONATO, T.A.G., ARANA-CHAVES, V. E., BUZALAF, M. A.R., GRANDINI, C. R. The Influence of Small Quantities of

- Oxygen in the Structure, Microstructure, Hardness, Elasticity Modulus and Cytocompatibility of Ti-Zr Alloys for Dental Applications. **Materials**, v.7, p.542-553, 2014. (a)
- VICENTE, F.B., GRANDINI, C.R. Diffusion of Oxygen in Ti-15Mo-xZr Alloys Studied by Anelastic Spectroscopy. **Defect and Diffusion Forum**, v. 354, p. 159-165, 2014. (b)
- WILL, G. **Powder diffraction: The rietveld Method and the two-Stage Method**. Springer Berlin heidelberg, U.S.A, New York, 2006.
- WILLIANS, G. K., HALL, W. X-ray line broadening from fcc aluminum and wolfram, **Acta Metallurgica**, v. 1, p. 22-31, 1953.
- WILLIAMS, J. C., HICKMAN B. S., MARCUS H. L. The Effect of Omega Phase on the Mechanical Properties of Titanium Alloys, **Metallurgical transactions**, v. 2, p.1913-1919, 1971.
- WILLIAMS, D.F. Definitions in Biomaterials. **Proceedings of a Consensus Conference of European Society for Biomaterials**, v. 4. Chester (UK): Elsevier, 1986.
- YOUNG, R. A. **The Rietveld Method**. Oxford University Inc. Press, New York,, U.S.A, 1999.
- ZHANG, L.C., ZHOU, T., AINDOW, M.; ALPAY, S.P.; BLACKBURN, M. J. Nucleation of stress, **Journal of Materials Science** , v. 40, p. 2833-2836, 2005.
- ZHANG, C., TIAN, H., HAO, C., ZHAO, J., WANG, Q. LIU, E., DONG, C. First-principles calculations of elastic moduli of Ti-Mo-Nb alloys using a cluster-plus-glue-atom model for stable solid solutions. **Journal of Materials Science**, v. 48, p.3138-3146, 2013.
- XU, L.J., CHEN, Y.Y., LIU, Z .G., KONG, F.T. The microstructure and properties of Ti-Mo-Nb alloys for biomedical application, v. 453, p.320-344, 2008.
- XU, L.J., XIAO, S., TIAN, J. Microstructure properties and dry wear resistance of beta-type Ti-15Mo-XNb alloys for biomedical applications. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 23, p. 692-698, 2013.