

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

Luciano Henrique de Almeida

Efeito dos Elementos Intersticiais nas Propriedades Anelásticas da
Liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta para Aplicações Biomédicas

Bauru
2008

Efeito dos Elementos Intersticiais nas Propriedades Anelásticas da Liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta para Aplicações Biomédicas

Luciano Henrique de Almeida

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais da UNESP, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de doutor em Ciência e Tecnologia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Roberto Grandini

Bauru
2008

**DIVISÃO TÉCNICA DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO
UNESP - BAURU**

Almeida, Luciano Henrique de.

Efeito dos elementos intersticiais nas propriedades anelásticas da liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta para aplicações biomédicas / Luciano Henrique de Almeida, 2008.

119. il. (CDROM).

Orientador: Carlos Roberto Grandini.

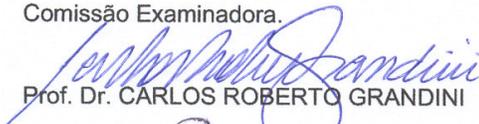
Tese (Doutorado) - Universidade Estadual Paulista . Faculdade de Ciências, Bauru, 2008.

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



ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE LUCIANO HENRIQUE DE ALMEIDA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.

Aos 24 dias do mês de janeiro do ano de 2008, 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. CARLOS ALBERTO SOUFEN do(a) Departamento de Engenharia Mecânica / Faculdade de Engenharia de Bauru, Profa. Dra. SANDRA GIACOMIN SCHNEIDER do(a) Departamento de Engenharia de Materiais / Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Profa. Dra. ANA PAULA ROSIFINI ALVES CLARO do(a) Departamento de Materiais e Tecnologia / Faculdade de Engenharia de Guaratingueta, Prof. Dr. TOMAZ TOSHIMI ISHIKAWA do(a) Departamento de Engenharia de Materiais - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia / Universidade Federal de São Carlos, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da TESE DE DOUTORADO de LUCIANO HENRIQUE DE ALMEIDA, intitulado "INFLUÊNCIA DOS ELEMENTOS INTERSTICIAIS NAS PROPRIEDADES ANELÁSTICAS DA LIGA Ti-35Nb-7Zr-5Ta PARA APLICAÇÕES BIOMÉDICAS". Após a exposição, o discente foi argüido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADO. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.


Prof. Dr. CARLOS ROBERTO GRANDINI


Prof. Dr. CARLOS ALBERTO SOUFEN


Profa. Dra. SANDRA GIACOMIN SCHNEIDER


Profa. Dra. ANA PAULA ROSIFINI ALVES CLARO


Prof. Dr. TOMAZ TOSHIMI ISHIKAWA



À minha mãe Ana, meu irmão Luis e minha razão Liege



Agradecimentos

Quando chega o fim de um trabalho é que a gente se da conta de quantas pessoas são importantes para a realização e conclusão de um trabalho científico, assim não poderia deixar de fazer esta singela lembrança perante a imensa contribuição que tiveram essas pessoas na execução deste trabalho. Então correndo o risco de ser injusto e esquecer de algumas pessoas é que faço estes agradecimentos.

À minha família, minha mãe Ana, meu irmão Luisinho pelo apoio, carinho e incentivo, nessa minha longa caminhada, pois toda vez que esmorecia eu lembrava do apoio que dedicavam a mim.

Ao grande amigo e orientador Beto, pelas horas dedicadas na orientação desse “cabrongo” que vos fala, pessoa que aprendi a admirar e respeitar e com quem aprendi muito e a quem devo a fatia principal desse trabalho.

À Nadia por sua amizade e alegria e os “puxões de orelha” que às vezes precisava.

À minha amiga Terlize por sua amizade, inúmeras discussões e correções dos trabalhos que realizávamos no laboratório e pelo seu companheirismo.

À minha doce amiga Renata por sua amizade e ajuda sempre que precisava, discussões e companheirismo nos congressos.

À minha amiga Tati Donato, por sua amizade e cobrança das amostras para os ensaios de biocompatibilidade.

Aos meus amigos do laboratório Emerson (Dalai), Marco, Luciano Monteiro, Fabio, Samira pelos momentos de descontração e o futebol de quinta à noite.

Ao pessoal do Laboratório de Eletrocatalise da UNESP – Bauru, Prof. Antonio Carlos (o Prof. AC) e o aluno Leandro, pela realizações dos ensaios de corrosão.

Ao pessoal de Campinas, da equipe do Prof. Rubens Caram pela confecção das amostras.

Ao pessoal da equipe do Prof. Durval da USP de Lorena, pelo forjamento das amostras.

À FAPESP pelo suporte financeiro sem qual nada disso seria possível.

À Faculdade de Ciências – UNESP, por ceder os espaços físicos.

Ao Laboratório de Relaxações Anelásticas onde desenvolvi a maior parte do trabalho.

À minha amiga Djanira que me ajudou muito na secretária da Pós-Graduação e também em gostosas conversas durante os intervalos das sempre chatas reuniões do conselho.



À minha amiga, que chamo de amiga por não ter outra palavra para expressar o que ela representa na minha vida, Juliana Maria, a Juju, a quem agradeço imensamente pela amizade, conversas, carinho, companheirismo, que sentirei muita falta.

Minha razão e minha metade, Liege, que sempre dedicou carinho, amor e compreensão durante esse período, pessoa que sempre me tirava a tristeza e dava ânimo quando tinha vontade de desistir.

Ao Criador que nos permite vislumbrar um mundo melhor.

Enfim, a todos que fizeram parte direta ou indiretamente da realização deste trabalho.

MUITO OBRIGADO



Almeida, Luciano Henrique **Efeito dos Elementos Intersticiais nas Propriedades Anelásticas da Liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta para Aplicações Biomédicas**. 2008. 119f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais), UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2008.

RESUMO

Desde a antiguidade o homem busca materiais que possam substituir parcial ou totalmente tecidos do corpo humano. Os materiais metálicos mais utilizados com essa finalidade se enquadram em três grupos: os aços inoxidáveis, as ligas a base de cobalto e as ligas a base de titânio, esta última com destaque em relação às outras duas. As ligas de titânio são classificadas de acordo com a fase estável à temperatura ambiente, podendo ser α , $\alpha + \beta$ e β . A liga comercialmente mais utilizada em implantes é a Ti-6Al-4V, uma liga tipo $\alpha + \beta$, porém estudos mostraram que os elementos Al e V apresentam alguns efeitos tóxicos. Visando contornar esse problema, tem sido desenvolvidas ligas sem a presença destes elementos e que apresentem propriedades adequadas para a sua utilização como biomaterial. Dentre os diferentes tipos de ligas de titânio, as ligas do tipo β têm um futuro promissor, pois são as ligas que apresentam menores valores de módulo de elasticidade. A liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta se destaca, pois tem o menor módulo de elasticidade dentre elas, 55 GPa. As propriedades mecânicas destes materiais são fortemente relacionadas com o seu processamento térmico e mecânico, bem como a presença de elementos intersticiais como H, O, N e C. Este trabalho teve como objetivo estudar a influência de elementos intersticiais em solução sólida nas propriedades físicas, mecânicas e biocompatibilidade da liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta. Para isso foram realizadas medidas de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e análises químicas, objetivando a caracterização das amostras. Foram realizados ensaios de citotoxicidade direta e indireta, espectroscopia mecânica e tratamentos térmicos, além de dopagem com oxigênio nas amostras, para verificar que influência os elementos intersticiais acarretariam nas propriedades físicas e biocompatibilidade desta liga. Nos ensaios de citotoxicidade as amostras não apresentaram efeitos tóxicos. Observou-se que os elementos intersticiais afetam diretamente o módulo de elasticidade da amostra. Foram observadas também complexas estruturas de relaxação termicamente ativadas que foram caracterizadas, obtendo assim os parâmetros de relaxação das estruturas observadas.

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



Almeida, Luciano Henrique **Effect of Interstitial Elements in the Anelastic Properties of Ti-35Nb-7Zr-5Ta Alloy used in Biomedical Applications** 2008, 119p. Thesis (Doctoral in Science and Technology of Materials), UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2008.

ABSTRACT

Since the antiquity the man searches for materials that can substitute partially or totally tissues of the human body. The metallic materials more used with that purpose are in three groups: the stainless steels, the cobalt based alloys and the titanium based alloys, this last one with prominence in relation to the other ones two. The titanium alloys are classified in agreement with the stable phase to the room temperature, could be, α , $\alpha + \beta$ e β . The commercially more used alloy in implants it is Ti-6Al-4V, a $\alpha + \beta$ type alloy, even so studies showed that the elements Al and V present some toxicant effects. Seeking to solve that problem, it has been developed alloys without the presence of these elements and that present properties adapted for its use as biomaterial. Among the different types of titanium alloys, the β type have a promising future, because they are the alloys that present smaller values of elasticity modulus. The Ti-35Nb-7Zr-5Ta alloys stands out, therefore it has the smallest elasticity modulus among them, 55 GPa. The mechanical properties of these materials are strongly related with its thermal and mechanical processing, as well as the presence of interstitial elements as H, O, N and C. This work had as objective to study the influence of interstitial elements (in solid solution) in the physical and mechanical properties, and biocompatibility of the Ti-35Nb-7Zr-5Ta alloy. For that, measures of X-ray diffraction X, scanning electron microscopy and chemical analyses were performed, objectifying the characterization of the samples. Tests of direct and indirect cytotoxicity, mechanical spectroscopy and heat treatments were made, besides of doping the samples with oxygen, to verify that influence the interstitial elements have in the physical properties and biocompatibility of this alloy. In the cytotoxicity tests the samples not presented toxic effect. It was observed that the interstitial elements affect directly the elasticity modulus of the sample. It was also observed complex thermally activated relaxation structures that were characterized, obtaining the relaxation parameters of the observed structures.

Keywords: Ti alloys, elasticity modulus, mechanical spectroscopy, biomaterials

**LISTA DE FIGURAS**

Figura 1	- Diagrama de equilíbrio das fases dos sistemas (a) Ti-Nb; (b) Ti-Ta e (c) Ti-Zr [14].....	16
Figura 2	- Diagrama de fases para as ligas de titânio [42].....	19
Figura 3	- Diagrama vetorial no plano complexo mostrando a relação entre tensão, deformação e flexibilidade complexa.....	24
Figura 4	- Comparação entre J_1 e J_2 como função do logaritmo de $\omega\tau_\sigma$ para um sólido anelástico padrão.	29
Figura 5	- Esquema da curva de polarização de Tafel [55].	38
Figura 6	- Foto do forno utilizado para confecção das amostras [42].	41
Figura 7	- Diagrama esquemático do difratômetro de raios X.....	46
Figura 8	- Difração de raios X nos planos cristalinos.....	47
Figura 9	- Diagrama esquemático de um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) [60].....	49
Figura 10	- Foto do sistema de tratamento térmico e dopagem.....	52
Figura 11	- Diagrama esquemático do sistema de tratamentos térmicos e dopagem de amostra.....	51
Figura 12	- Diagrama do sistema de ensaio de corrosão.	56
Figura 13	- Diagrama de corte do Pêndulo de Torção.....	57
Figura 14	- Foto do pêndulo de torção.	57
Figura 15	- Densidade das amostras em função da concentração de oxigênio nas amostras.....	64
Figura 16	- Difratogramas de raios X das amostras utilizadas neste trabalho.....	65
Figura 17	- Variação do parâmetro de rede das amostras em função da concentração de oxigênio.....	66
Figura 18	- Micrografia para a amostra TNZT#1, obtida por MEV.	67
Figura 19	- Mapeamento da amostra TNZT#1.	68
Figura 20	- Micrografia para a amostra TNZT#2, obtida por MEV.	69
Figura 21	- Micrografia para a amostra TNZT#3, obtida por MEV.	69
Figura 22	- Micrografia para a amostra TNZT#4, obtida por MEV.	70
Figura 23	- Teste de citotoxicidade direta nas amostras TNZT.....	71
Figura 24	- Teste de citotoxicidade indireta nas amostras TNZT.....	72
Figura 25	- Controle negativo, morfologia das células VERO crescendo sobre lamínula de vidro, obtidas por MEV.	73



Figura 26	- Morfologia das células VERO crescendo sobre liga TNZT#1, obtidas por MEV.	74
Figura 27	- Morfologia das células VERO crescendo sobre liga TNZT#2, obtidas por MEV.	75
Figura 28	- Morfologia das células VERO crescendo sobre liga TNZT#3, obtidas por MEV.	76
Figura 29	- Morfologia das células VERO crescendo sobre liga TNZT#4, obtidas por MEV.	76
Figura 30	- Curva de polarização para as amostras TNZT.....	77
Figura 31	- Variação do potencial de corrosão em função da concentração de oxigênio.	78
Figura 32	- Espectro anelástico para a amostra TNZT#1 medido com frequência de aproximadamente 2 Hz.	80
Figura 33	- Módulo de elasticidade dinâmico para a amostra TNZT#1.....	82
Figura 34	- Módulo de elasticidade dinâmico para a amostra TNZT#2.....	82
Figura 35	- Módulo de elasticidade dinâmico para a amostra TNZT#3.....	83
Figura 36	- Módulo de elasticidade dinâmico para a amostra TNZT#4.....	83
Figura 37	- Variação do módulo de elasticidade dinâmico em função da concentração de oxigênio.....	84
Figura 38	- Comparação entre os espectros anelástico com “background” extraído medido com diferentes frequências para a amostra TNZT#1.....	86
Figura 39	- Comparação entre os espectros anelástico com “background” extraído medidos com diferentes frequências para a amostra TNZT#2.....	87
Figura 40	- Comparação entre os espectros anelástico com “background” extraído medidos com diferentes frequências para a amostra TNZT#3.....	88
Figura 41	- Comparação entre os espectros anelástico com “background” extraído medidos com diferentes frequências para a amostra TNZT#4.....	88
Figura 42	- Comparação entre os espectros anelástico com “background” extraído medido com frequência de aproximadamente 11 Hz para todas as condições medidas. .	89
Figura 43	- Curva teórica (linha cheia) e experimental (pontos) para a amostra TNZT#1. .	90
Figura 44	- Curva teórica (linha cheia) e experimental (pontos) para a amostra TNZT#2. .	90
Figura 45	- Curva teórica (linha cheia) e experimental (pontos) para a amostra TNZT#3. .	91
Figura 46	- Curva teórica (linha cheia) e experimental (pontos) para a amostra TNZT#4. .	91
Figura 47	- Espectro anelástico característico para a amostra TNZT#1 medido com frequência de aproximadamente 12 Hz.....	93



Figura 48	- Comparação entre os espectros anelástico com “background” extraído medido com diferentes freqüências para a amostra TNZT#1.....	94
Figura 49	- Espectro anelástico característico para a amostra TNZT#2 medido com freqüência de aproximadamente 23 Hz.....	95
Figura 50	- Comparação entre os espectros anelástico com “background” extraído medido com diferentes freqüências para a amostra TNZT#2.....	95
Figura 51	- Espectro anelástico para a amostra TNZT#3 medido com freqüência de aproximadamente 26 Hz.	96
Figura 52	- Comparação entre os espectros anelástico com “background” extraído medidos com diferentes freqüências para a amostra TNZT#3.....	97
Figura 53	- Espectro anelástico para a amostra TNZT#4 medido com freqüência de aproximadamente 26 Hz.	98
Figura 54	- Comparação entre os espectros anelástico com “background” extraído medidos com diferentes freqüências para a amostra TNZT#4.....	99
Figura 55	- Comparação entre os espectros anelástico com “background” extraído medido com freqüência de aproximadamente 4 Hz para todas as condições medidas..	100
Figura 56	- Espectro anelástico para a amostra TNZT#1 medido com freqüência de aproximadamente 12 Hz, decomposto em seus processos constituintes.	101
Figura 57	- Espectro anelástico para a amostra TNZT#2 medido com freqüência de aproximadamente 23 Hz, decomposto em seus processos constituintes.	101
Figura 58	- Espectro anelástico para a amostra TNZT#3 medido com freqüência de aproximadamente 26 Hz, decomposto em seus processos constituintes.	102
Figura 59	- Espectro anelástico para a amostra TNZT#4 medido com freqüência de aproximadamente 26 Hz, decomposto em seus processos constituintes.	102



LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Condição das amostras analisadas.....	42
Tabela 2 – Composição química das amostras estudadas.....	62
Tabela 3 – Concentração de gases.....	63
Tabela 4 – Densidade das amostras.....	64
Tabela 5 – Módulo de Elasticidade das amostras estudadas (temperatura ambiente) e alguns materiais selecionados.....	85
Tabela 6 – Parâmetros de relaxação do processo Ti – O para as diferentes amostras.....	92
Tabela 7 – Parâmetros de relaxação TNZT#1.....	104
Tabela 8 – Parâmetros de relaxação TNZT#2.....	105
Tabela 9 – Parâmetros de relaxação TNZT#3.....	106
Tabela 10 – Parâmetros de relaxação TNZT#4.....	107



SUMÁRIO

I. INTRODUÇÃO	14
II. Ligas de Titânio.....	19
III. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	21
III.1. Espectroscopia Mecânica	21
III.2. Biocompatibilidade.....	35
III.3. O Fenômeno da Corrosão.....	37
IV. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	40
IV.1. Preparação das Amostras	40
IV.2. Densidade	43
IV.3. Difração de Raios X.....	45
IV.4. Microscopia Eletrônica de Varredura	48
IV.5. Tratamento Térmico	50
IV.6. Biocompatibilidade.....	53
IV.7. Ensaio de Corrosão.....	55
IV.8. Espectroscopia Mecânica	56
V. RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
V.1. Caracterização das Amostras	62
V.2. Biocompatibilidade.....	70
V.3. Ensaio de Corrosão	77
V.4. Espectroscopia Mecânica.....	79
V.4.a. Módulo de Elasticidade	81
V.4.b. Pico em baixa temperatura	85
V.4.c. Pico em alta temperatura	93
VI. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	108
VII. SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTURO	110
REFERÊNCIAS.....	111



I. INTRODUÇÃO

Há mais de um século pesquisadores vêm dedicando esforços para encontrar materiais com características adequadas para a restauração e substituição dos tecidos ósseos no corpo humano, tentando desenvolver materiais que apresentem ao mesmo tempo, propriedades e funcionalidades adequadas a este tipo de utilização [1].

Desde então muito se desenvolveu na área de caracterização e processamento de materiais para a aplicação biomédica, sempre visando boa interação entre implante e meio a ser implantado. Para isso, os biomateriais metálicos devem apresentar requisitos essenciais como biocompatibilidade, biofuncionalidade, bioadesão, propriedades compatíveis com aquelas do osso, resistência a corrosão, entre outros [2-5].

Os biomateriais metálicos desenvolvidos para as aplicações biomédicas se enquadram em três grupos principais: os aços inoxidáveis, as ligas a base de cobalto e as ligas a base de titânio. Dentre estes três grupos, os biomateriais mais utilizados são aqueles a base de titânio por possuir excelente biocompatibilidade e elevada resistência à corrosão [6].

O titânio foi descoberto em 1791, sendo o nono elemento mais abundante na Terra, com uma concentração média de 0,8 % em peso, se bem que sua existência em concentrações que permitam uma extração economicamente viável não é muito freqüente, exceto como rutila (TiO_2) ou ilmenita (FeO.TiO_2). Em 1937, Kroll desenvolveu um processo para a obtenção de Ti, 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 Ti puro e é o processo utilizado até hoje [7].

Apesar da excelente biocompatibilidade do titânio ter sido comprovada em meados do século passado, sua maior utilização durante esse período foi na indústria aeroespacial, pois investimentos do governo americano fizeram com que o desenvolvimento deste metal para este tipo de aplicação tivesse um aumento considerável. O titânio reúne ao mesmo tempo excelentes propriedades mecânicas e elevada razão resistência mecânica/densidade [8,9].

É um metal leve e um elemento de transição que apresenta estrutura eletrônica com uma camada incompleta. Essa deficiência eletrônica permite que o titânio forme solução sólida com muitos elementos substitucionais que tenham uma razão atômica de até 20% [3].

O titânio puro é o único metal leve que apresenta dimorfismo, isto é, sofre uma transformação alotrópica à temperatura de 882,5 °C, quando a fase α , estável à temperatura ambiente, transforma-se em fase β que permanece estável até a temperatura de fusão do material em 1670 °C. Tal transformação alotrópica está associada à mudança da estrutura cristalina hexagonal compacta (fase α) para a cúbica de corpo centrado (fase β) [10-13].

Existem alguns elementos de liga que podem alterar a temperatura dessa transformação de fase. Enquanto elementos definidos como α -estabilizadores ou alfa-gênicos tendem a aumentar a temperatura da transformação alotrópica, outros elementos, definidos como β -estabilizadores ou beta-gênicos fazem a mesma diminuir [3].

Dentre os elementos α -estabilizadores estão os metais dos grupos IIIA e IVA (Al, Ga e Sn) e os elementos intersticiais H, C, N e O. Os elementos β -estabilizadores correspondem aos metais de transição V, Ta, Nb, Mo, Mg, Cu, Cr, Fe e os metais nobres. A adição de elementos alfa-gênicos e beta-gênicos pode dar origem uma região relativamente ampla onde ambas as fases, α e β , coexistem, como pode ser visto pelos diagramas de fases dos sistemas Ti-Nb, Ti-Ta e Ti-Zr apresentados na Figura 1 [3,10-15].

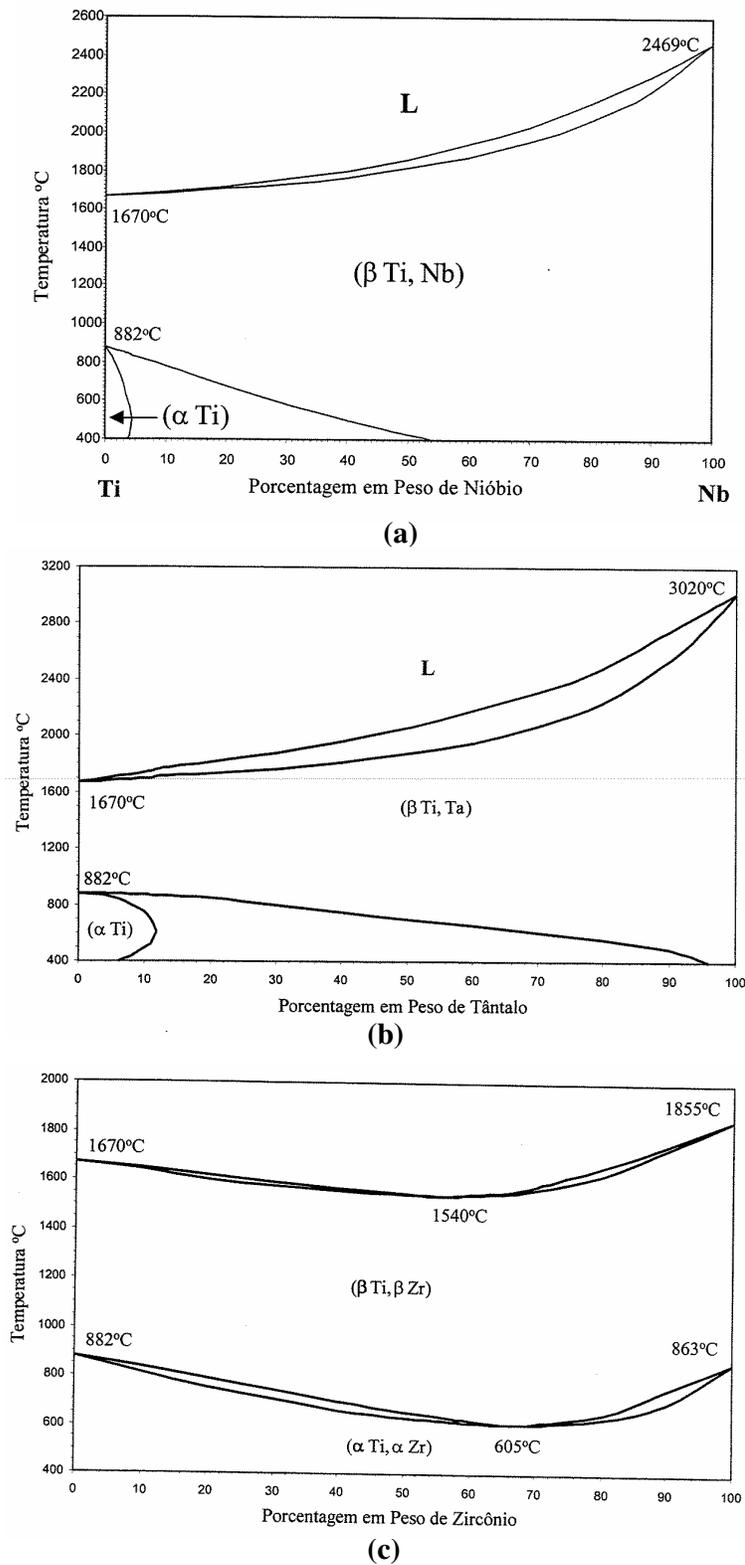


Figura 1 - Diagrama de equilíbrio das fases dos sistemas (a) Ti-Nb; (b) Ti-Ta e (c) Ti-Zr [14].



As ligas de titânio apresentam ampla variedade de propriedades mecânicas decorrentes tanto da composição química, quanto do tratamento termomecânico utilizado no processamento da ligas [15-18].

A liga Ti-6Al-4V é a liga comercialmente mais utilizada em aplicações biomédicas. Esta liga apresenta inúmeras vantagens em relação aos materiais convencionais utilizados como implantes, tais como baixo módulo de elasticidade (≈ 110 GPa), excelente resistência ao desgaste em comparação ao titânio puro e alta resistência à corrosão inclusive, de ácidos orgânicos [19-21].

Porém, estudos indicam que os elementos, alumínio e vanádio, quando adicionados ao Ti causam efeitos citotóxicos. Existem relatos de que o V causa reações adversas em alguns tecidos, enquanto que o Al causa distúrbios neurológicos [22-24].

Neste sentido, o desenvolvimento de novas ligas a base de titânio é uma área em franca expansão, haja visto que as propriedades destas ligas estão fortemente relacionadas com os elementos de liga e com os tratamentos termomecânicos efetuados no processamento das ligas.

Novas ligas tipo β , que apresentam em sua composição elementos como Nb, Ta, Zr, Fe e Mo, elementos que não causam efeitos tóxicos ao organismo estão sendo desenvolvidas para a aplicação biomédica [3,25,26]. As ligas tipo β apresentam algumas melhorias em relação às ligas tipo α . Além de apresentarem praticamente as mesmas propriedades físicas das outras ligas, o seu processamento é mais fácil, estão mais susceptíveis a tratamentos como envelhecimento, possuem boa usinabilidade a frio e principalmente menor valor de módulo de elasticidade [17,25,26].

A liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta se destaca em relação às outras ligas do tipo β , pois é a liga que apresenta o menor módulo de elasticidade, aproximadamente 55 GPa [1]. Sendo uma liga do tipo β , seu processamento é uma etapa muito importante na sua fabricação.

Existem diversas etapas do processamento destas ligas onde se pode obter a microestrutura adequada para a aplicação desejada. Por exemplo, durante a têmpera, se obtém fase tipo β metaestável, que deixa a liga muito dura e quebradiça. Porém, fazendo um recozimento, obtém-se a fase β estável que é mais dúctil [16,27].



Após a fusão, estas ligas devem passar por um tratamento de homogeneização, no qual o lingote é aquecido a uma temperatura imediatamente superior ao início da transformação da fase β e mantido por prolongados tempos, ocorrendo uma homogeneização da liga e o crescimento dos grãos. Porém durante esse processo, dependendo da composição da liga e da taxa de resfriamento, podem surgir precipitados α [27-29].

Outro fator que influencia na microestrutura e nas propriedades mecânicas destas ligas é a presença de elementos como H, N, O e C, dissolvidos intersticialmente na matriz metálica. Esses elementos podem, em alguns casos e dependendo da concentração, melhorar as propriedades mecânicas das ligas. Porém, em alguns casos pode prejudicar as propriedades mecânicas destes materiais [30,31].

As medidas de espectroscopia mecânica se caracterizam como uma importante ferramenta para a obtenção de informações a respeito do comportamento de elementos intersticiais. É um ensaio não destrutivo que fornece informações importantes sobre difusão de intersticiais e propriedades elásticas dos materiais [32-36].

Este trabalho apresenta um estudo sobre a influência da presença de elementos intersticiais formando solução sólida em amostras da liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta, nas propriedades mecânicas, físicas e biológicas da liga. Para tal estudo, foram efetuadas medidas difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e análises químicas, objetivando a caracterização completa das amostras. Ensaio de citotoxicidade, corrosão, espectroscopia mecânica, tratamentos térmicos de recozimento e dopagem das amostras foram efetuados para verificar que tipo de influência, a presença de elementos intersticiais, teria nas propriedades físicas e na biocompatibilidade desta liga.



II. Ligas de Titânio

O principal objetivo da adição de elementos de liga ao Ti, está associado à estabilização da fase α ou β , ou ainda a uma mistura dessas duas fases. Através de processamentos termomecânicos pode-se alterar a microestrutura e assim obter variações nas propriedades mecânicas e físicas destas ligas [29].

Uma classificação mais ampla das ligas de titânio pode ser feita em relação às linhas de transformação martensítica (M_i e M_f), assim de acordo com a f é possível classificar as ligas de titânio em: α , near α , $\alpha + \beta$, near β e β .

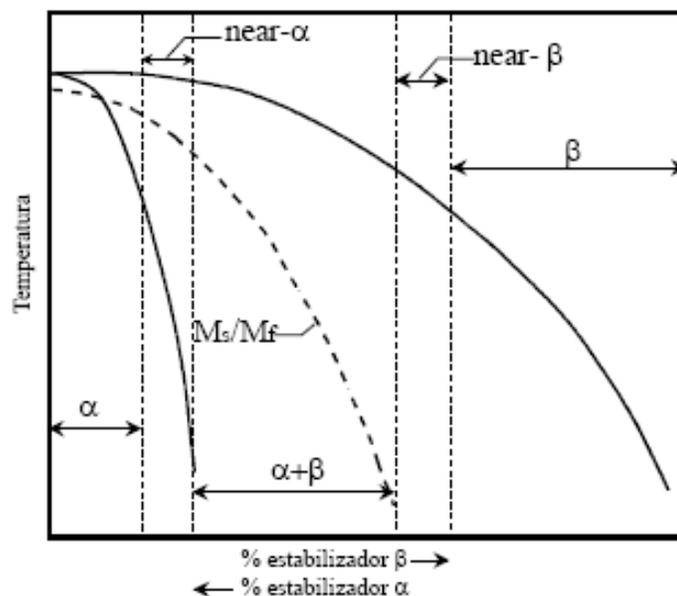


Figura 2 - Diagrama de fases para as ligas de titânio [42].



As ligas tipo α se caracterizam por não reter a fase β , nem mesmo na forma metaestável. Os elementos α -estabilizadores elevam a temperatura de transformação $\alpha/\alpha + \beta$ e mesmo que a liga seja resfriada dentro do campo $\alpha + \beta$, a porção de fase verificada é termodinamicamente instável e transforma-se em α . Caracterizam-se por níveis satisfatórios de resistência mecânica e tenacidade e não apresentam transformação dúctil-frágil [29,73].

As ligas near α apresentam um pequena quantidade de β -estabilizadores e a presença desses elementos aumenta o campo $\alpha + \beta$, e faz com uma pequena quantidade da fase β fique retida. Ligas com essa classificação apresentam comportamento mecânico superior ao das ligas α , elevada resistência à fluência. Dependendo da taxa de resfriamento pode ocorrer a transformação martensítica da fase β em α' [42, 43].

Na classificação das ligas de titânio em $\alpha + \beta$ existe o controle da quantidade de elementos de liga para que as duas fases coexistam a temperatura ambiente. Permitem obter uma variedade muito grande de microestrutura por meio de tratamentos térmicos, são as ligas mais versáteis dentre as ligas a base de titânio. Possuem boa resistência mecânica e boas condições de conformabilidade e usinabilidade [44].

Nas ligas tipo near β existem elementos estabilizadores da fase β e baixos teores de estabilizadores da fase α . Essas ligas são tratáveis termicamente por envelhecimento, podendo ocorre a formação da fase ω metaestável, podem ser temperadas ou apresentar uma mistura de fase α e β , com a precipitação da fase α nos contornos de grãos β . Possuem os maiores níveis da resistência mecânica e boa conformabilidade.

As liga tipo β apresentam elevadas concentrações de estabilizadores da desta fase, apresentando somente esta fase a temperatura ambiente, porém pode haver a precipitação da fase α durante o envelhecimento. São indicadas para trabalho a frio, com alta conformabilidade, apresentam boa resistência mecânica e a transição dúctil-frágil característica de metais com estrutura cúbica de corpo centrado. São as ligas que apresentam menores valores de módulo de elasticidade [45].



III. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Espectroscopia Mecânica

Espectroscopia mecânica é uma técnica muito utilizada para se obter informações a respeito da presença e do comportamento de elementos intersticiais dissolvidos em solução sólida na matriz metálica. Estes elementos causam um desvio na elasticidade perfeita chamado de anelásticidade [37]

Antes de se definir o comportamento anelástico, é conveniente definir o comportamento de um sólido perfeitamente elástico [32]. Assim, a Lei de Hooke define a relação entre a tensão σ e deformação ε :

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

$$\varepsilon = J\sigma \quad (2)$$

com

$$M = \frac{1}{J} \quad (3)$$

em que M é o módulo de elasticidade e J é a flexibilidade do material.



O comportamento de um sólido elástico ideal é definido por três condições básicas:

- 1) A resposta da deformação em relação a uma tensão aplicada tem um único valor de equilíbrio;
- 2) A resposta do equilíbrio é alcançada instantaneamente;
- 3) Esta resposta é linear.

Para o caso anelástico a segunda condição não é válida, ou seja, a condição de instantaneidade não é mais válida. Assim as equações da Lei de Hooke possuem o tempo como uma de suas variáveis.

Existem diferentes tipos de experimentos que utilizam a técnica de espectroscopia mecânica para obter informações sobre o comportamento de materiais. Utilizam-se experimentos quase-estáticos para se obter informações sobre esse comportamento após longos períodos de tempo. Para se obter informações em curtos períodos de tempos é mais apropriado utilizar experimentos dinâmicos. Nestes experimentos são utilizadas tensões periódicas no tempo e devido às condições básicas do comportamento anelástico, existe uma diferença de fase entre a deformação e a tensão aplicada no sistema. O comportamento do sistema é melhor descrito utilizando a notação complexa. Neste caso:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(i\omega t) \quad (4)$$

em que σ_0 é a amplitude da tensão e $\omega = 2\pi f$ é a frequência angular de vibração.

A condição de linearidade da relação tensão-deformação garante que a deformação também é periódica no tempo com a mesma frequência e escrita da forma:



$$\varepsilon = \varepsilon_0 \exp[i(\omega t - \phi)] \quad (5)$$

em que ε_0 é a amplitude de deformação e ϕ é o ângulo com que a deformação atrasa-se em relação à tensão, chamado de ângulo de perda.

Para o caso elástico $\phi = 0$ e a razão ε / σ é a flexibilidade elástica do material. Para o caso anelástico, ϕ não é zero. Deste modo, a razão ε / σ é uma quantidade complexa chamada de flexibilidade complexa, $J^*(\omega)$, e pode ser escrita em função de ω como:

$$J^*(\omega) \equiv \frac{\varepsilon}{\sigma} = |J|(\omega) \exp[-i\phi(\omega)] \quad (6)$$

em que $|J|(\omega)$ é o valor absoluto de J^* , é chamado de flexibilidade dinâmica absoluta, escrita por:

$$|J|(\omega) = \varepsilon_0 / \sigma_0 \quad (7)$$

Assim, pode-se reescrever a eq. (5) da seguinte forma:

$$\varepsilon = (\varepsilon_1 - i\varepsilon_2) \exp(i\omega t) \quad (8)$$

em que ε_1 é a amplitude da componente ε em fase com a tensão e ε_2 é amplitude da componente de deformação 90° fora da fase com a tensão.



Dividindo por σ , obtém-se:

$$J^*(\omega) = J_1(\omega) - i J_2(\omega) \tag{9}$$

em que $J_1(\omega) = \varepsilon_1 / \sigma_0$ é a parte real de $J^*(\omega)$, chamada de alta flexibilidade e $J_2(\omega) = \varepsilon_2 / \sigma_0$ é a parte imaginária de $J^*(\omega)$, chamada de baixa flexibilidade.

A Figura 3 mostra um diagrama de fase entre J_1 e J_2 . A partir deste diagrama, podemos obter as expressões para $|J|$ e ϕ em relação a J_1 e J_2 :

$$|J|^2 = J_1^2 + J_2^2 \tag{10}$$

$$\tan \phi = J_2 / J_1 \tag{11}$$

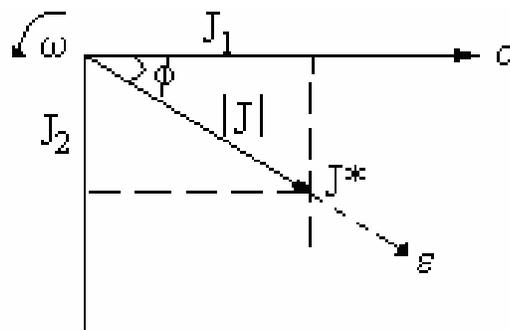


Figura 3 - Diagrama vetorial no plano complexo mostrando a relação entre tensão, deformação e flexibilidade complexa.



De modo similar ao da flexibilidade, considerando uma deformação periódica, define-se o módulo de elasticidade complexo $M^*(\omega)$, como:

$$M^*(\omega) \equiv \sigma / \varepsilon = |M|(\omega) \exp[i \phi(\omega)] \quad (12)$$

em que $|M|(\omega)$ é o valor absoluto $M^*(\omega)$ é chamado de módulo de elasticidade dinâmico absoluto.

Comparando a eq. (12) com (6), é possível verificar que a flexibilidade complexa é recíproca do módulo de elasticidade complexo e que $|J|(\omega)$ e $|M|(\omega)$ também são, assim:

$$M^*(\omega) = [J^*(\omega)]^{-1} \text{ e } |J|(\omega) = [|M|(\omega)]^{-1} \quad (13)$$

Podemos reescrever $M^*(\omega)$, substituindo pela forma:

$$M^*(\omega) = M_1(\omega) + iM_2(\omega) \quad (14)$$

em que $M_1(\omega)$ e $M_2(\omega)$ são, respectivamente, as partes reais e imaginárias de $M^*(\omega)$.

Comparando as equações (12) e (14), obtém-se:

$$|M|^2 = M_1^2 + M_2^2 \quad (15)$$



$$\tan \phi = M_2 / M_1 \quad (16)$$

Comparando estes resultados com as eqs. (10) e (11) encontra-se $M_2 / M_1 = J_2 / J_1$, assim:

$$J_1 = M_1 / |M|^2 = [M_1(1 + \tan^2 \phi)]^{-1} \quad (17)$$

e

$$J_2 = M_2 / |M|^2 \text{ ou } M_2 = J_2 / |J|^2 \quad (18)$$

Enquanto as quantidades complexas $J^*(\omega)$ e $M^*(\omega)$ são recíprocas, J_1 não é recíproco de M_1 e nem J_2 é de M_2 .

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

$$M_1 = |M| \text{ e } J_1 = |J| \quad (19)$$

e

$$M_1 = J_1^{-1} \quad (20)$$

Assim as quantidades M_1 e J_1 são recíprocas para termos da ordem de ϕ^2 .



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

$$J^*(0) = 1 / M^*(0) = J_r \quad (21)$$

Para altas frequências:

$$J^*(\infty) = 1 / M^*(\infty) = J_u \quad (22)$$

O significado das quantidades J_1 e J_2 , “flexibilidade armazenada” e “flexibilidade perdida”, respectivamente, é obtido calculando a energia armazenada e a energia dissipada em um ciclo de vibração. A energia por unidade de volume em qualquer fase do ciclo é $\int \sigma d\varepsilon$, tomado os limites de integração com o início do ciclo e o ponto de interesse. A energia ΔW dissipada no ciclo todo, por unidade de volume é dada por:

$$\Delta W = \oint \sigma d\varepsilon = \pi J_2 \sigma_0^2 \quad (23)$$

A energia máxima W , por unidade de volume é dada por:

$$W = \int_{\omega\tau=0}^{\pi/2} \sigma d\varepsilon = \frac{1}{2} J_1 \sigma_0^2 \quad (24)$$



A razão entre a energia dissipada e a máxima armazenada é relacionada ao ângulo de perda ϕ , por:

$$\Delta W / W = 2\pi(J_2 / J_1) = 2\pi \tan\phi \quad (25)$$

Em razão de ϕ ser a média da perda de energia por ciclo, devido ao comportamento anelástico, esta quantidade ϕ é comumente conhecida como *atrito interno* do material.

Para obter as funções respostas dinâmicas J_1 e J_2 correspondentes à tensão periódica, partimos da definição de uma tensão e deformação que variem periodicamente com o tempo, dadas pelas equações (4) e (5). Relembrando que $J_1 = \varepsilon_1 / \sigma_0$ e $J_2 = \varepsilon_2 / \sigma_0$ e igualando separadamente as partes imaginária e real, obtêm-se as equações:

$$J_r = J_1 + \omega\tau_\sigma J_2, \quad \omega\tau_\sigma J_u = \omega\tau_\sigma J_1 - J_2 \quad (26)$$

em que τ_σ é o tempo de relaxação a tensão constante.

Quando estas equações são resolvidas para J_1 e J_2 obtemos:

$$J_1(\omega) = J_u + \frac{\delta J}{(1 + \omega^2 \tau_\sigma^2)} \quad (27)$$

$$J_2(\omega) = \delta J \frac{\omega \tau_\sigma}{(1 + \omega^2 \tau_\sigma^2)} \quad (28)$$



As equações (27) e (28) são chamadas equações de Debye.

A Figura 4 mostra as curvas de J_1 e J_2 como função do logaritmo de $\omega\tau_\sigma$ mostrando uma comparação entre estas duas quantidades.

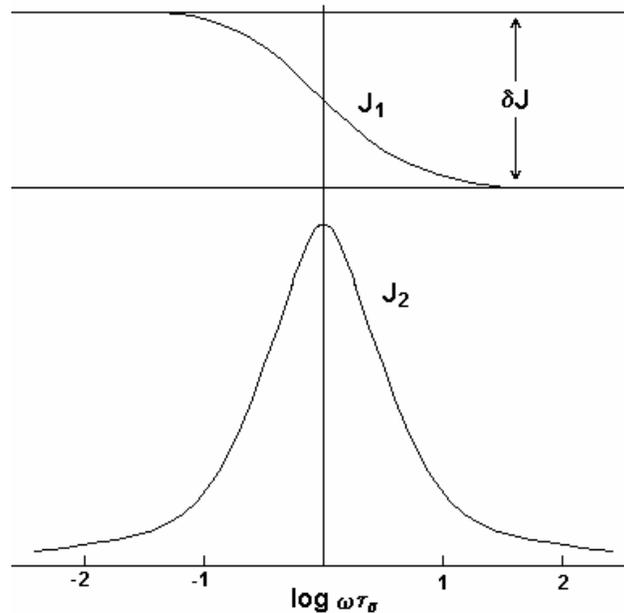


Figura 4 - Comparação entre J_1 e J_2 como função do logaritmo de $\omega\tau_\sigma$ para um sólido anelástico padrão.

O atrito interno e flexibilidade dinâmica absoluta $|J|(\omega)$, podem ser descritos a partir das equações de Debye [38]. Expressões para estas duas grandezas são obtidas das equações (27) e (28) com o auxílio das relações $\tan \phi = J_2 / J_1$ e $|J|(\omega) = [J_1^2 + J_2^2]^{1/2}$. Portanto, para um sólido anelástico ideal:

$$\tan \phi = \frac{J_2}{J_1} = \delta J \frac{\omega \tau_\sigma}{J_r + J_u \omega^2 \tau_\sigma^2} \quad (29)$$



$$|J|(\omega) = [J_1^2 + J_2^2]^{1/2} = \left(\frac{Jr^2 + Ju^2\omega^2\tau_\sigma^2}{1 + \omega^2\tau_\sigma^2} \right)^{1/2} \quad (30)$$

No caso de um sólido anelástico padrão, $\phi(\omega)$ pode ser expresso sem qualquer aproximação através da intensidade de relaxação. Isto é feito rearranjando a expressão (29), substituindo τ_σ por τ' o qual é definido como a média geométrica de τ_σ e τ_ϵ (tempo de relaxação a deformação constante), isto é:

$$\tau' \equiv (\tau_\sigma\tau_\epsilon)^{1/2} = \tau_\sigma(Ju / Jr)^{1/2} = \tau_\sigma / (1 + \Delta)^{1/2} = \tau_\epsilon(1 + \Delta)^{1/2} \quad (31)$$

Portanto:

$$Q^{-1} = \tan \phi = \frac{\delta J}{(Ju Jr)^{1/2}} \frac{\omega \tau'}{1 + \omega^2 \tau'^2} = \frac{\Delta}{(1 + \Delta)^{1/2}} \frac{\omega \tau'}{1 + \omega^2 \tau'^2} \quad (32)$$

onde $\Delta = \delta J / Ju$ é conhecido como intensidade de relaxação. Para pequenos valores de intensidade de relaxação τ_σ e τ_ϵ , são praticamente iguais de modo que:

$$Q^{-1} = \Delta \frac{\omega \tau}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (33)$$

Os gráficos apresentados na Figura 4 mostram as curvas das equações de Debye obtidas variando-se a frequência, o que do ponto de vista experimental é muito complicado de se obter, pois é necessária uma variação muito grande da frequência para obter o pico de



Debye. Por isso, é mais prático e mais usual obter as curvas mantendo fixa a frequência e variando a temperatura e por se tratar de processos termicamente ativados é válida a Lei de Arrhenius:

$$\tau = \tau_0 \exp (E / kT) \quad (34)$$

em que τ_0 é o tempo de relaxação fundamental, E é a energia de ativação, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta.

Portanto, é possível tratar as equações de Debye como função da temperatura substituindo a equação (34) nas equações (27) e (28) obtendo, para o atrito interno, a seguinte expressão:

$$Q^{-1} = \frac{\Delta}{2} \operatorname{sech} \left(\frac{E}{k} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T} \right) \right) \quad (35)$$

Para reorientação induzida por tensão, Δ deve ser proporcional ao inverso da temperatura [38]:

$$\Delta \propto \frac{1}{T} \quad (36)$$

Em uma boa aproximação, a constante de proporcionalidade pode ser substituída pela altura do pico, Q_m^{-1} e a temperatura correspondente, T_m , de modo que obtemos a expressão [38,39]:



$$\Delta = \frac{C}{T} = \frac{2 Q_m^{-1} T_m}{T} \quad (37)$$

Substituindo a equação (37) na (35) obtemos:

$$Q^{-1} = \frac{Q_m^{-1} T_m}{T} \operatorname{sech} \left(\frac{E}{k} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T} \right) \right) \quad (38)$$

A equação (38) é a expressão para o atrito interno medido em função da temperatura e centrado em $1 / T_m$. Esta expressão se aplica muito bem para materiais com baixas concentrações de elementos intersticiais, pois ocorrem interações simples entre átomos intersticiais e átomos da matriz [39-41].

Porém em materiais concentrados é necessário fazer uma correção na equação (38), pois a frequência de oscilação do sistema tem uma influência na posição do pico no espectro de atrito interno, assim a equação (38) se torna [41]:

$$Q^{-1} = \frac{Q_m^{-1} T_m}{T} \operatorname{sech} \left[\frac{E}{k} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T} \right) + \ln \left(\frac{f(T)}{f_m} \right) \right] \quad (39)$$

em que $f(T)$ é a frequência de oscilação em função da temperatura e f_m é a frequência do pico

As funções dinâmicas descritas acima somente podem ser medidas diretamente em experimentos realizados com frequências bem abaixo da ressonância do sistema mecânico utilizado. Porém, este tipo de medida é extremamente dificultada quando se trabalha com amostras pequenas.



Então, materiais anelásticos são geralmente testados com frequências onde a inércia do sistema é considerável. Estes métodos são divididos em dois tipos: a) métodos envolvendo sistemas ressonantes vibrando na frequência natural (vibrações livres ou forçadas) e b) métodos de propagação de ondas. Neste trabalho será descrito somente o caso para vibrações livres.

Em geral, um sistema ressonante deve ter dois elementos: o elemento elástico (que de fato deve ser anelástico) e a inércia. Para se medir o atrito interno é muito simples, uma amostra é posta a vibrar em seu estado natural, o que causa dissipação de energia na forma de calor devido ao atrito interno.

A situação é simplificada quando o sistema envolve um fio esticado por um peso, e posto a oscilar torsionalmente. Este é o caso do pêndulo de torção, no qual a deformação em qualquer ponto pode ser expressa em termos de um único parâmetro, o deslocamento angular da componente inercial. No caso do pêndulo de torção, o responsável pelo deslocamento é o torque associado a uma força externa aplicada.

O método mais usado para obter a resposta anelástica dinâmica envolve a medida do decaimento ou amortecimento das vibrações livres do sistema, o qual após a excitação é isolado de forças externas. A equação do movimento que descreve este caso é:

$$m \ddot{x} + k_1(1 + i \tan \phi)x = 0 \quad (40)$$

A solução que melhor descreve as vibrações livres de um sistema na presença de atrito interno é da forma:

$$x = x_0 \exp(i\omega^*t) \quad (41)$$



em que $\omega^* = \omega_0[1 + (i\delta / 2\pi)]$

ou

$$x = x_0 \exp(-\delta f_0 t) \exp(i\omega_0 t) \equiv A(t) \exp(i\omega_0 t) \quad (42)$$

em que $f_0 = \omega_0 / 2\pi$ é a frequência de oscilação, δ é uma constante e $A(t)$ é a amplitude.

Esta solução representa o decaimento exponencial das oscilações, se δ é pequeno. Quando esta solução é substituída na equação (40), e as partes real e imaginária são separadamente igualadas, obtém-se:

$$\omega_0^2 = k_1 / m [1 - (\delta^2 / 4\pi^2)] = k_1 / m \quad (43)$$

Enquanto

$$\delta = \pi\phi \quad (44)$$

A quantidade adimensional δ , denominada **decremento logarítmico**, representa o logaritmo natural da razão das amplitudes (A_n) em duas vibrações sucessivas:

$$\delta = \frac{1}{N} \ln \left(\frac{A_N}{A_{N+1}} \right) \quad (45)$$

em que N é o número de oscilações.



O decremento logarítmico nos fornece uma medida do amortecimento das vibrações livres do sistema e em termos da equação (44) é diretamente relacionado com a medida de atrito interno:

$$Q^{-1} = \tan \phi \cong \phi = \left(\frac{\delta}{\pi} \right) = \frac{1}{N\pi} \ln \left(\frac{A_N}{A_{N+1}} \right) \quad (46)$$

para pequenos valores de ϕ .

Biocompatibilidade

Um biomaterial pode ser definido como qualquer material (sintético ou natural), que pode ser utilizado por longos períodos de tempo substituindo parcial ou totalmente quaisquer tecidos, órgãos ou funções do corpo humano [46].

Materiais utilizados como biomateriais devem apresentar certas propriedades essenciais para este tipo de aplicação, dentre estas propriedades pode-se destacar [47,48]:

- Biocompatibilidade: capacidade que o material possui de propiciar a resposta biológica adequada numa aplicação específica;
- Biofuncionalidade: capacidade que o material possui desempenhar a função para a qual foi projetado, ou seja, função semelhante a qual está substituindo;
- Bioadesão: propriedade macroscópica que consiste na integração entre tecidos do corpo diretamente em contato com implante e o próprio implante.

Para determinar se um material pode ser utilizado na medicina, é necessário fazer uma avaliação quanto a sua biocompatibilidade. E esta avaliação, segundo a “American Dental Association” (ADA)/ “American National Standard Institute” (ANSI), pode ser dividida em níveis [48,49]:



1. Inicial: constitui o primeiro nível de avaliação de um material. São realizados testes *in vitro*: ensaios de citotoxicidade;
2. Secundário: o material é testado *in vivo*, em animais de pequeno porte;
3. Aplicação: utilização no local a que se destina o material, primeiramente em animais de grande porte, seguida de testes em primatas não-humanos e finalmente em humanos, com a aprovação do Conselho Nacional de Saúde.

Neste trabalho serão realizados apenas teste no nível inicial, ou seja, os testes *in vitro*. O objetivo do testes de biocompatibilidade *in vitro* é simular reações biológicas aos materiais quando estes são implantados no corpo humano [50]. Estes métodos visam à redução de custos no desenvolvimento de novos materiais e reduzindo a probabilidade de resultados inesperados quando são realizados testes com animais ou clínicos, e ainda, reduzir o número de animais sacrificados para a realização dos testes de biocompatibilidade [51].

Devido a grande complexidade e a diversidade de métodos de investigação sobre a avaliação da biocompatibilidade de um material, organizações com a “International Organization for Standardization” (ISO) e a “American Society for Testing and Materials” (ASTM) criaram documentos que visam à padronização de procedimentos para a determinação da biocompatibilidade [51].

Vários métodos *in vitro*, para avaliar a toxicidade de biomateriais, foram padronizados utilizando-se culturas celulares. Estes testes consistem basicamente em colocar a o material direta ou indiretamente em contato com cultura de células de mamíferos, e verificar se existem alterações celulares [49].

Nos testes *in vitro* utilizando cultura de células, pode-se utilizar células de linhagem permanente ou de cultura primária [48]. A ISO 10993-5 recomenda a utilização de células de linhagens permanentes para a realização de ensaios de citotoxicidade, visando-se padronizar os ensaios permitindo a sua reprodutibilidade. Esta norma da ISO recomenda algumas linhagens celulares permanentes da “American Type Culture Collection” (ATCC): L-929, Balb/c 3T3, MRC-5, WI-38, Vero, BHK-21 e V-79.

Os testes de citotoxicidade podem ser realizados direta ou indiretamente, no teste direto as células são colocadas em contato direto com o material a ser analisado. No teste indireto, com ajuda de solventes, são extraídas substâncias do material em teste, então o



extrato do material é colocado em contato com as células. Em ambos os testes podem ser realizadas análises qualitativas, analisando a morfologia celular e quantitativas, quantificando o número de células vivas.

Existem diferentes mecanismos com os quais se pode verificar as alterações celulares, dentre estes mecanismos o mais utilizado para avaliar a toxicidade é a viabilidade celular que pode ser evidenciada com o auxílio de corantes vitais como o vermelho neutro, solúvel em água e que passa através da membrana celular, concentrando nos lisossomos. Muitas substâncias podem danificar a membrana celular resultando no decréscimo de incorporação do vermelho neutro, assim é possível distinguir entre células vivas, danificadas ou mortas verificando a intensidade da coloração da cultura celular [49,52].

Outro método de investigação de viabilidade celular é o MTT, um teste calorimétrico baseado no uso do brometo de 3-[4,5-dimetiltiazol-2il]-2,5-difeniltetrazólio (MTT). Neste teste verifica-se a atividade de uma enzima mitocondrial que tem a capacidade de converter sal de MTT de cor amarela em cristais de formazana de cor escura, somente células vivas possuem esta capacidade, sendo a intensidade da cor proporcional a células vivas [48].

O Fenômeno da Corrosão

De modo geral, o fenômeno da corrosão pode ser entendido como uma deterioração do material, devido às reações químicas e/ou eletroquímicas com o meio em que interage. Os meios de corrosão podem ser inúmeros, mas a incidência da corrosão em meio aquoso é maior. De modo mais específico, o fenômeno corrosivo representa uma situação em que duas ou mais reações eletroquímicas diferentes ocorrem simultaneamente e de forma espontânea, sendo 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 [54].

Uma superfície de metal exposta a uma condução de eletrólitos de espécies originadas de fluido corpóreo geralmente torna-se o local para duas espécies de reações químicas. Há uma oxidação que produz elétrons e uma redução que consome os elétrons produzidos [54].



A corrosão de metais pode ocorrer por diversos fatores, como por exemplo, variações na homogeneidade da superfície metálica, pela presença de inclusões, contornos de grãos, entre outras [55].

O desenvolvimento relativamente crescente de novos métodos de produção de componentes resistentes à corrosão requer testes que avaliem o desempenho dos materiais em um intervalo curto de tempo. Dentre as técnicas eletroquímicas mais conhecidas e utilizadas estão as curvas de polarização de Tafel, representado pela Figura 5 [54]. Pela curva de polarização é possível obter o potencial de corrosão E_{corr} e a densidade de corrente de corrosão I_{corr} . O fluxo de elétrons entre os pontos anódicos e catódicos é a corrente de corrosão e está diretamente proporcional à taxa de corrosão [55].

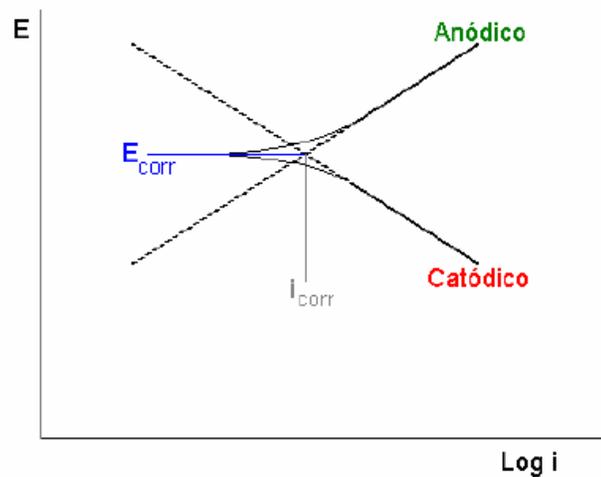


Figura 5 - Esquema da curva de polarização de Tafel [55].

Os processos corrosivos de natureza eletroquímica apresentam mecanismos idênticos uns aos outros, porque sempre constituirão áreas anódicas e catódicas, entre as quais circulará uma corrente de elétron e uma corrente de íons. Entretanto, a perda de massa e modo de ataque sobre o material dar-se-á por formas diferentes [54,55]:



- Corrosão por pite é uma forma localizada de corrosão que consiste na formação de pequenas cavidades. Ocorre em determinados pontos da superfície enquanto que o restante pode permanecer praticamente sem ataque. Ocorre principalmente em metais formadores de película de proteção, os pites se iniciam em pontos de fragilidade ou defeito do filme de proteção;
- Corrosão por tensão e/ou fadiga ocorre quando o material implantado é solicitado mecanicamente por meio da aplicação de uma tensão estática ou cíclica (fadiga) e essa solitação rompe o filme protetor;
- Corrosão por “fretting” ocorre quando um ou mais dispositivos são friccionados um contra o outro, esse atrito remove o filme protetor;
- Corrosão intergranular ocorre na região de junção de dois ou mais grãos, ou seja, nos contornos de grãos. Essas regiões são mais reativas que o interior do grão, podendo ainda, haver diferença de composição de um grão para outro. Esse tipo de corrosão pode resultar em perda de resistência do implante ou produção de fragmentos;
- Corrosão galvânica ocorre quando existe o contato entre dois materiais diferentes, esse contato pode provocar um fluxo de corrente entre eles. Em alguns casos este acoplamento pode ser benéfico, isto é, aumentar a proteção.

Entre as ligas a base de Ti às que contém Nb apresentam resistência à corrosão superior a liga comercialmente utilizada para aplicações biomédicas, a Ti-6Al-4V, pois filme natural que se forma nas ligas a base de Ti é composto também por óxidos de Nb [56].

O controle da microestrutura também pode auxiliar na melhora do potencial de corrosão. O Zr adicionado às ligas de Ti refinam os grãos da liga, promovendo o aumento da resistência à corrosão [56, 57].



IV. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Preparação das Amostras

A preparação das amostras foi efetuada em cooperação com a equipe do Prof. Dr. Rubens Caram Jr., do Departamento de Engenharia de Materiais, Faculdade de Eng. Mecânica, UNICAMP.

A obtenção das amostras se iniciou com o corte dos elementos Ti, Nb, Ta e Zr (99,8 % de pureza) em dimensões reduzidas para que coubessem no cadinho do forno, a Figura 6 apresenta uma foto do forno utilizado para a confecção das amostras.

Em seguida passaram por um processo de decapagem química em solução formada por ácido nítrico, ácido fluorídrico e água na proporção 2:2:1, com o intuito de remover impurezas e camadas de óxidos da superfície dos metais, este processo consiste na imersão dos metais em uma solução ácida por alguns segundos.

Após a decapagem estes materiais foram enxaguados em água corrente e secos com o auxílio de um secador manual de ar quente.

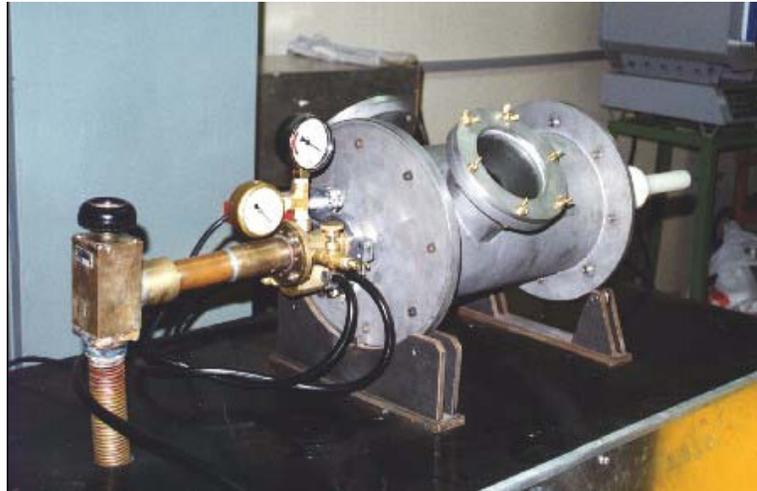


Figura 6 - Foto do forno utilizado para confecção das amostras [42].

Com os precursores limpos estes foram pesados visando garantir com a máxima precisão possível a composição da liga. Para isso os elementos foram pesados em uma balança analítica, com o intuito de garantir o máximo de controle da composição. A massa de cada elemento foi calculada visando a obtenção de lingotes com massa de 100 g.

A liga foi produzida em um forno de fusão a arco voltaico com eletrodo não consumível de tungstênio. O forno consiste de um cadinho refrigerado à água (onde é realizada a fusão), um braço móvel que possui o eletrodo de tungstênio em sua extremidade e uma câmara de aço inoxidável. O conjunto possui sistemas de vácuo e de injeção de argônio, que permitem obter atmosfera inerte. A câmara possui duas janelas que auxiliam a visualização da fusão e permitem a colocação do material na cavidade do cadinho. Essas janelas são vedadas convenientemente, para que o vácuo seja feito.

Após a acomodação dos elementos no cadinho iniciou-se a limpeza da atmosfera no interior do forno. Para isto fez-se vácuo no interior da câmara de fusão. À medida que se alcançou uma baixa pressão, fechou-se a válvula entre a câmara e a bomba de vácuo, e fez a admissão do argônio até atingir uma pressão em torno de 100 kPa. Esse procedimento foi repetido três vezes para garantir que atmosfera no interior do forno fosse inerte.

Após a limpeza da atmosfera do forno, foi acionado o sistema de refrigeração do cadinho e a fonte elétrica foi ligada para formar o arco voltaico quando a ponta do eletrodo de tungstênio encosta-se no eletrodo preso ao cadinho. Assim o arco foi direcionado para os



elementos a serem fundidos mantendo o arco até que todo material esteja fundido. Para garantir uma maior homogeneidade, o lingote foi fundido por cinco vezes.

Após a fusão os lingotes foram forjados a frio, em uma forja rotativa, para se obter tarugos com diâmetros de aproximadamente 3,5 mm, o forjamento foi realizado em colaboração com a equipe do Prof. Dr Durval Rodrigues Jr., Escola de Engenharia de Lorena, USP. Após o forjamento rotativo os tarugos foram cortados em pedaços com comprimento de aproximadamente 100 mm, que são as amostras que foram submetidas aos diferentes tratamentos térmicos e dopagem.

Foram obtidas amostras em diferentes condições quanto ao tratamento térmico realizado. A Tabela 1 mostra a nomenclatura das amostras e suas respectivas condições.

Tabela 1 – Condições de obtenção e processamento das amostras.

Amostra	Condição
TNZT#1	<ul style="list-style-type: none"> – Fundida em cadinho refrigerado; – Forjamento rotativo.
TNZT#2	<ul style="list-style-type: none"> – Fundida em cadinho refrigerado; – Forjamento rotativo; – Tratada termicamente em sistema de ultra-alto vácuo a 1000 °C por 6 horas com resfriamento no forno.
TNZT#3	<ul style="list-style-type: none"> – Fundida em cadinho refrigerado; – Forjamento rotativo; – Tratada termicamente em sistema de ultra-alto vácuo a 1000 °C por 6 horas com resfriamento no forno. – Dopada com uma pressão parcial de oxigênio de 5×10^{-5} Torr e temperatura de 800 °C por um tempo de 30 minutos e resfriamento rápido com água.
TNZT#4	<ul style="list-style-type: none"> – Fundida em cadinho refrigerado; – Forjamento rotativo; – Tratada termicamente em sistema de ultra-alto vácuo a 1000 °C por 6 horas com resfriamento no forno. – Dopada com uma pressão parcial de oxigênio de 1×10^{-4} Torr e temperatura de 800 °C por um tempo de 30 minutos e resfriamento rápido com água.



Densidade

O método utilizado para se medir a densidade da amostra foi o Princípio de Arquimedes, que decorre do fato que todo corpo sólido quando imerso parcial ou totalmente em um líquido, recebe deste líquido um empuxo cujo módulo é igual ao peso do líquido deslocado pelo corpo [58,59].

O peso de um corpo qualquer é:

$$P = mg \quad (47)$$

em que m é massa do corpo no ar e g é aceleração da gravidade.

Quando o corpo é imerso no líquido, a resultante das forças agindo no corpo será dada pela seguinte expressão:

$$P = P_{ap} + E \quad (48)$$

Com

$$P_{ap} = m_{ap}g \quad (49)$$

$$E = g \rho_{obj} V \quad (50)$$

$$V = \frac{m}{\rho_{obj}} \quad (51)$$



em que P_{ap} é o peso aparente do corpo;

m_{ap} é a massa aparente do corpo;

E_p é o empuxo, ρ_{Liq} é a densidade do líquido;

V é o volume de líquido deslocado;

ρ_{obj} é a densidade do corpo

Assim, substituindo as equações (47), (49), (50) e (51), na equação (48) e reescrevendo-a, obtêm-se:

$$\rho_{obj} = \frac{m}{(m - m_{ap})} \rho_{Liq} \quad (52)$$

Essa equação nos fornece a densidade de um corpo sólido utilizando a massa do objeto medida no ar e imerso em um líquido (massa aparente) e a densidade deste líquido.

Para efetuar as medidas de densidade foram utilizados uma balança analítica modelo Explorer da Ohaus Corporation e o seu “Kit” de determinação de densidade.

As medidas de densidade foram efetuadas seguindo os seguintes procedimentos: primeiro mede-se a massa do corpo no ar e após mede-se, com o auxílio de um béquer contendo água destilada e o “Kit” de medida de densidade, a massa do corpo imerso na água. A medição da massa das amostras é repetida várias vezes visando minimizar os erros. A densidade da amostra é obtida por meio da equação (52).



Difração de Raios X

Os raios X foram descobertos em 1895 pelo físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen e o nome se deve à sua natureza desconhecida naquele tempo. Diferente da luz visível, estes raios são invisíveis, mas viajam em linha reta e afetam filmes fotográficos do mesmo modo que outros tipos de radiação [60].

Conhecemos hoje que os raios X são radiações eletromagnéticas de mesma natureza que a luz, mas com comprimento de onda muito curto da ordem de angstrom (\AA). Os raios X utilizados na difração têm comprimento de onda de aproximadamente $0,5 - 2,5 \text{\AA}$, portanto, os raios X ocupam a região entre os raios gama e ultravioleta.

Os raios X têm grande uso na vida moderna, além do seu emprego nas radiografias, seu poder de penetração é muito útil também na verificação da qualidade e localização de defeitos estruturais em peças e materiais, no estudo da estrutura cristalina da matéria, inclusive a do DNA, na indústria e em quase todos os campos da ciência e da tecnologia.

Uma das técnicas mais utilizadas no estudo da estrutura de materiais é a difração de raios X (DRX). No difratômetro, a intensidade do feixe difratado é medida diretamente por um contador eletrônico. Existem muitos tipos de contadores, mas todos convertem raios X que entram como ondas ou pulsos de corrente elétrica no circuito conectado ao contador. Este circuito conta o número pulsos de corrente por unidade de tempo, e este número é diretamente proporcional à intensidade do feixe de raios X entrando no contador [60]. A Figura 7 mostra um diagrama esquemático do difratômetro de raios X.

William Henry Bragg e William Lawrence Bragg (1913) foram os primeiros mostrar que o processo de espalhamento o qual conduz a difração pode igualmente ser visualizado como se os raios X estivessem refletindo em planos imaginários definidos pelos índices de Miller.

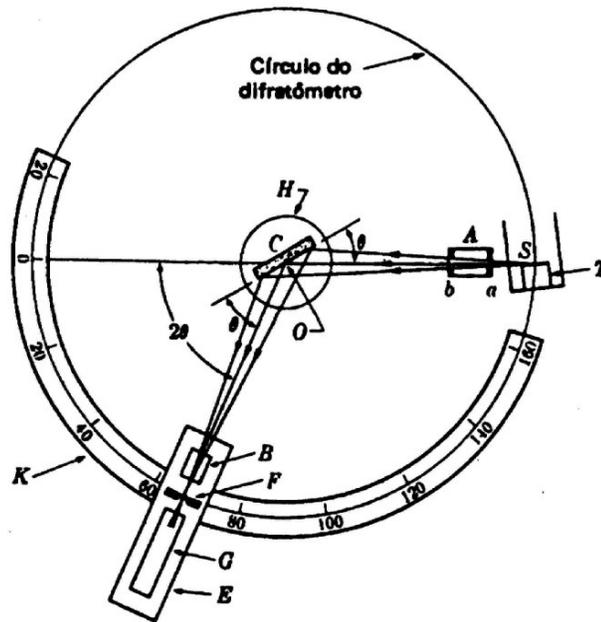


Figura 7 - Diagrama esquemático do difratômetro de raios X.

A radiação utilizada tanto na câmara de Debye-Scherrer quanto no difratômetro é essencialmente monocromática, e o detector de raios X está localizado em uma circunferência centrada na amostra. A amostra é colocada em C sobre um suporte H, o qual pode rotacionar em torno do eixo O perpendicular ao plano da figura, como mostra a Figura 7. Os raios X divergem da fonte que está em S e são difratados pela amostra para formar um feixe convergente difratado que é focado na fenda F e então entra no contador G. A e B são fendas especiais que colimam os feixes incidente e difratado. A fonte e o contador podem se mover sobre o círculo do difratômetro onde existe uma escala graduada K.

A Figura 8 mostra os raios X chocando-se contra 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 com fonte de espalhamento, a distância d_{hkl} é o espaçamento interatômico. Olhando somente para os feixes 1 e 2 nota-se que haverá interferência construtiva quando as duas ondas refletirem em fase, satisfazendo a lei de Bragg [60].



$$\text{sen } \theta = \frac{\lambda}{2 d_{hkl}} \quad (53)$$

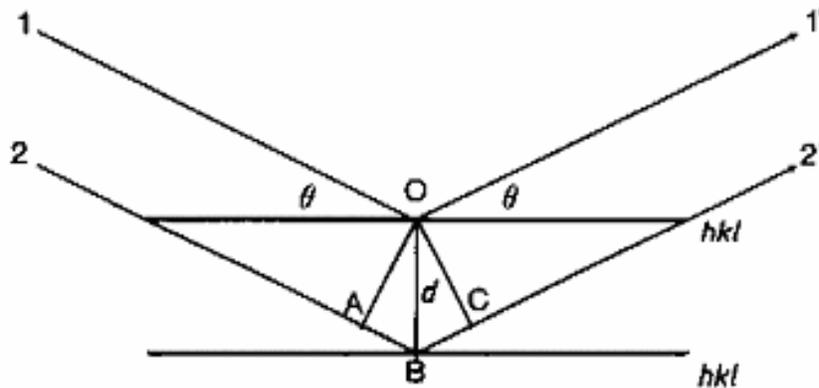


Figura 8 - Difração de raios X nos planos cristalinos.

A equação (53) 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.

A Lei de Bragg nos permite conhecendo λ e medindo θ calcular d_{hkl} e descobrir as dimensões da cela unitária. A relação entre o parâmetro de rede (a) do sistema cúbico e a distância interplanar d_{hkl} é dada pela seguinte expressão [60,61]:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (54)$$

As análises por meio de difração de raios X foram efetuadas em um difratômetro Rigaku pertencente à Faculdade de Ciência da UNESP de Bauru, com radiação K_{α} do cobre. Os dados de intensidade e ângulo foram coletados automaticamente. Os difratogramas foram



obtidos após cada processamento efetuado nas amostras, para verificar possíveis alterações estruturais.

As medidas de difração de raios X foram realizadas nas amostras em forma de pó, utilizando a radiação K_{α} do cobre gerada com uma corrente de 20 mA e com potencial de aceleração de 40 kV, foi utilizado velocidade de varredura de $2^{\circ}/\text{min}$ no intervalo de 3 a 100° (2θ) no modo contínuo.

Microscopia Eletrônica de Varredura

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é uma das formas de microscópio mais utilizadas no campo da Ciência dos Materiais para analisar estruturas dos materiais. O MEV é popular porque combina algumas das simplicidades e facilidades de preparação do microscópio óptico com a performance e flexibilidade dos mais caros e complexos microscópios eletrônicos de varredura [62].

O princípio do MEV é mostrado na Figura 9. Dois feixes de elétrons são utilizados simultaneamente, um incide na amostra a ser examinada e o outro incide no tubo de raios catódicos (CRT) visto pelo operador. Como resultado do impacto do feixe incidente na amostra várias emissões de elétrons e fótons são produzidas. O sinal escolhido é coletado, detectado e amplificado para modular a luminosidade do segundo feixe de modo que um grande sinal coletado produz uma mancha clara e um pequeno sinal produz uma mancha escura.

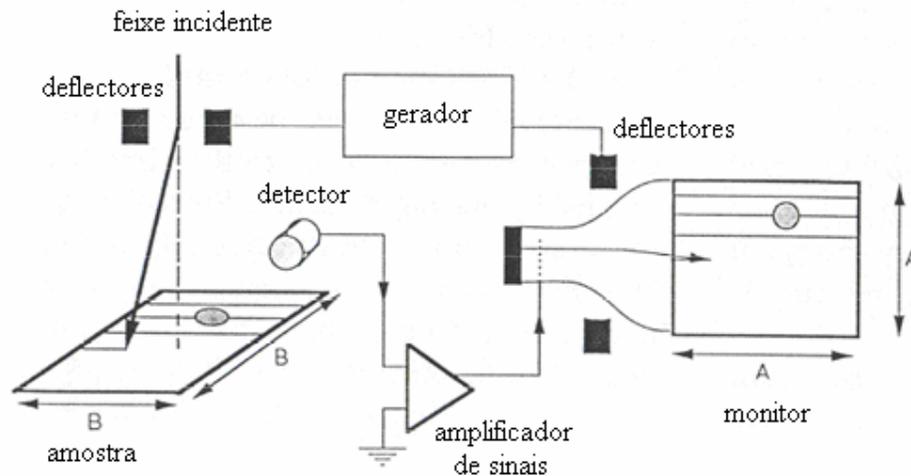


Figura 9 - Diagrama esquemático de um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) [62].

Os dois feixes varrem pontos sincronizados. Para cada ponto examinado na amostra, existe um ponto correspondente no CRT. Eles iniciam no canto esquerdo da área a ser examinada, varrem uma linha paralela à borda e quando chegam ao fim retornam a extremidade inicial e varrem uma segunda linha e assim por diante até que tenham examinado toda a área.

Tendo a amostra um comprimento de $A \times A$ e a imagem formada no CRT um comprimento $B \times B$. As variações no sinal proveniente da amostra serão mapeadas no CRT com variações de luminosidade com uma amplificação de A/B , assim, a imagem é produzida sem qualquer lente. Este método oferece algumas vantagens importantes:

1. O aumento é alcançado de forma puramente geométrica e pode ser variado por uma simples mudança de área examinada na amostra.
2. Qualquer emissão que possa ser estimulada da amostra sob o impacto do feixe de elétrons incidente pode ser coletada, detectada e usada para formar a imagem.
3. Diferentes tipos de imagens podem ser produzidas e exibidas simultaneamente da mesma área da amostra.
4. Devido à figura exibida na tela ser formada por um sinal elétrico, o qual varia com a posição do feixe, a figura pode ser eletronicamente processada para controlar ou aumentar o contraste, reduzir ruídos, identificar traços, etc.



O feixe de elétrons pode produzir raios X fluorescentes que podem ser detectados e a medidas destes raios X permitem que uma identificação química seja feita [62]. O procedimento mais comum é detectar o sinal de raios X com um espectrômetro de energia dispersiva (EDS)

O MEV pode ter acoplado um EDS o que possibilita rapidamente fazer micro-análises elementares de qualquer área da amostra irradiada pelo feixe de elétrons. A combinação de micro-análises de raios X e os vários modos de imagem do MEV constituem uma poderosa ferramenta de análise utilizada na ciência dos materiais.

Foram cortadas lâminas das amostras em uma máquina de corte de baixa velocidade com disco diamantado e como fluido refrigerante foi utilizado um óleo sintético diluído em água. Após o corte, as amostras foram embutidas em resina. O lixamento das amostras foi realizado utilizando lixas de grana 220, 320, 400, 500, 600, 800 e 1200, a mudança para uma lixa de maior grana foi feita assim que os riscos da lixa de menor grana desapareceram. Após esse procedimento efetuou-se o polimento mecânico com o uso de pasta de diamante de 1 μ m, em pano de nylon, até a eliminação dos riscos. Após o polimento mecânico foi efetuado um ataque químico para revelar a microestrutura das amostras e a solução utilizada foi 20 ml HNO₃ + 10 ml HF + 50 ml H₂O.

Tratamento Térmico

A proposta de qualquer processamento termomecânico é produzir a mudança desejável na estrutura do metal pelo aquecimento a uma temperatura e tempo especificados e por um subsequente resfriamento controlado [63].

Os principais fatores que agem no tratamento térmico são temperatura e tempo, de modo que esse processo pode ser representado em coordenadas temperatura e tempo (T- t).

As condições do tratamento térmico são caracterizadas pelos seguintes parâmetros: temperatura de aquecimento T_{max} , isto é, a temperatura máxima no qual o metal é aquecido, tempo de permanência na temperatura de aquecimento t_h , velocidade de aquecimento v_h e velocidade de resfriamento v_c .



Para mudar as propriedades de uma liga é essencial que o tratamento térmico produza certas mudanças na sua estrutura resultando das transformações de fase. Se o metal está em um estado estruturalmente instável, o aquecimento pode aumentar a mobilidade dos átomos e o metal aproximará de um estado de equilíbrio no qual o tratamento térmico será possível sem transformações de fase.

A Figura 10 mostra um diagrama esquemático do sistema de tratamento térmico e dopagem de amostra que foi utilizado para a realização dos tratamentos térmicos de homogeneização e dopagens das amostras. Este sistema pertence ao Laboratório de Relaxações Anelásticas da UNESP de Bauru, a Figura 11 mostra uma foto do sistema em operação.

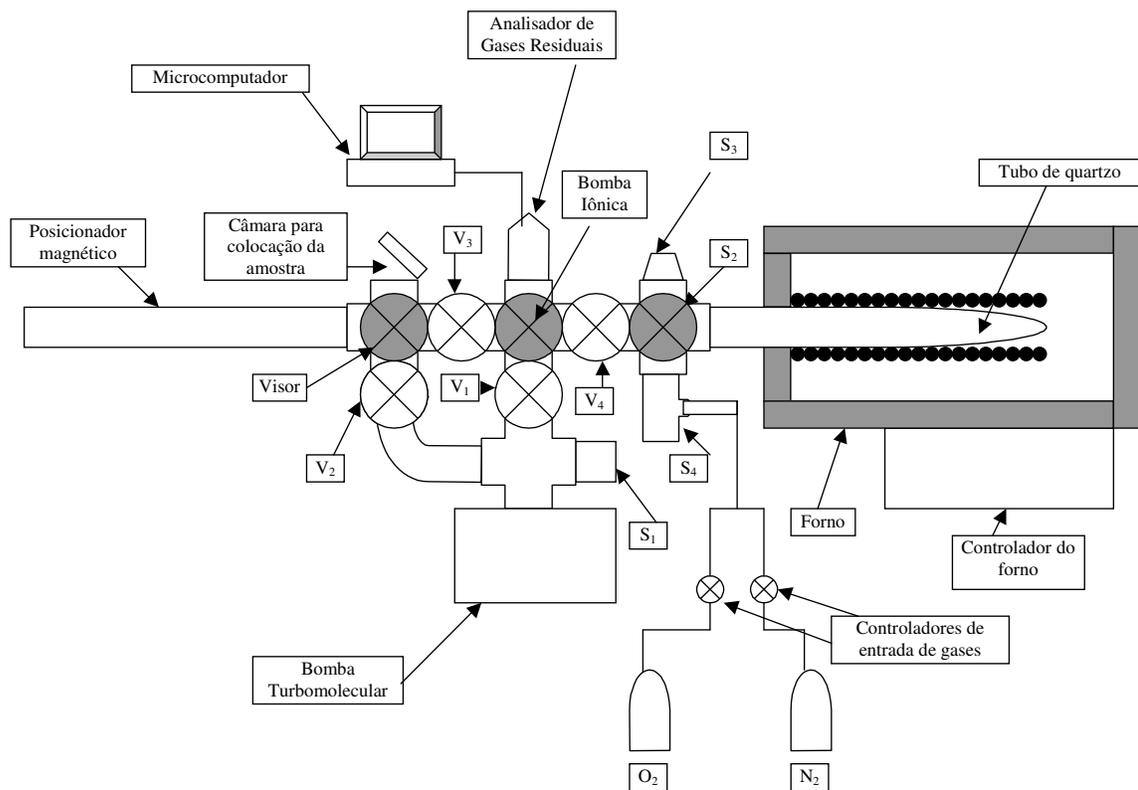


Figura 10 - Diagrama esquemático do sistema de tratamentos térmicos e dopagem de amostra.



Figura 11 - Foto do sistema de tratamento térmico e dopagem

O sistema é composto basicamente por eixo horizontal onde contém uma câmara para troca de amostra, um posicionador magnético e um tubo de quartzo onde é realizado o tratamento térmico.

O bombeamento, para manter o sistema em vácuo, é feito por meio de uma bomba mecânica, uma bomba turbomolecular e uma bomba iônica. Existem acopladas ao sistema duas linhas de gases, uma de nitrogênio e uma de oxigênio, com as quais é possível efetuar as dopagens das amostras. O aquecimento é realizado por um forno tipo túnel que permite realizar tratamentos térmicos em temperaturas de aproximadamente 1200 °C.

O procedimento para realizar os tratamentos é relativamente simples, a amostra é colocada em um aparador localizado na extremidade do posicionador magnético. Existem duas válvulas no eixo horizontal que servem para isolar a câmara de troca de amostra da câmara do tratamento térmico.

Esse sistema para tratamentos térmicos trabalha com ultra-alto vácuo, isto é pressão da ordem de 10^{-9} Torr. Assim, antes de qualquer tratamento é efetuada a limpeza da atmosfera no interior do sistema efetuando-se vácuo na câmara de tratamento térmico até alcançar a pressão acima mencionada. Ainda no sistema de tratamentos térmicos existe um analisador de



gases residuais (RGA), para monitorar o ambiente atmosférico durante realização dos tratamentos térmicos.

Biocompatibilidade

Na seção 0 foi descrito os níveis de avaliação da biocompatibilidade que podem ser realizados. Assim, foi efetuada a avaliação quanto à biocompatibilidade das amostras com base no nível inicial de avaliação do material, ou seja, testes de citotoxicidade *in vitro* utilizando cultura de células.

Os ensaios de citotoxicidade das amostras foram realizados no Laboratório de Biologia Celular do Instituto de Biologia da UNICAMP, pela bióloga do Laboratório de Relaxações Anelásticas, Tatiani Ayako Goto Donato com a colaboração do Prof. Dr. Arnaldo Rodrigues dos Santos Júnior [64].

Com o auxílio máquina de corte de baixa velocidade com disco diamantado, foram retiradas das amostras lâminas com 1 mm de espessura, que passaram por processos de limpeza e esterilização em câmara de fluxo laminar por 20 minutos, com radiação ultravioleta (UV). Antes desse processo, as amostras foram pesadas para que se calculasse a quantidade de meio de cultura (Ham F10) a ser utilizado no teste de citotoxicidade indireta. Após a esterilização as amostras foram colocadas em frascos estéreis que foram lacrados para evitar a contaminação das amostras.

As células utilizadas foram do tipo Vero p240 que é uma linhagem celular fibroblástica, obtidas a partir de células renais de macaco verde africano. Essas células ficam aderidas a uma superfície sólida se multiplicando até formarem uma camada contínua que geralmente tem a espessura de uma célula. Assim, elas foram adicionadas ao meio Ham - F10 enriquecido com 10% de soro fetal bovino (SFB) e colocadas em garrafas com 25 cm² de área, onde irão se multiplicar.

O meio de cultura enriquecido contém todos os nutrientes necessários para as células manterem a sobrevivência e o funcionamento. O SFB contém fatores que vão estimular a multiplicação das células.



O meio de cultura apresenta pH próximo do neutro e à medida que as células vão se multiplicando e utilizando os nutrientes, o meio passa a ficar ácido e impróprio para a viabilidade celular, sendo assim quando o meio se tornava impróprio, este era então trocado por um novo.

O crescimento celular foi monitorado a cada 24 horas e quando o número de células era grande o suficiente de modo que cobrisse toda a superfície da amostra foi efetuado o repique, isto é a tripsinização e fez-se ainda, o desprendimento das células usando tripsina. Após a tripsinização, as células foram suspensas em 10 mL de meio de cultura enriquecido, onde 5 mL ficaram na mesma garrafa e 5 mL foram colocados em uma nova garrafa.

Antes da divisão das células em suspensão em garrafas diferentes, foi retirado 1 mL para fazer a contagem das células em uma câmara de Neubauer. Para facilitar a visualização das células mortas, foi usado o corante azul de Trypan. As células foram contadas nos quadriláteros grandes e em duplicata, isto é, foram contados oito quadriláteros da câmara. Após a contagem, foi calculado o número médio de células existentes nos oito quadriláteros, o número médio obtido foi multiplicado por 2 – fator da diluição usada – e depois por 10.000 – fator de conversão da câmara de Neubauer – para encontrar o número de células existentes em cada mililitro da suspensão inicial de células. Sabendo o número de células existentes em cada mililitro, diluiu-se o volume reservado da suspensão inicial, chegando-se ao número desejado de células.

No teste de citotoxicidade direta, foram utilizadas seis laminas de cada amostra, sendo colocadas em placas com 96 poços, a cada poço da placa foi adicionada a quantidade de $2,5 \times 10^5$ células/mL e 10 μ L de meio de cultura. A placa ficou em estufa por 48 horas, tempo necessário para que as células aderissem a superfície da placa ou do material.

Como controle negativo utilizou-se a própria placa de cultura e como controle positivo utilizou-se uma solução de meio de cultura enriquecido com SFB e 10% de fenol. A placa permaneceu por mais 24 horas em estufa e em seguida foram realizados os testes de MTT.

No teste de citotoxicidade indireta foram obtidos os extratos das amostras em meio de cultura Ham F10, sendo colocado 10 mL de meio para cada 1 g de material, assim as



amostras foram colocadas em um frasco com a quantidade de meio adequada sendo incubadas por 24 horas.

Após esse período as células foram inoculadas nos poços e colocadas em estufa por 48 horas, sendo utilizado como controle negativo o extrato de poliestireno e como controle negativo a solução Ham F10 enriquecida com SFB mais 10% de fenol.

A avaliação da viabilidade celular foi feita de modo quantitativo nos teste direto e indireto por meio da leitura de absorbância e qualitativo por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Ensaio de Corrosão

Os ensaios de corrosão foram realizados no Laboratório de Catálise e Eletrocatalise da UNESP de Bauru, em cooperação com o Prof. Dr. Antonio Carlos Dias Ângelo. As medidas foram efetuadas em um Potenciostato/Galvanostato EGG&PAR modelo 283 por meio de software M270, que tem associado um microcomputador para aquisição e tratamentos dos dados.

As amostras são lixadas e polidas para que se tenha uma superfície lisa sem a presença de rugas ou imperfeições. Após a etapa de lixamento e polimento as amostras são limpas com uma solução a base de acetona para retirar a gordura e sujeira proveniente da etapa de preparação anterior.

Como meio aquoso que simule o fluido corpóreo foi utilizado uma solução de PBS (136 mM NaCl; 2,7 mM KCl; 6,5 mM Na₂HPO₄; 1,5 mM KH₂PO₄) [65]. A Figura 12 apresenta um diagrama do sistema de ensaio de corrosão. Na figura está representado o eletrodo de trabalho (ET), o eletrodo de referência (ER) e o contra eletrodo (CE).

Antes de se fazer o levantamento dos dados da curva de polarização foi efetuado um monitoramento periódico do potencial de equilíbrio durante 24 horas com o auxílio de um voltímetro. Após esse período de 24 horas a célula eletroquímica foi conectada ao potenciostato e obtida a curva de polarização.

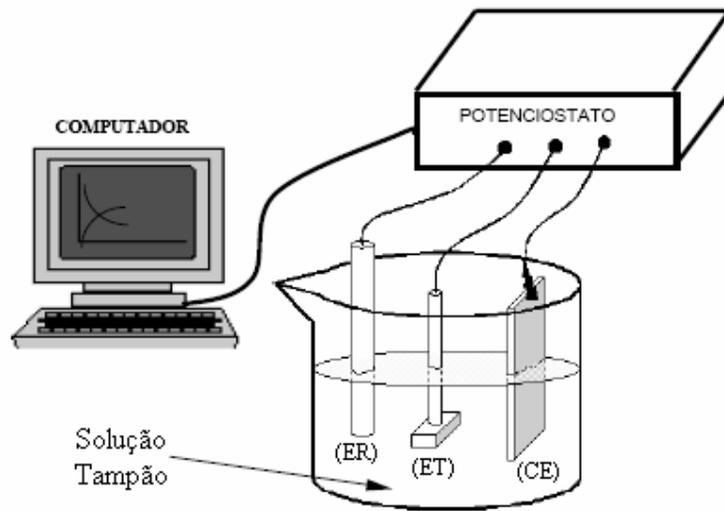


Figura 12 - Diagrama do sistema de ensaio de corrosão.

Espectroscopia Mecânica

Para se realizar as medidas de atrito interno, a técnica utilizada foi a de baixa frequência, isto é, a técnica do Pêndulo de Torção, montado no Laboratório de Relaxações Anelásticas, Faculdade de Ciências, UNESP. A Figura 13 mostra um diagrama de corte do pêndulo e a Figura 14 mostra uma foto do sistema em operação.

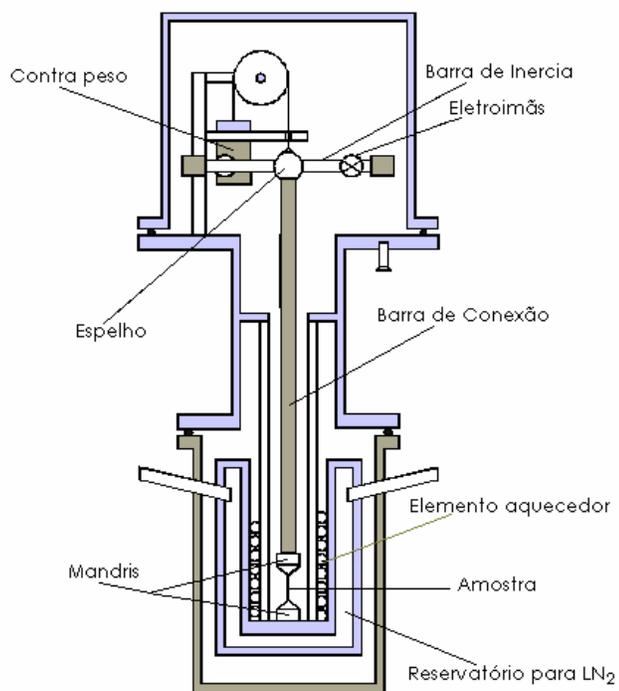


Figura 13 - Diagrama de corte do Pêndulo de Torção.



Figura 14 - Foto do pêndulo de torção.



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

- Sistema Criogênico: consiste num criostato construído em aço inoxidável, contendo em seu interior um reservatório para nitrogênio líquido com capacidade para cinco litros;
- Pêndulo de Torção: constitui na principal ferramenta de medida de atrito interno. É constituído pelo suporte da amostra, barra de conexão, barra de inércia e contrapeso;
- Acionamento e Coleta de Dados: foram colocados dois eletroímãs, um em cada lado da barra de inércia, os quais servem para dar o torque inicial ao pêndulo. Esses eletroímãs são acionados por meio de uma fonte externa. A coleta de dados é feita por meio de uma interface acionada por um computador. Esta interface está conectada a dois fotosensores que são acionados pelo feixe do laser que é refletido por um espelho colocado na haste do pêndulo. Esta interface possibilita fazer, rapidamente, medidas do tempo e frequência de cada oscilação [66];
- Sistema de aquecimento: é constituído de um forno de resistência, sendo alimentado por uma tensão alternada e com a corrente elétrica sendo controlada por um transformador de tensão variável. A temperatura na amostra é medida com auxílio de um termopar ligado a um multímetro digital.

Para se efetuar as medidas, a amostra é colocada na parte inferior do pêndulo, dentro do sistema criogênico, presa por dois mandris. Na parte superior do pêndulo, os eletroímãs localizados na barra de inércia, presa à haste central do pêndulo, são acionados por uma fonte externa, tirando o sistema de seu estado de equilíbrio, pondo-o a oscilar.

Para evitar que a amostra seja contaminada, as medidas são efetuadas em vácuo melhor que 10^{-5} Torr. Este vácuo é obtido por meio de um sistema de bombeamento composto por uma bomba mecânica e uma bomba difusora.

A temperatura é medida por um termopar de cobre-constantan com referência no gelo. Para variar a temperatura da amostra, utilizamos um forno de resistência cuja potência é



ajustada por meio de um transformador regulável. Com o auxílio da câmara criogênica pode-se fazer medidas num intervalo de temperatura compreendida entre 100 e 700 K.

O princípio utilizado para medir o decremento logarítmico foi o método das velocidades.

Este método parte do princípio de que o movimento do sistema é o de um oscilador harmônico simples com amortecimento e pode ser descrito por [67]:

$$\frac{d^2x}{dt^2} + 2k \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x = 0 \quad (55)$$

em que k representa o amortecimento, $\omega_0 = 2\pi f$; f é a frequência de natural de oscilação sem amortecimento.

Quando $x = 0$ a $t = 0$ a solução da equação (55) será:

$$x = A e^{-kt} \sin \omega t \quad (56)$$

$$\text{em que } \omega = \omega_0 \left(1 - \frac{k^2}{\omega_0^2} \right)^{\frac{1}{2}}$$

O decremento logarítmico é dado por:

$$\delta = k\Gamma = \pi Q^{-1} \quad (57)$$

em que Γ é o período.



O atrito interno (Q^{-1}) normalmente é determinado tomando o número de oscilações (N) para a amplitude decair de x_1 para x_2 . Assim:

$$\delta = \frac{1}{N} \ln \left(\frac{x_1}{x_2} \right) \quad (58)$$

O decremento logarítmico, δ , também pode ser obtido da medida de velocidade a deslocamento zero ao invés de deslocamento a velocidade zero. Em $x = 0$, $v = \dot{x} = \omega A e^{-kt}$.

Medindo v_0 a $t = 0$ e v_n a $t = n\tau$, teremos:

$$\delta = \frac{1}{n} \ln \left(\frac{v_0}{v_n} \right) \quad (59)$$

Do ponto de vista experimental tem-se dois fotosensores posicionados ao longo de uma linha horizontal separados por uma distância s . Então se os tempos para atravessar a distância 0 a s_1 são t_0 e t_n , e utilizando a velocidade média sobre esta distância, a equação (59) torna-se:

$$\delta = \frac{1}{n} \ln \left(\frac{t_n}{t_0} \right) \quad (60)$$

para a qual uma boa aproximação quando temos um δ pequeno é:



$$\delta = \frac{1}{n} \frac{t_n - t_0}{(t_n + t_0)} = \frac{1}{n} \frac{\Delta t}{\bar{t}} \quad (61)$$

estando dentro de 1% para valores de t_n/t_0 acima de 1,5. Esta é uma condição que sempre é satisfeita na prática.

A condição sob a qual a velocidade média entre $x = 0$ e $x = s_1$ pode ser usada ao invés da velocidade instantânea a $x = 0$ é obtida retornando para a equação (56) a qual nos leva a:

$$\delta = \frac{1}{n} \ln \left(\frac{\sin \omega t_n}{\sin \omega t_0} \right) \quad (62)$$

Expandindo em termos de Δt e \bar{t} ,

$$\delta = \frac{1}{n} \frac{\Delta t}{\bar{t}} \left(1 - \frac{\omega^2}{3} \bar{t}^2 + \dots \right) \quad (63)$$

Isto raramente causará mais que 3% de erro, e se necessário pode ser conferido visto que os valores de todas as quantidades envolvidas são conhecidos.

Condições similares são aplicadas para atravessar a distância $-s_2$ para 0, então se agora t_0 , t_n , Δt e \bar{t} são aplicados para a distância total $-s_2$ a s_1 , então δ é dado por:

$$\delta = \frac{1}{n} \frac{\Delta t}{\bar{t}} \quad 64$$

Assim um alinhamento exato de modo que $s_1 = s_2$ não é necessário.



V. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização das Amostras

Neste trabalho foram utilizadas amostras policristalinas da liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta (porcentagem em peso), produzidas conforme a descrição anteriormente efetuada na seção 0, com diâmetro de aproximadamente 3,5 mm.

Para se obter uma completa caracterização das amostras foram realizadas análises químicas e MEV no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM) na Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) e no Departamento de Engenharia de Materiais da Faculdade de Engenharia Química de Lorena (FAENQUIL).

Foram retirados discos com 1 mm de espessura de cada uma das amostras da liga de TNZT, para determinar a composição média da liga, a Tabela 2 apresenta esta análise determinada por espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS).

Tabela 2 – Composição química das amostras estudadas

Amostra	Composição química (% em peso)			
	Ti	Nb	Zr	Ta
TNZT	(51,1 ± 0,3)	(36,6 ± 0,3)	(7,4 ± 0,5)	(4,9 ± 0,3)



É possível verificar pela Tabela 2 que existe uma pequena variação entre a composição nominal da liga e a composição experimental, principalmente na concentração de nióbio. Esta discrepância se deve pela solubilidade do nióbio na liga, e também por fatores de na hora da fusão das amostras.

Como as amostras estão em diferentes condições de processamento, foi efetuada análise química para determinar as concentrações de gases presentes nas diferentes condições. Estas análises foram realizadas no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM) na Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) e no Centro de Tecnologia de Processos e Produtos (CTPP) do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT). A Tabela 3 apresenta as concentrações de oxigênio, nitrogênio e hidrogênio.

Estas análises de gases são extremamente complexas, ainda mais quando se trabalha com materiais com temperaturas de fusão muito diferentes, assim parte dos elementos intersticiais podem ser aprisionados por elementos com ponto de fusão maiores.

Tabela 3 – Concentração de gases

Amostra	Concentração (% em peso)		
	O	N	H
TNZT#1	(0,28 ± 0,03)	(0,06 ± 0,06)	(0,0276 ± 0,0004)
TNZT#2	(0,271 ± 0,006)	(0,058 ± 0,002)	(0,0127 ± 0,0004)
TNZT#3	(0,253 ± 0,003)	(0,042 ± 0,001)	(0,0099 ± 0,0002)
TNZT#4	(0,232 ± 0,004)	(0,0369 ± 0,0003)	(0,008 ± 0,002)

Com o auxílio da equação (52) foi possível obter a densidade das ligas. A Tabela 4 apresenta os valores obtidos para as amostras utilizadas neste trabalho.



Tabela 4 – Densidade das amostras

Amostra	ρ (g/cm ³)
TNZT#1	(5,8243 ± 0,0002)
TNZT#2	(5,781 ± 0,006)
TNZT#3	(5,917 ± 0,002)
TNZT#4	(5,931 ± 0,002)

É possível verificar que a medida da densidade das ligas é superior a do titânio puro (4,45 g/cm³) e da liga comercialmente mais utilizada em implantes a Ti-6Al-4V (4,43 g/cm³). Tal fato faz sentido, pois existe a introdução de elementos na formação da liga com densidade superior à do titânio.

Analisado a Tabela 4 pode-se verificar uma variação na densidade das amostras nas diferentes condições. A Figura 15 apresenta um gráfico da densidade em função da concentração de oxigênio.

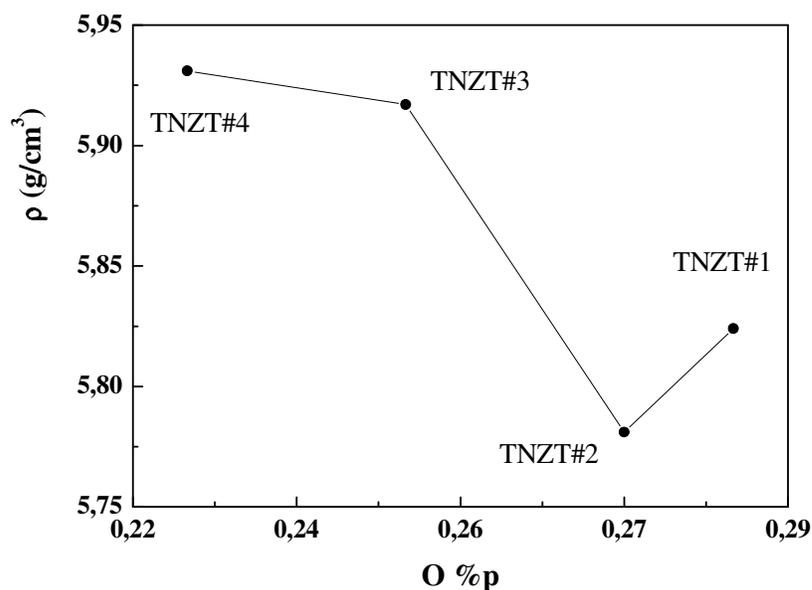


Figura 15 - Densidade das amostras em função da concentração de oxigênio nas amostras



Na Figura 15 é possível verificar que existe uma redução na densidade da amostra com o tratamento térmico de homogeneização. Isto é previsível, pois com esse tratamento ocorre um alívio de tensão e também pode ocorrer a evaporação de alguns elementos aderidos mais na superfície. Com as duas dopagens ocorre um aumento na densidade das amostras e uma possível explicação seria o aumento na concentração de oxigênio intersticial, dados que apresentam um ligeiro desvio em relação as análise de gases.

Para verificar a estrutura cristalina das amostras e o efeito dos diferentes tipos de processamentos, foram efetuadas medidas de difração de raios X. A Figura 16 apresenta os difratogramas das amostras.

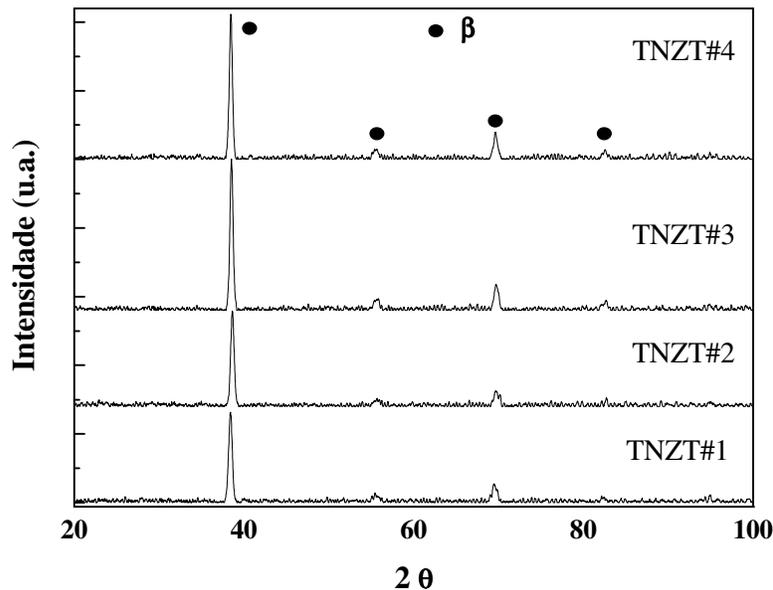


Figura 16 - Difratogramas de raios X das amostras utilizadas neste trabalho.

Nos difratogramas apresentados na Figura 16 pode-se observar a presença dos picos referentes à fase β da liga, mostrando uma boa estabilidade e a predominância desta fase nas amostras. A partir da equação (54) foi possível obter o parâmetro de rede das amostras e a Figura 17 mostra a variação do parâmetro de rede em função da concentração de oxigênio.

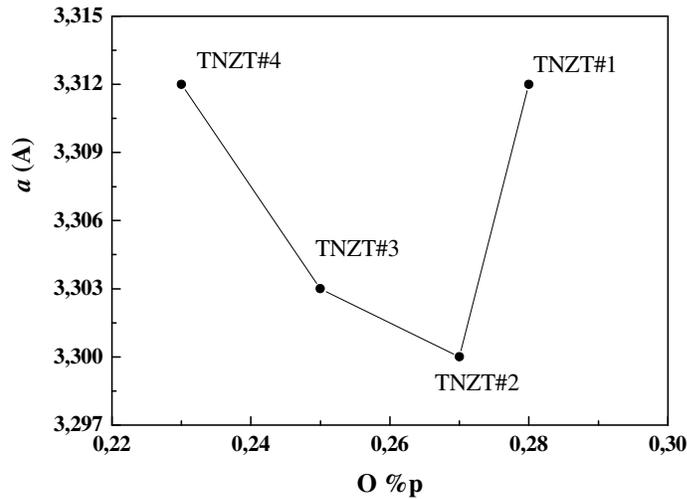


Figura 17 - Variação do parâmetro de rede das amostras em função da concentração de oxigênio.

O comportamento da variação do parâmetro de rede das amostras em função da concentração de elementos intersticiais indica que a liga está em solução sólida [68], indica também um aumento na concentração de elementos intersticiais na liga, pois estes elementos distorcem localmente a rede cristalina.

Para verificar a microestrutura das amostras foram efetuadas análises por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV). A Figura 18 apresenta a micrografia da amostra TNZT#1. É possível verificar uma microestrutura típica de materiais que sofreram trabalhos mecânicos, no caso deformação a frio em decorrência do forjamento rotativo.

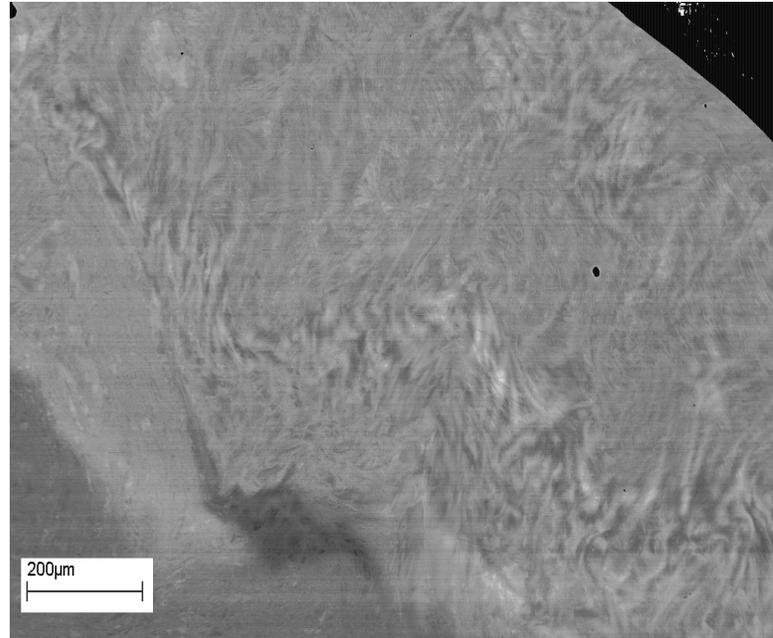


Figura 18 - Micrografia para a amostra TNZT#1, obtida por MEV.

Com o EDS foi possível realizar um mapeamento para se verificar como se encontra a distribuição dos elementos formadores da liga. Essa análise é apresentada na Figura 19, onde os pontos claros são onde o EDS encontrou o elemento monitorado, na Figura 19 **a** foi monitorado o titânio, na Figura 19 **b** foi monitorado a nióbio, na Figura 19 **c** foi monitorado o zircônio e na Figura 19 **d** foi monitorado o tântalo.

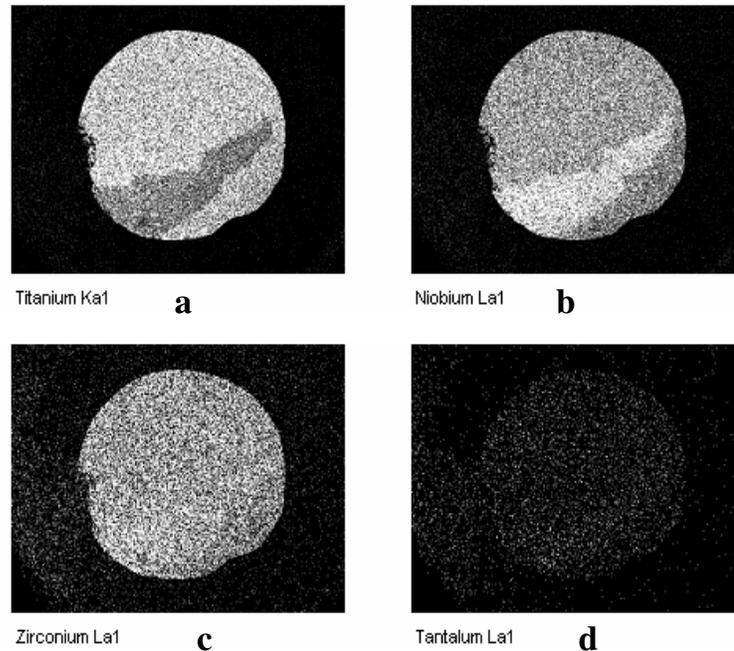


Figura 19 - Mapeamento da amostra TNZT#1.

Pela Figura 19 é possível verificar que existe uma boa distribuição dos elementos na amostra, porém existe, uma região que é mais rica em nióbio, com aproximadamente 53 % em peso (região escura na Figura 19 a e clara na Figura 19 b), isto é compreensível já que esta amostra se encontra no estado bruto de fusão. A homogeneidade da amostra pode ser melhorada realizando-se um tratamento térmico de homogeneização. Para garantir que houve a homogeneização das amostras foram realizados EDS em diferentes pontos das amostras e não foram verificadas diferenças significativas nas composições nestas regiões.

As Figuras 20 a 22 apresentam as micrografias das amostras TNZT#2, TNZT#3 e TNZT#4. Pelas micrografias é possível ver que as amostras possuem grãos característicos de materiais tratados termicamente. Ainda pelas micrografias foi possível verificar que as dopagens com oxigênio não alteraram as microestruturas das amostras, não havendo a precipitação de nenhuma fase nas amostras utilizadas neste trabalho.

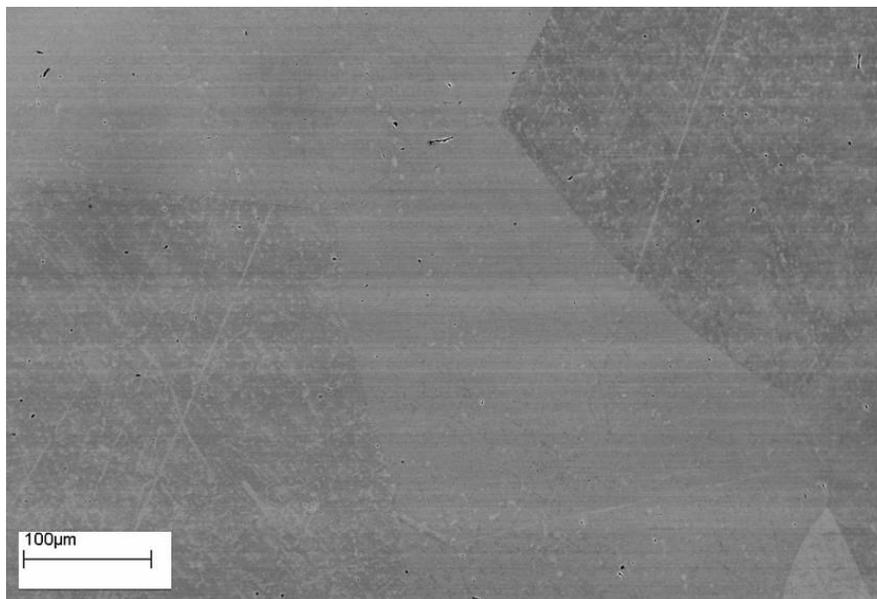


Figura 20 - Micrografia para a amostra TNZT#2, obtida por MEV.

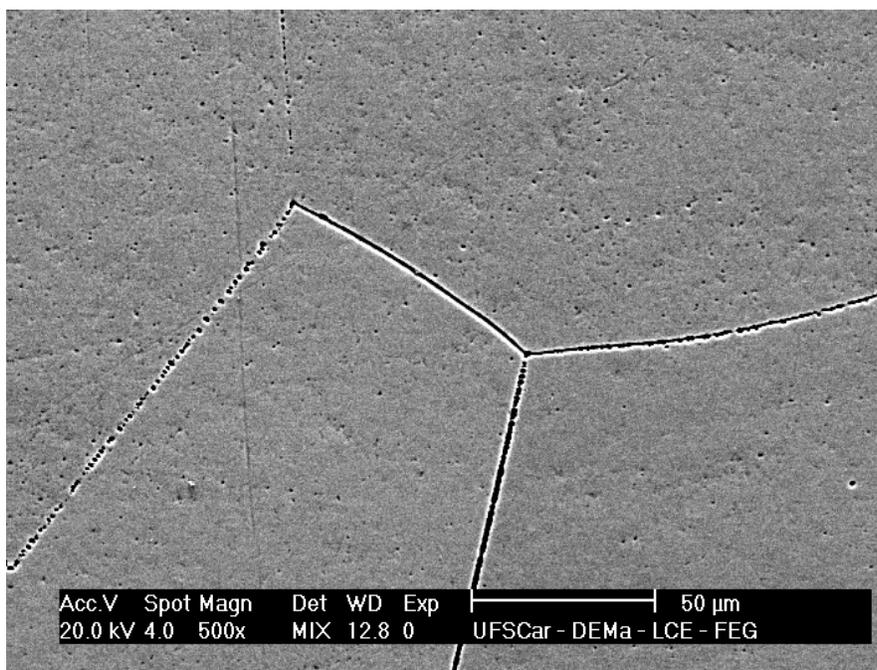


Figura 21 - Micrografia para a amostra TNZT#3, obtida por MEV.

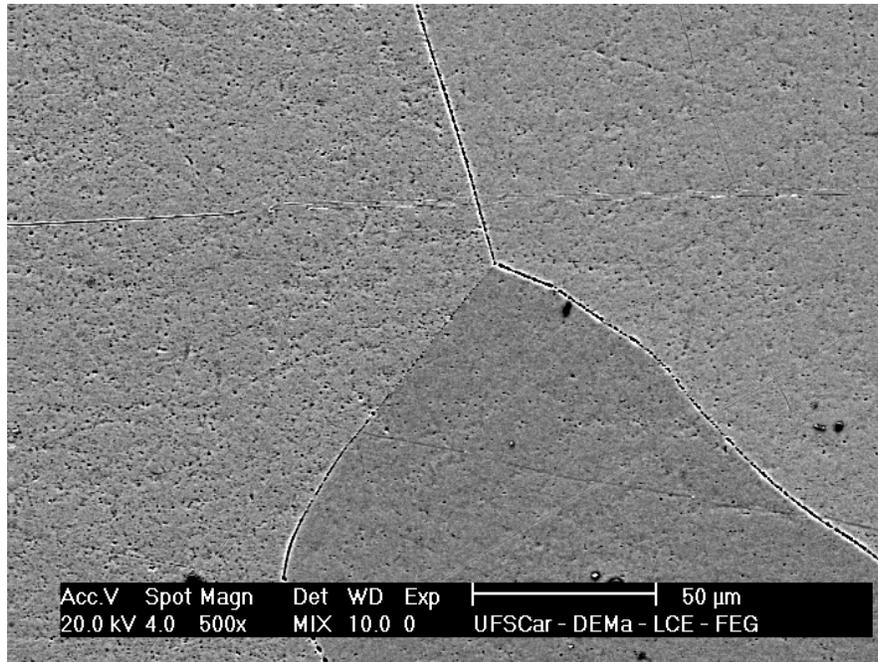


Figura 22 - Micrografia para a amostra TNZT#4, obtida por MEV.

Biocompatibilidade

Como se trata de uma nova liga para aplicação como biomaterial, os testes de biocompatibilidade para verificar se suas propriedades são adequadas para este tipo de aplicação é de fundamental importância, bem como sua alteração para diferentes tipos de processamentos das amostras.

O controle negativo utilizado, o fenol, apresentou um efeito tóxico muito forte às células Vero e após 48 horas de cultura, praticamente não havia mais células vivas. Já no controle negativo, que é a própria placa de cultura houve crescimento normal das células. A Figura 23 apresenta as análises de absorvância do teste direto.



Teste de Citotoxicidade Direta

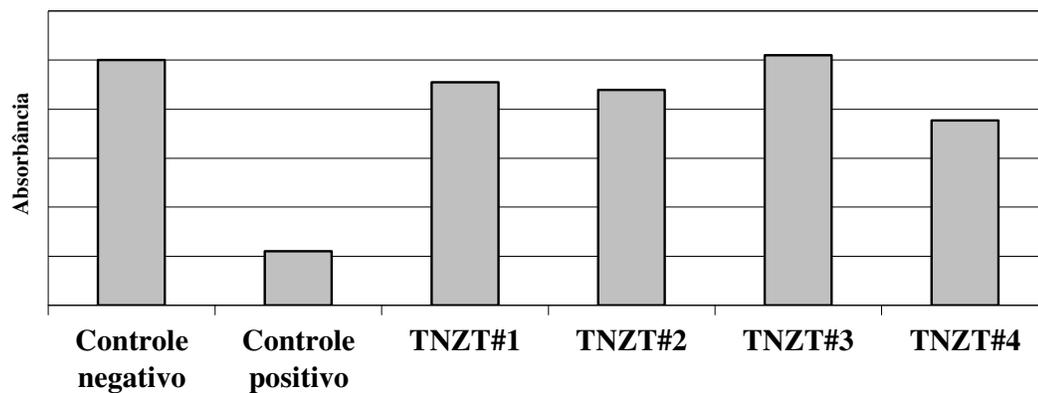


Figura 23 - Teste de citotoxicidade direta nas amostras TNZT.

Observando a figura acima é possível verificar que os dados de absorbância se aproximam do controle negativo. Assim, por estes dados tanto a amostra no estado bruto de fusão quanto a dopada com oxigênio não apresentam efeitos tóxicos.

Para confirmar a não toxicidade das amostras foram efetuados teste indiretos de citotoxicidade e para verificar a morfologia celular e se as células estão aderidas as amostras foram efetuados analises por meio de MEV [69].

A Figura 24 apresenta os resultados do teste indireto realizado nas amostras, neste caso também foi utilizado como controle negativo a própria placa de cultura e como controle negativo o fenol.



Teste de Citotoxicidade Indireta

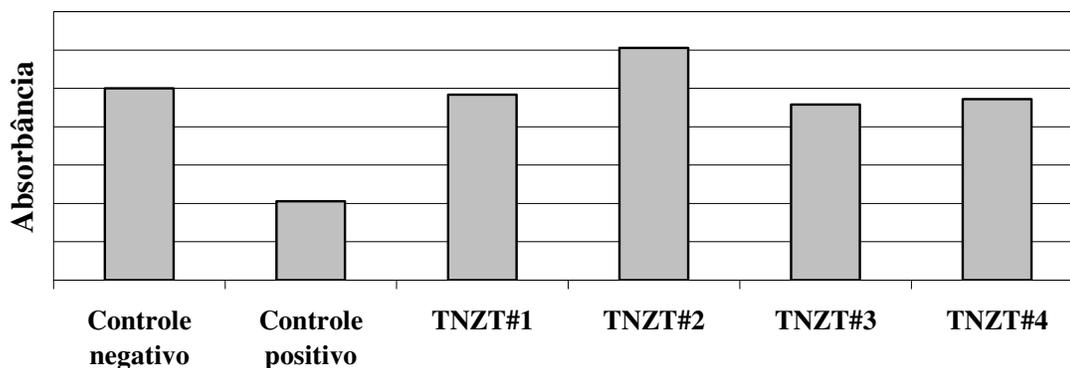


Figura 24 - Teste de citotoxicidade indireta nas amostras TNZT.

Como pode ser observado pela Figura 24 o resultado dos testes de citotoxicidade indireta os dados se aproximam muito do controle negativo, chegando em um dos casos ser até superior ao controle. Estes dados comprovam que as amostras não apresentam nenhum efeito tóxico [69,70].

Para excluir qualquer dúvida ainda existente pode-se observar as micrografias das amostras e verificar a morfologia das células presente na superfície das amostras. As Figuras 25 a 29 apresentam essas análises.

Nas micrografias é possível verificar uma ótima morfologia celular e uma boa interação entre células e material, o que indica de forma qualitativa que as amostras não apresentam efeitos tóxicos. As micrografias apresentaram muita semelhança entre as células crescendo no controle negativo e nas amostras [64,69].

É possível observar ainda que os fibroblastos exibiram morfologia alongada e lançamento de citoplasma celular sugerindo uma boa fixação aos materiais. De modo geral, as células na superfície das amostras se apresentam bem achatadas e bem aderidas ao material, não sendo observados sinais de degeneração celular quando comparadas ao controle e, ao contrário, figuras de divisão celular puderam ser vistas nas células cultivadas sobre todas as ligas testadas. Trabalhos publicados na literatura reportam comportamento similar ao descrito nesse trabalho [71,72]

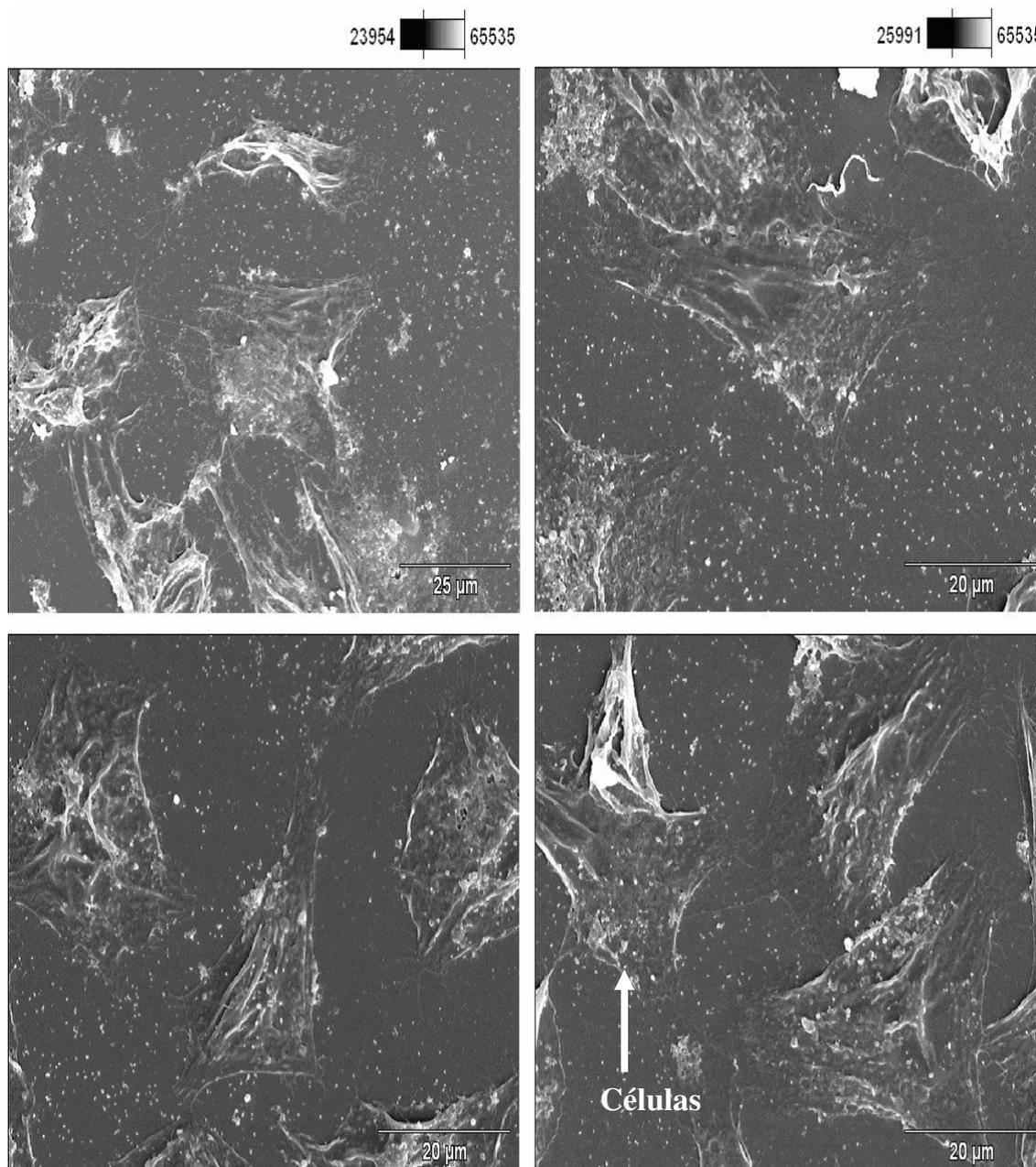


Figura 25 - Controle negativo, morfologia das células VERO crescendo sobre lamínula de vidro, obtidas por MEV.

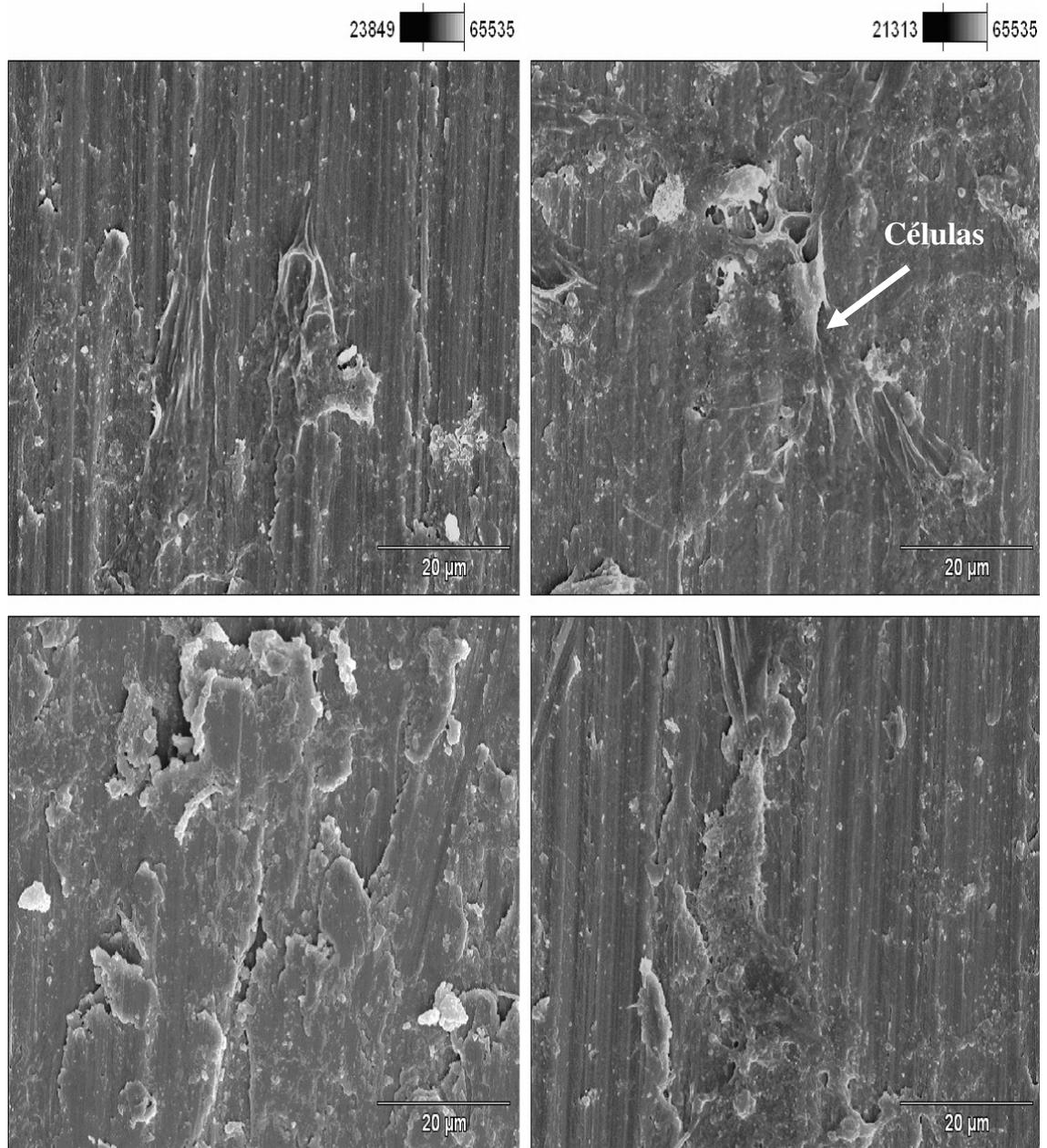


Figura 26 - Morfologia das células VERO crescendo sobre liga TNZT#1, obtidas por MEV.

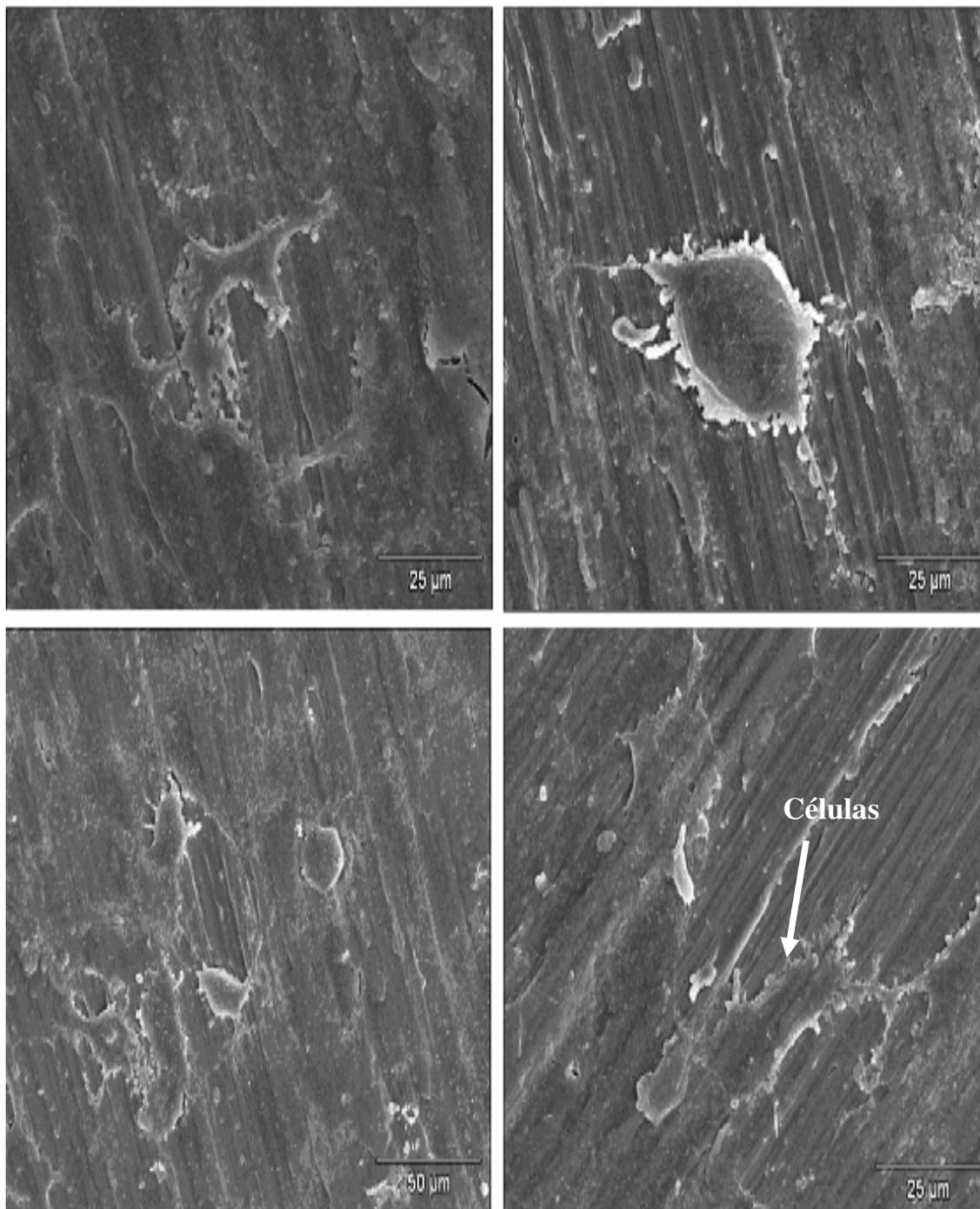


Figura 27 - Morfologia das células VERO crescendo sobre liga TNZT#2, obtidas por MEV.

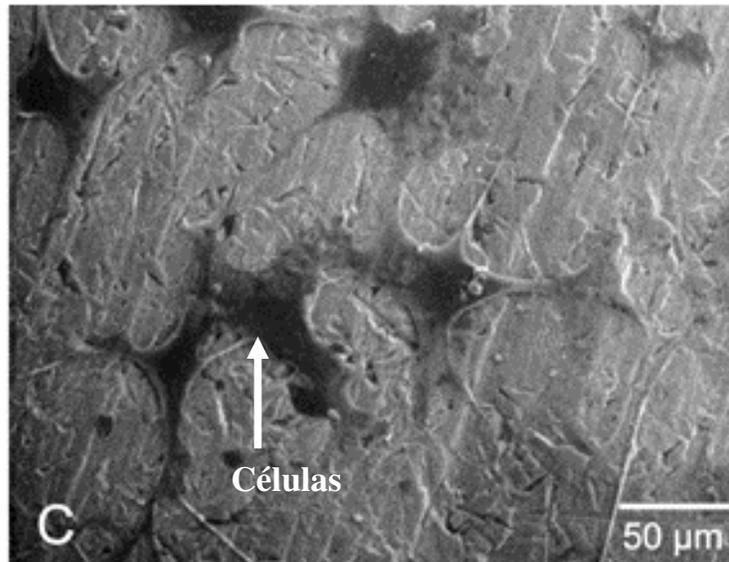


Figura 28 - Morfologia das células VERO crescendo sobre liga TNZT#3, obtidas por MEV.

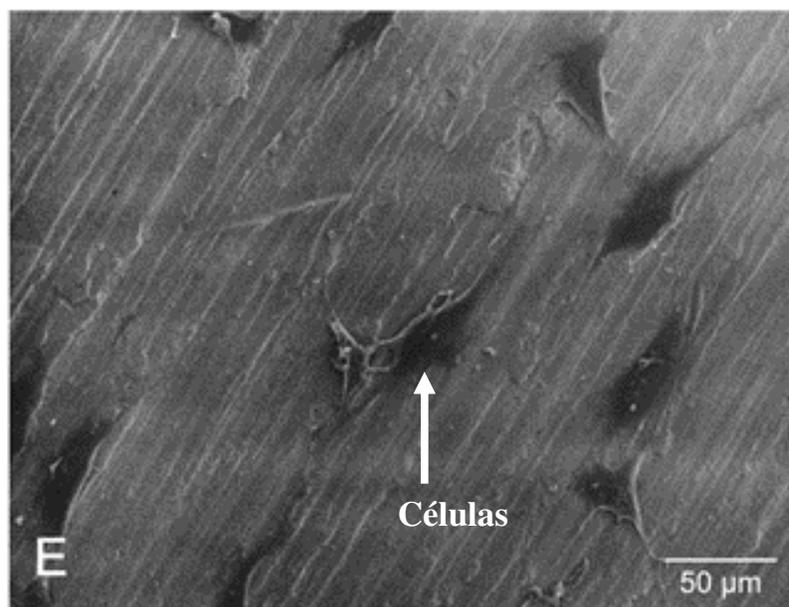


Figura 29 - Morfologia das células VERO crescendo sobre liga TNZT#4, obtidas por MEV.

As micrografias das amostras reforçam que a introdução de oxigênio aparentemente não altera a biocompatibilidade da liga TNZT.



Ensaio de Corrosão

As amostras que estão sendo estudadas têm como finalidade a utilização em implantes, ou seja, serão utilizadas dentro do corpo humano e em contato direto com fluidos e meios que são extremamente agressivos. Assim, ensaios de corrosão são de extrema importância para uma completa caracterização e um melhor entendimento sobre o comportamento destes materiais nestes tipos de meios.

Os ensaios de corrosão foram realizados conforme descrito na seção 0 e os resultados são apresentados na Figura 30. O potencial de corrosão é o valor onde acontece a intersecção dos ramos anódico e catódicos da curva de polarização [55].

Para obter a densidade de corrente de corrosão toma-se a extrapolação das partes linear dos ramos anódicos e catódico da curva de polarização e na intersecção das curvas extrapoladas tem-se a densidade de corrente de corrosão.

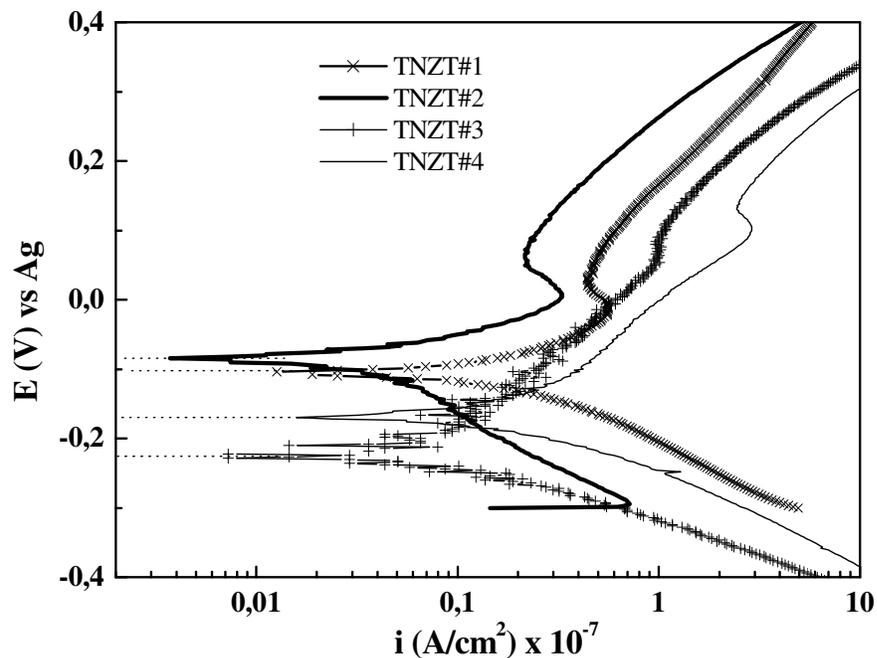


Figura 30 - Curva de polarização para as amostras TNZT.



É possível observar pelas curvas de polarização que a amostra TNZT#2 apresenta um comportamento mais nobre, pois tem um potencial de polarização maior (-0,09 V), enquanto que a amostra TNZT#1 tem um potencial de polarização menor (-0,10 V).. Para a amostra dopada com oxigênio amostra TNZT#3 houve um comportamento menos nobre, pois o potencial de corrosão é bem menor (-0,220 V) e com a sucessiva dopagem como é o caso da amostra TNZT#4 o potencial aumenta um pouco, mostrando uma tendência que deve ser comprovada com novas dopagens. Mas esses valores são superiores ao do titânio puro (-0,275 V), mostrando que essas amostras têm uma resistência à corrosão superior ao metal puro [73].

A Figura 31 apresenta um gráfico do potencial de corrosão em função da concentração de oxigênio. Por meio deste gráfico, é possível verificar que existe uma melhora no potencial de corrosão com o tratamento térmico, seguida de uma redução significativa no potencial o que não é bom pois a liga estaria mais sujeita a efeitos de corrosão, com a segunda dopagem existe uma recuperação na resistência à corrosão.

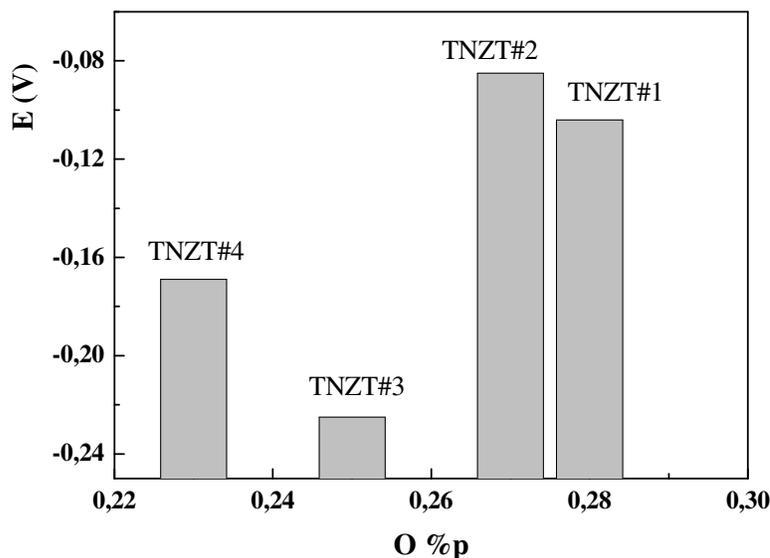


Figura 31 - Variação do potencial de corrosão em função da concentração de oxigênio.



A taxa de corrosão é diretamente proporcional à densidade de corrente de corrosão. As amostras testadas apresentaram praticamente as mesmas taxas de corrosão com uma densidade de corrente de corrosão em torno de 10^{-8} A. Com relação à taxa de corrosão, as amostras apresentaram comportamento semelhante ao Ti puro com densidade de corrente de corrosão da ordem de 10^{-8} A/cm² [73]. Porém, com a dopagem houve uma diminuição na resistência à corrosão.

Espectroscopia Mecânica

O material proposto para ser estudado é uma liga e os materiais metálicos tem suas propriedades físicas bastante alteradas devido à presença de elementos intersticiais como hidrogênio (H), oxigênio (O), nitrogênio (N) e carbono (C), de modo que obter informações a respeito da presença e do comportamento destes elementos na liga é grande importância para uma completa caracterização da liga estudada.

As medidas de espectroscopia mecânica das amostras da liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta foram obtidas utilizando o pêndulo de torção descrito anteriormente na seção 0, operando com frequência de oscilação entre 1 a 20 Hz, intervalo de temperatura compreendido entre 80 e 700 K, taxa de aquecimento de 1 K / min e vácuo da ordem de 10^{-5} Torr. A Figura 32 apresenta o espectro anelástico da amostra TNZT#1 medidos com frequência de aproximadamente 2 Hz.

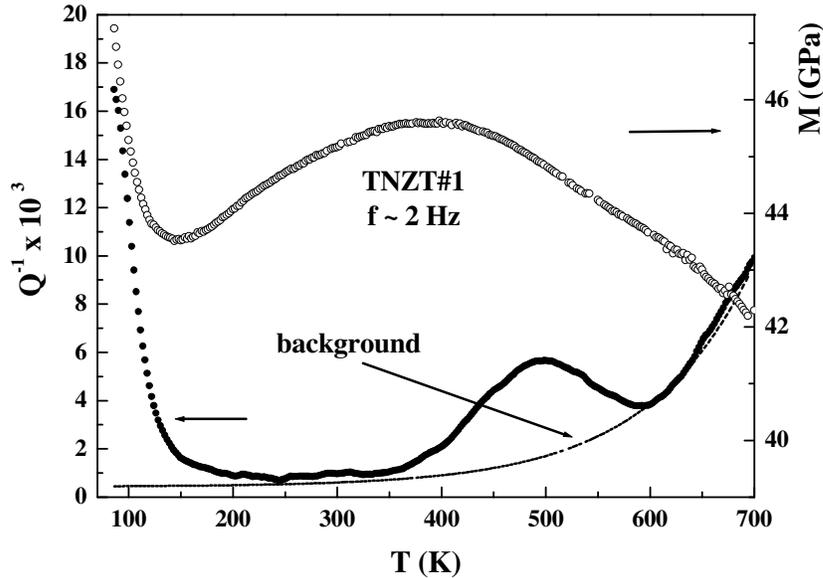


Figura 32 - Espectro anelástico para a amostra TNZT#1 medido com frequência de aproximadamente 2 Hz.

Pode ser observada, através dos espectros apresentados, a presença de duas estruturas de relaxação caracterizadas pelo pico no espectro anelástico e pelo degrau na curva do módulo elástico dinâmico.

O módulo elástico dinâmico é obtido por meio da relação entre a frequência de oscilação e o momento de inércia do sistema de medidas. Esse procedimento é descrito por Pintão *et al* [74].

Em metais CCC, defeitos pontuais como átomos de solutos intersticiais estão preferencialmente posicionados em sítios octaedrais, causando deformação local da rede cristalina com simetria tetragonal [32]. Na ausência de tensão, os átomos intersticiais estão distribuídos aleatoriamente nos sítios com eixos tetragonais. Quando uma tensão mecânica externa é aplicada, ocorre uma reorientação dos átomos intersticiais para diferentes sítios equivalentes [31,35].



Estas estruturas de relaxação observadas são atribuídas à reorientação induzida por tensão de átomos intersticiais em torno de átomos da matriz metálica. Ainda por esse espectro é interessante notar que a estrutura de relaxação, na região de alta temperatura, é assimétrica, isto indica que a estrutura observada não é uma estrutura simples e sim composta por mais de um processo de relaxação.

É observada a presença de dois processos de relaxação nos espectros apresentados, um em baixa temperatura e outro na região de alta temperatura. Na literatura existem estudos realizados com os elementos que compõe a liga, mostrando a presença de uma estrutura de relaxação na região de baixa temperatura que foi atribuído à reorientação induzida por tensão de átomos de hidrogênio em torno de átomos da matriz metálica [36]. O processo em alta temperatura pode ser atribuído a interação de átomos de oxigênio, nitrogênio ou carbono com átomos da matriz metálica.

Como existem diferentes tipos de interações que ocorrem em temperaturas distintas, os processos de relaxação observados serão analisados separadamente, para facilitar a observação e a discussão a respeito do processo observado, além de ser feita, também separado, a análise para o módulo elástico dinâmico.

Módulo de Elasticidade

Como se trata de uma liga proposta para utilização como biomaterial, um importante propriedade que deve ser controlada é o módulo de elasticidade. A técnica de espectroscopia mecânica permite obter o módulo de elasticidade dinâmico das amostras, em um ensaio não destrutivo e relativamente simples. As Figuras 33 a 36 apresentam o módulo de elasticidade dinâmico em função da temperatura para as amostras TNZT#1, TNZT#2, TNZT#3, TNZT#4.

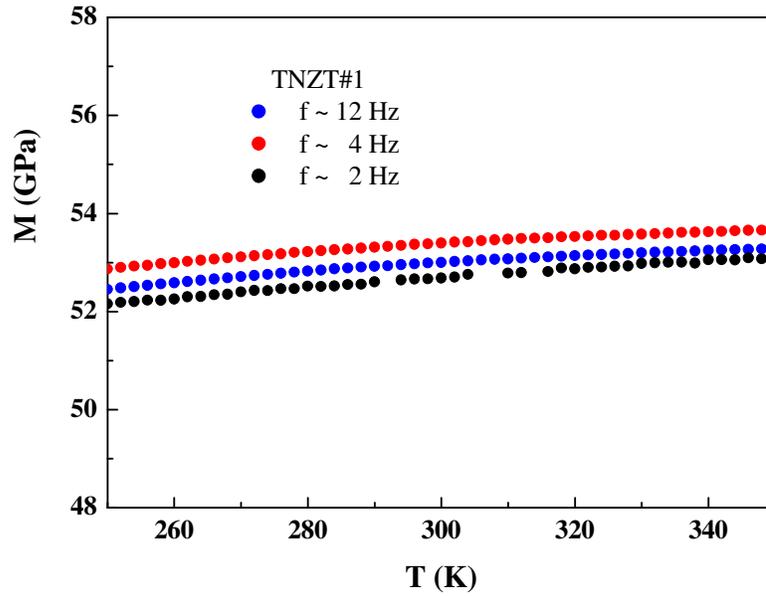


Figura 33 - Módulo de elasticidade dinâmico para a amostra TNZT#1.

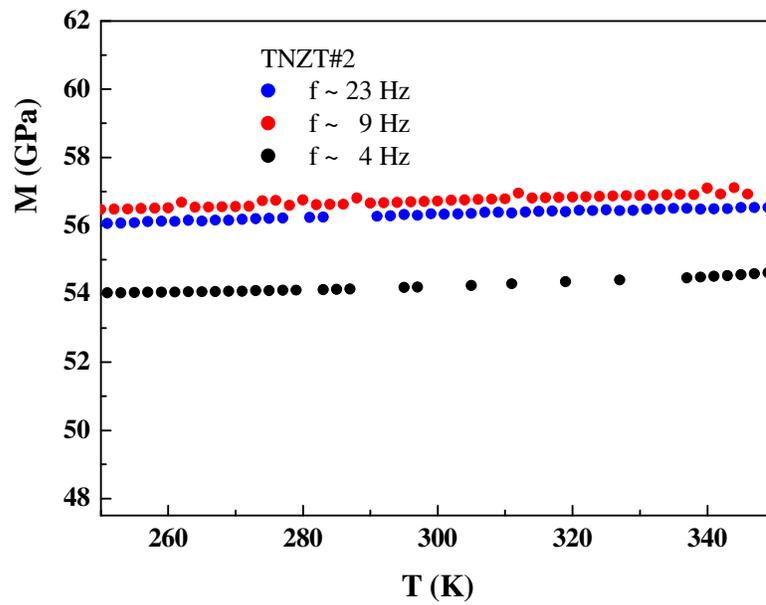


Figura 34 - Módulo de elasticidade dinâmico para a amostra TNZT#2.

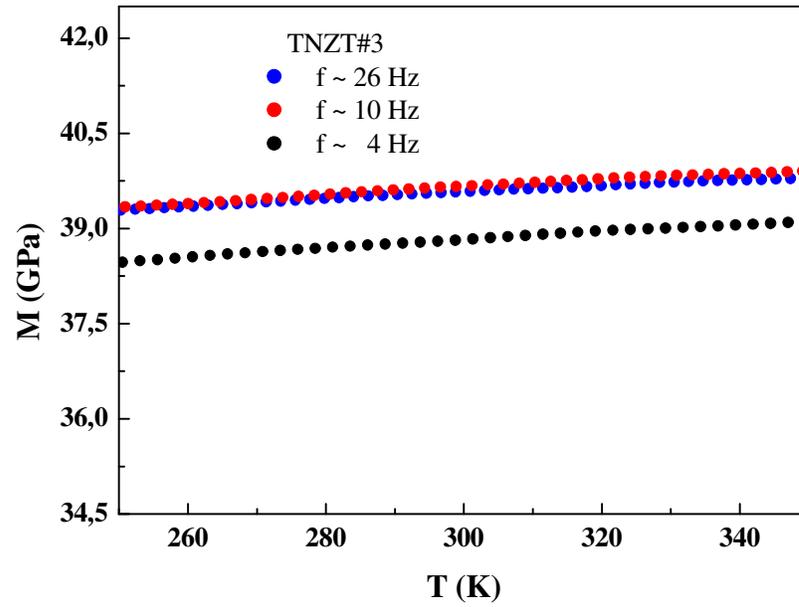


Figura 35 - Módulo de elasticidade dinâmico para a amostra TNZT#3.

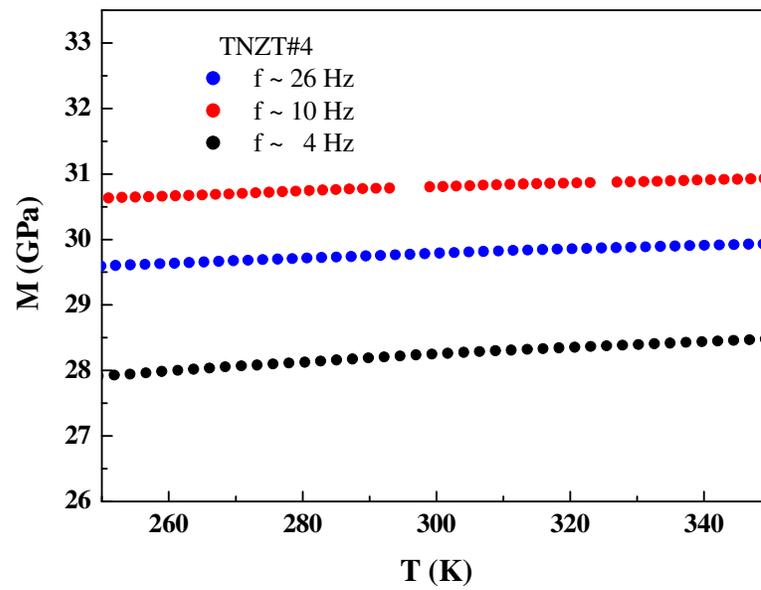


Figura 36 - Módulo de elasticidade dinâmico para a amostra TNZT#4.



A Figura 37 mostra a variação do módulo de elasticidade dinâmico da amostra, medido a temperatura ambiente, com a concentração de oxigênio.

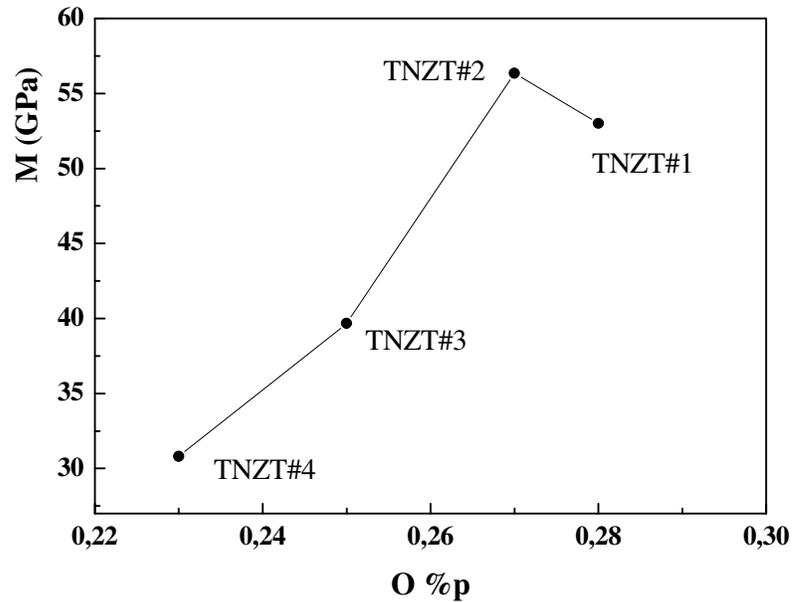


Figura 37 - Variação do módulo de elasticidade dinâmico em função da concentração de oxigênio.

Pela Figura 37 é possível verificar que existe um aumento no módulo elástico com o aumento da concentração de oxigênio, este efeito está associado com o rearranjo local dos átomos de oxigênio intersticial dentro da fase β , podendo assim restringir o movimento de defeitos lineares, o aumento da concentração de oxigênio pode resultar na precipitação da fase α contribuindo para o aumento do módulo de elasticidade [76, 77]. A Tabela 5 apresenta uma comparação dos valores de módulo de elasticidade das amostras estudadas a temperatura ambiente e com alguns metais e ligas utilizadas com biomaterial.



Tabela 5 – Módulo de Elasticidade das amostras estudadas (temperatura ambiente) e alguns materiais selecionados

Material	f (Hz)	E (GPa)	Ref.
TNZT#1	12	53,0	-
	4	53,4	-
	2	52,7	-
TNZT#2	23	56,3	-
	9	56,7	-
	4	54,2	-
TNZT#3	26	39,6	-
	10	39,7	-
	4	38,8	-
TNZT#4	26	29,8	-
	10	30,8	-
	4	28,3	-
Ti _{cp}	-	105	3
Ti-6Al-4V	-	110	3
Aço 316 L	-	200	3
Osso humano	-	10 – 40	3

Pico em baixa temperatura

A Figura 38 apresenta uma comparação entre os espectros anelásticos medidos com diferentes frequências, e com o “background” extraído. É possível observar que a estrutura de relaxação se desloca para a região de maior temperatura à medida que se trabalhou com frequências mais altas, isto ocorre para estruturas de relaxação termicamente ativadas.

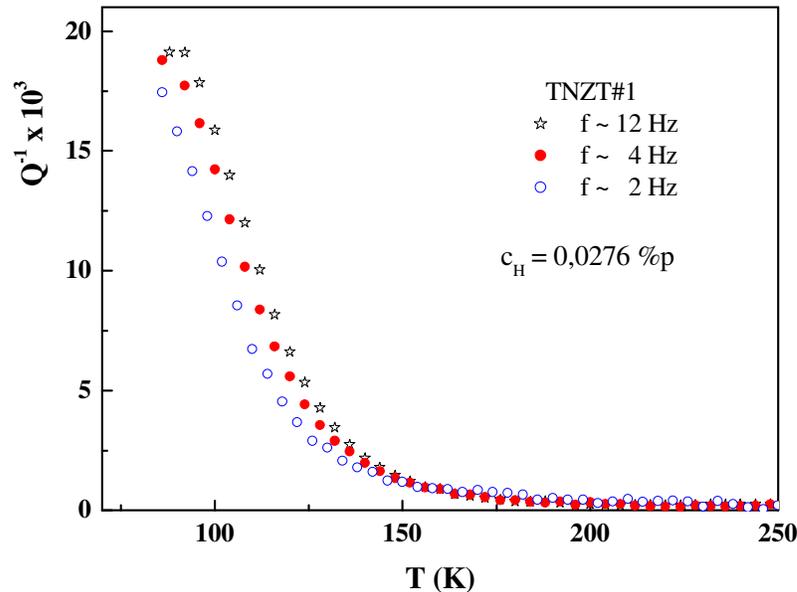


Figura 38 - Comparação entre os espectros anelástico com “background” extraído medido com diferentes frequências para a amostra TNZT#1.

Estudos anteriores realizados em nióbio e ligas a base de nióbio [75,78], mostram que estruturas de relaxação neste intervalo de temperatura e nesta faixa de frequência, foram atribuídos a mobilidade de hidrogênio presente em solução sólida na rede.

A análise de gases mostrou uma variação na concentração de hidrogênio devido ao tratamento térmico de homogeneização efetuado nas amostras. Então o pico em baixa temperatura pode ser atribuído a reorientação de átomos de hidrogênio em torno de átomos da matriz metálica e como a intensidade do pico está relacionada com a concentração de elementos intersticiais o pico do espectro anelástico da amostra TNZT#2 deve ter uma intensidade menor. A Figura 39 mostra o espectro anelástico da amostra TNZT#2 com “background” extraído medido com diferentes frequências.

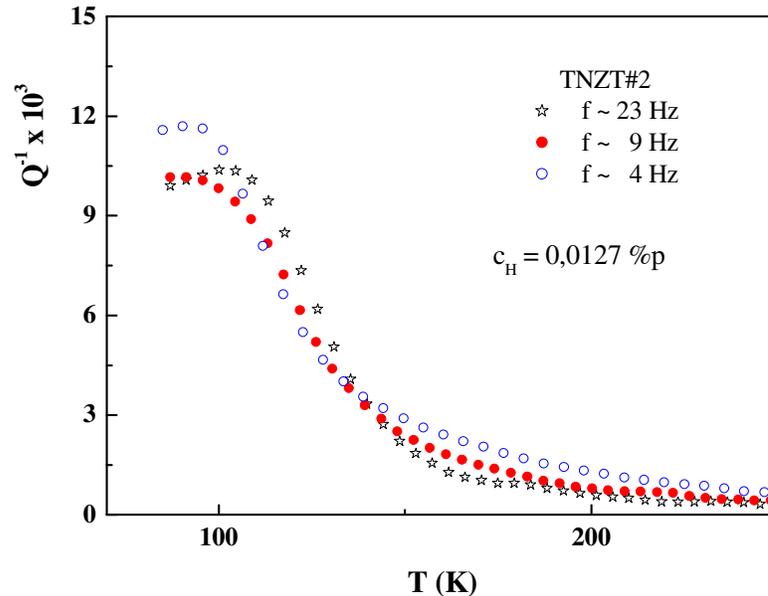


Figura 39 - Comparação entre os espectros anelástico com “background” extraído medidos com diferentes freqüências para a amostra TNZT#2.

O hidrogênio tem muita facilidade em difundir-se pelo material, assim como o tratamento de homogeneização é realizado em uma temperatura relativamente alta e em um sistema de ultra-alto vácuo o hidrogênio pode ser retirado do material. Essa variação na concentração de hidrogênio pode ser comprovada na intensidade do pico de relaxação mostrado na Figura 39 que é bem menor que o apresentado na amostra TNZT#1.

A análise de gases mostra redução na concentração de hidrogênio para as amostra dopadas com oxigênio, isto é possível de acontecer pois as amostras são aquecidas em ultra-alto vácuo antes de iniciar a dopagem propriamente dita. Esse aquecimento pode retirar hidrogênio das amostras. As Figuras 40 e 41 mostram o espectro anelástico com o “background” extraído para as amostras TNZT#3 e TNZT#4 medido com diferentes freqüências.

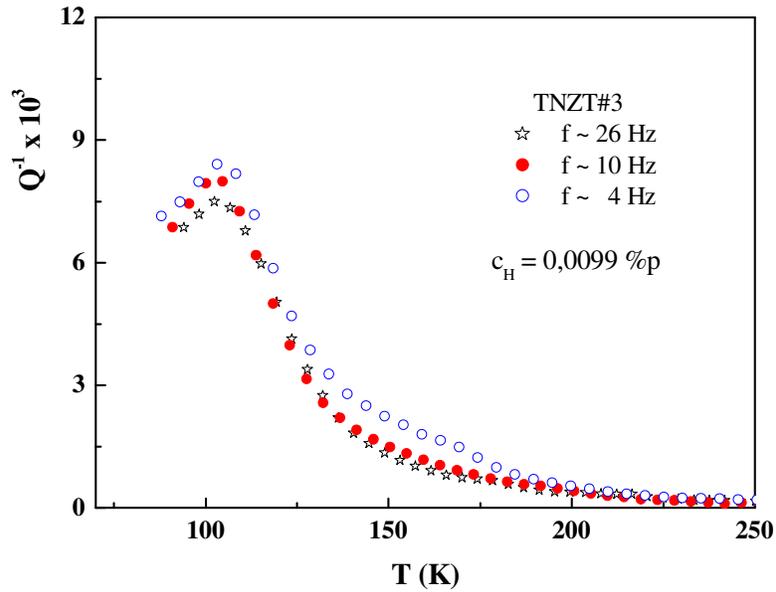


Figura 40 - Comparação entre os espectros anelástico com “background” extraído medidos com diferentes frequências para a amostra TNZT#3.

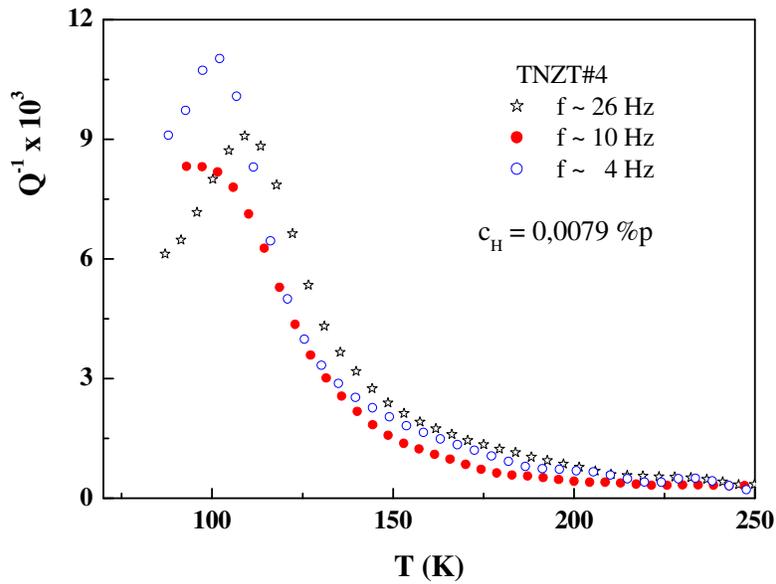


Figura 41 - Comparação entre os espectros anelástico com “background” extraído medidos com diferentes frequências para a amostra TNZT#4.



É possível notar pela análise de gases uma constante redução na concentração de hidrogênio com os sucessivos tratamentos térmicos e de dopagens com oxigênio, essa variação também pode ser observada nas curvas do espectro anelástico. A Figura 42 mostra uma comparação entre os espectros anelástico para as diferentes concentrações de hidrogênio.

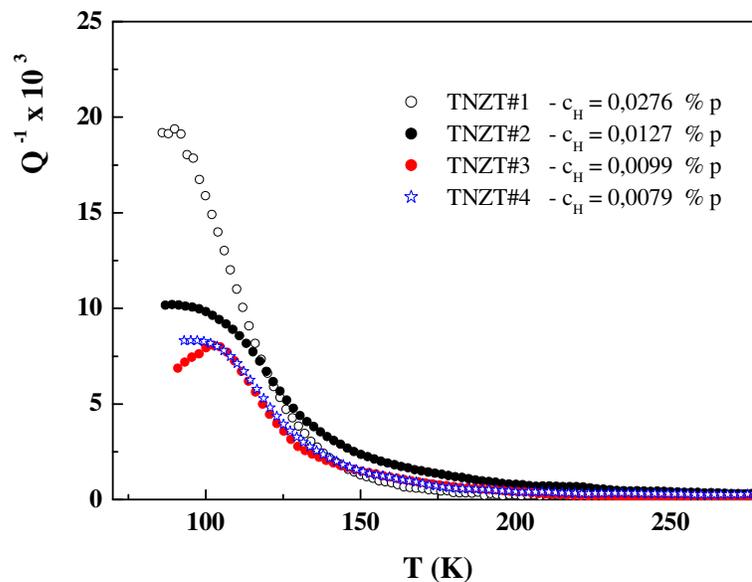


Figura 42 - Comparação entre os espectros anelástico com “background” extraído medido com frequência de aproximadamente 11 Hz para todas as condições medidas.

Na literatura é reportada a presença desta estrutura de relaxação em baixa temperatura, observado nos materiais puros que compõem a liga, sendo atribuído e reorientação de átomos de hidrogênio em torno de átomos da matriz metálica (Ti – H) [75]. Assim para determinar os parâmetros de relaxação deste processo é necessário fazer uma simulação computacional em termos da equação de Debye (38), para isto foi utilizado o programa Peak Fitting do Origin®. As Figuras 43 a 46 mostram a simulação de uma curva de cada amostra e a Tabela 6 apresenta os parâmetros de relaxação de todas as condições e todas as amostras.

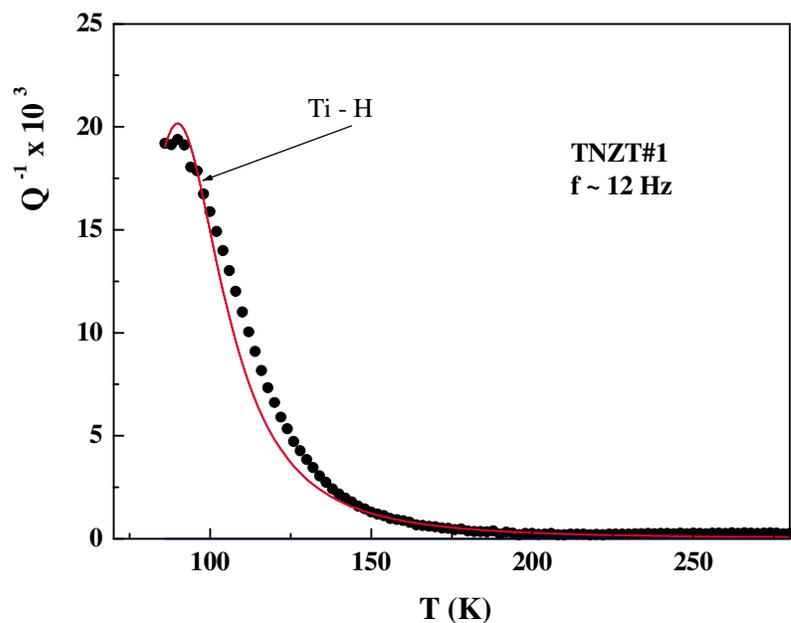


Figura 43 - Curva teórica (linha cheia) e experimental (pontos) para a amostra TNZT#1.

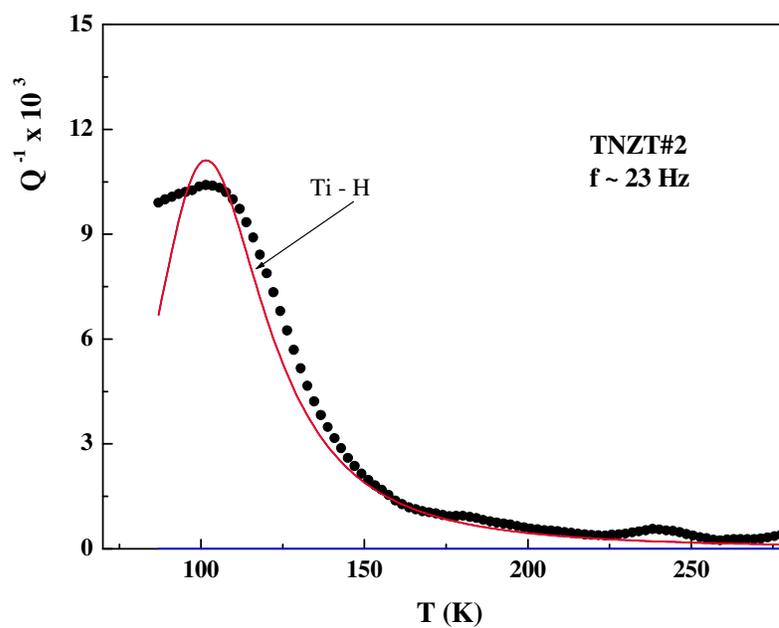


Figura 44 - Curva teórica (linha cheia) e experimental (pontos) para a amostra TNZT#2.

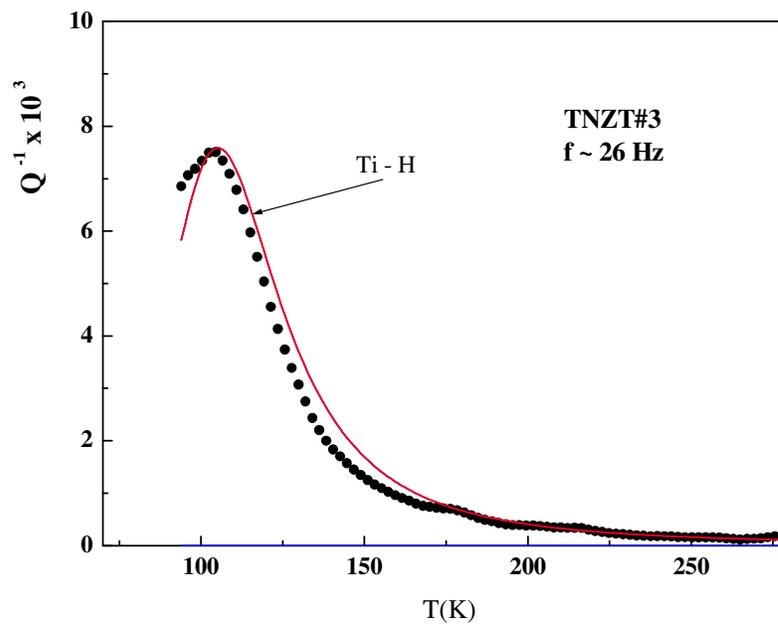


Figura 45 - Curva teórica (linha cheia) e experimental (pontos) para a amostra TNZT#3.

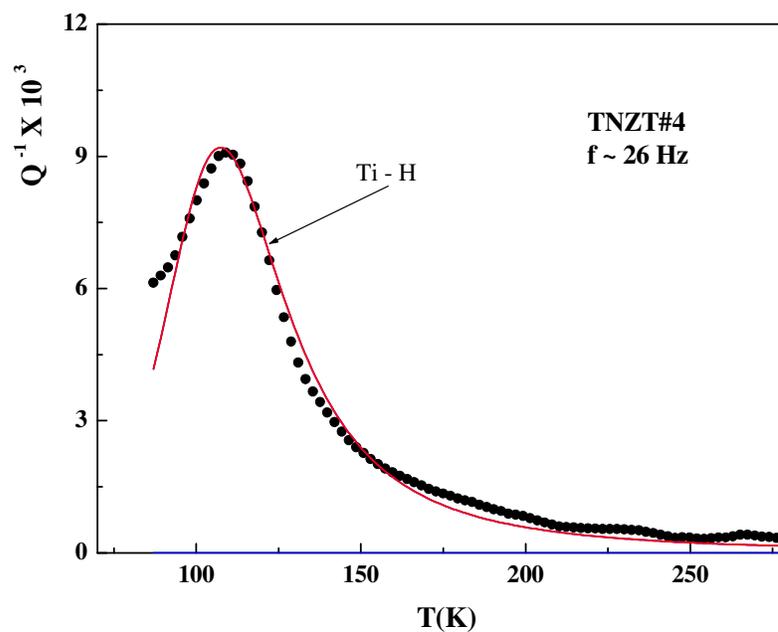


Figura 46 - Curva teórica (linha cheia) e experimental (pontos) para a amostra TNZT#4.



Tabela 6 – Parâmetros de relaxação do processo Ti – H para as diferentes amostras.

Amostra	f (Hz)	Q_p^{-1}	T_p (K)	E (eV)
TNZT#1	2	0,023	82	0,06
	4	0,025	88	0,06
	12	0,02	91	0,06
TNZT#2	4	0,012	93	0,06
	9	0,011	96	0,06
	23	0,011	103	0,06
TNZT#3	4	0,0083	102	0,06
	10	0,0078	105	0,06
	26	0,0075	107	0,06
TNZT#4	4	0,011	101	0,06
	10	0,0083	106	0,06
	26	0,0091	110	0,06

Observando os espectros ajustados é possível verificar uma boa concordância entre a curva teórica e a experimental, o que confirma que os parâmetros de relaxação atribuídos a esse processo estão coerentes. Os dados apresentados na Tabela 6 apresentam o mesmo comportamento observado por Canelli *et al* [75], onde além da variação da posição do pico com a frequência de oscilação existe também a variação para temperaturas menores para maiores concentração de hidrogênio, então quanto maior a concentração de hidrogênio menor é a temperatura do pico.



Pico em alta temperatura

O espectro característico para a amostra TNZT#1 é apresentado na Figura 47. É interessante notar que o espectro é ligeiramente inclinado, este comportamento é característico de amostras com muitas tensões internas.

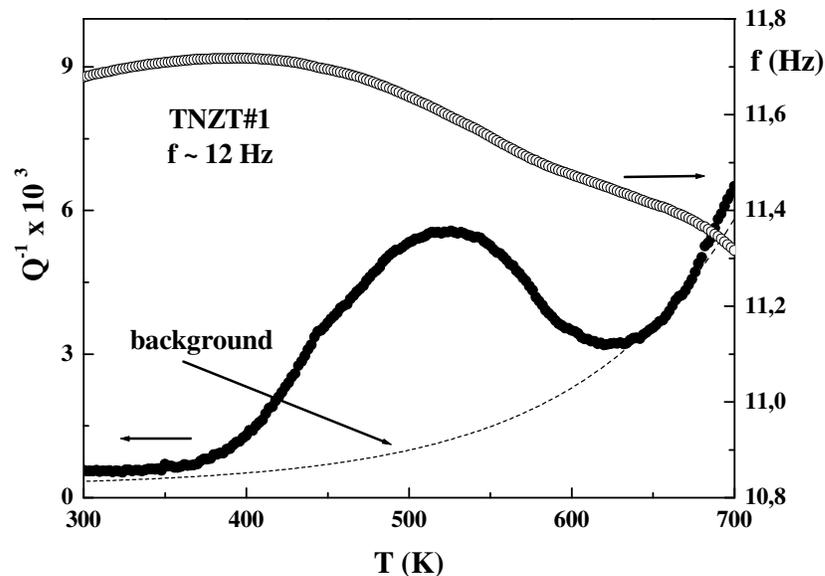


Figura 47 - Espectro anelástico característico para a amostra TNZT#1 medido com frequência de aproximadamente 12 Hz.

A Figura 48 apresenta uma comparação entre os espectros medidos com diferentes frequências para a amostras TNZT#1, é possível verificar que a estrutura de relaxação é termicamente ativada pois o pico se desloca para a região de alta temperatura a medida que se trabalhou com frequências mais altas.

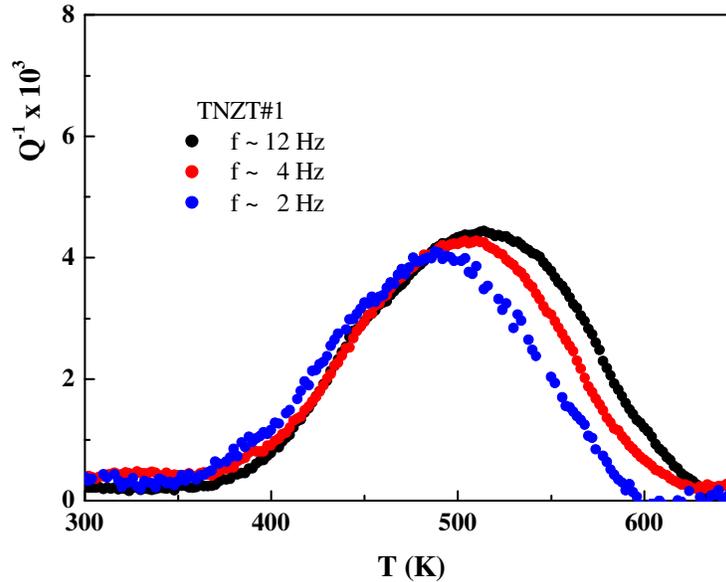


Figura 48 - Comparação entre os espectros anelástico com “background” extraído medido com diferentes frequências para a amostra TNZT#1.

Assim para verificar como o processamento da liga afetaria o comportamento anelástico, foram realizados os ensaios na amostra TNZT#2 que tem uma condição de processamento diferente da amostra TNZT#1. A Figura 49 apresenta o espectro para a amostra TNZT#2 medido com frequência de aproximadamente 23 Hz.

O espectro para a amostra TNZT#2 tem um comportamento semelhante ao da amostra TNZT#1, como foi efetuado um tratamento térmico, houve uma diminuição na inclinação do espectro. Como mostra as análises de gases houve uma redução na concentração de elementos intersticiais, conseqüentemente uma redução na intensidade do pico n espectro. A Figura 50 apresenta uma comparação entre os espectros com o “background” extraído medidos com diferentes frequências.

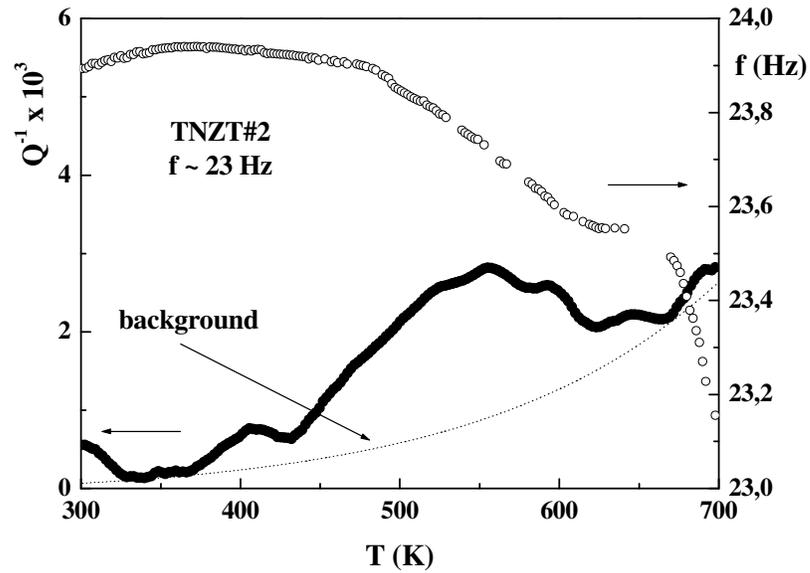


Figura 49 - Espectro anelástico característico para a amostra TNZT#2 medido com frequência de aproximadamente 23 Hz.

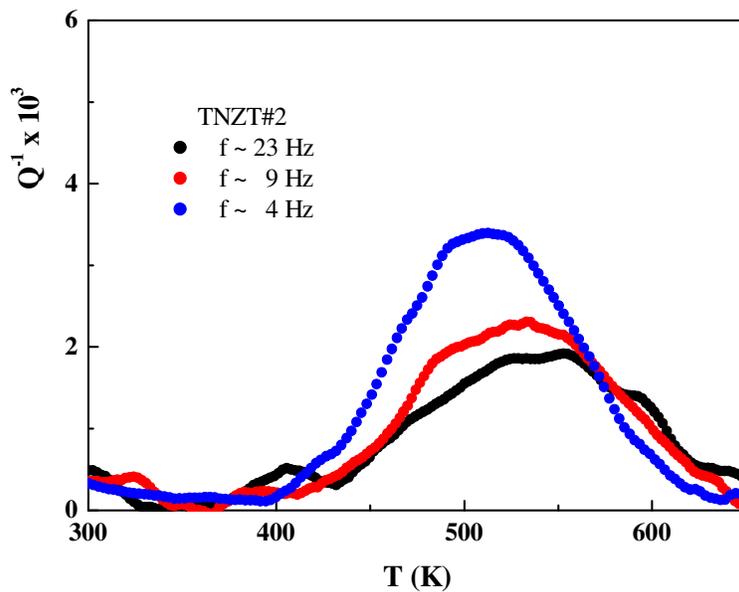


Figura 50 - Comparação entre os espectros anelástico com “background” extraído medido com diferentes frequências para a amostra TNZT#2.



Foram apresentados os dados das amostras no estado bruto de fusão (TNZT#1) e após o tratamento térmico de homogeneização (TNZT#2). Estes dados mostram uma redução na concentração de elementos intersticiais, observado tanto nas análises químicas quanto nas medidas de espectroscopia mecânica.

Então para verificar como a variação da concentração de elementos intersticiais afeta as propriedades elásticas desta liga foram efetuadas as dopagens com oxigênio. A medida de espectroscopia mecânica para a amostra TNZT#3 (dopada com oxigênio) é apresentada na Figura 51 e a Figura 52 mostra um comparação entre os espectros com o “background” extraído medido com diferentes frequências.

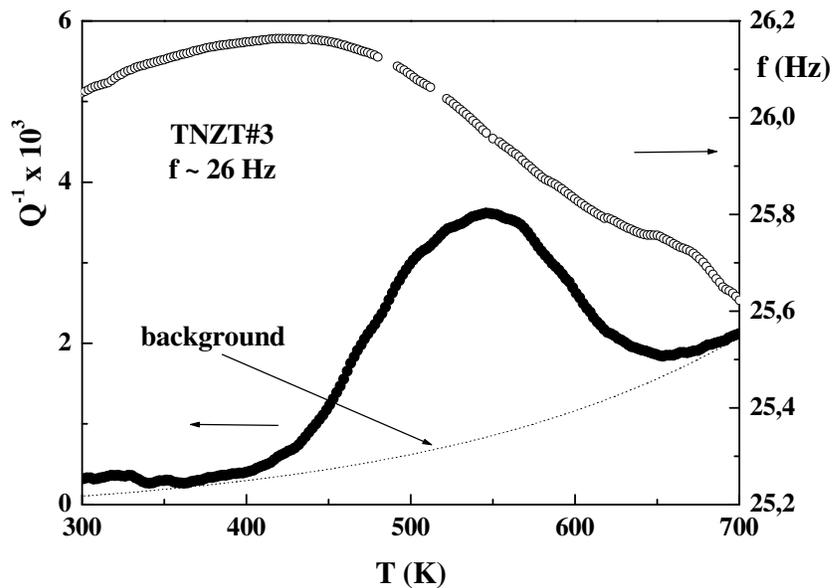


Figura 51 - Espectro anelástico para a amostra TNZT#3 medido com frequência de aproximadamente 26 Hz.

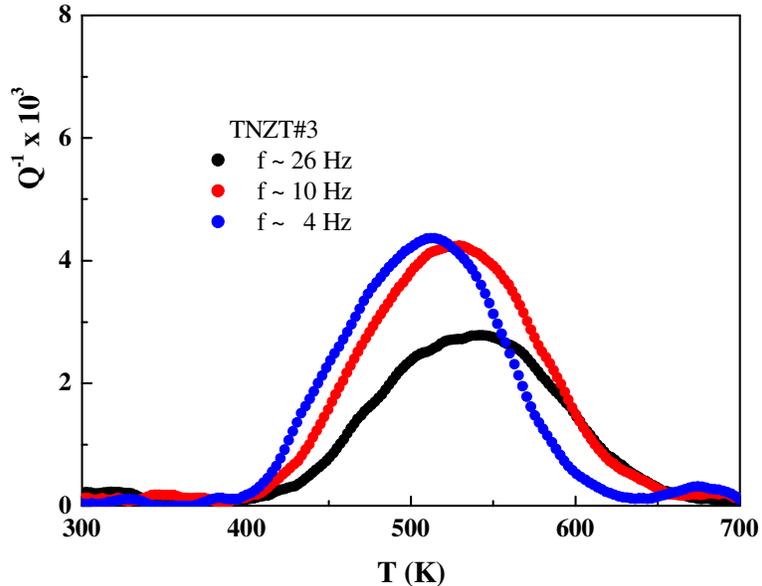


Figura 52 - Comparação entre os espectros anelástico com “background” extraído medidos com diferentes frequências para a amostra TNZT#3.

Após a dopagem com oxigênio houve um aumento ligeiro na intensidade da estrutura de relaxação na região de alta temperatura. Isto indica um aumento na concentração de elementos intersticiais, uma aparente contradição com as análises químicas, que pode ser explicado, pois uma técnica mede a quantidade total de gases na liga (análise química), enquanto a outra técnica (espectroscopia mecânica) é sensível somente para a concentração de gases que está dissolvido intersticialmente e solução sólida.

Assim, para verificar se a tendência de aumento da intensidade do pico no espectro anelástico se confirma foi efetuada outra dopagem com uma pressão de oxigênio maior e novamente efetuadas as medidas de espectroscopia mecânica. A Figura 53 mostra o espectro para a amostra TNZT#4 medido com frequência de aproximadamente 26 Hz.

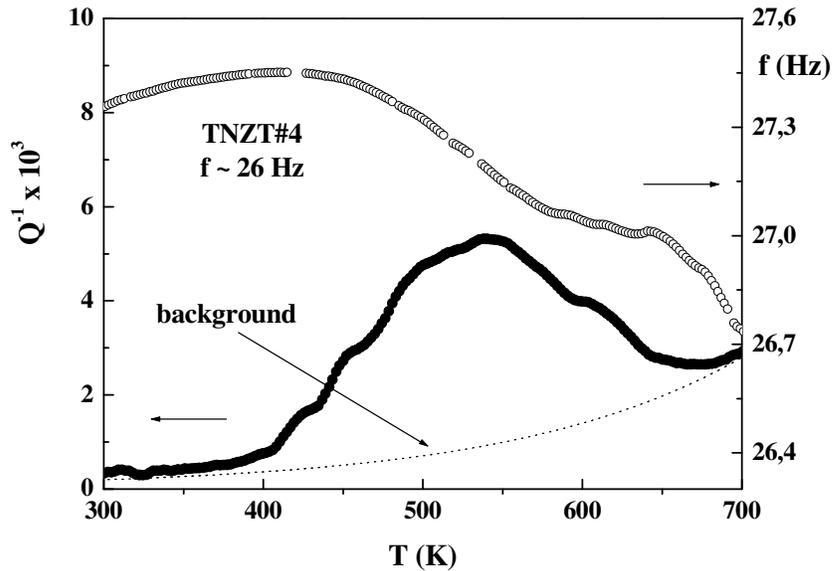


Figura 53 - Espectro anelástico para a amostra TNZT#4 medido com frequência de aproximadamente 26 Hz.

É possível verificar através dos espectros da amostra TNZT#4, que há um aumento na intensidade da estrutura de relaxação na região de alta temperatura. A estrutura de relaxação observada é termicamente ativada como pode ser observado na Figura 54, que apresenta uma comparação do espectro anelástico para a amostra TNZT#4 medido com diferentes frequências.

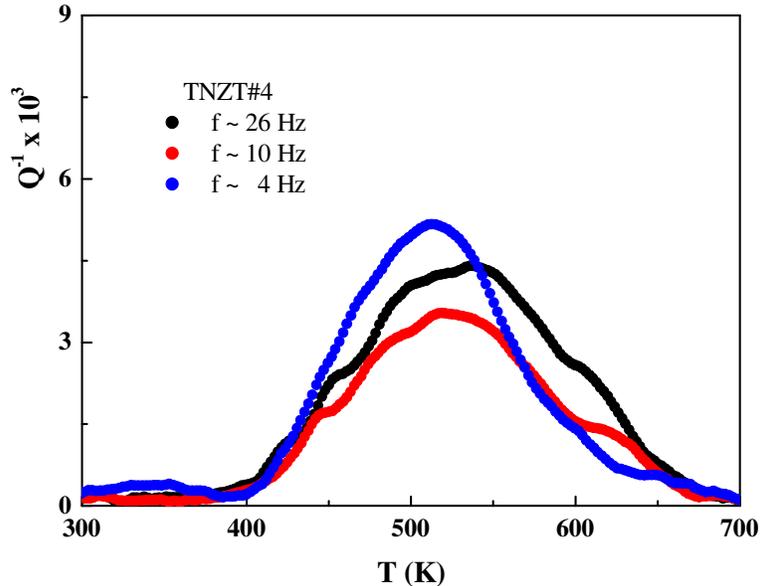


Figura 54 - Comparação entre os espectros anelástico com “background” extraído medidos com diferentes frequências para a amostra TNZT#4.

As curvas para os espectros anelástico para as amostras nas diferentes condições mostram que a concentração dos elementos intersticiais está aumentando, isto está de acordo com os dados dos parâmetros de rede obtidos a partir dos difratogramas de raios X.

A Figura 55 apresenta uma comparação entre os espectros obtidos nas diferentes condições de processamento, sendo possível observar uma redução na intensidade do pico de relaxação em função do tratamento térmico efetuado na amostra TNZT#2 e o aumento na intensidade do pico para as amostras dopadas com oxigênio.

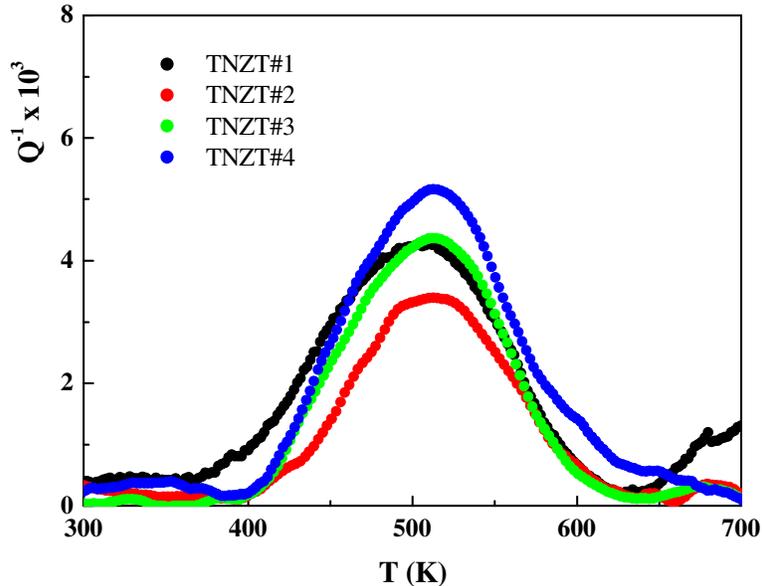


Figura 55 - Comparação entre os espectros anelástico com “background” extraído medido com frequência de aproximadamente 4 Hz para todas as condições medidas.

É interessante notar que a estrutura de relaxação é assimétrica, isso mostra que o pico observado no espectro anelástico é composto por mais que um processo de relaxação. Assim para obter os parâmetros de relaxação é necessário fazer a decomposição do pico em seus processos constituintes em termos da equação de Debye (38).

Na literatura existem trabalhos com os materiais precursores da liga [34-37], assim os processos de relaxação devido a interação de oxigênio nos materiais que compõe a liga são bem conhecidos, isto serviu de base para a decomposição das curvas experimentais. Para efetuar as simulações computacionais foi utilizado o programa Peak Fitting do Origin®. As Figuras 56 a 59 mostram um espectro de cada amostra decomposto em seus picos constituintes.

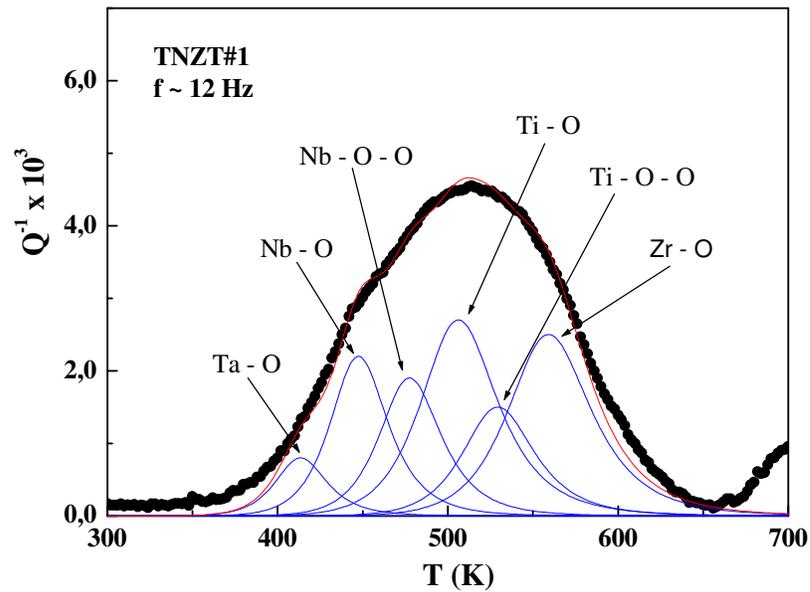


Figura 56 - Espectro anelástico para a amostra TNZT#1 medido com frequência de aproximadamente 12 Hz, decomposto em seus processos constituintes.

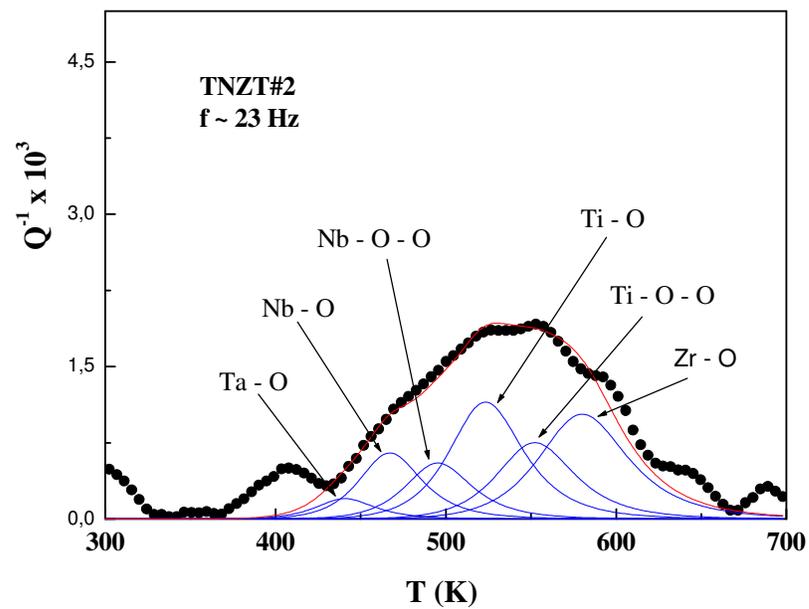


Figura 57 - Espectro anelástico para a amostra TNZT#2 medido com frequência de aproximadamente 23 Hz, decomposto em seus processos constituintes.

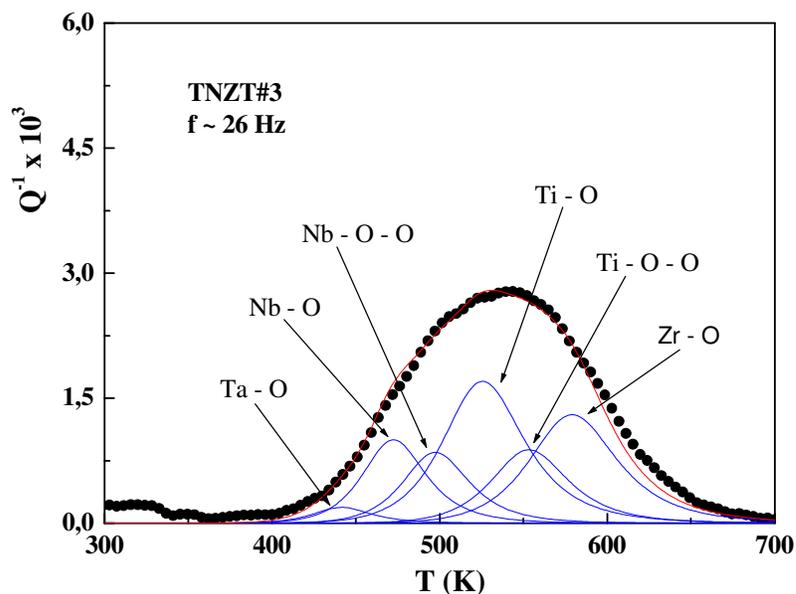


Figura 58 - Espectro anelástico para a amostra TNZT#3 medido com frequência de aproximadamente 26 Hz, decomposto em seus processos constituintes.

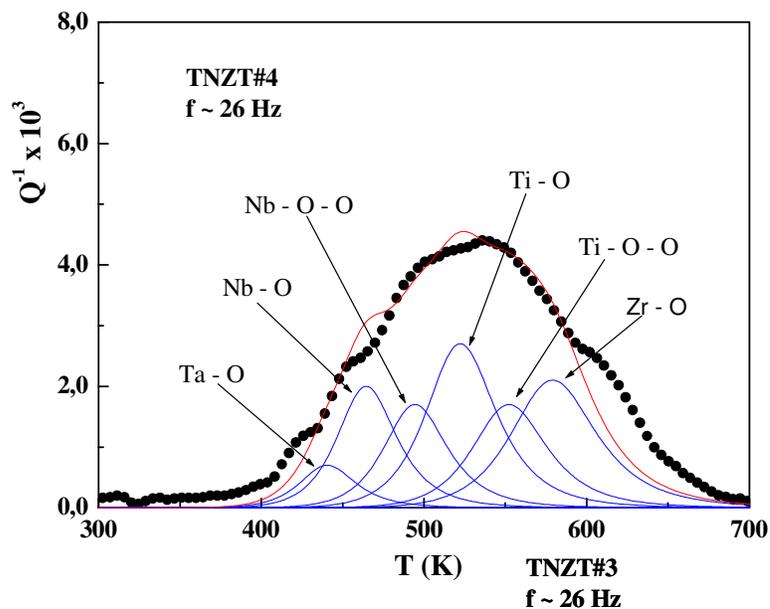


Figura 59 - Espectro anelástico para a amostra TNZT#4 medido com frequência de aproximadamente 26 Hz, decomposto em seus processos constituintes.



Na literatura estudos em ligas a base de nióbio e nos elementos precursores da liga TNZT são encontrados processos de relaxação na região de temperatura em torno de 500 K, mesma. Yu e colaboradores fizeram medidas de espectroscopia mecânica na liga Nb-Ti, onde foi observada uma complexa estrutura de relaxação que foi decomposta em diversos processos de relaxação (Nb-O, Ti-O, Ti-O-O).

Niemeyer e colaboradores (2005) em seus estudos com uma liga de Nb-Ti, também encontrou uma complexa estrutura de relaxação que foi decomposta em diversos processos: Nb-O com energia de 1,15 eV; Ti-O com energia de 1,23 eV, Nb-N com energia de 1,57 eV.

Assim, com base em trabalhos encontrados na literatura [33-40,78-81], a estrutura de relaxação observada foi decomposta em seis processos de relaxação, quatro de interações simples de átomos intersticiais com átomos da matriz metálica, que foram atribuídas a reorientação induzida por tensão de átomos de oxigênio com átomos da matriz (Ta – O, Nb – O, Ti – O e Zr – O) e dois processos de interações complexas atribuídas a reorientação induzida por tensão de pares de átomos de oxigênio em torno de átomos da matriz (Nb – O – O e Ti – O – O).

Com estes processos foi possível obter um bom ajuste entre a curva experimental e a teórica. Como é uma liga a base de Ti e este elemento ter muita afinidade com o oxigênio, o processo mais intenso é o Ti – O e o processo de menor intensidade é o Ta – O pois a liga contém uma quantidade muito baixa deste elemento. Os parâmetros de relaxação de todas as condições e todas as frequências são listados nas Tabelas 7 a 10, estes parâmetros estão em boa concordância com o que foi encontrado na literatura.



Tabela 7 – Parâmetros de relaxação TNZT#1

Processo	f (Hz)	Q_p^{-1}	T_p (K)	E (eV)
Ta-O	2	0,00087	400	1,10
	4	0,0008	417	1,10
	12	0,0013	425	1,10
Nb-O	2	0,0018	436	1,15
	4	0,0017	449	1,15
	12	0,0022	456	1,15
Nb-O-O	2	0,0013	458	1,22
	4	0,0013	471	1,22
	12	0,0017	488	1,22
Ti-O	2	0,0029	486	1,23
	4	0,0025	499	1,23
	12	0,0025	507	1,23
Ti-O-O	2	0,0012	510	1,30
	4	0,0012	520	1,30
	12	0,0017	537	1,30
Zr-O	2	0,002	537	1,51
	4	0,0021	547	1,51
	12	0,0021	563	1,51



Tabela 8 – Parâmetros de relaxação TNZT#2

Processo	f (Hz)	Q_p^{-1}	T_p (K)	E (eV)
Ta-O	4	0,00028	418	1,10
	9	0,0002	424	1,10
	23	0,0002	440	1,10
Nb-O	4	0,0008	449	1,15
	9	0,00055	455	1,15
	23	0,00065	467	1,15
Nb-O-O	4	0,00075	571	1,22
	9	0,0006	486	1,22
	23	0,00055	495	1,22
Ti-O	4	0,0021	499	1,23
	9	0,0013	504	1,23
	23	0,00115	523	1,23
Ti-O-O	4	0,0013	521	1,30
	9	0,0009	535	1,30
	23	0,00075	552	1,30
Zr-O	4	0,0017	549	1,51
	9	0,0013	561	1,51
	23	0,00103	580	1,51



Tabela 9 – Parâmetros de relaxação TNZT#3

Processo	f (Hz)	Q_p^{-1}	T_p (K)	E (eV)
Ta-O	4	0,00021	419	1,10
	10	0,0003	424	1,10
	26	0,00019	441	1,10
Nb-O	4	0,0015	451	1,15
	10	0,0013	456	1,15
	26	0,001	472	1,15
Nb-O-O	4	0,0013	473	1,22
	10	0,0012	484	1,22
	26	0,00085	497	1,22
Ti-O	4	0,00255	501	1,23
	10	0,0025	512	1,23
	26	0,0017	525	1,23
Ti-O-O	4	0,0015	523	1,30
	10	0,0016	536	1,30
	26	0,00088	553	1,30
Zr-O	4	0,0021	549	1,51
	10	0,0023	561	1,51
	26	0,0013	581	1,51



Tabela 10 – Parâmetros de relaxação TNZT#4

Processo	f (Hz)	Q_p^{-1}	T_p (K)	E (eV)
Ta-O	4	0,00025	418	1,10
	10	0,0004	424	1,10
	26	0,0007	440	1,10
Nb-O	4	0,0017	451	1,15
	10	0,0011	455	1,15
	26	0,002	464	1,15
Nb-O-O	4	0,0016	474	1,22
	10	0,0009	477	1,22
	26	0,0017	494	1,22
Ti-O	4	0,0029	500	1,23
	10	0,0024	505	1,23
	26	0,0027	522	1,23
Ti-O-O	4	0,0019	523	1,30
	10	0,0012	532	1,30
	26	0,0017	552	1,30
Zr-O	4	0,0025	551	1,51
	10	0,002	560	1,51
	26	0,0021	579	1,51



VI. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foram realizadas medidas de biocompatibilidade, corrosão e espectroscopia mecânica em amostras da liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta, em diferentes condições quanto ao processamento termomecânico.

Objetivando a caracterização das amostras, foram efetuadas medidas de densidade, difração de raios X, análise química e microscopia eletrônica de varredura. Por meio dessas medidas, foi possível verificar que as amostras são praticamente do tipo β . As dopagens com oxigênio influenciaram tanto no parâmetro de rede quanto na densidade das amostras.

As medidas de biocompatibilidade mostraram resultados que confirmam que essa liga não tem nenhum efeito tóxico, mesmo após os tratamentos térmicos e de dopagem com oxigênio. Foi possível, ainda, verificar uma boa interação entre as células e os materiais testados.

Por meio de microscopia eletrônica de varredura pode-se ver que as células na superfície da amostra apresentavam excelente morfologia. Ainda nas micrografias, pode-se verificar que os fibroblastos exibiram morfologia achatada e alongada, indicando uma boa fixação das células no material. Não foram encontrados sinais de degeneração celular, mas sim sinais de divisão celular, o que comprova a caráter biocompatível da liga.

Nos ensaios de corrosão foram observados que com o tratamento térmico houve uma melhora significativa na resistência à corrosão, porém com a primeira dopagem esse efeito não foi mantido e com as sucessivas dopagens houve uma



recuperação na resistência à corrosão, provavelmente o aumento de oxigênio intersticial aumentar o filme protetor da liga.

Foi possível obter as curvas do módulo elástico dinâmico das amostras nas diferentes condições de processamento. Os gráficos apresentaram comportamentos semelhantes, apresentando variação de intensidade em função da condição de processamento.

O módulo de elasticidade dinâmico apresentou uma variação com a frequência de oscilação e uma redução significativa, em torno de 50%, para as amostras na condição dopada, em comparação com as outras condições.

Nas medidas de espectroscopia mecânica, observou-se a presença de duas estruturas de relaxação (pico no espectro anelástico) uma na região de baixa temperatura e outra na região de alta temperatura. Estas estruturas de relaxação são termicamente ativadas e influenciadas pela concentração de elementos intersticiais, como pode ser comprovado pela comparação entre os espectros da amostra dopada e não dopada.

Estas estruturas de relaxação foram atribuídas à reorientação induzida por tensão de átomos intersticiais em torno de átomos da matriz metálica. O pico de relaxação na região de alta temperatura é assimétrico e alargado, isto indica que essa estrutura de relaxação não é composta por um processo de relaxação simples e sim composta por vários processos. O pico na região de baixa temperatura foi atribuído à interação de hidrogênio com átomos da matriz metálica.



VII. SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTURO

Com o presente trabalho foi possível fazer uma caracterização de algumas propriedades físicas da liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta em função da concentração de oxigênio, obtendo, assim, a comportamento da liga em função da variação deste elemento intersticial.

Como sugestões para trabalhos futuros a respeito da liga seriam:

- a. Novas dopagens com oxigênio, verificando quais as possíveis transformações de fase em função da concentração deste elemento;
- b. Testes secundários de biocompatibilidade, ou seja *in vivo* em animais de pequeno porte;
- c. Caracterização e ensaios de fadiga e desgaste em meio abrasivo;
- d. Estudos sobre as transformações de fase em função dos tratamentos termomecânicos



REFERÊNCIAS

1. NIINOMI, M. Mechanical properties of biomedical titanium alloys **Materials Science and Engineering A**, v.243, p.231-236, 1998.
2. RATNER, B. D.; HIFFMAN, A. S.; SCHOEN, F. J.; LEMONS, J. E. **An Introduction to Materials in Medicine**. San Diego: Academic Press, 1996.
3. LONG, M.; RACK, H. J. Titanium alloys in total joint replacement - a materials science perspective **Biomaterials**, v19, p.1621-1639. 1998.
4. GEETHA, M.; SINGH, A. K.; MURALEEDHARAN, K.; GOGIA, A. K.; ASOKAMANI, R. Effect of thermomechanical processing on microstructure of a Ti-13Nb-13Zr alloy **Journal of Alloys and Compounds**, v.329, p.264-271, 2001.
5. SILVA, H. M., SCHNEIDER, S. G., SCHNEIDER, S., MOURA NETO, C. **Anais do XVI Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, p. 366-376, 2004.
6. GEETHA, M.; MUDALKI, K. U.; GOGIA, A. K.; ASOKAMANI, R.; RAJ, B. Influence of microstructure and alloying elements on corrosion behaviour of Ti-13Nb-13Zr alloy **Corrosion Science**, Vol. 46, p.877-892, 2004.
7. POLEMAR, I.J. **Light Alloys, Metallurgy of the Light Metals**, 3rd. Ed., Arnold, Great Britain, 1995.
8. PEACOCK, D. **Materials World** v.12, p.696-698, 1996.



9. WANG, K. The use of titanium for medical application in the USA **Materials Science and Engineering A**, v. 213, p.134-137, 1996.
10. COLLINGS, E.W. **The Physical Metallurgy of Titanium Alloys**, ASM, Ohio (USA), 1984.
11. AHMED, T.; LONG, M.; SILVESTRI, J.; RUIZ, C.; RACK, H. J. A new low modulus, biocompatible titanium alloy. **Presented at the 8th World Titanium Conference**. Birmingham, UK, October 1995.
12. SONG, Y.; XU, D. S.; YANG, R.; LI, D.; WU, W. T.; GUO, Z. X. Theoretical study of the effects of alloying elements on the strength and modulus of β -type bio-titanium alloys **Materials Science & Engineering A**, v.260, p.269-274, 1999.
13. JAFEE, R. I.; PROMISEL, N. E., **The Science, Technology and Application of Titanium**, Pergamon Press, London, 1970.
14. Murray, J. L., **American Society of Metals**, Metals Park, Ohio, p. 345, 1987.
15. FILIP, R.; KUBIAK, K.; ZIAJA, W.; SIENIAWSKI J. The effect of microstructure on the mechanical properties of two-phase titanium alloys **Journal Materials Processing Technology**, v. 133, p. 84-89, 2003.
16. FURUHARA, T.; MAKI, T.; MAKINO T. Microstructure control by thermomechanical processing in β -Ti-15-3 alloy **Journal Materials Processing Technology**, v. 117, p. 318-323, 2001.
17. KARASEVSKAYA, O. P.; IVASISHIN, O. M.; SEMIATIN, S.L.; MATVIYCHUK, Y. V. Deformation behavior of beta-titanium alloys **Materials Science & Engineering A**, v. 364, p.121-132, 2003
18. EISENBARTH, E.; VELTEN, D.; MÜLLER, M.; THULL, R.; BREME; J. Biocompatibility of β -stabilizing elements of titanium alloys **Biomaterials**, v. 25, p. 5705-5713, 2004.
19. LÓPEZ, M. F.; GUTIÉRREZ, A.; JIMÉNEZ, J. A. In vitro corrosion behaviour of titanium alloys without vanadium **Electrochimica Acta**, v. 47, p. 1359-1364, 2002.



20. LÓPEZ, M. F.; GUTIÉRREZ, A.; JIMÉNEZ, J. A. Surface characterization of new non-toxic titanium alloys for use as biomaterials **Surface Science**, v. 482-485, p.300-305, 2001.
21. NIINOMI, M. Fatigue performance and cyto-toxicity of lowrigidity titanium alloy, Ti–29Nb–13Ta–4.6Zr **Biomaterials**, v. 24, p. 2673-2683, 2003.
22. MORANT, C.; LÓPEZ, M. F.; GUTIÉRREZ, A.; JIMÉNEZ, J. A. AFM and SEM characterization of non-toxic vanadium-free Ti alloys used as biomaterials **Applied Surface Science** v. 220, p. 79-87, 2003.
23. SILVA, H. M.; SCHNEIDER, S. G.; MOURA NETO, C. Study of nontoxic aluminum and vanadium-free titanium alloys for biomedical applications **Materials Science & Engineering C** v. 24, p. 679-682, 2004.
24. OKAZAKI, Y.; GOTOHB, E. Comparison of metal release from various metallic biomaterials in vitro **Biomaterials** v. 26, p. 11-12, 2005.
25. LI, S. J.; YANG, R.; LI, S.; HAO, Y. L.; CUI, Y.Y.; NIINOMI, M.; GUO, Z. X. Wear characterization of Ti-Nb-Ta-Zr and Ti-6Al-4V alloys for biomedical application **Wear** v. 257, p. 869-876, 2004.
26. ZHAO, Y. Q.; ZHU, K. Y.; QU, H. L.; WU, H.; ZHOU, L.; ZHOU, Y. G.; ZENG, W. D.; YU, H. Q. Microstructures of a burn resistant highly stabilized β -titanium alloy **Materials Science & Engineering A** v. 282, p.153-157, 2000.
27. SAUER, C.; LUETJERING, G. Thermo-mechanical processing of high strength β -titanium alloys and effects on microstructure and properties **Journal of Materials Processing Technology**, v. 117, p. 311-317, 2001.
28. LÜTJERING, G. Influence of processing on microstructure and mechanical properties of (α + β) titanium alloys **Materials Science & Engineering A** v. 243, p. 32-45, 1998.
29. WEISS, I.; SEMIATIN, S. L. Thermomechanical processing of beta titanium alloys—an overview **Materials Science & Engineering A** v. 243, p. 46-65, 1998.
30. RODRIGUES, J. de A. Fundamentos da reação metal-gás In: **Gases em Metais e Ligas – Fundamentos e Aplicações na Engenharia**, EDC, Rio de Janeiro, 1994.



31. GRANDINI, C. R. **Difusão e Relaxação Anelástica devido ao Hidrogênio em Solução Sólida em Ligas de Nióbio-Titânio e Nióbio-Zircônio**. 1993, Tese (Doutorado em Física Básica) Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.
32. NOWICK, A. S.; BERRY, B. S. **Anelastic Relaxation in Crystalline Solids**, Academic Press, New York, 1972.
33. NUMAKURA, H.; KOIWA, M. The snoek relaxation in dilute ternary bcc alloys **Journal de Physique IV** v. 6, p. 97-106. 1996.
34. HANECZOK, G. Interaction of interstitial solute atoms in bcc metals **Philosophical Magazine A**, v. 78, p. 845-855, 1998.
35. WELLER, M.; HANECZOK, G.; DIEHL, Internal-friction studies on oxygen oxygen interaction in niobium .1. experimental results and application of previous interpretations **J. Physica Status Solidi (b)**, v. 172, p. 145-159, 1992.
36. DE BATIST, R. **Internal Friction of Structural Defects in Crystalline Solids**, North-Holland Publishing Company, New York, 1972.
37. SZKOPIAK, Z. C. **Journal de Physique**, v. 32, p. C2-1-C2-16, 1971.
38. HANECZOK, G.; WELLER, M. Analysis of internal-friction spectra caused by snoek-type relaxation **Journal of Less-Common Metals** v. 159, p. 269-276, 1990.
39. WELLER, M.; LI, G. Y.; ZHANG, J. X.; KÊ, T. S. Accurate determination of activation enthalpies associated with the stress-induced migration of oxygen or nitrogen in tantalum and niobium **Acta Metallurgica**, v. 29, p. 1047-1054, 1981.
40. WELLER, M.; ZHANG, J. X.; LI, G. Y.; KÊ, T. S.; DIEHL, J. Internal-friction study on the existence oxygen pairs in interstitials solid-solution of tantalum with oxygen **Acta Metallurgica**, v. 29, p. 1055-1060, 1981.
41. WELLER, M. Characterization of high purity bcc metals by mechanical spectroscopy **Journal de Physique IV**, v. 5, p. C7-199-204, 1995.



42. MELLO, G. M. R. **Efeito de elementos betagênicos na estabilidade de fases e propriedades de ligas de titânio para implantes ortopédicos.** Tese de doutorado apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.
43. COLLINGS, E. W. **The physical metallurgy of titanium alloys** Series editor, American Society for Metals, 1983.
44. FLOWER, H. M. Microstructural development in relation to hot-working of titanium alloys **Materials Science and Technology**, v. 6, p. 1082-1092, 1990.
45. TANG, Z.; AHMED, T.; RACK, H. J. Phase transformations in Ti-Nb-Ta and Ti-Nb-Ta-Zr alloys **Journal of Materials Science**, v. 35, p. 1805 – 181, 12000.
46. ASM HANDBOOK, **Materials Characterization**, Ninth Edition: 10: 297-320 e 323-426, 1992
47. BENTO, C. A. **Estudo da interface Ti-6Al-4V/TiO₂ por Microscopia Eletrônica de Varredura.** Tese de mestrado apresentada à Área Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais, da Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000.
48. TAKAMORI, E. R. **Estudo *in vitro* da Citotoxicidade do Osso Bovino Misto Quimicamente Tratado.** Tese de mestrado apresentada ao Instituto de Biologia, da Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.
49. ROGERO, S. O.; LUGÃO, A. S.; IKEDA, T. I.; CRUZ, A. S. **Materials Research**, v. 6, p. 318-320, 2003.
50. HANKS, C. T.; WATAHA, J. C.; SUN, Z. *In vitro* models of biocompatibility: A review **Dental Materials**, v. 12, p. 186-193, 1996.
51. ISO 10993-5, 1992 (E). Biological evaluation of medical devices - Part 5 - Tests for cytotoxicity: *in vitro* methods.
52. CIAPETTI, G.; GRANCHI, D.; VERRI, E.; SAVARINO, L.; CAVEDAGNA, D.; PIZZOFERRATO, A. Application of a combination of neutral red and amido black staining for rapid, reliable cytotoxicity testing of biomaterials **Biomaterials**, v. 17, p. 1259-1264, 1996.



53. BASLÉ, M.F.; GRIZON, F.; PASCARETTI, C.; LESOURD, M.; CHAPPARD, D. Shape and orientation of osteoblast-like cells (Saos-2) are influenced by collagen fibers in xenogenic bone biomaterial **Journal of Biomedical. Materials Research**, v. 40, p. 350-357, 1998.
54. OSÓRIO, W. R. R. **Análise da Influência de Parâmetros Estruturais da Solidificação de Metais e Ligas na Resistência à Corrosão**, Tese doutorado em Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.
55. PASCHOAL, A. L. **Avaliação da Resistência à Corrosão em Meio Fisiológico de Metais Revestidos com Nitreto de Titânio** Dissertação de mestrado apresentada à Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, da Universidade de São Paulo, São Carlos, 1998.
56. MARTINS, D. Q.; OSÓRIO, W. R.; SOUZA, M. E. P.; CARAM, R.; GARCIA, A. Effect of Zr content on microstructure and corrosion resistance of Ti-30Nb-Zr casting alloys for biomedical applications **Electrochimica Acta**, v. 53, p.2809-2817, 2008.
57. ASSIS, S. L.; WOLYNEC, S.; COSTA, I. Corrosion characterization of titanium alloys by electrochemical techniques **Electrochimica Acta**, v. 51, p.1815-1819, 2006.
58. Instruction Manual, Density Determination Kit, Ohaus Corporation.
59. HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; MERRILL, J.; **Fundamentos de Física 2 Livros Técnicos e Científicos** Editora, Rio de Janeiro 1992.
60. CULLITY, B. D. **Elements of X – Ray Diffraction**, Addison-Wesley Publishing Company, Inc, Amsterdam 1978.
61. SNYDER, R. L. **X-Ray Diffraction** In **Materials Science and Technology: a comprehensive treatment**, VCH, New York 1992.
62. JOY, D. C. **Scanning Electron Microscopy. In: Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment**, v. 2A, part 1, VCH, New York, 1992.
63. GULYAEV, A. **Physical Metallurgy**, v. 1, Mir Publishers, Moscou, 1980.



64. DONATO, T. A. G. ; SANTOS JÚNIOR, A. R. dos ; ARRUDA, M. S. P. de ; GRANDINI, C. R. . Evaluation of in vitro cytotoxicity of different Ti Alloys used as Biomaterial. In: XX Congresso da Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise, 2005, Águas de Lindóia (SP). **Anais do XX Congresso da Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise**. Campinas (SP): Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise, 2005. p. 1-2.
65. QI, X-H; MI, J-Q; ZHANG, X-X; CHANG, W-B, **Electrochemistry Communications** v. 7, p. 227-232, 2005.
66. GRANDINI, C. R. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 21 n. 1-2, Campinas, 2002.
67. MORTON, M. E.; LOTT, S. A.; STAINSBY, D. F. Measurement of internal friction by velocity observations of torsional oscillations **Journal of Scientific Instruments**, v. 40, p. 441-443, 1963.
68. KELLER, T.; RETTENMAYR, M. Hydrogen diffusion in Ti-Nb45 at high hydrogen contents **Journal of Alloys and Compounds**, v. 437, p. 180-185, 2007.
69. DONATO, T. A. G. ; ALMEIDA, L. H. de ; NIEMEYER, T. C. ; GRANDINI, C. R. ; SCHNEIDER, S. G. ; CARAM, R. ; SANTOS JÚNIOR, A. R. dos . **Influência de Intersticiais Pesados na Biocompatibilidade das Ligas Ti-13Nb-13Zr e Ti-35Nb-7Zr-5Ta**. In: 4º Congresso Latino Americano de Órgãos Artificiais e Biomateriais, 2006, Caxambu (MG). **Anais do 4º Congresso Latino Americano de Órgãos Artificiais e Biomateriais**. São Paulo (SP): Sociedade Latinoamericana de Órgãos Artificiais e Biomateriais, 2006. p. 1-6.
70. ALMEIDA, L. H. de ; GRANDINI, C. R. ; CARAM, R. ; DUTRA JÚNIOR, A. T . **Influência da Concentração de Oxigênio no Módulo Elástico e Biocompatibilidade da Liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta Usada como Biomaterial**. In: 4º Congresso Latino Americano de Órgãos Artificiais e Biomateriais, 2006, Caxambu (MG). **Anais do 4º Congresso Latino Americano de Órgãos Artificiais e Biomateriais**. São Paulo (SP): Sociedade Latinoamericana de Órgãos Artificiais e Biomateriais, 2006. p. 1-6.
71. NEVES, E.; PAIVA, A.; SANTOS JR., A. R. & COSTA, N. **Morfologia de recobrimentos cerâmicos e cultura de células osteoblásticas para aplicações clínicas**. In: 3º



- Congresso Latino Americano de Órgãos Artificiais e Biomateriais, 2004, Campinas (SP) **Anais do 3º Congresso Latino Americano de Órgãos Artificiais e Biomateriais**. São Paulo (SP): Sociedade Latinoamericana de Órgãos Artificiais e Biomateriais, 2004. p. 1-6.
72. UZUMAKI, E. T.; LAMBERT, C. S.; GENARI, S. C.; SANTOS JR., A. R. & ZAVAGLIA, C. A. Filmes de carbono tipo diamante para articulações de implantes ortopédicos. Estudos de adesão celular e citotoxicidade in vitro. In: 3º Congresso Latino Americano de Órgãos Artificiais e Biomateriais, 2004, Campinas (SP) **Anais do 3º Congresso Latino Americano de Órgãos Artificiais e Biomateriais**. São Paulo (SP): Sociedade Latinoamericana de Órgãos Artificiais e Biomateriais, 2004. p. 1-6.
73. OLIVEIRA, V. M. de **Liga de Ti-35Nb-5Ta-7Zr: Microestrutura e Propriedades Mecânicas e de Corrosão**. Tese de doutorado apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.
74. PINTÃO, C. A. F.; ALMEIDA, L. H. de; GRANDINI, C. R. Medida do momento de inércia de um pêndulo de torção para estudo de relaxações anelásticas **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v 25, n 4, p. 189-192, 2006.
75. CANNELLI G.; CANTELLI, R. Anelastic relaxation due Ti-H complexes in Nb-Ti alloys **Philosophical Magazine A**, v 46, n 3, p. 483-494, 1982.
76. QAZI, J. I.; MARQUARDT, T. B.; ALLARD, L.F.; Rack, H. J. Phase transformations in Ti-35Nb-7Zr-5Ta-(0.06-0.68)O alloys **Materials Science & Engineering C** v. 25, p. 389-397, 2005.
77. RACK, H. J.; QAZI, J. I. Titanium alloys for biomedical applications **Materials Science & Engineering C** v. 26, p. 1269-1277, 2006.
78. BLANTER, M. S. Hydrogen internal-friction peak and interaction of dissolved interstitials atoms in Nb and Ta **Physical Review B** v. 50, p. 3603-3608, 1994.
79. YU, L. M; YIN, F. X. Internal friction of niobium-titanium-oxygen alloys **Journal of Materials Science** v. 42, p.7819-7826, 2007.



80. NIEMEYER, T. C.; GRANDINI, C. R.; FLORENCIO, O. Stress-induced ordering due heavy interstitial atoms in Nb-0.3wt%Ti alloys **Materials Science & Engineering A** v. 396, p. 285-289, 2005.
81. ALMEIDA, L. H.; GRANDINI, C. R.; MACHADO, J. P. B.; RODRIGUES, D. Stress induced ordering due interstitials in Nb-4.7at%Ta **Materials Science & Engineering A** v. 412, p. 230-234, 2005.