

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

José Roberto Severino Martins Júnior

**EFEITO DE OXIGÊNIO NA BIOCOMPATIBILIDADE E PROPRIEDADES DA
LIGA Ti-15Mo**

Bauru (SP)

2010

José Roberto Severino Martins Júnior

**EFEITO DE OXIGÊNIO NA BIOCOMPATIBILIDADE E PROPRIEDADES DA
LIGA Ti-15Mo**

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

Bauru (SP)

2010

Martins Júnior, José Roberto Severino.
Efeito do oxigênio na biocompatibilidade e
propriedades da liga Ti-15Mo/ José Roberto
Severino Martins Júnior, 2010.
140 f. Il.

Orientador: Carlos Roberto Grandini.

Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual
Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2010.

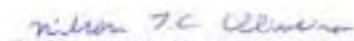
1. Biomateriais. 2. Ligas de Titânio. 3.
Oxigênio. 4. Método de Rietveld. I.
Universidade Estadual Paulista. Faculdade
de Ciências. II. Título.

ATA DE DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE JOSÉ ROBERTO SEVERINO MARTINS JUNIOR, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.

Aos 23 dias do mês de setembro do ano de 2010, às 08:00 horas, no(a) Auditório da Pós-graduação/FC, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. CARLOS ROBERTO GRANDINI do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, Profa. Dra. MARIZE VARELLA DE OLIVEIRA do(a) Ministério da Ciência e Tecnologia / Instituto Nacional de Tecnologia, Prof. Dr. NILSON TADEU CAMARINHO DE OLIVEIRA do(a) Departamento de Físico-química / UNESP / Araraquara, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de JOSÉ ROBERTO SEVERINO MARTINS JUNIOR, intitulado "EFEITO DO OXIGÊNIO NA BIOCOMPATIBILIDADE E PROPRIEDADES DA LIGA Ti-15Mo". Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADO. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.


Prof. Dr. CARLOS ROBERTO GRANDINI


Profa. Dra. MARIZE VARELLA DE OLIVEIRA


Prof. Dr. NILSON TADEU CAMARINHO DE OLIVEIRA

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

Agradecimentos

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

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

Agradeço ao Prof. Dr. Antônio Carlos Dias de Ângelo e ao aluno Leandro Moreira de Campos Pinto pelos os ensaios de corrosão e também a Tatiani Donato Goto Ayako pelos ensaios de citotoxicidade, Profa. Dra. Marília Afonso Rabelo Buzalaf (FOB/USP) e Prof. Dr. João Carlos Silos Moraes (UNESP/Ilha Solteira), pelos testes de microdureza.

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

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

Aos colegas de Laboratório de Relaxações Anelásticas: Renata, Marcos, Luciano, Fábio, Samira, Diego, Raul e Angélica, pelos momentos que passamos dentro do laboratório e pelas discussões.

Agradeço à Renata Abdallah que me auxiliou no início deste projeto e pelas discussões ao longo do trabalho.

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

A FAPESP pelo apoio financeiro (processo 2008/07588-5).

A UNESP de um modo geral, por tudo o que me proporcionou desde a graduação em Física até a pós-graduação.

“O único lugar onde o sucesso vem antes do trabalho é no dicionário”

Albert Einstein

Lista de Figuras

FIGURA 1 - DIGRAMA DE FASES DO SISTEMA Ti-Mo [35].....	26
FIGURA 2 - DIAGRAMA EXPERIMENTAL TEMPO-TEMPERATURA E TRANSFORMAÇÃO (TTT) PARA O SISTEMA Ti-Mo [35].	26
FIGURA 3 - DIAGRAMA FASORIAL ENTRE J_1 E J_2 (ADAPTADO DE NOWICK E BERRY [29]).	30
FIGURA 4 - MODELOS DE VOIGT E MAXWELL PARA REPRESENTAR UM SÓLIDO ANELÁSTICO [29].....	36
FIGURA 5 - MODELO DOS TRÊS PARÂMETROS [29].	38
FIGURA 6 - COMPARAÇÃO ENTRE J_1 E J_2 COMO FUNÇÃO DO LOGARITMO DE ωv_ω PARA UM SÓLIDO ANELÁSTICO PADRÃO	39
FIGURA 7 - DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DE UM DIFRATÔMETRO DE RAIOS X [39].	41
FIGURA 8 - DIFRAÇÃO DE RAIOS X NOS PLANOS CRISTALINOS	43
FIGURA 9 - CURVA DE POLARIZAÇÃO DE TAFEL [44].....	49
FIGURA 10 - FORNO A ARCO VOLTAICO USADO NA FUSÃO DAS AMOSTRAS.	52
FIGURA 11 - LINGOTE DA LIGA Ti-15Mo APÓS A FUSÃO.....	52
FIGURA 12 - EQUIPAMENTO DE FORJAMENTO ROTATIVO A QUENTE, DA MARCA FENN, MODELO EF, COM POTENCIA DE 5 CV E VELOCIDADE DE 1700 RPM.	53
FIGURA 13 - BARRA DA LIGA Ti-15Mo, APÓS O FORJAMENTO ROTATIVO.	53
FIGURA 14 - DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DO SISTEMA DE TRATAMENTO TÉRMICO E DOPAGEM DE AMOSTRA.	54
FIGURA 15 - FOTOGRAFIA DO SISTEMA DE TRATAMENTO TÉRMICO E DOPAGEM DE AMOSTRA.	55
FIGURA 16 - GRÁFICO DO TRATAMENTO TÉRMICO DE HOMOGENEIZAÇÃO.	56
FIGURA 17 - GRÁFICO DO TRATAMENTO TÉRMICO PARA A PRIMEIRA E SEGUNDA DOPAGEM COM OXIGÊNIO.	57
FIGURA 18 - GRÁFICO DO TRATAMENTO TÉRMICO PARA A DOPAGEM COM OXIGÊNIO PARA A DOPAGEM 3.	58
FIGURA 19 - PRESSÃO DE OXIGÊNIO EM FUNÇÃO DO TEMPO DURANTE A PRIMEIRA DOPAGEM COM OXIGÊNIO.	58
FIGURA 20 - PRESSÃO DE OXIGÊNIO EM FUNÇÃO DO TEMPO DURANTE A SEGUNDA DOPAGEM COM OXIGÊNIO.	59
FIGURA 21 - PRESSÃO DE OXIGÊNIO EM FUNÇÃO DO TEMPO DURANTE A TERCEIRA DOPAGEM COM OXIGÊNIO.	59
FIGURA 22 - PRESSÃO DE OXIGÊNIO EM FUNÇÃO DO TEMPO DURANTE PARA AS TRÊS DOPAGENS.	60

FIGURA 23 - DIFRATÔMETRO RIGAKU D/MAX -2100PC, UTILIZADO NAS MEDIDAS DE DRX.....	62
FIGURA 24 - BALANÇA ANALÍTICA MODELO OHAUS EXPLORER COM O KIT DE DENSIDADE.	63
FIGURA 25 - AMOSTRA EMBUTIDA PARA O POLIMENTO.....	64
FIGURA 26 - MICRODURÔMETRO UTILIZADO NAS MEDIDAS DE MICRODUREZA.	66
FIGURA 27 - REPRESENTAÇÃO DO CIRCUITO ELETROQUÍMICO EXPERIMENTAL EMPREGADO PARA MEDIR O POTENCIAL DE CORROSÃO [44].	68
FIGURA 28 - DIAGRAMA DE CORTE DO PÊNDULO DE TORÇÃO.	69
FIGURA 29 - FOTOGRAFIA DO PÊNDULO DE TORÇÃO UTILIZADO NAS MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA MECÂNICA.	70
FIGURA 30 - MONITORAMENTO POR EDS DOS ELEMENTOS QUE COMPÕES A LIGA, MOLIBDÊNIO (A), TITÂNIO (B) E SUPERPOSIÇÃO DOS ELEMENTOS COM A MICROGRAFIA (C)	74
FIGURA 31 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X PARA AS AMOSTRAS DA LIGA Ti-15Mo COMPARADOS COM O TITÂNIO CP UTILIZADAS NESTE TRABALHO.	78
FIGURA 32 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X ANALISADO PELO MÉTODO DE RIETVELD DA AMOSTRA Ti- 15Mo#0.	79
FIGURA 33 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X ANALISADO PELO MÉTODO DE RIETVELD DA AMOSTRA Ti- 15Mo#1.	79
FIGURA 34 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X ANALISADO PELO MÉTODO DE RIETVELD DA AMOSTRA Ti- 15Mo#2.	80
FIGURA 35 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X ANALISADO PELO MÉTODO DE RIETVELD DA AMOSTRA Ti- 15Mo#3.	80
FIGURA 36 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X ANALISADO PELO MÉTODO DE RIETVELD DA AMOSTRA Ti- 15Mo#4.	81
FIGURA 37 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X ANALISADO PELO MÉTODO DE RIETVELD DA AMOSTRA Ti- 15Mo#5.	81
FIGURA 38 - PARÂMETROS DE REDE DA LIGA Ti-15Mo EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE OXIGÊNIO E DE FASE Ũ E DE FASE Ũ	85
FIGURA 39 - PARÂMETROS DE REDE DA LIGA Ti-15Mo EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE OXIGÊNIO E DE FASE Ũ E DE FASE Ũ	85
FIGURA 40 - MICROGRAFIA PARA A AMOSTRA Ti-15Mo#0, COM AMPLIAÇÕES: A) 250 X, B) 500 X, C) 1000 X E D) 2000 X.....	88
FIGURA 41 - MICROGRAFIA PARA A AMOSTRA Ti-15Mo#1, COM AMPLIAÇÕES: A) 500 X, B) 1000 X, C) 2000 X.	89
FIGURA 42 - MICROGRAFIA PARA A AMOSTRA Ti-15Mo#2, COM AMPLIAÇÕES: A) 500 X, B) 1000 X, C) 2000 X.	90

FIGURA 43 - MICROGRAFIA PARA A AMOSTRA Ti-15Mo#3, COM AMPLIAÇÕES: A) 500 X, B) 1000 X, C) 2000 X.	91
FIGURA 44 - MICROGRAFIA PARA A AMOSTRA Ti-15Mo#4, COM AMPLIAÇÕES: A) 500 X, B) 1000 X, C) 2000 X E D) 5000 X.....	93
FIGURA 45 - MICROGRAFIA PARA A AMOSTRA Ti-15Mo#5, COM AMPLIAÇÕES: A) 500 X, B) 1000 X, C) 2000 X E D) 5000 X.....	94
FIGURA 46 - VALORES DO ENSAIO DE MICRODUREZA PARA AS AMOSTRAS DA LIGA Ti-15Mo ESTUDADAS NESTE TRABALHO, COMPARADAS COM RESULTADOS DA LITERATURA.....	96
FIGURA 47 - ANÁLISE DA MICRODUREZA DAS AMOSTRAS DA LIGA Ti-15Mo ESTUDADAS NESTE TRABALHO EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE OXIGÊNIO E DA FASE Ũ.....	97
FIGURA 48 - MÓDULO DE ELASTICIDADE PARA AMOSTRAS DA LIGA Ti-15Mo APÓS O FORJAMENTO ROTATIVO, APÓS O TRATAMENTO TÉRMICO E AS DOPAGENS COM OXIGÊNIO, COMPARADAS COM O TITÂNIO COMERCIALMENTE PURO.	98
FIGURA 49 - VALORES DO ENSAIO DE MICRODUREZA PARA AS AMOSTRAS Ti-15Mo UTILIZADAS NESTE TRABALHO, COMPARADO COM A LITERATURA.	101
FIGURA 50 - GRÁFICO DO MÓDULO DE ELASTICIDADE EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE OXIGÊNIO E DA QUANTIDADE DA FASE Ũ.	102
FIGURA 51 - POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA AS AMOSTRAS DA LIGA Ti-15Mo EM TODAS AS CONDIÇÕES ESTUDADAS NESTE TRABALHO.....	103
FIGURA 52 - CURVA DE POLARIZAÇÃO ANÓDICA POTENCIODINÂMICA PARA A AMOSTRA Ti-15Mo#1.	105
FIGURA 53 - CURVA DE POLARIZAÇÃO ANÓDICA POTENCIODINÂMICA PARA A LIGA Ti-15Mo EM SUAS VÁRIAS CONDIÇÕES.	105
FIGURA 54 - ANÁLISE DO POTENCIAL DE CORROSÃO PARA AS AMOSTRAS DA LIGA Ti-15Mo ESTUDADAS NESTE TRABALHO, EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE OXIGÊNIO E DA FASE Ũ...107	107
FIGURA 55 - ATRITO INTERNO COMO FUNÇÃO DA TEMPERATURA DA LIGA Ti-15Mo MEDIDA NA MAIOR FREQUÊNCIA, NA CONDIÇÃO APÓS FORJAMENTO ROTATIVO.....	108
FIGURA 56 - ATRITO INTERNO COMO FUNÇÃO DA TEMPERATURA DA LIGA Ti-15Mo, COMPARANDO AS TRÊS FREQUÊNCIAS DE OSCILAÇÃO.	108
FIGURA 57 - ATRITO INTERNO COMO FUNÇÃO DA TEMPERATURA DA LIGA Ti-15Mo MEDIDA NA MAIOR FREQUÊNCIA, APÓS O TRATAMENTO TÉRMICO.....	109
FIGURA 58 - ATRITO INTERNO COMO FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA AMOSTRAS DA LIGA Ti-15Mo APÓS O TRATAMENTO TÉRMICO, COMPARANDO AS TRÊS FREQUÊNCIAS DE OSCILAÇÃO.	111
FIGURA 59 - ATRITO INTERNO COMO FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA AMOSTRAS DA LIGA Ti-15Mo APÓS O TRATAMENTO TÉRMICO, COM O BACKGROUND EXTRAÍDO, MEDIDA NAS TRÊS FREQUÊNCIAS DE OSCILAÇÃO.	111
FIGURA 60 - GRÁFICO DO LOGARITMO DA FREQUÊNCIA EM FUNÇÃO DO INVERSO DA TEMPERATURA PARA UMA AMOSTRA DA LIGA Ti-15Mo, APÓS O TRATAMENTO TÉRMICO.....	113

FIGURA 61 - ANÁLISE DO ESPECTRO ANELÁSTICO COM BACKGROUND EXTRAÍDO PARA UMA AMOSTRA DA LIGA Ti-15Mo MEDIDO NA MAIOR FREQUÊNCIA, NA CONDIÇÃO APÓS O TRATAMENTO TÉRMICO, DECOMPOSTO EM SEUS PROCESSOS DE RELAXAÇÃO CONSTITUINTES.....	114
FIGURA 62 - ATRITO INTERNO COMO FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA UMA AMOSTRA DA LIGA Ti-15Mo, MEDIDA NA FREQUÊNCIA DE 12 Hz, APÓS A DOPAGEM COM OXIGÊNIO.....	116
FIGURA 63 - ESPECTRO ANELÁSTICO DA LIGA Ti-15Mo NA CONDIÇÃO DOPADA COM OXIGÊNIO, COMPARANDO AS TRÊS FREQUÊNCIAS.....	116
FIGURA 64 - ATRITO INTERNO COMO FUNÇÃO DA TEMPERATURA DA LIGA Ti-15Mo COM O BACKGROUND EXTRAÍDO, MEDIDA NAS FREQUÊNCIAS DE 7, 14 E 35 Hz, APÓS A PRIMEIRA DOPAGEM COM OXIGÊNIO.....	117
FIGURA 65 - ANÁLISE DO ESPECTRO ANELÁSTICO COM BACKGROUND EXTRAÍDO PARA UMA AMOSTRA DA LIGA Ti-15Mo MEDIDO COM FREQUÊNCIA DE 12 Hz, NA CONDIÇÃO APÓS A PRIMEIRA DOPAGEM COM OXIGÊNIO, DECOMPOSTO EM SEUS PROCESSOS DE RELAXAÇÃO CONSTITUINTES	117
FIGURA 66 - ESPECTRO ANELÁSTICO PARA UMA AMOSTRA DA LIGA Ti-15Mo, APÓS A SEGUNDA DOPAGEM COM OXIGÊNIO, MEDIDA NA CONFIGURAÇÃO DE MENOR FREQUÊNCIA.....	119
FIGURA 67 - ATRITO INTERNO COMO FUNÇÃO DA TEMPERATURA, PARA UMA AMOSTRA DA LIGA Ti-15Mo, COMPARANDO AS TRÊS FREQUÊNCIAS DE OSCILAÇÃO.....	119
FIGURA 68 - ATRITO INTERNO COMO FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA UMA AMOSTRA DA LIGA Ti-15Mo COM O BACKGROUND EXTRAÍDO, MEDIDA NAS FREQUÊNCIAS DE 7, 14 E 35 Hz, APÓS A SEGUNDA DOPAGEM COM OXIGÊNIO.	120
FIGURA 69 - ANÁLISE DO ESPECTRO ANELÁSTICO COM BACKGROUND EXTRAÍDO PARA UMA AMOSTRA DA LIGA Ti-15Mo MEDIDO COM FREQUÊNCIA DE 7 Hz, NA CONDIÇÃO APÓS A SEGUNDA DOPAGEM, DECOMPOSTO EM SEUS PROCESSOS DE RELAXAÇÃO CONSTITUINTES.	120
FIGURA 70 - ESPECTRO ANELÁSTICO PARA UMA AMOSTRA DA LIGA Ti-15Mo, APÓS A TERCEIRA DOPAGEM COM OXIGÊNIO, NA CONFIGURAÇÃO DE MENOR FREQUÊNCIA.....	121
FIGURA 71 - ESPECTRO ANELÁSTICO PARA UMA AMOSTRA DA LIGA Ti-15Mo, APÓS A TERCEIRA DOPAGEM COM OXIGÊNIO, COMPARANDO COM TODAS AS FREQUÊNCIAS MEDIDAS	122
FIGURA 72 - ATRITO INTERNO COMO FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA UMA AMOSTRA DA LIGA Ti-15Mo, COM O BACKGROUND EXTRAÍDO, MEDIDA NAS FREQUÊNCIAS DE 7, 14 E 35 Hz, APÓS A TERCEIRA DOPAGEM COM OXIGÊNIO.	122
FIGURA 73 - ANÁLISE DO ESPECTRO ANELÁSTICO COM BACKGROUND EXTRAÍDO PARA UMA AMOSTRA DA LIGA Ti-15Mo, MEDIDO COM FREQUÊNCIA DE 7 Hz, NA CONDIÇÃO APÓS A TERCEIRA DOPAGEM, DECOMPOSTO EM SEUS PROCESSOS DE RELAXAÇÃO CONSTITUINTES.	123
FIGURA 74 - VARIAÇÃO DA INTENSIDADE DO PICO DE RELAXAÇÃO COM O AUMENTO DA CONCENTRAÇÃO DE INTERTICIAIS, PARA A CONFIGURAÇÃO DE MAIOR FREQUÊNCIA	124
FIGURA 75 - CITOTOXICIDADE DIRETA PARA AS AMOSTRAS DA LIGA Ti-15Mo UTILIZADA NESTE TRABALHO.	126

- FIGURA 76 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DAS CÉLULAS CRESCENDO SOBRE O CONTROLE NEGATIVO (LAMÍNULA DE VIDRO) E SOBRE AS LIGAS Ti-15Mo#1, Ti-15Mo#2, Ti-15Mo#3, Ti-15Mo#4 e Ti-15Mo#5, NUMA AMPLIAÇÃO DE 500 X.....127
- FIGURA 77 - MORFOLOGIA DAS CÉLULAS CRESCENDO NA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA Ti-15Mo#1, APÓS O FORJAMENTO ROTATIVO A QUENTE, COM AMPLIAÇÕES DE 200, 300, 500 E 1000 X.128
- FIGURA 78 - MORFOLOGIA DAS CÉLULAS CRESCENDO NA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA Ti-15Mo#2, TRATAMENTO TÉRMICO DE HOMOGENEIZAÇÃO, COM AMPLIAÇÕES DE 300, 500 E 1000 X..129
- FIGURA 79 - MORFOLOGIA DAS CÉLULAS CRESCENDO NA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA Ti-15Mo#3, APÓS PRIMEIRA DOPAGEM COM OXIGÊNIO, COM AMPLIAÇÕES DE 300, 500, 700 E 1000 X.130
- FIGURA 80 - MORFOLOGIA DAS CÉLULAS CRESCENDO NA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA Ti-15Mo#4, APÓS SEGUNDA DOPAGEM COM OXIGÊNIO, COM AMPLIAÇÕES DE 300, 500 E 900 X.131
- FIGURA 81 - MORFOLOGIA DAS CÉLULAS CRESCENDO NA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA Ti-15Mo#5, APÓS TERCEIRA DOPAGEM COM OXIGÊNIO, COM AMPLIAÇÕES DE 300, 500 E 900 X.132

Lista de Tabelas

TABELA 1 - ALGUMAS PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DO TITÂNIO [35].	23
TABELA 2 - ALGUMAS PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DO MOLIBDÊNIO [35].	24
TABELA 3 - NOMENCLATURA DAS AMOSTRAS UTILIZADAS NESTE TRABALHO.	60
TABELA 4 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA AMOSTRA Ti-15Mo#0.	73
TABELA 5 - CONCENTRAÇÃO DOS GASES PRESENTES NAS AMOSTRAS UTILIZADAS NESTE TRABALHO.	75
TABELA 6 - PARÂMETROS ESTATÍSTICOS DO REFINAMENTO.	82
TABELA 7- VALORES ENCONTRADOS PARA AS CONCENTRAÇÕES DAS FASES E PARÂMETROS DE REDE.	84
TABELA 8 - DENSIDADE PARA AS AMOSTRAS DA LIGA Ti-15Mo UTILIZADAS NESTE TRABALHO.	86
TABELA 9 - VALORES DE MICRODUREZA PARA AS AMOSTRAS DA LIGA Ti-15Mo UTILIZADAS NESTE TRABALHO.	95
TABELA 10 - MÓDULO DE ELASTICIDADE À 37°C APÓS OS PROCESSAMENTOS.	100
TABELA 11 - POTENCIAIS DE CORROSÃO E DENSIDADE DE CORRENTE PARA AS AMOSTRAS DA LIGA Ti- 15Mo.	104
TABELA 12 - ENERGIA DE ATIVAÇÃO DOS PROCESSOS DE RELAXAÇÃO ENCONTRADA NA LITERATURA.	112
TABELA 13 - PARÂMETROS DE RELAXAÇÃO PARA AMOSTRA DA LIGA Ti-15Mo, TRATADA TERMICAMENTE.	115
TABELA 14 - PARÂMETROS DE RELAXAÇÃO PARA AMOSTRA DA LIGA Ti-15Mo APÓS A PRIMEIRA DOPAGEM	118
TABELA 15 - PARÂMETROS DE RELAXAÇÃO PARA AMOSTRA DA LIGA Ti-15Mo APÓS A SEGUNDA DOPAGEM	121
TABELA 16 - PARÂMETROS DE RELAXAÇÃO PARA AMOSTRA DA LIGA Ti-15Mo APÓS A TERCEIRA DOPAGEM	123

Sumário

I – INTRODUÇÃO	16
II - INFORMAÇÕES SOBRE OS ELEMENTOS DA LIGA TI-15MO	22
II.1- TITÂNIO	22
II.2 - MOLIBDÊNIO:	24
II.3 - O SISTEMA Ti-Mo.....	25
III - FUNDAMENTOS TEÓRICOS	27
III.1 - O SIGNIFICADO DA ANELASTICIDADE:	27
III.1.1 - Funções respostas quase estáticas.....	28
III.1.2 - Funções respostas dinâmicas.....	29
III.1.3 - Vibrações livres de um sistema	33
III.1.4 - Modelos Mecânicos.....	34
III.2 - DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	41
III.3 - MÉTODO DE RIETVELD	43
III.3.1 - Descrição do Método	43
III.3.2 - Indicadores Estatísticos	46
III.4 - CORROSÃO	47
III.5 - BIOCOMPATIBILIDADE	48
III.5.1 - Teste Inicial (in vitro).....	50
IV - PARTE EXPERIMENTAL	51
IV.1 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	51
IV.2 - TRATAMENTOS TÉRMICOS.....	54
IV.2.1 - Tratamento Térmico de Homogeneização	56
IV.2.2 - Dopagem com Oxigênio	56
IV.3 - CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	61
IV.3.1 - Análise Química	61
IV.3.2 - Difração de Raios X	62
IV.3.3 - Densidade.....	63
IV.3.4 - Preparação das amostras para e Dureza.....	63
IV.3.5 - Microscopia Eletrônica de Varredura	64
IV.3.6 - Microdureza	65
IV.3.7 - Módulo de Elasticidade.....	66
IV.3.8 - Corrosão.....	66
IV.3.9 - Espectroscopia Mecânica.....	67
IV.3.10 - Biocompatibilidade	70
V - RESULTADOS E DISCUSSÕES	73
V. 1- COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS AMOSTRAS	73
V.2 - ANÁLISE DE GASES.....	75
V.3 - DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	76
V.4 - ANÁLISE PELO MÉTODO DE RIETVELD.....	78
V.5 - DENSIDADE.....	84
V.6 - MICROSCÓPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	86
V.7 - MICRODUREZA	95

V.8 - MÓDULO DE ELASTICIDADE.....	98
V.9 - CORROSÃO.....	102
V.10 - ESPECTROSCOPIA MECÂNICA	106
V.11 - BIOCOMPATIBILIDADE	125
VI – CONCLUSÕES	133
VII - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	135
VIII – REFERÊNCIAS	136

MARTINS Jr, J.R.S. **Efeito de Oxigênio na Biocompatibilidade e Propriedades da Liga Ti-15Mo**. 2010. 140 f. Dissertação (Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais). UNESP, Bauru, SP, 2010.

Resumo

Desde 1970, o titânio e algumas de suas ligas são vastamente usados na fabricação de próteses e dispositivos especiais nas áreas médica e odontológica devido às suas propriedades como baixos valores de módulo de elasticidade (Módulo de Young), resistência à corrosão e características de biocompatibilidade. A presença de elementos intersticiais (oxigênio, carbono, nitrogênio e hidrogênio) altera de maneira significativa as propriedades mecânicas da liga, principalmente suas propriedades elásticas, causando endurecimento ou fragilização da liga. As medidas de espectroscopia mecânica constituem uma ferramenta poderosa para o estudo da interação destes elementos substitucionais e intersticiais com a matriz metálica. O objetivo do trabalho foi preparar a liga Ti-15Mo por fusão a arco, e estudar a influência de tratamentos térmicos e do oxigênio presente em solução sólida, na estrutura, propriedades mecânicas, químicas, anelásticas e biocompatibilidade da liga. Os resultados de difração de raios X analisados pelo método de Rietveld permitiram quantificar as fases presentes na microestrutura, estando de acordo com as micrografias obtidas. Os resultados de dureza e módulo de elasticidade mostraram ser sensíveis à concentração de oxigênio e à microestrutura da liga. . Nos ensaios de corrosão houve uma melhora significativa do potencial de corrosão após as dopagens com oxigênio. As medidas de espectroscopia mecânica apresentaram estruturas de relaxação e foram identificados os processos constituintes. Os ensaios de biocompatibilidade mostraram que a liga em questão pode ser considerada biocompatível.

Palavras-chave: Biomateriais; Ligas de Titânio; Tratamento Térmico; Oxigênio Intersticial; Anelasticidade; Método de Rietveld; Corrosão; Biocompatibilidade.

MARTINS Jr, J.R.S. **Effect of Oxygen in the Biocompatibility and Properties of the Ti-15Mo Alloy**. 2010. 140 p. Dissertation (Graduate Program in Materials Science and Technology). UNESP, Bauru, SP, 2010.

Abstract

Since 1970, titanium and some of its alloys have been widely used in the manufacture of special devices and prostheses in medical and dental areas due to properties which include low elasticity modulus values, corrosion resistance and characteristics of biocompatibility. The presence of interstitial elements (carbon, nitrogen, oxygen and hydrogen) significantly alters the alloy's mechanical properties, mainly its elastic properties, causing either a hardening or softening of the alloy. Mechanical spectroscopy measurements are a powerful tool to study the interaction of these substitutional and interstitial elements with a metallic matrix. The aim of this work was to prepare the Ti-15Mo alloy by arc-melting, and study the influence of heat treatments and oxygen present in the solid solution of the structure, as well as the mechanical, chemical and anelastic properties, and biocompatibility of the alloys. The results of x-ray diffraction were analyzed by the Rietveld Method to allow the phases present in the microstructure to be quantified according to the obtained micrographies. The hardness and elasticity modulus results were sensitive to the oxygen concentration and the alloy microstructure. In corrosion tests there was a significant improvement of the corrosion potential after the oxygen doping. The mechanical spectroscopy measurements showed relaxation structures, and constituent relaxation processes were identified. The biocompatibility tests showed that the alloy in question can be considered biocompatible.

Keywords: Biomaterials; Titanium Alloys; Heat Treatment; Interstitial Oxygen; Anelasticity; Rietveld Method; Corrosion; Biocompatibility.

I – INTRODUÇÃO

Com o passar dos anos, os seres humanos vão envelhecendo e determinadas funções do corpo humano vão sendo deterioradas ou mesmo perdidas. A perda de certas funções também pode ocorrer por meio de traumas originários de acidentes dos mais diversos tipos, como automobilísticos, armas, acidentes de trabalho, ou mesmo em práticas esportivas. O resultado é que, muitas vezes, se torna necessário o uso de órgãos artificiais ou próteses. Desta forma, os biomateriais usados nestes reparos ou restaurações representam um ajuste nas características e propriedades do corpo humano [1].

Assim, pode se definir biomaterial como um material de origem natural ou sintética, que pode substituir total ou parcialmente uma determinada parte do corpo humano, seja de forma permanente ou por apenas um período [2]. Uma propriedade fundamental para se caracterizar um biomaterial é a biocompatibilidade, que é a compatibilidade que este material possui com tecidos vivos. Esta propriedade é de fundamental importância para a implantação *in vivo*, para se evitar possíveis reações de rejeição do corpo humano [1,2].

O desenvolvimento da área de biomateriais se deu levando em consideração a combinação adequada entre propriedades físicas próximas ao tecido substituído com uma resposta tóxica mínima ao corpo estranho. Materiais que apresentam essa ótima combinação são o titânio e suas ligas. Desta forma, o titânio e algumas de suas ligas têm sido vastamente usados na fabricação de próteses e dispositivos especiais nas áreas médica e odontológica, desde 1970, devido às suas propriedades como baixos valores de módulo de elasticidade (Módulo de Young), resistência à corrosão e características de biocompatibilidade [3-5].

Entretanto, os valores do módulo de Young destes materiais ainda são cerca de 2-4 vezes superiores aos do osso humano [3-5]. A metalurgia do titânio mostra que este elemento é o único metal leve que apresenta dimorfismo, isto é, passa por uma transformação alotrópica em torno de 885°C, com sua estrutura cristalina passando de hexagonal compacta (fase α) para cúbica de corpo centrado (fase β). Quando são adicionados elementos para formar ligas, esta temperatura de transição aumenta ou diminui [6]. Com relação à sua microestrutura, as ligas de titânio podem ser classificadas em cinco categorias: α quase- α (quando coexistem as duas

fases com predominância da β , β - β , quase- β (quando coexistem as duas fases com predominância da β) ou β . Cada uma destas fases denota o tipo geral de microestrutura presente após o tratamento térmico e o processamento da liga. Os elementos substitucionais possuem um papel importante no controle da microestrutura e propriedades de ligas de titânio [7,8].

Os elementos que estabilizam a fase β são aqueles que incrementam a temperatura na qual a fase β é estável. Os elementos mais importantes que se comportam desta maneira são o alumínio, o oxigênio, o carbono e o nitrogênio. Já os elementos que estabilizam a fase β são aqueles que permitem que esta fase seja estável em temperaturas menores que a transição β . Destacam-se como β estabilizadores o vanádio, o molibdênio e o tântalo [8]. A partir dos diagramas de equilíbrio que mostram o titânio ligado com diferentes elementos substitucionais, a realização de uma classificação das ligas de titânio é imediata, seguindo a fase da liga à temperatura ambiente.

A liga Ti-6Al-4V é a liga de titânio mais utilizada para aplicações biológicas e sua formulação varia, ligeiramente, dependendo do padrão escolhido pelo fabricante. Quanto maior for o conteúdo de oxigênio, nitrogênio, ou vanádio, maior será sua resistência e o inverso, quanto menor for o conteúdo destes elementos, maior será a tenacidade à fratura, a ductilidade e a resistência à corrosão. Entretanto, foi descoberto que o vanádio causa efeitos citotóxicos [9] e reações adversas em alguns tecidos [10], enquanto o alumínio tem sido associado com distúrbios neurológicos [11,12]. Assim, muitas pesquisas têm procurado alternativas à liga Ti-6Al-4V, na tentativa de se obter ligas com resistência mecânica similar (ou mais elevada), menor módulo de elasticidade e maior biocompatibilidade. As ligas mais promissoras são as que apresentam nióbio, zircônio, molibdênio e tântalo como elementos de liga, adicionados ao titânio. Recentemente, ligas contendo elementos estabilizadores da fase β (nióbio, tântalo, zircônio e molibdênio) com baixos valores do módulo de Young (em torno de 65 GPa), bastante atraentes para o emprego como biomateriais têm sido consideradas, dentre as quais destacam-se as ligas do sistema Ti-Mo. [13-27].

Assim, muitos esforços estão sendo realizados para caracterizar o comportamento mecânico e bioquímico destas novas ligas de titânio, como por exemplo, ligas do sistema Ti-

Mo, tem sido estudadas por vários autores com ênfase em sua microestrutura e propriedades mecânicas além de propriedades bioquímicas.

Niinomi [14] fez um estudo do módulo de elasticidade, fadiga e resistência mecânica para várias ligas de titânio, entre elas a liga Ti-15Mo. Neste estudo também foi analisado o ambiente simulado do corpo humano sobre propriedades mecânicas, onde as ligas Ti5Al-2,5Fe, Ti-6Al-4V e aço 316 L foram implantados em coelhos por onze meses, mostrando que não sofreram alteração quanto a dureza. Em outro estudo Niinomi [15] comparou diversas propriedades para várias ligas de titânio, inclusive a liga Ti-15Mo. Neste artigo, é definido o termo biocompatibilidade mecânica, onde as propriedades mecânicas devem ser compatíveis com o tecido a ser substituído. Assim, propriedades como módulo de elasticidade, dureza, resistência ao desgaste e fadiga, são parâmetros importantes que devem ser adequados para aplicação do material como biomaterial.

Sugano e colaboradores [16] estudaram a fratura por fadiga de ligas Ti-15Mo e Ti-17Mo, com experimentos realizados em atmosfera ambiente e sob vácuo, em que se obtiveram resultados semelhantes quanto à forma do crescimento da trinca, porém, os caminhos da trinca em vácuo foram mais diretos do que no ar.

Ho e colaboradores [17] estudaram uma série de ligas binárias de Ti-Mo, utilizando para este estudo técnicas como difração de raios X, microscopia óptica, microdureza, resistência à flexão e módulo de elasticidade, mostrando que a microestrutura da liga é dependente da concentração de molibdênio. De 3 a 5 % em peso tem-se a estrutura hexagonal compacta ($\bar{U}$); 6% em peso tem-se, simultaneamente, hexagonal compacta e ortorrômbica ($\bar{U}'$); 7,5% em peso, apenas a estrutura ortorrômbica; 9% em peso, estrutura ortorrômbica e cúbica de corpo centrado (η) e, acima de 10% em peso, apenas cúbica de corpo centrado. As demais propriedades analisadas são dependentes da microestrutura, por exemplo, o módulo de elasticidade é menor em estruturas cúbicas de corpo centrado. Em outro artigo, Ho e colaboradores [18] fizeram uma comparação entre as ligas Ti-7,5Mo, Ti cp, Ti-15Mo e a Ti-6Al-4V, quanto às propriedades mecânicas e resistência à corrosão, mostrando que a liga Ti-15Mo possui um módulo de elasticidade menor que o Ti cp e a liga Ti-6Al-4V, porém maior que o módulo da liga Ti-7,5Mo. Quanto a resistência à corrosão, liga Ti-15Mo

apresentou o melhor valor de potencial de corrosão e a liga Ti-7,5Mo apresentou valores similares ao Ti cp [18].

Sukedai e colaboradores [19] estudaram na liga Ti-20Mo o papel das vacâncias, a formação de clusters e a relação destes defeitos com a transformação da fase β para α , uma fase metaestável com estrutura que pode ser trigonal ou hexagonal. Para tanto, utilizaram técnicas de microscopia eletrônica de transmissão, semelhante ao realizado por Guo e Enomoto [20], que estudaram a relação da precipitação β com a superfície. Porém, Sukedai e colaboradores tiveram uma melhor compreensão da transformação da fase β para α sendo que esta fragiliza o material. Guo e Enomoto entenderam melhor o mecanismo de condensação de vacâncias que foi gerado pelo desequilíbrio de titânio e molibdênio que acabou gerando fluxos difusivos, induzindo a rugosidade da superfície, que está relacionada com a dependência do crescimento difusional de precipitados com o relevo da superfície.

Zhang e colaboradores [21] estudaram a formação da fase β' martensítica induzida por tensão na liga Ti-Mo-Nb-V-Al com a quantidade molibdênio equivalente de 7,4 % p., utilizando difração de raios X e microscopia eletrônica de transmissão, onde foi possível observar a fase martensítica β' sendo que esta fase estava presente na forma de camadas finas em regiões adjacentes entre os grãos alternando-se com as camadas de fase β . Também mostraram que a fase β' não é termoelástica para a composição de molibdênio com 7,4 % p, não sendo responsável, desta forma, por efeito pseudoelásticos.

Chen e colaboradores [22] estudaram a microestrutura e propriedades mecânicas de ligas do sistema Ti-Mo contendo 5, 10, 15 e 20% de molibdênio por meio de medidas de difração de raios X e mostraram que a estrutura cristalina é dependente da concentração de molibdênio. Quanto às propriedades mecânicas como dureza, resistência à compressão, módulo elástico e razão de compressão, foi observado pelos autores que à medida que se aumentava a concentração de molibdênio, a resistência à compressão, o módulo elástico e razão de compressão diminuíram e a dureza ocorreu o inverso.

Oliveira e colaboradores [23] estudaram um conjunto de ligas binárias de Ti-Mo, fazendo uma análise microestrutural, além da caracterização eletroquímica. A análise microestrutural mostrou resultados similares a Ho e colaboradores [17] e os resultados de

caracterização eletroquímica mostraram boa resistência à corrosão em todas as ligas estudadas. Os mesmos autores [24] investigaram o comportamento eletroquímico de ligas do sistema Ti-Mo em soluções de Na_2SO_4 e solução fisiológica Ringer, sendo observado que o comportamento do potencial de circuito aberto em ambas as soluções indica que o material apresenta passivação espontânea. Também foi observado que os íons cloreto não influenciam na estabilidade química do óxido, indicando que molibdênio aumenta a estabilidade dos óxidos anódicos. Em outro trabalho Oliveira e colaboradores [25] estudaram a estabilidade eletroquímica e resistência à corrosão de ligas do sistema Ti-Mo para aplicações biomédicas, verificando que a liga Ti-15Mo é um material promissor para aplicações ortopédicas, apresentando estabilidade eletroquímica que é diretamente associada a biocompatibilidade.

Nogueira e colaboradores [26] estudaram a influência de oxigênio nas propriedades anelásticas da liga Ti-10Mo, por meio de medidas de espectroscopia mecânica, mostrando a mobilidade do oxigênio em solução sólida nesta liga e obtendo o coeficiente de difusão do oxigênio nesta liga.

Geetha e colaboradores [27] apresentaram uma revisão das principais propriedades de diversos biomateriais metálicos e um dos materiais de destaque é a liga Ti-15Mo. Neste trabalho, são discutidos os efeitos da composição química nos processamentos termomecânicos, modificação superficial, biocompatibilidade, resistência ao desgaste e a corrosão.

Dentre as ligas do sistema Ti-Mo, destaca-se a que possui 15% em peso de molibdênio como elemento de liga (Ti-15Mo), por possuir excelente resistência à corrosão, uma boa combinação de propriedades mecânicas, como fadiga, dureza e resistência ao desgaste. Esta liga com boas propriedades para aplicações biomédicas já está incluída na American Society for Testing and Materials (ASTM) [28].

A presença de elementos intersticiais (oxigênio, carbono, nitrogênio e hidrogênio) altera de maneira significativa as propriedades mecânicas da liga, principalmente suas propriedades elásticas, causando endurecimento ou fragilização da liga. As medidas de espectroscopia mecânica constituem uma ferramenta poderosa para o estudo da interação destes elementos substitucionais e intersticiais com a matriz metálica [29-31].

Desse modo, o objetivo deste trabalho foi preparar a liga Ti-15Mo, utilizando um forno a arco voltaico e estudar a influência do oxigênio presente em solução sólida, nas propriedades estruturais, mecânicas, anelásticas e eletroquímicas da liga, além da biocompatibilidade da mesma.

Este trabalho apresenta as informações básicas dos elementos que compõe a liga estudada, os fundamentos teóricos para a compreensão do fenômeno da anelasticidade, a descrição das técnicas que serão utilizadas para a preparação, caracterização estrutural, microestrutural, mecânica e anelástica da liga Ti-15%Mo, além de testes de citotoxicidade *in vitro*.

II – INFORMAÇÕES SOBRE OS ELEMENTOS DA LIGA Ti-15Mo

Neste capítulo serão apresentadas as principais propriedades dos elementos que constituem a liga Ti-15Mo, com um breve histórico de cada elemento, a fonte e métodos de obtenção e suas principais aplicações. Também serão apresentadas tabelas que mostram as principais propriedades físicas e químicas destes elementos. Quanto ao sistema Ti-Mo, é apresentado o seu diagrama de fases e o diagrama TTT (tempo–temperatura–transformação).

II.1- Titânio

O titânio foi descoberto em 1791, sendo o nono elemento mais abundante na Terra, com uma concentração média de 0,8 % em peso e, entre os metais de transição, é o quarto, perdendo apenas para o ferro, alumínio e níquel. Porém, sua existência em concentrações que permitam uma extração economicamente viável não é muito freqüente, exceto como rutila (TiO_2) ou ilmenita (FeO.TiO_2) [32].

Em 1937, Kroll desenvolveu um processo para a obtenção de titânio, consistindo na redução no TiCl_4 com magnésio numa atmosfera de argônio, para evitar oxidação. Este foi o primeiro processo que permitiu a obtenção de quantidades apreciáveis de titânio puro sendo o processo utilizado até hoje [32,33]. Na década de cinquenta do século passado, o governo americano financiou estudos relativos ao titânio e suas ligas, uma vez que, devido às suas excelentes propriedades, caracterizadas por uma densidade reduzida, uma excelente relação resistência mecânica/densidade, excelente resistência a corrosão e um bom comportamento a temperaturas elevadas, este material seria muito útil para a indústria aeroespacial e militar e biomédica.

O titânio é um elemento de transição, cuja estrutura eletrônica apresenta uma camada *d* incompleta. Tal estrutura eletrônica permite a formação de soluções sólidas com muitos elementos substitucionais, com um fator de tamanho atômico de até 20%.

O titânio apresenta uma excelente resistência à corrosão, já que suporta o ataque dos ácidos inorgânicos, da maioria dos orgânicos e do cloro. Reage muito rapidamente com oxigênio, nitrogênio, carbono e hidrogênio. Esta reatividade depende fortemente da temperatura, sendo que a altas temperaturas, a reatividade do titânio aumenta exponencialmente. Em temperaturas acima de 700 °C, estes elementos podem difundir-se intersticialmente através da rede cristalina [34].

Os estudos realizados até o momento mostram que a biocompatibilidade do titânio é excelente [13]. Esta propriedade, junto à elevada razão resistência mecânica/densidade, seu baixo módulo de elasticidade e sua resistência à corrosão, caracterizam o titânio como um metal adequado para ser utilizado na confecção de próteses articulares, implantes dentários e outras aplicações em medicina. A Tabela 1 apresenta algumas propriedades físicas e químicas do titânio.

Tabela 1 - Algumas propriedades físicas e químicas do titânio [35].

Propriedades do titânio		
Número atômico	22	
Massa atômica (g/mol)	47,88	
Raio atômico (nm)	0,1448	
Valência	+2, +3 e +4	
Eletronegatividade	1,54	
Ponto de fusão (°C)	1668	
Ponto de ebulição (° C)	3287	
Estrutura Cristalina	T < 882°C	Ů (HC)
	T > 882°C	b (CCC)
Parâmetros de rede cristalina (nm)	Ů	a=0, 295; c= 0,468
	b	a=0,332 (900°C)
Temperatura de transição de fase (°)	(882 ± 2)	
Módulo de elasticidade (GPa)	110	
Densidade (g.cm ⁻³)	fase Ů (20°C)	4,51
	fase b (885°C)	4,35

II.2 - Molibdênio:

O molibdênio não é encontrado na forma isolada na natureza. Os seus compostos foram confundidos com os de outros elementos como o carbono e chumbo até o século XVIII. Em 1778, Scheele reagiu o mineral molibdenita (MoS_2) com ácido nítrico, obtendo um composto com propriedades ácidas que chamou de "*acidum molibdenae*" (a palavra molibdênio provém do grego "*molybdos*" que quer dizer como o chumbo, pois era confundido com este elemento). Em 1782, Hjelm isolou o metal impuro mediante a redução do mineral molibdenita anterior com carbono [35].

O molibdênio é um metal de transição, na forma pura é de coloração branca prateada. Este metal possui um dos mais altos pontos de fusão entre todos os elementos. Em pequenas quantidades, é aplicado em diversas ligas para endurecimento e torná-las resistentes à corrosão. Este metal também tem aplicações na energia nuclear, em mísseis, partes de aeronaves e na indústria petroquímica. Em razão do alto ponto de fusão, é muito útil como lubrificante em ambientes que exigem altas temperaturas. Exerce também um importante papel biológico, sendo um nutriente para animais e plantas [35]. A Tabela 2 apresenta algumas propriedades físicas e químicas do molibdênio.

Tabela 2 - Algumas propriedades físicas e químicas do molibdênio [35].

Propriedades do molibdênio	
Número atômico	42
Massa atômica (g/mol)	95,94
Raio atômico (nm)	0,139
Valência	+2, +3, +4, +5 e +6
Eletronegatividade	2,16
Ponto de fusão (°C)	2623
Ponto de ebulição (°C)	4639
Estrutura Cristalina	CCC
Parâmetros de rede cristalina (nm)	a=b=c= 0,31653
Densidade (g.cm^{-3})	10,23

II.3 – O Sistema Ti-Mo:

A Figura 1 mostra o diagrama de fases para o sistema Ti-Mo. Pode ser observado na figura, que estão presentes as fases (β Ti, Mo), cuja concentração pode variar de 0 até mesmo 100% em peso de molibdênio, acima da temperatura de transição do titânio puro (882°C); ($\bar{U}$ Ti), em que a solubilidade é no máximo de 0,8% em peso de molibdênio. Isto ocorre, pois há a satisfação plena das regras de Hume-Rothery [36]:

- a) a diferença nos raios atômicos do titânio e do molibdênio é menor que 15%;
- b) eles possuem a mesma estrutura cristalina;
- c) a eletronegatividade é próxima;
- d) a mesma valência química, conforme podem se visto nas Tabelas 1 e 2.

Como os pontos de fusão do titânio e do molibdênio são muito diferentes, 1668 e 2623 °C, respectivamente, é difícil se obter grande homogeneidade de molibdênio, podendo ocorrer formação de segregados. Sendo que o termo segregado se refere a possível formação de regiões com distribuição não homogênea dos elementos de liga.

Na Figura 2, é mostrado o digrama tempo-temperatura-transformação (TTT) [35]. O início e o término da reação de precipitação isotérmica variam com a temperatura como um resultado da dependência da nucleação e processos de crescimento.

A precipitação é completa, para qualquer temperatura, quando o equilíbrio da fração $\bar{U}$ é estabelecido de acordo com a regra da alavanca. A linha horizontal representa um processo não termicamente ativado, a transformação martensítica ocorre quando a fase β é extinta.

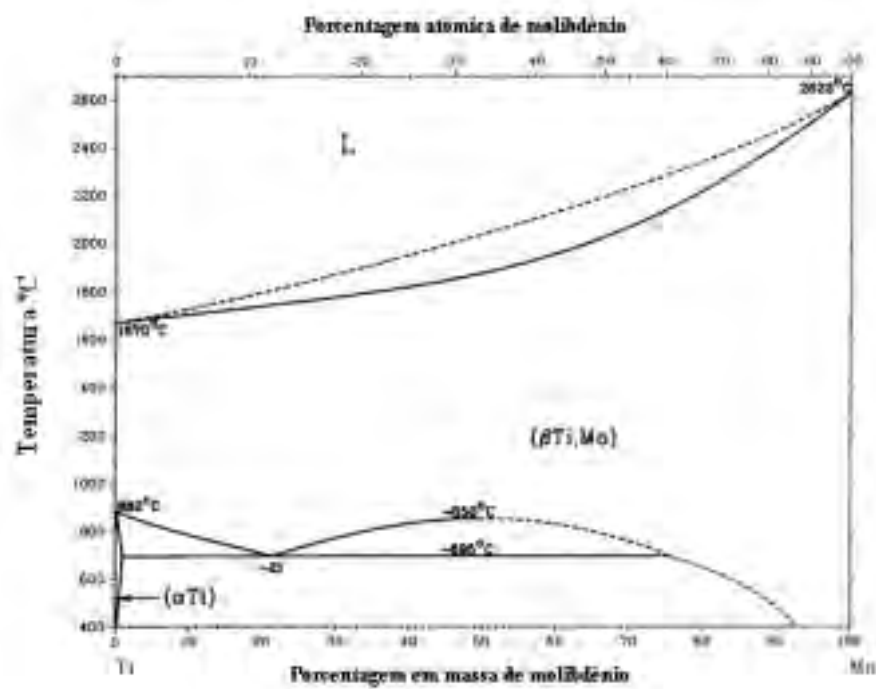


Figura 1 - Digrama de fases do sistema Ti-Mo [35].

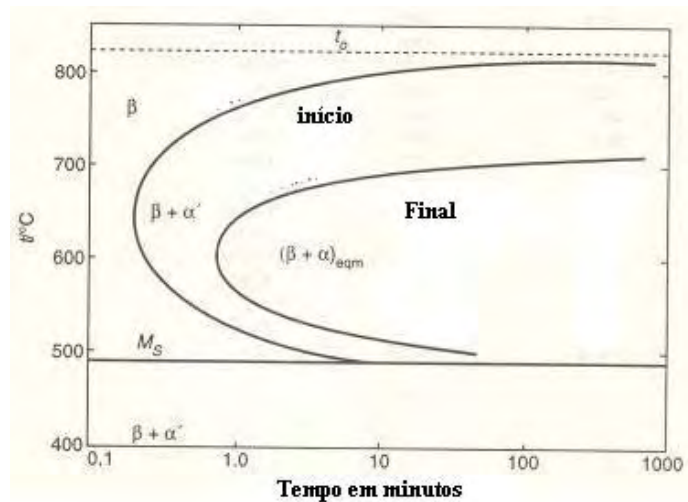


Figura 2 - Diagrama experimental tempo-temperatura e transformação (TTT) para o sistema Ti-Mo [35].

III – FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Neste capítulo, será apresentada a teoria que oferece suporte ao desenvolvimento do trabalho, sendo abordados os principais fundamentos da teoria da anelasticidade, difração de raios X, método de Rietveld, corrosão e os princípios básicos da biocompatibilidade.

Todo o desenvolvimento da teoria da anelasticidade será baseado nos textos de Nowick e Berry [29], Puskar [30], Golovin e colaboradores [31] e De Batist [37], considerados os principais textos nesta área.

III.1 - O Significado da Anelasticidade:

Primeiro, antes de definir anelasticidade, é importante considerar um material elástico ideal, para o qual a Lei de Hooke define uma relação entre a tensão aplicada $\hat{u}$ e a deformação $\hat{U}$ sofrida pelo material:

$$\hat{u} = M\hat{U} \quad (1)$$

$$\hat{U} = J\hat{u} \quad (2)$$

com

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

onde: $\hat{u}$ é a tensão aplicada; $\hat{U}$ é a deformação sofrida pelo material; M é o módulo de elasticidade e J é a flexibilidade do material;

Na Lei de Hooke, ficam implícitas três condições que vão definir o comportamento elástico ideal:

- 1) A resposta em deformação para cada nível de tensão aplicada ao sólido possui um único valor de equilíbrio e vice-versa;
- 2) O valor de equilíbrio da resposta é obtido instantaneamente (devido ao fato da propagação elástica ser grande, a resposta é instantânea numa amostra infinitesimalmente pequena);
- 3) A resposta é linear;

Um sólido é considerado anelástico quando a condição 2 não é satisfeita, isto é, existe uma diferença de fase ou atraso do efeito (deformação) em relação à causa (tensão). Desta forma, num sólido anelástico a Lei de Hooke possui o tempo como uma variável. Então, a anelasticidade pode ser definida a partir de três condições de forma semelhante ao que foi definido um sólido elástico ideal:

- 1) Para cada valor de tensão aplicada existe um único valor de equilíbrio de deformação, ou vice-versa;
- 2) A resposta de tempo é conseguida somente após uma passagem de tempo suficiente;
- 3) A relação tensão deformação é linear;

Desta forma, verifica-se que a primeira e a terceira condições são uma repetição das condições da elasticidade ideal. Porém, na segunda condição para a anelasticidade existe a variável tempo. Mesmo assim, a condição de linearidade continua sendo válida, ou seja, a tensão e a deformação são proporcionais a cada instante de tempo.

O segundo postulando da anelasticidade, afirma que, em resposta a uma mudança na força mecânica aplicada, necessitará de certo tempo para que o equilíbrio seja atingido. É denominado relaxação, o auto ajuste de um sistema em resposta a mudança de uma variável externa. Quando esta variável é mecânica, fenômenos deste tipo são chamados relaxações anelásticas.

Do ponto de vista termodinâmico, uma substância termodinâmica é aquela que pode assumir uma sucessão de estados de equilíbrio, em resposta a uma série de mudanças infinitesimais em variável externa. Como consequência, a primeira condição da anelasticidade envolvendo um único valor de equilíbrio na relação de tensão-deformação e a completa reversibilidade, é satisfeita por todo sólido termodinâmico.

III.1.1 - Funções respostas quase estáticas

O tipo de experimento em que a aplicação da tensão ou deformação é mantida constante por algum período de tempo é chamado de quase estático. Nessas condições, os

sólidos anelásticos apresentam efeitos pós-elásticos e relaxação de tensão. Estes experimentos são usados para se obter informações após períodos de tempo de muitos segundos.

III.1.2 - Funções respostas dinâmicas

Para informações sobre o comportamento do material, em intervalos de tempos curtos, experimentos dinâmicos são mais apropriados. Neste tipo de experimento, uma tensão (ou deformação) a qual é periódica com o tempo, é imposta ao sistema e a diferença de fase da deformação em relação a tensão é determinada.

Em notação complexa, a tensão aplicada ao sistema é descrita por:

$$\hat{u} = \hat{u}_0 e^{i\chi t} \quad (4)$$

onde: $\hat{u}_0$ é amplitude da tensão e $\chi = 2\pi f$ é a frequência de vibração.

A linearidade da relação tensão-deformação (que é uma das condições da anelasticidade) é mantida, sendo a deformação periódica no tempo e com mesma frequência tensão, porém, fora de fase:

$$\hat{U} = \hat{U}_0 e^{i(\chi t - \tilde{u})} \quad (5)$$

onde: $\hat{U}_0$ é a amplitude de deformação e $\tilde{u}$ é o ângulo com que a deformação atrasa-se em relação à tensão, chamado de ângulo de perda.

Analisando o ângulo $\tilde{u}$, verifica-se que para $\tilde{u} = 0$ tem-se a elasticidade ideal e a razão $\hat{U}_0/\hat{u}_0$ é flexibilidade elástica do material. Para $\tilde{u}$ diferente de zero, tem-se a anelasticidade. Desta forma, a razão $\hat{U}_0/\hat{u}_0$ é uma quantidade complexa chamada de flexibilidade complexa, $J^*(\chi)$, e deve ser escrita em função de χ :

$$J^*(\chi) \hat{U}_0/\hat{u}_0 = |J(\chi)| e^{-i\tilde{u}(\chi)} \quad (6)$$

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

$$|J(\chi)| = \hat{U}_0 / \hat{u}_0 \quad (7)$$

Pode-se escrever a equação (5) da seguinte forma:

$$\dot{U} = (\dot{U}_1 - i\dot{U}_2) e^{ixt} \quad (8)$$

onde: $\dot{U}_1$ é amplitude da componente de $\dot{U}$ em fase com a tensão e $\dot{U}_2$ é a amplitude da componente de deformação 90° fora de fase com a tensão.

Agora dividindo a equação (8) por $\dot{u}$ chega-se na seguinte da relação.

$$J^*(\chi) = J_1(\chi) - iJ_2(\chi) \quad (9)$$

onde: $J_1(\chi) = \dot{U}_1 / \dot{u}_0$ é a parte real de $J^*(\chi)$, chamada de alta flexibilidade e $J_2(\chi) = \dot{U}_2 / \dot{u}_0$ é a parte imaginária de $J^*(\chi)$, chamada de baixa flexibilidade.

A Figura 3 mostra um diagrama fasorial entre J_1 e J_2 . A partir deste diagrama, pode-se obter as expressões para $|J|$ e $\tilde{u}$ em relação a J_1 e J_2 .

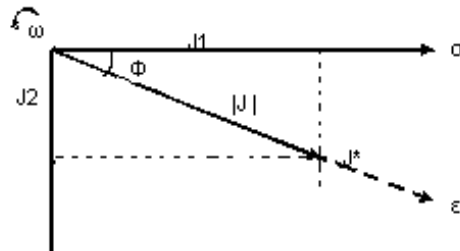


Figura 3 - Diagrama fasorial entre J_1 e J_2 (adaptado de Nowick e Berry [29]).

$$|J|^2 = J_1^2 + J_2^2 \quad (10)$$

$$\tan(\tilde{u}) = J_2/J_1 \quad (11)$$

Da mesma forma que define a flexibilidade, considerando uma deformação periódica, define-se o módulo de elasticidade complexo $M^*(\chi)$, da seguinte forma:

$$M^*(\chi) \int \dot{u} / \dot{U} = |M(\chi)| e^{i\tilde{u}(\chi)} \quad (12)$$

onde: $|M(\chi)|$ é o valor absoluto de $M^*(\chi)$, sendo chamado de módulo de elasticidade dinâmico absoluto.

As equações (12) e (6) se comparadas, mostram que a flexibilidade complexa é recíproca do módulo de elasticidade complexo e que $|J(\chi)|$ e $|M(\chi)|$ também são, assim:

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

Pode-se reescrever $M^*(\chi)$, substituindo pela forma:

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

onde: $M_1(\chi)$ e $M_2(\chi)$ são, respectivamente, a parte real e a imaginária de $M^*(\chi)$.

Comparando as equações (12) e (14), obtêm se:

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

$$\tan(\tilde{u}) = J_2/J_1 \quad (16)$$

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

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

e

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

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

Admitindo $\tilde{u}^2 \ll 1$, fazendo uma expansão em série de Taylor e desprezando termos maiores que $\tilde{u}^2$, obtém-se que $\tan \tilde{u} \approx \tilde{u}$. Usando esta aproximação, pode-se concluir que:

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

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

Desta forma as quantidades M_1 e J_1 são recíprocas para termos da ordem de $\tilde{u}^2$.

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

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

Para altas frequências:

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

O significado das quantidades J_1 e J_2 , “flexibilidade armazenada” e “flexibilidade perdida”, respectivamente, é obtido calculando a energia armazenada e a energia dissipada em um ciclo de vibração. A energia por unidade de volume em qualquer fase do ciclo é $\frac{1}{2} \sigma \epsilon$ tomado os limites de integração com início do ciclo e o ponto de interesse. A energia ϕW dissipada no ciclo todo, por unidade de volume, é dada por:

$$\phi W = \oint \sigma d\epsilon = \frac{1}{2} J_2 \dot{\epsilon}_0^2 \quad (23)$$

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

$$W = \int_0^{\phi/2} \sigma d\epsilon = \frac{1}{2} J_1 \dot{\epsilon}_0^2 \quad (24)$$

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

$$\phi W / W = 2' (J_2 / J_1) = 2' \tan \delta \quad (25)$$

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

Sob o ponto de vista microscópico, o atrito interno pode ser considerado como o resultado do deslocamento relativo entre imperfeições da rede que estão sendo submetidas a

vibrações externas, ou como o resultado da interação entre distorções locais e vibrações externas aplicadas.

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

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

III. 1.3 - Vibrações livres de um sistema

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

$$mx'' + K_1(1 + i \tan \pi)x = 0 \quad (26)$$

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

$$x = x_0 e^{(i\gamma^* t)} \quad (27)$$

onde: $\gamma^* = \gamma_0 [1 + (i\tilde{\gamma}/2)']$.

ou

$$x = x_0 e^{(-\tilde{\gamma} f_0 t)} e^{(i \gamma_0 t)} \int A(t) e^{i \gamma_0 t} \quad (28)$$

onde: $f_0 = \gamma_0/2'$ é a frequência de oscilação, $\tilde{\gamma}$ é uma constante e $A(t)$ é a amplitude.

Esta solução representa o decaimento exponencial das oscilações, se $\tilde{\gamma}$ é pequeno. Quando esta solução é substituída na equação (26), e a parte real e imaginária são separadamente igualadas, obtém-se:

$$\gamma_o^2 = K_1/m[1 - (\tilde{\gamma}^2/4\omega^2)] = K_1/m \quad (29)$$

com

$$\gamma = \phi \pi \tilde{\gamma} \quad (30)$$

A quantidade adimensional $\tilde{\gamma}$ é denominada decremento logarítmico que representa logaritmo natural da razão das amplitudes (A_N) em duas vibrações sucessivas:

$$\tilde{\gamma} = 1/N \ln(A_N/A_{N+1}) \quad (31)$$

O decremento logaritmo nos fornece uma medida do amortecimento das vibrações livres do sistema e, em termos da equação (30), é diretamente relacionado com a medida de atrito interno, para pequenos valores de π :

$$Q^{-1} = \tan \pi = \pi = (\tilde{\gamma}/\omega) = (1/N) \ln(A_N/A_{N+1}) \quad (32)$$

III.1.4 - Modelos Mecânicos

Uma forma alternativa para se descrever o comportamento anelástico é em termos de um grupo de parâmetros os quais podem ser considerados atributos intrínsecos do material. O ponto inicial desta aproximação é relacionar tensão-deformação na forma de uma equação diferencial linear envolvendo tensão, deformação e suas dependências com o tempo.

A visualização do comportamento do material, governado por uma particular equação diferencial de tensão-deformação é auxiliada por um modelo mecânico apropriado. Esta equação diferencial capaz de representar a anelasticidade envolve três parâmetros independentes. Correspondentemente, o modelo equivalente é constituído de três elementos

básicos (duas molas e um amortecedor). Um sólido anelástico padrão pode ser representado por este modelo.

III.1.4.1 - Equação Diferencial de Tensão-Deformação:

A definição de anelasticidade envolve a necessidade de linearidade, ou seja, todas as equações diferenciais de tensão-deformação no caso da anelasticidade devem ser de primeira ordem. Assim, qualquer equação deve conter constantes independentes para descrever o comportamento anelástico de um sólido particular. A equação linear mais geral que contém coeficientes constantes será da forma:

$$a_0\ddot{u} + a_1\dot{u}' + a_2\ddot{u}'' + \dots = b_0 \ddot{U} + b_1 \dot{U} + b_2 U' + \dots \quad (33)$$

Para representar o caso específico da anelasticidade, necessita-se de uma única relação de equilíbrio entre tensão e deformação. Quando os coeficientes a_0 e b_0 são diferentes de zero, tem-se o caso do corpo elástico ideal e o modelo mecânico apropriado é a mola convencional. A força sobre a mola representa a tensão, o deslocamento representa a deformação e a constante K da mola representa o módulo M . As principais características da mola são armazenar energia e reversibilidade, ou seja, retorna ao deslocamento zero quando a força é removida. Uma ou mais molas, portanto, constituem a parte essencial dos modelos mecânicos para representar o comportamento anelástico.

O segundo elemento necessário para provocar atrito interno é um amortecedor Newtoniano que consiste de um pistão movendo-se em um líquido com viscosidade ideal. O amortecedor fará com que a velocidade de movimento seja proporcional à aplicação da força. Em termos de tensão e deformação, tem-se $\dot{u} = \eta \dot{U}$ em que η é a viscosidade do amortecedor.

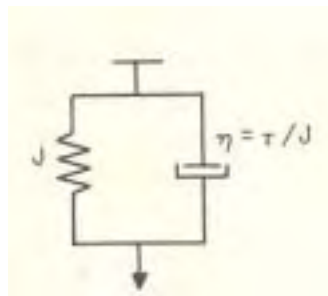
Nos modelos formados, os elementos mecânicos são combinados em série ou paralelo. Na combinação em série de dois elementos, a tensão $\ddot{u}_1$ e $\ddot{u}_2$ são iguais enquanto que as deformações $\ddot{U}_1$ e $\ddot{U}_2$ são somadas, isto é:

$$\ddot{U} = \ddot{U}_1 + \ddot{U}_2, \quad \ddot{u} = \ddot{u}_1 = \ddot{u}_2 \quad (34)$$

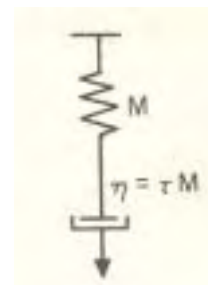
Similarmente, para a combinação em paralelo dos elementos:

$$\dot{U} = \dot{U}_1 = \dot{U}_2, \quad \dot{u} = \dot{u}_1 + \dot{u}_2 \quad (35)$$

Se a combinação é constituída de uma mola e um amortecedor em paralelo, temos o chamado modelo de Voigt e quando a combinação é de uma mola e um amortecedor em série, tem-se o chamado modelo de Maxwell, conforme mostra a Figura 4.



Modelo de Voigt



Modelo de Maxwell

Figura 4 - Modelos de Voigt e Maxwell para representar um sólido anelástico [29].

III.1.4.2 - Modelo de Voigt

No modelo de Voigt é conveniente descrever a mola contendo flexibilidade constante J , enquanto que para simplificação dimensional escreve-se a viscosidade η do amortecedor como $\dot{U}J$. Deste modo tem-se dois parâmetros independente J e $\dot{U}$ porém a constante $\dot{U}$ tem dimensão de tempo. Neste modelo, quando a tensão $\dot{u}_0$ é aplicada em um tempo $t=0$, o amortecedor não se deformará instantaneamente e esta tensão será toda sustentada pelo amortecedor em $t = 0$. Com o decorrer do tempo o amortecedor se deformará até $t \rightarrow \infty$, ou o valor de equilíbrio, passando a mola sustentar toda tensão, pois estará deformada, tentando voltar ao seu estado normal. Quando a tensão é retirada, a mola instantaneamente exercerá uma força tentando voltar ao seu estado natural, sendo freada ou amortecida pelo amortecedor. No sentido de apresentar resultados mais quantitativos pode-se usar $\dot{U} = J\dot{u}_1$ para a mola, $\dot{U}_2 = J\dot{u}_2 / \dot{U}$ para o amortecedor. Usando o resultado da equação (35) elimina se $\dot{U}_1, \dot{U}_2, \dot{u}_1, \dot{u}_2$. Desta forma:

$$J\dot{u} = \dot{U} + \dot{U} \dot{U} \quad (36)$$

III.1.4.3 - Modelo de Maxwell:

No modelo de Maxwell é conveniente representar a mola com módulo M e a viscosidade do amortecedor por $\eta = M\dot{\epsilon}$. Neste caso, quando uma tensão é aplicada no sistema, a mola sofrerá uma deformação instantânea. Enquanto a deformação do amortecedor se dará de forma mais lenta até que ele se distenda por completo, ao contrário do primeiro modelo. Assim que a tensão é retirada, a mola volta ao seu estado natural rapidamente, ao passo que o amortecedor não retornará ao seu estado inicial, continuará deformado. Com auxílio da equação (34), tem-se que $\dot{\epsilon}_1 = M\dot{\sigma}$ e $\dot{\epsilon}_2 = M\dot{\sigma}$, podendo ser escrita na forma:

$$\dot{\epsilon} + \epsilon = M\dot{\sigma} \quad (37)$$

III.1.4.4 - Modelo dos Três Parâmetros

A Figura 5 mostra um diagrama do Modelo dos Três Parâmetros, que consiste em uma unidade de Voigt e uma mola acoplada em série, ou seja, duas molas e um amortecedor combinados em paralelo (unidade de Voigt), e a outra mola acoplada em série com esta unidade. Quando é aplicada uma tensão neste sistema, a mola (a) que está acoplada em série com a unidade Voigt imediatamente se deforma, enquanto que na unidade de Voigt a deformação se dará de uma forma mais lenta devido à ação do amortecedor (c), até que a tensão seja totalmente transferida para a mola (b) desta unidade. Assim que a tensão é retirada, a mola (a) que está em série imediatamente retornará ao seu estado inicial e na unidade de Voigt, a mola (b) fará com que a unidade volte ao seu estado inicial sendo amortecida pelo amortecedor (c).

A equação diferencial para este modelo é dada por:

$$J_1 \omega^2 + \eta \omega + J_2 \omega^2 = \kappa \epsilon \quad (38)$$

Para obter funções respostas dinâmicas J_1 e J_2 correspondentes à tensão periódica, partimos da definição de uma tensão e deformação que variem periodicamente com o tempo

dadas pelas equações (4) e (8). Substituindo estas equações na eq. (38) e igualando separadamente as partes imaginária e real, obtêm-se:

$$J_r = J_1 + \omega^2 J_2 \quad \text{e} \quad J_u = \omega(J_1 - J_2) \quad (39)$$

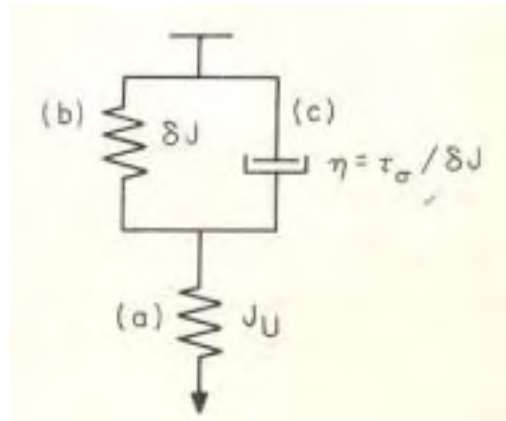


Figura 5 - Modelo dos três parâmetros [29].

Quando estas equações são resolvidas para J_1 e J_2 , obtêm-se:

$$J_1(\omega) = J_u \left[1 - \frac{\omega^2 J_2}{J_1} \right] \quad (40)$$

$$J_2(\omega) = \frac{J_u \omega^2}{12 \omega^2 J_1^2} \quad (41)$$

As equações (39) e (40) são chamadas equações de Debye. A Figura 6 mostra as curvas de J_1 e J_2 como função do logaritmo de ωJ_1 mostrando uma comparação entre as duas quantidades.

O atrito interno e flexibilidade dinâmica absoluta $|J(\omega)|$, podem ser descritos a partir das equações de Debye. Expressões para estas duas grandezas são obtidas das equações (39) e (40) com o auxílio das relações $\tan \lambda = \frac{J_2}{J_1}$ e $|J(\omega)| = (J_1^2 + J_2^2)^{1/2}$. Portanto, para um sólido anelástico ideal:

$$\tan \lambda = \frac{J_2}{J_1} \left| \frac{J}{J_r} \frac{\omega \vartheta_\omega}{2 J_u \omega^2 \vartheta_\omega^2} \right| \quad (42)$$

$$|J(\omega)| = [J_1^2 + J_2^2]^{1/2} \left| \frac{J_r^2}{12} \frac{2 J_u^2 \omega^2 \vartheta_\omega^2}{\omega^2 \vartheta_\omega^2} \right|^{1/2} \quad (43)$$

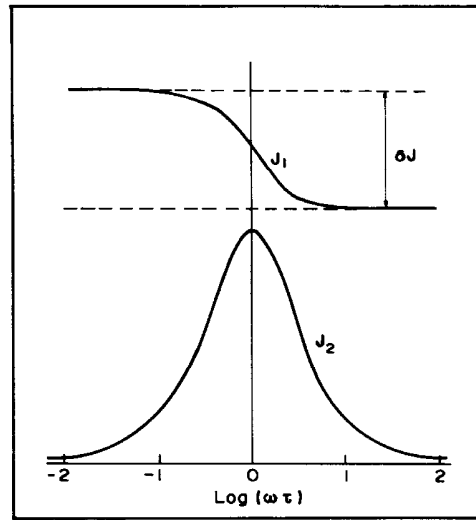


Figura 6 - Comparação entre J_1 e J_2 como função do logaritmo de $\omega \tau$ para um sólido anelástico padrão [29].

No caso de um sólido padrão, $\pi''(\omega)$ pode ser expresso sem qualquer aproximação por meio da intensidade de relaxação. Isto é feito rearranjando a expressão (42), substituindo ϑ_ω por ϑ , o qual é definido como média geométrica de ϑ_ω e ϑ_κ , isto é:

$$\vartheta \sum (\vartheta_\omega \vartheta_\kappa)^{1/2} \left| \frac{J_u}{J_r} \right|^{1/2} = \vartheta_\omega / (12 \div)^{1/2} \left| \vartheta_\kappa (12 \div)^{1/2} \right| \quad (44)$$

$$\div = \tau J / J_u \quad (45)$$

onde: $\div$ é conhecido como intensidade de relaxação.

Para pequenos valores da intensidade de relaxação, ϑ_ω e ϑ_κ , são praticamente iguais de modo que:

$$Q^{41} \mid \div \frac{\omega \dot{\nu}}{12 (\omega \nu)^2} \quad (46)$$

O gráfico visto na Figura 6 mostra as curvas das equações de Debye obtidas quando se varia a frequência, o que do ponto de vista experimental é difícil, pelo fato de ser necessária uma variação muito grande na frequência para se obter o pico de Debye. É mais prático e mais usual, se obter as curvas mantendo fixa a frequência e variando a temperatura. Como o processo é termicamente ativado, é válida a Lei de Arrhenius:

$$\nu \mid \nu_0 \exp(E/kT) \quad (47)$$

onde: ν_0 é o tempo de relaxação fundamental, E é a energia de ativação, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta.

Assim, é possível tratar as equações de Debye como função da temperatura, substituindo a equação (46) na equação (45), obtendo para o atrito interno a seguinte expressão:

$$Q^{41} \mid \div \sec h \left(\frac{E}{kT} \right) \frac{1}{T_m} \quad (48)$$

Para reorientação induzida por tensão:

$$\div \nabla \frac{1}{T} \quad (49)$$

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

$$\div \mid \frac{C}{T} \mid \frac{2Q_m^{41} T_m}{T} \quad (50)$$

Substituindo (49) em (47) obtém-se:

$$Q^{41} = \frac{Q_m^{41} T_m}{T} \sec h \left(\frac{E}{k T_m} \right) \frac{1}{4} \left(\frac{1}{T_m} \right) \left(\frac{1}{T_m} \right) \quad (51)$$

III.2 - Difração de Raios X

Para se estudar a estrutura de materiais, uma das técnicas mais utilizadas é a difração de raios X (DRX). No difratômetro, a intensidade do feixe difratado é medida diretamente por um contador eletrônico, que converte os raios X que entram como ondas ou pulsos de correntes no circuito conectado a um computador. Este circuito conta o número de pulsos por unidade de tempo, e este número é diretamente proporcional à intensidade do feixe de raios X que entrando no contador [39]. A Figura 7 mostra um diagrama de um difratômetro de raios X.

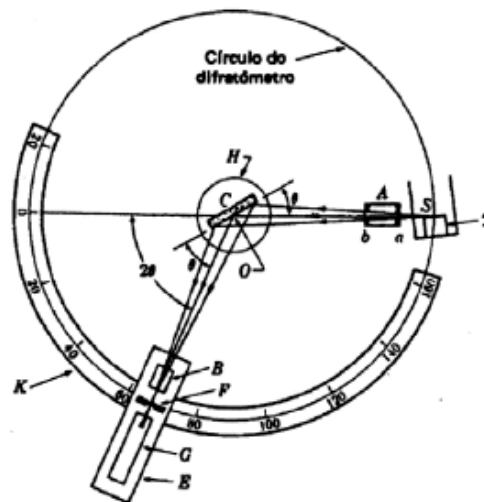


Figura 7– Diagrama esquemático de um difratômetro de raios X [39].

A radiação utilizada no difratômetro é essencialmente monocromática, sendo que o detector de raios X está localizado em uma circunferência centrada na amostra. A amostra é colocada em C sobre um suporte h, o qual pode rotacionar em torno do eixo O perpendicular ao plano da figura, como mostrado na Figura 7. Os raios X divergem da fonte que está em S e são difratados pela amostra para formar um feixe convergente difratado que é focado na fenda F e então entra no contador G. A e B, são fendas especiais que colimam os feixes incidente e

difratado. A fonte e o contador podem se mover sobre o círculo do difratômetro, onde existe uma escala graduada K.

A Figura 8 mostra os raios X incidindo em um grupo de planos atômicos com índices (hkl) e ângulo θ entre o feixe incidente e os planos. A distância entre os planos é d_{hkl} e considerando que os átomos localizados nos planos agem como fonte de espalhamento, a distância d_{hkl} é o espaçamento interatômico. Observando somente os raios 1 e 2 pode ser visto que o feixe 2 tem que viajar uma distância ABC a mais que o feixe 1. Se os feixes iniciam em fase, então a distância ABC fará com que o feixe 2 esteja desalinhado com 1 após a reflexão. Uma interferência construtiva ocorrerá quando os dois feixes refletirem em fase, ou quando $ABC = 1\lambda, 2\lambda, 3\lambda$. De forma mais geral:

$$n\lambda = ABC \quad (52)$$

onde: n é um número inteiro positivo e λ é o comprimento de onda.

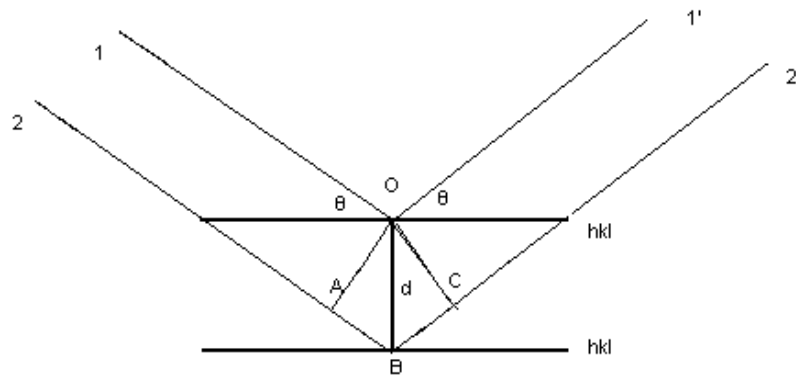


Figura 8 – Difração de raios X nos planos cristalinos

Por meio da Figura 8, observa-se que $AB = d \sin(\theta)$. Assim, a condição para a difração ocorrer é:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (53)$$

Essa equação, denominada Lei de Bragg, relaciona a distância entre os grupos de planos em um cristal e o ângulo com o qual estes planos difratam os raios X de um comprimento de onda particular. Usualmente é mais conveniente dividir ambos os lados da equação por n e definir d/n como d_{hkl} . Assim, pode-se escrever a Lei de Bragg como:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (54)$$

A Lei de Bragg nos permite, conhecendo θ e medindo d , calcular d_{hkl} e descobrir as dimensões da cela unitária. A relação entre o parâmetro de rede a e a distância interplanar para um sistema cúbico, é dada pela seguinte expressão [41]:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (55)$$

III.3 – Método de Rietveld:

Hugo Rietveld [40] em seu doutorado desenvolveu um método de refinamento de estrutura cristalina, conhecido por método de Rietveld (MR). Este método permite simultaneamente fazer o refinamento de cela unitária, refinamento de estrutura cristalina, análise quantitativa de fases, e determinação de orientação preferencial.

III.3.1 - Descrição do Método

O Método de Rietveld [40] é um método que permite fazer o refinamento de estruturas cristalinas, com dados de difração de raios X ou nêutrons, utilizando-se o método do pó. A estrutura cristalina é refinada, de modo que o difratograma calculado com base na estrutura cristalina fique o mais próximo possível do difratograma experimental. O difratograma experimental deve ser obtido num processo de aquisição de dados passo-a-passo com incremento 2θ constante. Dizer que a comparação entre os difratogramas ficou o melhor possível, significa que os parâmetros refinados sejam a melhor solução para o refinamento, de forma a representar a estrutura cristalina real (melhor possível).

A determinação da proporção das fases presentes em uma amostra também é exemplarmente realizada com o MR [41], não sendo necessário curva de calibração. A quantificação das fases é obtida pela intensidade relativa entre os padrões de difração de cada fase.

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

A intensidade calculada é dada pela Equação abaixo [40]:

$$y_i = \tilde{u}_{rsi} E_{\tilde{u}} S_{\tilde{u}} E_{h\tilde{u}} J_{h\tilde{u}} L_{ph\tilde{u}} |F_{h\tilde{u}}|^2 G_{h\tilde{u}i} a_{h\tilde{u}i} P_{h\tilde{u}} + y_{bi} \quad (56)$$

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

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

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

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

O fator de Lorentz e de polarização, está relacionado com a não perfeita monocromaticidade do feixe de raios X e também ao não paralelismo perfeito do feixe. Estas características contribuem para uma maior oportunidade de reflexão do plano devido à sua orientação ou tempo em que permanece em posição de reflexão.

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

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

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

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

Na equação (56) está sendo considerado que apenas um pico de Bragg está contribuindo para a intensidade nesse ponto. A somatória em “ $\sum$ ” leva em consideração todas as fases presentes na amostra e a somatória em “ $\prod$ ” leva em consideração a superposição de picos de todas as fases.

Todos os parâmetros envolvidos na equação (56) serão denominados conjunto de parâmetros P. Para os n pontos do difratograma é calculada uma intensidade y_i a qual é comparada com a intensidade observada y_{oi} . Variações nos parâmetros podem causar variações tanto na forma quanto na intensidade dos picos. O que o MR irá fazer é variar os

parâmetros de forma a fazer com que a soma do quadrado da diferença entre a intensidade observada e a calculada ($\hat{U} = y_i - y_{oi}$) atinja um valor mínimo. Isto quer dizer, os parâmetros serão refinados por intermédio do método de mínimos quadrados, em que a quantidade a ser minimizada é dada pela chamada função minimização:

$$M_q = \sum_j w_j (y_{oi} - y_i)^2 = \sum_j w_j (\hat{U})^2 \quad (57)$$

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

A teoria do método de mínimos quadrados necessita que as equações sejam lineares e que os pontos sejam linearmente independentes. Pode-se observar pela equação (56), que as intensidades variam de forma não linear com os parâmetros. Assim, é necessário “linearizá-la”, desenvolvendo em série de Taylor e eliminando os termos acima da primeira ordem. O desenvolvimento na série de Taylor é realizado em torno de um modelo de parâmetros para P, os quais devem ser próximos ao real. Com a função minimização linearizada, obtém-se o mínimo de M_q derivando-a com relação a cada parâmetro e igualando a zero:

$$\frac{\partial M_q}{\partial P_j} = 0 \quad (58)$$

Será criada então, uma equação para cada parâmetro refinado e será montado um sistema de m equações e m parâmetros. Resolve-se o sistema e novos valores para os parâmetros do conjunto P serão gerados. Esse novo conjunto de parâmetros é usado como conjunto inicial para um novo ciclo de refinamentos. Assim, de ciclo em ciclo, os parâmetros são refinados até que a convergência dos parâmetros seja obtida [42].

III.3.2 - Indicadores Estatísticos

Os indicadores estatísticos são indicadores de qualidade do refinamento usados durante e após o processo iterativo, que servem para verificar se o refinamento está procedendo de forma satisfatória. Do ponto de vista matemático, R_{wp} é o índice que melhor reflete o progresso do refinamento, pois no numerador é o resíduo o qual é minimizado. O índice R_{exp} é o valor esperado para o R_{wp} . No programa General Analyzer System Structure (GSAS) [43] o goodness of fit (GOF) é definido pela equação:

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_{i=1}^n w_i (y_i / obs - y_i / calc)^2}{\sum_{i=1}^n (w_i / obs)^2} \right]^{1/2} \quad (59)$$

$$R_{exp} = 100 \left[\frac{n - p}{n} \frac{\sum_{i=1}^n w_i y_i^2}{\sum_{i=1}^n w_i} \right]^{1/2} \quad (60)$$

$$\theta^2 = \frac{M}{(N_{obs} - 4 N_{var})} \quad (61)$$

onde : N_{obs} é número de observações e N_{var} é o número de variáveis do método mínimo quadrados.

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

III.4 – Corrosão

Entende-se por corrosão a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do seu ambiente operacional. Sendo a corrosão uma reação de oxidação-redução, ou seja, reações que consistem em ceder ou receber elétrons, a corrosão seria como reações de oxidação dos metais, em que o metal age como agente redutor, cedendo elétrons que são recebidos por uma substância, o oxidante, presente no meio corrosivo. Então, o fenômeno corrosivo representa uma situação em que duas ou mais reações eletroquímicas diferentes ocorrem simultaneamente e de forma espontânea, sendo que pelo menos uma de natureza anódica e outra catódica. A reação anódica de dissolução do metal fornece elétrons à reação catódica de redução, gerando uma carga elétrica transferida por unidade de tempo. Desta forma a corrosão é um modo de destruição do metal, começando em sua superfície.

O implante de materiais metálicos no corpo humano, sendo este um meio aquoso, pode levar ao fenômeno químico da corrosão em meio úmido, que se trata de um processo eletroquímico [44], pois a superfície do metal está exposta a uma condução de eletrólitos e espécies originadas de fluido corpóreo, tornando-se um possível lugar para a reação de oxidação-redução. Existindo uma oxidação que produz elétrons e uma redução que consome

os elétrons produzidos, a corrosão pode liberar produtos e íons no meio em que está implantado o material metálico. Isto pode comprometer a vida útil do material, além de possíveis efeitos citotóxicos local e sistêmico e alteração do metabolismo celular [45].

Uma das técnicas mais utilizadas para se investigar o fenômeno da corrosão são as curvas de polarização de Tafel [44], mostradas na Figura 9. Por este gráfico é possível obter o potencial de corrosão E_{corr} e a densidade de corrosão I_{corr} , sendo que a corrente de corrosão está diretamente proporcional à taxa de corrosão.

Os processos corrosivos de natureza eletroquímica apresentam mecanismos idênticos uns aos outros, pelo fato de existirem áreas anódica e outras catódicas, na qual circulará uma corrente de elétrons e uma corrente de íons, respectivamente. Entretanto, como há perda de massa, o modo de ataque no material pode ocorrer de várias formas, que são classificadas considerando a aparência ou forma de ataque e as diferentes causas da corrosão e seus mecanismos. Assim, pode-se classificar a corrosão conforme a morfologia, as causas ou mecanismos, fatores mecânicos, o meio corrosivo e a localização do ataque. As principais formas de corrosão são [44]:

Uniforme: a corrosão se processa em toda a extensão da superfície, ocorrendo perda uniforme de espessura;

Por placas: a corrosão se localiza em regiões da superfície metálica e não em toda a sua extensão, formando placas com escavações;

Alveolar: a corrosão forma sulcos semelhantes a alvéolos, na superfície metálica, apresentando fundo arredondado e profundidade geralmente menor que o seu diâmetro;

Puntiforme ou por pite: a corrosão se concentra em pontos em pequenas áreas localizadas na superfície metálica. Estas cavidades apresentam fundo de forma angulosa e profundidade geralmente maior que dois terços do diâmetro.

III.5 - Biocompatibilidade

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

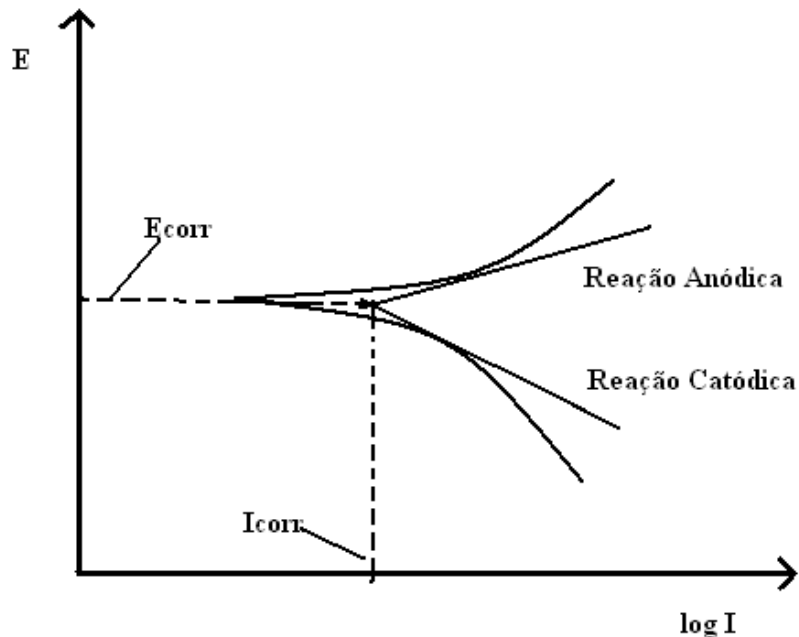


Figura 9 - Curva de polarização de Tafel [44].

Segundo Willians [46] “Biocompatibilidade se refere à capacidade de um material em executar com uma resposta apropriada quanto ao hospedeiro em uma situação específica”.

Com esta definição, a palavra biocompatibilidade é entendida como um conceito ao invés de uma descrição. Esta definição é mais ampla, pois leva em consideração os três princípios fundamentais sobre biomateriais: o material tem que executar uma função e não simplesmente existir entre os tecidos; a resposta que ele provoca tem de ser adequado para a aplicação e que a natureza da resposta a um material específico bem como sua adequação pode variar de uma situação para outro [46].

Desta forma, é necessária a realização de testes para a avaliação biológica, seguindo a norma ISO 10993, que são o teste inicial (*in vitro*), o teste secundário (*in vivo*) e teste de aplicação ou pré-clínico [47].

III.5.1 - Teste Inicial (*in vitro*)

Os testes *in vitro* se baseiam em técnicas que mantêm células fora do organismo por meio de cultivo mantendo as características originais. Este tipo de teste serve para estudar as respostas celulares quanto à morfologia, dano, secreção e proliferação celular e a relação destas respostas com a presença de biomateriais [1].

Para se estudar os materiais quanto à compatibilidade biológica, é realizado o cultivo celular. Existem diversos métodos de cultura celular, que envolvem estudos de citotoxicidade em diversos tipos de células levando-se em consideração a morfologia, adesão e viabilidade celular, sendo realizados por meio de contato direto ou indireto com o material, ou ainda, pela adição de extratos fluidos do material, em meio de cultura de células. No teste de citotoxicidade é analisado o número de células que resistem a esse processo. No contato direto, as células ficam em contato com o material e no indireto, são extraídas substâncias desse material e levadas na presença das células [1,2].

Existem outros testes que vão estudar outras funções como capacidade de replicação, produção de espécies ativas de oxigênio, integridade da membrana, secreção de substância entre outros [1].

Para serem realizados estes testes, são utilizadas células recém obtidas de animais ou uso de linhagens celulares já estabelecidas e fornecidas comercialmente por bancos de células, previstas na norma ISO 10993 [47]. As vantagens das células de linhagem são referentes à manutenção e estocagem em laboratório. Mas os resultados que mais se aproximam do tecido original são os realizados com células recém obtidas como cultivo primário, embora sejam mais sensíveis no cultivo [1].

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

IV – PARTE EXPERIMENTAL

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

IV.1 Preparação das Amostras

Para a preparação das amostras utilizou-se titânio comercialmente puro (99,7% de pureza) e molibdênio (99,5% de pureza), ambos adquiridos da Aldrich Inc. O titânio foi fornecido na forma de barras cilíndricas e o molibdênio na forma de fios.

Para a fusão das amostras utilizou-se um forno a arco voltaico, com atmosfera inerte (argônio), cadinho de cobre refrigerado com água e eletrodo não consumível de tungstênio. Escolheu-se obter a liga por meio de um forno a arco voltaico, por ser um método que permite obter boa homogeneidade química e microestrutural, não permitindo a oxidação uma vez que é feito em atmosfera inerte de argônio. Todo o processo de fusão foi realizado no Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais, da UNESP, Campus de Bauru. A Figura 10 mostra uma fotografia do forno utilizado para a fusão das amostras.

Foi preparado um lingote da liga Ti-15Mo com uma massa de 59,2665 g, usou-se 50,3717 g de titânio e 8,8948 g de molibdênio, para obter uma estequiometria de 15,0081 % de molibdênio. Os materiais foram cortados utilizando-se uma serra de disco diamantado e, pesados utilizando-se uma balança analítica com resolução de 0,0001 g. Após a pesagem, os metais sofreram um ataque químico (decapagem), com o objetivo de efetuar a limpeza da superfície. A solução química utilizada para o titânio foi uma mistura de HNO_3 e HF , na proporção 4:1 e para o molibdênio, HNO_3 , HF e H_2O na proporção de 2:2:1. Após a decapagem química, os materiais foram pesados novamente e não foi observada variação significativa da massa.

Após a limpeza, o material foi colocado no cadinho do forno para ser efetuada a fusão. A próxima etapa consistiu na retirada das impurezas da câmara (purga), para se realizar a

fusão em atmosfera de argônio. O procedimento consistiu em se fechar a câmara e fazer vácuo com uma bomba mecânica até se obter uma pressão de 10^{-2} mbar. Quando se atinge esta pressão, a conexão com a bomba é fechada e abre-se a válvula, permitindo a entrada de argônio, até uma pressão da ordem de 2 mbar. Este procedimento foi repetido por cinco vezes e após ultima limpeza a câmara ficou com uma pressão de 1 atm de argônio. Iniciou-se então, o processo de fusão e como a liga Ti-15Mo tem ponto de fusão em torno de 1800°C , a amostra foi refundida cinco vezes, para garantir a homogeneidade, sendo girada em 180° , antes de se iniciar uma nova fusão. A Figura 11 mostra a fotografia de um lingote após a fusão.



Figura 10 - Forno a arco voltaico usado na fusão das amostras.

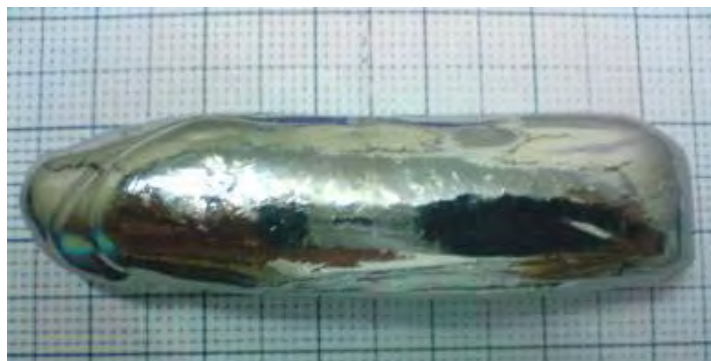


Figura 11- Lingote da liga Ti-15Mo após a fusão.

Após a fusão, o lingote da liga Ti-15Mo passou por um forjamento rotativo a quente, realizado no Laboratório de Fusão por Feixe de Elétrons e Tratamentos Termomecânicos da Unicamp. Na Figura 12 é mostrada uma fotografia do equipamento onde foi realizado o forjamento. Após este processo, obteve-se uma barra cilíndrica de 4,0 mm de diâmetro e cerca 40 cm de comprimento, que foram posteriormente cortadas em barrinhas de 60,0 mm de comprimento, utilizando uma serra diamantada. Após o corte, as amostras sofreram uma decapagem química com uma mistura de HNO_3 e HF, na proporção 4:1, para eliminar as impurezas superficiais. A Figura 13 mostra uma fotografia de uma destas barrinhas.



Figura 12- Equipamento de forjamento rotativo a quente, da marca FENN, modelo EF, com potência de 5 cv e velocidade de 1700 rpm.



Figura 13 – Barra da liga Ti-15Mo, após o forjamento rotativo.

IV.2 - Tratamentos Térmicos

A finalidade de qualquer processo de tratamento térmico é produzir a mudança desejável na estrutura do metal pelo aquecimento a uma temperatura especificada e por um subsequente resfriamento. Os principais fatores que agem no tratamento térmico são temperatura e tempo, de modo que esse processo pode ser representado em coordenadas de temperatura e tempo ($T - t$) [36]. As condições do tratamento térmico são caracterizadas pela temperatura de aquecimento $T_{\max}$, isto é, a temperatura máxima no qual o metal é aquecido, tempo de permanência na temperatura de aquecimento T_h , velocidade de aquecimento V_h e velocidade de resfriamento.

Antes do tratamento térmico e da dopagem, as amostras foram decapadas, utilizando uma solução de HNO_3 e HF , na proporção 4:1, com o propósito de efetuar uma limpeza na sua superfície. Após a decapagem, a amostra foi envolta por fio de platina (para facilitar o manuseio) e foi colocada em um aparador que está localizado na extremidade do posicionador magnético por meio da câmara de colocação de amostra, no sistema de tratamentos térmicos e dopagem com intersticiais, do Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais, da UNESP/Bauru. A Figura 14 mostra um diagrama do sistema de tratamentos térmicos e a Figura 15 mostra uma fotografia do sistema.

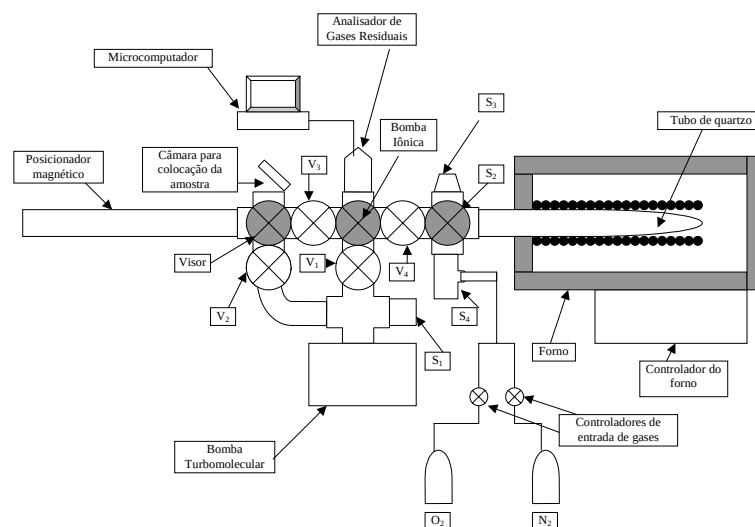


Figura 14 - Diagrama esquemático do sistema de tratamento térmico e dopagem das amostras.



Figura 15 - Fotografia do sistema de tratamento térmico e dopagem de amostra.

A câmara é então fechada e onde é efetuado vácuo com a bomba turbo molecular até que o sensor S_1 atinja 10^{-5} Torr, mantendo as válvulas V_1 e V_3 fechadas. Após alcançado o vácuo desejado, fecha-se a válvula V_2 e abre-se as válvulas V_3 e V_4 para a passagem da amostra que é levada para dentro o tubo de quartzo pelo posicionador linear magnético. Assim que a amostra é posicionada, volta-se o posicionador linear magnético para a posição inicial e fecha-se a válvula V_3 e abre-se a válvula V_1 , para que seja efetuado vácuo com a bomba turbo molecular dentro do tubo de quartzo, até que os sensores S_1 e S_2 estejam marcando uma pressão da ordem de 10^{-7} Torr. Logo depois dessa preparação e tendo os sensores S_1 e S_2 alcançado um vácuo da ordem de 10^{-7} Torr, é ligada a bomba iônica para que seja efetuado ultra-alto-vácuo no sistema, de modo que S_3 atinja 10^{-9} Torr. Assim, que o sistema alcança essa ordem de pressão é ligado o Analisador de Gases Residuais (RGA), para que seja realizada uma análise da atmosfera dentro do tubo de quartzo. Em seguida, o forno é levado para o aquecimento. Pela programação do forno, é estabelecida a taxa de aquecimento, a temperatura do tratamento, o tempo de permanência nessa temperatura, bem como a taxa de resfriamento. Durante o tratamento térmico, é realizada a análise dos elementos com RGA, com o objetivo de determinar qualitativamente quais elementos que poderiam ter saído da amostra durante o tratamento térmico.

IV.2.1 – Tratamento Térmico de Homogeneização

As amostras utilizadas neste trabalho passaram por um tratamento térmico de homogeneização. Para isto a liga Ti-15Mo foi aquecida acima da temperatura de transição β e foi resfriada lentamente, com o objetivo de se obter uma estrutura mais estável, ou seja, uma microestrutura homogênea e com poucas tensões internas. As amostras foram aquecidas com uma taxa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até atingir um patamar de 1000°C , onde foram mantidas por 24 horas e depois resfriadas naturalmente dentro do sistema de tratamento térmico, conforme diagrama mostrado na Figura 16.

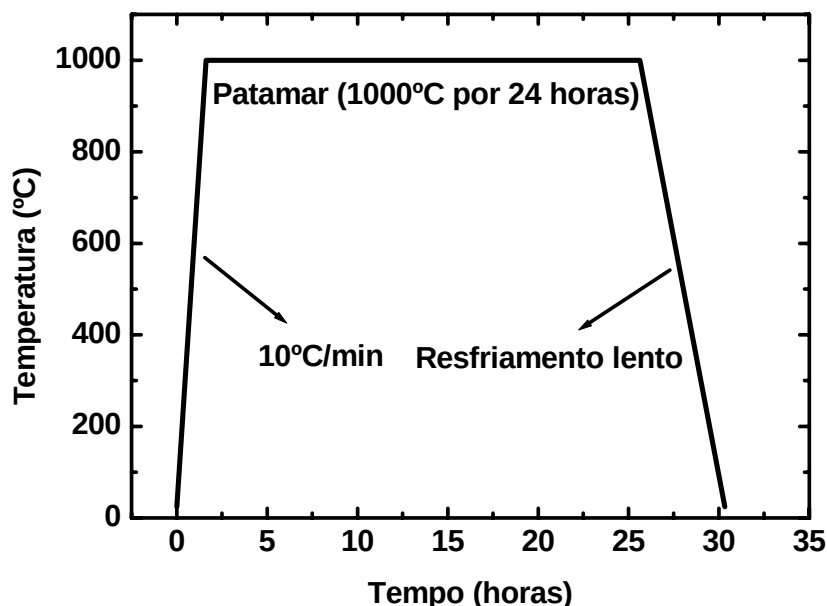


Figura 16– Gráfico do Tratamento Térmico de homogeneização.

IV.2.2 – Dopagem com Oxigênio

As dopagens com oxigênio foram efetuadas em Ultra-Alto-Vácuo (UHV), onde as amostras foram aquecidas numa taxa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até 700°C . Quando foi atingida essa temperatura, o forno foi pausado e foi introduzido o elemento oxigênio com pressões parciais de $1,5 \times 10^{-1}$ Torr, $1,6 \times 10^0$ Torr e $1,8 \times 10^1$ Torr. Após a introdução do oxigênio, a amostra

ficou por duas horas na temperatura de 700 °C para as pressões de $1,5 \times 10^{-1}$ Torr, $1,6 \times 10^0$ e por três horas na temperatura de 700 °C para a pressão de $1,8 \times 10^1$ Torr. Após passar os tempos da temperatura de patamar, as amostras foram resfriadas rapidamente com água [48], conforme diagrama mostrado nas Figuras 17 e 18. A pressão foi monitorada ao longo do tempo, cujo comportamento é mostrado nas Figuras 19 a 21, onde é observada uma diminuição da pressão ao longo do tempo, que está associada com a absorção de oxigênio pela amostra. A Figura 22 mostra uma comparação entre os tratamentos efetuados.

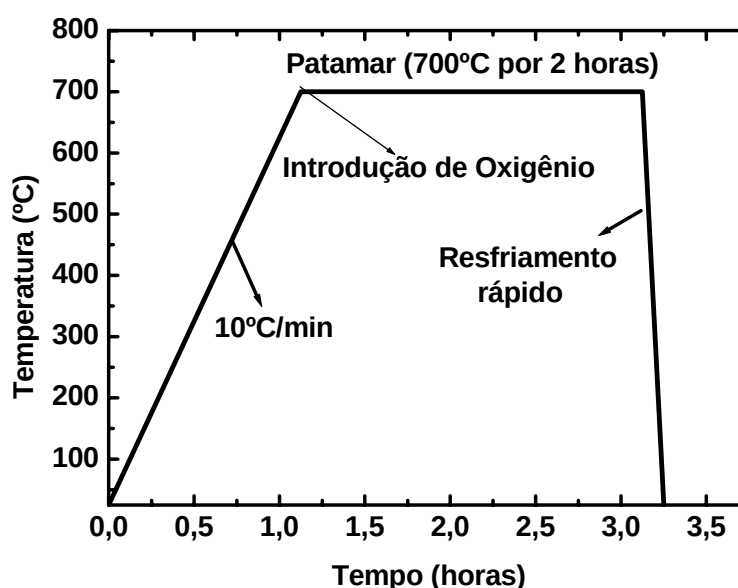


Figura 17 – Gráfico do tratamento térmico para a primeira e segunda dopagem com oxigênio.

Após o todas as condições de processamento da liga Ti-15Mo que foram: tratamento térmico de homogeneização e as dopagens com oxigênio foram adotados nomes para amostras apresentadas na tabela 3 com o objetivo de facilitar a compreensão do trabalho.

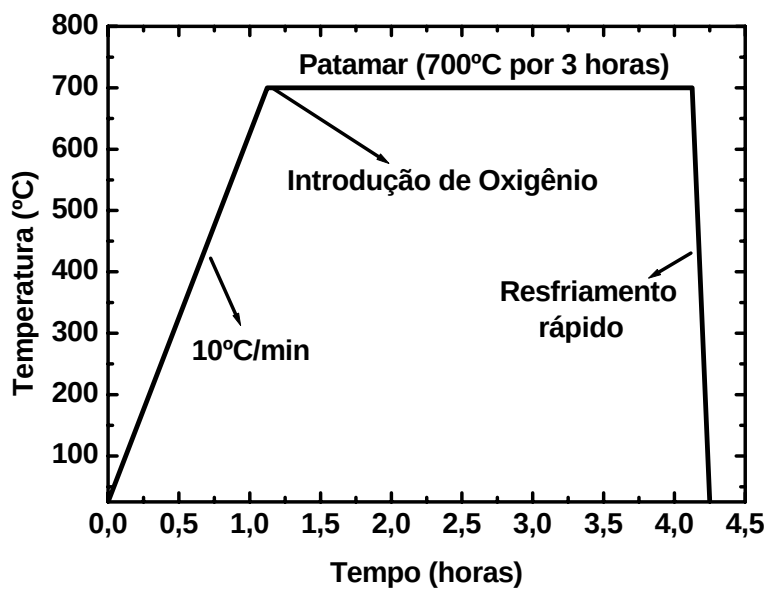


Figura 18 – Gráfico do tratamento térmico para a dopagem com Oxigênio para a dopagem 3.

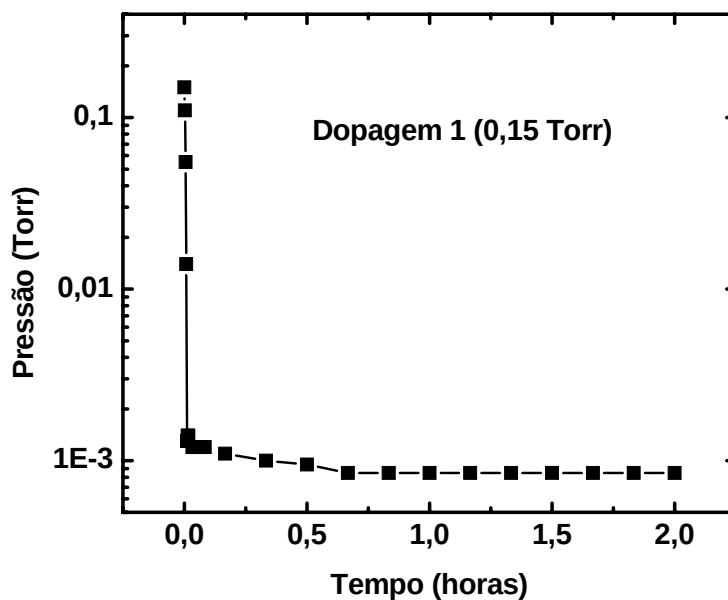


Figura 19 – Pressão de oxigênio em função do tempo durante a primeira dopagem com oxigênio.

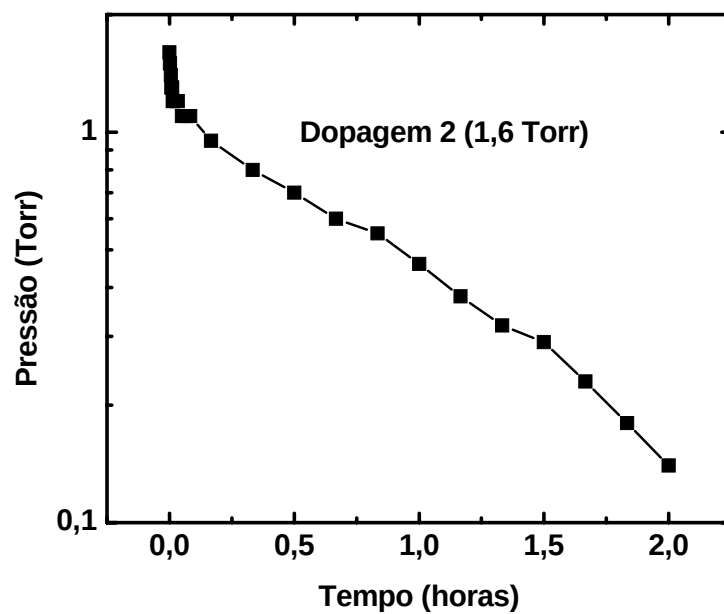


Figura 20 – Pressão de oxigênio em função do tempo durante a segunda dopagem com oxigênio.

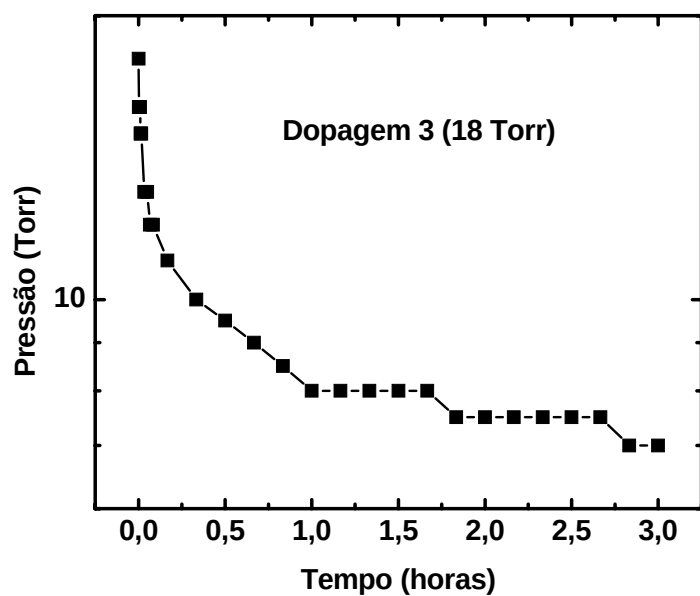


Figura 21 – Pressão de oxigênio em função do tempo durante a terceira dopagem com oxigênio.

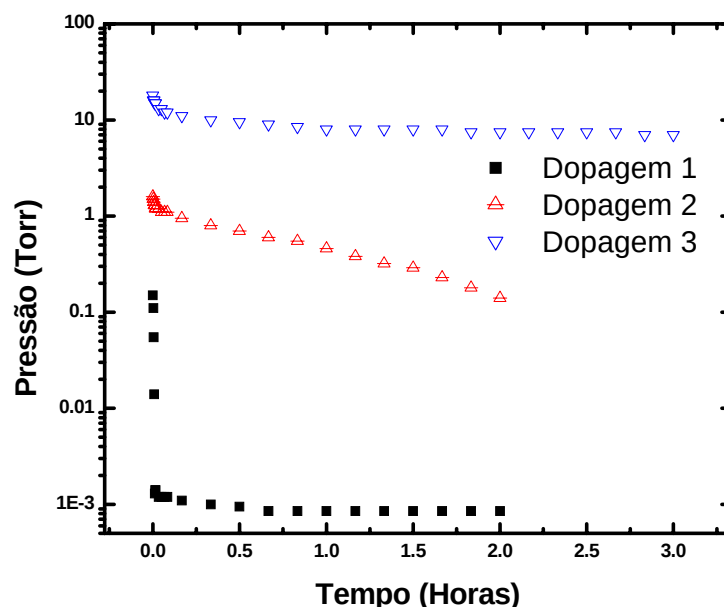


Figura 22 – Pressão de oxigênio em função do tempo durante para as três dopagens.

Tabela 3 – Nomenclatura das amostras utilizadas neste trabalho.

Amostra	Condição
Ti-15Mo#0	- Fundido em cadinho de cobre refrigerado;
Ti-15Mo#1	- Fundido em cadinho de cobre refrigerado; - Forjamento rotativo a quente;
Ti-15Mo#2	- Fundido em cadinho de cobre refrigerado; - Forjamento rotativo a quente; - Tratamento de homogeneização em ultra-alto-vácuo, a uma temperatura de 1000° C por 24 horas, com resfriamento no forno desligado;
Ti-15Mo#3	- Fundido em cadinho de cobre refrigerado; - Forjamento rotativo a quente; - Tratamento de homogeneização em ultra-alto-vácuo, a uma temperatura de 1000° C por 24 horas, com resfriamento no forno desligado; - Dopagem com pressão parcial de $1,5 \times 10^{-1}$ Torr de oxigênio, a uma temperatura de 700° C, por 2 horas e resfriada rapidamente com água;
Ti-15Mo#4	- Fundido em cadinho de cobre refrigerado; - Forjamento rotativo a quente; - Tratamento de homogeneização em ultra-alto-vácuo, a uma temperatura de 1000° C por 24 horas, com resfriamento no forno desligado; - Dopagem com pressão parcial de $1,5 \times 10^{-1}$ Torr de oxigênio, a uma temperatura de 700° C, por 2 horas e resfriada rapidamente com água; - Dopagem com pressão parcial de $1,6 \times 10^0$ Torr de oxigênio, a uma temperatura de 700° C, por 2 horas e resfriada rapidamente com água;

Ti-15Mo#5	- Fundido em cadinho de cobre refrigerado; - Forjamento rotativo a quente; - Tratamento de homogeneização em ultra-alto-vácuo, a uma temperatura de 1000° C por 24 horas, com resfriamento no forno desligado; - Dopagem com pressão parcial de $1,5 \times 10^{-1}$ Torr de oxigênio, a uma temperatura de 700° C, por 2 horas e resfriada rapidamente com água; - Dopagem com pressão parcial de $1,6 \times 10^0$ Torr de oxigênio, a uma temperatura de 700° C, por 2 horas e resfriada rapidamente com água; - Dopagem com pressão parcial de $1,8 \times 10^1$ Torr de oxigênio, a uma temperatura de 700° C, por 3 horas e resfriada rapidamente com água;
-----------	---

IV.3 - Caracterização das Amostras

Após todas as condições de processamento, as amostras foram submetidas à análise química, medidas de densidade, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, dureza, corrosão e testes de biocompatibilidade e medidas de espectroscopia mecânica.

IV.3.1 - Análise Química

A espectroscopia de emissão óptica com plasma induzido por Laser (LIBS) é uma técnica espectroanalítica, que utiliza a microamostragem, onde a energia de um laser pulsado é focalizado na superfície da amostra e com isto consegue a formação de um plasma, promovendo a excitação de átomos neutros, íons ou moléculas. Geralmente esta técnica utiliza um feixe de laser pulsado com alta irradiância, da ordem de GWcm^{-2} , que é focalizado na superfície da amostra para conseguir um plasma de alta temperatura (10.000 a 20.000 K). Durante o processo de relaxação, os íons, átomos e fragmentos em altas temperaturas irão emitir um espectro característico. De uma forma geral, o espectro emitido está na região do UV, mas, também pode ser na região dos raios X. Isto irá depender do laser incidente na amostra. Para analisar este espectro utiliza-se um conjunto óptico podendo ser, por exemplo, um monocromador convencional com resolução óptica $< 0,1 \text{ nm}$, para regiões de UV. A partir da análise do espectro se pode quantificar os elementos que constituem a amostra [49].

Neste trabalho utilizou-se um espectrômetro de plasma induzido modelo Vista, da marca Varian. As medidas foram realizadas no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM), UFSCar, São Carlos.

Para analisar a composição química das amostras, foram cortados com serra de disco diamantado, partes do lingote, cuja massa variou 2 a 5 gramas. Depois estas partes foram lavadas em lavadora ultra-sônica, por vinte minutos.

IV.3.2 - Difração de Raios X

Os difratogramas de raios X foram obtidos em um difratômetro Rigaku D/Max-2100PC pertencente ao Departamento de Física da Faculdade de Ciências da UNESP de Bauru, controlado por um microcomputador e os dados coletados com radiação Cu-K α , de comprimento de onda 1,544 Å, corrente de 20 mA, potencial de 40kV e passo de 0,02 graus e tempo de permanência de 1,6 segundos, intervalo de 20° a 100° no modo tempo fixo. As medidas foram realizadas utilizando-se o método do pó e para a sua execução, a amostra foi limada para a obtenção do pó. A Figura 23 mostra uma fotografia do difratômetro utilizado.



Figura 23 - Difratômetro Rigaku D/Max -2100PC, utilizado nas medidas de DRX.

IV.3.3 - Densidade

O método utilizado para se medir a densidade das amostras foi o princípio de Arquimedes, este estabelece que a magnitude do empuxo é igual ao peso do fluido deslocado pelo objeto. Assim quando um corpo está completamente ou parcialmente imerso em um fluido, ele receberá a ação de uma força vertical com valor igual ao peso do fluido que o corpo desloca [50].

A densidade da amostra dada por [50]:

$$\rho_{amostra} = \frac{m_a}{(m_a - m_{liq})} \rho_{liq} \quad (62)$$

onde: P_{liq} é o peso do corpo imerso no liquido; m_{liq} é a massa do corpo imerso no liquido; E é o empuxo que o corpo sofre; V é o volume do objeto e conseqüentemente o volume do liquido deslocado; ρ_{liq} e $\rho_{amostra}$ são respectivamente a densidade do liquido e da amostra.

Então, para se obter o valor da densidade da amostra, foi medida a massa do corpo no ar com auxilio de uma balança analítica Ohaus, Modelo Explorer. Em seguida, foi medida a massa do corpo imerso em água destilada, utilizando-se um béquer e o aparato de medida densidade da balança. A Figura 24 mostra uma fotografia da balança utilizada nas medidas de densidade.



Figura 24 – Balança analítica modelo Ohaus Explorer com o kit de densidade.

IV.3.4 - Preparação das amostras para o ensaio de microdureza

Foram cortadas das extremidades das amostras discos com três milímetros de espessura e quatro de diâmetro. Para o corte utilizou se uma cortadeira Isomet da Buehler com disco diamantado, numa rotação de 100 rpm, com o objetivo de não danificar as superfícies das amostras.

Como as amostras eram pequenas e difíceis de manusear foram embutidas, utilizando moldes cilíndricos com diâmetro de vinte e cinco milímetros. A resina e o catalisador utilizados foram da marca Resifiber. Uma fotografia da amostra embutida pode ser vista na Figura 25.

Com as amostras já embutidas elas foram lixadas e polidas, objetivando uma superfície espelhada e lisa. Todo o processo de lixamento e polimento foi realizado numa politriz modelo Aropol 2V com dispositivo de lixamento e polimento múltiplo, da marca Arotec. Inicialmente utilizou-se lixas com granulometria 600, 1200 e 1500. Após o lixamento foi realizado o polimento com pano de polimento e solução de diamante de granulometria de 6 μm , por dez minutos, A última etapa foi realizada com alumina de granulometria 1,0 μm , por mais dez minutos, obtendo como resultado final uma superfície adequada para as medidas de microdureza.



Figura 25 – Amostra embutida para o polimento.

IV.3.5 – Microscopia Eletrônica de Varredura:

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

varredura sincronizado com a varredura do feixe de elétrons da superfície da amostra. Uma característica importante da imagem do MEV é que ela aparece com uma imagem visual de uma peça em escala grande [36,51].

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada num equipamento FEI, modelo Quanta 400, no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais, UFSCar, São Carlos.

Para as medidas de microscopia eletrônica de varredura, foi necessária uma preparação adicional, com as amostras sendo embutidas em baquelite preto de cura à quente, em uma embutidora da marca Arotec, modelo PRE-30, com pressão máxima de 150 Kgf/cm², seguida por lixamento em uma lixadeira dupla de marca Arotec, passando por uma sequência de lixas de granulometria 80 a 1500, da mais grossa para a mais fina. Após o lixamento, foi realizado o polimento das amostras com suspensão de diamante de 1,0 μ m, em um pano de polimento para metais não ferrosos, ambos da marca Buehler. Após o polimento, foi realizado um ataque para revelar microestrutura, com solução com ácido nítrico, ácido fluorídrico e água, nas proporções de 5, 10 e 85%, respectivamente.

IV.3.6 – Microdureza

Neste trabalho, as medidas de microdureza foram obtidas pelo ensaio Vickers, utilizando uma carga de 1,94 N e tempo de 60 segundos, utilizando um penetrador de diamante com formato de pirâmide de base quadrada, com ângulo entre faces de 136°. A dureza Vickers é definida pela seguinte expressão [51]:

$$H_v = 1,8544 \frac{P}{D^2} \quad (63)$$

onde: P é carga aplicada e D é a média das diagonais da impressão.

As medidas de dureza foram realizadas no Laboratório de Bioquímica da Faculdade de Odontologia da USP, Campus de Bauru, em colaboração com a Prof. Dra Marília Afonso Rabelo Buzalaf, num microdurômetro da marca Shimadzu, modelo HMV-2. A Figura 26 mostra uma fotografia do microdurômetro utilizado nas medidas de dureza.



Figura 26 - Microdurômetro utilizado nas medidas de dureza.

IV.3.7 – Módulo de Elasticidade

O módulo de elasticidade é uma propriedade muito importante nos materiais a serem utilizados como biomateriais, pois um material com alto módulo de elasticidade pode causar danos à região do implante como a perda óssea [1,2].

Para se medir o módulo de elasticidade foi utilizada a técnica do pêndulo de torção [29], desta forma mede-se o amortecimento das vibrações livres do sistema, que é relacionado com a perda de energia elástica e a frequência que será relacionada com o módulo de elasticidade, de acordo com a seguinte equação [52]:

$$M \propto \frac{32\phi^2}{3} \Theta I f^2 \quad (64)$$

com, $\Theta \propto \frac{32L}{\phi d^4}$, para uma amostra de seção circular.

onde: L é o comprimento útil da amostra, H é a espessura e d é o diâmetro da amostra. O momento de inércia I, foi obtido através de um método proposto por Pintão e colaboradores [53].

IV.3.8 - Corrosão

Este ensaio foi realizado para cada condição de processamento da liga Ti-15Mo, sendo os experimentos realizados uma única vez para cada amostra.

O comportamento de corrosão da liga Ti-15Mo foi investigado em uma solução salina PBS (phosphate buffered saline) (136mM NaCl; 2,7mM KCl; 6,5mM Na₂HPO₄; 1,5mM KH₂PO₄). Esta solução simula o plasma sanguíneo, um fluido corpóreo. As medidas eletroquímicas foram realizadas em células eletroquímicas de um compartimento. As amostras foram utilizadas como eletrodos de trabalho em uma configuração de menisco e todas estas amostras foram analisadas com área superficial muito próximas. Um fio de platina foi utilizado como eletrodo auxiliar e um fio de prata como eletrodo de referência. A configuração do sistema utilizado se apresenta como um método bastante conhecido para o estudo de corrosão de metais, a Figura 27 mostra um diagrama do sistema de medida de corrosão [44].

O potencial do eletrodo de trabalho foi monitorado por um período de 24 h por intermédio de um multímetro. Inicialmente, é monitorado por segundos (até 5 min), depois a cada 10 min (até 1 h), a cada 2 h (até 6 h) e, finalmente, a cada 8 h (até que a variação do potencial apresente uma condição estacionária). O procedimento é realizado para a análise da variação do potencial do eletrodo em função do tempo até a estabilização deste potencial para se determinar o potencial de equilíbrio que é fundamental para o estudo de corrosão.

Depois da estabilização do potencial, uma voltametria de varredura linear com velocidade de 1 mV/s é realizada na faixa de potencial de 500mV a menos até a 800 mV a mais que o potencial de equilíbrio encontrado.

Os experimentos eletroquímicos foram realizados em um Potenciostato/Galvanostato da EGG&PAR modelo 283, interfaceado a um computador e controlado pelo software M270. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente e na presença do oxigênio atmosférico. As medidas foram realizadas no Laboratório de Eletrocatalise e Reações de Superfície do Departamento de Química da Faculdade de Ciências da UNESP de Bauru, coordenado pelo Prof. Dr. Antonio Carlos Dias de Ângelo.

IV.3.9 - Espectroscopia Mecânica

Existem diversas técnicas e métodos para se obter dados de espectroscopia mecânica (atrito interno), cada qual adequado para um determinado tipo de imperfeição. Por exemplo,

utiliza-se alta frequência (Técnica do Pulso-Eco Ultra-sônico) para se obter informações a respeito de linhas de discordância [54] ou defeitos pontuais [29-31] e baixa frequência (Técnica do Pêndulo de Torção), para investigar intersticiais [55,56].

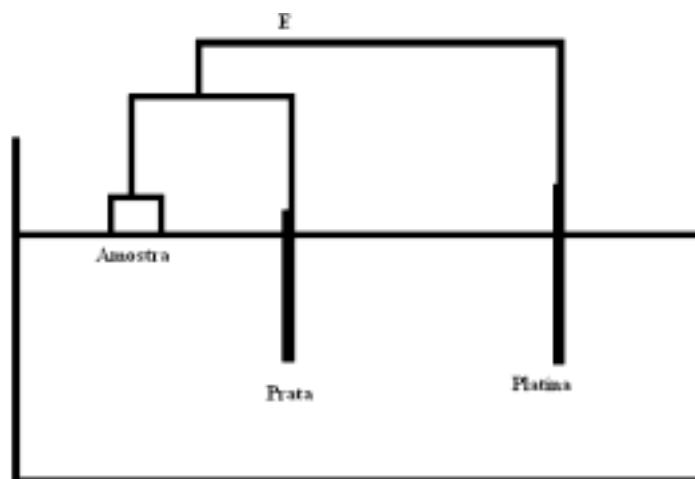


Figura 27 – Representação do circuito eletroquímico experimental empregado para medir o potencial de corrosão [44].

Para a coleta dos dados experimentais foi utilizado um Pêndulo de Torção invertido, do tipo Kê [55,56], na faixa de temperatura compreendida entre 77 e 700 K, com taxa de aquecimento em torno de 1,0 K/min, frequência de oscilação entre 0,5 e 30,0 Hz e vácuo da ordem de 10^{-6} mbar. A Figura 28 mostra um diagrama de corte do Pêndulo de Torção e a Figura 29 mostra uma fotografia do Pêndulo de Torção utilizado neste trabalho.

O princípio de medida do atrito interno é muito simples: a amostra é colocada a vibrar em seu modo fundamental (vibrações livres ou forçadas), que causa a dissipação de energia sob a forma de calor, devido a existência de atrito interno. Essa dissipação de energia pode ser medida direta ou indiretamente. No caso do Pêndulo de Torção, esta dissipação de energia por ciclo é medida por intermédio do decremento logarítmico que é, a menos de uma constante, o próprio atrito interno da amostra.

A amostra é colocada na parte inferior do pêndulo e fixada em suas extremidades por dois mandris, um preso na parte inferior do pêndulo e outro preso numa das extremidades de

uma haste, na qual é ligada transversalmente uma barra de inércia. Nesta barra de inércia, são colocados dois blocos de aço inoxidável, um de cada lado da haste, de maneira que se pode variar o peso e a posição destes blocos para se obter diferentes frequências de oscilação do pêndulo. Nesta mesma barra de inércia, encontram-se dois eletroímãs que quando acionados por uma corrente externa, dão o torque inicial (ou deslocamento inicial) ao pêndulo. Na junção da barra de inércia com a haste, existe um espelho, onde se faz incidir o feixe de luz de um laser de He-Ne, o qual é refletido e atinge um anteparo que contém dois fototransistores, que juntamente com uma interface, estão conectados a um microcomputador, fazendo a coleta do tempo de oscilação do pêndulo [57]. A parte superior do pêndulo é coberta por uma campânula de aço inoxidável para que se possa fazer vácuo no sistema e nesta mesma campânula existe uma janela de vidro para que o feixe de luz refletido atinja o anteparo contendo os fototransistores. Ao redor da amostra existe um elemento aquecedor e em torno do mesmo, um reservatório para nitrogênio líquido. Para variar a temperatura da amostra utiliza-se um forno de resistência (elemento aquecedor) cuja potência é controlada através de um autotransformador regulável. Já, para se conseguir baixas temperaturas, usa-se nitrogênio líquido (usa-se He como gás de troca). A temperatura da amostra é medida por meio de um termopar de cobre-constantan com referência no gelo (colocado na sua parte central da amostra), juntamente com um multímetro digital HP3401A. Para evitar a contaminação da amostra, estas medidas são efetuadas em vácuo melhor que 10^{-5} mbar, sendo este vácuo obtido através de um sistema composto por uma bomba mecânica e uma bomba difusora.

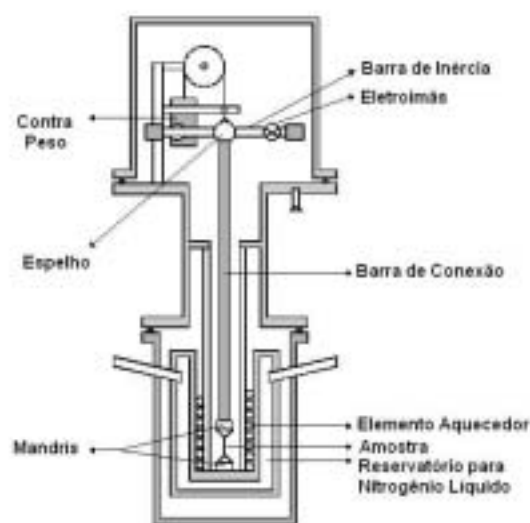


Figura 28 - Diagrama de corte do Pêndulo de Torção.



Figura 29 – Fotografia do Pêndulo de Torção utilizado nas medidas de Espectroscopia Mecânica.

IV.3.10 - Biocompatibilidade

Foram utilizadas oito amostras da liga Ti-15Mo, após cada condição de processamento, com base na norma ISO 10993 [47], com diâmetro de aproximadamente 4 mm e espessura de 1 mm, foram pesadas para que fossem calculadas as quantidades de meio de cultura MEM- α necessárias para o teste de citotoxicidade direta.

Os materiais foram esterilizados em autoclave por 20 minutos. Em seguida, foram colocados em frascos estéreis, que foram vedados para que fosse mantida a esterilidade das amostras.

Foram utilizadas células MC3T3-E1 p5 a p15 (uma linhagem celular pré osteoblástica, proveniente de calvária de camundongos, *Mus musculus*, recém nascidos) (ATCC – Cultures™). Essas células ficam aderidas a uma superfície sólida, multiplicando-se. As células foram mantidas em meio essencial mínimo, modificação alfa (α -MEM) (Invitrogen), suplementado com 10% de soro fetal bovino (SFB) (Cultilab, Campinas, SP, Brasil). Foram condicionadas a uma temperatura de 37°C, com atmosfera úmida de 5% de CO₂. O meio foi trocado a cada 3 dias.

A confluência celular foi checada em microscópio invertido de contraste de fase (Axiovert), e assim que foi atingida, tripsinizada. As células foram contadas, em câmara de Neubauer, para que fosse calculada a densidade celular para os experimentos, aproximadamente $110 \text{ células/mm}^2 \sim 20000 \text{ células/poço}$. Os experimentos foram feitos em quintuplicata e repetidos 3 vezes.

Teste de citotoxicidade tem caráter quantitativo podendo ser analisado tanto da forma direta como da indireta, o que é feito através de leitura de absorbância. Essa análise foi feita no seguinte tempo experimental de 72 horas.

O teste de citotoxicidade direta, as amostras da liga Ti-15Mo foram colocadas em contato direto com as células, tendo como objetivo analisar se teriam uma boa adesão e proliferação sobre o material em estudo.

Os ensaios foram realizados em placas de 96 wells A/2 (Corning®). Foi usado como controle negativo de citotoxicidade, a própria placa de poliestireno e como controle positivo, uma solução de fenol 1%.

As células foram colocadas sobre os materiais em estudo e mantidas em condições favoráveis para o seu desenvolvimento até as análises, que foram efetuadas 72 horas após o plaqueamento. Transcorridos o tempo experimental, as placas foram preparadas para leitura de absorbância.

A preparação das amostras para leitura de absorbância foi da seguinte maneira [58]: o meio de cultura foi retirado e os poços foram lavados com PBS estéril. Em seguida, foram colocados 90 μL de meio de cultura com 10% SFB, mais 10 μL de MTT a 5 mg/mL de tampão PBS estéril em cada “well” e incubados a 37°C por 1 hora. Transcorrido esse período, essa solução foi retirada e os “wells” lavados com tampão PBS. Em seguida, se adicionou 100 μL de DMSO (dimetilsulfóxido), em temperatura ambiente, para solubilizar os cristais de coloração azul/violeta, formados pela clivagem dos anéis de tetrazolium pela enzima SDH das mitocôndrias ativas. Após a solubilização, as soluções foram transferidas para uma nova placa de 96 “wells”, e foi efetuada a leitura.

A citotoxicidade dos materiais foi avaliada por espectrofotometria no aparelho Leitor de Elisa (ELX 800 – Universal Microplate Reader – Bio-Tek Instruments, ICC, USA), num comprimento de onda de 570 nm.

Sendo um teste qualitativo, através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) podemos observar a morfologia das células quando colocadas em contato com o material.

A análise foi efetuada após 24 horas do plaqueamento das células sobre as ligas. Usou-se como controle uma lamínula de vidro. O meio de cultura foi retirado e os “wells” lavados com tampão cacodilato de sódio 0,1 M pH 7,4. As amostras foram fixadas na própria placa de cultivo com solução 0,1% de glutaraldeído + 4% de formaldeído em tampão cacodilato de sódio 0,1M - pH 7,4, por uma hora em temperatura ambiente. Transcorrido esse período, as amostras foram lavadas com o mesmo tampão e pós-fixadas com tetróxido de ósmio a 1%, por meia hora em temperatura ambiente. A seguir, as amostras foram desidratadas em crescente de etanóis e, logo após, dessecadas com hexametildisilizano (HMDS) a 100% e fixadas em stubs de alumínio. Finalmente, as amostras foram metalizadas no aparelho Bal-Tec SCD 050, e examinadas em microscópio eletrônico de varredura JEOL 6100, operado com 15 kV.

Estes testes foram realizados pela bióloga Tatiani Ayako Goto Donato, no Departamento de Biologia Celular e do Desenvolvimento da USP, em São Paulo.

V – RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados de toda caracterização estrutural, mecânica, eletroquímica e de biocompatibilidade da liga Ti-15Mo, após todas as condições de processamento.

V. 1 - Composição Química das Amostras

A composição química da amostra Ti-15Mo foi verificada no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM), utilizando a técnica de espectroscopia de emissão óptica com plasma induzido por Laser (LIBS), cujos resultados foram apresentados por meio do Certificado de Análise AQ-206 rev.010. A Tabela 4 mostra os principais elementos encontrados na análise química da amostra Ti-15Mo#0.

Tabela 4 - Composição química da amostra Ti-15Mo#0.

Elemento	Mo	Cr	Fe	Ni	Ti
% em peso	14,47	0,008	0,024	0,007	balanço

Pode se observar uma ótima concordância com o valor previsto para a quantidade do elemento molibdênio. Esta pequena diferença com o valor nominal pode ser explicado pelo alto ponto de fusão do molibdênio, uma vez que existe a necessidade de aquecimento da amostra até de formação de um plasma, para depois analisar o espectro obtido e quantificar os elementos químicos presentes [49]. Como o ponto de fusão do molibdênio é elevado, é possível que parte do molibdênio não esteja presente no plasma formado. É interessante ressaltar que a norma ASTM F 2066-08 [28] estabelece para a liga Ti-15Mo que a composição de molibdênio esteja entre 14,00 e 16,00%.p, desta forma, a liga preparada para este trabalho está de acordo com esta norma, e portanto sendo adequada para o estudo.

Com objetivo de avaliar a distribuição dos elementos de liga na amostra foi realizado o monitoramento utilizando Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) o equipamento foi da marca Oxford modelo Inca Energy 250, realizado no Centro de Caracterização e

Desenvolvimento de Materiais (CCDM), UFSCar, São Carlos. Esta análise é mostrada na Figura 30, onde os pontos claros representam os elementos monitorados. A parte (a) da figura mostra o monitoramento do elemento molibdênio, a parte (b) mostra o monitoramento do elemento titânio e a parte (c) é a superposição das partes (a) e (b) junto a uma micrografia com ampliação de 1000 X. É possível observar uma distribuição homogênea dos elementos de liga, não apresentando formação de precipitados, ou seja, regiões com maiores concentrações de um determinado elemento. Os pontos escuros observados na micrografia, figura 30 C, é devido a corrosão na forma de pite, uma vez que para revelar a microestrutura houve a necessidade o uso de solução ácida.

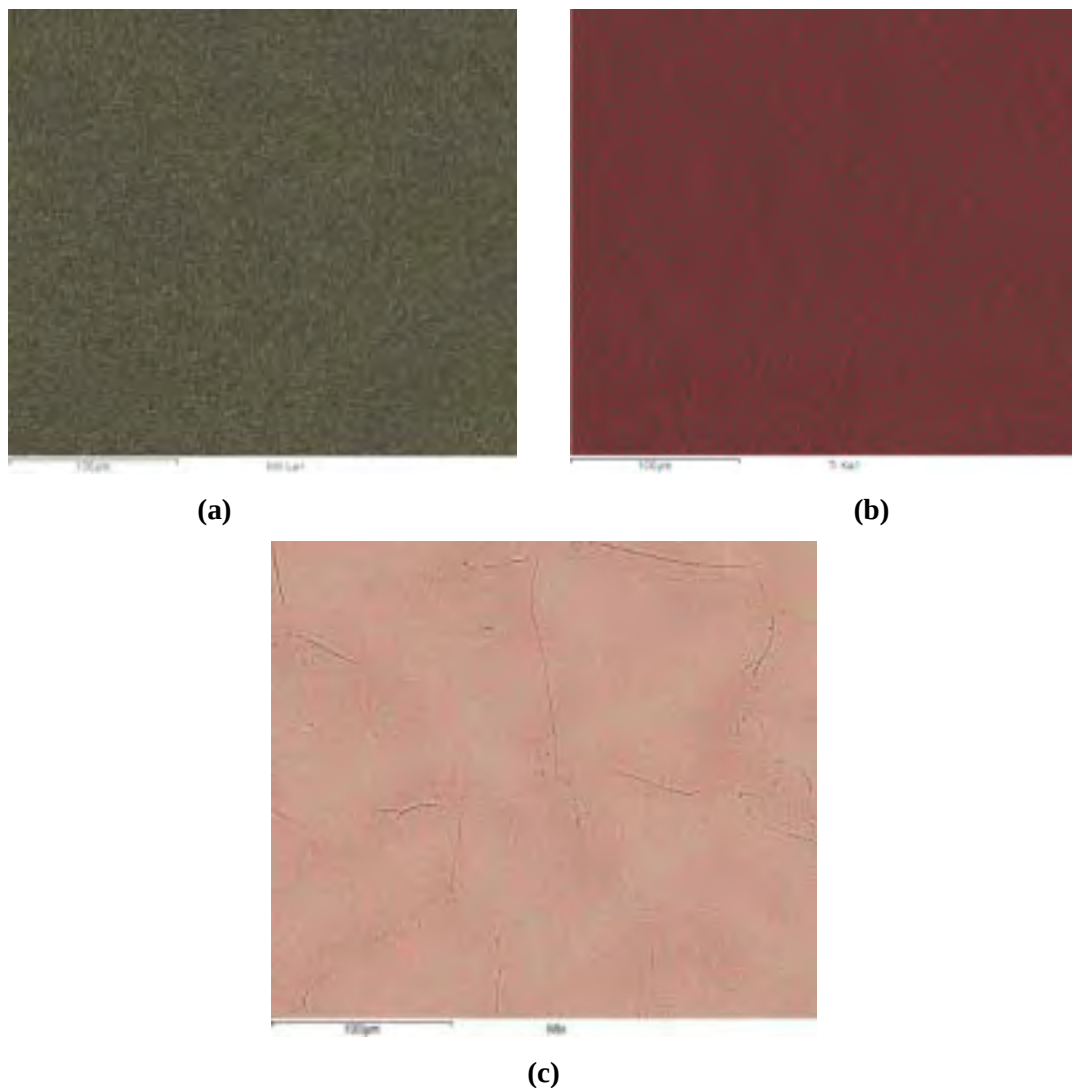


Figura 30 – Monitoramento por EDS dos elementos de que compõe a liga, molibdênio (a), titânio (b) e superposição dos elementos com a micrografia (c).

V.2 – Análise de Gases

Pelo fato das amostras possuírem várias condições de processamento foi realizada a análise química para se obter o teor de oxigênio e nitrogênio presente nas amostras. Esta análise foi realizada no Laboratório de Metalurgia Física e Solidificação, Departamento de Engenharia Mecânica, Unicamp, Campinas. O método utilizado foi fusão sob gás inerte, detecção por infravermelho para oxigênio e diferença da condutividade térmica para nitrogênio, utilizando um analisador de gases LECO TC-136. A Tabela 5 amostra os resultados obtidos.

Tabela 5 - Concentração dos gases presentes nas amostras utilizadas neste trabalho.

Amostra	Oxigênio (%p)	Nitrogênio (%p)
Ti-15Mo#0	0,137 $\pm$ 0,005	0,006 $\pm$ 0,001
Ti-15Mo#1	0,177 $\pm$ 0,004	0,007 $\pm$ 0,002
Ti-15Mo#2	0,223 $\pm$ 0,002	0,001 $\pm$ 0,002
Ti-15Mo#3	0,251 $\pm$ 0,008	0,020 $\pm$ 0,002
Ti-15Mo#4	0,229 $\pm$ 0,005	0,018 $\pm$ 0,003
Ti-15Mo#5	0,204 $\pm$ 0,008	0,015 $\pm$ 0,003

A amostra Ti-15Mo#0 possui oxigênio e nitrogênio dissolvido intersticialmente em pequenas quantidades, oriundos do processo de fusão. Com o forjamento rotativo a quente houve a incorporação de oxigênio e nitrogênio, o que era esperado uma vez que o aquecimento foi em atmosfera ambiente, e assim permite a incorporação de elementos intersticiais. Após o tratamento térmico o aumento de intersticiais é explicado pelo possível presença de impurezas na superfície tubo que ao ser aquecido libera para o interior do mesmo e amostra acaba absorvendo-as. Com a primeira dopagem com oxigênio, houve um aumento significativo da concentração de oxigênio o que era esperado, uma vez que se utilizou uma pressão parcial positiva de oxigênio. Porém, a quantidade de nitrogênio dobrou em relação a amostra tratada termicamente, isto também pode ser explicado pela contaminação do tubo onde estas impurezas acabam entrando na amostra. Após a segunda dopagem e terceira dopagem houve a diminuição do teor de oxigênio e nitrogênio em relação a primeira dopagem. A diminuição do teor de oxigênio das dopagens 4 e 5, pode ser explicada pelo fato da temperatura não ser mais suficiente para ocorrer a difusão de oxigênio na amostras, mesmo

estando com pressões parciais positivas maiores que a primeira dopagem. O não aumento do teor de oxigênio possivelmente ocorreu pelo fato que na primeira dopagem ter ocorrido uma concentração de oxigênio próximo a superfície, desta forma dificultando a difusão de oxigênio entre outros fatores pela repulsão de átomos de oxigênio, e para eliminar este problema provavelmente seria necessária uma temperatura maior.

Pela norma ASTM F 2066 - 08 [28] o teor máximo (em %p) tolerado é, $0,20 \pm 0,02$ e $0,05 \pm 0,02$, para o oxigênio e nitrogênio, respectivamente. Pela Tabela 5 observa-se que o teor de oxigênio e nitrogênio para a amostra Ti-15Mo#0 e Ti-15Mo#1 estão de acordo com o estabelecido pela norma, o que mostra que a amostra foi preparada adequadamente. No caso das amostras Ti-15Mo#2, Ti-15Mo#3 e Ti-15Mo#4, o teor de nitrogênio esta dentro da norma, porém o teor de oxigênio está acima da norma, mas isto não é problema, pois o objetivo deste trabalho é estudar o efeito do oxigênio nas propriedades desta liga. Para a amostra Ti-15Mo#5 houve a diminuição do teor de oxigênio e nitrogênio, de forma a estar dentro da norma ASTM F 2066 - 08 [28]. Como em todas as condições de processamento o teor de nitrogênio sempre esteve dentro do tolerado pela norma ASTM F 2066-08, ao longo deste trabalho para explicar as variações nas propriedades foi levado em consideração, apenas o teor de oxigênio.

V.3 – Difração de Raios X

Os resultados das medidas de difração de raios X para as amostras da liga Ti-15Mo e titânio comercialmente puro estudadas neste trabalho são mostrados na Figura 31. Pode ser observado que os difratogramas da liga Ti-15Mo apresentaram picos característicos da fase β com uma estrutura cúbica de corpo centrado [17,23,59,60] e da fase α' que possui estrutura hexagonal compacta, porém é uma fase martensítica, ou seja, é uma fase de não equilíbrio que é formada pelo resfriamento rápido, não tendo tempo de acomodar numa estrutura mais estável. Também é possível constatar a modificação estrutural que ocorre com a adição de 15% em peso de molibdênio ao titânio, passando da estrutura hexagonal para uma estrutura com predominância de fase β . Esses resultados mostram claramente que a estrutura cristalina do sistema Ti-Mo é sensível à composição de molibdênio, conforme previsto na literatura [17,60].

A partir dos difratogramas de raios X podem ser retiradas uma série de informações. A posição dos picos nos fornece informações sobre as dimensões da cela unitária, o sistema cristalino e identificação das fases cristalinas; a intensidade dos picos nos fornece o conteúdo da cela unitária e permite uma análise qualitativa das fases, enquanto a forma e largura dos picos estão relacionadas com o tamanho dos cristalitos e a defeitos na rede cristalina.

Pela posição dos picos é possível concluir que existem duas fases cristalinas uma é a fase β e a outra é fase β' . Estas fases estão presentes em todas as condições de processamento da liga Ti-15Mo. Para a amostra Ti-15Mo#0, os picos de fase β' são pouco intensos, o que é um indicativo que esta fase está presente em uma quantidade muito pequena. Segundo Bania e colaboradores [60] é necessário um mínimo de 10% em peso de molibdênio para a predominância da fase η a temperatura ambiente. Porém, na amostra Ti-15Mo#1 é possível verificar pelo difratograma que houve uma modificação estrutural, pois houve o aumento das intensidades da fase β' , isto é explicado pelo fato da amostra ser aquecida e ter sofrido um resfriamento rápido que acabou permitindo a formação da fase β' . A amostra Ti-15Mo#2 que sofreu um tratamento térmico de homogeneização, houve a diminuição dos picos da fase β' que apareceram após o forjamento rotativo, mostrando que houve uma recuperação da fase η , o que era esperado uma vez que a temperatura era acima da temperatura de transformação η e o resfriamento foi lento, permitindo grande aumento da fase η . Após as dopagens com oxigênio sempre houve o aumento da intensidade dos picos da fase β' , sendo que na terceira dopagem, Ti-15Mo#5, existe um grande aumento sendo possível observar a superposição de picos. Isto ocorre porque para se realizar a dopagem existe a necessidade do resfriamento rápido com água e com isto existe a formação da estrutura de não equilíbrio, a fase β' . Como as dopagens foram sucessivas nas amostras sempre houve o incremento da fase β' , estando de acordo com o diagrama TTT da liga Ti-15Mo [35], onde é previsto isto.

Como as intensidades dos picos variaram após os processamentos, isto está associado com a concentração nas fases [41], pois a microestrutura das amostras variou após os processamentos. Com o objetivo de avaliar este efeito, foi realizado o refinamento dos difratogramas de raios X utilizando o método de Rietveld [40].

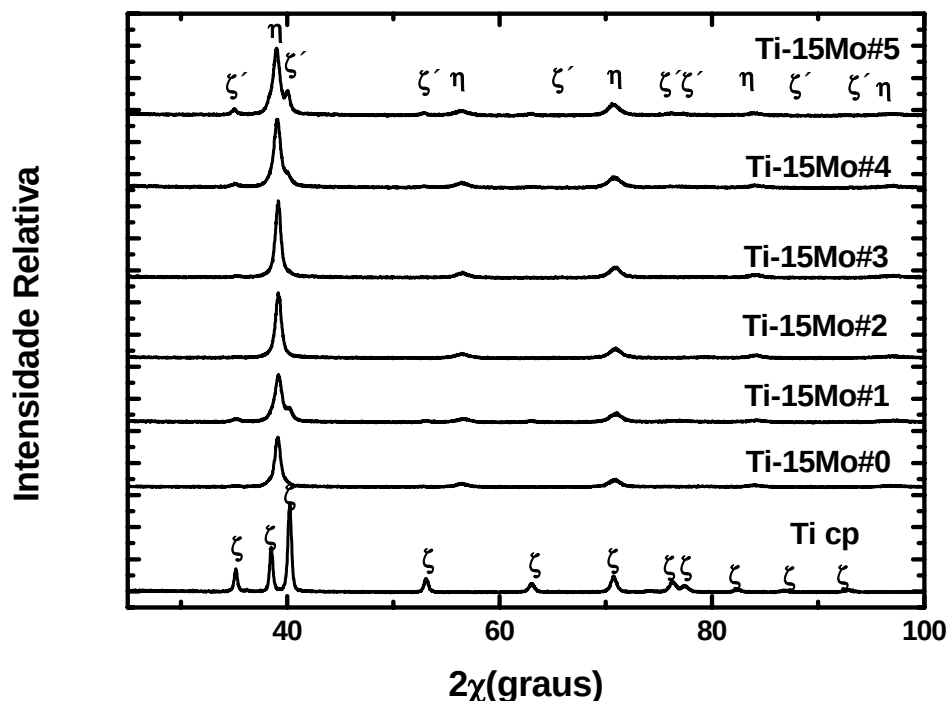


Figura 31 - Difrátogramas de raios X para as amostras da liga Ti-15Mo comparados com o titânio cp.

V.4 – Análise pelo Método de Rietveld

Para uma melhor compreensão, os difratogramas de raios X foram analisados pelo método de Rietveld, utilizando o programa GSAS (General System Analyzer Structure) [43] e a função de ajuste de perfil com pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings (PV-TCHZ). As fichas cristalográficas utilizadas para obter as informações cristalográficas foram para a fase η a ficha nº 644489-ICSD e para fase ζ a ficha nº 653280-ICSD, ambas do banco de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*).

As Figuras 32 a 37 mostram os difratogramas analisados pelo método de Rietveld, onde é possível observar ótima concordância do difratograma observado e o calculado, mostrando que o refinamento foi realizado de forma bastante satisfatória.

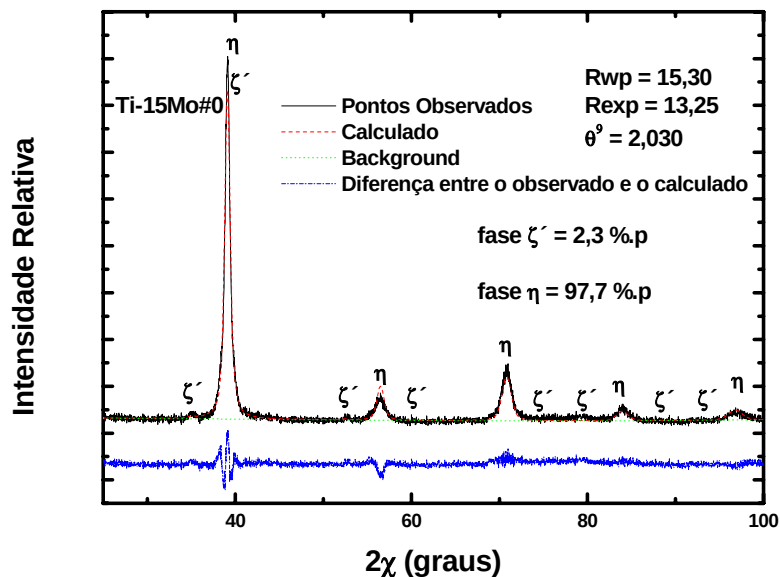


Figura 32 - Difratoograma de raios X analisado pelo Método de Rietveld da amostra Ti-15Mo#0.

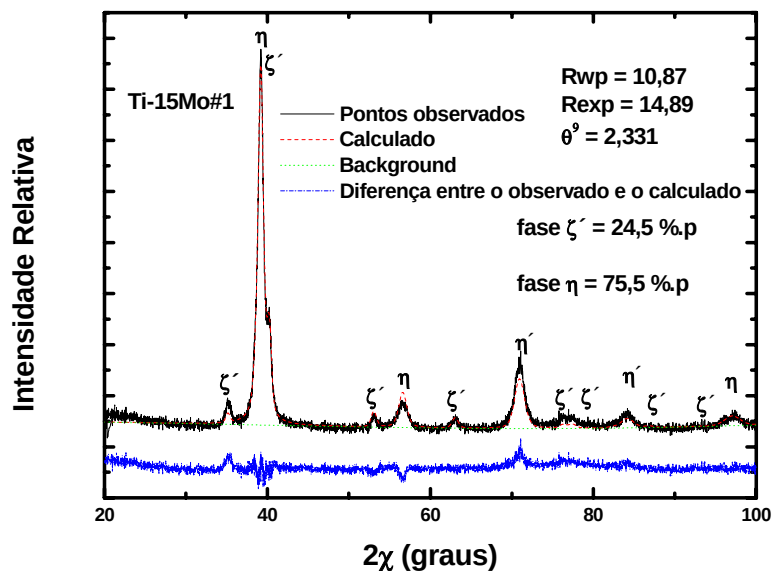


Figura 33 - Difratoograma de raios X analisado pelo Método de Rietveld da amostra Ti-15Mo#1.

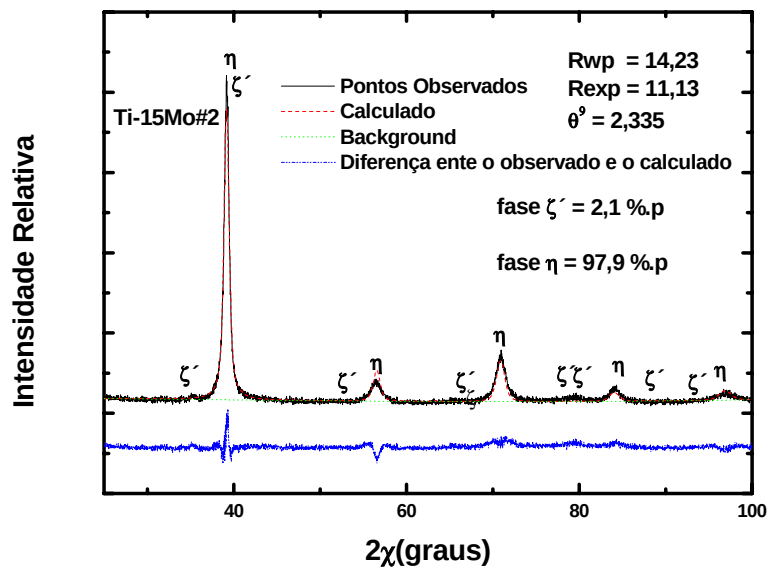


Figura 34 - Difratoograma de raios X analisado pelo Método de Rietveld da amostra Ti-15Mo#2.

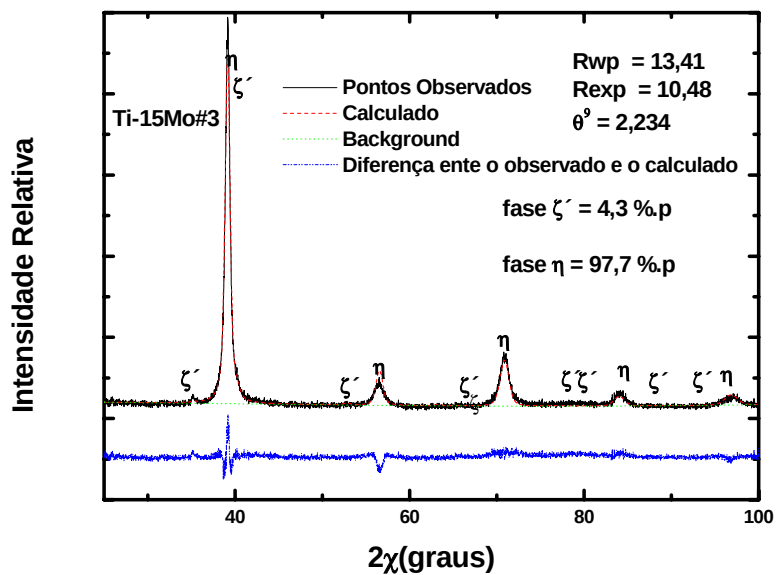


Figura 35 - Difratoograma de raios X analisado pelo Método de Rietveld da amostra Ti-15Mo#3.

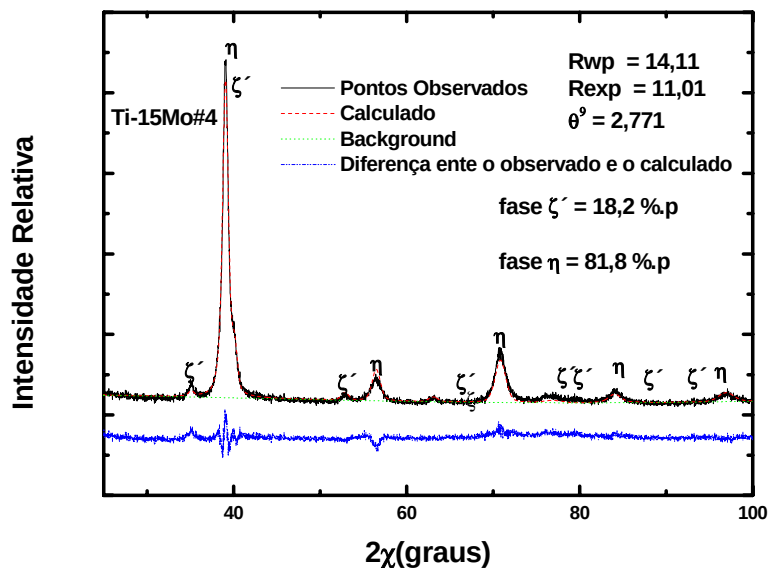


Figura 36 - Difratoograma de raios X analisado pelo Método de Rietveld da amostra Ti-15Mo#4.

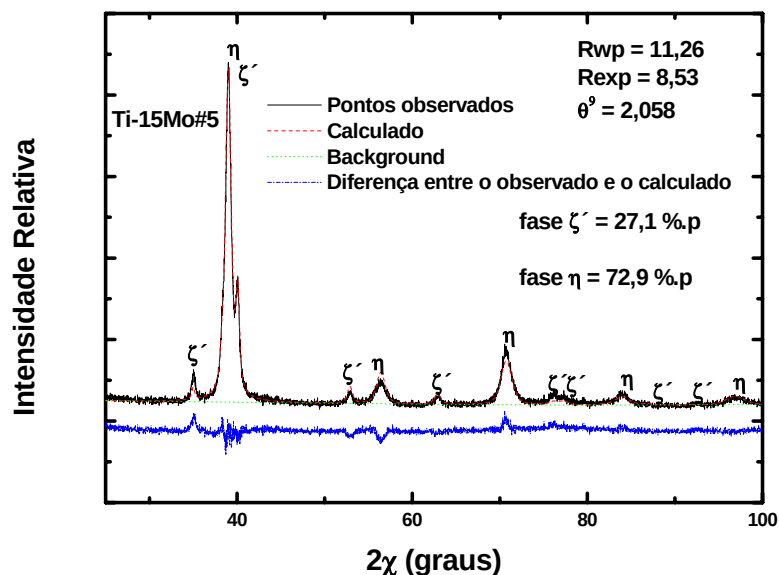


Figura 37 - Difratoograma de raios X analisado pelo Método de Rietveld da amostra Ti-15Mo#5.

Na Tabela 6 estão apresentados os parâmetros estatísticos do refinamento os valores estão de acordo com a literatura [61], mostrando que o refinamento foi realizado da forma bastante satisfatória.

Tabela 6 - Parâmetros estatísticos do refinamento.

Amostra	R_{exp}	R_{wp}	G²
Ti-15Mo#0	13,25	15,43	2,030
Ti-15Mo#1	10,87	14,09	2,331
Ti-15Mo#2	11,13	14,23	2,335
Ti-15Mo#3	10,38	13,41	2,234
Ti-15Mo#4	11,01	14,11	2,771
Ti-15Mo#5	8,53	11,26	2,058

Com o refinamento dos difratogramas, foi possível obter os valores das quantidades de cada fase, como também os parâmetros de rede destas fases, que são mostrados na Tabela 7. É possível observar que após cada processamento a microestrutura das amostras da liga Ti-15Mo sofreram variações quanto a proporções nas fases e nos parâmetros de rede.

Após a fusão a amostra Ti-15Mo#0 possui uma microestrutura $\alpha + \beta$ com predominância da fase β . Após o forjamento rotativo (Ti-15Mo#1) observa-se um aumento da quantidade da fase α , em função da amostra ter sido aquecida para ser efetuado o forjamento rotativo e com o resfriamento rápido durante o processo, houve a retenção da fase α . Com o tratamento térmico de homogeneização, houve a recuperação da fase β , voltando a possuir uma grande proporção, o que é explicado pelo fato do tratamento ter sido realizado numa temperatura acima da temperatura de transformação β e o resfriamento ter sido lento, ou seja, houve o tempo necessário para a estrutura cristalina se acomodar em uma configuração de menor energia, no caso a fase β .

Com as dopagens com oxigênio (Ti-15Mo#3, Ti-15Mo#4 e Ti-15Mo#5), houve um aumento sucessivo da quantidade de fase α , o que pode ser explicado pelo fato da amostra ter sido aquecida até 700°C, e ter sofrido um resfriamento rápido, restando desta forma a fase α de acordo com o diagrama TTT [35] da liga Ti-15Mo.

Quanto aos parâmetros de rede, estes sofreram variações após cada processamento. A amostra após fusão, Ti-15Mo#1, é a que possui maior valor da razão c/a e parâmetro de rede a da fase β . O alto valor da razão c/a é maior pelo fato da estrutura hexagonal ter sido distorcida, pois entre o lingote e o cado refrigerado a água, existe gradiente de temperatura que no processo de solidificação distorce a estrutura hexagonal. Após o forjamento rotativo houve uma diminuição do parâmetro de rede a da fase β e também da razão c/a da fase β . Isto pode ser explicado em função do grande aumento da concentração da fase β , além de tensões internas que acabaram distorcendo a rede cristalina a ponto de diminuir o parâmetro de rede a da fase β . Após o tratamento térmico de homogeneização, houve uma recuperação do parâmetro de rede a da fase β , porém o valor da razão c/a diminuiu, o que está relacionado com o aumento da fase β que irá “comprimir” a fase β . Aqui também tem-se o papel do oxigênio, que entra intersticialmente na fase β , distorcendo a estrutura cristalina a ponto de aumentar o parâmetro de rede. Devido ao fator de empacotamento da fase β ser elevado, o oxigênio tem grandes dificuldades de acomodar-se intersticialmente em sua cela unitária, não a distorcendo. Após a primeira dopagem, o parâmetro de rede da fase β diminuiu, embora a quantidade de oxigênio seja maior nesta condição. Era esperada uma maior distorção da rede a ponto de aumentar o parâmetro de rede, porém, pelo aumento da fase β , que inclusive aumentou sua razão c/a , “comprimiu” a fase β , explicando a diminuição de seu parâmetro de rede.

Após a segunda e terceira dopagem, o teor de oxigênio diminuiu e houve o aumento da fase β em relação a primeira dopagem, sendo que o parâmetro de rede a da fase β da Ti-15Mo#4 diminuiu e o da Ti-15Mo#5 aumentou em relação a Ti-15Mo#3.

A Figura 38 mostra a variação do parâmetro de rede a da fase η com a quantidade de fase β e com a quantidade de oxigênio. É possível observar, por intermédio desta figura, que o parâmetro de rede a da fase β tem uma tendência a diminuir com o aumento da concentração da fase β , ao contrário do oxigênio onde seu comportamento não é claro. Mas para uma análise mais completa é importante sempre levar em consideração estes dois parâmetros.

A Figura 39 mostra a relação c/a em função da concentração de fase β e da quantidade de oxigênio. É possível observar que para pequenas concentrações da fase β o

valor da razão c/a sofre grandes alterações. Para a amostra Ti-15Mo#0 o valor 1,74 pode ser explicado pelo gradiente de temperatura do cadinho que é refrigerado a água e assim a estrutura hexagonal formada é distorcida. Para a amostra Ti-15Mo#2 o baixo valor da razão c/a pode ser explicado pelo fato de que o tratamento térmico permitiu o crescimento da fase β que comprimiu a estrutura hexagonal, diminuindo os valores dos parâmetros c e a .

Tabela 7 - Valores encontrados para as concentrações das fases e seus parâmetros de rede.

Amostra	Fase β (%p)	$a=b=c$ (Å)	Fase γ (%p)	$a=b$ (Å) c (Å)	c/a
Ti-15Mo#0	97,7	$3,2637 \pm 0,0006$	2,30	$2,69 \pm 0,02$ $4,69 \pm 0,05$	1,74
Ti-15Mo#1	75,5	$3,2564 \pm 0,0008$	24,5	$2,953 \pm 0,002$ $4,690 \pm 0,004$	1,59
Ti-15Mo#2	97,9	$3,2631 \pm 0,0005$	2,1	$2,82 \pm 0,01$ $4,08 \pm 0,02$	1,48
Ti-15Mo#3	95,7	$3,2624 \pm 0,0005$	4,3	$2,950 \pm 0,003$ $4,73 \pm 0,01$	1,60
Ti-15Mo#4	81,8	$3,2582 \pm 0,0006$	18,2	$2,948 \pm 0,003$ $4,703 \pm 0,007$	1,60
Ti-15Mo#5	72,9	$3,2594 \pm 0,0007$	27,1	$2,954 \pm 0,002$ $4,695 \pm 0,003$	1,59

V.5 - Densidade

A Tabela 8 apresenta os valores da densidade obtidos experimentalmente, utilizando o Princípio de Arquimedes.

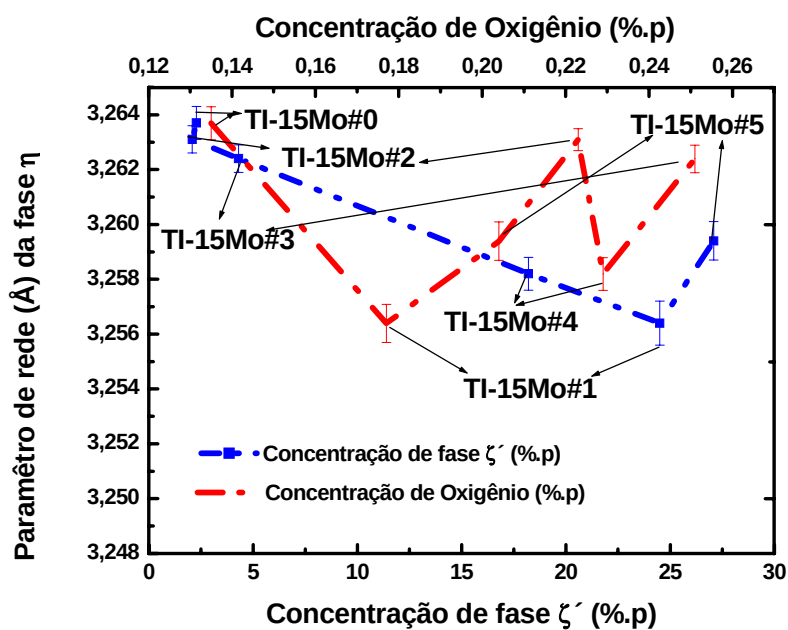


Figura 38 – Parâmetros de rede das amostras da liga Ti-15Mo estudadas neste trabalho em função da concentração de oxigênio e de fase ζ' .

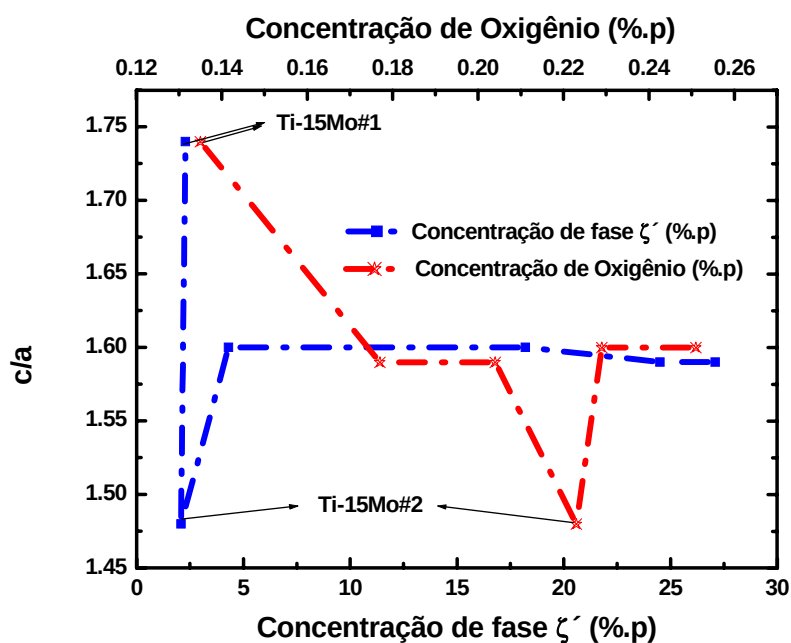


Figura 39 – Parâmetros de rede das amostras da liga Ti-15Mo estudadas neste trabalho em função da concentração de oxigênio e de fase ζ' .

Tabela 8 - Densidade para as amostras da liga Ti-15Mo utilizadas neste trabalho.

Amostra	ρ (g/cm ³)
Ti-15Mo#0	4,96 ± 0,01
Ti-15Mo#1	5,02 ± 0,01
Ti-15Mo#2	4,99 ± 0,01
Ti-15Mo#3	4,98 ± 0,01
Ti-15Mo#4	5,03 ± 0,02
Ti-15Mo#5	5,00 ± 0,01
Ti-15Mo (valor teórico)	4,97
Ti cp	4,50 ± 0,01

Os valores obtidos para a densidade da liga Ti-15Mo#0 coincidem com o valor teórico da liga Ti-15Mo [35], o que é um indicativo que o cálculo estequiométrico da liga foi realizado de forma satisfatória. Após o forjamento, houve um aumento da densidade, podendo ser explicado pela alteração microestrutural com o aumento da fase β , pois esta fase possui uma maior densidade em relação a α , devido ao maior fator de empacotamento. Nas amostras Ti-15Mo#2, Ti-15Mo#3 e Ti-15Mo#5 as densidades são iguais e são maiores que a Ti-15Mo#0, o que também está relacionado com alteração microestrutural destas amostras ocasionadas pela fase β . Na amostra Ti-15Mo#4 houve um novo aumento na densidade que pode ser explicado pela alteração microestrutural sendo que a quantidade de fase β é próxima da amostra Ti-15Mo#1, o que pode ser verificado na Tabela 7. Embora as amostras possuam oxigênio e nitrogênio, estes gases não influenciam no valor da densidade, o que pode ser explicado pelo fato da densidade do oxigênio e nitrogênio, que são $1,42 \times 10^{-3}$ g/cm³ e $1,25 \times 10^{-3}$ g/cm³, respectivamente, muito menores quando se comparadas com os elementos da liga, como molibdênio e titânio, que possuem densidade de 10,22 g/cm³ e 4,54 g/cm³, respectivamente. Assim os elementos intersticiais não influenciam de forma significativa a densidade das ligas.

V.6 - Microscopia Eletrônica de Varredura

Com o objetivo de uma melhor compreensão da microestrutura, foram realizadas medidas de microscopia eletrônica de varredura, pois permitem maior capacidade de ampliação e qualidade da imagem. As micrografias das amostras das ligas Ti-15Mo utilizadas

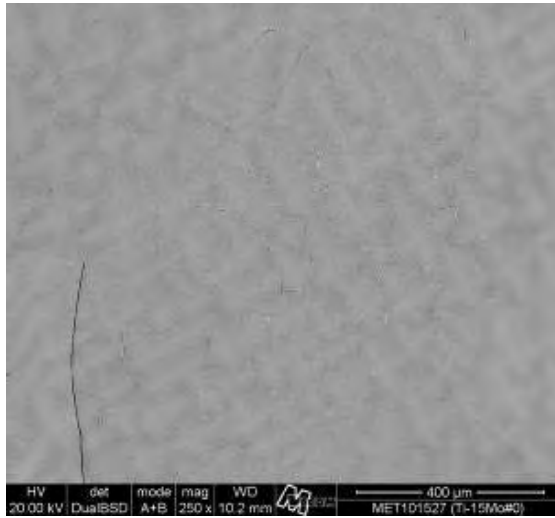
neste trabalho, estão apresentadas nas Figuras 40 a 45, com ampliações de 250, 500, 1000, 2000 e 5000 vezes.

A amostra Ti-15Mo#0 apresenta grãos pequenos e de formato irregular, com estrutura dentrítica característica da fase β , como pode ser visto na Figura 40. O refinamento realizado no difratograma de raios X pelo método de Rietveld revelou a presença de uma concentração de fase β' em torno de 2,3%, o que não pode ser visto nas micrografias, devido à sua baixa concentração.

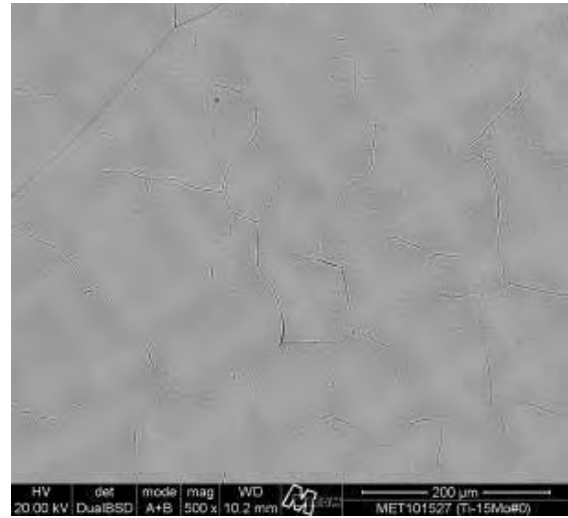
Após o forjamento rotativo a quente, observa-se uma conformação diferente dos grãos ficando menores e de formato irregular, sendo também possível observar deformação plástica não uniforme, o que é característico de materiais que passaram por processos termomecânicos. Este é o caso da amostra Ti-15Mo#1, mostrado na Figura 41. A análise do difratograma de raios X pelo método de Rietveld neste caso, revelou que a região intra-grãos possui cerca de 25% de fase β' .

Após o tratamento térmico de homogeneização, houve um grande aumento no tamanho dos grãos, que está relacionado com o fornecimento de energia ao material que permitiu o crescimento. Esta observação pode ser conferida nas micrografias da amostra Ti-15%Mo#2, mostradas na Figura 42. A análise do difratograma de raios X pelo método de Rietveld neste caso apresentou uma concentração de fase β' em torno de 2,1%, o que não pode ser visto pelas micrografias devido a sua baixa concentração, assim como aconteceu para a amostra Ti-15Mo#0.

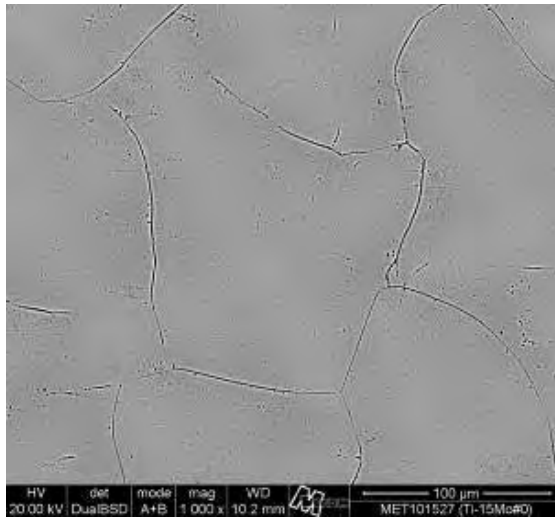
Após a primeira dopagem com oxigênio, não é possível observar um novo aumento de grãos. Porém, existe o aparecimento da fase martensita, o que é característico de titânio e suas ligas que sofreram resfriamento rápido. Esta observação pode ser conferida nas micrografias da amostra Ti-15%Mo#3, mostradas na Figura 43. As fases martensíticas em ligas de titânio podem ser de três tipos β' (hexagonal), β'' (ortorrômbica) e β''' (ortorrômbica de face centrada). Pela posição dos picos no difratograma de raios X, concluímos que se trata da fase β' que possui estrutura hexagonal. Com o refinamento pelo método de Rietveld foi possível quantificar esta fase tendo 4,30 %p. Esta fase possui a forma acicular, sendo distribuída nos contornos de grãos e espalhada em algumas regiões dentro do grão.



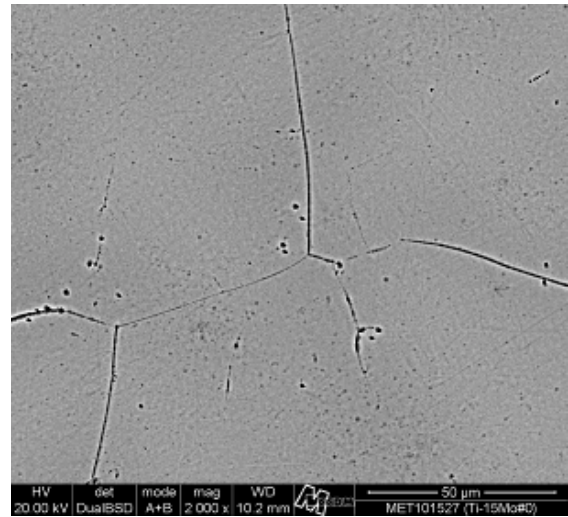
(a)



(b)

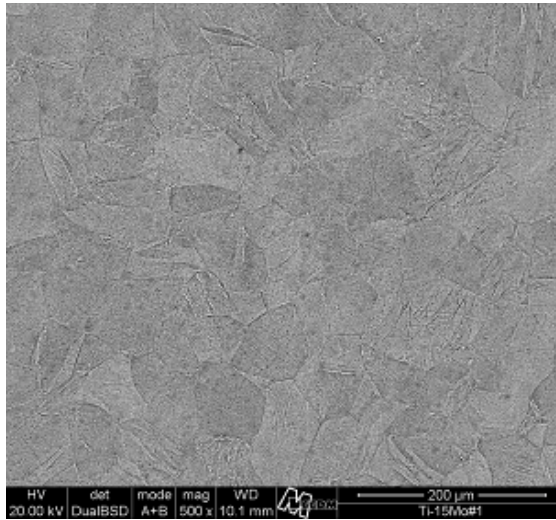


(c)

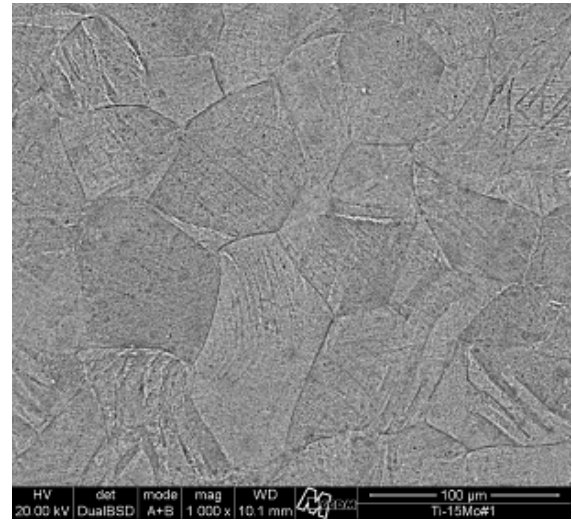


(d)

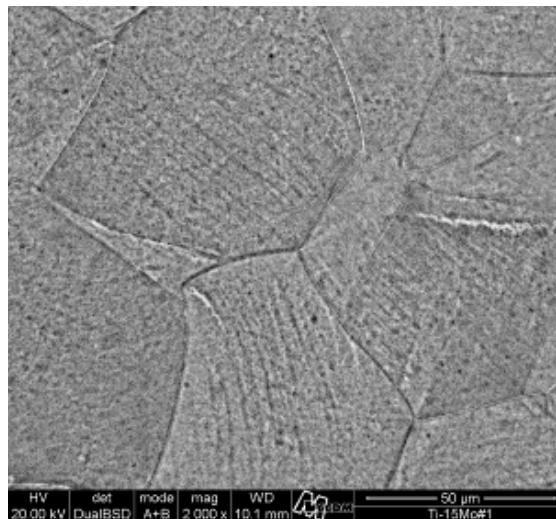
Figura 40 – Micrografias de MEV para a amostra Ti-15Mo#0, com ampliações de 250 X (a), 500 X (b), 1000 X (c) e 2000 X (d).



(a)



(b)



(c)

Figura 41 – Micrografias de MEV para a amostra Ti-15Mo#1, com ampliações de 500 X (a), 1000 X (b) e 2000 X (c).

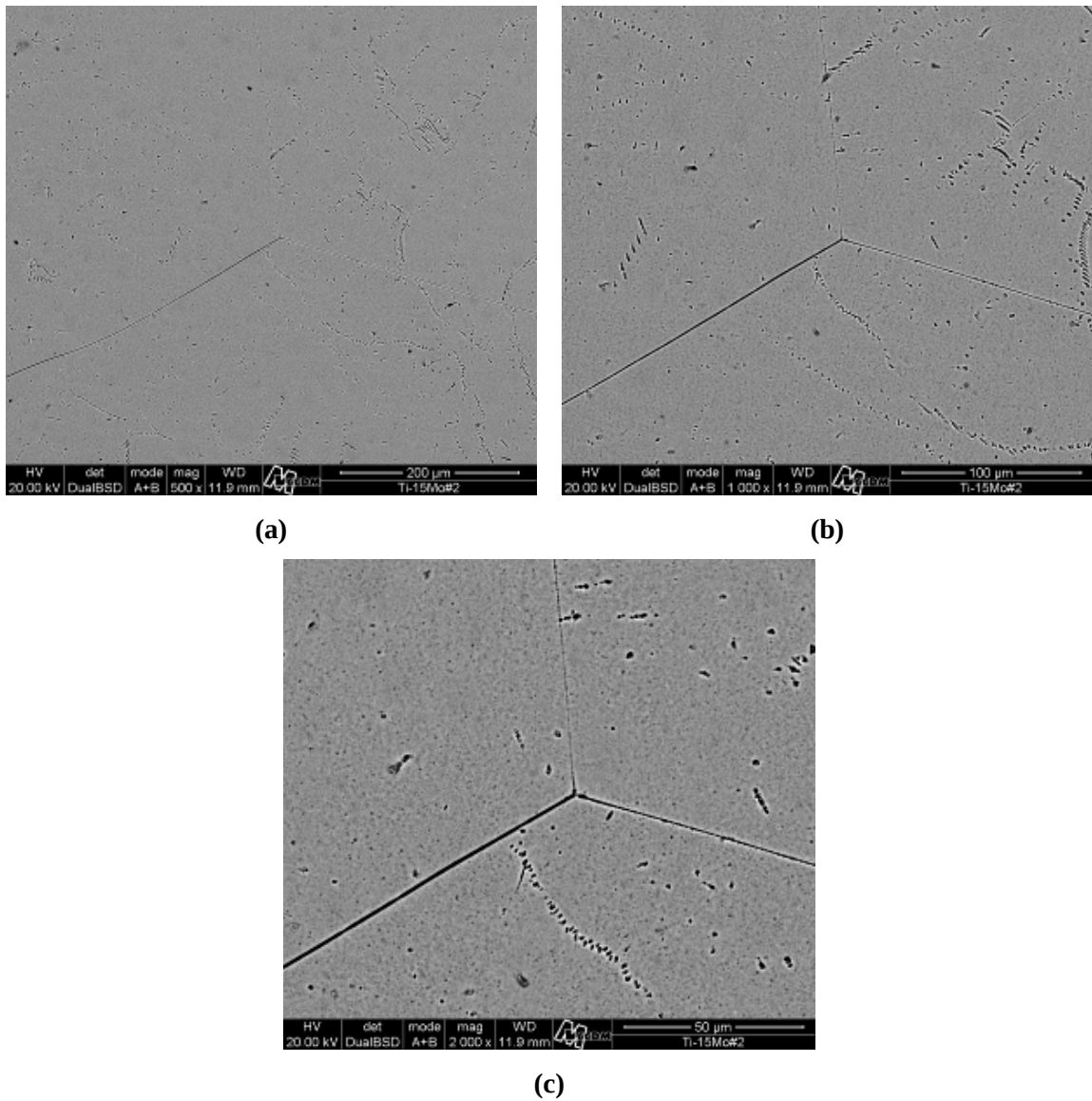


Figura 42 – Micrografias de MEV para a amostra Ti-15Mo#2, com ampliações de 500 X (a), 1000 X (b) e 2000 X (c).

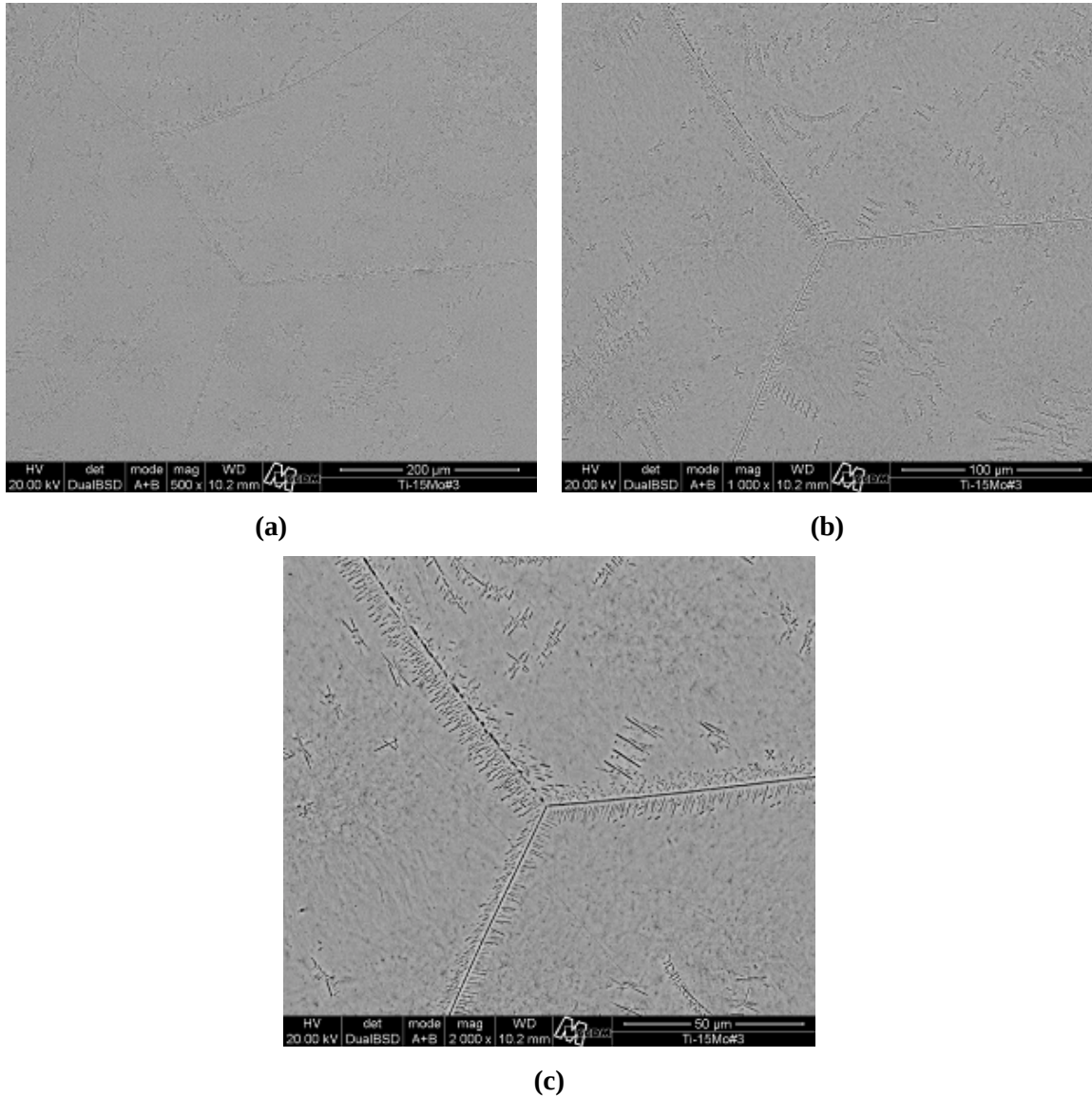


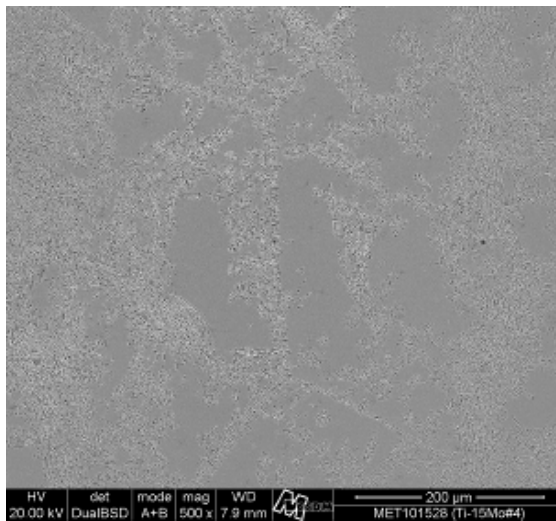
Figura 43 – Micrografias de MEV para a amostra Ti-15Mo#3, com ampliações de 500 X(a), 1000 X (b) e 2000 X (c).

Após a segunda dopagem, a fase martensita aumentou, como pode ser observado nas micrografias da amostra Ti-15Mo#4, mostradas na Figura 44. Este resultado era esperado uma vez que a amostra sofreu um resfriamento rápido. A fase β aumentou estando em torno de 18%.p obtido pelo refinamento do difratograma pelo método de Rietveld. Este aumento aconteceu uma vez que a segunda dopagem a amostra sofreu dois resfriamentos rápidos,

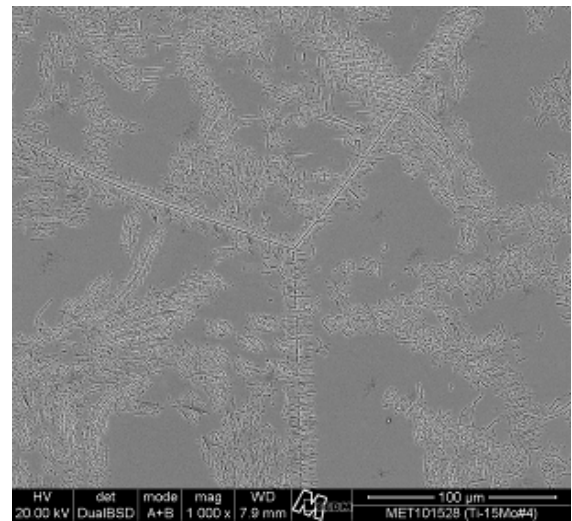
estando distribuída a partir dos contornos de grãos e certas regiões dentro do contorno de grão em maior quantidade.

Na Figura 45, para a amostra Ti-15Mo#5, após a terceira dopagem, observa-se que a fase β está distribuída homogeneamente em toda região do contorno de grão, sendo possível perceber o aumento da fase β em relação às condições anteriores. Nesta condição a quantidade de fase β foi de 27%.p, pois nesta condição a amostra sofreu três resfriamentos rápidos.

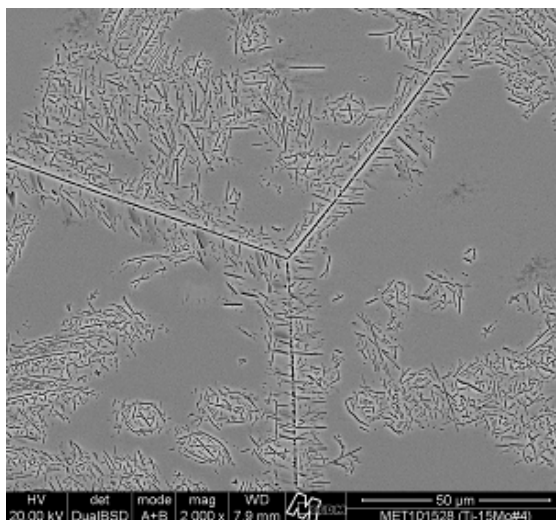
Discutindo com base na norma ASTM F 2066 - 08 [28], a microestrutura da liga Ti-15Mo pode possuir a estrutura β após recozimento ou possuir a estrutura $\alpha + \beta$. Para ser classificada como β deve ser recristalizada completamente na fase β . Sendo que a fase α não deve ser observada numa ampliação de 100 vezes. Para a estrutura $\alpha + \beta$ a microestrutura deve ser uma fina dispersão de fase α e β resultante do processamento no campo $\alpha + \beta$. Neste caso, a amostra Ti-15Mo#2 seria considerada β pela norma ASTM F 2066 - 08 [28] uma vez que mesmo com uma ampliação de 2000 X no microscópio eletrônico de varredura não foi possível observar fase martensítica α . Porém, os difratogramas de raios X mostram os picos da fase α , sendo inclusive calculada a concentração desta fase pelo método de Rietveld, mostrando que não é exclusivamente β . Tem-se num ponto interessante, pois pelas micrografias apresentadas não foi possível observar estruturas de fase α , já que pela norma F 2066-08, a microestrutura deveria ser β . Porém, analisando o difratograma de raios X pelo método de Rietveld foi possível quantificar as fases α e β , mostrando que a microestrutura da liga é $\alpha + \beta$. Isto gera um impasse, pois dependendo da técnica que se utiliza para caracterizar a microestrutura, seja por micrografias ou análise quantitativa a partir da difração de raios X, pode ocorrer erros na classificação, pois as micrografias têm limitações para a detecção para concentrações baixas de outras fases. A análise de difração de raios X se não for realizada de forma quantitativa, também pode induzir a erros, pelo fato de que apenas podem ser retiradas informações qualitativas. Assim, a análise pelo método de Rietveld é que mostra ser a mais adequada, pois permite analisar quantitativamente a microestrutura com segurança no resultados.



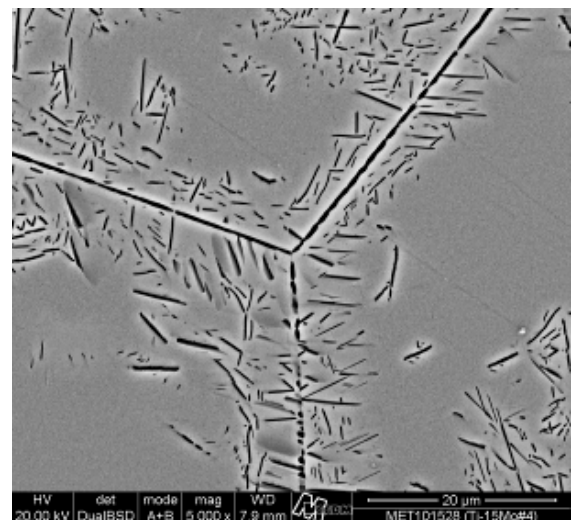
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 44 – Micrografias de MEV para a amostra Ti-15Mo#4, com ampliações de 500 X (a), 1000 X (b), 2000 X (c) e 5000 X (d).

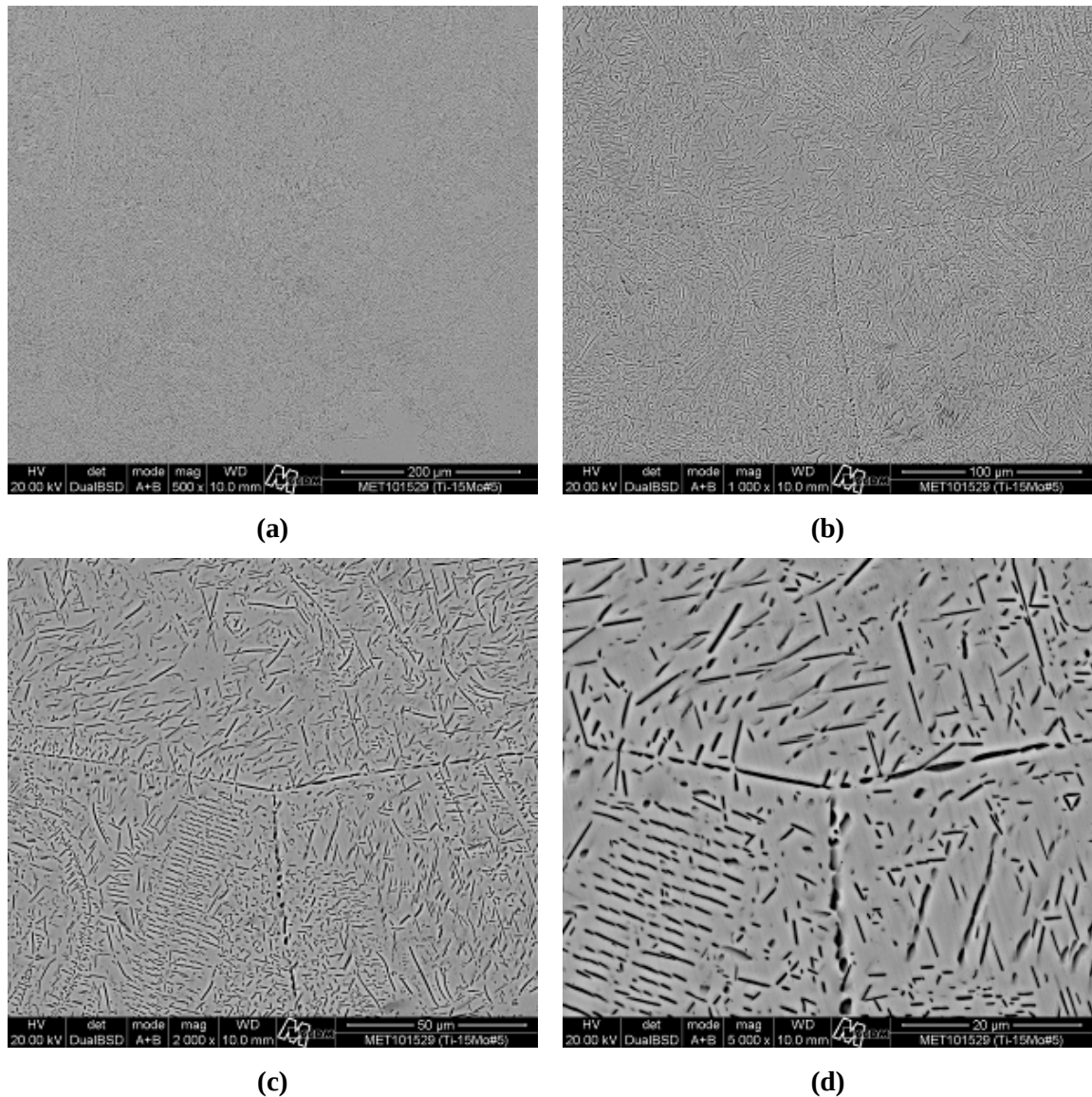


Figura 45 – Micrografia de MEV para a amostra Ti-15Mo#5, com ampliações de 500 X (a), 1000 X (b), 2000 X (c) e 5000 X (d).

As amostras Ti-15Mo#3, Ti-15Mo#4 e Ti15Mo#5 foram tratadas no campo $\checkmark + b$, e em suas micrografias foi possível observar a formação de martensita, sendo, portanto, classificadas como $\checkmark + b$. A norma ASTM F 2066 - 08 [25] estabelece que a microestrutura $\checkmark + b$ deve ser uma dispersão fina da fase $\checkmark$, e a amostra que satisfaz isto é a Ti-15Mo#5. A Ti-15Mo#5, portanto está dentro das especificações quanto à microestrutura e ao teor de gases oxigênio e nitrogênio.

V.7 - Microdureza

Os valores dos ensaios de microdureza Vickers para as amostras da liga Ti-15Mo, são apresentados na Tabela 9 e a Figura 46 mostra uma comparação dos resultados obtidos neste trabalho e resultados previamente publicados na literatura.

Pelos valores mostrados na Tabela 9 e pela Figura 46, é possível observar que a adição de molibdênio aumenta o valor de microdureza em relação ao Ti cp, o que era de se esperar pelo fato do molibdênio ter dureza mais elevada que o Ti cp. Pode se verificar que o valor da microdureza das ligas Ti-15Mo#0, Ti-15Mo#1 e Ti-Mo#2 encontram-se de acordo com o trabalho de Niinomi [15], Sugano e colaboradores [16], Ho e colaboradores [17] e Nag e colaboradores [62], e que com as dopagens com oxigênio houve um grande aumento nos valores de dureza.

Tabela 9 - Valores de Dureza para as amostras da liga Ti-15Mo utilizadas neste trabalho.

Amostra	Microdureza (HV)	%p fase Ũ	%p Oxigênio
Ti cp	203 ± 4		
Ti-15Mo#0	325 ± 17	2,3	0,137 ∂ 0,005
Ti-15Mo#1	370 ± 6	24,5	0,177 ± 0,004
Ti-15Mo#2	374 ± 10	2,1	0,223 ± 0,002
Ti-15Mo#3	492 ± 14	4,3	0,251 ± 0,008
Ti-15Mo#4	470 ± 6	18,2	0,229 ∂ 0,005
Ti-15Mo#5	457 ± 7	27,1	0,204 ∂ 0,008
Niinomi [15]	307		
Sugano [16]	325		
Ho [17]	310		
Nag [62]	279		

A amostra Ti-15Mo#1 possui maior microdureza do que a Ti-15Mo#0, o que pode ser explicado pelo fato de que após o forjamento rotativo houve aumento nas tensões internas das amostras, diminuição dos tamanhos de grãos, além do aumento fase Ũ, tudo isto dificulta o movimento das discordâncias e eleva o valor da microdureza. A análise quantitativa de fases mostrou que a amostra Ti-15Mo#1 tem em torno de 25% de fase Ũ e como esta fase tem

maior dureza que a fase β , a tendência era obter uma microdureza maior na liga. Após o tratamento térmico (amostra Ti-15Mo#2), houve uma diminuição da fase β , e era de se esperar que a microdureza diminuísse, porém não houve alteração, o que está possivelmente relacionado com o aumento da concentração de oxigênio. Porém, pode ter acontecido de que nem todo oxigênio difundiu na forma de intersticiais, podendo parte dele sido aprisionado nos contornos de grãos, dificultando assim, a movimentação das discordâncias, o que compensaria a diminuição dos contornos de grãos e da redução da fase β .

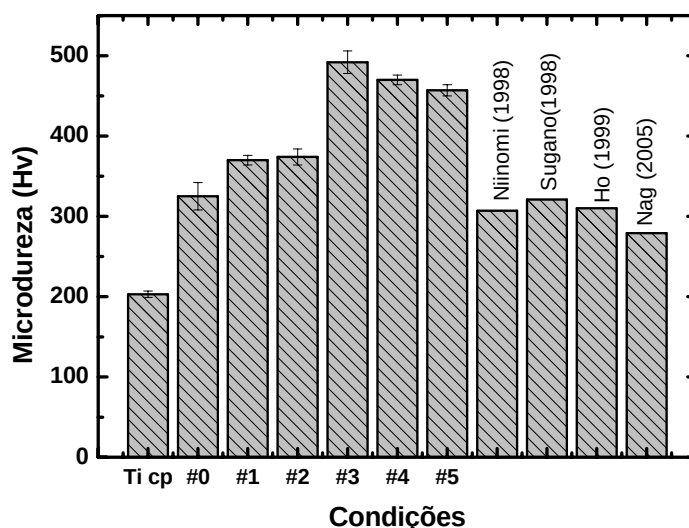


Figura 46 – Valores do ensaio de microdureza para as amostras da liga Ti-15Mo estudadas neste trabalho, comparadas com resultados da literatura.

Com a primeira dopagem com oxigênio (amostra Ti-15Mo#3), houve um aumento significativo da microdureza, o que pode ser explicado pelo fato de aumentar a fase β e a concentração de oxigênio foi a maior de todas as condições, podendo ter ocorrido também endurecimento por aumento do teor de oxigênio nos contornos de grãos. Esta afirmação é corroborada com os resultados de espectroscopia mecânica (os quais serão vistos mais adiante), uma vez que para a condição Ti-15Mo#3, embora tenha o maior teor de oxigênio, a decomposição da estrutura de relaxação mostra que os processos Mo-O e Ti-O são pouco intensos, ou seja, tem poucos átomos de oxigênio ocupando os sítios intersticiais, desta forma pode ter átomos de oxigênio estando em outros locais como nos contornos de grãos. Após a

segunda e terceira dopagem com oxigênio, amostras Ti-15Mo#4 e Ti-15Mo#5, respectivamente, houve a diminuição da microdureza em relação a Ti-15Mo#3. Embora a concentração da fase ζ' aumentou para as amostras Ti-15Mo#4 e Ti-15Mo#5, respectivamente, seria esperado que a microdureza aumentasse, mas ocorreu a diminuição. Uma possível explicação para isto é que o oxigênio em solução sólida quanto maior a quantidade tenha a função de aumentar a microdureza, sendo este papel predominante sobre o endurecimento por precipitação de fase.

Na Figura 47 é mostrado um gráfico da concentração de oxigênio e da fase ζ' em função da microdureza, para as amostras Ti-15Mo#2, Ti-15Mo#3, Ti-15Mo#4 e Ti-15Mo#5, pois tais amostras têm o tamanho de grão aproximadamente igual.

Analisando a Figura 47, pode-se observar que seus comportamentos analisados de forma independente são diferentes entre si, o que significa que devem ser analisados simultaneamente, uma vez que a cada etapa do processamento está variando a microestrutura e a concentração de oxigênio.

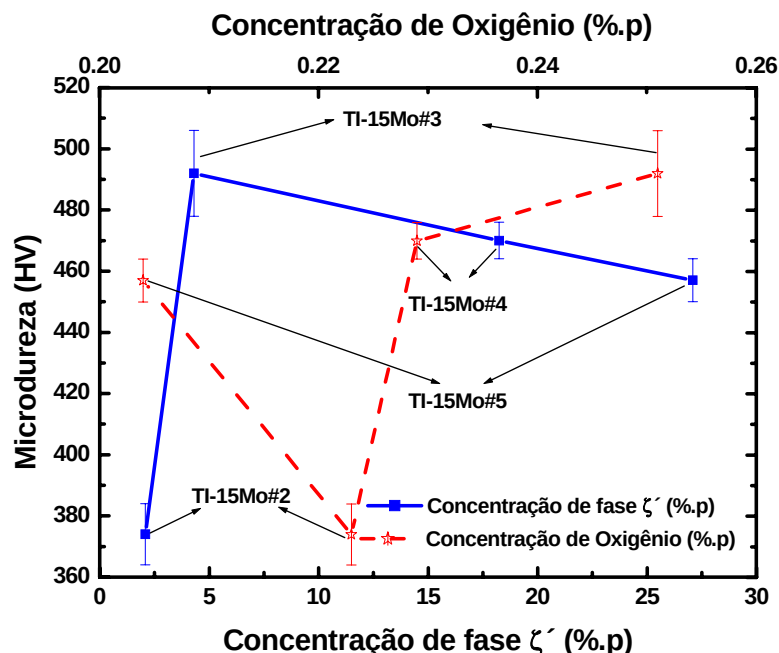


Figura 47 – Análise da microdureza das amostras da liga Ti-15Mo estudadas neste trabalho em função da concentração de oxigênio e da fase ζ' .

V.8 - Módulo de Elasticidade

O módulo de elasticidade do titânio comercialmente puro, da liga Ti-15Mo na condição após o forjamento rotativo (Ti-15Mo#1), após o tratamento térmico (Ti-15Mo#2) e após as dopagens com oxigênio (Ti-15Mo#3, Ti-15Mo#4 e Ti-15Mo#5) é apresentada na Figura 48.

Observa-se um decréscimo do módulo de elasticidade com o aumento da temperatura, que é característico da maioria dos metais, devido ao amolecimento natural que possuem com a elevação da temperatura. Os resultados mostram que este material tem grande potencial para ser usado como biomaterial, principalmente em aplicações ortopédicas. O módulo de elasticidade das ligas do tipo b, recentemente desenvolvidas, está em torno de 85 GPa [27], em concordância com os resultados obtidos para a liga Ti-15Mo.

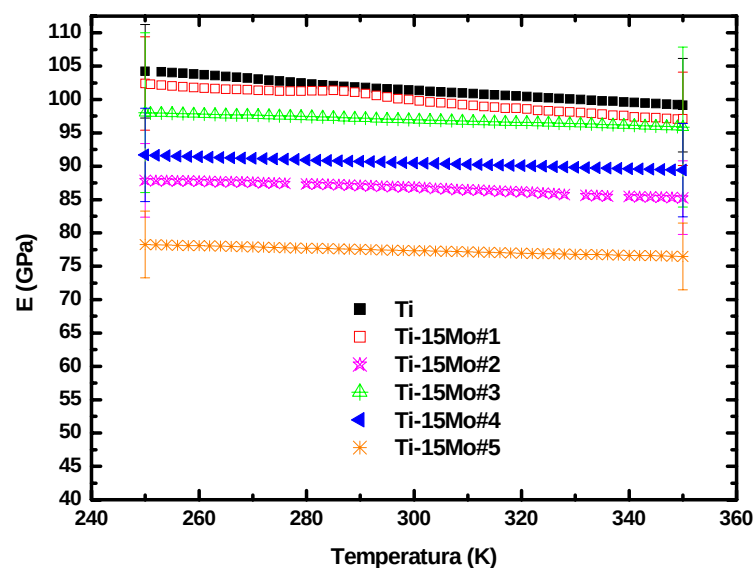


Figura 48 - Módulo de elasticidade para amostras da liga Ti-15Mo após o forjamento rotativo, após o tratamento térmico e as dopagens com oxigênio, comparadas com o titânio comercialmente puro.

Já é bem conhecido da literatura que o módulo de elasticidade que a fase β exibe tem valor superior ao valor da fase α . O valor do módulo de elasticidade é relacionado com as

forças de atração e repulsão entre os átomos e à medida que a distância de equilíbrio entre os átomos aumenta, o valor módulo tende a diminuir. Comparando-se a estrutura cristalina da fase β em relação a fase α , constata-se que a distancia entre os átomos é maior na estrutura cúbica de corpo centrado. Com os átomos mais próximos a força de atração é maior e desta forma aumenta o valor do módulo de elasticidade [59].

Em sistemas binários como o Ti-V, com a quantidade adequada de elemento estabilizador, pode se estabilizar a fase beta. De acordo com Lütjering [59], com isto ocorre a diminuição do módulo e pode-se concluir que o módulo de elasticidade da fase β é menor e que está associado com a presença de β estabilizadores, que além de provocar a estabilização de fases, ainda podem interferir na distancia de ligação entre os átomos da liga.

Foi possível observar que adição de molibdênio diminui o valor do módulo de elasticidade em relação ao titânio cp, o que está de acordo com a literatura [7,8]. Analisando as várias condições das amostras da liga Ti-15Mo, foi possível observar que a amostra Ti-15Mo#1, possui o maior módulo de elasticidade e isto pode ser explicado pela grande quantidade de fase β presente em sua microestrutura, além de tensões internas causadas pelo forjamento rotativo a quente. Nas amostras após tratamento térmico de homogeneização (amostra Ti-15Mo#2) houve uma significativa diminuição do valor do módulo de elasticidade, que é atribuído à diminuição significativa da fase β , embora a concentração de oxigênio tenha aumentado. Após a primeira dopagem com oxigênio (amostra Ti-15Mo#3) houve um aumento do módulo, o que pode ser explicado pelo fato da fase β ter aumentado como também a quantidade de oxigênio. O oxigênio sofre um rearranjo local de seus átomos em solução sólida dentro da fase β , acarretando no aumento módulo de elasticidade.

A Tabela 10 mostra os valores obtidos para o módulo de elasticidade à 37 °C (temperatura corpórea) e a Figura 49 mostra um comparativo dos valores do módulo de elasticidade obtidos neste trabalhos com valores encontrados na literatura.

Pelos valores mostrados na Tabela 10 e pela Figura 49, é possível observar que a adição de molibdênio mostra uma tendência de diminuir o módulo de elasticidade em relação ao Ti cp. Pode-se verificar que o valor de módulo da liga Ti-15Mo deste trabalho encontra-se de acordo com o trabalho de Niinomi [15], Ho e colaboradores [17], Nag e colaboradores

[62]. Os valores de módulo deste trabalho par as amostras Ti-15Mo#1, Ti-15Mo#3 e Ti-15Mo#4 apresentaram os mesmos valores do Ti cp, pela incerteza da medida. Porém, de qualquer modo os seus valores estão abaixo de outras ligas como a Ti-6Al-4V que é uma das mais utilizadas na área ortopédica, como também, o valor menores de módulo de elasticidade se comparado ao aço 316 L, Co-Cr e Ta cp. Os valores obtidos da liga Ti-15Mo é cerca da metade delas, como pode ser visto na Figura 49.

Tabela 10 - Módulo de Elasticidade à 37°C após os processamentos.

Amostra	Módulo de Elasticidade (GPa)	%p fase Ũ	%p Oxigênio
Niinomi [15]	78		
Ho [17]	71		
Nag [62]	124		
Co-Cr [24]	240		
Aço 316L [24]	210		
Ta cp [24]	200		
Ti-6Al-4V [24]	112		
Ti cp	101 ± 7		
Ti-15Mo#1	99 ± 7	24,5	0,177 ± 0,004
Ti-15Mo#2	86 ± 6	2,1	0,223 ± 0,002
Ti-15Mo#3	97 ± 11	4,3	0,251 ± 0,008
Ti-15Mo#4	90 ± 7	18,2	0,229 ± 0,005
Ti-15Mo#5	77 ± 5	27,1	0,204 ± 0,008

Para as amostras Ti-15Mo#2 e Ti-15Mo#5 os valores foram cerca de 10% menores que o Ti cp mesmo levando em consideração a incerteza da medida, isto esta relacionado com o aumento da distância de equilíbrio entre átomos, como também ao teor de oxigênio, pois este pode aumentar mais a magnitude das ligações e aumentar o valor do módulo. Sendo que nas amostras Ti-15Mo#2 e Ti-15Mo#5 o teor de oxigênio era baixo. A amostra Ti-15Mo#5 esta dentro na norma ASTM F 2066 - 08 [28] tanto quanto a microestrutura e ao teor de gases e apresentou o menor valor de módulo de elasticidade.

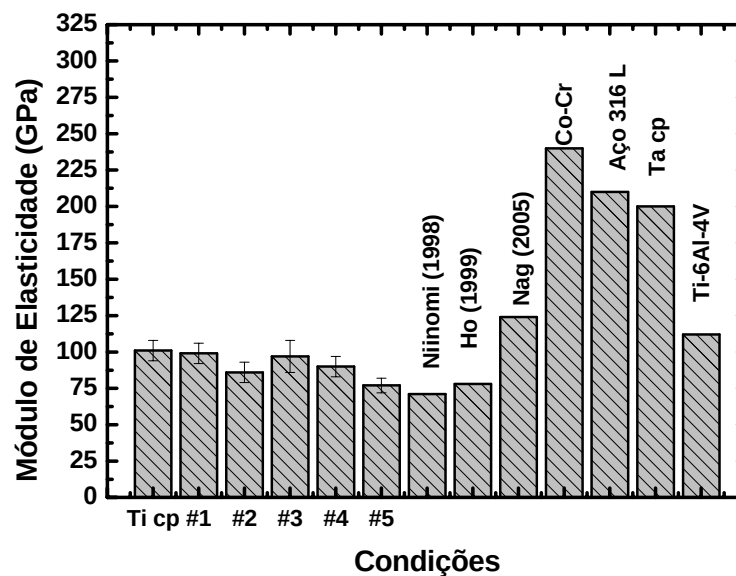


Figura 49 – Valores do ensaio de módulo de elasticidade para as amostras Ti-15Mo utilizadas neste trabalho, comparado com a literatura.

Na Figura 50 é mostrado o gráfico do módulo de elasticidade em função da concentração de oxigênio e da quantidade da fase β .

Assim, como ocorreu para a análise da microdureza, deve ser considerada simultaneamente a relação entre a estrutura do material e o teor de oxigênio, mostrando que a alteração do valor do módulo é inter-relacionada com estes dois parâmetros. Uma vez que a microestrutura é dependente do processamento, este altera a estrutura do material alterando parâmetros como distâncias de equilíbrio entre átomos, modificando desta forma o valor do módulo de elasticidade.

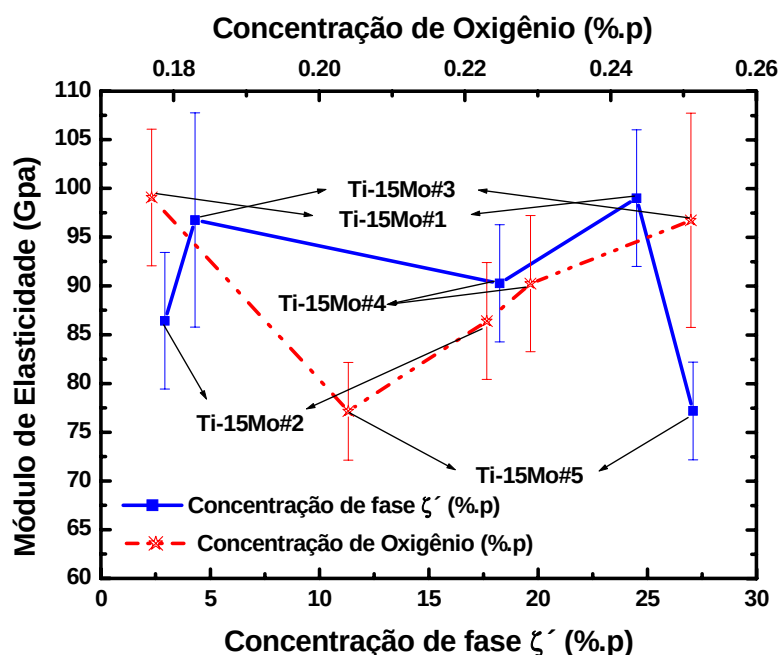


Figura 50 - Gráfico do módulo de elasticidade em função da concentração de oxigênio e da quantidade da fase ζ' .

V.9 – Corrosão

Foi analisada a variação do potencial do eletrodo em função do tempo até a estabilização deste potencial para se determinar o potencial de equilíbrio, que é fundamental para o estudo de corrosão. A Figura 51 mostra o gráfico comparativo do potencial de circuito aberto em função do tempo, para todas as amostras da liga Ti-15Mo estudadas neste trabalho. É possível observar que o potencial com passar do tempo vai ficando mais próximo de valores positivos e chega-se em um período que a variação do potencial quase não sofre alteração, entrando num estado quase estacionário, que ocorre pelo fato da formação de um óxido que passivou a superfície metálica. Este resultado foi observado para todas as condições de processamento, o que mostra que os processamentos não alteram a estabilidade eletroquímica deste óxido. O comportamento do potencial com o tempo mostra que a liga Ti-15Mo sofreu passivação espontânea [24], em todas as condições de processamento, o que é desejado para um biomaterial.

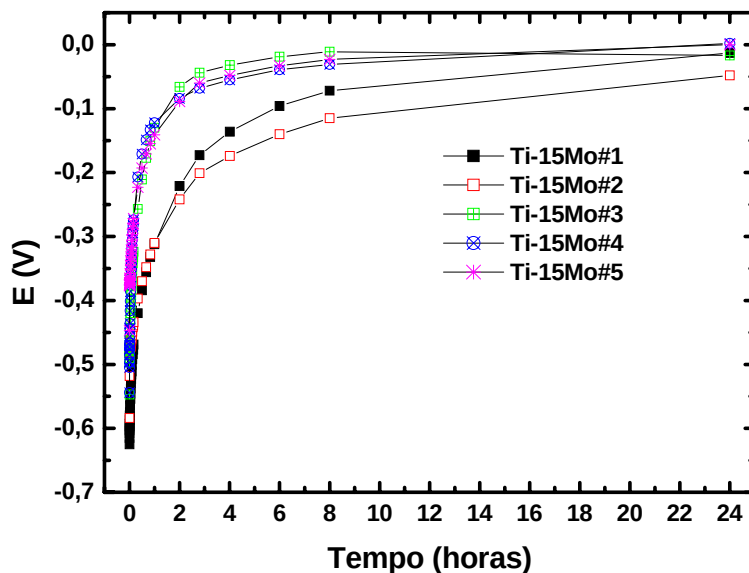


Figura 51 – Potencial de circuito aberto em função do tempo para as amostras da liga Ti-15Mo em todas as condições estudadas neste trabalho.

Depois da estabilização do potencial, uma voltametria de varredura linear com velocidade de 1 mV/s é realizada na faixa de potencial de 500mV mais negativos a 800 mV mais positivos que o potencial de equilíbrio.

A Figura 52 mostra a curva de polarização anódica e potenciodinâmica para a amostra Ti-15Mo#1, onde é observado uma região passiva (região 1) seguida por quebra e repassivação (região 2) [63]. O pico apresentado, região 2 da Figura 52 é devido a uma ruptura da passivação proporcional para um filme de óxido protetor (pré-existente) formado pela simples exposição da liga ao ar. Pela exposição da liga em atmosfera ambiente, que é rica em oxigênio, existe a formação de um filme óxido que protege a parte interna do material, inibindo sua corrosão (oxidação). Porém, quando se aumenta o potencial, a camada preexistente de oxido sofre ruptura e o metal antes não oxidado começa a se oxidar quando a corrente aumenta (região 3). Aumentando-se ainda mais o potencial chega-se a um ponto em que ocorre a formação de um espesso filme de oxido, repassivando a superfície metálica (região 4), onde a partir deste ponto mesmo se aumentando o potencial não haverá aumento da corrente, onde é definido o termo corrente de passivação.

A Figura 53 apresenta as curvas de polarização anódica potenciodinâmica para a liga Ti-15Mo em suas várias condições. É possível observar o desaparecimento do pico de ruptura de passivação, após as demais condições de processamento. Este desaparecimento é provavelmente devido a uma maior concentração de oxigênio presente nas amostras em relação a Ti-15Mo#1, como pode ser visto pelos dados mostrados na Tabela 10.

Na Tabela 11 são apresentados os valores do potencial de corrosão e da densidade de corrente para as amostras da liga Ti-15Mo em todas as condições estudadas neste trabalho. Estes valores foram obtidos por meio da extrapolação das curvas de Tafel. Pode ser observado, que o melhor potencial de corrosão obtido foi para amostra Ti-15Mo#4, onde seu potencial de corrosão é duas vezes maior se comparado ao Ti cp.

Tabela 11 – Potenciais de corrosão e densidade de corrente para as amostras da liga Ti-15Mo.

Amostra	E_{corr} (V)	I_{corr} (A/cm ²)	%p fase Ũ	%p Oxigênio
Ti cp	-0,28 V [64]			
Ti-6Al-4V	-0,56 V [64]			
Ti-15Mo#1	-0,32	$1,53 \times 10^{-9}$	24,50	$0,177 \pm 0,004$
Ti-15Mo#2	-0,24	$3,29 \times 10^{-9}$	2,08	$0,223 \pm 0,002$
Ti-15Mo#3	-0,17	$1,10 \times 10^{-8}$	4,30	$0,251 \pm 0,008$
Ti-15Mo#4	-0,14	$0,42 \times 10^{-8}$	18,20	$0,229 \pm 0,005$
Ti-15Mo#5	-0,26	$1,15 \times 10^{-8}$	27,09	$0,204 \pm 0,008$

Com exceção da amostra Ti-15Mo#1 que possui um valor de potencial de corrosão menor que a do Ti cp, os outros valores se apresentaram melhores, sendo que a amostra Ti-15Mo#4 possui o dobro do valor do potencial de corrosão do Ti cp. Com os valores altos de potencial de corrosão, existe a necessidade de maior fornecimento de energia para começar o processo corrosivo, e assim, quanto maior este valor mais difícil de ocorrer a corrosão e mais nobre é o comportamento do material.

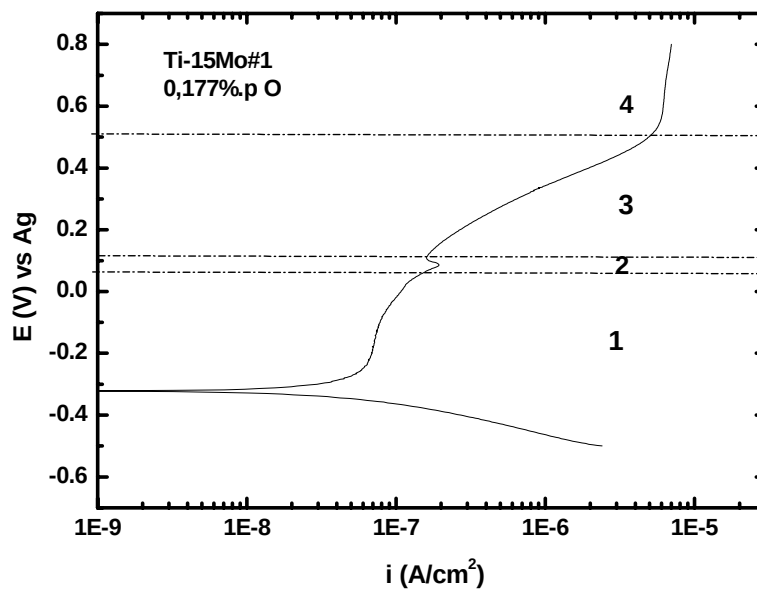


Figura 52 - Curva de polarização anódica potenciodinâmica para a amostra Ti-15Mo#1.

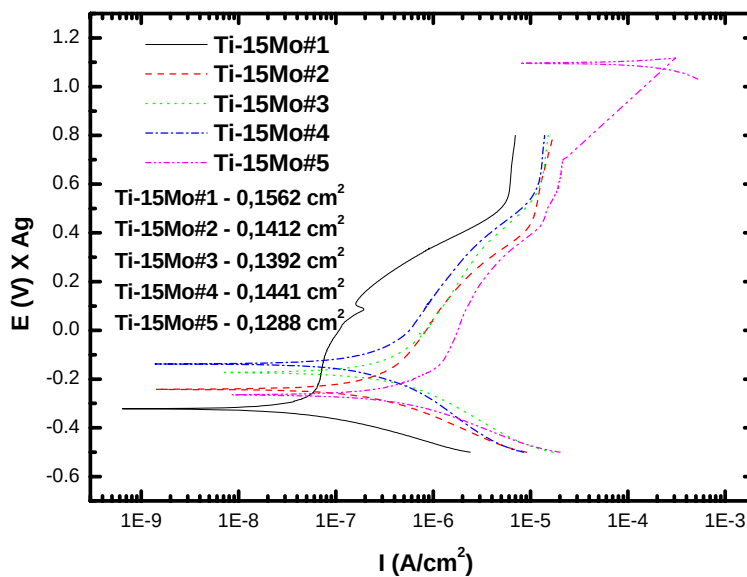


Figura 53 - Curva de polarização anódica potenciodinâmica para a liga Ti-15Mo em suas várias condições de processamento.

A densidade de corrente está relacionada com a cinética do processo, ou seja, uma densidade de corrente alta significa uma taxa de corrosão alta. O valor da densidade de corrente aumentou após os processamentos, sendo que o maior valor foi obtido para a amostra Ti-15Mo#5. Porém, a taxa de corrosão só é significativa quando está ocorrendo a corrosão. Embora os valores de densidade de corrente em ordem crescente Ti-15Mo#4, Ti-15Mo#1, Ti-15Mo#2, Ti-15Mo#3 e Ti-15Mo#5, o potencial de corrosão em ordem crescente é Ti-15Mo#1, Ti-15Mo#5, Ti-15Mo#2, Ti-15Mo#3 e Ti-15Mo#4. A liga Ti-15Mo#3, possui um potencial de corrosão uma vez e meio maior que o Ti cp, porém sua densidade de corrente é a maior de todas as condições. Porém, o parâmetro principal é o potencial de corrosão, pois ele é que vai determinar se ocorrerá ou não a corrosão e a densidade de corrente será significativa apenas quando começar a ocorrer o processo corrosivo. Observa-se que a liga Ti-15Mo#4 possui o melhor potencial de corrosão e a menor densidade corrente, o que é desejável.

Na Figura 54 é apresentado um gráfico do potencial de corrosão em função da concentração de oxigênio e de fase β . É possível observar que à medida que se aumenta a concentração de oxigênio existe a tendência de aumento do potencial de corrosão, o que era esperado, pois havendo mais oxigênio dentro da rede cristalina, os elementos de liga irão reagir menos com o oxigênio presente na solução, assim diminuindo a corrosão. Porém, esta análise deve levar em consideração a concentração de fase β , uma vez que para cada concentração de oxigênio a quantidade de fase β é diferente.

V.10 - Espectroscopia Mecânica

Os espectros de atrito interno como função da temperatura para a liga Ti-15Mo, na condição após forjamento (Ti-15Mo#1), tratada termicamente (Ti-15Mo#2), após a primeira dopagem (Ti-15Mo#3), após segunda dopagem (Ti-15Mo#4) e após a terceira dopagem (Ti-15Mo#5) foram obtidos por meio da técnica do Pêndulo de Torção existente no Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais da UNESP/Bauru, com frequência de oscilação de 7,0 a 35,0 Hz na faixa de temperatura compreendida entre 90 e 700 K. As medidas foram efetuadas utilizando-se taxa de aquecimento de aproximadamente 1,0 K/min e vácuo da ordem de 10^{-5} mbar.

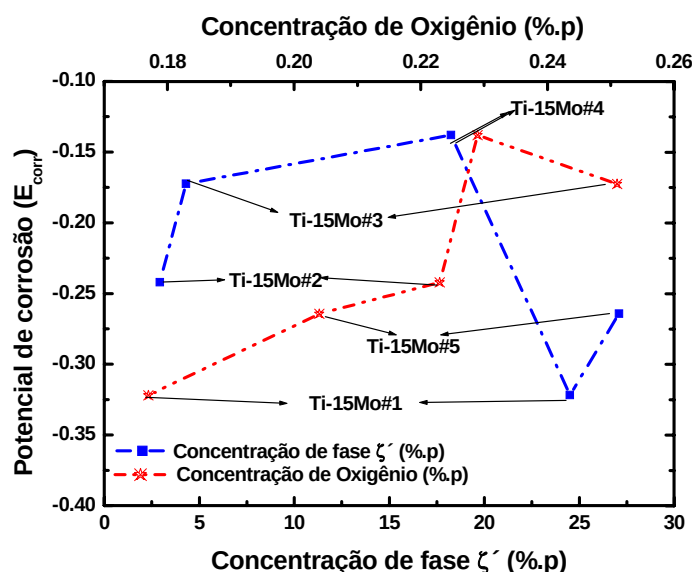


Figura 54 – Análise do potencial de corrosão para as amostras da liga Ti-15Mo estudadas neste trabalho, em função da concentração de oxigênio e da fase ζ' .

Na Figura 55 é apresentado o espectro anelástico para a amostra da liga Ti-15Mo, medida na condição após forjamento rotativo (amostra Ti-15Mo#1), para a maior frequência de oscilação. Observa-se um espectro um processo de relaxação em torno de 100K e um alto amortecimento na região de alta temperatura, característico de amostras com alto teor de deformações e tensões internas [31], uma vez que passou por um processo de forjamento rotativo a quente.

Na Figura 56 é apresentado o gráfico comparativo de atrito interno da condição após forjamento rotativo, com as três frequências de oscilação 7,14 e 35 Hz. Na região de 100 K, observa-se uma estrutura de relaxação termicamente ativada. Esta estrutura é relatada na literatura devido a reorientação de átomos de hidrogênio em torno da matriz metálica da liga (processo Ti-H) e de átomos de hidrogênio em torno de átomos de oxigênio aprisionados pela matriz metálica (processo Ti-O-H) [37]. Na região de alta temperatura acima de 500K, observa-se uma grande capacidade de amortecimento da liga. Este tipo de resultado também foi observado por Niemeyer e colaboradores [65] em ligas Ti-13Nb-13Zr. O forjamento rotativo ocasiona uma grande quantidade de tensões internas na amostra, o que provavelmente é responsável por este alto amortecimento.

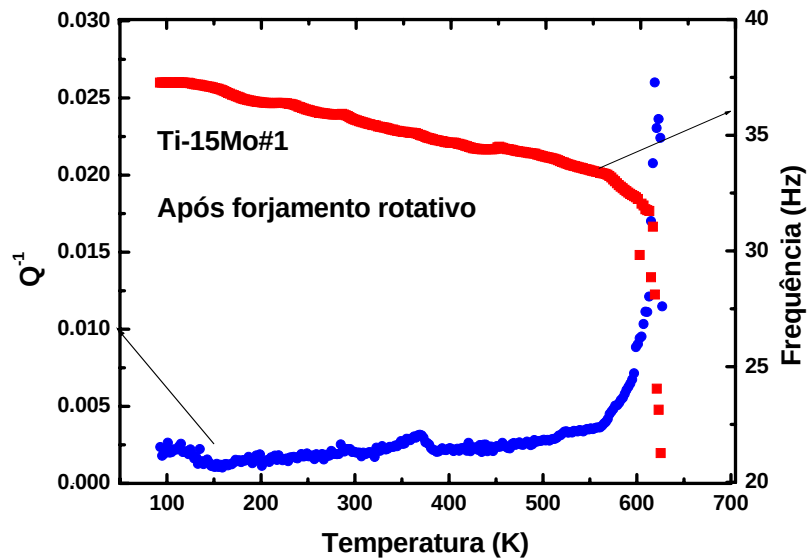


Figura 55 - Atrito interno como função da temperatura para uma amostra da liga Ti-15Mo medida na maior frequência, na condição após forjamento rotativo.

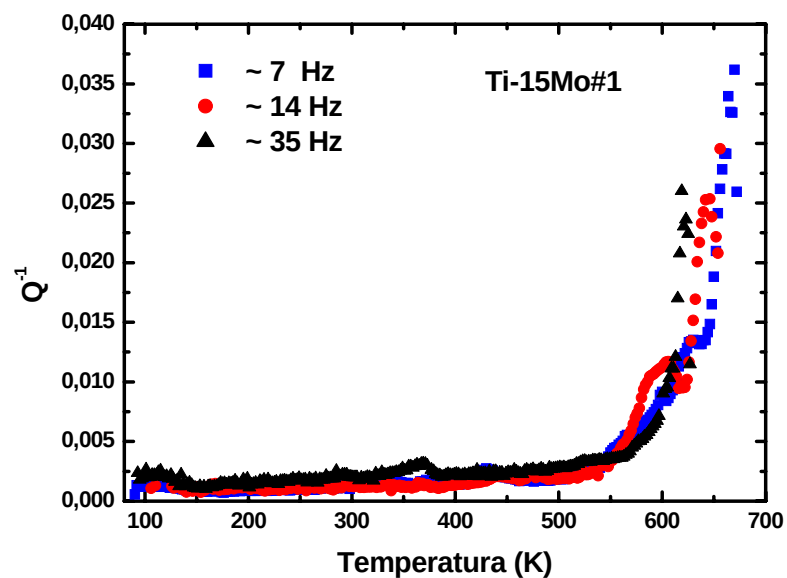


Figura 56 - Atrito interno como função da temperatura para amostras da liga Ti-15Mo, após o forjamento rotativo, comparando as três frequências de oscilação.

A amostra na condição após forjamento possuía muitas tensões internas, não sendo possível observar processos de relaxação, apenas o alto amortecimento devido a deformações. Além disso, após o forjamento rotativo existia uma grande concentração de fase β e como esta fase possui estrutura hexagonal compacta, com fator de empacotamento de 0,74, mais alto em relação à cúbica de corpo centrado (0,68), existe uma maior dificuldade de elementos como oxigênio e nitrogênio entrarem intersticialmente em cerca de 25% da amostra, contribuindo para o não aparecimento de processos de relaxação. Para aliviar estas tensões internas provenientes do processamento das amostras, foi realizado um tratamento térmico de homogeneização, com duração de 24 horas numa temperatura de 1000°C. Na Figura 57 são apresentados os espectro de atrito interno da liga Ti-15Mo após o tratamento térmico com a maior frequência de oscilação. É possível observar uma estrutura de relaxação em de torno de 400 K.

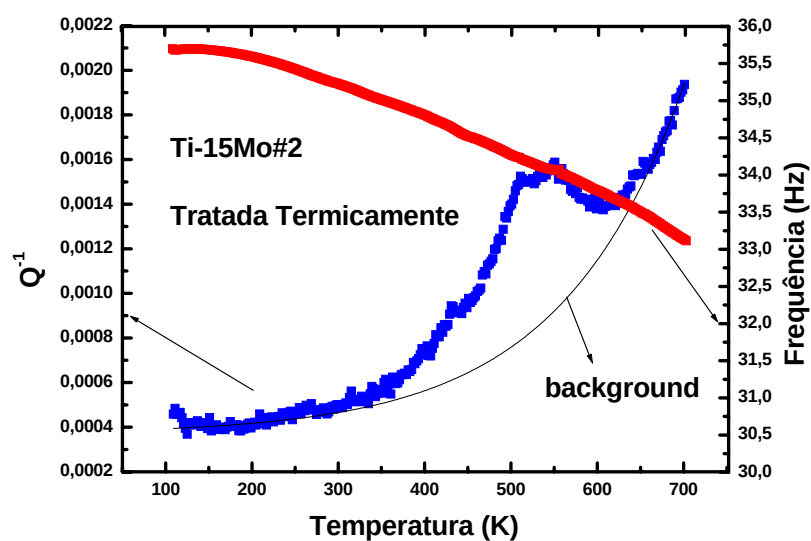


Figura 57 - Atrito interno como função da temperatura para uma amostra da liga Ti-15Mo medida na maior frequência, após o tratamento térmico.

Na Figura 58 tem-se um gráfico comparativo com as três frequências de oscilação, onde é possível observar que a estrutura de relaxação está se deslocando para regiões de maior temperatura à medida que aumenta a frequência de oscilação. Além disso, as amostras ainda possuem amortecimento na região de altas temperaturas, porém bem menor que na condição após forjamento rotativo.

A Figura 59 mostra o gráfico comparativo das medidas de atrito interno com a extração do background, onde é o possível observar com clareza que os picos vão se deslocando para as regiões de maior temperatura conforme aumenta se a frequência, mostrando o caráter termicamente ativado do processo de relaxação.

Em metais com estrutura cúbica de corpo centrado, defeitos pontuais como átomos de solutos intersticiais estão preferencialmente posicionados em sítios octaédrais, causando deformação local da rede cristalina com simetria tetragonal. Na ausência de tensão os átomos intersticiais estão distribuídos aleatoriamente nos sítios com eixos tetragonais. Com a aplicação de uma tensão mecânica externa ocorre a reorientação dos átomos intersticiais para diferentes sítios equivalentes [29-31,37].

Esta reorientação dos átomos para diferentes sítios equivalentes irá depender do tempo, ou seja, estes processos causam uma mudança com o tempo da configuração de equilíbrio dos defeitos para um novo e único estado de equilíbrio, quando uma oscilação mecânica é aplicada. Quando esta tensão é removida a mudança é revertida e com o tempo o estado de equilíbrio original é restaurado [29-31,37]. A dissipação de energia gerada durante a reorientação dos intersticiais, chamada atrito interno, alcança um valor máximo em uma temperatura característica (dependendo da frequência), conhecido como pico de Snoek. Pode-se observar pelos espectros anelásticos apresentados, a existência de estruturas de relaxação caracterizadas pelo pico de atrito interno e o degrau na curva de frequência, que são característicos do processos de relação tipo Snoek. As estruturas de relaxação do tipo Snoek, são atribuídos à reorientação induzida por tensão de átomos intersticiais em torno de átomos da matriz metálica [29-31,37].

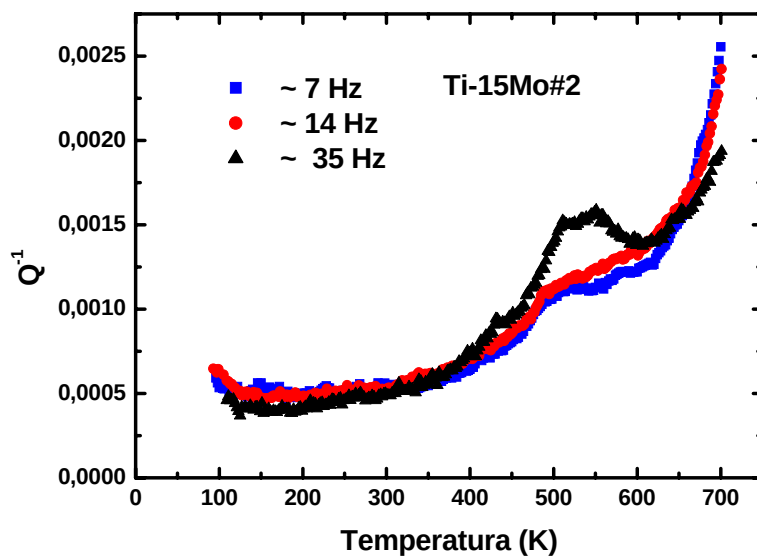


Figura 58 - Atrito interno como função da temperatura para amostras da liga Ti-15Mo após o tratamento térmico, comparando as três frequências de oscilação.

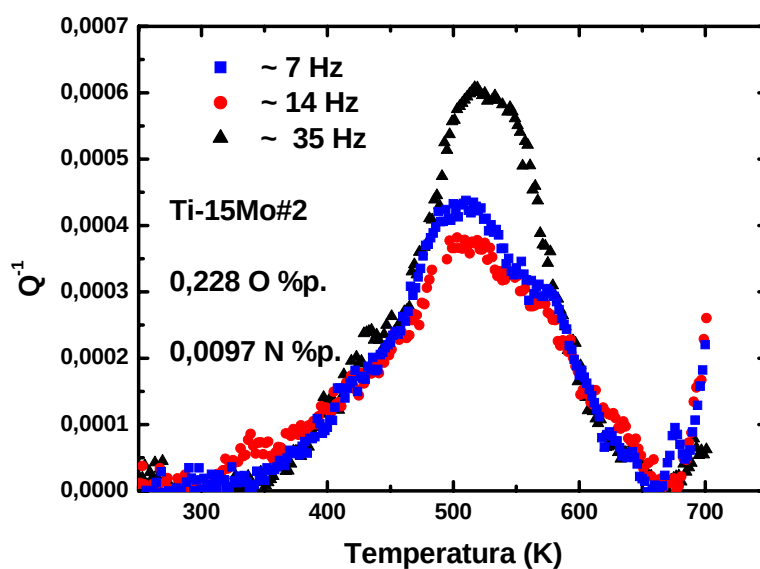


Figura 59 - Atrito interno como função da temperatura para amostras da liga Ti-15Mo após o tratamento térmico, com o background extraído, medida nas três frequências de oscilação.

Esse deslocamento com a temperatura mostra que a estrutura de relaxação é termicamente ativada. Assim, é válida a Lei de Arrhenius, equação (47). A condição básica para a ocorrência do pico de relaxação é que $\omega\tau=1$. Desta forma, aplicando essa condição e rearranjando a equação temos:

$$\ln f + 4 \ln \phi \tau_0^{-1} = 4 \frac{E}{kT_p} \quad (66)$$

Desta maneira medindo-se a temperatura e a frequência nas proximidades do pico e fazendo um gráfico do logaritmo da frequência em função da temperatura é possível obter os parâmetros necessários para calcular a energia de ativação e frequência dos saltos τ_0^{-1} , admitindo que o pico observado no espectro anelástico seja devido apenas a um processo de relaxação. A partir dos dados de atrito interno foi construído um gráfico do logaritmo da frequência em função do inverso da temperatura do pico, mostrado na Figura 60, onde é possível observar que os pontos experimentais estão em boa concordância com a Lei de Arrhenius, pelo fato de apresentarem uma linearidade muito boa. A fim de obter os parâmetros necessários para calcular a energia de ativação do processo e a frequência dos saltos, foi realizada uma regressão linear na curva experimental, utilizando o Microcal Origin®. O valor encontrado para a energia de ativação foi:

$$E = (3,13 \pm 0,01) \text{ eV}$$

Este valor apresenta uma discrepância com o que é encontrado na literatura. A Tabela 12 apresenta alguns valores de energia de ativação encontrados na literatura, para possíveis processos de relaxação devido à reorientação induzida por tensão que podem ser encontrados na liga Ti-15Mo.

Tabela 12 – Energia de ativação dos processos de relaxação encontrada na literatura.

Processo	E (eV)	Ref.
Mo-O	1,09	
Mo-N	1,23	
Ti-O	1,23	[29-31,37]
Ti-N	1,61	

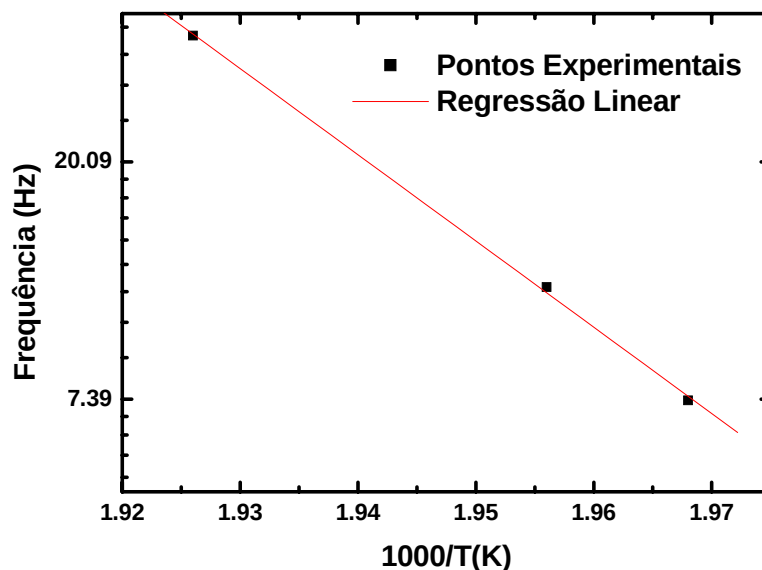


Figura 60 – Gráfico do logaritmo da frequência em função do inverso da temperatura para uma amostra da liga Ti-15Mo, após o tratamento térmico.

Os valores de energia de ativação obtidos pela Lei de Arrhenius, bem como a assimetria do pico no espectro anelástico, sugerem que a estrutura de relaxação observada não seja devido a um processo de relaxação simples, mas sim uma composição de mais processos de relaxação [29-31,37], sendo que os dados experimentais uma somatória destes processos.

Desta forma, é necessário decompor o espectro de atrito interno em seus picos constituintes. Para isto, foi utilizado o módulo Peak Fitting do software Origin®, onde foi possível fazer essa decomposição usando a equação de Debye (51), obtendo os parâmetros de relaxação para cada processo.

A Figura 61 mostra a curva experimental obtida para uma amostra da liga Ti-15Mo medida após o tratamento de homogeneização, com frequência de 35 Hz, onde estão decompostas em seus processos constituintes. Foram identificados quatro processos de relaxação, o primeiro, atribuído à reorientação induzida por tensão de átomos de oxigênio em torno dos átomos de molibdênio, processo Mo-O; o segundo, atribuído à reorientação induzida por tensão de átomos de nitrogênio em torno da de átomos de molibdênio, processo

Mo-N; o terceiro, atribuído a reorientação induzida por tensão de átomos de oxigênio em torno de átomos de titânio, processo Ti-O e o quarto processo, atribuído a reorientação induzida por tensão de átomos de nitrogênio em torno de átomos de titânio, processo Ti-N. Pelo espectro analisados observa-se que a superposição dos quatros processos é adequada à curva experimental. O processo com maior intensidade é Ti-O, devido à quantidade de titânio ser maior e que o oxigênio possuir mais concentração que o nitrogênio. Os parâmetros de relaxação são apresentados na Tabela 13.

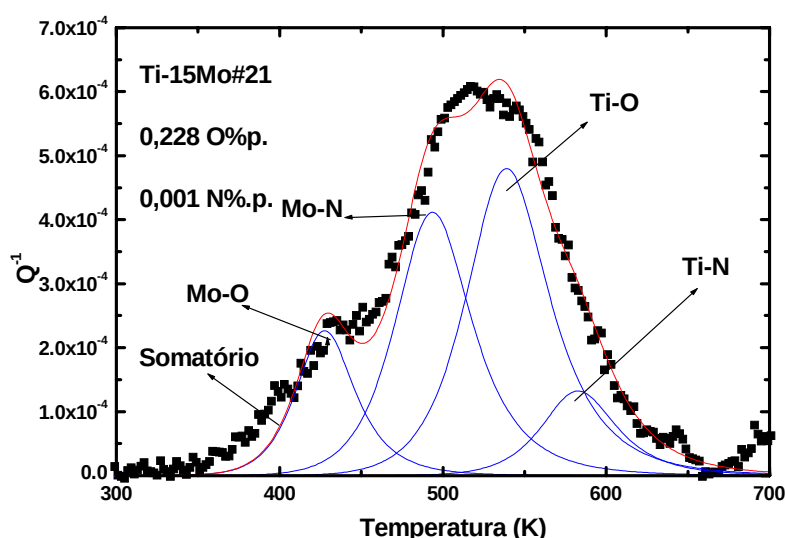


Figura 61 – Análise do espectro anelástico com background extraído para uma amostra da liga Ti-15Mo medido na maior frequência, na condição após o tratamento térmico, decomposto em seus processos de relaxação constituintes.

Após o tratamento térmico, a amostra passou por uma dopagem com oxigênio, com o objetivo de variar a concentração deste elemento na liga. Na Figura 62 é apresentado o espectro de atrito interno após a primeira dopagem com oxigênio, medido com frequência intermediária. Observa-se que ainda existe o amortecimento na região de alta temperatura, mas bem menos intensos se comparados ao forjamento rotativo. Na Figura 63 é apresentado o gráfico das medidas comparativas após a primeira dopagem com oxigênio.

Tabela 13 – Parâmetros de relaxação para amostra da liga Ti-15Mo tratada termicamente.

Processo	F (Hz)	Q^{-1}	Tp (K)	E (eV)
Mo-O	7,44	0,00016	415	1,09
	12,00	0,00017	417	1,09
	34,65	0,00023	428	1,09
Mo-N	7,39	0,00023	469	1,12
	11,92	0,00026	470	1,12
	34,29	0,00041	494	1,12
Ti-O	7,35	0,00036	509	1,23
	11,84	0,00034	519	1,23
	34,18	0,00048	539	1,23
Ti-N	7,29	0,00031	560	1,61
	11,76	0,00024	579	1,61
	33,88	0,00013	583	1,61

Assim, como efetuado para as medidas após o tratamento térmico, para uma melhor visualização do espectro, foi retirado o background das medidas de atrito interno após a dopagem, para se obter os processos de relaxação. A Figura 64 mostra o gráfico comparativo das medidas de atrito interno com a extração do background, onde é possível observar com clareza que os picos vão se deslocando para as regiões de maior temperatura conforme aumenta se a frequência, o que é característico de um processo termicamente ativado.

Após a primeira dopagem, para verificar quais os processos constituintes de cada estrutura de relaxação estavam presentes, estas foram decompostas em seus processos constituintes, assim como foi efetuado para a amostra após o tratamento de homogeneização e os mesmos quatro processos foram identificados. A Figura 65 mostra a decomposição do espectro medido com frequência intermediária em seus processos constituintes e a Tabela 14 os parâmetros de relação obtidos.

Na Figura 66 é apresentada a medida de atrito interno após a segunda dopagem com oxigênio, na configuração de menor frequência. É possível observar uma estrutura de relaxação, além do amortecimento na região de alta temperatura. Já na Figura 67 é apresentado o gráfico das medidas comparativas após a segunda dopagem com oxigênio.

Assim, como realizado para as medidas anteriores, para uma melhor compreensão foi retirado o background das medidas de atrito interno após a segunda dopagem, e a Figura 68 mostra esta análise comparativa.

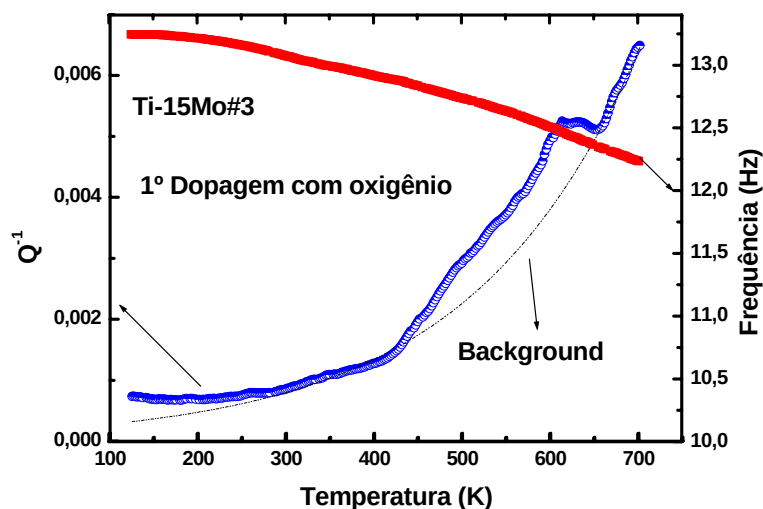


Figura 62 - Atrito interno como função da temperatura para uma amostra da liga Ti-15Mo, medida na frequência de 12 Hz, após a dopagem com oxigênio.

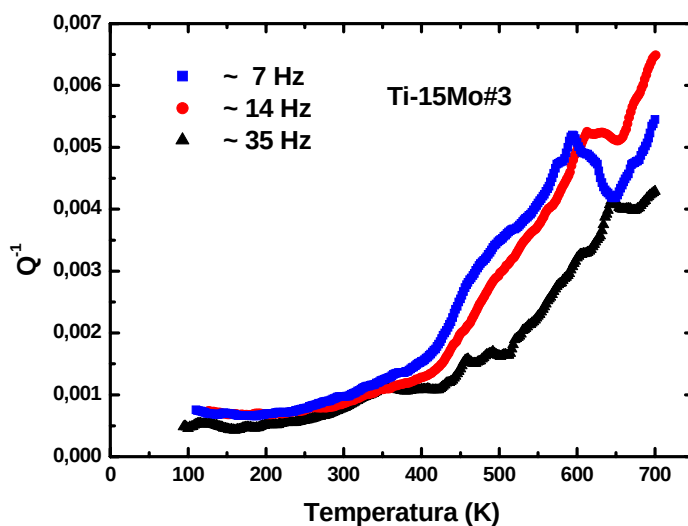


Figura 63 - Espectro anelástico para uma amostra da liga Ti-15Mo, na condição dopada com oxigênio, comparando as três frequências.

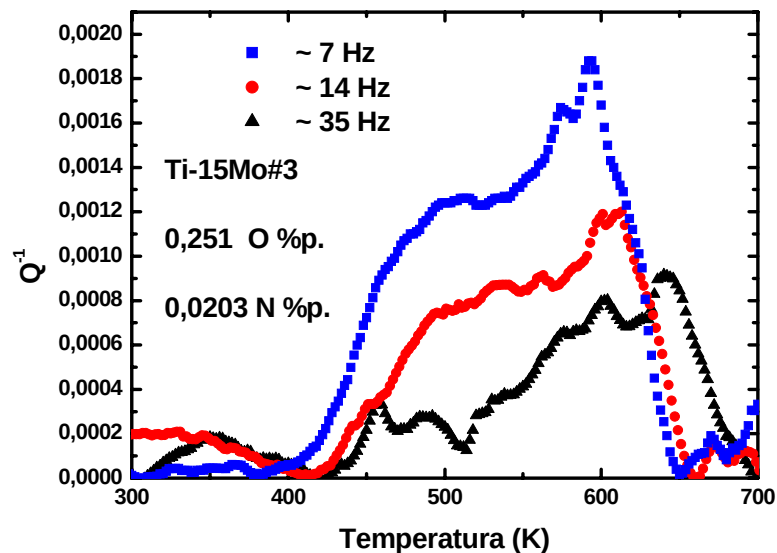


Figura 64 - Atrito interno como função da temperatura para uma amostra da liga Ti-15Mo, com o background extraído, medida nas frequências de 7, 14 e 35 Hz, após a primeira dopagem com oxigênio.

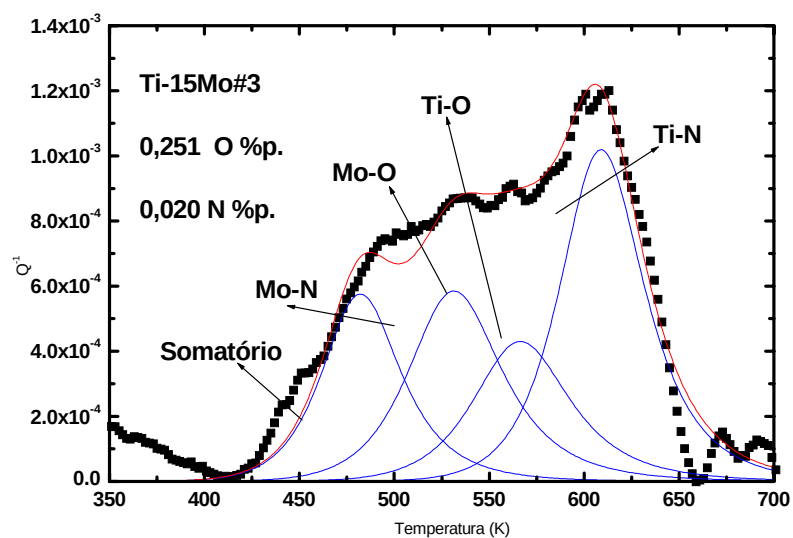


Figura 65 – Análise do espectro anelástico com background extraído para uma amostra da liga Ti-15Mo medido com frequência de 12 Hz, na condição após a primeira dopagem com oxigênio, decomposto em seus processos de relaxação constituintes.

Tabela 14 – Parâmetros de relaxação para amostra da liga Ti-15Mo, após a primeira dopagem.

Processo	F (Hz)	Q^{-1}	Tp (K)	E (eV)
Mo-O	6,83	0,00081	464	1,09
	12,77	0,00058	482	1,09
	31,50	0,00028	491	1,09
Mo-N	6,78	0,00099	508	1,12
	12,67	0,00058	532	1,12
	31,07	0,00039	566	1,12
Ti-O	6,72	0,00092	554	1,23
	12,59	0,00043	567	1,23
	30,92	0,00026	592	1,23
Ti-N	6,66	0,00015	596	1,61
	12,48	0,00011	609	1,61
	30,63	0,00071	641	1,61

Também após a segunda dopagem, para verificar quais os processos constituintes de cada estrutura de relaxação estavam presentes, estas foram decompostas em seus processos constituintes, assim como foi efetuado para a amostra após o tratamento de homogeneização e os mesmos quatro processos foram identificados. A Figura 69 mostra a decomposição do espectro em seus processos constituintes e a Tabela 15 os parâmetros de relação obtidos.

Na Figura 70 é apresentado o espectro de atrito interno após a terceira dopagem com oxigênio, na configuração de menor frequência. Na Figura 71 é apresentado o gráfico das medidas comparativas após a terceira dopagem com oxigênio e como realizado para as medidas anteriores, para uma melhor visualização dos espectros, foi retirado o background das medidas de atrito interno após a terceira dopagem com oxigênio, cujos resultados são mostrados comparativamente na Figura 72, para se obter os processos de relaxação, mostrados na Figura 73, cujos parâmetros são mostrados na Tabela 16.

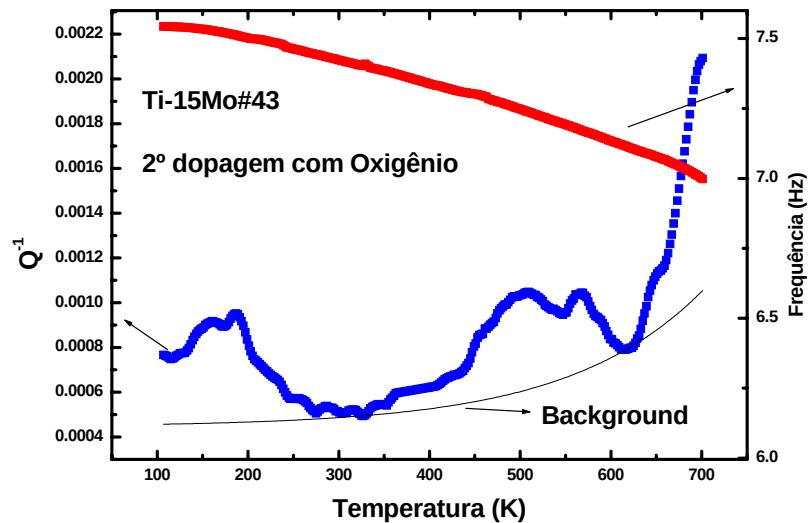


Figura 66 - Espectro anelástico para uma amostra da Liga Ti-15Mo, após a segunda dopagem com oxigênio, medida na configuração de menor frequência.

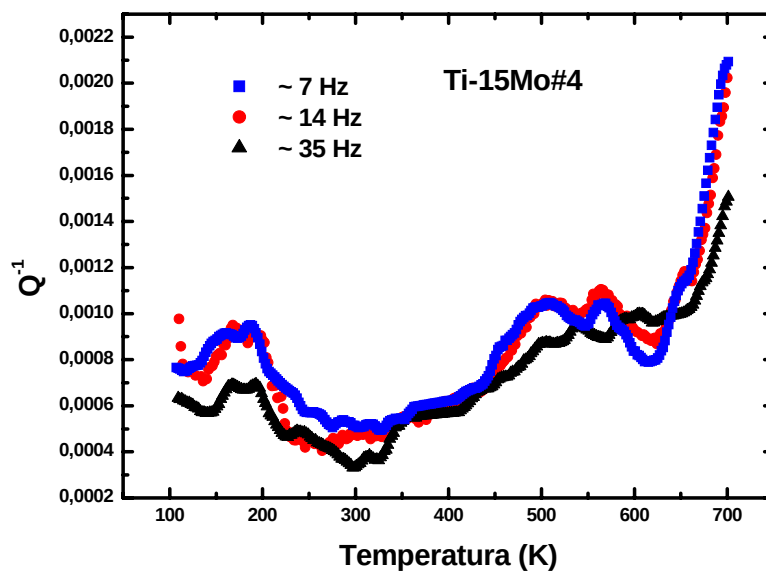


Figura 67 - Atrito interno como função da temperatura, para uma amostra da liga Ti-15Mo, após a segunda dopagem, comparando as três frequências de oscilação.

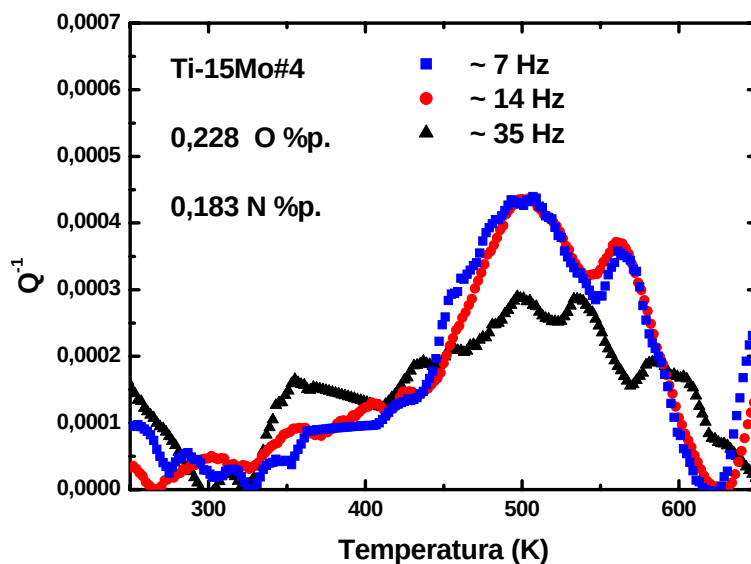


Figura 68 - Atrito interno como função da temperatura para uma amostra da liga Ti-15Mo com o background extraído, medida nas frequências de 7, 14 e 35 Hz, após a segunda dopagem com oxigênio.

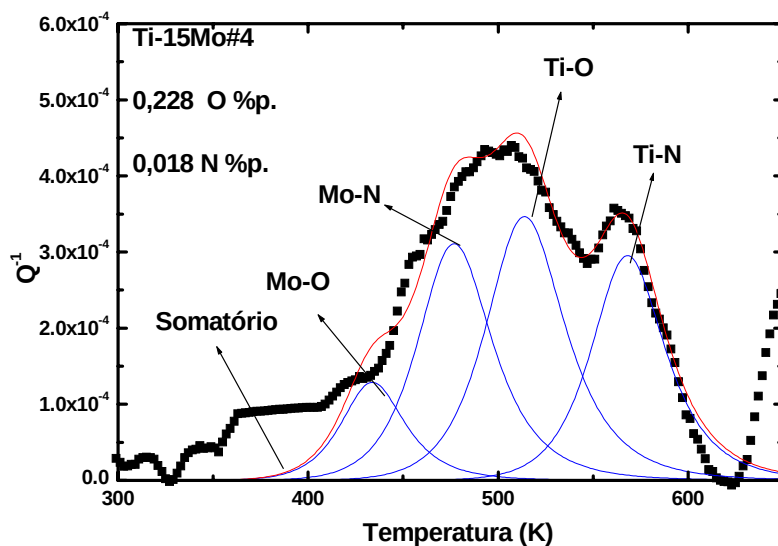


Figura 69 – Análise do espectro anelástico com background extraído para uma amostra da liga Ti-15Mo medido com frequência de 7 Hz, na condição após a segunda dopagem, decomposto em seus processos de relaxação constituintes.

Tabela 15 – Parâmetros de relaxação para amostra da liga Ti-15Mo, após a segunda dopagem.

Processo	F (Hz)	Q^{-1}	T_p (K)	E (eV)
Mo-O	7,30	0,00012	434	1,09
	11,54	0,00013	437	1,09
	33,82	0,00018	438	1,09
Mo-N	7,27	0,00031	477	1,12
	11,48	0,00027	480	1,12
	33,62	0,00022	487	1,12
Ti-O	7,23	0,00035	514	1,23
	11,41	0,00030	517	1,23
	33,39	0,00029	536	1,23
Ti-N	7,20	0,00029	568	1,61
	11,32	0,00031	569	1,61
	33,64	0,00013	598	1,61

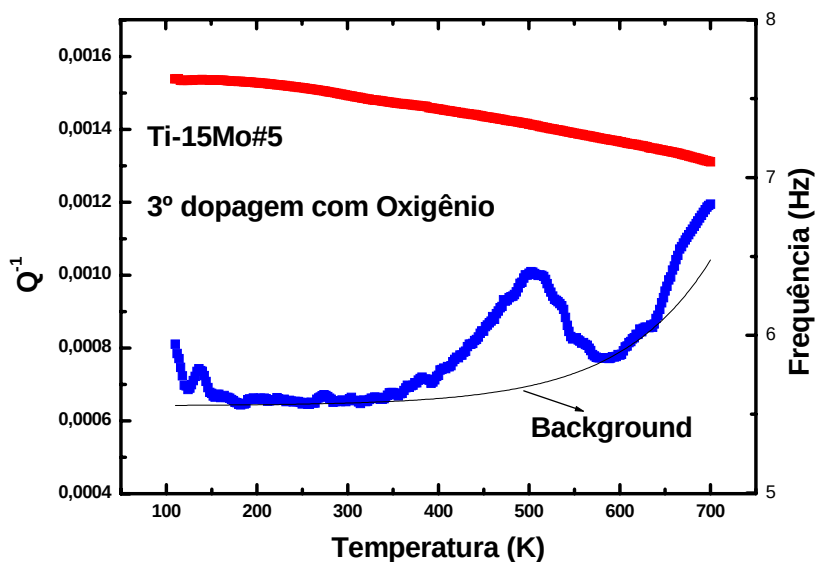


Figura 70 - Espectro anelástico para uma amostra da liga Ti-15Mo, após a terceira dopagem com oxigênio, na configuração de menor frequência.

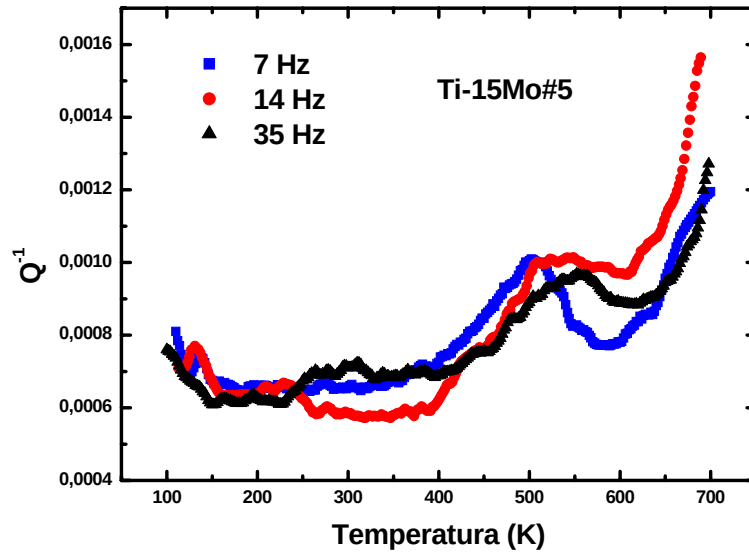


Figura 71 - Espectro anelástico para uma amostra da liga Ti-15Mo, após a terceira dopagem com oxigênio, comparando com todas as frequências medidas.

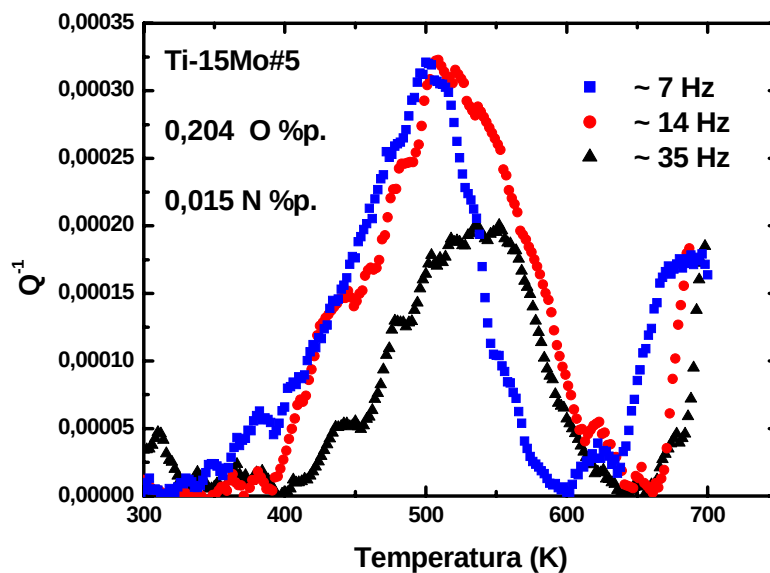


Figura 72 – Atrito interno como função da temperatura para uma amostra da liga Ti-15Mo, com o background extraído, medida nas frequências de 7, 14 e 35 Hz, após a terceira dopagem com oxigênio.

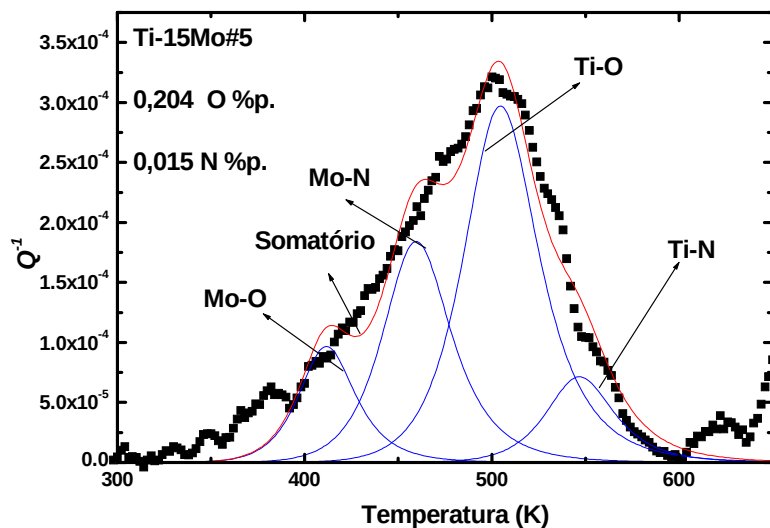


Figura 73 – Análise do espectro anelástico com background extraído para uma amostra da liga Ti-15Mo, medido com frequência de 7 Hz, na condição após a terceira dopagem, decomposto em seus processos de relaxação constituintes.

Tabela 16 – Parâmetros de relaxação para amostra da liga Ti-15Mo, após a terceira dopagem.

Processo	F (Hz)	Q^{-1}	T_p (K)	E (eV)
Mo-O	7,42	0,00001	407	1,09
	13,93	0,00018	434	1,09
	34,45	0,00029	448	1,09
Mo-N	7,38	0,00018	454	1,12
	13,84	0,00019	485	1,12
	34,26	0,00013	491	1,12
Ti-O	7,33	0,00029	505	1,23
	13,78	0,00026	526	1,23
	34,03	0,00016	534	1,23
Ti-N	7,28	0,00071	547	1,61
	13,67	0,00015	571	1,61
	33,83	0,00011	573	1,61

A Figura 74 mostra uma comparação de do espectro anelástico de todas as condições estudadas para uma mesma frequência, a configuração de maior frequência.

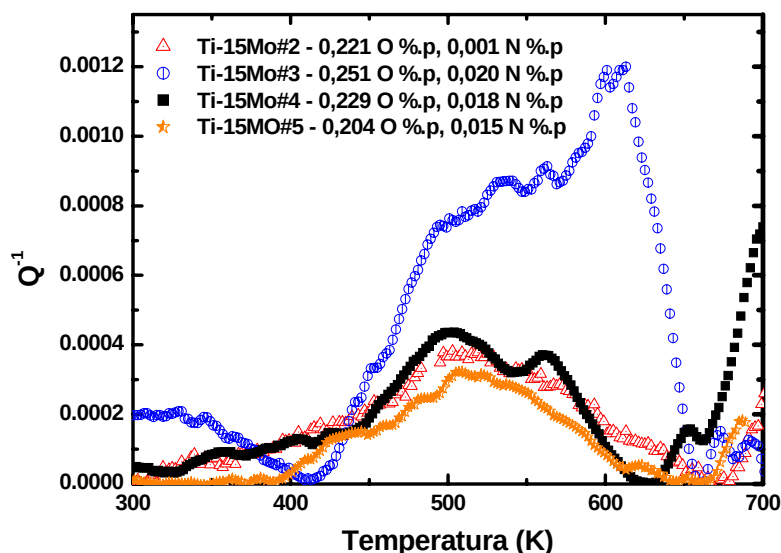


Figura 74 – Variação da intensidade do pico de relaxação com o aumento da concentração de intersticiais, para a configuração de maior frequência.

Ao observar as cinco condições que foram medidas para as amostras da liga Ti-15Mo, é possível concluir que o espectro de atrito interno foi sensível a cada condição de processamento. Na condição como recebida o espectro de atrito interno mostrou um grande amortecimento em regiões de altas temperaturas, o que é característico de amostras com grandes tensões internas como as do presente trabalho que após a fusão passou por um processo de forjamento rotativo para atingir as dimensões de trabalho. Após o tratamento térmico, houve uma grande diminuição das tensões internas da amostra, o foi observado em seu espectro de atrito interno, como também foi possível observar estruturas de relaxação, que posteriormente foram decompostas em seus processos constituintes. Com as dopagens com oxigênio, o espectro de atrito interno apresentou estruturas de relaxação com formatos complexos, que é devido a maior concentração de intersticiais, mais especificamente o oxigênio, além do aumento da fase β . Um ponto interessante é que a amostra Ti-15Mo#5 possui maior quantidade de fase β que a amostra Ti-15Mo#1, e mesmo assim são observado estruturas de relaxação, isto é explicado pela ausência de tensões internas.

O modelo de decomposição dos espectros de atrito interno em vários processos de relaxação constitui uma importante ferramenta para a obtenção dos parâmetros de relaxação. Como os picos tinham o formato assimétrico, era um forte indicio de que eram constituídos por mais de uma estrutura de relaxação.

É importante também levar em conta o background, pois sua forma varia com a medida e desta forma podendo levar a valores com diferenças. Para evitar este inconveniente, as análises deste trabalho foram realizadas com o background extraído.

V.11 – Biocompatibilidade

A técnica de citotoxicidade “in vitro” usando o MTT foi escolhida para realização dos experimentos pela relação custo benefício, pois é de baixo custo, pratico, bem como pela agilidade na obtenção de resultados, sem comprometer, entretanto, a qualidade das análises, uma vez que a técnica está estabelecida nos protocolos de padrões ISO 10993-5 [45].

Os resultados do teste de citotoxicidade direta são mostrados na Figura 75, nas condições após o forjamento, após o tratamento térmico e após as dopagens com oxigênio. Como controle positivo foi utilizado foi solução de 1% fenol e como controle negativo a própria placa de cultura.

Os resultados obtidos mostram que são bastante satisfatórios, uma vez que os valores da absorbância para a amostra da liga Ti-15Mo estão mais próximos do controle negativo, ou seja, negativo para a citotoxicidade. Portanto, não houve nenhuma reação citotóxica do material com as células de forma que causassem sua morte, mesmo após as várias condições de processamento não afetaram a biocompatibilidade, estando de acordo com o trabalho de Donato e colaboradores [66].

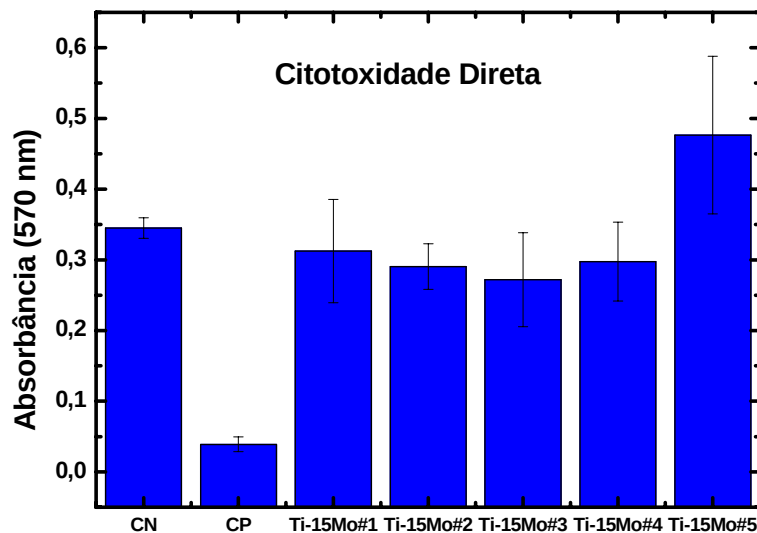


Figura 75 - Citotoxicidade direta para as amostras da liga Ti-15Mo utilizada neste trabalho.

Na Figura 76 é mostrada uma imagem de microscopia eletrônica de varredura comparando o controle negativo (lamínula de vidro) e as amostras da liga Ti-15Mo, após várias condições de processamento. É possível observar semelhanças entre a morfologia das células do controle negativo, que é um material comprovadamente não citotóxico, com as células crescidas na superfície das amostras da liga Ti-15Mo. As Figuras 77 a 81 mostram imagens de microscopia eletrônica de varredura de células osteoblásticas sobre amostras da liga Ti-15Mo, com maiores ampliações. Pode ser observado que as células osteoblásticas possuem uma morfologia prolongada e a liberação do citoplasma celular sugerindo uma boa fixação na superfície das amostras, o que mostra uma boa integração com o material de estudo, revelando que o material não causa efeitos citotóxicos, o que é muito desejável no material para ser utilizado como biomaterial [66,67].

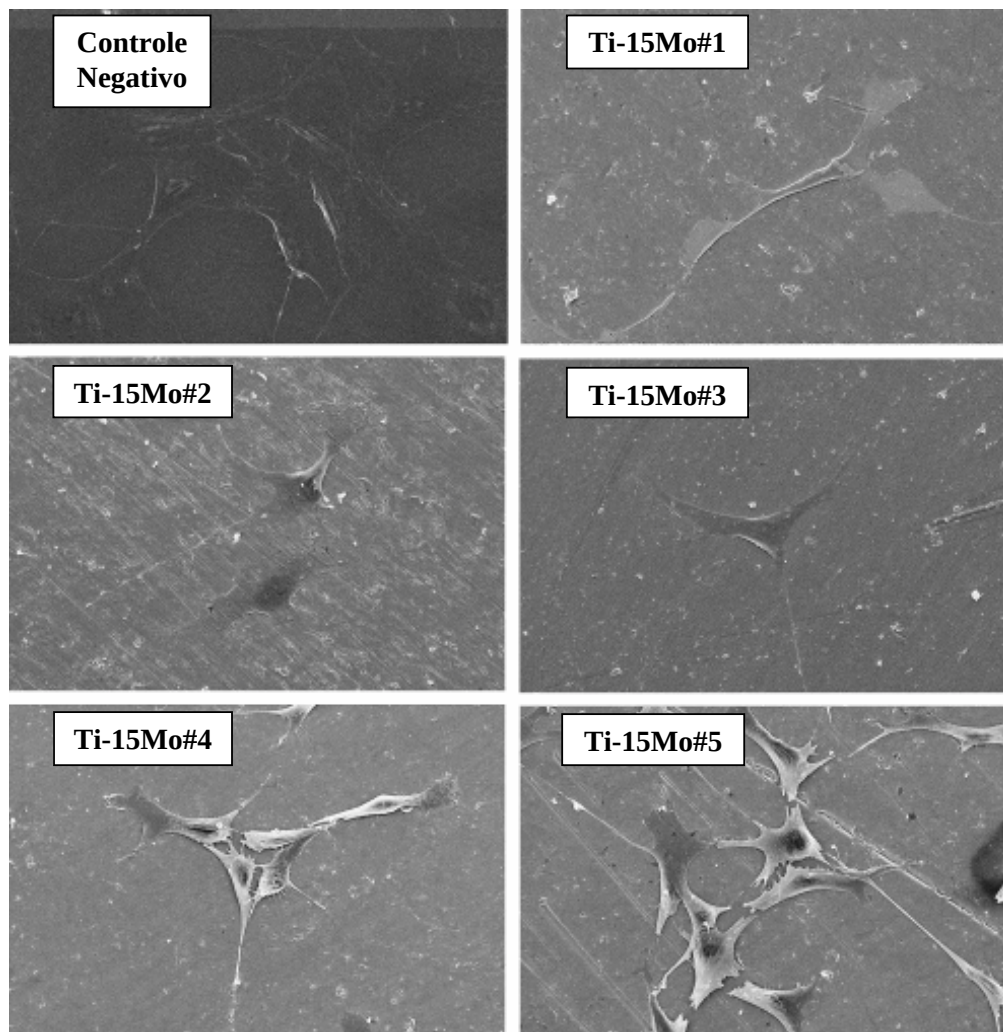


Figura 76 – Microscopia eletrônica de varredura das células crescendo sobre o controle negativo (lamínula de vidro) e sobre as ligas Ti-15Mo#1, Ti-15Mo#2, Ti-15Mo#3, Ti-15Mo#4 e Ti-15Mo#5, numa ampliação de 500 X.

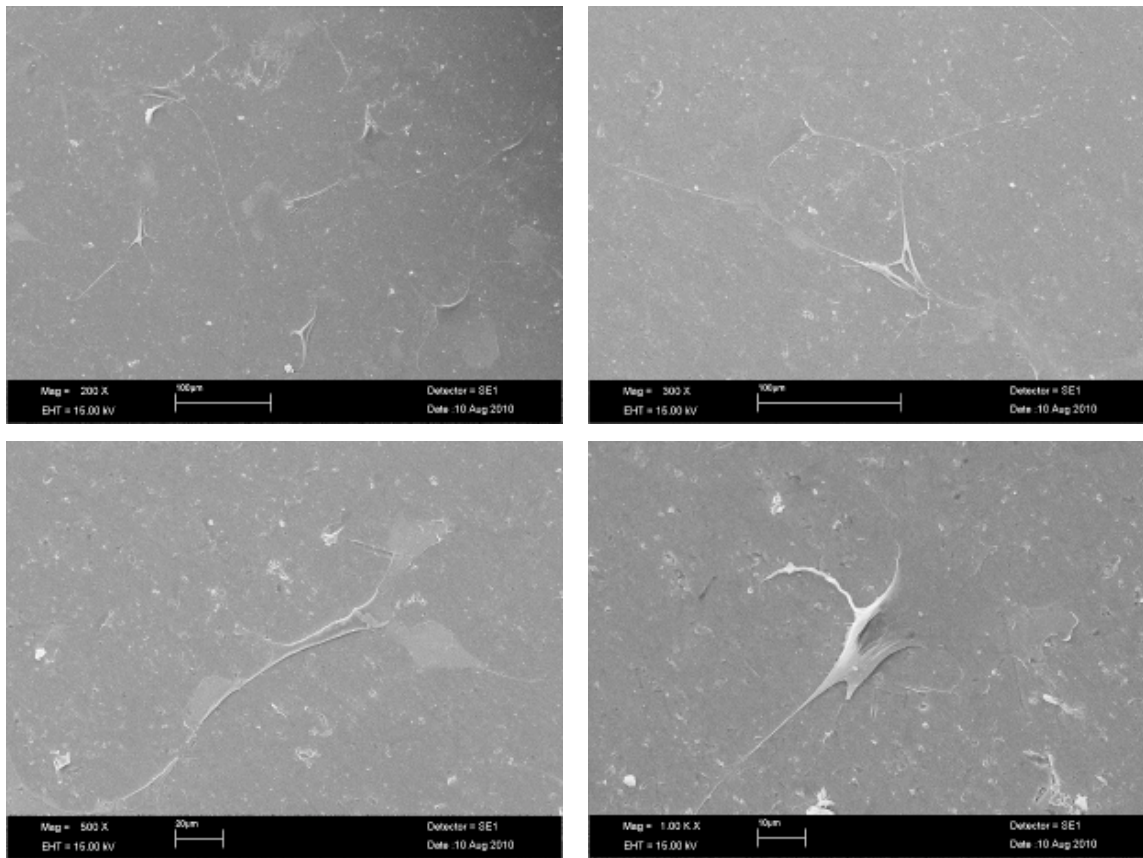


Figura 77 - Morfologia das células crescendo na superfície da amostra Ti-15Mo#1, após o forjamento rotativo a quente, com ampliações de 200, 300, 500 e 1000 X.

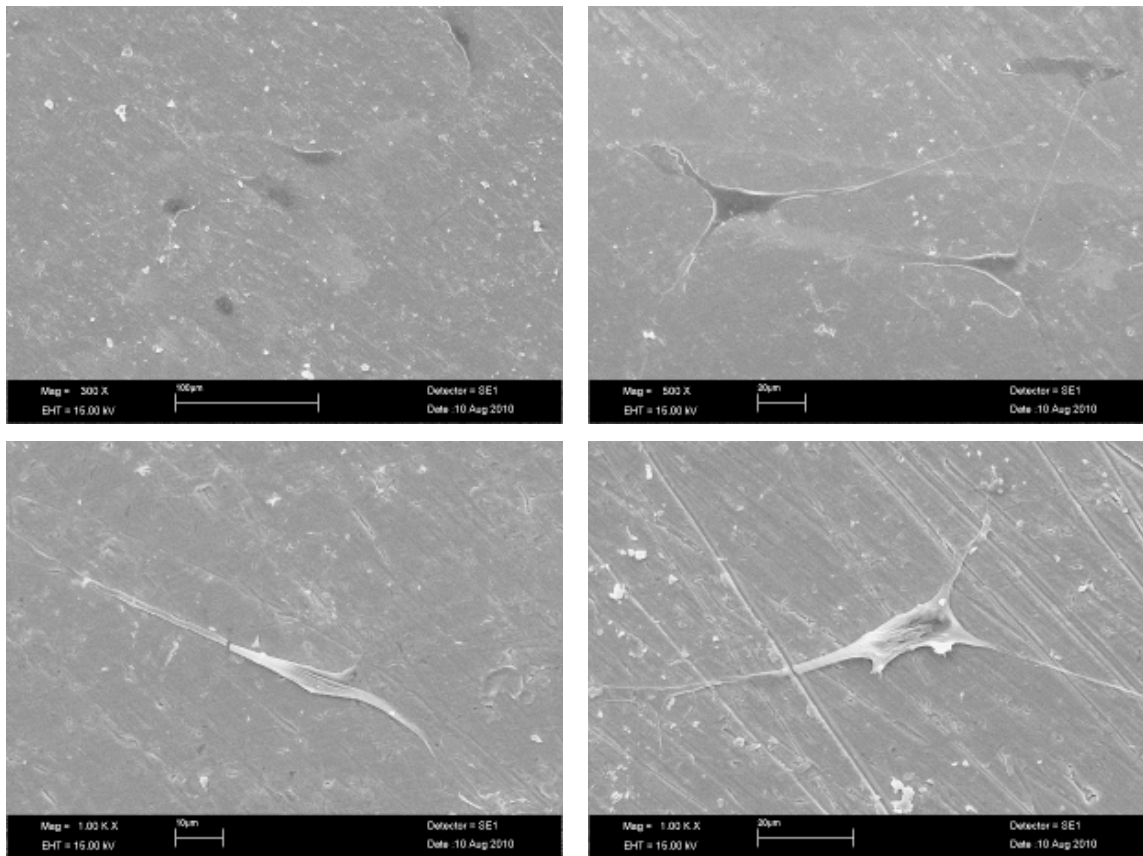


Figura 78 - Morfologia das células crescendo na superfície da amostra Ti-15Mo#2, tratamento térmico de homogeneização, com ampliações de 300, 500 e 1000 X.

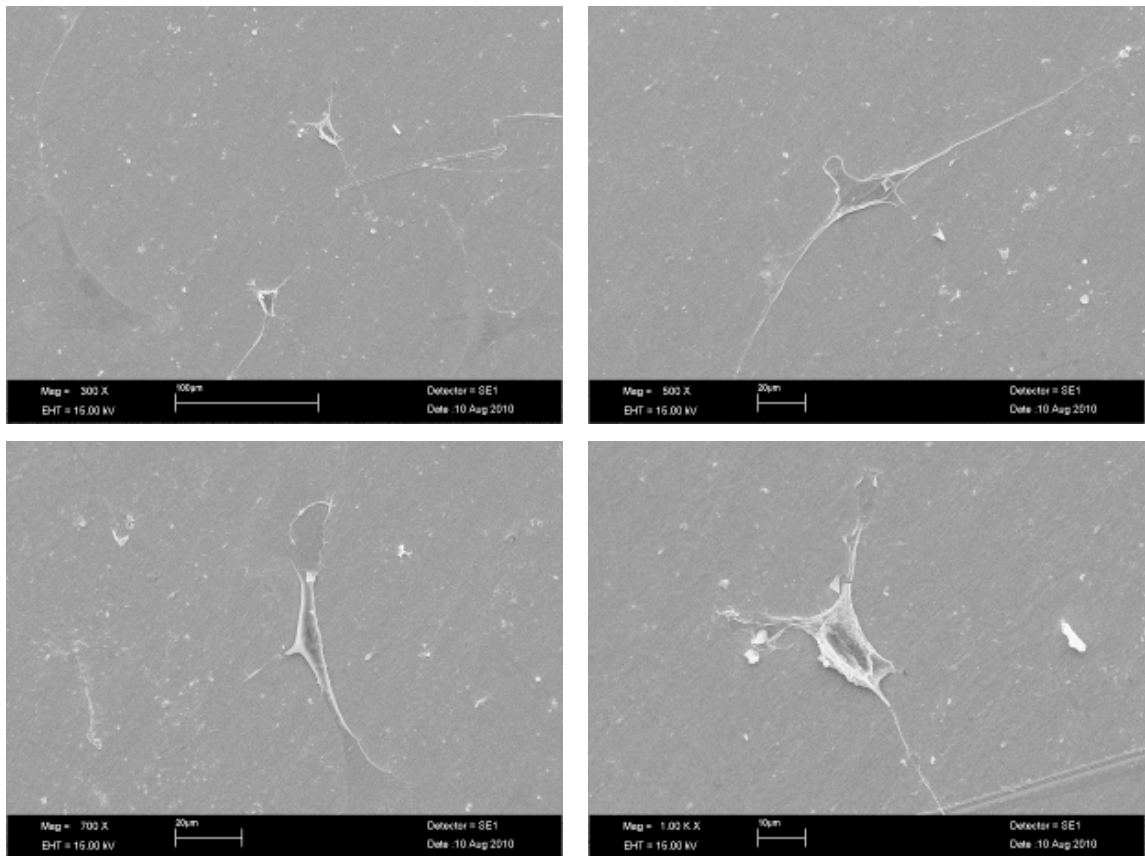


Figura 79 - Morfologia das células crescendo na superfície da amostra Ti-15Mo#3, após primeira dopagem com oxigênio, com ampliações de 300, 500, 700 e 1000 X.

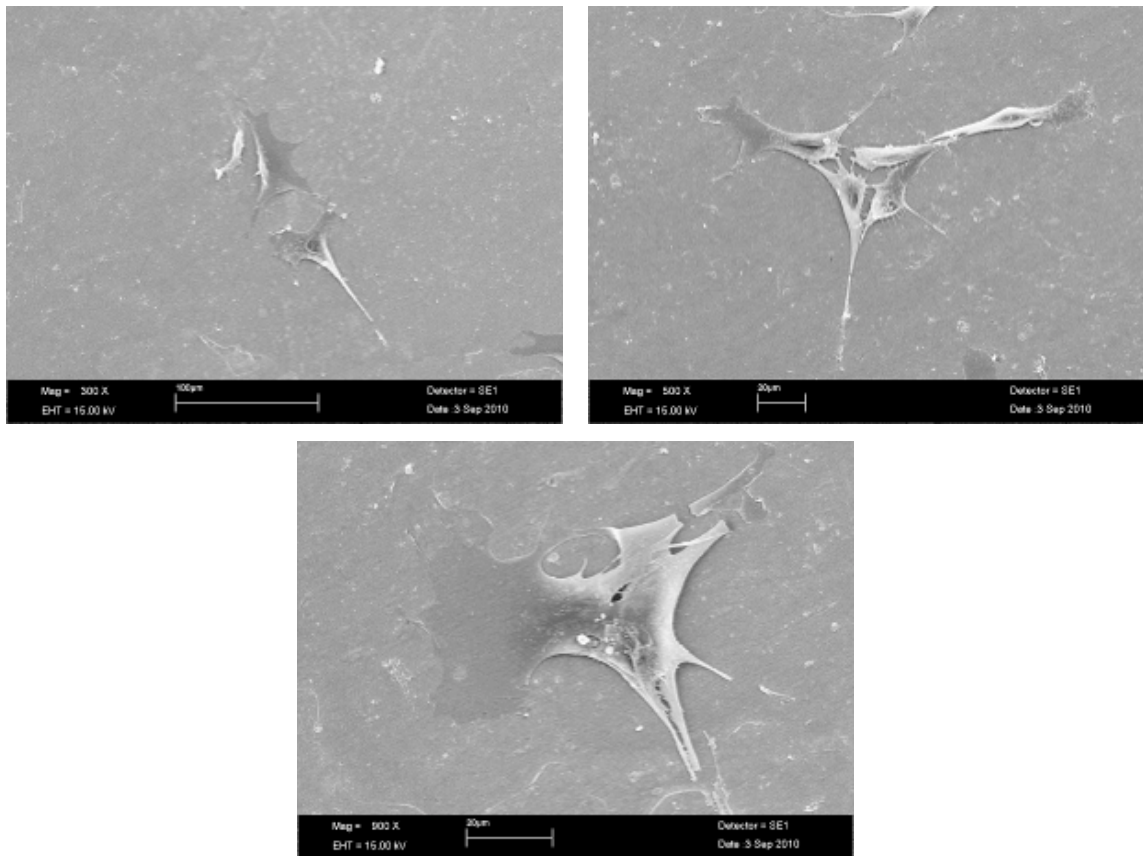


Figura 80 - Morfologia das células crescendo na superfície da amostra Ti-15Mo#4, após segunda dopagem com oxigênio, com ampliações de 300, 500 e 900 X.

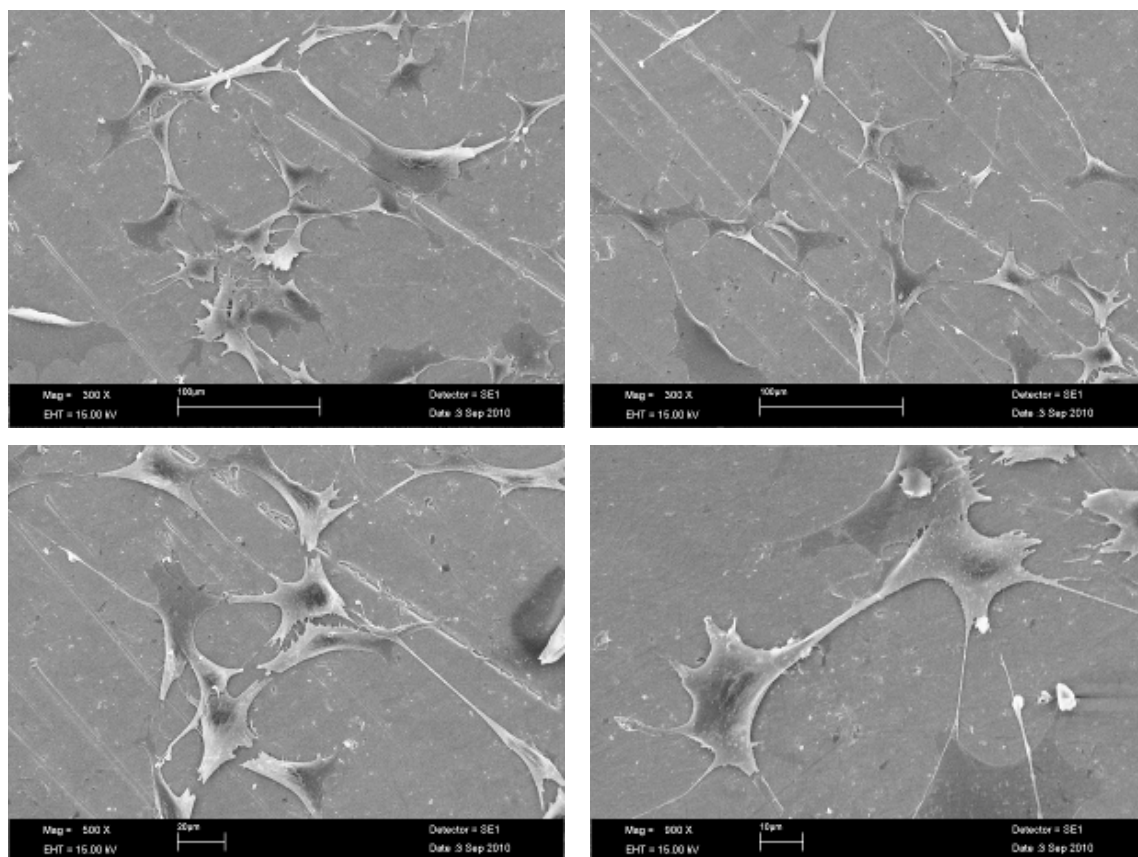


Figura 81 - Morfologia das células crescendo na superfície da amostra Ti-15Mo#5, após terceira dopagem com oxigênio, com ampliações de 300, 500 e 900 X.

Em todas as micrografias apresentadas nas Figuras 77 a 81, foi possível observar claramente as morfologias alongadas, característica marcantes dos osteoblastos, além de, nitidamente, vermos seu lançamento e prolongamento citoplasmático e a provável região do núcleo.

Resultados semelhantes foram obtidos por Donato e colaboradores [66] onde foi estudado a biocompatibilidade com ligas de titânio com condições de processamento semelhantes ao deste trabalho, o que corrobora com os dados obtidos.

A microscopia eletrônica de varredura mostrou a qualidade das células da linhagem MC3T3-E1 que cresceram sobre as ligas estudadas. Foi possível notar um grande número de células aderidas, espraiadas. Isso mostra que esses materiais não apresentaram nenhum tipo de elemento citotóxico que alterasse o desenvolvimento das células nestas ligas.

VI - CONCLUSÕES

Com este trabalho foi possível efetuar a preparação e a caracterização da liga Ti-15Mo, após as várias condições de processamento, analisando a influência de tratamentos térmicos e da dopagem com oxigênio na estrutura, propriedades mecânicas como módulo de elasticidade e dureza, resistência a corrosão, propriedades anelásticas e na biocompatibilidade da liga. Com base nisso concluímos:

A análise química mostrou uma composição de 14,47% em peso de molibdênio e 85,47% em peso de titânio, ou seja, uma diferença de menos de 4% da estequiometria nominal, o que pode ser considerado um ótimo resultado, principalmente pelo valor estar dentro limite de composição da norma ASTM F 2066-8.

Analizando os difratogramas de raio X pelo método de Rietveld, nas condições após fusão, forjamento rotativo e tratamento térmico de homogeneização e após dopagens com oxigênio, constata-se que houve mudança estrutural. As micrografias realizadas corroboram com as medidas de difração de raios X, uma vez que se constata a presença de microestruturas características de fases β e β' , que possuem, respectivamente, as estruturas cúbico de corpo centrado e hexagonal.

As medidas de dureza mostraram que a liga possui maior dureza em relação ao Ti cp, e que os resultados são sensíveis à concentração de oxigênio e à microestrutura da liga, sendo assim interdependentes.

O módulo de elasticidade obtido foi menor que a do titânio puro, mostrando uma melhora nessa propriedade. As análises realizadas mostram que esta propriedade depende tanto microestrutura como da concentração de oxigênio, pois estes alteram parâmetros como distâncias de equilíbrio entre átomos, modificando desta forma o valor do módulo de elasticidade.

No ensaio de corrosão foi observada uma melhora no potencial de corrosão após o tratamento térmico e após as dopagens com oxigênio, e os resultados mostram que dependem da microestrutura e da concentração de oxigênio.

As medidas de espectroscopia mecânica apresentaram estruturas complexas de relaxação em altas temperaturas, e estes processos foram decompostos em seus processos constituintes, sendo identificados os processos de relaxação devido à reorientação induzida por tensão de oxigênio e nitrogênio em torno dos elementos que compõem a liga, processos Mo-O, Mo-N, Ti-O e Ti-N.

O teste de biocompatibilidade realizado *in vitro*, os resultados estavam mais próximos do controle negativo, mostrando que o material não é citotóxico. Com as imagens de microscopia eletrônica de varredura foi possível mostrar a morfologia celular, observando a fixação e desenvolvimento celular, ou seja, as várias condições de processamento não alteraram a biocompatibilidade do material.

VII – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Neste trabalho a liga Ti-15Mo foi preparada num forno a arco voltaico e posteriormente as amostras foram tratadas termicamente e dopadas com oxigênio. Estas amostras foram caracterizadas por meio de análises químicas, medidas de densidade, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, dureza, corrosão, módulo de elasticidade e biocompatibilidade. Nas propriedades anelásticas foi possível observar o efeito de elementos intersticiais como o oxigênio e nitrogênio, sendo que a estrutura de relaxação obtida foi atribuída a reorientação induzida por tensão destes átomos em torno dos átomos que compõem a liga. Também as várias condições de processamento não alteraram a biocompatibilidade da amostra.

Como sugestões para trabalhos futuros, poderiam ser efetuadas outras análises como fluorescência de raios X, com o objetivo de verificar a presença de outros elementos como carbono na liga.

Também poderiam ser realizadas dopagens com outros elementos intersticiais como o nitrogênio e hidrogênio, além de tratamentos térmicos, e avaliar sua influência nas propriedades anelásticas, mecânicas, potencial de corrosão biocompatibilidade das ligas.

Poderiam ser realizados ainda, tratamentos térmicos semelhantes aos da dopagem, porém sem atmosfera de oxigênio, a fim de entender qual a contribuição do tratamento térmico em si. Desta forma se poderia compreender a contribuição da microestrutura nas propriedades mecânicas, resistência corrosão e biocompatibilidade, fazendo com isto a relação da microestrutura e teor de oxigênio nas propriedades dos materiais.

Também poderia ser adicionado outro elemento de transição como o nióbio e avaliar seu efeito na estrutura e propriedades mecânicas e eletroquímicas, além da biocompatibilidade do material. Sendo o Brasil o maior produtor mundial de nióbio ter domínio de metais com este elemento é um ponto estratégico para o Brasil.

VIII - REFERÊNCIAS

- [1] OREFICE, R.L. PEREIRA, M.M.; MANSUR, H.S., **Biomateriais: Fundamentos Aplicações**, Rio de Janeiro: Cultura Médica, 2005.
- [2] RATNER, B. HOFFMAN, A.; SCHOEN, F. LEMONS, J. **Biomateriais Science: An Introduction to Materials in Medicine**. 2. Ed. California (USA): Academic Press, 2004.
- [3] KHAN, M.A.; WILLIAMS, R.L.; WILLIAMS D.F. Conjoint corrosion and wear of titanium alloys. **Biomaterials**, v. 20, p. 765-772, 1999.
- [4] WANG, K.; The use of titanium for medical application in the USA, **Materials Science and Engineering A**, v.213. p. 134-137, 1996.
- [5] PARK, J.B.; LAKES, R.S. **Biomaterials: An Introduction**. 3 Ed., New York (USA): Plenum Press, 2007.
- [6] BOYER, H.E.; GAL, T.L. **Metals Handbook**. Ohio (USA): ASM, 1985.
- [7] LEYENS, C.; PETERS, M. **Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications**. New York (USA): Wiley-VCH, 2005.
- [8] LÜTJERING, D.; WILLIAMS, J. **Titanium**. London (UK): Pergamon Press, 2003.
- [9] STEINEMANN, S.G. **In: Evaluation of Biomaterials**. New York (USA): John Willey and Sons, 1980.
- [10] LAING, P.G.; FERGUNSON, A.B. Tissue in rabbit muscle exposed to metallic implants. **Journal Biomedical Material Research**, v.1. n.1, p.135-149, 1967.
- [11] McLACHLAN, D.R.C; SARKAR, B. (Ed.). **Biological Aspects of Metals and Metal-Related Diseases**. New York (USA). Raven Press. 1983.
- [12] PERL, D.P.; BRODYU, A.R. Alzheimer's disease: X-ray spectrometric evidence of aluminum accumulation in neurofibrillary tangle-bearing neurons. **Science**, v.2 08, p. 297-299, 1980.
- [13] KOVACS, P. BROWN.; DAVIDSON, J. A. **Chemical and electrochemical aspects of the biocompatibility of titanium and its alloys**. Medical applications of titanium and its alloys: the material and biological issues. Philadelphia (USA). ASTM, 1996.
- [14] NIINOMI, M. Mechanical properties of biomedical titanium alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 243, p. 231-236, 1998.

- [15] NIINOMI, M. Mechanical biocompatibilities of titanium alloys for biomedical applications. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v 1, p. 30-42, 2008.
- [16] SUGANO, M.; TSUCHIDA, Y.; SATAKE, T.; IKEDA, M. A microstructural study of fatigue fracture in titanium- molybdenum alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 243, 163-168, 1998.
- [17] HO, W.F.; Ju , C.P.; CHERN LIN, J.H. Structure and properties of cast binary Ti-Mo alloys. **Biomaterials**. v. 20. p. 2115–2122, 1999.
- [18] HO, W. A comparison of tensile properties and corrosion behavior of cast Ti-7,5Mo with c.p, Ti-15Mo and Ti-6Al-4V alloys. **Journal Alloys and Compounds**, n 464. p. 580–583, 2008.
- [19] SUKEDAI, E.; YOSHIMITSU, D.; MATSUMOTO, H.; HASHIMOTO, H.; KIRITANI, M. β to α phase transformation due to aging in a Ti-Mo alloy deformed in impact compression. **Materials Science and Engineering A**, v. 350. p. 133–138, 2002.
- [20] GUO, H.; ENOMOTO, M. Surface reconstruction associated with β precipitation in a Ti-Mo alloy. **Scripta Materialia**, v.54, p. 1409–1413, 2006.
- [21] ZHANG, L.C.; ZHOU, T.; AINDOW, M.; ALPAY, S.P.; BLACKBURN, M. J. **Nucleation of stress- Science**, v. 40, p. 2833-2836, 2005.
- [22] CHEN, Y. Microstructures and properties of titanium alloys Ti-Mo for dental use. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v.16, p. s824-s828, 2006.
- [23] OLIVEIRA, N.T.C.; ALEIXO, G.; CARAM, R.; GUASTALDI, A. C. Development of Ti-Mo alloys for biomedical applications: Microstructure and electrochemecal characterization. **Materials Science and Engineering A**, v 452, p. 727–731, 2006.
- [24] OLIVEIRA, N.T.C; GUASTALDI, A. C. Electrochemecalbehavior of Ti-Mo alloys applied as biomaterial. **Corrosion Science**, v 50, p. 938–945, 2008.
- [25] OLIVEIRA, N.T.C; GUASTALDI, A. C. Electrochemical stability and corrosion resistance of Ti-Mo alloys for biomedical applications. **Acta Biomaterialia**, v 5, p 399-405, 2009.
- [26] NOGUEIRA, R.A.; GRANDINI, C.R.; CLARO, A.P.R.A. Oxygen diffusion in Ti-10Mo alloys measured by mechanical spectroscopy. **Journal of Materials Science**, v. 43, p. 5977-5981, 2008.

- [27] GEETHA, M.; ASOKAMANI, R.; GOGIA, A.K. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review. *Progress in Materials Science*, v. 54, p. 397-425, 2009.
- [28] ASTM designation F2066-08. **Standard specification for wrought titanium-15 molybdenum alloy for surgical implant applications**. Philadelphia (USA): ASTM, 2008, p. 1–5.
- [29] NOWICK, A.S.; BERRY, B.S. **Anelastic Relaxation in Crystalline Solids**, New York (USA): Academic Press, 1972.
- [30] PUSKAR, A. **Internal Friction of Materials**. Cambridge (UK): Cambridge International Science Publishing, 2001.
- [31] GOLOVIN, I.; BLANTER, M. S.; NEUHAUSER, H.; SINNING, H. R. *Internal Friction in metallic Materials – A Handbook*, Berlin-Heidelberg, Springer, 2007.
- [32] LEYENS, C.; PETERS. **Titanium and Titanium Alloys**. Berlin (Germany): Wiley-VCH, 2003.
- [33] WELSH, G.; BOYER, R.R.; COLLINGS, E.W. **Material Properties Handbook: Titanium Alloys**. Ohio (USA): ASM, 1994.
- [34] FAST, J.D. **Interaction of Metals and Gases**. Eindhoven (Netherland): Philips Technical library, 1965.
- [35] LIDE, D.R. **Handbook of Chemistry and Physics**, 88.ed. New York (USA): CRC, 1999.
- [36] SHACKELFORD, J.F. **Ciência dos Materiais**. 6a. ed. São Paulo: Pearson Education, 2008.
- [37] DE BATIST, R. **Internal Friction of Structural Defects in Crystalline Solids**, Amsterdam (Nederland): North-Holland Publishing, 1972.
- [38] WELLER, M.; ZHANG, J.X.; LI, G.Y. KÊ, T.S.; DIEHL, J. Effect of impurities on mechanical relaxation in niobium *Acta Metallurgica*, v. 29, p. 1055, 1981.
- [39] CULLITY, B.D., **Elements of X-ray Diffraction**. 2nd. Ed. New York (USA): Addison-Wesley, 1978.
- [40] RIETVELD, H.M. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structure *Journal of Applied Crystallography*, v. 2, p. 65 -71, 1969.
- [41] HOWARD, C.J. Quantitative Phase Analysis from Neutron Powder Diffraction Data Using the Rietveld Method. *Journal Applied Crystallography*, v. 20, p. 467-474, 1987.

- [42] PAIVA SANTOS, C.O., Aplicação do Método de Rietveld, http://labcacc.iq.unesp.br/publicacoes/aplic/Aplicacoes_do_Metodo_de_Rietveld.pdf, 2010.
- [43] LARSO, A.C., VON DREELE, R.B.. **General Structure Analysis System (GSAS)**, Los Alamos (USA): Los Alamos National Laboratory, 2000.
- [44] GENTIL, V. **Corrosão**, 2º Ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1994.
- [45] KRUGER, J. **Fundamental Aspects of the Corrosion of Metallic Implant: Corrosion and Degradation of Implant Materials**. ASTM STP 684, Baltimore (USA): ASTM, 1979.
- [46] WILLIAMS, D.F; **Definitions in Biomaterials. Proceedings of a Consensus Conference of European Society for Biomaterials**, v. 4. Chester (UK): Elsevier, 1986.
- [47] ISO 10993-5, 1993. **Biological evaluation of medical devices. Part 5: Test for cytotoxicity: in vitro methods**, International Organization for Standardization, Genebra (Sweden): ISO, 1993.
- [48] GRANDINI, C.R. **Estudo do muti-espectro de relaxação anelástica devido à defeitos intersticiais em ligas Nb-Zr e Nb-Ti**. Dissertação (Mestrado em Física Básica) Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 1988.
- [49] SANTOS JR, D. MARTINS, L.; D.; TERELHO, L.V.G; KRUG, F.J; VIEIRA JR, N. D. V. Espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser (LIBS) - Fundamentos, aplicações e perspectivas. **Revista Analytica**, n.24. 2006.
- [50] HALLIDAY, D.; RESNICK,R.; MERRILL, J.; **Fundamentos de Física II**, 7a. Ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2006.
- [51] CALLISTER, W.D. **Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**, 2a.ed, Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2006.
- [52] ISO 6721-2, 1994. **Plastics – Determination of Dynamic mechanical properties. Part 2: Torsion Pendulum method**, Genebra (Sweden): ISO, 1994.
- [53] PINTÃO C.A.F.; ALMEIDA, L. H.; GRANDINI, C. R. Medida do Momento de Inércia de um Pêndulo de Torção para Estudo de Relaxações Anelásticas. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v.25, p. 189-192, 2006.
- [54] TRUELL, R.; ELBAUM, C.; CHIK, B.B , **Ultrasonic Methods in Solid State Physics**, New York (USA): Academic Press, 1969
- [55] KÊ, T.S. Experimental evidence of the viscous behavior of grain boundaries in metals. **Physical Review**, v. 71, p. 533-546, 1947.

- [56] YAMANE, T.; MATSUMOTO, K., Internal friction in molybdenum containing nitrogen in solid solution form. **Journal de Physique**, v. 48. p. C8-371. 1987.
- [57] GRANDINI, C.R. A Low Cost Automatic System for Anelastic Relaxation Measurements. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 21, p.13-16, 2002.
- [58] CIAPETTI, G.; GRANCHI, D.; VERRI, E.; SaVARNO, L.; CAVEDAGNA, D.; PIZZOFERRATO, A. Application of a combination of neutral red and amido black staining for rapid, reliable cytotoxicity testing of biomaterials. **Biomaterials**. v. 17. p. 1259-1264. 1996.
- [59] LÜTJERING, G. Influence of processing on microstructure and mechanical properties of (alfa + beta) titanium alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 243, p. 32-45, 1998.
- [60] BANIA P.J. Beta titanium alloys and their role in the titanium industry. In: EYLLON, D.; BOYER, R.; KOSS, D. (Eds) **Beta titanium alloys in the 1990's**. Warrendale (USA): TMS. p. 3-14. 1993.
- [61] BANUMATHY, M.; SINGH, J. Structure of orthorhombic martensitic phase in binary Ti-Nb alloys. **Journal Applied Physics**, v. 106, p.093518, 2009.
- [62] NAG, S.; BANERJEE, R.; FRASER, H.L. Microstructural evolution and strengthening mechanisms in Ti-Nb-Zr-Ta, Ti-Mo-Zr-Fe and Ti-15Mo biocompatible alloys, **Materials Science & Engineering C**, v. 25. p. 357- 362. 2005.
- [63] NIEMEYER, T. C.; GRANDINI, C.R.; PINTO, L.M.C.; ANGELO, A.C.D.; SCHNEIDER, S.G. Corrosion behaviour of Ti-13Nb-13Zr alloy used as a biomaterial. **Journal of Alloys and Compounds**, v.476, p172-175, 2009.
- [64] OLIVEIRA, V.M. **Liga de Ti-35Nb-5Ta-7Zr: microestrutura e propriedades mecânicas e de corrosão**. Tese (Doutorado Engenharia Mecânica), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.
- [65] NIEMEYER, T.C, GRANDINI, C.R.; SCHNEIDER, S.G. Low-frequency high-temperature internal friction of Ti-13Nb-13Zr alloy, **Key Engineering Materials**, v.476. p. 172-175, 2006.
- [66] DONATO, T.A.G.; ALMEIDA, L, H.; NOGUEIRA, R, A.; NIEMEYER, T. C; GRANDINI, C.R. Cytotoxicity study of some Ti alloys used as biomaterial. **Materials Science and Engineering C**, v.29, p.1365-1369, 2009.
- [67] ATALA, A.; LANZA, R.P. **Methods of tissue engineering**, San Diego (USA): Academic Press, 2002.