

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

Marcia Almeida de Amaral Arcos da Silva

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS DO SISTEMA
Ti-20Ta-xNb VISANDO APLICAÇÕES BIOMÉDICAS

Bauru-SP
2024

Marcia Almeida de Amaral Arcos da Silva

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS DO SISTEMA
Ti-20Ta-xNb VISANDO APLICAÇÕES BIOMÉDICAS**

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 doutora em Ciência e Tecnologia de Materiais,
Área de Concentração: Ciência dos Materiais, sob a
orientação do Prof. Dr. Carlos Roberto Grandini e co-
orientação do Prof. Dr. Jaime Casanova Soeiro Júnior.

Bauru-SP
2024

D229d

da Silva, Marcia Almeida de Amaral Arcos

Desenvolvimento e caracterização de ligas do sistema Ti-20Ta-xNb visando aplicações biomédicas / Marcia Almeida de Amaral Arcos da Silva. -- Bauru, 2024

90 p. : il., tabs.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Faculdade de Ciências, Bauru

Orientador: Carlos Roberto Grandini

Coorientador: Jaime Casanova Soeiro Júnior

1. Ligas de Ti. 2. Biomateriais. 3. Nióbio. 4. Tântalo. 5. Microestrutura. I. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE MARCIA ALMEIDA DE AMARAL ARCOS DA SILVA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 19 dias do mês de novembro do ano de 2024, às 09:00 horas, por meio de Videoconferência, realizou-se a defesa de TESE DE DOUTORADO de MARCIA ALMEIDA DE AMARAL ARCOS DA SILVA, intitulada **DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS DO SISTEMA Ti-20Ta-xNb VISANDO APLICAÇÕES BIOMÉDICAS**. A Comissão Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Prof. Dr. CARLOS ROBERTO GRANDINI (Orientador(a) - Participação Virtual) do(a) Departamento de Física e Meteorologia / Faculdade de Ciências - Unesp/Câmpus de Bauru, Profa. Dra. ALINE ROSSETTO DA LUZ (Participação Virtual) do(a) Câmpus Santana / Instituto Federal do Amapá, Prof. Dr. ROGERIO PINTO MOTA (Participação Virtual) do(a) Departamento de Física / Faculdade de Engenharia e Ciências de Guaratinguetá - Unesp, Prof. Dr. RAFAEL DRUMOND MANCOSU (Participação Virtual) do(a) Engenharia de Materiais / Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Prof. Dr. YURIMILER LEYET RUIZ (Participação Virtual) do(a) Departamento de Engenharia de Materiais / Universidade Federal do Amazonas - UFAM. Após a exposição pela doutoranda e arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato, de forma presencial e/ou virtual, a discente recebeu o conceito final: **Aprovado**. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelo(a) Presidente(a) da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. CARLOS ROBERTO GRANDINI


UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"

Assinado de forma digital
por Carlos Roberto Grandini
Dados: 2024.11.19 11:42:22
-03'00'

No princípio criou Deus o céu e a terra.
Gênesis 1;1
Bíblia Sagrada

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus pela vida.

A meu orientador, Prof. Dr. Carlos Roberto Grandini pela orientação, incentivo e paciência.

Agradeço ao meu colega de departamento Prof. Dr. Jaime Casanova Soeiro Junior pela coorientação, incentivo.

Aos meus pais Alberto Lopes do Amaral e Maria José Pereira de Almeida.

Ao meu esposo Raimundo Arcos da Silva e filhas Beatriz Almeida Arcos da Silva e Luiza Almeida Arcos da Silva.

Aos meus irmãos Bonfília, José Adolfo e Vanderlan.

Aos meus colegas do Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais da UNESP – Bauru em especial a Pedro Akira Bazaglia Kuroda que acompanhou o trabalho, pelas orientações e disposições em ajudar, pelo auxílio nas preparações das amostras e obtenções das imagens MO e DRX e também pela laminação das amostras, agradeço também a Israel Ramos Rodrigues pelo auxílio nas preparações das amostras, a Mariana Luna Lourenço pelo auxílio para realizar os tratamentos térmicos de homogeneização e recozimento, Mariana Rocha Corrêa por auxiliar na realização dos ensaios de biocompatibilidade.

Na UFAM agradeço a Camila Macena Ruzo por auxiliar no ensaio de corrosão das amostras e também ao Técnico Diogo Milome pelo auxílio na obtenção das análises de FRX.

Aos meus colegas de departamento do DEMA pelo o apóio recebido.

Aos Técnicos do INPA – Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia, Robson Dantas Ferreira, Orlando Ferreira Cruz Junior e Lucas Castanhola Dias pela colaboração na realização dos ensaios de MEV e EDS.

DEDICATÓRIA

Aos meus pais Maria José Pereira de Almeida e Alberto Lopes do Amaral

SILVA, M.A.A.A. **Desenvolvimento e Caracterização de Ligas do Sistema Ti-20Ta-xNb Visando Aplicações Biomédicas**. 2024. 90 fls. Tese (Doutora em Ciência e Tecnologia de Materiais). UNESP – Faculdade de Ciências, Bauru (SP), 2024.

RESUMO

Nas últimas décadas a busca por biomateriais que consigam atender os requisitos de projetos a fim de melhorar o desempenho em implantes tornou se tema de grande importância nas academias. Estudos recentes mostram o crescimento de implantes em pacientes de todas as idades e muitos destes procedimentos são realizados utilizando ligas metálicas, das quais muitas são ligas à base de titânio. A classe de ligas do sistema Ti atrai a atenção de pesquisadores, isto devido as ótimas propriedades que o titânio possui como baixa relação densidade/propriedade mecânica, baixo valor de módulo de elasticidade, boa resistência à corrosão em fluidos corpóreos e boa biocompatibilidade. Estudos mostram que estas propriedades se apresentam com adições de ligas levando a formação de microestrutura a qual apresenta diferentes fases, sendo que também podemos modificar a estrutura utilizando diferentes tratamentos térmicos ressaltando as propriedades mecânicas do material. O Brasil apresenta reservas de Ta e Nb, especialmente no Estado do Amazonas. Diante do crescente interesse por esses minerais, é necessário desenvolver tecnologias para agregar valores às reservas e também buscar o desenvolvimento tecnológico regional. O objetivo deste trabalho é desenvolver quatro ligas do sistema Ti, nas seguintes composições: Ti-20Ta, Ti-20Ta-10Nb, Ti-20Ta-20Nb e Ti-20Ta-30Nb. Após fundição das quatro ligas as mesmas foram tratadas termicamente pelo processo de homogeneização e após este primeiro tratamento térmico foram laminadas e após a laminação foram submetidas ao segundo tratamento térmico de recozimento. Em cada condição de tratamento as ligas foram analisadas. Nas ligas brutas de fusão foram realizadas as seguintes análises: química, térmica, mecânica, estrutural e microestrutural. Foi realizado também um estudo da teoria do orbital molecular e foi também feito um estudo para verificar as temperaturas de transformação de fase de equilíbrio, para isso foi usado o software THERMOCALC^{TC}. Nas ligas homogeneizadas (primeiro tratamento térmico) foram realizadas as seguintes análises: mecânica e estrutural e microestrutural. As ligas laminadas foram realizadas as análises: mecânica, estrutural e microestrutural, para o recozimento (segundo tratamento térmico) foi realizada as análises: mecânica, estrutural, microestrutural e teste de biocompatibilidade. E para realização das análises das ligas em questão foram utilizadas as seguintes técnicas: Espectrometria de Fluorescência de raios X

(FRX), Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), DSC, medidas de densidade, microdureza Vickers, difração de raios X, microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura, módulo de elasticidade e análise de biocompatibilidade. Os resultados mostraram os efeitos das composições das ligas brutas Ti-20Ta, Ti-20Ta-10Nb, Ti-20Ta-20Nb e Ti-20Ta-30Nb, os resultados teóricos e experimentais de densidades demonstraram valores bem próximos e observou que com aumento na porcentagem de nióbio aumentou sensivelmente a densidade das amostras. As medidas de difração de raios X mostraram as seguintes fases: α , α' , α'' e β . Além disso, as medidas de difração de raios X revelaram que, ao aumentarmos a porcentagem de nióbio, também aumentou a presença da fase β , o que demonstra que o nióbio tem características beta-estabilizador. As micrografias obtidas por meio de microscópio óptico e microscópio eletrônico de varredura permitem ver com clareza a formação das microestruturas presentes em algumas amostras. Quanto aos valores de dureza, a composição que apresentou maior valor de dureza foi a liga Ti-20Ta (bruta) (312HV), sendo que a liga não apresentou nióbio em sua composição. As ligas com maior teor de nióbio, ou seja, as ligas Ti-20Ta-30Nb (bruta), Ti-20Ta-30Nb (homogeneizada), Ti-20Ta-30Nb (laminada) apresentaram menores valores de durezas (215, 217, 207HV) respectivamente. O teste de biocompatibilidade mostrou que as ligas não apresentaram efeitos prejudiciais ou tóxicos às células.

Palavras-chave: Biocompatibilidade, Tântalo, Nióbio, Módulo de elasticidade.

SILVA, M.A.A.A. **Development and Characterization of Alloys of Ti-20Ta-xNb System Aiming Biomedical Applications**. 2024. 90p. Thesis (PhD in Materials Science and Technology). UNESP – Faculdade de Ciências, Bauru (SP), 2024.

ABSTRACT

In recent decades, the search for biomaterials that can meet project requirements in order to improve implant performance has become a topic of great importance in gyms. Recent studies show the growth of implants in patients of all ages and many of these procedures are performed using metal alloys, many of which are titanium-based alloys. The class of Ti system alloys attracts the attention of researchers, due to the excellent properties that titanium has, such as low density/mechanical property ratio, low elastic modulus value, good resistance to corrosion in bodily fluids and good biocompatibility. Studies show that these properties are presented with the addition of alloys, leading to the formation of a microstructure which presents different phases, and we can also modify the structure using different heat treatments, highlighting the mechanical properties of the material. Brazil has reserves of Ta and Nb, especially in the State of Amazonas. Given the growing interest in these minerals, it is necessary to develop technologies to add value to reserves and also seek regional technological development. The objective of this work is to develop four alloys of the Ti system, in the following compositions: Ti-20Ta, Ti-20Ta-10Nb, Ti-20Ta-20Nb and Ti-20Ta-30Nb. After casting the four alloys, they were heat treated by the homogenization process and after this first heat treatment they were rolled and after rolling they were subjected to the second annealing heat treatment. In each treatment condition the alloys were analyzed. The following analyzes were carried out on the raw fusion alloys: chemical, thermal, mechanical, structural and microstructural. A study of the molecular orbital theory was also carried out and a study was also carried out to verify the equilibrium phase transformation temperatures, for this the THERMOCALCTC software was used. The following analyzes were carried out on the homogenized alloys (first heat treatment): mechanical, structural and microstructural. Analyzes were carried out on the rolled alloys: mechanical, structural and microstructural, for annealing (second heat treatment) analyzes were carried out: mechanical, structural, microstructural and biocompatibility test. And to carry out the analyzes of the alloys in question, the following techniques were used: X-ray Fluorescence Spectrometry (FRX), Energy Dispersive Spectroscopy (EDS), DSC, density measurements, Vickers microhardness, X-ray diffraction, optical microscopy, scanning

electron microscopy, elastic modulus and biocompatibility analysis. The results showed the effects of the compositions of the raw alloys Ti-20Ta, Ti-20Ta-10Nb, Ti-20Ta-20Nb and Ti-20Ta-30Nb, the theoretical and experimental results of densities demonstrated very close values and observed that with an increase in the percentage of niobium significantly increased the density of the samples. X-ray diffraction measurements showed the following phases: α , α' , α'' and β . Furthermore, X-ray diffraction measurements revealed that, as we increased the percentage of niobium, the presence of the β phase also increased, which demonstrates that niobium has beta-stabilizing characteristics. The micrographs obtained using an optical microscope and scanning electron microscope allow us to clearly see the formation of the microstructures present in some samples. Regarding hardness values, the composition that presented the highest hardness value was the Ti-20Ta (raw) alloy (312HV), and the alloy did not contain niobium in its composition. The alloys with the highest niobium content, that is, the alloys Ti-20Ta-30Nb (raw), Ti-20Ta-30Nb (homogenized), Ti-20Ta-30Nb (rolled) presented lower hardness values (215, 217, 207HV) respectively. The biocompatibility test showed that the alloys did not present harmful or toxic effects to cells.

Keywords: Biocompatibility, Tantalum, Niobium, Modulus of elasticity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Usos do tântalo em vários seguimentos da indústria	4
Figura 2 – Alguns usos do nióbio em componentes na indústria e algumas propriedades interessantes	5
Figura 3 – Módulos de elasticidade de algumas ligas à base de titânio.	13
Figura 4 - Dependência do parâmetro de rede fase β da concentração de elementos de liga à temperatura 0°C.	16
Figura 5 – Diagrama de fases binário apresentando possíveis transformações de fases em ligas de titânio	16
Figura 6 - Diagrama equilíbrio de fases do sistema Ti-Ta (ASM INTERNATIONAL, 1998)	19
Figura 7 - Diagrama equilíbrio de fases do sistema Ti-Nb (ASM INTERNATIONAL, 1998)	19
Figura 8 - Materiais de partida: da esquerda para direita: a) Titânio, b) Tântalo e c) Nióbio	24
Figura 9 – Lingote fundido com composição Ti-20Ta-30Nb	25
Figura 10 – Curva força - distância ($F-\alpha$) interatômica de dois materiais apresentando a relação entre ligação atômica e módulo de elasticidade. (ASKELAND, 2011)	33
Figura 11 - Diagrama Bo-Md, com Ti-cp e as ligas do sistema Ti-20Ta-xNb. (Adaptado de (CARDOSO et al., 2023). (TAN et al., 2019)).	39
Figura 12 - Influência do teor de nióbio na transformação de fase ($\alpha \rightarrow \beta$) e temperaturas de fusão	40
Figura 13- Variação dos elementos da liga Ti-20Ta.	42
Figura 14 - Variação dos elementos da liga Ti-20Ta-10Nb	42
Figura 15 – Variação dos elementos da liga Ti-20Ta-20Nb	43
Figura 16 - Variação dos elementos da liga Ti-20Ta-30Nb	43
Figura 17- Mapeamento das ligas (a) Ti-20Ta, (b) Ti-20Ta-10Nb, (c) Ti-20Ta-20Nb e (d) Ti-20Ta-30Nb	44
Figura 18 - Densidade em função do teor de nióbio para as ligas brutas de fusão	45
Figura 19 - Resultados dos termogramas DSC das ligas 100Ti, Ti-20Ta-xNb (x = 0, 10, 20 e 30% em peso). As formas coloridas representam um intervalo de aproximação das transições de fases das ligas.	47
Figura 20 - Resultados do fluxo de calor derivado das ligas 100Ti, Ti-20Ta-xNb (x = 0, 10, 20 e 30% em peso). A linha base é representada por uma linha pontilhada.	47

Figura 21 - Difractogramas de raios X para a liga Ti-20Ta das composições bruta de fusão (a), homogeneizada (b), laminada (c) e recozida (d).	49
Figura 22 - Difractogramas de raios X para a liga Ti-20Ta-10Nb das composições bruta de fusão (a), homogeneizada (b), laminada (c) e recozida (d).	50
Figura 23 - Difractograma de raios X para a liga Ti-20Ta-20Nb das composições bruta de fusão (a), homogeneizada (b), laminada(c) e recozida(d).	51
Figura 24 - Difractograma de raios X para a liga Ti-20Ta-30Nb das composições bruta de fusão(a), homogeneizada(b), laminada(c) e recozida(d).	52
Figura 25 - Microscopia óptica da ligas Ti-20Ta com 0%Nb (a)Bruta de fusão, b) Homogeneizada, c) Laminada, d) Recozida	53
Figura 26 - Microscopia óptica da ligas Ti-20Ta-10Nb (a)Bruta de fusão, b) Homogeneizada, c) Laminada, d) Recozida	54
Figura 27 - Microscopia óptica da ligas Ti-20Ta-20Nb (a)Bruta de fusão, b) Homogeneizada, c) Laminada, d) Recozida	55
Figura 28 - Microscopia óptica da ligas Ti-20Ta-30Nb (a)Bruta de fusão, b) Homogeneizada, c) Laminada, d) Recozida	56
Figura 29 - Microscopia eletrônica de varredura da liga Ti-20Ta na condição bruta de fusão (a), homogeneizada(b), laminada (c) e recozida (d).	57
Figura 30 - Microscopia eletrônica de varredura da liga Ti-20Ta-10Nb na condição bruta de fusão (a), homogeneizada(b), laminada(c) e recozida (d).	58
Figura 31-Microscopia eletrônica de varredura da liga Ti-20Ta-20Nb na condição bruta de fusão (a), homogeneizada(b), laminada (c) e recozida (d).	59
Figura 32-Microscopia eletrônica de varredura da liga Ti-20Ta-30Nb na condição bruta de fusão (a), homogeneizada(b), laminada(c) e recozida (d).	60
Figura 33 – Valores do módulo de elasticidade das ligas nas condições laminadas e recozidas	61
Figura 34 – Módulo de elasticidade em função do teor de nióbio nas condições laminada e recozida	62
Figura 35 - Valores de microdureza Vickers das ligas Ti20Ta, Ti20Ta10Nb, Ti20Ta20Nb e Ti20Ta30Nb	63
Figura 37 - Análise das ligas Ti-20Ta, Ti-20Ta-10Nb, Ti-20Ta-20Nb e Ti-20Ta-30Nb no período de 24 horas.	64

Figura 38 - Análise das ligas Ti-20Ta, Ti-20Ta-10Nb, Ti-20Ta-20Nb e Ti-20Ta-30Nb no período de 72 horas.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Ligas de titânio e tântalo com diferentes porcentagens.	4
Tabela 2 - Ligas de titânio e nióbio com diferentes porcentagens	5
Tabela 3 - Ligas ternárias à base de titânio com adições de nióbio e tântalo com diferentes porcentagens	6
Tabela 4 - Apresentação do titânio puro em relação aos graus e também mostra o titânio grau 5 referindo a conhecida liga Ti-6Al-4V(W. NICHOLSON, 2020)	10
Tabela 5 - ligas $\alpha+\beta$ (LOPES, 2009)	11
Tabela 6 - Concentração mínima de elemento de liga para a completa estabilização de β para os sistemas binários à base de Ti (% at.) (DOBROMYSLOV; ELKIN, 2003)	15
Tabela 7 – algumas diferenças entre Tântalo e Nióbio	20
Tabela 8 - Valores Bo e Md para elementos de liga	22
Tabela 9 - Pureza dos metais de partida	23
Tabela 10 - Decapagem química nos metais de partida (titânio, tântalo e nióbio)	24
Tabela 11- Composição Química Nominal (% em peso)	37
Tabela 12 - Parâmetros Bo-Md para ligas Ti-20Ta-xNb.	38
Tabela 13 - análise de Espectrometria de Fluorescência de raios X (FRX) das ligas Ti-20Ta-xNb x = 0, 10, 20 e 30 wt% na composição bruta de fusão	41
Tabela 14 - Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) das ligas Ti-20Ta-xNb x = 0, 10, 20 e 30 wt% na composição bruta de fusão	41
Tabela 15 - Valores de densidades teóricos e experimentais	45
Tabela 16 - Apresentação dos principais picos máximos, principais processos, faixa de temperatura e valores sugeridos de transições de fase das ligas 100Ti, Ti-20Ta-xNb(x = 0, 10, 20 e 30% em peso).	48

NOMENCLATURA

Abreviações

DRX - Difração de Raios X

DSC - Calorimetria de Varredura Diferencial

MEV - Microscópio Eletrônico de Varredura

FRX - Espectrometria de Fluorescência de Raios X

MO - Microscópio óptico

EDS - Espectroscopia de Energia Dispersiva

HC - Hexagonal Compacta

CCC - Cúbica de Corpo Centrado

Letras Gregas

α – fase alfa com estrutura hexagonal

α' – fase martensítica com estrutura hexagonal

α'' - fase martensítica com estrutura ortorrômbica

β – fase beta com estrutura cúbica de corpo centrado

ω – fase metaestável com estrutura hexagonal

Glossário

Osteomalácia – Condição reumática

Biomateriais – Substâncias ou misturas de substâncias que podem ser naturais ou artificiais e que entram em contato com sistemas biológicos, como tecidos e órgãos.

Biocompatibilidade – “A capacidade de um biomaterial de desempenhar sua função desejada em relação a uma terapia médica, sem provocar nenhum efeito local ou sistêmico indesejável no receptor ou beneficiário dessa terapia, mas gerando a resposta celular ou tecidual benéfica mais apropriada para essa situação específica e otimizando o desempenho clinicamente relevante dessa terapia”(WILLIAMS, 2008).

Vitallium – Liga cromo e cobalto

Osseointegração – Descrita como uma interação estrutural e funcional sistemática e integração entre o osso vivo e a superfície do implante (KANDAVALLI *et al.*, 2021).

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
1.1	OBJETIVOS.....	6
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	8
2.1	TITÂNIO.....	8
2.2	LIGAS DE TITÂNIO.....	9
2.3	LIGAS DE TITÂNIO METAESTÁVEIS.....	14
2.4	ADIÇÕES DE TÂNTALO E NIÓBIO NO TITÂNIO.....	18
2.5	BREVE HISTÓRIA DO TÂNTALO E NIÓBIO.....	20
3	PARTE EXPERIMENTAL.....	22
3.1	TEORIA DO ORBITAL MOLECULAR.....	22
3.2	THERMOCALC ^{TC}	23
3.3	METAIS UTILIZADOS PARA PRODUÇÃO DAS LIGAS.....	23
3.4	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	23
3.5	CARACTERIZAÇÕES DAS AMOSTRAS.....	26
3.5.1	Caracterização Química.....	26
3.5.2	Análise Química Semi-quantitativa.....	27
3.5.3	Análise de Densidade.....	27
3.5.4	Análise de Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC).....	28
3.5.5	Análise via Difração de Raios X (DRX).....	28
3.5.6	Primeiro Tratamento Térmico das Ligas.....	29
3.5.5	Laminação das Ligas.....	29
3.5.6	Segundo Tratamento Térmico das Ligas.....	30
3.5.7	Caracterização Microestrutural.....	31
3.5.8	Microscopia Óptica.....	31
3.5.8.1	Microscopia Eletrônica Varredura.....	32

3.5.9	Caracterizações Mecânicas das Ligas.....	32
3.5.9.1	Microdureza Vickers	32
3.5.9.2	Módulo de Elasticidade	32
3.5.10	Caracterização de Biocompatibilidade das ligas Ensaio de Viabilidade	34
3.5.10.1	Condicionamento do Meio	35
3.5.10.2	Cultivo Celular	35
3.5.10.3	Plaqueamento	35
3.5.10.4	Ensaio MTT	36
3.5.10.5	Identificação Geral das Amostras.....	36
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
4.1	TEORIA DO ORBITAL MOLECULAR.....	38
4.2	THERMOCALC.....	39
4.3	ANÁLISEQUÍMICA DAS TECNICAS QUALITATIVA E SEMI QUALITATIVA.....	40
4.4	ANÁLISE DE DENSIDADE.....	44
4.5	ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DSC)	46
4.6	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL (DRX).....	49
4.7	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL.....	52
4.7.1	Microscopia Óptica.....	52
4.7.2	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	56
4.8	CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA	60
4.8.1	Módulo de Elasticidade	60
4.8.2	Microdureza Vickers	62
5	CARACTERIZAÇÃO DE BIOCOMPATIBILIDADE DAS LIGAS	64
6	CONCLUSÕES	66
7	CONTINUIDADE DO TRABALHO	68
8	REFERÊNCIAS	69

1 INTRODUÇÃO

A busca por materiais biocompatíveis remonta a antiguidade e estudos mostram que os antigos egípcios foram os primeiros a usar biomateriais como tecido animal para selar feridas, casca de coco para reparar crânios feridos, próteses dentárias produzidas de madeira e marfim (IGE, 2012). Segundo (SZCZĘSNY, 2022) o ferro e suas ligas foram materiais muito promissores para serem implantados devido ao seu baixo custo e também disponibilidade praticamente ilimitada. Mas, com o tempo, foi sendo substituído devido a alta taxa de efeitos colaterais indesejados como baixa biocompatibilidade e irritação tecidual, limitou suas aplicações médicas. O uso do aço foi atribuído a Sherman em 1912, e de acordo com Szcześnyo aço Sherman vanádio apresentou dureza relativamente alta, porém apresentou uma baixa resistência a corrosão em ambiente biológico, levando a intoxicação por vanádio. Já em 1930 foi usado o Vitallium (liga cromo e cobalto) para reparação odontológica. Em 1959 foi realizado o primeiro implante dentário bem-sucedido de titânio pelo Dr. Per-Ingvar Brånemark (KLIGMAN ET AL, 2021).

Atualmente, existem estudos voltados para desenvolver biomateriais no intuito de selecionar as suas melhores propriedades. Destacam-se como biomateriais as biocerâmicas, biopolímeros e os biometais, dentre outros. Os biometais se destacam com excelentes propriedades demonstrando ótimas respostas quando implantado no corpo humano. Dentre os biometais utilizados, destacam-se o aço inoxidável, a liga com efeito de memória de forma Ni-Ti (Nitinol™), ligas de Co-Cr-Mo e ligas à base de magnésio (MA *et al.*, 2020).

A nova geração de biomateriais foi revolucionada pelo titânio e suas ligas tendo recebido atenções desde a década de 50 a maioria dos produtos do titânio: comercialmente, ligas de titânio e compósitos à base de titânio foram projetados para as indústrias aeroespacial, militar automobilística, médica, joalheira e de telefones militares. O titânio é um metal de transição e possui duas formas alotrópicas, α e β , cuja temperatura de transição é em torno de (882,5°C). A temperatura de transformação alotrópica é conhecida como β -transus, e abaixo desta temperatura predomina a fase α e acima desta temperatura a estrutura é alterada para fase β . A fase α possui estrutura cristalina hexagonal compacta (HC) e a fase β possui estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) (SIDHU *et al.*, 2021).

Dentre as classes de metais bioimplantáveis destacam-se as ligas à base de titânio. A primeira liga de titânio Ti-6Al-4V foi destinada à indústria aeronáutica, considerada uma liga

muito promissora na engenharia devido as suas propriedades como alta resistência, alta dureza e excelente resistência a corrosão (KAUSHIK *et al.*, 2023). De acordo com (ZHANG; CHEN, 2019) a liga Ti-6Al-4V é comumente usada na condição recozida e para implante ortopédico e traumatológicos e segundo o mesmo a liga faz parte da primeira geração de materiais biomédicos durante os anos de 1950 a 1990. Após a década de 60, o titânio passou a ser usado em implantes cirúrgicos, e atualmente 2% do titânio produzido no mundo é usado em aplicações médicas (KAUR; SINGH, 2019). As investigações aprofundadas da liga Ti-6Al-4V foram realizadas e posteriormente foram aplicadas para a reparação do tecido duro do corpo humano (osso cortical). Com o avanço da ciência e tecnologia, foram identificadas algumas reações negativas que a liga Ti-6Al-4V apresenta. De acordo com (HOQUE *et al.*, 2022), as partículas dos elementos alumínio e vanádio, presentes na liga, são tóxicas e mutagênicas causando problemas neurológicos, tais como Alzheimer e osteomalácia. E ainda de acordo com (MA *et al.*, 2020) o vanádio pode causar amolecimento ósseo, anemia e distúrbios nervosos, e o alumínio pode se acumular no cérebro, fígado, baço, rim, tireóide, causando algum tipo de lesão.

Assim, surgiram novos substitutos para a liga de Ti-6Al-4V e essas novas ligas incluem aço inoxidável, ligas Co-Cr-Mo, ligas de magnésio, liga com memória de forma Ni-Ti, entre outras. Neste cenário as ligas à base de titânio foram estudadas com mais intensidade e atualmente apresentam propriedades mecânicas, físicas e bioquímicas excelentes. As novas ligas de titânio apresentam propriedades tais como: biocompatibilidade, são não tóxicas, módulos elásticos mais baixos, valores excelentes de osseointegração, resistência a corrosão, etc.

O titânio e suas ligas são amplamente utilizados em implantes ortopédicos. Estão incluídos nesta categoria articulações artificiais do quadril, articulações artificiais do joelho, placas ósseas, parafusos para fixação de fratura, pinos, barras, hastes, fios, costelas expansíveis, gaiolas de fusão espinhal, próteses maxi-faciais, etc. (SIMONA BALTATU *et al.*, 2019). As ligas de titânio são também utilizadas na odontologia em implantes dentários. O titânio possui alta taxa de sucesso e raramente está associado a falhas ou complicações (W. NICHOLSON, 2020).

O titânio é um metal alotrópico que apresenta estrutura HC em baixas temperaturas chamadas de fase α e acima de 882°C apresenta estrutura CCC chamada de fase β . Adições de elementos de liga como estanho, zircônio, háfnio, provocam endurecimento por solução sólida sem alterar a temperatura de transformação. No entanto, adições de alumínio, gálio,

nitrogênio, oxigênio e germânio, estabilizadores da fase alfa, aumentam a temperatura na qual α se transforma em β , expandindo o campo da fase α . Manganês, cromo, ferro, cobalto, silício, hidrogênio e níquel produzem reações eutetóides e assim reduzem a temperatura de transformação α - β , produzindo microestrutura bifásica à temperatura ambiente. Os elementos de ligas estabilizadores da fase β que são tântalo, nióbio, vanádio e molibdênio, diminuem a temperatura de transformação, permitindo a presença de fase β à temperatura ambiente (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2018)

Com a evolução da engenharia de tecido, as ligas de titânio têm atraído atenção, principalmente as ligas do tipo β metaestáveis. Para as ligas à base de titânio atingirem as fases β metaestáveis é necessário o uso de β estabilizadores como, tântalo, nióbio, molibdênio etc. Além disso, sua microestrutura é melhor trabalhada mediante tratamentos termomecânicos isto visando melhores propriedades as quais responderão melhor ao osso natural (LOURENÇO *et al.*, 2020).

Em relação à extração de minerais, o Brasil se destaca como um dos maiores produtores de tântalo e nióbio, sendo que esses metais possuem uma quantidade limitada na crosta terrestre (SHIKIKA *et al.*, 2020), (AGRAWAL *et al.*, 2021). Os estados de Minas Gerais, Amazônia e Goiás são os que concentram as maiores reservas de minérios do mundo e, com isso, têm a oportunidade de produzir tecnologia na área de biomateriais. Existem grandes vantagens em adicionar esses metais em determinadas ligas de titânio, pois eles alteram a temperatura β -transus possibilitando a fase β estabilizar na temperatura ambiente (SIDHU, 2021).

Estudos tem comprovado a eficiência do uso do tântalo em muitos seguimentos da indústria química, militar, aeroespacial, componentes eletrônicos e também são usados como elemento de liga em ligas metálicas, tais como ferramentas de corte, furadeiras e outras aplicações, devido a seu elevado ponto de fusão (3.800°C) e elevada dureza devido ao carbeto de tântalo (AGRAWAL *et al.*, 2021). O tântalo surge também como material biocompatível usado como elemento de liga em dispositivos e materiais biomédicos. Na literatura, atualmente, pesquisadores tem trabalhado com diferentes porcentagens de tântalo como elemento de liga, conforme mostra a Tabela 1.

Tabela 1 – Ligas de titânio e tântalo com diferentes porcentagens.

Pesquisadores	Ligas
(TITO PATRICIO <i>et al.</i> , 2021)	Ti-40Ta
(LIU <i>et al.</i> , 2010)	Ti-76Ta
(ZHOU, 2009)	Ti-25Ta
(ZHOU <i>et al.</i> , 2004)	Ti-10 a 80%Ta

Segundo (TITO PATRICIO *et al.*, 2021) o tântalo surge como elemento de liga mais biocompatível com o titânio e também confere a liga alta resistência contra a corrosão. A Figura 1 mostra a diversidade de usos do tântalo.

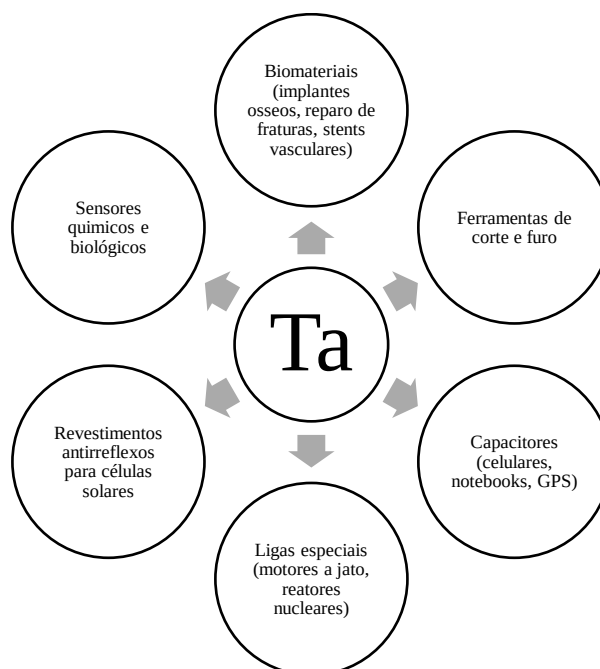


Figura 1 – Usos do tântalo em vários seguimentos da indústria
adaptado de (DE SOUSA *et al.*, 2013)

Outro metal que apresenta ótimos resultados como biomaterial é o nióbio. Dependendo da adição de nióbio é possível melhorar as propriedades de uma liga para aplicações em implantes com menor módulo de elasticidade, alta resistência à corrosão e ao desgaste e uma melhor biocompatibilidade (PEREIRA *et al.*, 2022). A Figura 2 mostra algumas propriedades interessantes do uso de nióbio.

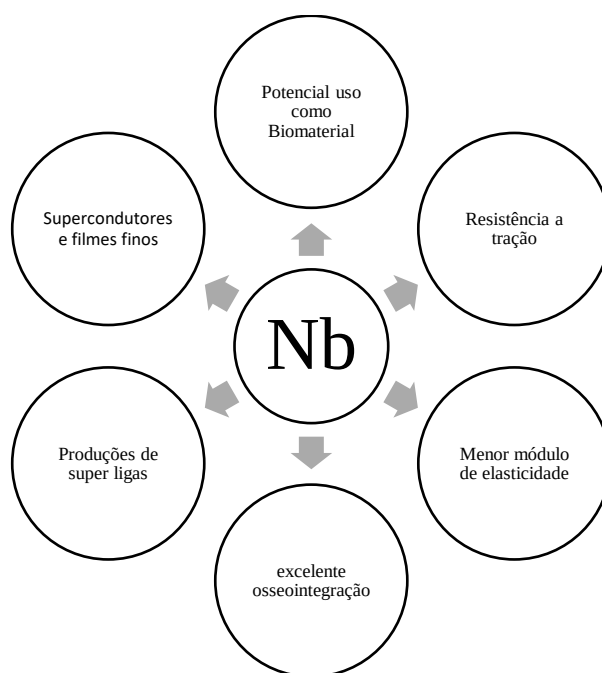


Figura 2 – Alguns usos do nióbio em componentes na indústria e algumas propriedades interessantes

Suas propriedades bioimplantáveis são reconhecidas por muitos estudos e também excelente participação no processo de osseointegração no implante (PEREIRA *et al.*, 2022). O nióbio é um material biocompatível e permite menor módulo de elasticidade, possui resistência a tração melhor que outros metais e ligas (OMRAN *et al.*, 2020). E ainda de acordo com (SHIKIKA *et al.*, 2020) possui propriedades como resistência à corrosão, supercondutividade e alta capacidade elétrica. (ARAUJO *et al.*, 2021) em seus estudos relata que o nióbio tem participações interessantes em áreas tecnológicas tais como: produções de super ligas, implantes médicos, capacitores eletrolíticos e cerâmicos, supercondutores e filmes finos. A Tabela 2 mostra algumas publicações sobre diferentes porcentagens de ligas Ti-Nb.

Tabela 2 - Ligas de titânio e nióbio com diferentes porcentagens

Pesquisadores	Ligas
(FISCHER <i>et al.</i> , 2017)	Ti-27.5%Nb
(PEREIRA <i>et al.</i> , 2022)	Ti- 50 e 80%Nb
(PATHAK <i>et al.</i> , 2014)	Ti- 0 -25%Nb
(KIM <i>et al.</i> , 2006)	Ti-22%Nb
(DA SILVA <i>et al.</i> , 2012)	Ti- 5 e 10%Nb

Estudos também abordam temas com ligas no sistema ternário com usos de elementos como titânio, tântalo e nióbio como mostra a Tabela 3.

Tabela 3 - Ligas ternárias à base de titânio com adições de nióbio e tântalo com diferentes porcentagens

Pesquisadores	Ligas
(PEREIRA <i>et al.</i> , 2021)	Ti-25Nb-25Ta
(COJOCARU <i>et al.</i> , 2013)	Ti-25Ta-25Nb
(QUADROS <i>et al.</i> , 2023)	Ti-25Ta-xNb(x = 10, 20, 30 e 40%)

Este trabalho apresenta um estudo em ligas do sistema Ti-20Ta-xNb variando a composição de nióbio em peso de 0%, 10%, 20% e 30% de nióbio.

1.1 OBJETIVOS

O presente trabalho tem como proposta desenvolver um conjunto de ligas visando a aplicação como biomaterial. O titânio por ser um metal alotrópico é fortemente dependente do tipo de fase presente em sua microestrutura e para desenvolver essas ligas foram preparadas ligas do sistema Ti-20Ta-xNb, com a quantidade de Nb variando entre 0 e 30%p.

Para alcançar os objetivos o trabalho foi dividido nas seguintes etapas:

- I. Fusão das ligas Ti-20Ta, Ti-20Ta-10Nb, Ti-20Ta-20Nb e Ti-20Ta-30Nb, após a fusão, realização análises químicas qualitativa e quantitativa, caracterização estrutural, microestrutural e mecânico;
- II. Após a fusão as ligas passaram pelo 1º tratamento térmico de homogeneização e logo em seguida foram realizados ensaios para a caracterização estrutural, microestrutural e mecânico;
- III. Após o 1º tratamento térmico as ligas foram laminadas e foram realizados ensaios para a caracterização estrutural, microestrutural e mecânico;

- IV. Após a laminação as ligas passaram pelo 2º tratamento térmico de recozimento e logo em seguida foram realizados ensaios para a caracterização estrutural e microestrutural, mecânico, além de testes de biocompatibilidade.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 TITÂNIO

Em 1791 o clérigo e mineralogista inglês William Gregor descobriu o titânio. Nascido na Cornualha, Inglaterra, era interessado pelo estudo da química. Ainda na Cornualha, ele iniciou uma longa análise química em minerais e ao examinar areia preta ele observou que era ilmenita (TiO_2 , FeO) e o nomeou de menaquita (LÜTJERING, 2014) e (PELÁEZ LOZANO, 2021).

O nome titânio foi dado por Martin Heinrich Klaproth em 1795 que após analisar um mineral rutilo pensou ter descoberto um novo material ao observar com mais atenção verificou que o mesmo já fora descoberto, mas em vez de manter o nome dado por seu descobridor foi renomeado por titânio (FROES, 2015). E ainda de acordo com Froes, 2015 alguns químicos tentaram isolar o minério puro, no entanto, não tiveram êxito, alguns deles foram:

O pioneiro H. Moissan usando um cadinho de cal reduziu o dióxido de titânio com carbono, mas não teve bom êxito, também os químicos Suecos 1887 Lars Frederich Nilson e Sven Otto Petterson na esperança de isolar o minério puro obtiveram 97,4% de pureza utilizando um cilindro de aço hermético ele reduziu tetracloreto de titânio em sódio.

Em 1906 Matthew Albert Hunter nascido na Nova Zelândia utilizando os métodos que Nilson e Petterson usou excluindo o ar do aparelho isolou o titânio chegando ao titânio metálico quase livre de impurezas, através do processo Hunter, o mesmo era usado um cilindro de aço o qual era aquecido em cloreto de titânio (TiCl_4) com sódio metálico elevado a altas temperaturas e pressões (FROES, 2015).

Esforços foram empregados para isolar o titânio puro e dúctil isso porque o metal tem tendência de reagir com oxigênio e nitrogênio, mas, em meados do século 20 por volta de (1937 a 1940) verificaram que o titânio poderia ser comercializado e conseguiram isolar o metal através de TiCl_4 e magnésio metálico segundo (HOQUE *et al.*, 2022).

Foi Wilhelm Kroll, o pai da indústria do titânio que desenvolveu o processo de refino conhecido como processo Kroll (LÜTJERING, 2014), (HOQUE *et al.*, 2022).

2.2 LIGAS DE TITÂNIO

No início da década de 40 vários metais foram usados como implante dentre eles foram usados metais como: aço inoxidável, ligas de cobalto-cromo e também titânio os procedimentos de implantes foram realizados no fêmur de ratos, e não foi encontrado nenhuma reação incompatível no tecido (C.M LEE *et al.*, 2002). De acordo com (PESODE; BARVE, 2023) relatou que desde 1960 vários tratamentos incluindo cirurgias como: craniofaciais, ortopédicas, dentárias, protéticas, de substituição articular etc. utilizando o titânio e suas ligas por se tratar de um material biocompatível.

As ligas de titânio foram desenvolvidas para suprir uma demanda na área de estruturas de aeronaves, segundo (SANKARAN; MISHRA, 2017) na década de 1960 foi utilizado 93% de titânio na aeronave de reconhecimento SR-71 materiais como ligas de alumínio, aço e super ligas foram excluídos, o primeiro devido à temperatura os outros devido ao peso e o titânio foi usado por suportar altas temperaturas e ser mais leve que o aço (7,87 g/cm³).

Segundo (SANKARAN; MISHRA, 2017), o titânio é um metal de transição o qual possui elementos de liga que pode aumentar ou diminuir essa transição alotrópica. O titânio tem sido muito aplicado devido suas propriedades variando as suas composições de liga, ou seja, modifica sua estrutura cristalográfica. As formas alotrópicas do titânio são α , $\alpha+\beta$ e β (KAUR; SINGH, 2019).

a) O titânio comercialmente puro (α)

O titânio comercialmente puro (α), ou seja, sem adições de elementos de ligas em sua composição, contendo somente elementos alfa-gênicos. A fase α forma cerca de 5 a 10% da fase β . De acordo com (LÜTJERING, 2014) em geral, as ligas α requerem menos tempo de homogeneização devido à baixa concentração de soluto. Possui geometria hexagonal compacta até a temperatura 882,5°C sendo conhecido como estrutura α .

O titânio comercialmente puro é amplamente usado em engenharia naval, química, nucleares e aplicações biomédicas (LEI *et al.*, 2022) e ainda segundo (LI *et al.*, 2021) são usados também na indústria aeroespacial e aeronáuticas como as pás de compressores de turbinas a gás e motores de aeronaves. (RACK; QAZI, 2006) relata que o titânio puro é

usado há muito tempo em dispositivos biomédicos como stents cardiovasculares, fios condutores e dispositivos de fixação de coluna.

O titânio puro apresenta ótima resistência à corrosão e também alta relação resistência/peso contribui para aplicações biomédicas (ZHAO *et al.*, 2019).

O pesquisador (W. NICHOLSON, 2020) relatou em seu trabalho que o titânio comercialmente puro foi utilizado desde 1981 como implante dentário. E ainda segundo o pesquisador o titânio puro está disponível em quatro graus que estão numerados de 1 a 4 isso se deve ao teor de oxigênio quando processado e esses graus diferem em resistência mecânica, corrosão, ductilidade e resistência mecânica. O uso do titânio deve as suas boas propriedades mecânicas, baixa densidade e ótima biocompatibilidade de contato ósseo. A Tabela 4 mostra os graus do titânio puro a partir do grau 1 até o titânio de grau 5.

Tabela 4 - Apresentação do titânio puro em relação aos graus e também mostra o titânio grau 5 referindo a conhecida liga Ti-6Al-4V (W. NICHOLSON, 2020)

	cpTi Grade 1	cpTi Grade 2	cpTi Grade 3	cpTi Grade 4	Ti6Al4V
Titanium	ca 99%	ca 99%	ca 99%	ca 99%	90%
Oxygen	0.18%	0.25%	0.35%	0.4%	0.2% max
Iron	0.2%	0.2%	0.2%	0.3%	0.25%
Nitrogen	0.03%	0.03%	0.05%	0.05%	-
Hydrogen	0.15%	0.15%	0.15%	0.15%	-
Carbon	0.1%	0.1%	0.1%	0.1%	-
UTS/MPa	240	340	450	550	900
Yield					
strength/MPa	170	275	380	480	850
Elongation at failure/%	25	20	18	15	10

b) Ligas de Titânio com estrutura $\alpha+\beta$

As ligas $\alpha+\beta$ surgem por volta da década de 50, sendo a liga Ti-6Al-4V a mais famosa é apresentada na tabela anterior o pesquisador W. Nicholson, 2020 apresenta como sendo de grau 5. A liga $\alpha+\beta$ chega a transformar de 10 a 30 % de sua microestrutura em β e quando no resfriamento inicial é retida a fase β , mas ao aquecer é precipitada as fases secundárias (KAUR; SINGH, 2019).

Suas características são bem apreciadas possuindo alta resistência à tração e resistência à fadiga, por outro lado possui poucas propriedades relacionados à rigidez devido à estrutura hexagonal compacta de fase α (PEREIRA *et al.*, 2022).

A Tabela 5 apresenta algumas ligas $\alpha+\beta$.

Tabela 5 - ligas $\alpha+\beta$ (LOPES, 2009)

Liga	T _f (°C)	Dureza (HV)	E (GPa)	σ_e (GPa)	σ_t (GPa)	AL %	K _{IC} (MPa.m ^{1/2})
Ti-6Al-4V	995	300-400	100-140	800-1000	900-1200	13-16	33-110
Ti-6Al-6V-2Sn	945	300-400	110-117	950-1050	1000-1100	10-19	30-70
Ti-6Al-6V-2Sn-2Zr-2Mo-2Cr-0,25Si			110-120	1000-1200	1100-1300	8-15	65-110
Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo	940	330-400	114	1000-1100	1100-1200	13-16	30-60
Ti-5Al-2Sn-2Zr-4Mo-4Cr	890	400	112	1050	1100-1250	8-15	30-80

c) Ligas de Titânio com estrutura β

As ligas β tem sido motivo de investigação para serem usadas como biomateriais isto é atribuído as propriedades funcionais como ligas com memória de forma, superelasticidade sendo que estas funcionalidades são atribuídas a transformação martensítica da fase β (cúbica de corpo centrado) para a fase martensítica α' (ortorrômbica) (TAHARA *et al.*, 2021).

As ligas à base de titânio apresentam propriedades funcionais, algumas destas propriedades são de importância primordial sendo que as propriedades mecânicas decidirão o tipo de material que será selecionado para uma aplicação específica (GEETHA *et al.*, 2009).

De acordo com (SIMONA BALATU *et al.*, 2019) as ligas de titânio são utilizadas na medicina, odontologia e cardiologia apresentando excelentes propriedades.

a. Osseointegração

Segundo (LI; FELLÄNDER-TSAI, 2021) e (CURTIS *et al.*, 2013) Per-Ingvar Brånemark foi um ortopedista Sueco que em 1950 investigou um procedimento de micro circulação da medula na tíbia de um coelho utilizando titânio, após seis meses observou que houve uma integração entre o metal e o osso não havendo rejeição, os estudos prosseguiram e em 1960 o pesquisador Per-Ingvar Brånemark e vários outros pesquisadores realizou um implante oral em paciente que não possuía dentes, foi quando o mesmo utilizou o termo osseointegração pela primeira vez indicando assim uma conexão estrutural entre osso vivo e implante de titânio.

Para haver uma osseointegração bem sucedida não pode haver movimentação entre implante e osso adjacente durante a carga funcional (ZHANG; CHEN, 2019).

De acordo com (NOBLES *et al.*, 2021) os principais problemas na falha de implantes são afrouxamentos asséptico isto se deve a má osseointegração, infecção e falha nos implantes

e segundo o autor nos Estados Unidos são realizados cerca de 1 milhão de implantes de substituição de joelho e quadril anualmente e cerca de 10% deste valor sofre falhas prematuras devido a esses três problemas citados.

O titânio apresenta um conjunto favorável de propriedades dentre elas está presente a osseointegração (LOURENÇO *et al.*, 2020).

b. Biocompatibilidade

Segundo (WILLIAMS, 2008) a capacidade de um biomaterial de desempenhar sua função desejada em relação a uma terapia médica, sem provocar nenhum efeito local ou sistêmico indesejável no receptor ou beneficiário dessa terapia, mas gerando a resposta celular ou tecidual benéfica mais apropriada para essa situação específica e o otimizando o desempenho clinicamente relevante dessa terapia”. E ainda de acordo com (QUINN *et al.*, 2020) a biocompatibilidade é a característica mais importante de um biomaterial e ainda segundo o mesmo o titânio e suas ligas possui excelentes biocompatibilidade entre os materiais bioimplantáveis.

Um biomaterial deve ser capaz de entrar em contato com um corpo e não causar danos. De acordo com (KLIGMAN ET AL, 2021) a biocompatibilidade do titânio pode ser atribuída à formação de uma camada de óxido estável e auto limitada na superfície.

c. Baixo módulo de elasticidade

De acordo com (QUINN *et al.*, 2020) O módulo de elasticidade de um material é a resistência de um material a ser deformado sob tensão e segundo ele poderia se pensar que seria vantajoso um biomaterial ortopédico ter um módulo elástico maior, isso para evitar a deformação, mas ainda segundo ele isso não é totalmente verdade, o autor levou em consideração a lei de Wolff que descreve como o osso se adaptará à carga sob o qual é colocada e vice-versa, ou seja, se um biomaterial ortopédico ter um módulo de elasticidade grande em relação ao que está substituindo o osso circundante será colocado sob muito menos estresse do que normalmente suporta, isso leva a um aumento na atividade dos osteoclastos, atrofia óssea levando ao afrouxamento asséptico conhecido na literatura como “stress shielding”. Por outro lado, materiais que possuem módulos abaixo do osso deformam com muita facilidade e perdem seu efeito de suporte (SHAO *et al.*, 2021)

Nas últimas décadas pesquisadores tem voltado as atenções para as ligas com baixo módulo de elasticidade isto devido à redução de stress shielding (KUMAR *et al.*, 2019).

De acordo com (GUO *et al.*, 2015) o stress shielding ou efeito de blindagem de estresse que é a eventual falha de implante, tem se tornado assunto mais presente na área de materiais biomédicos avançados e para resolver tem buscado baixar o módulo de elasticidade cada vez mais próximo a do osso humano (~ 30 GPa), mas em contrapartida os valores atuais usados em implantes possuem valores de módulos de elasticidade ($50 \sim 120$ GPa). A Figura 3 apresenta várias ligas a base de titânio com valores de 92 (Gpa) da liga Ti-10Fe-10T e até 35 (Gpa) da Ti-8Mo-4Nb-2Zr próximo do módulo de elasticidade do osso que de acordo com publicações anteriores está na faixa de 10-30 (Gpa). Embora as ligas de titânio possuem valores de módulos de elasticidade próximo do osso biológico ainda é um desafio produzir ligas com preços mais acessíveis (LIANG, 2020).

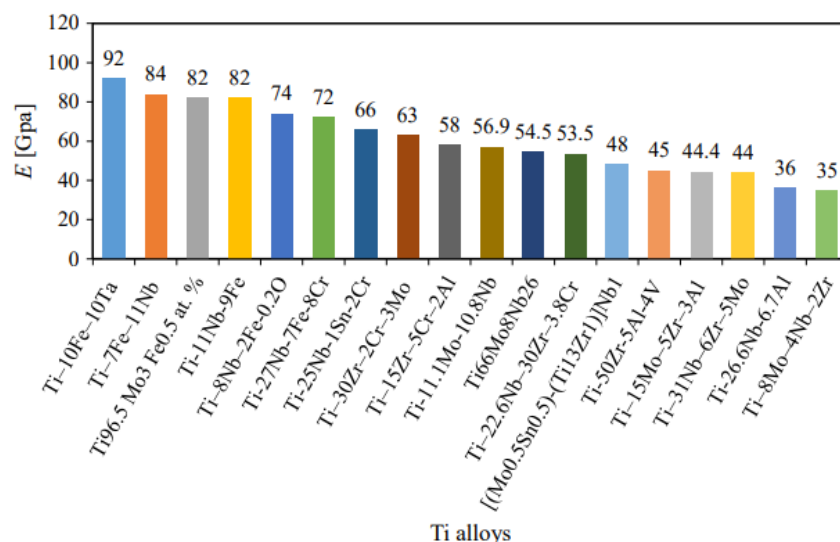


Figura 3 – Módulos de elasticidade de algumas ligas à base de titânio.

(LIANG, 2020)

As ligas de titânio são privilegiadas no sentido de que um amplo espectro de microestruturas é possível, dependendo da química da liga e do processamento termomecânico. Isso torna as ligas de titânio altamente passíveis de adaptar suas propriedades de acordo com requisitos específicos (GEETHA *et al.*, 2009).

De acordo com (SIDHU, 2021) a seleção de elementos de ligas apresentam fatores importantes para uma boa resposta ao sucesso clínico.

Ainda conforme o mesmo autor as ligas de β estabilizadores de titânio com adições de tântalo, nióbio, molibdênio tem despertado grandes expectativas nos pesquisadores devido

essas ligas β estabilizadores proporcionarem excelentes propriedades como: memória de forma, superelasticidade e baixo módulo de elasticidade.

Pesquisadores focaram em desenvolvimento de ligas visando diminuir valores do módulo de elasticidade, sendo que esses objetivos são alcançados combinando técnicas de laminação a frio e recozimento.

Utilizando ligas à base de titânio do tipo β estabilizadores Ti33Nb4Sn alcançou valores de módulo de elasticidade ~36 MPa (GUO *et al.*, 2015).

A técnica consiste em combinar laminação a frio com recozimento, sendo que a temperatura de recozimento foi de 673 K pelo tempo de 20 minutos e a martensita formada antes do recozimento se transforma de volta à fase β e em seguida faz resfriamento tornando a martensita suprimida.

2.3 LIGAS DE TITÂNIO METAESTÁVEIS

As ligas β é de natureza metaestável, o termo “ligas β ” faz referência as ligas de titânio que é adicionado elementos β estabilizadores usando porcentagens suficiente para alterar a temperatura β transus tornando a fase β beta estável a temperatura ambiente. As ligas processadas e tratadas termicamente acima da temperatura β transus resultam em estruturas acicular e lamelar e são conhecidas como estruturas β tratadas (GEETHA *et al.*, 2009). Dependendo da porcentagem de acréscimo de elementos de β estabilizadores, também diferentes tratamentos termomecânicos e tipos de resfriamentos tudo isso, levam ao surgimento de diferentes fases morfológicas e dessas transformações podem resultar diferentes microestruturas como: α' (hexagonal), α'' (ortorrômbica), ω (hexagonal) e β (LI *et al.*, 2019).

A fase α'' foi revelada pela primeira vez na liga Ti-8W% em peso por Bagariatskiy 1964 apud (DOBROMYSLOV; ELKIN, 2006). Estudos realizados pelo mesmo autor (DOBROMYSLOV; ELKIN, 2003) utilizando várias ligas do sistema binário à base de titânio com elementos do período 4, 5 e 6 que mostra a concentração mínima de elemento de liga para a completa estabilização de β como mostra a tabela 6.

Observando a tabela o pesquisador conclui que a posição do elemento de liga tanto número do grupo quanto o número do período influenciam na concentração mínima do

elemento de liga necessário para a completa estabilização da fase β na liga temperada. Mostra também que a maior concentração do elemento de liga necessária para a estabilização completa da fase β durante a tempera foi observada na liga Ti-Ta e é de 35% depois mostra a liga Ti-Nb e Ti-Va com 23 e 15% respectivamente.

Tabela 6 - Concentração mínima de elemento de liga para a completa estabilização de β para os sistemas binários à base de Ti (% at.) (DOBROMYSLOV; ELKIN, 2003)

Ti-Va	Ti-Cr	Ti-Mn	Ti-Fe	Ti-Co	Ti-Ni	Ti-Cu
15	7	6(3)	5	7	9(3)	11
Ti-Nb	Ti-Mo	Ti-Tc	Ti-Ru	Ti-Rh	Ti-Pd	Ti-Ag
23	5	?	33	4	11	?
Ti-Ta	Ti-W	Ti-Re	Ti-Os	Ti-Ir	Ti-Pt	Ti-Au
35	10	5	3	3	7	?

Esses estudos mostraram que essas ligas tinham estruturas martensíticas α' e α'' em que a transição da fase α' hexagonal para fase α'' ortorrômbica ocorre sob uma certa concentração do elemento de liga e que a composição de formação de α'' depende do elemento de liga.

Ainda de acordo com (DOBROMYSLOV; ELKIN, 2003) com o aumento da concentração do elemento de liga o estudo mostra uma progressiva diminuição do parâmetro de rede da fase β com exceção das ligas Ti-Ta e Ti-Nb, como mostra a Figura 4. Entende que a distância entre átomos aumenta com o aumento da quantidade de elétrons, com isto há uma redução no módulo de elasticidade uma vez que o volume de suas células unitárias aumenta por apresentar maior distância interatômica devido à redução da força de ligação entre os átomos.

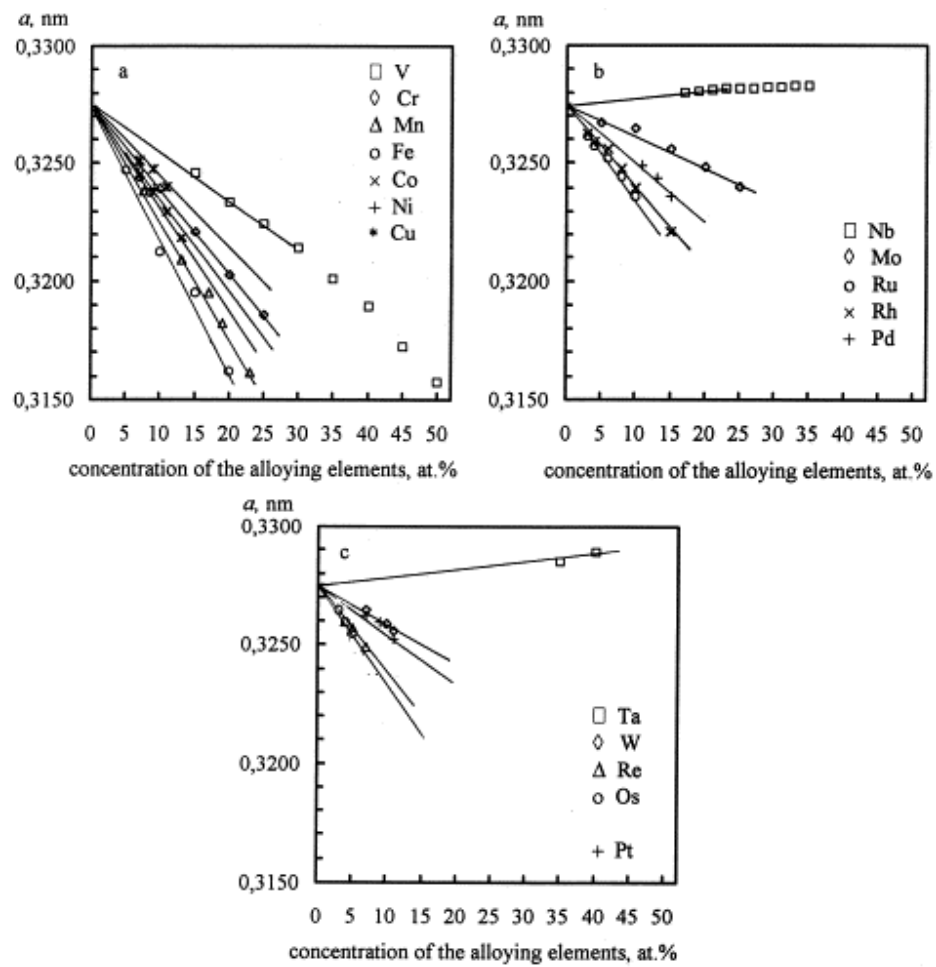


Figura 4 - Dependência do parâmetro de rede fase β da concentração de elementos de liga à temperatura 0°C.

A Figura 5 a seguir mostra um diagrama de fases binário que identifica importantes fases de equilíbrio metaestáveis para uma liga β isomorfa. A área pontilhada apresenta os limites da fase metaestáveis e a faixa contínua em negrito mostra a fase em equilíbrio. No gráfico apresenta também as faixas de composição que classificam as ligas α , α/β , β .

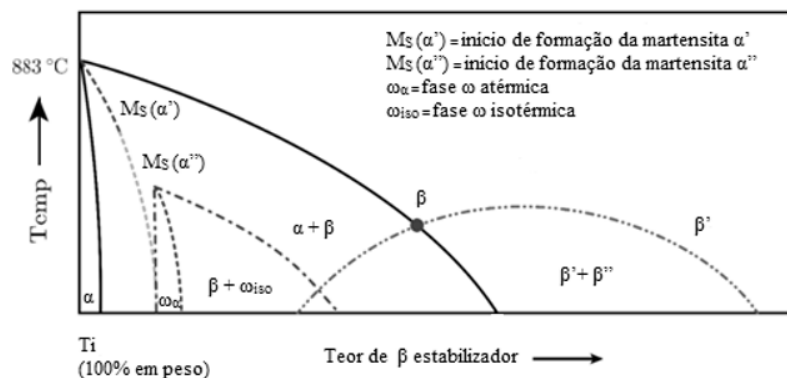


Figura 5 – Diagrama de fases binário apresentando possíveis transformações de fases em ligas de titânio (SHI *et al.*, 2021)

Algumas transformações intermediárias de fases são possíveis nas transformações das ligas de titânio como transformações martensíticas e ômegas para o desenvolvimento de ligas de Ti do tipo β . Estudos experimentais mostram que a estabilidade da fase β e as propriedades mecânicas das ligas de Ti tipo β dependem muito da presença de fases martensíticas fora do equilíbrio, como α' , α'' e ω , que podem precipitar em β Ti metaestável de acordo com (HAGHIGHI *et al.*, 2015). Essas fases aparecem na estrutura dependendo dos diferentes tipos de tratamentos térmicos, tratamentos termomecânicos e também pela concentração de elementos de liga.

As transformações martensíticas surgem através do campo β e são chamados de α' (hexagonal) e α'' (ortorrômbica). A Figura 4 mostra o início da transformação martensítica (M_s) sendo que estas transformações acontecem com resfriamentos rápidos não permitindo a difusão de núcleos de α e também pela falta de concentração mais altas de elementos betagênicos para tornar a fase β metaestável termodinamicamente mais estável do que a martensítica.

As ligas martensítica α' e α'' geralmente possuem propriedades mecânicas moderadas e conseguem propriedades desejáveis através da decomposição da martensita para fases α e β estáveis (HU *et al.*, 2022).

A fase ômega (ω) foi identificada pelo pesquisador Frost em 1954, desde então é investigada em metais de transição do grupo IV (titânio, tântalo, nióbio, zircônio) (LI; MIN, 2020).

De acordo com (JHA; DULIKRAVICH, 2021) a fase ω pode se formar isotermicamente durante o envelhecimento e também de acordo com (LI; MIN, 2020) a fase ω se forma cristalograficamente por meio de um mecanismo de colapso que envolve vários graus alternativos de planos [111] β para uma posição intermediária.

As ligas de titânio β metaestáveis surgem com grandes expectativas nas indústrias aeroespacial e biomédicas. A alta resistência combinada com endurecimento por precipitação tornaram essas ligas interessantes para a aplicação aeroespaciais e a combinação de alta resistência combinado com baixo módulo sendo também uma liga que não possuem elementos tóxicos essas combinações, trouxe um interesse muito grande para a área biomédica.

Neste trabalho abordaremos somente as ligas utilizadas na área biomédica.

Segundo (BAHL *et al.*, 2021) as ligas de titânio β são classificadas em duas categorias:

- Ligas estruturais para aplicações ortopédicas de suporte de carga;
- Ligas para aplicações cardiovasculares e ortodônticas.

Segundo o mesmo autor a diferença no design dessas classificações são diferentes, para as ligas ortopédicas requerem alta resistência e baixo módulo, por outro lado, as ligas empregadas em aplicações cardiovasculares e ortodônticas devem apresentar memória de forma ou super elasticidade. As ligas β possuem valores elevados de estabilizadores beta, mas, são pobres em estabilizadores alfa.

2.4 ADIÇÕES DE TÂNTALO E NIÓBIO NO TITÂNIO

Estudos têm mostrado o aumento de tântalo e nióbio em adições de ligas à base de titânio. Esses elementos têm apresentado excelentes propriedades e também tem mostrado que tais elementos promovem a redução do módulo de elasticidade. Os diagramas de equilíbrios de fases do sistema Ti-Ta e Ti-Nb são do tipo isomorfo e estão ilustrados nas Figuras 6 e 7 respectivamente. Quando analisado o diagrama Ti-Ta ilustrado na Figura 6 observa que o campo de fases $\alpha+\beta$ fica próximo de 100% de tântalo (em peso) e já o diagrama binário Ti-Nb ilustrado na Figura 7 apresenta o campo β próximo de 60% de nióbio (em peso). Em relação ao diagrama binário Ti-Nb o tipo de resfriamento podem formar diferentes tipos de fases como: α' , α'' , β e até fase ω e também a formação da fase aumenta com o teor de nióbio (PATHAK *et al.*, 2014).

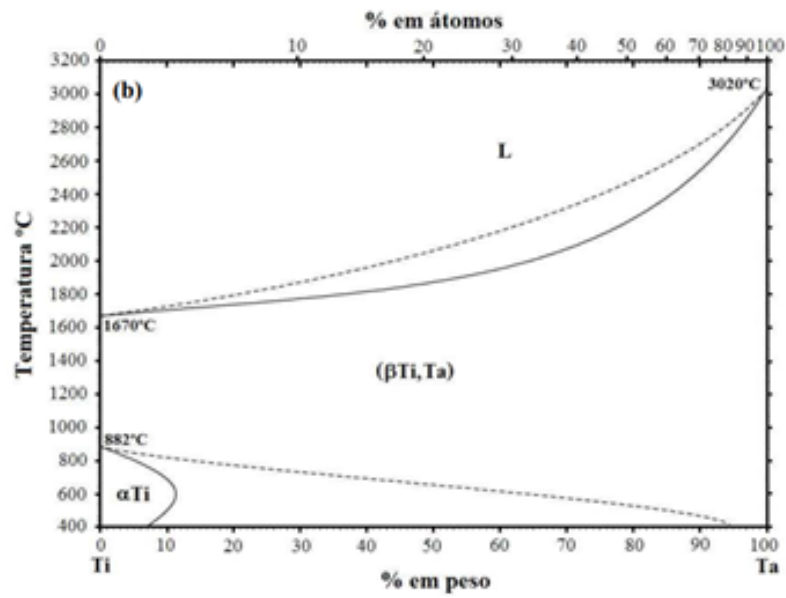


Figura 6 - Diagrama equilíbrio de fases do sistema Ti-Ta (ASM INTERNATIONAL, 1998)

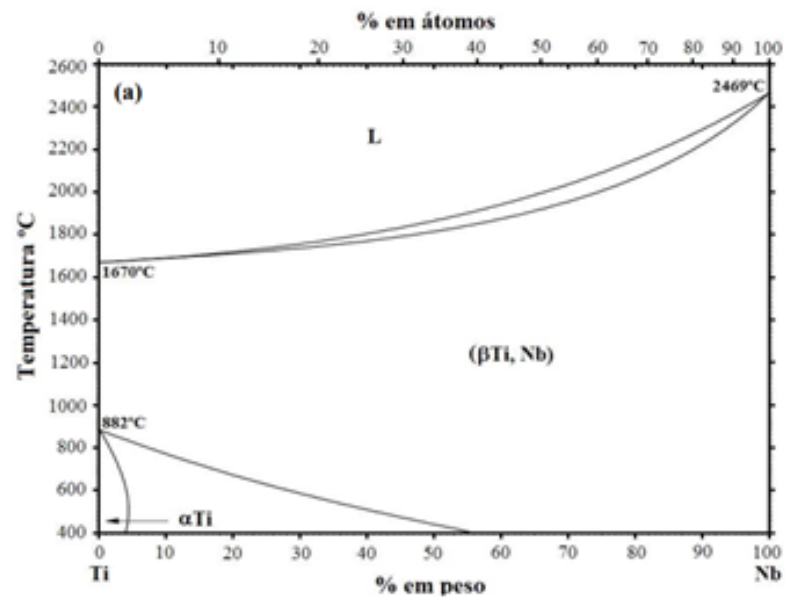


Figura 7 - Diagrama equilíbrio de fases do sistema Ti-Nb (ASM INTERNATIONAL, 1998)

2.5 BREVE HISTÓRIA DO TÂNTALO E NIÓBIO

Em 1802 o químico e mineralogista sueco Anders Ekeberg extraiu de amostras minerais um óxido de um elemento novo que não reagiu em meio ácido. Fazendo alusão a mitologia grega foi nomeado como tântalo.

No mesmo ano apresentou a descoberta na revista francesa *Annalis de Chimie*. Simultaneamente a publicação do Sueco Anders o inglês Charles Hatchett publicou na revista *Proceeding sof the Royal Society of London* um novo elemento e ao novo elemento chamou de columbio em homenagem a América.

Em 1802 ao analisar amostras de minerais tantalita e columbita o físico britânico William Hide Wollaston levado por tecnologia limitada da época publicou erroneamente em revista *Philosophical transaction sof the Royal Society of London* se tratarem do mesmo elemento (WISNIAK, 2015). Esse engano foi somente corrigido em 1844 após o mineralogista Heinrich Rose estudar uma amostra de columbita e notar que existiam dois elementos envolvidos, um dos elementos foi o tântalo descoberto por Anders Ekeberg o outro elemento nomeou de nióbio (GREENWOOD, 2003).

Apesar das semelhanças a Tabela 7 apresenta algumas diferenças entre o tântalo e o nióbio.

Tabela 7 – algumas diferenças entre Tântalo e Nióbio

Algumas diferenças entre tântalo e nióbio		
Propriedades	Nb	Ta
Densidades (20 °C) (g cm ³)	8,57	16,65
Número atômico	41	73
Ponto de fusão (°C)	2468	2980
Peso atômico	92.90638(2)	180.9479(1)

O tântalo e o nióbio são metais promissores para serem adicionadas como ligas, apresentam valores relativamente baixos em seu módulo de elasticidade, alta biocompatibilidade, metais não tóxicos, comportamento mecânico adequado etc., comparados a outros metais (PANIGRAHI *et al.*, 2016), (LUZ *et al.*, 2019), (HOQUE *et al.*, 2022).

Segundo (ZHOU, 2009) em 1940 Burke utilizou tântalo puro como parafusos ósseos e placas e também implante cirúrgicos.

(J.BLACK, 1994) registrou que o tântalo foi usado como cliques vasculares mesmo antes de 1942.

(TITO PATRICIO *et al.*, 2021) comprovou a influência do tântalo nas propriedades estruturais morfológicas e anelásticas da liga Ti-40Ta, apresentando módulo de elasticidade de 71 GPa com valores de microdureza 352 HV, mostra também microestrutura contendo as fases β e α'' .

(ZHOU, 2009) investigou uma liga Ti-25Ta apresentando uma estrutura α'' (martensita ortorrômbica), módulo de elasticidade 64 GPa e ainda segundo os mesmos ligas em estrutura α' uma porcentagem maior de tântalo favorece um menor modulo de elasticidade e para ligas com α'' a menor porcentagem de tântalo é favorecido uma maior resistência.

Estudos têm mostrado que o nióbio tem uma forte participação como potencial elemento biocompatível e tem chamado a atenção de pesquisadores.

O pesquisador (HEALTH *et al.*, 2017) trabalhou em ligas Ti-40Nb do tipo β através de vários processamentos termomecânicos obtendo baixo módulo de elasticidade 55 GPa, resultados promissores para aplicações em implante.

(OMRAN *et al.*, 2020) trabalhou em uma liga ortopédica à base de titânio variando o nióbio de 33,36 e 39% em peso, foram verificado os valores de biocompatibilidade e resistência a corrosão os ensaios mostraram que a biocompatibilidade aumenta com maior porcentagem de nióbio e quanto a corrosão foi verificado um desempenho muito satisfatório.

Ligas ternárias à base de titânio utilizando tântalo e nióbio também são temas de muitos trabalhos.

(COJOCARU *et al.*, 2013) produziu uma liga ternária Ti-25Ta-25Nb com estrutura β e α'' e foi feito tratamentos termomecânicos e obteve módulo de elasticidade de 58 MPa no estado fundido e por volta de 92 MPa no estado processado termomecânico.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 TEORIA DO ORBITAL MOLECULAR

A teoria do orbital molecular foi utilizado para prever as fases nas ligas deste estudo. Este método é baseado na aproximação Hartree-Fock-Slater, utilizando o potencial $X\alpha$ de Slater. O parâmetro de ordem de ligação, B_o , indica a força da ligação entre o titânio e seus elementos de liga. Já o parâmetro de nível de energia, M_d , está relacionado à camada d do metal de transição que está sendo ligado e está conectado à eletronegatividade e ao raio metálico dos elementos adicionados ao titânio. Esses dois parâmetros são considerados para prever a estrutura do material e seu módulo de elasticidade. Para realizar esses cálculos para as amostras estudadas foram empregadas as equações abaixo, utilizando a porcentagem atômica de cada elemento em cada liga e os valores de B_o e M_d dos elementos utilizados, titânio, tântalo e nióbio, que estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Valores B_o e M_d para elementos de liga
(ABDEL-HADY et al., 2006)

Element	B_o	M_d (eV)
Ti	2.790	2.447
Ta	3.144	2.531
Nb	3.099	2.424

$$B_o = \sum_i x_i (B_o)_i \quad (1)$$

$$M_d = \sum_i x_i (M_d)_i \quad (2)$$

onde: x é a porcentagem atômica de cada do elemento de liga.

3.2 THERMOCALC^{TC}

O software Thermocalc^{TC} (programa computacional) foi utilizado para calcular o equilíbrio termodinâmico das ligas Ti-20Ta, Ti-20Ta-10Nb, Ti-20Ta-20Nb e Ti-20Ta-30Nb.

3.3 METAIS UTILIZADOS PARA PRODUÇÃO DAS LIGAS

Os materiais metálicos precursores utilizados para produção das ligas foram adquiridos das seguintes empresas: O titânio utilizado foi adquirido da empresa Sandinox, o tântalo pela companhia Sigma - Aldrich e o Nióbio cedido pela Companhia Brasileira de Mineração e Metalurgia (CBMM). Ao todo foram utilizados três metais: titânio, tântalo e nióbio, cuja pureza é mostrada na Tabela 9.

Tabela 9 - Pureza dos metais de partida

Metais adquiridos	Pureza dos metais
Titânio	99,7%
Tântalo	99,8%
Nióbio	99,8%

3.4 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

O titânio (a) e o tântalo (b) foram cortados em tamanhos próximos de 1cm² a fim de facilitar o manuseio no momento da fusão das ligas como ilustrado na Figura 8.

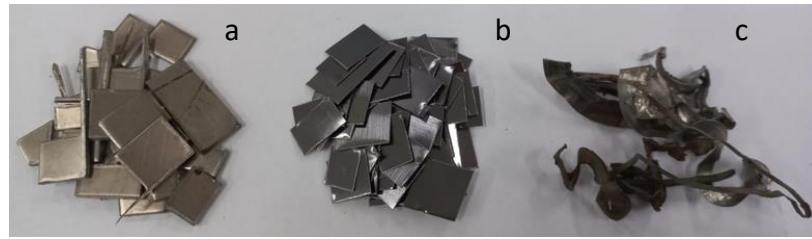


Figura 8 - Materiais de partida: da esquerda para direita: a) Titânio, b) Tântalo e c) Nióbio

Para retirar as impurezas superficiais dos materiais de partidas foi utilizada uma decapagem química, cujos componentes e parâmetros são mostrados na Tabela 10.

Tabela 10 - Decapagem química nos metais de partida (titânio, tântalo e nióbio)

Metal	Solução	Proporção	Tempo
Titânio	HNO ₃ e HF	4:1	10s
Tântalo	HNO ₃ e HF	4:1	10s
Nióbio	HNO ₃ , HF e H ₂ O	2:2:1	10s

Os metais foram mergulhados em recipientes separados por 10 segundos e após este tempo os metais foram lavados com água destilada. Após a limpeza, os metais foram novamente submetidos a mais uma lavagem com acetona por aproximadamente 20 minutos. Para a realização da limpeza foi usada uma lavadora ultrassônica modelo Unique da Marconi.

Após a limpeza, os metais foram pesados utilizando uma balança analítica Ohaus, modelo Explorer visando obter lingotes de 60 g para cada composição e para facilitar o processo de fusão, foram confeccionados dois lingotes de 30 g, para cada composição, perfazendo assim 8 lingotes para as 4 composições. O equipamento usado para fundir as ligas foi um forno elétrico a arco voltaico utilizando eletrodo não consumível de tungstênio, cadinho de cobre refrigerado a água e durante a fusão foi usado gás argônio para evitar a absorção excessivas de gases intersticiais (O, N e H) que podem fragilizar o material (CORREA, 2017).

Após os metais serem lavados os mesmos foram colocados no cadinho de cobre e colocados no forno a arco elétrico. Em seguida realizou-se vácuo da ordem de 10^{-2} mBar na câmara de fusão do forno, sendo adicionado argônio por cerca de um minuto e deixando estabilizar. Esta ação foi repetida por 10 vezes, para garantir uma atmosfera livre de contaminação de oxigênio na câmara de fusão do forno.

Após a purga do forno foi acionado o sistema de refrigeração do cadinho e em seguida ligou-se a fonte elétrica do forno, permitindo assim a formação do arco voltaico.

O lingote foi fundido, e para garantir uma melhor homogeneidade da liga o mesmo foi virado e repetido o mesmo procedimento de fusão por mais cinco vezes para garantir a fusão completa das partículas de nióbio e tântalo com pontos de fusão considerados altos. Após a fusão, os lingotes apresentaram coloração prateada, indicando assim que não houve contaminação de gases na liga durante o processo de fusão, como ilustrado na Figura 9.



Figura 9 – Lingote fundido com composição Ti-20Ta-30Nb

A produção dos lingotes foi feito no Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais da Faculdade de Ciências da UNESP Bauru/SP. Após a fusão dos lingotes, as amostras foram cortadas obtendo três amostras para cada composição sendo Ti-20Ta, Ti-20Ta-10Nb, Ti-20Ta-20Nb e Ti-20Ta-30Nb. Para o corte das amostras foi utilizado máquina de corte (Buehlerisomet 1000 precision saw), foi usado um disco de corte diamantado para realizar um corte com maior precisão e rapidez.

Após o corte as amostras foram embutidas utilizando uma embutidora Arotec e para isso foi necessário utilizar baquelite em grãos para embutir as amostras. O embutimento das ligas visa facilitar o manuseio das mesmas no momento do lixamento e também como apoio no momento de capturar as imagens no microscópio óptico e também em outros aparelhos como microdurômetro, para realizar a dureza da amostra. Após o embutimento, cada uma das composições foi lixada utilizando lixas d'água com granulometria de 360, 400, 600, 800, 1000 e 1500. O tempo de lixamento variou entre uma lixa e outra sendo que algumas demoraram 5 minutos outras por mais tempo ou até mesmo menos que cinco minutos. Após o lixamento, as amostras foram polidas com suspensão de alumina de um 3µm por volta de 20 minutos cada amostra. Após o polimento, as amostras foram atacadas por uma solução

química chamada Kroll (80% H_2O , 15% de HNO_3 e 5% de HF) (KURODA, 2020), utilizada para revelar a microestrutura da liga. O tempo de ataque variou entre 3s e 10s ou um pouco mais isso depende da composição da liga e o tipo de tratamento. Em todas as etapas da metalografia das amostras foi utilizado o microscópio óptico para verificar se as amostras estavam sendo bem trabalhadas, observando se estavam livres de riscos e arranhões logo após verificar se as amostras estavam livres de riscos e arranhões fez-se o ataque encostando a superfície das ligas na solução química Kroll. Um microscópio óptico foi usado para visualizar a microestrutura das amostras e por fim capturar as imagens das microestruturas das amostras.

Todos os procedimentos, desde o corte embutimento e metalografia até a captura das imagens das micriestruturas no microscópio óptico foi feito no Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais da Faculdade de Ciências da UNESP Bauru/SP.

3.5 CARACTERIZAÇÕES DAS AMOSTRAS

Este tópico foi dividido em partes: caracterização química, análise térmica, estrutural, microestrutural, mecânica, ensaios eletroquímicos e teste de biocompatibilidade e neles foram descritos os procedimentos de caracterização das ligas estudadas.

3.5.1 Caracterização Química

Para a realização das caracterizações químicas foram utilizadas análises químicas semi-quantitativas e análise de densidade.

3.5.2 Análise Química Semi-quantitativa

Para análise química foram realizados dois ensaios que consistem em quantificar e qualificar os elementos nas ligas estudadas, os ensaios foram: Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX) – para o ensaio de FRX foi retirado o pó metálico de cada liga, utilizando uma lima, a liga foi limada várias vezes até retirar pó suficiente para fazer a análise. Após a retirada, o pó foi submetido a ação de um campo magnético próximo ao pó a fim de retirar os fragmentos da lima. O equipamento da marca Panalytical, modelo EPSILON 3 XL com seguintes parâmetros: tensão máxima de 50 KV, corrente máxima de 50 mA, gás Hélio (pressão 10 atm./ 10 Kgf/cm²) realizado no Laboratório de Ensaio Físico-Químicos da Faculdade de Tecnologia / UFAM Manaus/AM.

Para o ensaio de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) – utilizou pequenos pedaços como corpo de prova de cada composição. Este ensaio foi realizado no Laboratório de Microscopia Eletrônica e Nanotecnologia - LTMN no INPA Manaus/AM.

3.5.3 Análise de Densidade

Os biomateriais metálicos devem possuir uma densidade adequada a fim de trazer conforto ao paciente, pois uma densidade inadequada pode trazer dor e tensão na região do implante. O titânio tem o dobro da quantidade de escoamento e praticamente o dobro da elasticidade externa que o aço, estimulando assim a maior proporção de peso de qualquer metal adequado para uso clínico (HOQUE *et al.*, 2022).

Foram feitas as medidas de densidade experimental nas amostras brutas de fusão e para isso foi utilizado uma balança de precisão da marca EXPLORER OHAUS para medir a densidade das amostras no ar. Foram feitas cinco pesagens em cada amostra. Após pesar as amostras foram também realizadas cinco medidas de massa em cada amostra na água, utilizando o princípio de Arquimedes, e para isso foi utilizado um kit para realizar as medidas de densidade.

O ensaio foi feito no Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais da Faculdade de Ciências da UNESP Bauru/SP.

3.5.4 Análise de Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC)

Nesta análise foi utilizado o pó das ligas na condição brutas de fusão para identificar o comportamento das transformações das fases α , α' , α'' , ω e β -transus, técnicas utilizadas em estudos recentes em ligas Ti-40Nb (HEALTH *et al.*, 2017). O DSC foi operado sob atmosfera de gás oxigênio com taxas de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min e quantidades por amostras de 10mg de pó depositados em cadinho de alumina de 90 microlitros sem tampa com taxa de aquecimento de 10° C/min, da temperatura ambiente até a temperatura final de 1200 °C, patamar de 10 min e com fluxo de gás N 5.0 de 30 mL/min. arquivo executável no programa Universal Analysis da TA Instrument. As corridas foram realizadas em um SDT Q600 da TaInstrument no Laboratório de Ensaio Físico-Químicos da Faculdade de Tecnologia / UFAM Manaus/AM.

3.5.5 Análise via Difração de Raios X (DRX)

Para a realização das medidas de difração de raios X foi retirado o pó das ligas através de uma lima de aço. A retirada do pó aconteceu de vários ângulos da liga. Após a retirada, o pó foi submetido a ação de um campo magnético para retirada das limalhas de aço da lima. As medidas de difração de raios X das amostras foram realizadas num difratômetro Rigaku D/Max 2100PC controlado por um computador. Utilizaram-se os seguintes parâmetros: radiação Cu-K α ($\lambda = 1.544 \text{ \AA}$), corrente de 20 mA, potencial de 40 kV, tempo de permanência de 1,6s e passo de 0,02 graus, de 20° à 100°, modo de tempo fixo. As medidas de raios X foram feitas no Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais da Faculdade de Ciências da UNESP Bauru/SP.

3.5.6 Primeiro Tratamento Térmico das Ligas

Após a fusão as ligas foram submetidas ao tratamento térmico de homogeneidade. Esse procedimento tem como objetivo diminuir as imperfeições deixadas pelo gradiente de resfriamento e eliminar agregados por meio da difusão atômica dos elementos de ligas (M. Lourenço, 2022). Os parâmetros utilizados foram: vácuo de 10^{-7} Torr por 24 horas; temperatura de 1.000°C ; taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min.}$; e taxa de resfriamento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min.}$ Observa-se na Figura 10 o esquema do tratamento térmico utilizado.

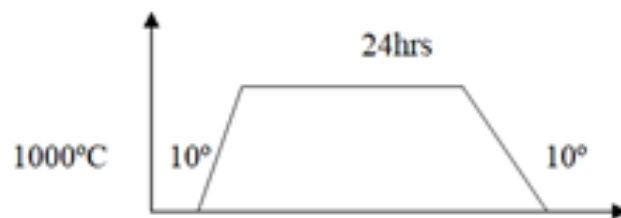


Figura 10 - tratamento térmico de homogeneização as ligas Ti-20Ta, Ti-20Ta-10Nb, Ti-20Ta-20Nb e Ti-20Ta-30Nb.

O tratamento térmico de homogeneização foi realizado em um sistema de ultra-alto vácuo que pertence ao Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais da Faculdade de Ciências da UNESP Bauru/SP.

3.5.5 Laminação das Ligas

As amostras passaram por um processo de laminação a quente. O processo consiste em aquecer as amostras em torno de 1.000°C para facilitar a conformação das mesmas sendo que é laminada uma amostra por vez. Inicialmente os tamanhos das amostras eram de 5,0 cm de comprimento por 1,5 cm de largura com 8 cm de espessura possuindo pequenas variações de tamanhos entre elas. Para início do processo de laminação as amostras foram levadas ao forno para facilitar a conformação. Após o aquecimento as amostras foram levadas até a laminadora onde foram comprimidas por um rolo até que sua espessura chegasse a 5 mm de espessura. Foram necessários alguns minutos durante cada passagem pelos laminadores e entre uma passagem e outra a amostra era levada ao forno por cerca de 5 minutos para aquecê

las e com isso facilitar a conformação. Durante o processo as ligas foram resfriadas em temperatura ambiente e durante o processo não houve perda significativas em relação a oxidação. Ao final do processo de laminação as ligas alcançaram espessuras de cerca de 5 mm.

Para aquecer as amostras foi utilizado um forno do tipo mufla modelo FC-2 da EDG o mesmo não possuía atmosfera controlada.

A laminação a quente foi realizado no Departamento de Engenharia de materiais de UNICAMP, utilizando um equipamento FENN.

3.5.6 Segundo Tratamento Térmico das Ligas

Após a laminação foi realizado o segundo tratamento térmico. Este tratamento foi de recozimento. Este tratamento teve parâmetros de 10^{-7} Torr com taxas de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. com duração de oito horas, temperatura de 1.000°C e taxa de resfriamento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Observa-se na Figura 11 o esquema do tratamento térmico utilizado.

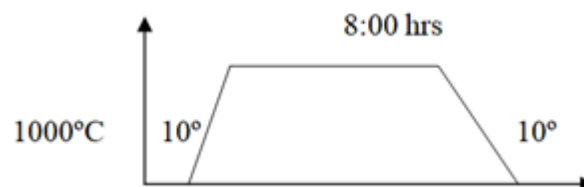


Figura 11 – Tratamento térmico de recozimento para as ligas Ti-20Ta, Ti-20Ta-10Nb, Ti-20Ta-20Nb e Ti-20Ta-30Nb.

O tratamento térmico foi realizado com a intenção de melhorar a resistência ao desgaste e a dureza, ao mesmo tempo em que melhora a resistência (Raza et al., 2021)

O tratamento de recozimento foi realizado em um sistema de ultra-alto vácuo que pertence ao Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais da Faculdade de Ciências da UNESP Bauru/SP.

3.5.7 Caracterização Microestrutural

A caracterização microestrutural foi realizada por medidas de microscopia óptica e eletrônica de varredura. Para execução das medidas de microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura foram necessário realizar o corte das amostras retirando um pedaço menor que um 1 cm² com 2 ou 3 mm de espessura, foi utilizada uma máquina de corte (Buehlerisomet 1000 precision saw), um disco de corte diamantado foi usado para ter maior precisão e rapidez.

Após o corte as amostras foram embutidas com baquelite, usando uma embutidora Arotec.

Após as ligas serem embutidas foram lixadas as suas superfícies com lixas d'água com granulometria de 360, 400, 600, 800, 1000 e 1500. O tempo de lixamento variou entre uma lixa e outra sendo que algumas demoraram 5 minutos outras por mais tempo ou até mesmo menos que cinco minutos. Após o lixamento, as amostras foram polidas com suspensão de alumina de um 1µm por volta de 20 minutos cada amostra. Após o polimento, as amostras foram atacadas por uma solução química chamada Kroll (80% H₂O, 15% de HNO₃ e 5% de HF) (KURODA, 2020), utilizada para revelar a microestrutura da liga o tempo de ataque variou entre 3 s e 10s ou um pouco mais isso depende da composição da liga e o tipo de tratamento.

Esses procedimentos foram realizados no Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais da Faculdade de Ciências da UNESP Bauru/SP.

3.5.8 Microscopia Óptica

Para a obtenção das imagens, foi utilizado um microscópio Olympus BX51M. Foram captadas imagens com ampliações de 200x, 500x e 1000x.

Esses procedimentos foram realizados no Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais da Faculdade de Ciências da UNESP Bauru/SP.

3.5.8.1 Microscopia Eletrônica Varredura

Esses procedimentos foram realizados utilizando microscópio eletrônico de varredura EVO LS15, da Carl Zeiss, com software Smart SEM realizado no Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais da Faculdade de Ciências da UNESP Bauru/SP.

3.5.9 Caracterizações Mecânicas das Ligas

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

3.5.9.1 Microdureza Vickers

Para verificar a resistência das ligas recorreu ao ensaio de microdureza. Para este ensaio foi utilizado indentador de diamante com geometria piramidal. A força foi de 0,20 Kgf com o tempo de 10s em cada impressão e para cada amostra foram executadas cinco impressões de microdureza aleatoriamente. O ensaio de dureza foi realizado com a microdureza Vickers utilizando um microdurômetro 400310 da DIGIMESS.

O ensaio foi realizado no Laboratório de Ensaio Físico-Químicos da Faculdade de Tecnologia / UFAM Manaus/AM.

3.5.9.2 Módulo de Elasticidade

De acordo com (ASKELAND, 2011) o módulo de elasticidade ou módulo de Young (E) corresponde à inclinação da curva tensão-deformação na região elástica conhecida como lei de Hooke.

$$E = \frac{S}{e}$$

A Figura 10 é correspondente a inclinação da curva em relação $dF/d\alpha$ de dois materiais e apresenta uma inclinação mais abrupta que corresponde a uma energia de ligação maior (em módulo) o ponto de fusão é mais elevado, indicando uma força maior para afastar os átomos possuindo um módulo de elasticidade mais elevado.

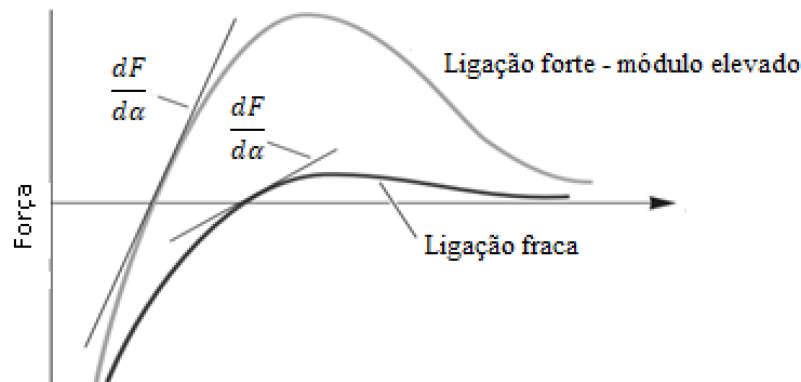


Figura 10 – Curva força - distância (F- α) interatômica de dois materiais apresentando a relação entre ligação atômica e módulo de elasticidade. (ASKELAND, 2011)

Ainda de acordo com Askeland é apontado que nem todas as propriedades dos materiais são sensíveis à microestrutura e o tamanho do grão e outras características microestruturais têm poucas influencias sobre o módulo de elasticidade. O módulo de elasticidade pode ser associado diretamente à força de ligação entre átomos, ele irá depender, sobretudo, da natureza da ligação dos átomos que compõem o material. Para realizar o ensaio de módulo de elasticidade foram escolhida ligas que passaram por mais tratamentos sendo assim os tratamentos realizados foram inicialmente a fundição das ligas, após a fundição foi realizado o tratamento térmico de homogeneidade e após esse tratamento foi realizado a deformação plástica no caso laminação a frio e após a deformação foi realizado o tratamento térmico de recozimento. Sendo assim a escolha das ligas foi devido ter passado por maior numero de tratamentos.

Primeiramente foram retiradas 3 amostras de cada lingote 12 amostras ao todo. Foram cortadas com formato retangular de 2 cm x 0,5 cm x 1,5 mm de espessura. Os ensaios foram

realizados utilizando equipamento Sonelastic® da ATCP utilizando o método dinâmico, baseado na técnica de excitação por impulso (KURODA *et al.*, 2019). A amostra é colocada entre dois fios e logo em seguida acontece uma leve pancada na parte central da amostra gerando uma resposta acústica. Esta resposta é captada e processada pelo software do equipamento que identifica a frequência das vibrações no material.

Os ensaios de módulo de elasticidade foram realizados no Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais da Faculdade de Ciências da UNESP Bauru/SP.

3.5.10 Caracterização de Biocompatibilidade das ligas Ensaio de Viabilidade

Para os ensaios de citotoxicidade foram usadas amostras que foram submetidas ao último tratamento, ou seja, de recozimento. Sendo elas três amostras de cada Ti20Ta, Ti20Ta10Nb, Ti20Ta20Nb e Ti20Ta30Nb com tamanhos de aproximadamente 1 cm² variando a espessura de 1,5mm a 2mm entre elas. Os ensaios iniciaram utilizando materiais de partidas passaram por uma limpeza superficial com o objetivo de eliminar qualquer tipo de impureza superficial foi utilizado uma solução de 50% de água, 25% de ácido nítrico, 15% de ácido clorídrico e 10% de ácido fluorídrico, para completar a limpeza os materiais foram submetidos a uma lavagem ultrassônica. Após o procedimento de limpeza das amostras, as mesmas foram pesadas. As triplicatas das amostras foram requeridas a possuir um peso mínimo de 0,2 gramas. Em seguida foram submetidas a um ciclo de autoclavagem a 120°C por 15 minutos, a fim de promover a esterilização das mesmas. Tal medida teve o propósito de assegurar a ausência de contaminação durante o processo de condicionamento do meio e cultivo celular, visando proporcionar condições ideais para o desenvolvimento das células. Após a autoclavagem, as amostras foram colocadas em uma estufa por 24 horas para permitir a secagem, caso tenha ocorrido a entrada de vapor durante o processo de autoclavagem.

3.5.10.1 Condicionamento do Meio

Este procedimento é em relação a preparação adequada do ambiente destinado ao crescimento celular. Após um período de secagem das amostras por 24 horas na estufa, as amostras foram transferidas para a sala de cultura celular, as embalagens foram abertas exclusivamente dentro de um fluxo laminar, com o propósito de garantir a esterilidade das mesmas. Durante o processo de condicionamento, o meio de cultura, sem a adição de soro fetal bovino, foi combinado com as amostras e colocado em um frasco do tipo Falcon de 50 ml. Essa abordagem permitiu a interação entre o meio de cultura e as amostras ao longo de um período de 24 horas. Durante esse período, o frasco foi mantido em uma estufa, proporcionando as condições ideais para a interação entre as amostras e o meio de cultivo.

3.5.10.2 Cultivo Celular

O procedimento de cultivo celular envolve o desenvolvimento e a manutenção das células sob condições controladas, a fim de permitir estudos e experimentos em um ambiente *in vitro*. No cultivo celular, os pré-osteoblastos (MC3T3-E1) foram cultivadas em meio α minimum essential médium (MEM) suplementadas com 10% de soro bovino fetal (SBF) e antibióticos (penicilina 100 U/ml e estreptomicina 100 mg/ml) e mantidas em uma estufa a uma temperatura de 37°C, com uma concentração de CO₂ de 5%.

3.5.10.3 Plaqueamento

Essa etapa consistiu na transferência das células da garrafa para a placa, o meio de cultivo previamente condicionado, contendo as amostras foi adicionado juntamente as células pré-osteoblásticas (MC3T3-E1). O plaqueamento celular foi realizado 24 horas antes do ensaio de MTT, utilizando uma placa de 96 poços e uma densidade de 5×10^4 células/ml. Para cada uma das amostras, foram utilizadas duas placas: uma placa para o ensaio de 24 horas e

outra para o período de 72 horas. Essa abordagem permitiu a distribuição controlada das células em uma configuração de placa de 96 poços, garantindo uma densidade celular consistente para o ensaio subsequente. O meio de cultivo contendo as amostras e as células foi cuidadosamente adicionado a cada poço da placa, garantindo uma distribuição homogênea das células. É importante ressaltar que as placas foram designadas para períodos específicos, ou seja, uma placa foi destinada ao ensaio de 24 horas e a outra ao ensaio de 72 horas. Essa diferenciação temporal permitiu a avaliação do comportamento e da viabilidade celular em diferentes estágios de cultura.

3.5.10.4 Ensaio MTT

O ensaio de MTT é uma ferramenta amplamente empregada na avaliação dos efeitos de tratamentos e na análise de citotoxicidade. Por meio desse ensaio foi possível determinar se as amostras apresentaram toxicidade em relação as células em cultivo, no período de 24 horas e 72 horas. Para o ensaio MTT indireto o meio de cultura foi removido, adicionado o sal brometo de 3-(4,5-dimetil-tiazol-2-il)-2,5-difeniltetrazólio (Sigma Aldrich #M5455-1G) 1 mg/mL e levado em estufa por 3 horas adicionais. Após esse período, o meio foi removido e adicionado 0,1 mL de dimetilsulfóxido (DMSO) para a solubilização do corante formado por células viáveis. Na sequência, a absorbância foi medida a 570 nm utilizando um leitor de microplacas (leitor multimodo SYNERGY-HTX, Biotek, USA).

Análises estatísticas:

Os resultados foram representados como média $\pm$ desvio padrão (DP). Eles foram verificados utilizando One-Way ANOVA (paramétrico) com pós teste de Tukey a fim de comparar todos os pares de grupos.

3.5.10.5 Identificação Geral das Amostras

As amostras que foram estudadas nesse trabalho foram identificadas em função da sua composição química e do tipo de processamento. A Tabela 11 mostra a identificação de cada amostra.

Tabela 11- Composição Química Nominal (% em peso)

Amostra	Composição Química Nominal (% mássica)			Processamento
	Ti	Ta	Nb	
Ti20Ta	80	20	0	Bruta de Fusão
	80	20	0	Homogeneizada
	80	20	0	Laminada
	80	20	0	Recozida
Amostra	Composição Química Nominal (% mássica)			Processamento
	Ti	Ta	Nb	
Ti20Ta10Nb	70	20	10	Bruta de Fusão
	70	20	10	Homogeneizada
	70	20	10	Laminada
	70	20	10	Recozida
Amostra	Composição Química Nominal (% mássica)			Processamento
	Ti	Ta	Nb	
Ti20Ta20Nb	60	20	20	Bruta de Fusão
	60	20	20	Homogeneizada
	60	20	20	Laminada
	60	20	20	Recozida
Amostra	Composição Química Nominal (% mássica)			Processamento
	Ti	Ta	Nb	
Ti20Ta30Nb	50	20	30	Bruta de Fusão
	50	20	30	Homogeneizada
	50	20	30	Laminada
	50	20	30	Recozida

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 TEORIA DO ORBITAL MOLECULAR

Para utilizar a Teoria do Orbital Molecular é necessário realizar o cálculo dos parâmetros utilizados: Bo e Md e os valores estão sendo apresentados na Tabela 12. Na Figura 11 é apresentado o gráfico Bo e Md com a localização das ligas deste estudo. As ligas encontram-se começando na região $\alpha+\beta$ como é o caso da liga Ti-20Ta apresentando picos da fase martensítica α'' em ligas próximas mostra resultados semelhantes (ZHOU, 2009). As ligas Ti-20Ta-10Nb e Ti-20Ta-20Nb passa pela região $\beta/\beta+\omega+\alpha''$ apresentado picos α'' e β respectivamente, chegando na região β com a liga Ti-20Ta-30Nb 100% β , seguem o vetor preto, de baixo para cima conforme aumenta a concentração de nióbio nas ligas demonstrando que o Nb possui característica de elemento β -estabilizador.

Tabela 12 - Parâmetros Bo-Md para ligas Ti-20Ta-xNb.

Alloys	Bo	Md (eV)
Ti-20Ta	2.812	2.452
Ti-20Ta-10Nb	2.833	2.451
Ti-20Ta-20Nb	2.857	2.450
Ti-20Ta-30Nb	2.884	2.448

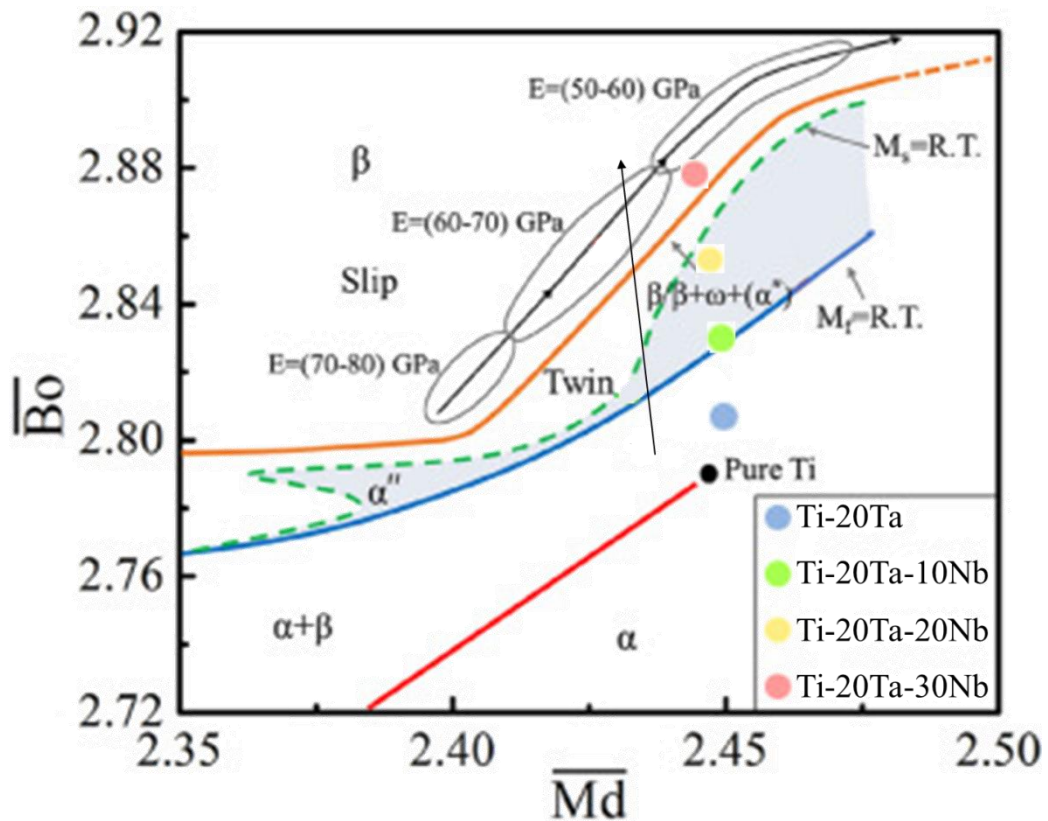


Figura 11 - Diagrama Bo-Md, com Ti-cp e as ligas do sistema Ti-20Ta-xNb. (Adaptado de (CARDOSO *et al.*, 2023). (TAN *et al.*, 2019)).

4.2 THERMOCALC

A Figura 12 mostra as temperaturas de transformação de fase ($\alpha \rightarrow \beta$) e a temperatura de fusão (liquidus) calculados utilizando o software THERMOCALC nas ligas do sistema Ti-20Ta-Nb. Os resultados mostram que o elemento nióbio dificulta a produção das ligas, aumentando a temperatura de fusão dos materiais. Isso acontece, pois o Nb, que possui um alto ponto de fusão comparado com o Ti, atua como elemento substitucional, aumentando a temperatura de fusão. Outro ponto a ser destacado é o caráter beta-estabilizador do Nb; o acréscimo de Nb diminui a temperatura beta transus ($768\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow 471\text{ }^{\circ}\text{C}$), facilitando a formação da fase β -Ti em baixas temperaturas.

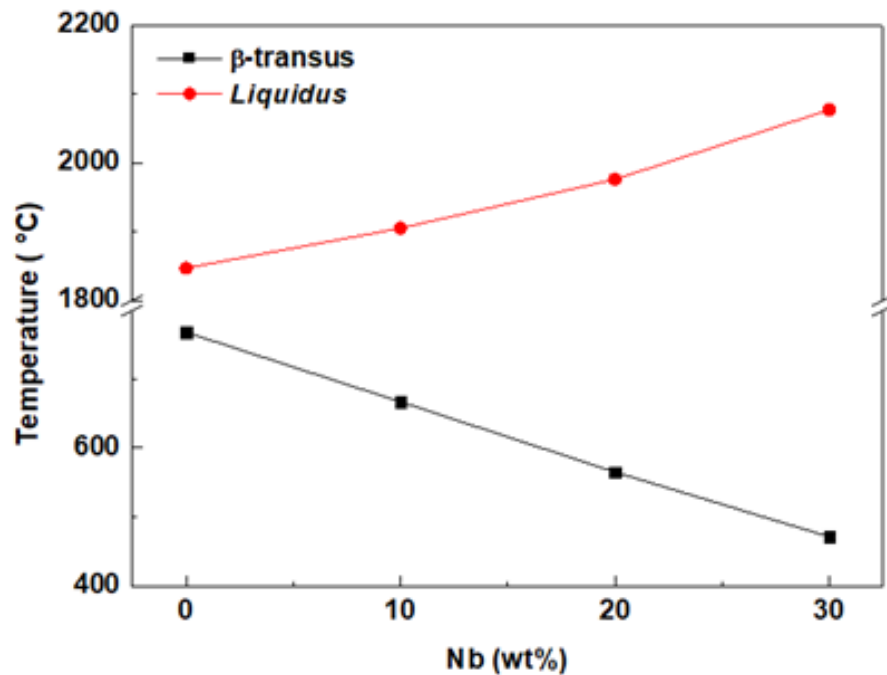


Figura 12 - Influência do teor de nióbio na transformação de fase ($\alpha \rightarrow \beta$) e temperaturas de fusão calculado via THERMOCALC.

4.3 ANÁLISEQUÍMICA DAS TECNICAS QUALITATIVA E SEMI QUALITATIVA

A Tabela 13 mostra a porcentagem em peso dos elementos detectados nas ligas via técnica de espectrometria de fluorescência de raios X (FRX). Observa-se que o desvio percentual do elemento Nb detectado nas ligas Ti-20Ta-10Nb, Ti-20Ta-20Nb e Ti-20Ta-30Nb é de aproximadamente 17%, 12% e 13%, respectivamente. Para a quantidade de Ta observa-se uma grande discrepância para a liga Ti-20Ta, possuindo um erro de aproximadamente 40%. Porém vale ser destacado que o Ta é um elemento com baixo caráter beta estabilizador, ou seja, é requerido altas concentrações deste elemento para modificar as estruturas cristalinas (70% em peso de Ta para reter por completo a fase beta em baixas temperaturas). Deste modo a liga Ti-20Ta e Ti-28Ta tendem a possuir as mesmas características de fases e propriedades mecânicas. As ligas Ti-20Ta-Nb formam uma nova classe de ligas de Ti, onde uma norma ASTM ainda não foi produzida para garantir qual desvio é permitido das composições químicas dos elementos Ta e Nb. No sistema Ti-Mo existe a norma ASTM F2066-13 que estabelece que a diferença permitida entre o valor experimental e o nominal seja de até 1% de Mo na liga Ti-15Mo, sendo o Mo um elemento

fortemente beta-estabilizador. Para elementos fortemente beta-estabilizadores esse erro tende a ser menor para classificar as ligas, pois uma pequena flutuação de valores experimentais de composição química tendem a alterar significativamente as fases cristalinas e propriedades mecânicas, o que não é o caso dos elementos Ta e Nb.

Tabela 13 - análise de Espectrometria de Fluorescência de raios X (FRX) das ligas Ti-20Ta-xNb x = 0, 10, 20 e 30 wt% na composição bruta de fusão

Elementos químicos	Ti-20Ta (%p)	Ti-20Ta-10Nb (%p)	Ti-20Ta-20Nb (%p)	Ti-20Ta-30Nb (%p)
Se	0.162	0.135	0.126	0.117
Fe	0.261	0.161	0.508	0.198
Ta	28.010	23,55	23,34	23,77
Nb	-	11,69	22,33	33,79
Ti	Balanço	Balanço	Balanço	Balanço

A Tabela 14 mostra a porcentagem dos elementos de liga detectados via espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Para o elemento Nb, na liga Ti-20Ta-10Nb o desvio relativo foi de 3%, já para as ligas Ti-20Ta-20Nb e Ti-20Ta-30Nb os desvios foram de 1 e 4%, respectivamente. O resultado de EDS mostrou um desvio percentual de aproximadamente 47% de Ta na liga Ti-20Ta-10Nb. Observa-se uma discrepância entre os resultados obtidos em cada técnica, pois essas caracterizações são semi-quantitativas e são passíveis de grandes flutuações de composição química.

Tabela 14 - Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) das ligas Ti-20Ta-xNb x = 0, 10, 20 e 30 wt% na composição bruta de fusão

Elemento químico	Ti-20Ta (%p)	Ti-20Ta-10Nb (%p)	Ti-20Ta-20Nb (%p)	Ti-20Ta-30Nb (%p)
Ta	15,91	29,44	25,89	24,66
Nb	-	10,28	19,86	28,86
Ti	Balanço	Balanço	Balanço	Balanço

A Figura 13 mostra a porcentagem em peso da liga Ti-20Ta o valor de titânio ficou com 83,54% em peso, o tântalo com valor de 15,91% em peso. O EDS mostrou uma

quantidade de 0,56 de nióbio isso devido a forte ligação entre nióbio e tântalo. Nota se também a predominância do pico de titânio, seguidos pelos demais picos de tântalo e nióbio.

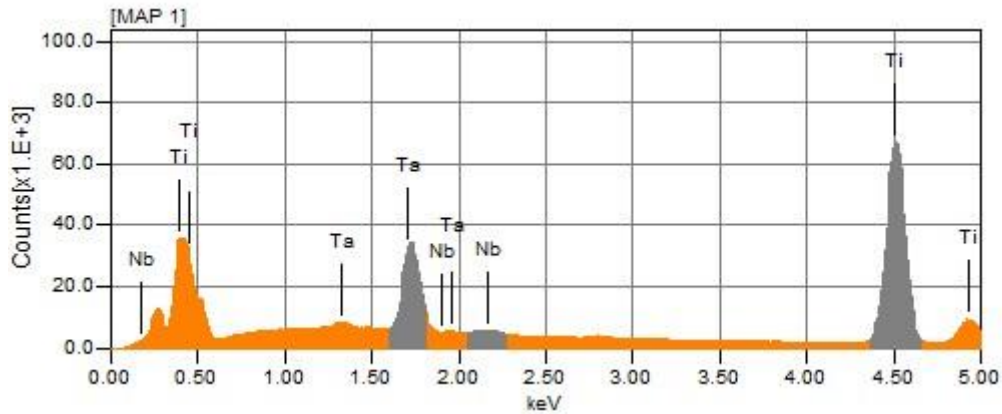


Figura 13- Variação dos elementos da liga Ti-20Ta.

A Figura 14 mostra a porcentagem em peso da liga Ti-20Ta-10Nb o valor de titânio ficou com 60,28% em peso, o tântalo com valor de 29,44% em peso e o nióbio apresentou 10,28% em peso. Nota se também a predominância do pico de titânio, seguidos pelos demais picos de tântalo e nióbio.

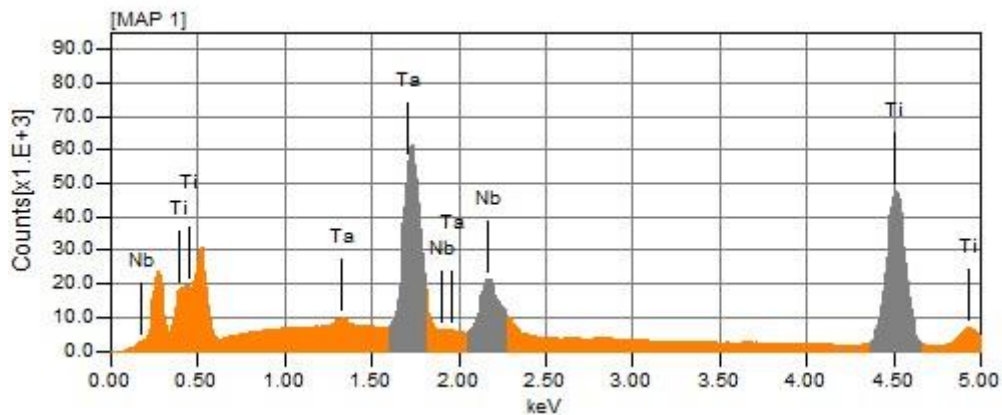


Figura 14 - Variação dos elementos da liga Ti-20Ta-10Nb

A Figura 15 mostra a porcentagem em peso da liga Ti-20Ta-20Nb, com o valor de titânio ficando com 54,25% em peso, o tântalo com valor de 25,89 % em peso e o nióbio apresentou 19,86 % em peso. Nota se também a predominância do pico de titânio, seguidos pelos demais picos de tântalo e nióbio.

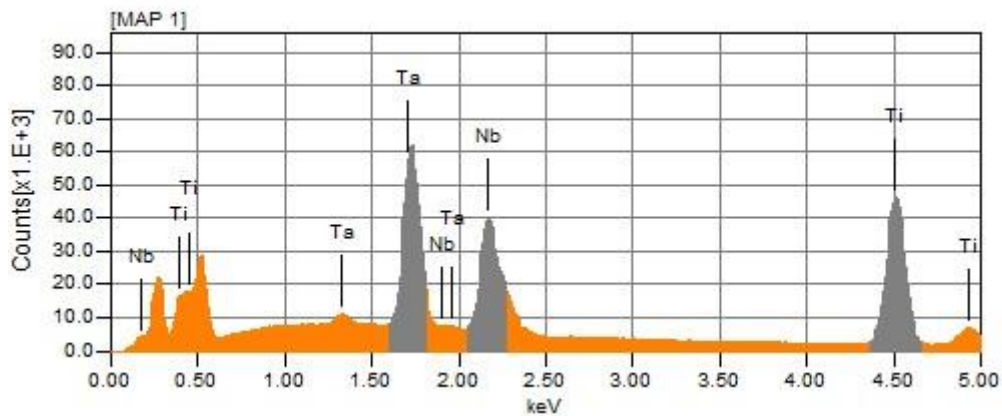


Figura 15 – Variação dos elementos da liga Ti-20Ta-20Nb

A Figura 16 mostra a porcentagem em peso da liga Ti-20Ta-30Nb, o valor de titânio ficou com 46,48 % em peso, o tântalo apresentou 24,66 % em peso e o nióbio apresentou 28,86 % em peso. Nota-se também a predominância do pico de titânio, seguidos pelos demais picos de tântalo e nióbio.

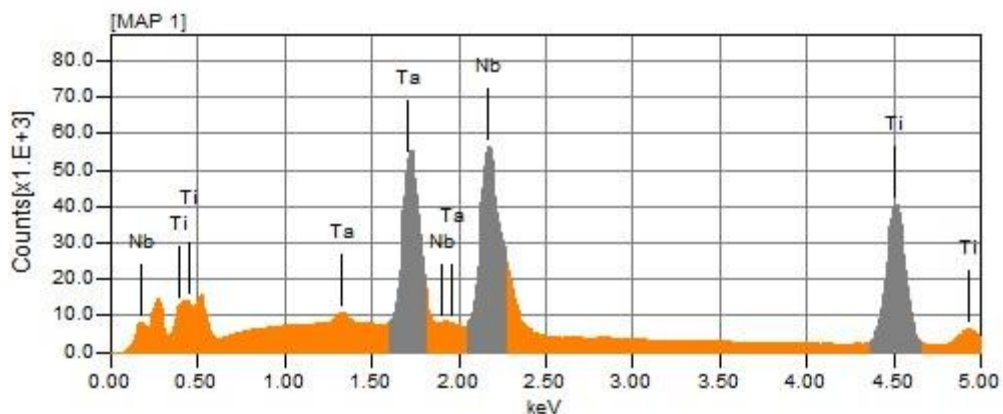


Figura 16 - Variação dos elementos da liga Ti-20Ta-30Nb

Foi também feito o mapeamento dos elementos de liga. Observa uma boa distribuição dos elementos nas ligas. A Figura 17 mostra o mapeamento nas ligas Ti-20Ta, Ti-20Ta-10Nb, Ti-20Ta-20Nb e Ti-20Ta-30Nb na composição bruta de fusão.

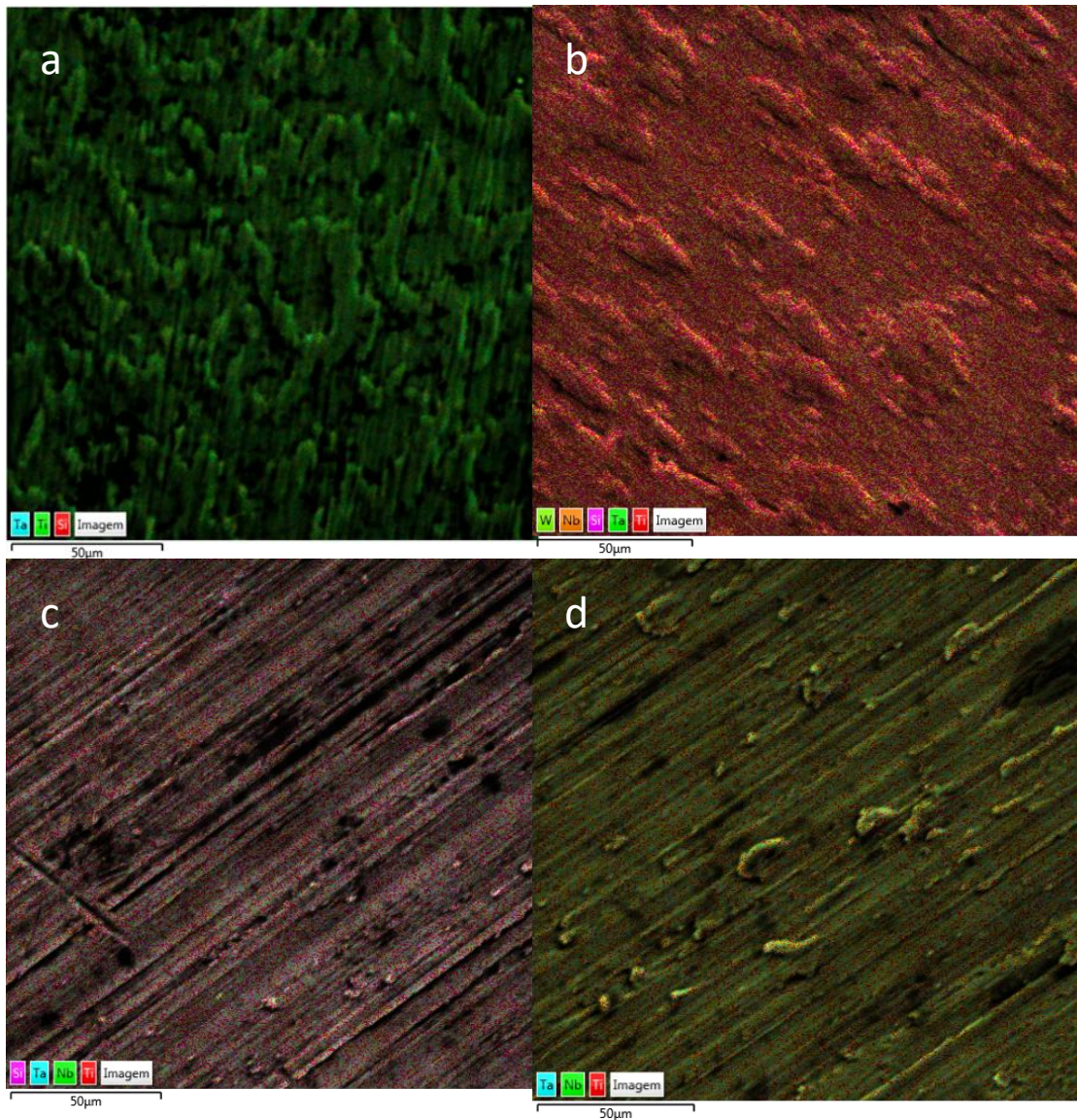


Figura 17- Mapeamento das ligas (a) Ti-20Ta, (b) Ti-20Ta-10Nb, (c) Ti-20Ta-20Nb e (d) Ti-20Ta-30Nb

4.4 ANÁLISE DE DENSIDADE

A Tabela 15 mostra os valores de densidade das ligas Ti-20Ta, Ti-20Ta-10Nb, Ti-20Ta-20Nb e Ti-20Ta-30Nb. Observa-se que os valores teóricos e experimentais estão bem próximos, com desvios inferiores a 1% demonstrando que a diferença do valor teórico e o valor experimental estão dentro do erro experimental. Outro ponto a ser destacado, observa-se o aumento gradativo nos valores de densidade com o aumento do teor de Nb nas ligas, devido

a densidade do nióbio substitucional (8,57g/cm³) (DA SILVA et al., 2012) ser maior que a do titânio (4,57g/cm³).

Tabela 15 - Valores de densidades teóricas e experimentais	
Condição das ligas	Densidade experimental
Bruta de fusão	g/cm ³ e Teórico
Ti-20Ta	Exp= 5,25 (+/-) 0,0012 Teórico = 5,39
Ti-20Ta-10Nb	Exp= 5,6 (+/-) 0,0013 Teórico = 5,59
Ti-20Ta-20Nb	Exp= 5,96 (+/-) 0,01 Teórico = 5,94
Ti-20Ta-30Nb	Exp=6,37 (+/-) 0,0118 Teórico = 6,33

Verificou-se na Figura 18 que a densidade aumentou à medida que aumentou a porcentagem de nióbio. Foi também atestado em um estudo com duas ligas, uma com Ti-5Nb e a outra Ti-10Nb e o autor entendeu que a densidade aumentava conforme aumentava o teor de nióbio (DA SILVA et al., 2012).

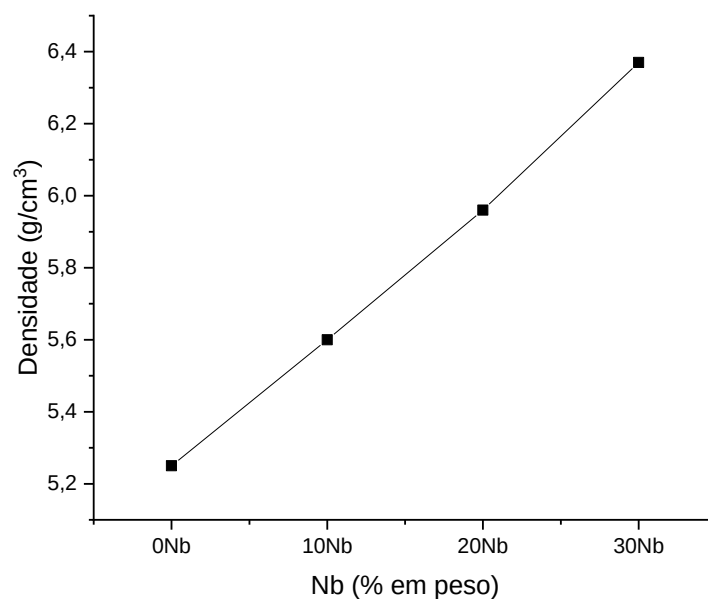


Figura 18 - Densidade em função do teor de nióbio para as ligas brutas de fusão

4.5 ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DSC)

A Figura 19 apresenta os termogramas de DSC das composições 100Ti, Ti-20Ta, Ti-20Ta-10Nb, Ti-20Ta-20Nb e Ti-20Ta-30Nb. A linha vertical em 485 °C define o limite onde a fase ω é observada na composição de titanato puro [1,2]. Nas composições Ti-20Ta, Ti-20Ta-10Nb, Ti-20Ta-20Nb e Ti-20Ta-30Nb da liga a transição entre a fase ω_{iso} e a fase β se estendem 400 °C e 774 °C, conforme apresentado na tabela 5 [1,2,3]. A transição seguinte ocorre de β para α' . Em torno de 843 °C, a coexistência das fases $\alpha' + \beta_{trans}$ é observada em todas as amostras. As ligas Ti-20Ta, Ti-20Ta-10Nb e Ti-20Ta-20Nb apresentam transição endotérmica entre 898 °C e 1094 °C que se desloca para maiores temperaturas com o aumento do conteúdo de Nb. Contudo essa transição desaparece para maiores concentrações de Nb. Apenas a fase β está presente nas ligas em temperaturas maiores que 1094 °C [1,2,3]. A liga 100Ti apresenta uma transição de α para β_{trans} intermediária no intervalo entre 905 °C e 996 °C. Enquanto na liga Ti-20Ta-30Nb a transição para fase β ocorre diretamente de $\alpha' + \beta_{trans}$. Para definir estes intervalos dos eventos térmicos, bem como o processo dominante destes intervalos, a derivada do fluxo de calor representada na Figura 20 foi utilizada. Os picos principais, processos dominantes, intervalos de temperatura e sugestões de transições de fase obtidos pela análise da derivada do fluxo de calor estão descritos na Tabela 16.

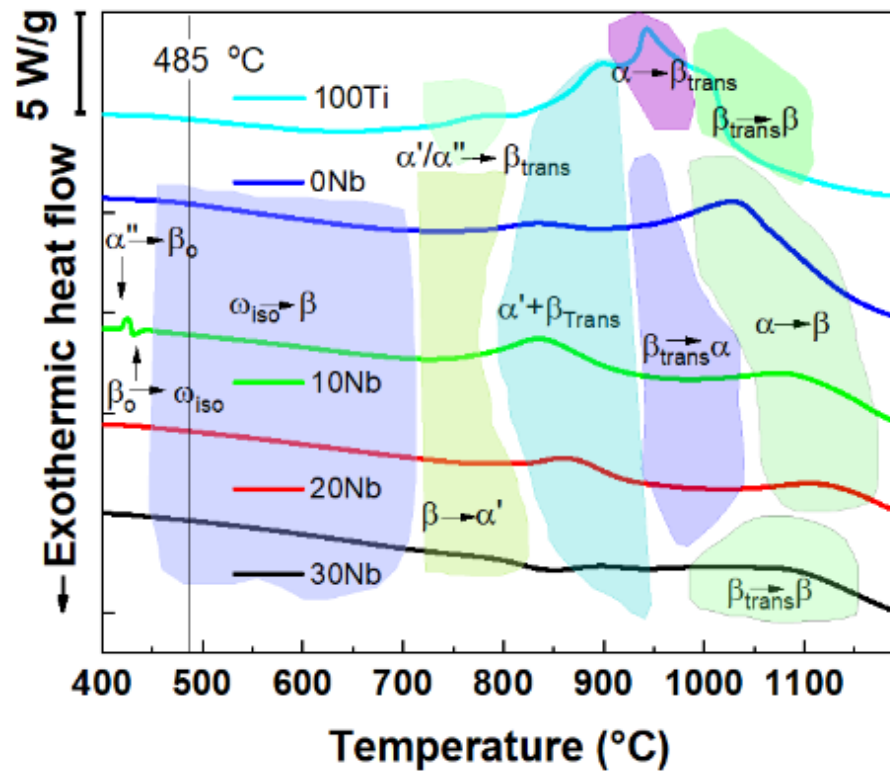


Figura 19 - Resultados dos termogramas DSC das ligas 100Ti, Ti-20Ta-xNb (x = 0, 10, 20 e 30% em peso). As formas coloridas representam um intervalo de aproximação das transições de fases das ligas.

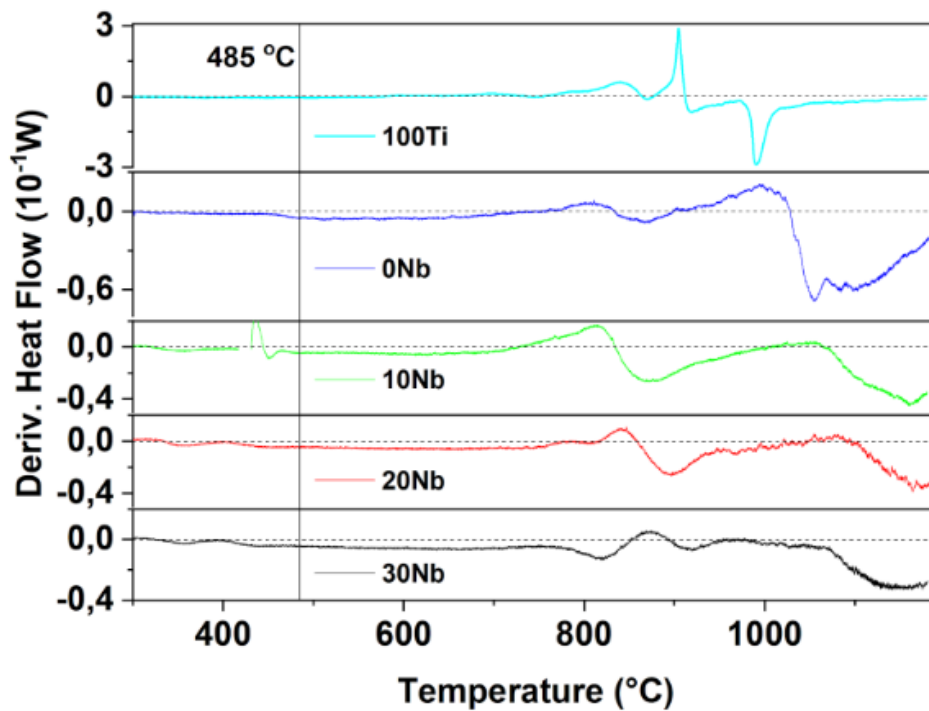


Figura 20 - Resultados do fluxo de calor derivado das ligas 100Ti, Ti-20Ta-xNb (x = 0, 10, 20 e 30% em peso). A linha base é representada por uma linha pontilhada.

Tabela 16 - Apresentação dos principais picos máximos, principais processos, faixa de temperatura e valores sugeridos de transições de fase das ligas 100Ti, Ti-20Ta-xNb (x = 0, 10, 20 e 30% em peso).

liga	Pico	Processo dominante	Intervalo de temperatura (°C)	Sugestão de transição de fase
Ti100	1	Endotérmico	729-798	α'/α'' β_{trans}
	2,3,4	Endotérmico	798-905	$\beta_{trans} + \alpha$
	5,6	Endotérmico	905-996	α β_{trans}
	7	Exotérmico	996-1077	β_{trans} β
0Nb	1	Exotérmico	446-719	ω_{iso} β
	2	Endotérmico	750-835	β α'
	3	Exotérmico	835-898	$\alpha' + \beta_{trans}$
	4	Endotérmico	898-1028	β_{trans} α
	5	Exotérmico	1028-	α β
10Nb	1	Endotérmico	416-444	α'' β_o
	2	Exotérmico	444-467	β_o ω_{iso}
	3	Exotérmico	467-719	ω_{iso} β
	4	Endotérmico	719-834	β_o α'
	5	Exotérmico	834-1007	$\alpha' + \beta_{trans}$
	6	Endotérmico	1007-1067	β_{trans} α
	7	Exotérmico	1067-	α β
20Nb	1	Exotérmico	400-774	ω_{iso} β
	2	Endotérmico	774-858	β α'
	3	Exotérmico	858-1050	$\alpha' + \beta_{trans}$
	4	Endotérmico	1050-1094	β_{trans} α
	5	Exotérmico	1094-	α β
30Nb	1	Endotérmico	403-759	ω_{iso} β
	2,3,4	Endotérmico	759-852	β α'
	5,6	Endotérmico	852-954	$\alpha' + \beta_{trans}$
	7	Exotérmico	954-	β_{trans} β

4.6 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL (DRX)

Foram realizados ensaios de DRX nas amostras de Ti-20Ta, Ti-20Ta-10Nb, Ti-20Ta-20Nb e Ti-20Ta-30Nb. As Figuras 21, 22, 23 e 24 respectivamente, mostramos difratogramas de raios X, para as amostras na composição bruta de fusão, homogeneizada, laminada e recozida.

As ligas da Figura 21 são ligas do sistema Ti-20Ta com as seguintes composições bruta de fusão, homogeneizada, laminada e recozida. A Figura 21 (a) mostra uma composição bruta de fusão que revela uma estrutura de martensita ortorrômbica (α''). A Figura 21 (b) mostra composição homogeneizada revela uma estrutura alfa (α). A Figura 21 (c) mostra uma liga na composição laminada revela uma estrutura martensita ortorrômbica (α'') apresentando um pico da fase β em aproximadamente 55° . A Figura 21 (d) da composição recozida, revela uma estrutura alfa (α).

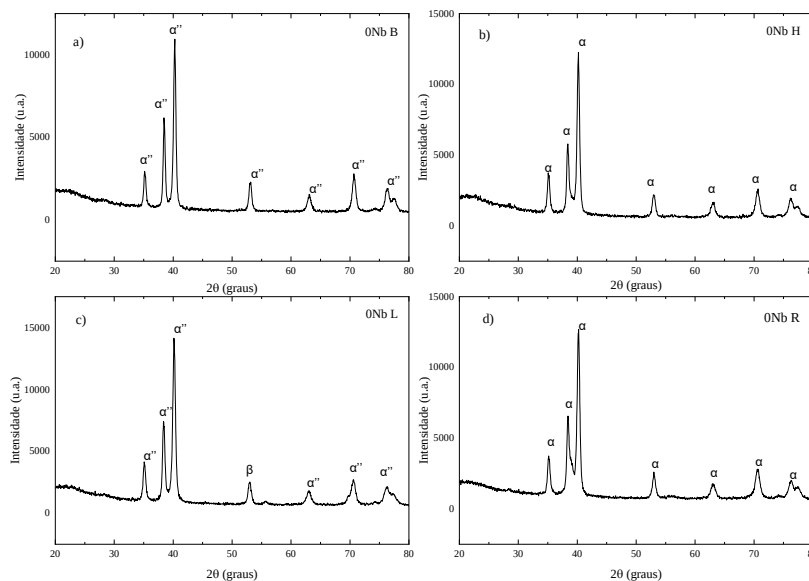


Figura 21 - Difratogramas de raios X para a liga Ti-20Ta das composições bruta de fusão (a), homogeneizada (b), laminada (c) e recozida (d).

A Figura 22 mostra os difratogramas das ligas Ti-20Ta-10Nb com as seguintes composições bruta de fusão, homogeneizada, laminada e recozida. O ensaio mostrou que a Figura 22 (a) mostra que a liga na composição bruta de fusão tem predominância de α'' . Observa-se ainda a presença de picos da fase β em aproximadamente 40° e 70° , sendo que esta

fase apresenta uma estrutura cúbica de corpo centrado. A Figura 22 (b) mostra uma liga com tratamento térmico homogeneizada e revela uma estrutura com sua maioria de estrutura alfa (α) mostrando somente 2 picos da fase β em aproximadamente 40 e 70°. A Figura 22 (c) mostra uma liga com tratamento de laminação e revela uma estrutura de martensita ortorrômbica (α'') e novamente apresentando poucos picos da fase β em aproximadamente 40 e 70°. A Figura 22 (d) mostra uma liga com tratamento térmico de recozimento e revela uma estrutura com maioria alfa (α) apresentando alguns picos de fase β em aproximadamente 40, 35 e 70°.

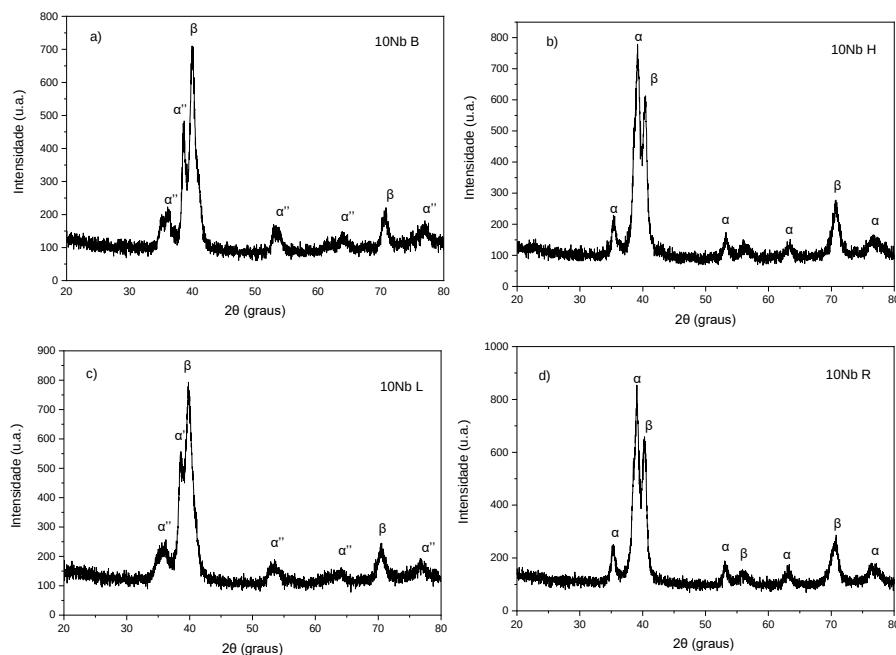


Figura 22 - Difratomogramas de raios X para a liga Ti-20Ta-10Nb das composições bruta de fusão (a), homogeneizada (b), laminada (c) e recozida (d).

A Figura 23 mostra os difratogramas das ligas Ti-20Ta-20Nb com as seguintes composições bruta de fusão, homogeneizada, laminada e recozida. Figura 23 (a) mostra que a liga na composição bruta de fusão é do tipo $\alpha'' + \beta$. A Figura 23 (b) mostra uma liga com tratamento térmico homogeneizada é do tipo $\alpha + \beta$. A microestrutura e a morfologia das fases duplas $\alpha + \beta$ são altamente dependentes do mecanismo de formação e das condições cristalográficas entre as fases α e β (TAHARA *et al.*, 2021).

A Figura 23 (c) mostra uma liga com tratamento de laminação e revela uma estrutura totalmente β . A Figura 23 (d) mostra uma liga com tratamento térmico de recozimento e

revela uma estrutura com maioria alfa (α) apresentando alguns picos de fase β em aproximadamente 40, 55 e 70°.

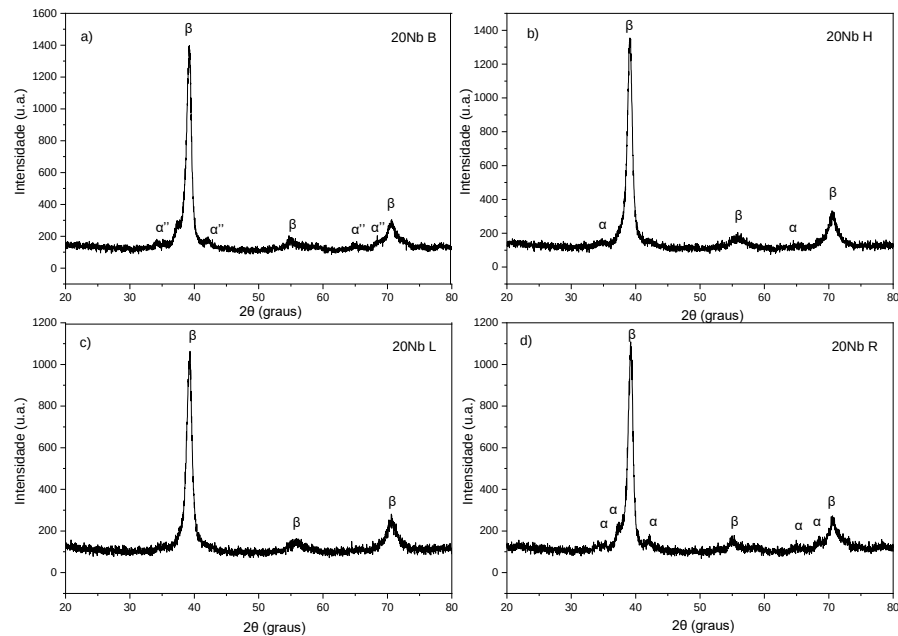


Figura 23 - Difratoograma de raios X para a liga Ti-20Ta-20Nb das composições bruta de fusão (a), homogeneizada (b), laminada(c) e recozida(d).

A Figura 24 mostra os difratogramas das ligas Ti-20Ta-30Nb o ensaio mostrou que a Figura 24 (a) mostra a liga bruta de fusão com predominância da fase β , sendo que apenas um pico α'' foi detectado em 39°. As Figuras 24 (b), 24 (c) e 24 (d) homogeneizada, laminada e recozida respectivamente, revelaram a predominância da fase β . Na medida que se aumentou a quantidade de nióbio, a fase β prevaleceu, em especial na liga Ti-20Ta-30Nb, demonstrando que o nióbio se apresenta como elemento β -estabilizador. Segundo (MYSLYVCHENKO et al., 2020) a adição de β -estabilizadores aumenta a precipitação e nucleação da fase β . A fase martensítica (α'') geralmente têm propriedades mecânicas moderadas e obtém suas propriedades desejáveis através da decomposição da martensita para fases α e β (HU et al., 2022), porém as ligas do tipo beta chamam a atenção da comunidade científica devido ao baixo valor de módulo de elasticidade (WONG et al., 2023).

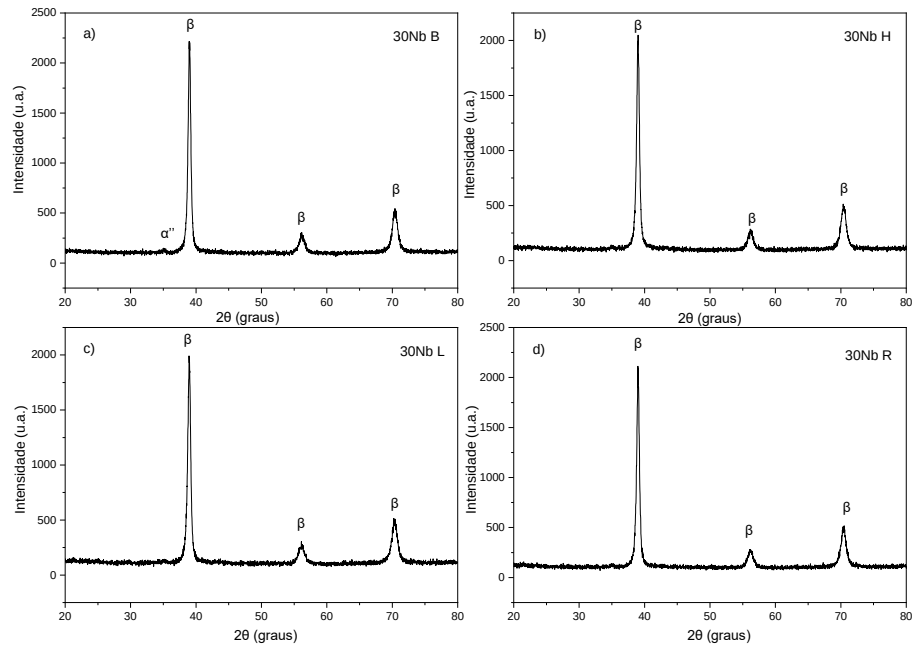


Figura 24 - Difratoograma de raios X para a liga Ti-20Ta-30Nb das composições bruta de fusão(a), homogeneizada(b), laminada(c) e recozida(d).

4.7 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

4.7.1 Microscopia Óptica

As micrografias da liga Ti-20Ta obtidas por meio da microscopia ópticas nas condições bruta de fusão, homogeneizada, laminada e recozida mostra microestruturas típicas da fase martensíticas na Figura 25. A Figura 25 (a) mostra a liga na condição bruta de fusão com fase α'' (100%) é possível ver agulhas aciculares características desta fase. A Figura 25 (b) mostra a liga na condição homogeneizada com fase α (100%) mostra estruturas lamelares característica desta fase em diferentes direções. A Figura 25 (c) mostra a liga na condição laminada com fase α''. A Figura 25 (c) mostra a liga na condição recozida com fase α (100%).

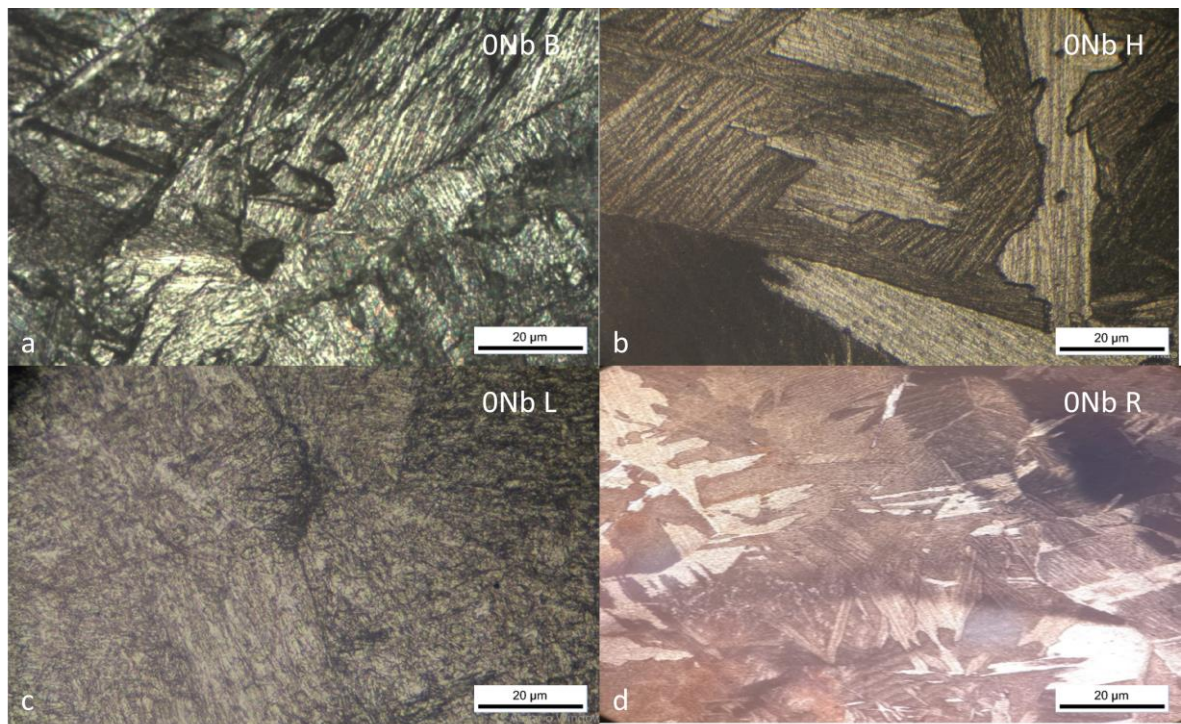


Figura 25 - Microscopia óptica da liga Ti-20Ta com 0%Nb (a)Bruta de fusão, b) Homogeneizada, c) Laminada, d) Recozida

As micrografias da liga Ti-20Ta-10Nb obtidas por meio da microscopia ópticas nas condições bruta de fusão, homogeneizada, laminada e recozida mostradas na Figura 26.

Nota-se na Figura 26 (a) uma liga na condição bruta de fusão as fases presentes são predominantes α'' com algumas regiões de fase β presente em ligas com 10 % nióbio.

A Figura 26 (b) mostra uma liga na condição homogeneizada. Observa o crescimento de agulhas aciculares mais alongadas e um pouco grossas no contorno de grãos indicando a presença da fase ortorrômbica α'' . As duas fases presentes na liga são fase α'' predominante e de fase β . A Figura mostra grãos bem marcados e grandes devido ao tratamento térmico de homogeneização sendo que este tratamento trás um alívio de tensão para a liga.

A Figura 26 (c) mostra uma liga na condição laminada. A microestrutura mostra que os grãos são bem formados e bem marcados. A liga mostrou uma preferência de fase α'' em sua maioria e poucos picos na fase β .

A Figura 26 (d) mostra uma liga recozida. A liga mostrou que a fase predominante é constituída por fase α apresentando poucos picos da fase β . Mostra também o crescimento de finas agulhas representando a fase α nas extremidades do grão.

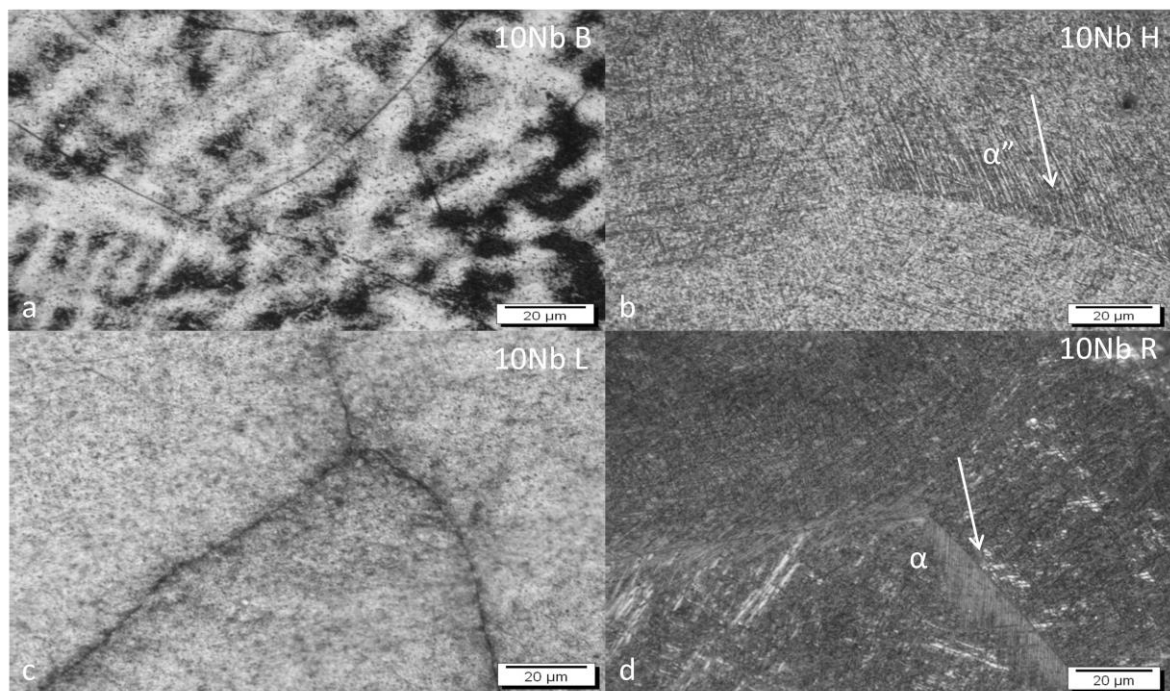


Figura 26 - Microscopia óptica da liga Ti-20Ta-10Nb (a) Bruta de fusão, b) Homogeneizada, c) Laminada, d) Recozida

As micrografias da liga Ti-20Ta-10Nb obtidas por meio da microscopia óptica nas condições bruta de fusão, homogeneizada, laminada e recozida mostradas na Figura 27.

Nota-se na Figura 27 (a) uma liga na condição bruta de fusão as fases presentes são predominantes α'' com algumas regiões de fase β presente em ligas com 10 % nióbio.

A Figura 27 (b) mostra uma liga na condição homogeneizada. Observa o crescimento de agulhas aciculares mais alongadas e um pouco grossas no contorno de grãos indicando a presença da fase ortorrômbica α'' . As duas fases presentes na liga são fase α'' predominante e de fase β . A Figura mostra grãos bem marcados e grandes devido ao tratamento térmico de homogeneização sendo que este tratamento trás um alívio de tensão para a liga.

A Figura 27 (c) mostra uma liga na condição laminada. A microestrutura mostra que os grãos são bem formados e bem marcados. A liga mostrou uma preferência de fase α'' em sua maioria e poucos picos na fase β .

A Figura 27 (d) mostra uma liga recozida. A liga mostrou que a fase predominante é constituída por fase α apresentando poucos picos da fase β . Mostra também o crescimento de finas agulhas representando a fase α nas extremidades do grão.

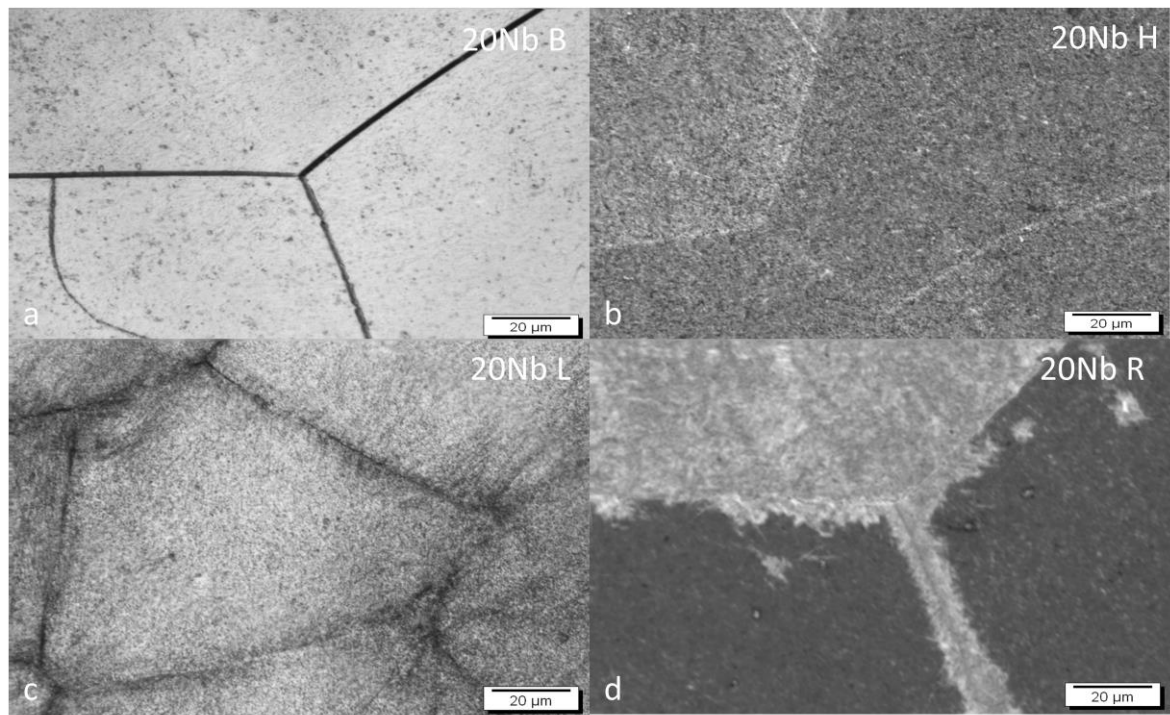


Figura 27 - Microscopia óptica da ligas Ti-20Ta-20Nb (a)Bruta de fusão, b) Homogeneizada, c) Laminada, d) Recozida

As micrografias da liga Ti-20Ta-30Nb obtidas por meio da microscopia ópticas nas condições bruta de fusão, homogeneizada, laminada e recozida mostradas na Figura 28.

Nota-se na Figura 28 (a) uma liga na condição bruta de fusão. Observa que a liga em questão é predominantemente β , apresentando somente por volta de 35° a presença de fase α'' .

As demais figuras Figura 28 (b), Figura 28 (c) e Figura 28 (d) mostram ligas predominantemente fase β . Em todas as imagens mostram um comportamento com superfícies uniformes, característica da fase β .

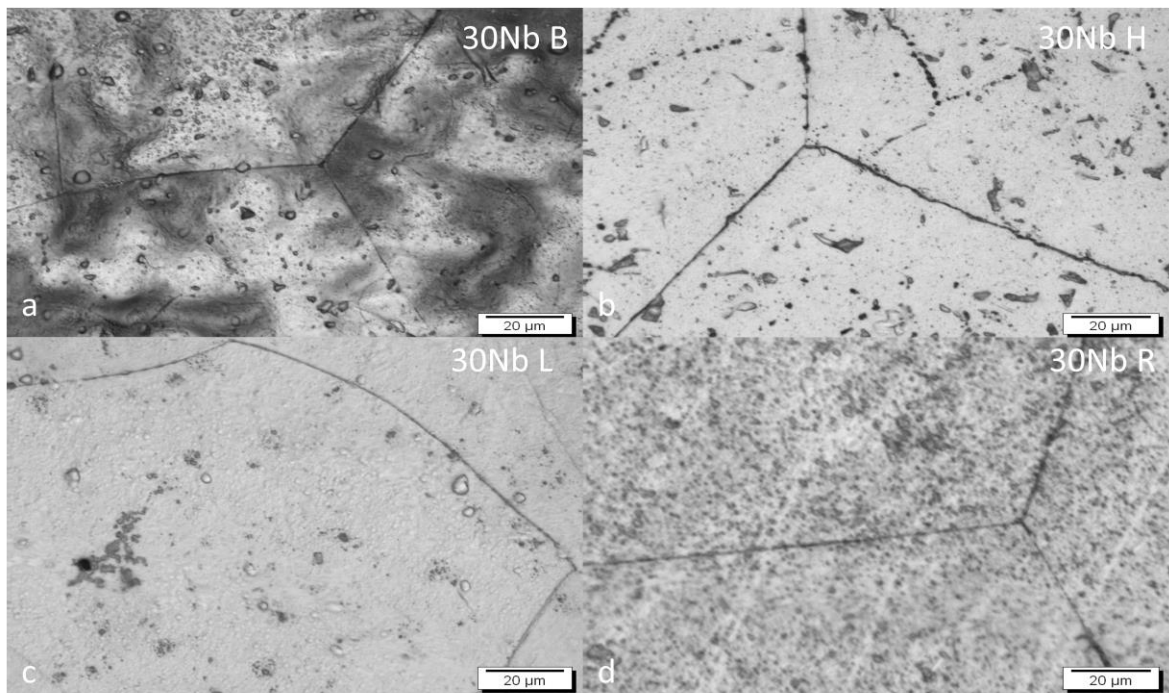


Figura 28 - Microscopia óptica da ligas Ti-20Ta-30Nb (a) Bruta de fusão, b) Homogeneizada, c) Laminada, d) Recozida

4.7.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

Neste tópico foi analisado as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as ligas Ti-20Ta, Ti-20Ta-10Nb, Ti-20Ta-20Nb e Ti-20Ta-30Nb nas composições brutas de fusão, homogeneizadas, laminadas e recozidas. Quanto ao resfriamento elas permaneceram dentro do forno até temperatura ambiente. A formação das fases em ligas à base de titânio depende de alguns fatores que são taxa de aquecimento, resfriamento, composição da liga, tipo de tratamento termomecânico (TAHARA *et al.*, 2021), (PATHAK *et al.*, 2014).

A Figura 29 mostra a liga Ti-20Ta nas condições bruta de fusão, homogeneizada, laminada e recozida. A Figura 29(a) mostra a liga na composição bruta de fusão. Esta liga é formada 100% da fase α'' . A liga mostra a formação de placas primárias sem contornos definidos.

A Figura 29(b) mostra a liga na composição homogeneizada. A liga é formada 100% da fase α . A liga mostra a formação de placas primárias sem contornos de grãos definidos.

A Figura 29 (c) mostra a liga na composição laminada. A liga é formada 100% da fase α' . A liga mostra a formação de placas primárias sem contornos de grãos definidos. Já a Figura 29 (d) mostra a formação de placas de contornos de grãos da fase α .

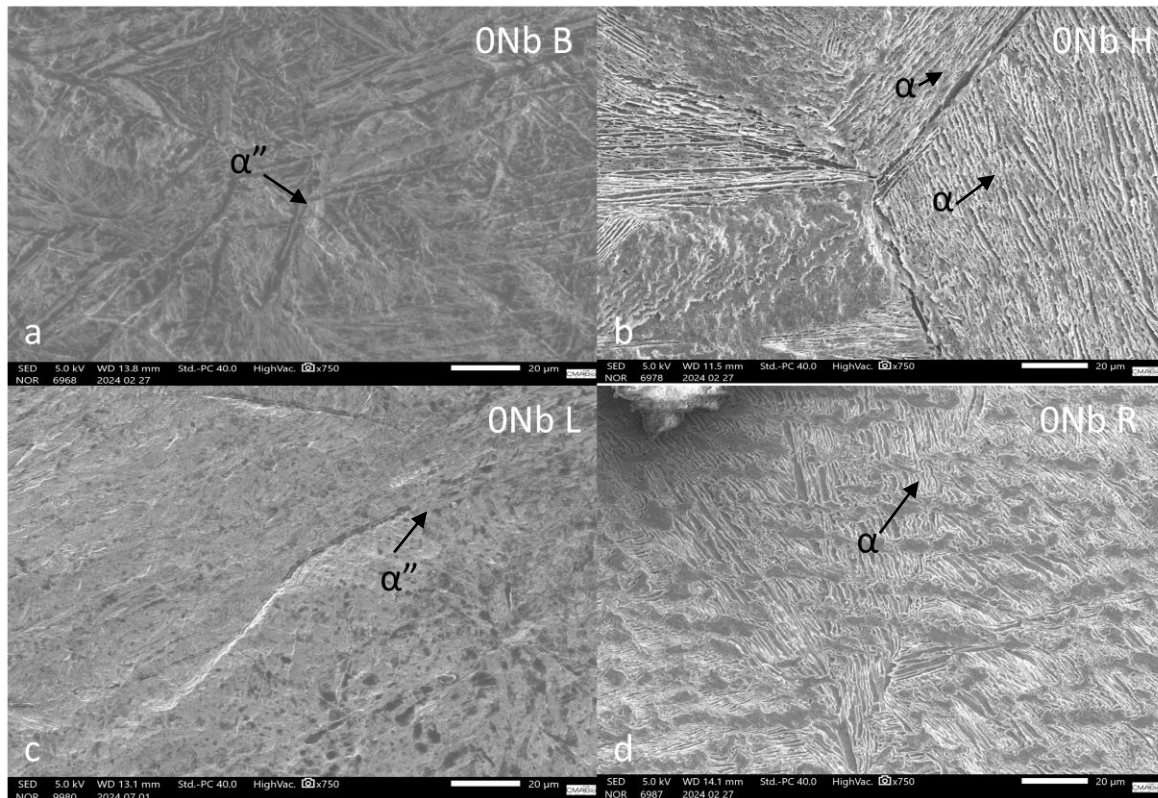


Figura 29 - Microscopia eletrônica de varredura da liga Ti-20Ta na condição bruta de fusão (a), homogeneizada(b), laminada (c) e recozida (d).

A Figura 30 mostram a liga Ti-20Ta-10Nb nas composições bruta de fusão, homogeneizada, laminada e recozida. A Figura 30(a) medidas de DRX mostrou que a liga bruta de fusão possui em sua maior porcentagem a presença de fase α'' com poucos picos de fase β . A imagem mostra presença de fases α'' .

A Figura 30 (b) mostra a liga na composição homogeneizada. Medidas de DRX mostrou que a liga é formada por fase α em sua maioria e menor quantidade de fase β . A liga mostra a formação de placas primárias sem contornos de grãos definidos e presença de agulhas característica da fase α em diferentes direções.

A Figura 30(c) mostra a liga na composição laminada. A liga mostrou uma preferência de fase α'' com poucos picos da fase β . A liga mostra a formação de placas primárias com leves contornos de grãos.

A Figura 30 (d) mostra a liga na composição recozida. A liga mostrou uma preferência de a fase α e poucos picos da fase β . A liga mostra a formação de contornos de grãos bem definidos, mostrando agulhas característica da fase α em diferentes direções.

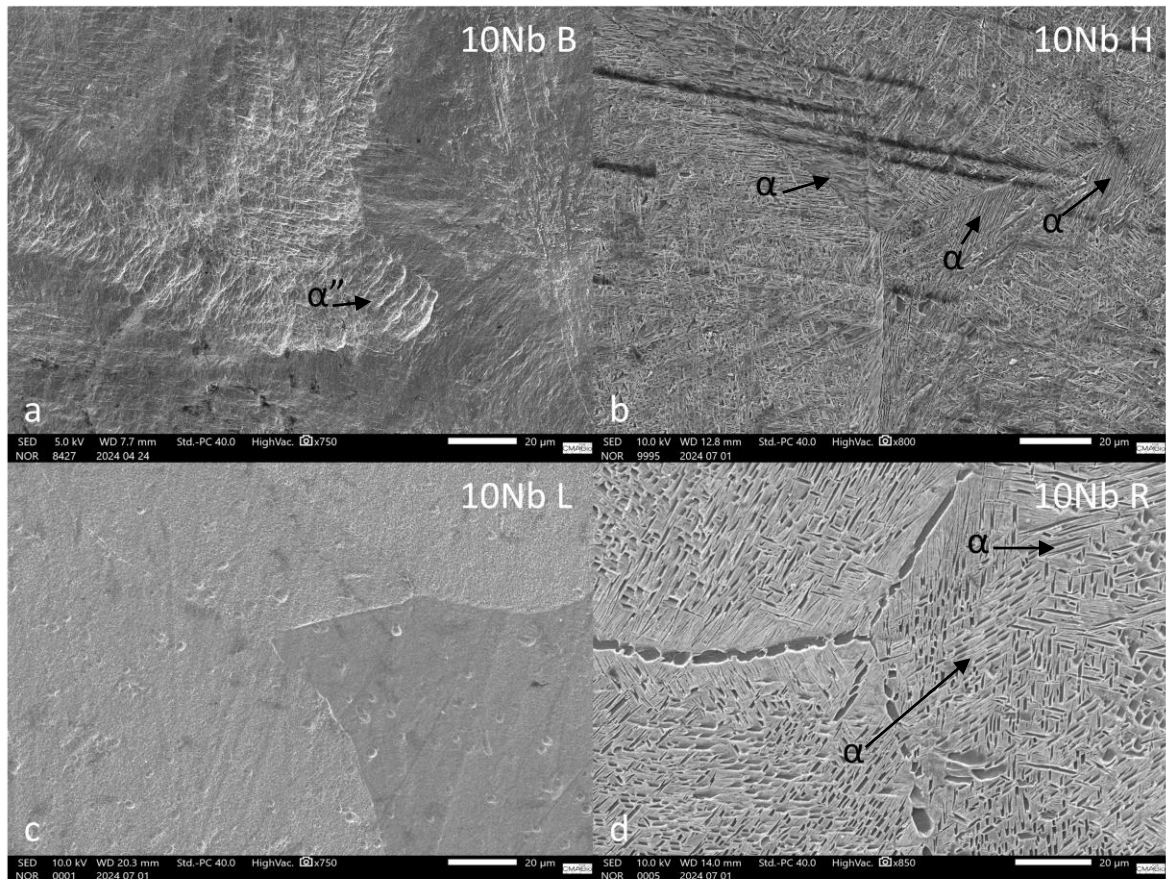


Figura 30 - Microscopia eletrônica de varredura da liga Ti-20Ta-10Nb na condição bruta de fusão (a), homogeneizada(b), laminada(c) e recozida (d).

A Figura 31 mostram a liga Ti-20Ta-20Nb nas composições bruta de fusão, homogeneizada, laminada e recozida. A Figura 31(a) medidas de DRX mostrou que a liga bruta de fusão possui quantidades de picos próximos tanto da fase α'' e de fase β . A imagem mostra três contornos de grãos bem definidos e com comportamento de superfícies uniformes característicos da fase β .

A Figura 31 (b) mostra a liga na composição homogeneizada. Medidas de DRX mostrou que a liga é formada em sua maioria por fase β mostrando poucos picos de fase α . A liga mostra a formação de placas primárias sem contornos de grãos definidos.

A Figura 31(c) mostra a liga na composição laminada. A liga mostrou uma preferência de fase α sendo poucos picos de fase β . A liga mostra a formação de placas primárias com leve contornos de grãos.

A Figura 31(d) mostra a liga na composição recozida. A liga mostrou uma preferência de a fase α em sua maioria com poucos picos de fase β . A liga mostra a formação de contornos de grãos bem definidos.

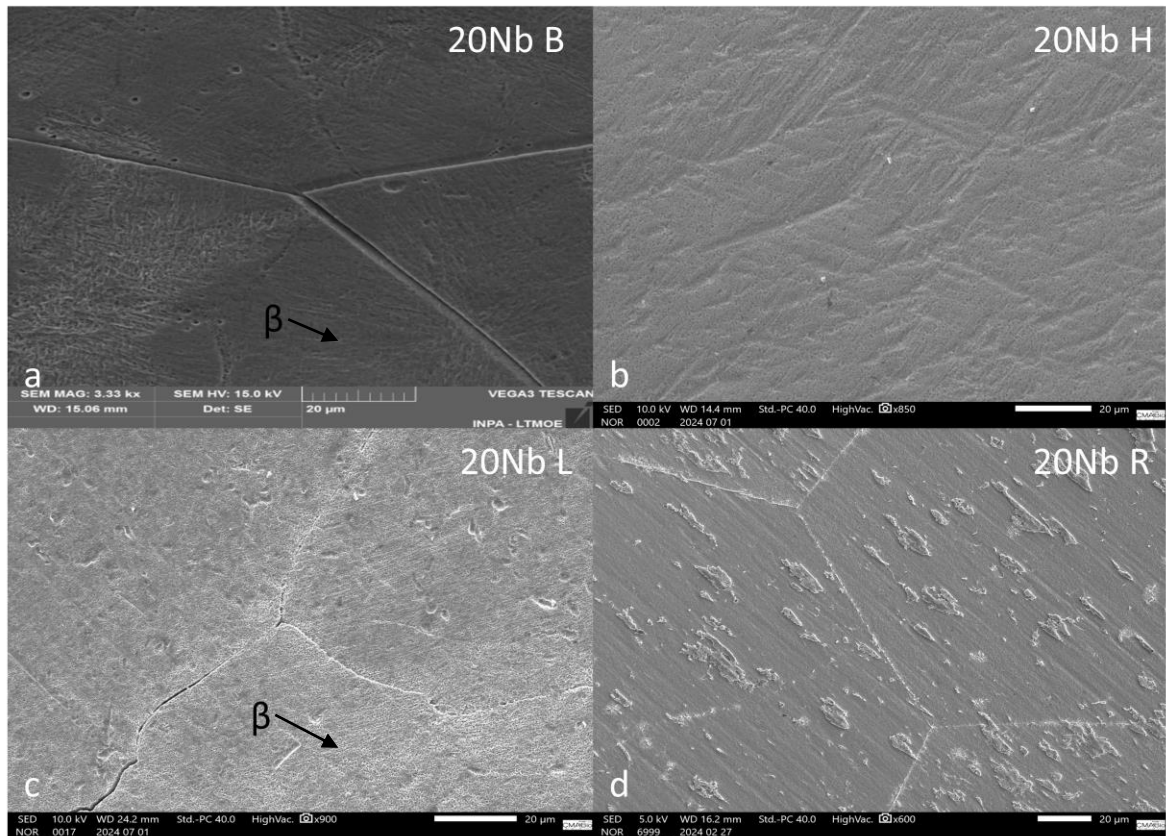


Figura 31-Microscopia eletrônica de varredura da liga Ti-20Ta-20Nb na condição bruta de fusão (a), homogeneizada(b), laminada (c) e recozida (d).

A Figura 32 mostram as ligas Ti-20Ta-30Nb nas composições bruta de fusão, homogeneizada, laminada e recozida. A Figura 32 (a) medidas de DRX mostrou que a liga bruta de fusão possui em sua maior porcentagem a presença de fase β . Mostra somente um pico α ". A imagem mostra característica da fase β e apresenta um comportamento com superfícies uniformes. A Figura 32 (b), 32 (c) e 32 (d) mostram as ligas na composição homogeneizada, laminada e recozida respectivamente apresentando somente fase β . As imagens mostram formação de placas primárias com contornos de grãos definidos e com comportamento de superfícies uniformes.

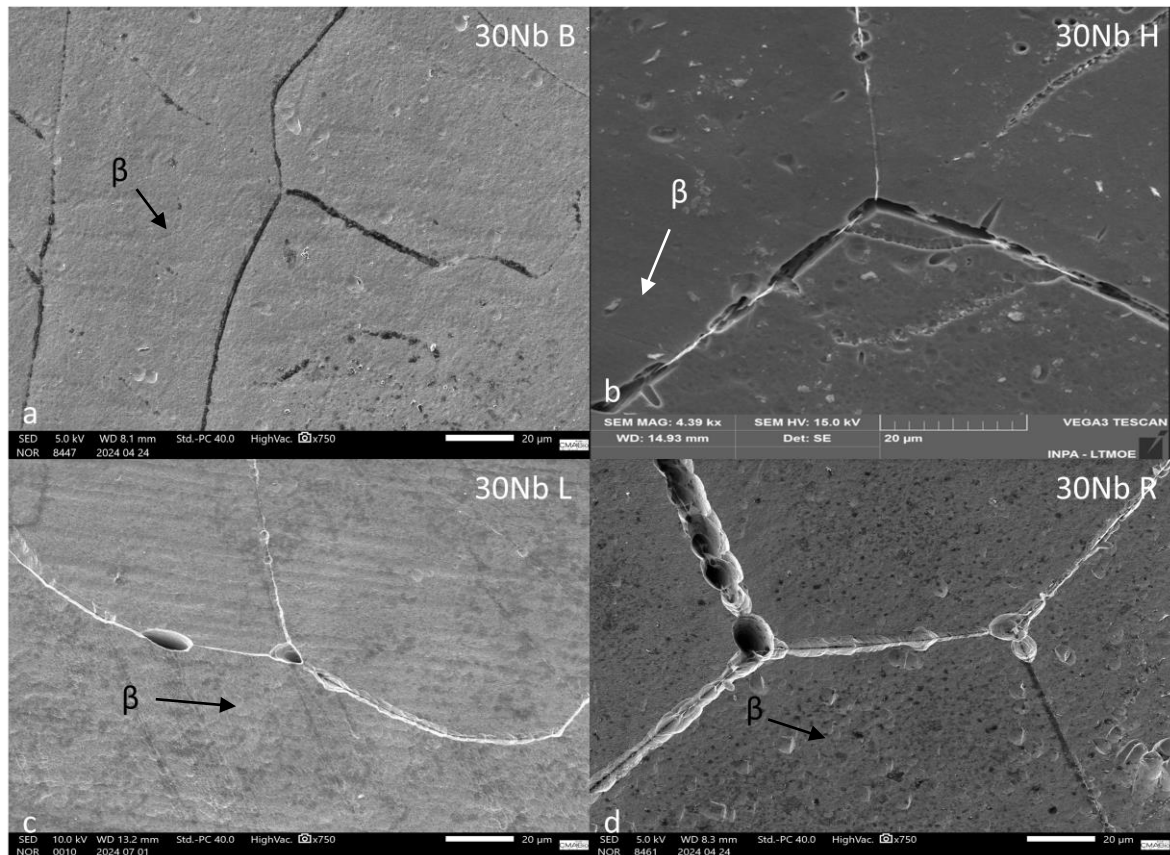


Figura 32-Microscopia eletrônica de varredura da liga Ti-20Ta-30Nb na condição bruta de fusão (a), homogeneizada(b), laminada(c) e recozida (d).

4.8 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

4.8.1 Módulo de Elasticidade

As amostras para verificar o módulo de elasticidade foram dos tratamentos de laminação e recozimento. Para os ensaios foram usadas seis amostras sendo três laminadas e três recozidas. A Figura 33 apresenta os valores dos módulos de elasticidade das amostras.

As amostras que apresentaram os menores módulos de elasticidade foram as laminadas com as composições 30% e 20% de nióbio em peso ($53 \pm 0,08$ GPa) e ($59 \pm 0,04$ GPa) respectivamente. O gráfico mostra que com o aumento de nióbio há uma diminuição relevante no módulo de elasticidade como mostra as composições com porcentagem de 30% Nb em peso apresentaram valores de ($53 \pm 0,08$ GPa) laminada e ($73 \pm 0,02$ GPa) recozida. Em

contra partida a amostra com menor porcentagem de nióbio, ou seja, a liga Ti-20Ta-10Nb apresentou um módulo maior cerca de ($71 \pm 0,07$ GPa) laminada e ($78 \pm 0,02$ GPa) recozida. No entanto nota se que a microestrutura da liga Ti-20Ta-10Nb apresenta uma predominância das fases α' e α'' sendo que estruturas martensíticas (hexagonais e ortorrômbicas). Quanto a amostra laminada com 20% e 30% de nióbio apresentam somente fase β , e segundo (ZHAO *et al.*, 2022) ligas do sistema Ti da fase β metaestável tem tendência de possuir menores valores de módulo elástico.

A amostra de liga recozida apresentou valor de módulo de elasticidade maior, cerca de ($98 \pm 0,07$ GPa) para amostra de 20% de nióbio. As ligas Ti-20Ta apresentaram valores de módulos altos ($136 \pm 0,02$ e $180 \pm 0,02$ GPa) laminada e recozida respectivamente. Valores de módulos menores foram apresentados por tratamento de laminação chegando a ($53 \pm 0,08$ GPa) para amostra de 20% de nióbio. Em seus estudos (KURODA *et al.*, 2020) relatou que em ligas binárias de Ti-Ta a adição de Ta entre 20 e 30% em peso como elemento de liga são valores satisfatórios no tocante ao módulo de elasticidade.

Os valores de módulos de elasticidade das ligas com porcentagens 10, 20 e 30% de Nb em peso ficaram abaixo da liga Ti6Al4V que possui módulo de elasticidade muito alto (110 GPa) em comparação com o osso (30 GPa) (GUO *et al.*, 2015) sendo que um módulo muito alto leva a blindagem de tensão na articulação ocorrendo a perda de densidade do osso (RAZA *et al.*, 2021).

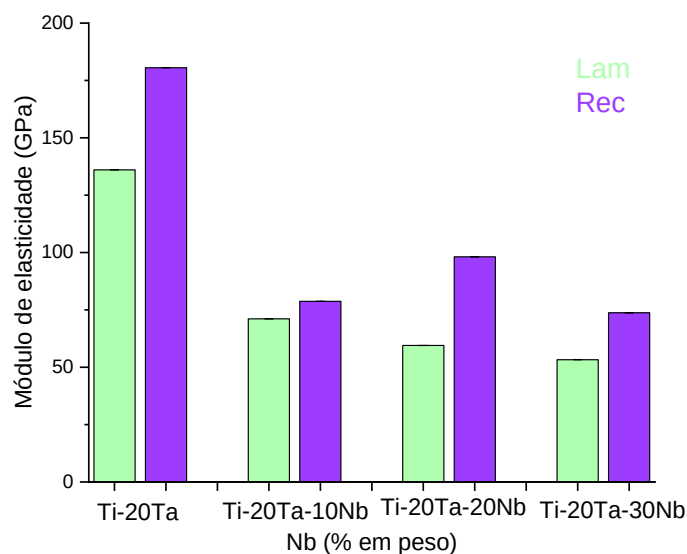


Figura 33 – Valores do módulo de elasticidade das ligas nas condições laminadas e recozidas

A Figura 34 mostra o comportamento das seguintes composições das ligas laminadas e recozidas. Verifica-se a diminuição do módulo de elasticidade de acordo que aumenta a concentração de nióbio nas ligas. Observa que as ligas laminadas obtiveram menor módulo de elasticidade.

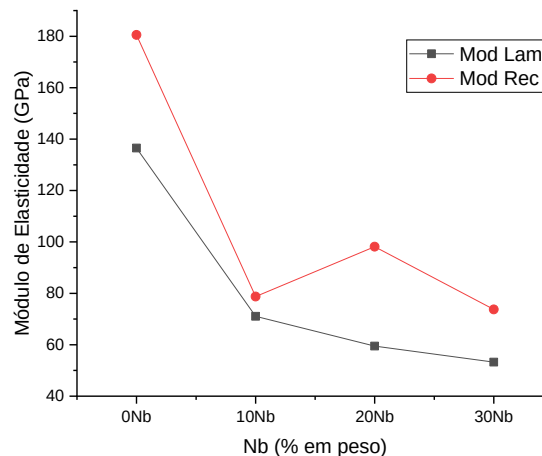


Figura 34 – Módulo de elasticidade em função do teor de nióbio nas condições laminada e recozida

4.8.2 Microdureza Vickers

A Figura 35 mostra o gráfico com variação da microdureza Vickers em relação a concentração de nióbio. Observou-se que as ligas possuem valores de dureza maiores que o titânio puro (167 HV) (KURODA, 2020) indicando o aumento da resistência mecânica devido ao endurecimento por solução sólida. Os valores de dureza demonstram que essas ligas são sensíveis ao acréscimo de nióbio e a microdureza depende também das microestruturas presentes em cada amostra (DA SILVA *et al.*, 2012).

As ligas Ti-20Ta nas condições bruta de fusão, homogeneizada, laminada e recozida mostraram que houve um aumento de dureza proeminente na condição laminada com valor de 350HV, seguida pela condição bruta de fusão com valor de 312 ± 63 HV. A condição homogeneizada e recozida ficou com valores de 205 ± 19 e 262 ± 10 HV respectivamente. A liga Ti-20Ta apresentou o valor de dureza de 312 ± 63 HV. Zhou e Niinomi demonstraram que ligas do sistema Ti-Ta com os teores de Ta variando entre 20 até 25% em peso estão no

limite da composição química para ocorrer a transição de fases cristalinas de $\alpha' \rightarrow \alpha''$, podendo formar ligas com baixo módulo de elasticidade.

As ligas Ti-20Ta-10Nb nas condições bruta de fusão, homogeneizada, laminada e recozida não mostraram muita variação de valores que são 299 ± 21 , 276 ± 45 , 313 ± 21 e 314 ± 9 HV respectivamente. Destas a que teve um menor valor foi a homogeneizada com 276 ± 45 HV.

As ligas Ti-20Ta-20Nb nas condições bruta de fusão, homogeneizada e recozida tiveram variações mais distantes uma das outras como 298 ± 15 , 345 ± 25 , 313 ± 18 e 375 ± 20 HV respectivamente. Sendo que a liga que mais distanciou das demais foi a recozida com 375HV. Observa-se que entre as ligas Ti-20Ta-Nb (Nb = 0, 10 e 20% em peso) há poucas alterações dos valores de dureza, apenas as ligas possuem maiores valores comparados com o titânio comercialmente puro. Estes valores mais elevados podem ser justificados devido às microestruturas martensíticas presentes nestas composições, juntamente com a fase beta, dificultando o movimento das discordâncias atômicas, além do endurecimento por solução sólida.

As ligas Ti-20Ta-30Nb nas condições bruta de fusão, homogeneizada e recozida mostraram os menores valores de dureza que são 215 ± 13 , 217 ± 25 , 207 ± 11 e 245 ± 5 HV respectivamente. Corroborando com estudos já comprovados que o aumento da quantidade de nióbio, a dureza da liga diminui devido a formação da fase beta que possui o menor valor de fator de empacotamento atômico (TODAI M, 2022).

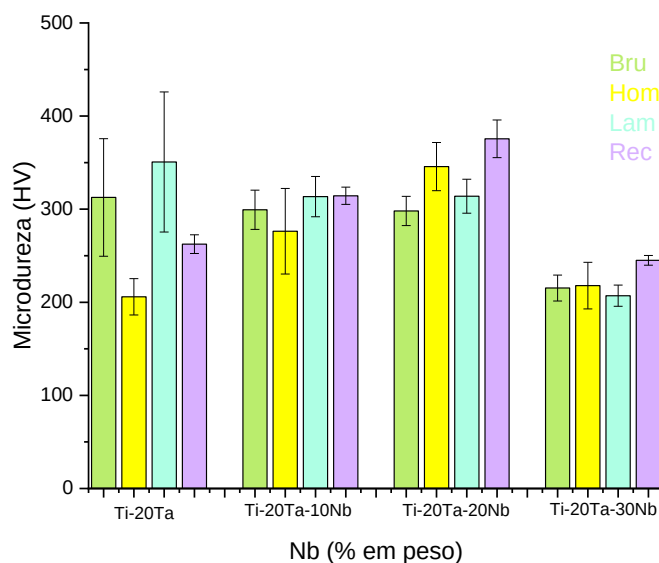


Figura 35 - Valores de microdureza Vickers das ligas Ti20Ta, Ti20Ta10Nb, Ti20Ta20Nb e Ti20Ta30Nb na condição bruta de fusão.

5 CARACTERIZAÇÃO DE BIOCOMPATIBILIDADE DAS LIGAS

O ensaio de MTT indireto avaliou o nível de citotoxicidade das diferentes ligas à base de titânio, analisando a viabilidade celular com meios condicionado aos diferentes biomateriais. Em todas as figuras abaixo o grupo controle são referentes a células no plástico, ou seja, essas células possuem um ambiente adequado para o crescimento, proliferação e análise delas. O grupo controle como o titânio puro é utilizado para comparação com as amostras de ligas a base de titânio. Nos gráficos o asterisco refere-se ao valor significativo ($p < 0,05$) que representa a análise estatística de cada liga com o grupo controle. As figuras 37 a 38 apresentadas a seguir ilustram a análise das ligas Ti-20Ta_xNb ($x=10, 20$ e 30), em dois períodos distintos: 24 horas e 72 horas. Todas as ligas de titânio desenvolvidas pelo Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais demonstraram valores que estiveram acima ou exibiram uma similaridade estatisticamente significativa em relação ao grupo controle. Isso indica que as células cultivadas foram capazes de proliferar durante ambos os períodos, sugerindo que o material em estudo não apresentou efeitos prejudiciais ou tóxicos às células.

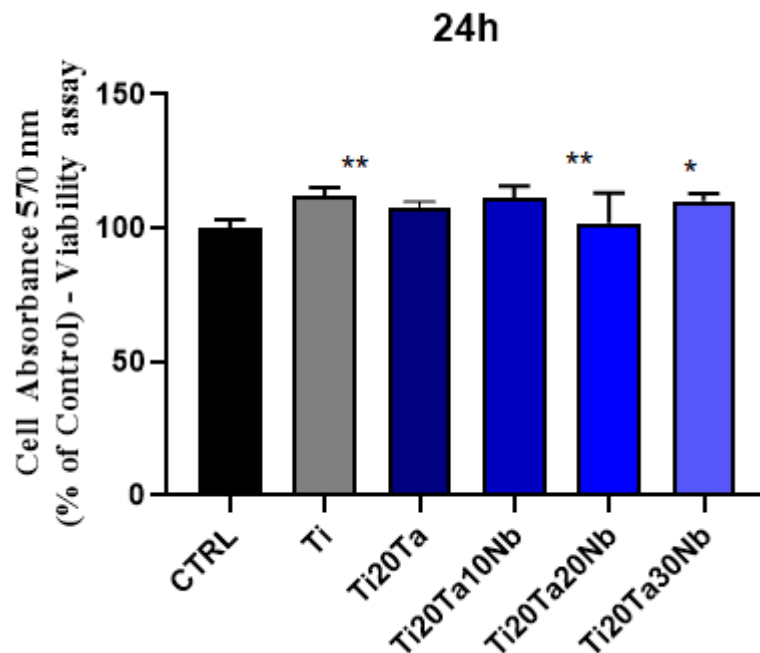


Figura 36 - Análise das ligas Ti-20Ta, Ti-20Ta-10Nb, Ti-20Ta-20Nb e Ti-20Ta-30Nb no período de 24 horas.

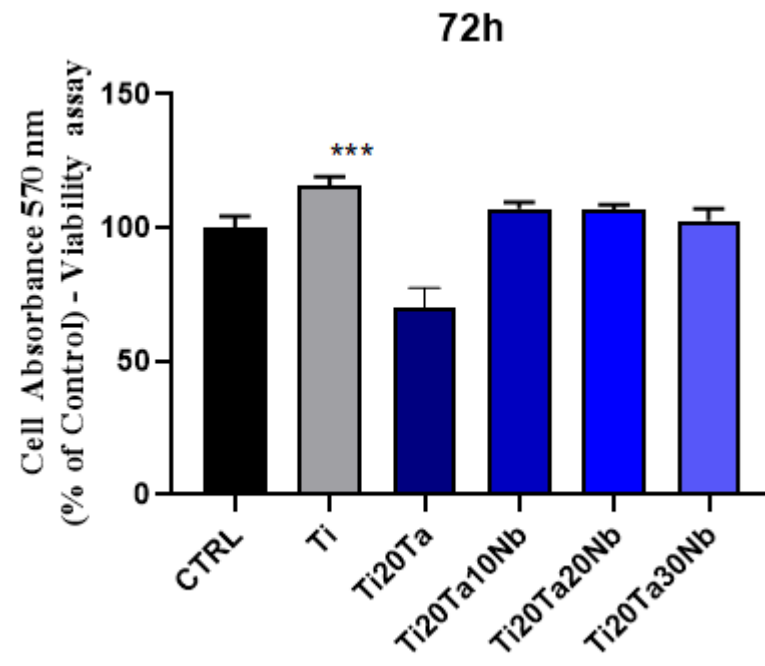


Figura 37 - Análise das ligas Ti-20Ta, Ti-20Ta-10Nb, Ti-20Ta-20Nb e Ti-20Ta-30Nb no período de 72 horas.

6 CONCLUSÕES

O trabalho teve como objetivo produzir e caracterizar 4 ligas à base de titânio com porcentagem de tântalo com 20% em peso variando o nióbio em 0, 10, 20 e 30% em peso.

Os resultados obtidos permitiram chegar as seguintes conclusões:

Para as análises químicas de FRX e EDS: O FRX mostraram que quantificações (0, 10, 20 e 30% em peso de Nb e 20% de Ta) dos materiais de partida foram respeitadas dentro de uma margem de erro aceitável. Para o EDS verificou que os valores ficaram diferentes da técnica, mas, resultados já esperados. A porcentagem dos materiais de partida foram respeitadas dentro de uma margem de erro aceitável. As técnicas de mapeamento por EDS indicam que as ligas fundidas foram realizadas de maneira homogêneas.

- Nas medidas de densidade das composições estudadas foram observadas que ao aumentar o teor de nióbio aumentou sensivelmente a densidade das ligas e também a densidade das ligas apresentaram valores acima do valor de titânio puro. Também os valores obtidos experimentalmente estão muito próximos dos valores teóricos, indicando boa qualidade dos materiais de partida.
- A técnica de DRX para as ligas Ti-20Ta, Ti-20Ta-10Nb, Ti-20Ta-20Nb e Ti-20Ta-30Nb mostraram: estruturas das fases α , α' , α'' e β e das ligas que houve maior predominância da fase β foi a liga Ti-20Ta-30Nb. A liga Ti-20Ta para as composições bruta de fusão, homogeneizada, laminada e recozida apresentaram somente fase alfa α e α'' . Enquanto as ligas Ti-20Ta-10Nb e Ti-20Ta-20Nb na medida que aumentou a quantidade de nióbio tenderam para a fase β .
- As micrografias de microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura nesta primeira fase mostraram muito pouco das ligas, possivelmente nos próximos tratamentos as imagens serão bem mais reveladoras de que nesta etapa do trabalho.
- Os valores de dureza obtidos estiveram acima do valor de dureza do titânio comercialmente puro. As ligas Ti-20Ta apresentaram valores de dureza variados, para as ligas bruta de fusão e laminadas os valores foram acima de 300 HV e para as ligas homogeneizada e recozida os valores de durezas foram menores que 300 HV. Para as ligas Ti-20Ta-10Nb e Ti-20Ta-20Nb os valores de dureza não ficaram tão distantes, as que mais se destacaram foram as laminada e recozida da liga Ti-20Ta-20Nb. Os valores de dureza para as ligas Ti-20Ta-30Nb foram as que apresentaram menores valores ficando abaixo de 250 HV.

- O ensaio de biocompatibilidade mostrou que as células foram capazes de proliferar durante ambos os períodos 24 e 72 horas, sugerindo que o material em estudo não apresentou efeitos prejudiciais ou tóxicos às células.

7 CONTINUIDADE DO TRABALHO

Algumas sugestões para continuidade do trabalho:

- Realizar ensaios de fadiga e tração para verificar a tenacidade, ductilidade e também determinar o limite de resistência a tração, limite de escoamento elástico.
- Quanto citotoxicidade Seria interessante realizar a microscopia eletrônica de varredura (MEV) em trabalhos futuros para se observar e analisar a qualidade celular.
- Realizar estudos de resistência à corrosão em diferentes meios que simulem os fluidos corporais.
- Realizar estudos pelo método Rietveld nas ligas estudadas.
- Realizar estudos de tribocorrosão nas ligas estudadas.

8 REFERÊNCIAS

ABDEL-HADY, M.; HINOSHITA, K.; MORINAGA, M. General approach to phase stability and elastic properties of β -type Ti-alloys using electronic parameters. **Scripta Materialia**, [s. l.], v. 55, n. 5, p. 477–480, 2006.

AGRAWAL, M.; SINGH, R.; RANITOVIC, M.; KAMBEROVIC, Z.; EKBERG, C.; SINGH, K. K. Global market trends of tantalum and recycling methods from Waste Tantalum Capacitors: A review. **Sustainable Materials and Technologies**, [s. l.], v. 29, n. May, 2021.

ARAUJO, C. P. B. P.; BARBOSA, C. M.; SOUTO, M. V. M.; VITAL, A. B.; RAMALHO, T. E. B.; DE SOUZA, C. P.; GOMES, U. U. Evaluation of the effect of the fluxing agent over the purification of Columbite-Tantalite ore for the synthesis of Nb,Ta mixed oxides. **Minerals Engineering**, [s. l.], v. 170, n. November 2020, p. 107073, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107073>.

ASKELAND, D. R. What is materials science? The Science and Engineering of Materials. [s. l.], p. 0–495, 2011.

ASM INTERNATIONAL. **ASM handbook volume 3: Alloy phase diagrams**. [S. l.: s. n.], 1998. 1998.

BAHL, S.; SUWAS, S.; CHATTERJEE, K. Comprehensive review on alloy design, processing, and performance of β Titanium alloys as biomedical materials. **International Materials Reviews**, [s. l.], v. 66, n. 2, p. 114–139, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/09506608.2020.1735829>.

C.M LEE; C.P JU; J.H.C LIN. Structure - property relationship of cast Ti - Nb alloys. **Journal of Oral Rehabilitation**, [s. l.], v. 29, p. 314–322, 2002.

CALLISTER JR, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Materials Science and Engineering - An Introduction 10th Edition**. [S. l.: s. n.], 2018. 2018.

CARDOSO, G. C.; KURODA, P. A. B.; GRANDINI, C. R. Influence of Nb addition on the structure, microstructure, Vickers microhardness, and Young's modulus of new β Ti-xNb-5Mo alloys system. **Journal of Materials Research and Technology**, [s. l.], v. 25, p. 3061–3070, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.06.168>.

COJOCARU, V. D.; RADUCANU, D.; GORDIN, D. M.; CINCA, I. Texture in ultra-strength Ti-25Ta-25Nb alloy strips. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 576, p. 170–176, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.04.125>.

CORREA, D. R. N. Modificação Microestrutural e Superficial de Ligas Biomédicas de Titânio por Tratamento Térmico. [s. l.], 2017.

CURTIS, W.; MURPHY, M.; SHIELDS, S. Research and education. **Research and Education**, [s. l.], p. 1–227, 2013.

DA SILVA, L. M.; ALVES CLARO, A. P. R.; BUZALAF, M. A. R.; GRANDINI, C. R. Influence of the substitutional solute on the mechanical properties of Ti-Nb Binary Alloys for Biomedical Use. **Materials Research**, [s. l.], v. 15, n. 3, p. 355–358, 2012.

DE SOUSA, R. M. F.; DA SILVA, T. A. R.; ALMEIDA, J. do C.; GUERRA, W. Tantalum: Brief history, properties and applications. **Educacion Quimica**, [s. l.], v. 24, n. 3, p. 343–346, 2013. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/S0187-893X\(13\)72484-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0187-893X(13)72484-4).

DOBROMYSLOV, A. V.; ELKIN, V. A. Martensitic transformation and metastable β -phase in binary titanium alloys with d-metals of 4-6 periods. **Journal De Physique. IV : JP**, [s. l.], v. 112 II, p. 723–726, 2003.

DOBROMYSLOV, A. V.; ELKIN, V. A. The orthorhombic α'' -phase in binary titanium-base alloys with d-metals of V-VIII groups. **Materials Science and Engineering: A**, [s. l.], v. 438–440, n. SPEC. ISS., p. 324–326, 2006.

FISCHER, M.; LAHEURTE, P.; ACQUIER, P.; JOGUET, D.; PELTIER, L.; PETITHORY, T.; ANSELME, K.; MILLE, P. Synthesis and characterization of Ti-27.5Nb alloy made by CLAD® additive manufacturing process for biomedical applications. **Materials Science and Engineering C**, [s. l.], v. 75, p. 341–348, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2017.02.060>.

FROES, F. H. **Titanium-Physical Metallurgy, Processing, and Applications**. [S. l.: s. n.], 2015. 2015.

GEETHA, M.; SINGH, A. K.; ASOKAMANI, R.; GOGIA, A. K. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants - A review. **Progress in Materials Science**, [s. l.], v. 54, n. 3, p. 397–425, 2009. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2008.06.004>.

GREENWOOD, N. N. Vanadium to dubnium: From confusion through clarity to complexity. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 78, n. 1-4 SPEC., p. 5–11, 2003.

GUO, S.; MENG, Q.; ZHAO, X.; WEI, Q.; XU, H. Design and fabrication of a metastable β -type titanium alloy with ultralow elastic modulus and high strength. **Scientific Reports**, [s. l.], v. 5, n. October, p. 1–8, 2015.

HAGHIGHI, S. E.; LU, H. B.; JIAN, G. Y.; CAO, G. H.; HABIBI, D.; ZHANG, L. C. Effect of α'' martensite on the microstructure and mechanical properties of beta-type Ti-Fe-Ta alloys. **Materials and Design**, [s. l.], v. 76, p. 47–54, 2015.

HEALTH, A.; PILZ, S.; KIRSTEN, T.; GIEBELER, L.; FREUDENBERGER, J.; CALIN, M.; ECKERT, J.; GEBERT, A. Effect of thermomechanical processing on the mechanical biofunctionality of a low modulus Ti-40Nb alloy. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, [s. l.], v. 65, p. 137–150, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmbbm.2016.08.017>.

HOQUE, M. E.; SHOWVA, N.-N.; AHMED, M.; RASHID, A. Bin; SADIQUE, S. E.; EL-BIALY, T.; XU, H. Titanium and Titanium Alloys in Dentistry: Current Trends, Recent Developments, and Future Prospects. **SSRN Electronic Journal**, [s. l.], v. 8, n. September, p. e11300, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e11300>.

HU, X.; QI, L.; LIU, C.; CHEN, H.; ZHANG, X.; YAN, H.; ZHOU, K.; SONG, M. Formation mechanism of stacking faults within α'' martensite in Ti-7wt.%Mo alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 934, p. 168039, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.168039>.

IGE, O. O. Natural Products: A Minefield of Biomaterials. **ISRN Materials Science**, [s. l.], v. 2012, p. 1–20, 2012.

J.BLACK. Ial properties. **Clin. Mater.**, [s. l.], v. 16, p. 167–173, 1994.

JHA, R.; DULIKRAVICH, G. S. Avoiding / Minimizing Formation of α'' and ω -Phase Using. **Metals**, [s. l.], v. 11, n. 15, 2021.

KANDAVALLI, S. R.; WANG, Q.; EBRAHIMI, M.; GODE, C.; DJAVANROODI, F.; ATTARILAR, S.; LIU, S. A Brief Review on the Evolution of Metallic Dental Implants: History, Design, and Application. **Frontiers in Materials**, [s. l.], v. 8, n. May, 2021.

KAUSHIK, V. M.; NICHUL, U.; CHAVAN, V.; HIWARKAR, V. Development of microstructure and high hardness of Ti6Al4V alloy fabricated using laser beam powder bed fusion: A novel sub-transus heat treatment approach. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 937, p. 168387, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.168387>.

KAUR, M.; SINGH, K. Review on titanium and titanium based alloys as biomaterials for orthopaedic applications. **Materials Science and Engineering C**, [s. l.], v. 102, n. February, p. 844–862, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.04.064>.

KIM, H. Y.; HASHIMOTO, S.; KIM, J. I.; INAMURA, T.; HOSODA, H.; MIYAZAKI, S. Effect of Ta addition on shape memory behavior of Ti-22Nb alloy. **Materials Science and Engineering A**, [s. l.], v. 417, n. 1–2, p. 120–128, 2006.

KLIGMAN ET AL. The impact of dental implant surface modifications on osseointegration and biofilm formation. **Journal of Clinical Medicine**, [s. l.], v. 10, n. 8, 2021.

KUMAR, G. L. G. S. B. S.; CHINARA, S.; DAS, S.; TIWARI, C.; PRAKASH; RAO, G. V. S. N. Studies on Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr alloy for use as a prospective biomaterial. **Materials Today: Proceedings**, [s. l.], v. 15, p. 11–20, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.05.018>.

KURODA, G. et all. Preparation and characterization of a titanium alloy with the addition of tantalum and zirconium for biomedical applications. **Revista Materia**, [s. l.], v. 25, n. 2, p. 1–10, 2020.

KURODA, P. A. B.; DE FREITAS QUADROS, F.; SOUSA, K. dos S. J.; DONATO, T. A. G.; DE ARAÚJO, R. O.; GRANDINI, C. R. Preparation, structural, microstructural, mechanical and cytotoxic characterization of as-cast Ti-25Ta-Zr alloys. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, [s. l.], v. 31, n. 2, 2020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s10856-019-6350-7>.

KURODA, P. A. B.; QUADROS, F. de F.; OLIVEIRA DE ARAÚJO, R.; AFONSO, C. R. M.; GRANDINI, C. R. Effect of thermomechanical treatments on the phases, microstructure, microhardness and young's modulus of ti-25ta-zr alloys. **Materials**, [s. l.], v. 12, n. 19, 2019.

LEI, L.; ZHAO, Q.; ZHAO, Y.; WU, C.; HUANG, S.; JIA, W.; ZENG, W. Gradient nanostructure, phase transformation, amorphization and enhanced strength-plasticity synergy of pure titanium manufactured by ultrasonic surface rolling. **Journal of Materials Processing Technology**, [s. l.], v. 299, n. May 2021, p. 117322, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2021.117322>.

LI, Y.; FELLÄNDER-TSAI, L. The bone anchored prostheses for amputees – Historical development, current status, and future aspects. **Biomaterials**, [s. l.], v. 273, 2021.

LI, M.; MIN, X. Origin of ω -phase formation in metastable β -type Ti-Mo alloys: cluster structure and stacking fault. **Scientific Reports**, [s. l.], v. 10, n. 1, 2020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1038/s41598-020-65254-z>.

LI, M.; MIN, X.; YAO, K.; YE, F. Novel insight into the formation of α'' -martensite and ω -phase with cluster structure in metastable Ti-Mo alloys. **Acta Materialia**, [s. l.], v. 164, p. 322–333, 2019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2018.10.048>.

LI, X.; SUN, B. H.; GUAN, B.; JIA, Y. F.; GONG, C. Y.; ZHANG, X. C.; TU, S. T. Elucidating the effect of gradient structure on strengthening mechanisms and fatigue behavior of pure titanium. **International Journal of Fatigue**, [s. l.], v. 146, n. December 2020, p. 106142, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2021.106142>.

LIANG, S. Review of the Design of Titanium Alloys with Low Elastic Modulus as Implant Materials. **Advanced Engineering Materials**, [s. l.], v. 22, n. 11, p. 1–14, 2020.

LIU, Y.; ZHANG, L.; DU, Y.; WANG, J.; LIANG, D. Study of atomic mobilities and diffusion characteristics in bcc Ti-Ta and Ta-W alloys. **Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry**, [s. l.], v. 34, n. 3, p. 310–316, 2010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.calphad.2010.06.004>.

LOPES, É. S. N. Correlação entre transformações de fases e comportamento mecânico de ligas Ti-Nb-Sn e sua aplicação na concepção de implantes ortopédicos com propriedades otimizadas. **Dissertação de M.Sc., FEM/UNICAMP, Campinas, SP, Brasil**, [s. l.], p. 169, 2009.

LOURENÇO, M. L.; CARDOSO, G. C.; SOUSA, K. dos S. J.; DONATO, T. A. G.; PONTES, F. M. L.; GRANDINI, C. R. Development of novel Ti-Mo-Mn alloys for biomedical applications. **Scientific Reports**, [s. l.], v. 10, n. 1, p. 1–8, 2020.

LÜTJERING, G. Titanium. **Encyclopedia of Toxicology: Third Edition**, [s. l.], p. 584–585, 2014.

LUZ, A. R.; DE LIMA, G. G.; SANTOS, E.; PEREIRA, B. L.; SATO, H. H.; LEPIENSKI, C. M.; LIMA, D. B.; LAURINDO, C.; GRANDINI, C. R.; KUROMOTO, N. K. Tribo-mechanical properties and cellular viability of electrochemically treated Ti-10Nb and Ti-20Nb alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 779, p. 129–139, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.192>.

MA, N.; LIU, S.; , LECHUN XIE, DAIXIU WEI, LIQIANG WANG, LANJIE LI, B. Z. and Y. W. Research Progress of Titanium-Based High Entropy Alloy: Methods, Properties, and

Applications. **Frontiers in Bioengineering and Biotechnology**, [s. l.], v. 8, n. November, p. 1–18, 2020.

NOBLES, K. P.; JANORKAR, A. V.; WILLIAMSON, R. S. Surface modifications to enhance osseointegration—Resulting material properties and biological responses. **Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials**, [s. l.], v. 109, n. 11, p. 1909–1923, 2021.

OMRAN, A. N.; ALI, M. M.; KH, M. M. Biocompatibility, corrosion, and wear resistance of β titanium alloys for biomedical applications. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, [s. l.], v. 126, n. 12, p. 13–15, 2020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s00339-020-04118-9>.

PANIGRAHI, A.; SULKOWSKI, B.; WAITZ, T.; OZALTIN, K.; CHROMINSKI, W.; PUKENAS, A.; HORKY, J.; LEWANDOWSKA, M.; SKROTZKI, W.; ZEHETBAUER, M. Mechanical properties, structural and texture evolution of biocompatible Ti–45Nb alloy processed by severe plastic deformation. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, [s. l.], v. 62, p. 93–105, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmbbm.2016.04.042>.

PATHAK, A.; BANUMATHY, S.; SANKARASUBRAMANIAN, R.; SINGH, A. K. Orthorhombic martensitic phase in Ti-Nb alloys: A first principles study. **Computational Materials Science**, [s. l.], v. 83, p. 222–228, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.commatsci.2013.10.035>.

PELÁEZ LOZANO, M. Aleaciones de Titanio aleadas con Niobio y Estaño para su uso como biomateriales. [s. l.], 2021.

PEREIRA, B. L.; BEILNER, G.; LEPIENSKI, C. M.; DE SOUZA, G. B.; KUROMOTO, N. K.; SZAMEITAT, E. S.; PENG, A. N. S.; LEE, J. Y.; CLARO, A. P. R. A.; NUGENT, M. J. D. Scratch-resistant and well-adhered nanotube arrays produced via anodizing process on β -titanium alloy. **Materials Today Communications**, [s. l.], v. 26, n. August 2020, p. 101947, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101947>.

PEREIRA, B. L.; LEPIENSKI, C. M.; SEBA, V.; NUGENT, M. J. D.; TORRES, R.; KURODA, P. A. B.; GRANDINI, C. R.; SOARES, P. Plasma electrolytic oxidation up to four-steps performed on niobium and Nb-Ti alloys. **Surface and Coatings Technology**, [s. l.], v. 438, n. March, p. 128369, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128369>.

PESODE, P.; BARVE, S. A review—metastable β titanium alloy for biomedical applications. **Journal of Engineering and Applied Science**, [s. l.], v. 70, n. 1, p. 1–36, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1186/s44147-023-00196-7>.

QUADROS, F. de F.; KURODA, P. A. B.; ZAMBUZZI, W. F.; FERNANDES, C.; PONTES, F. M. L.; GRANDINI, C. R. Chemical, structural, microstructural, mechanical, and biological characterization of Ti–25Ta–xNb system alloys for biomedical applications. **Journal of Materials Research and Technology**, [s. l.], v. 28, n. December 2023, p. 3699–3706, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.12.148>.

QUINN, J.; MCFADDEN, R.; CHAN, C. W.; CARSON, L. Titanium for Orthopedic Applications: An Overview of Surface Modification to Improve Biocompatibility and Prevent Bacterial Biofilm Formation. **iScience**, [s. l.], v. 23, n. 11, p. 101745, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.isci.2020.101745>.

RAZA, D.; KUMAR, G.; UZAIR, M.; SINGH, M. K.; SULTAN, D.; KUMAR, R. Development and heat treatment of β -phase titanium alloy for orthopedic application. **Materials Today: Proceedings**, [s. l.], n. xxxx, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.03.665>.

SANKARAN, K. K.; MISHRA, R. S. **Titanium Alloys**. [S. l.: s. n.], 2017. 2017.

SHAO, L.; DU, Y.; DAI, K.; WU, H.; WANG, Q.; LIU, J.; TANG, Y. β -Ti Alloys for Orthopedic and Dental Applications : A Review. [s. l.], 2021.

SHI, R.; GAO, Y.; LI, D.; ZHAO, W.; ZHENG, Y. Recent Advances in the Design of Novel β -Titanium Alloys Using Integrated Theory, Computer Simulation, and Advanced Characterization. **Advanced Engineering Materials**, [s. l.], v. 23, n. 8, 2021.

SHIKIKA, A.; SETHURAJAN, M.; MUVUNDJA, F.; MUGUMAODERHA, M. C.; GAYDARDZHIEV, S. A review on extractive metallurgy of tantalum and niobium. **Hydrometallurgy**, [s. l.], v. 198, n. October, p. 105496, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105496>.

SIDHU. A review on alloy design, biological response, and strengthening of β -titanium alloys as biomaterials. **Materials Science and Engineering C**, [s. l.], v. 121, n. September, p. 111661, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.111661>.

SIDHU, S. S.; SINGH, H.; GEPREEL, M. A. H. A review on alloy design, biological response, and strengthening of β -titanium alloys as biomaterials. **Materials Science and Engineering C**, [s. l.], v. 121, n. August 2020, p. 111661, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.111661>.

SIMONA BALTATU, M.; ANDREI TUGUI, C.; CRISTINA PERJU, M.; BENCHEA, M.; CLAUDIA SPATARU, M.; VICTOR SANDU, A.; VIZUREANU, P. Biocompatible Titanium Alloys used in Medical Applications. **Revista de Chimie**, [s. l.], v. 70, n. 4, p. 1302–1306, 2019.

SZCZĘŚNY. A Review on Biomaterials for Orthopaedic Surgery and Traumatology: From Past to Present. **Materials**, [s. l.], v. 15, n. 10, p. 3622, 2022.

TAHARA, M.; HASUNUMA, K.; HOSODA, H. Microstructure of $\alpha + \beta$ dual phase formed from isothermal α'' phase via novel decomposition pathway in metastable β -Ti alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 868, p. 159237, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159237>.

TAN, M. H. C.; BAGHI, A. D.; GHOMASHCHI, R.; XIAO, W.; OSKOU EI, R. H. Effect of niobium content on the microstructure and Young's modulus of Ti-xNb-7Zr alloys for medical implants. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, [s. l.], v. 99, n. May, p. 78–85, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2019.07.014>.

TITO PATRICIO, M. A.; LUSTOSA, C. J. R.; CHAVES, J. A. M.; MARQUES, P. W. B.; SILVA, P. S.; ALMEIDA, A.; VILAR, R.; FLORÊNCIO, O. Relationship between microstructure, phase transformation, and mechanical behavior in Ti-40Ta alloys for biomedical applications. **Journal of Materials Research and Technology**, [s. l.], v. 14, p. 210–219, 2021.

W. NICHOLSON, J. Titanium Alloys for Dental Implants: A Review. **Prosthesis**, [s. l.], v. 2, n. 2, p. 100–116, 2020.

WILLIAMS, D. F. On the mechanisms of biocompatibility. **Biomaterials**, [s. l.], v. 29, n. 20, p. 2941–2953, 2008.

WISNIAK, J. Charles Hatchett: The discoverer of niobium. **Educacion Quimica**, [s. l.], v. 26, n. 4, p. 346–355, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.eq.2015.07.004>.

ZHANG, L. C.; CHEN, L. Y. A Review on Biomedical Titanium Alloys: Recent Progress and Prospect. **Advanced Engineering Materials**, [s. l.], v. 21, n. 4, p. 1–29, 2019.

ZHAO, J.; LIU, K.; DING, M.; YIN, L.; LIANG, S. Relationship between the Composition and Elastic Modulus of TiZrTa Alloys for Implant Materials. **Metals**, [s. l.], v. 12, n. 10, p. 1–11, 2022.

ZHAO, Z.; TO, S.; WANG, J. Effects of grains and twins on deformation of commercial pure titanium in ultraprecision diamond turning. **Journal of Materials Processing Technology**, [s. l.], v. 271, n. March, p. 10–22, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2019.03.018>.

ZHOU. Ti-25Ta alloy with the best mechanical compatibility in Ti-Ta alloys for biomedical applications. **Materials Science and Engineering C**, [s. l.], v. 29, n. 3, p. 1061–1065, 2009. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2008.09.012>.

ZHOU, Y. L.; NIINOMI, M.; AKAHORI, T. Effects of Ta content on Young's modulus and tensile properties of binary Ti-Ta alloys for biomedical applications. **Materials Science and Engineering A**, [s. l.], v. 371, n. 1–2, p. 283–290, 2004.