

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

Samira Lea Medina Ruiz

**Efeito do Oxigênio nas Propriedades Anelásticas e
Biocompatibilidade das Ligas de Ti-8%p.Ta e
Ti-16%p.Ta Utilizadas como Biomaterial**

**Bauru (SP)
2010**

Samira Lea Medina Ruiz

**Efeito do Oxigênio nas Propriedades Anelásticas e
Biocompatibilidade das Ligas de Ti-8%p.Ta e
Ti-16%p.Ta Utilizadas como Biomaterial**

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

Bauru (SP)

2010

Ruiz, Samira Lea Medina.

Efeito do oxigênio nas propriedades anelásticas e biocompatibilidade de ligas Ti-8%p.Ta e Ti-16%p.Ta utilizadas como biomaterial " / Samira Lea Medina Ruiz, 2010.

93 f.

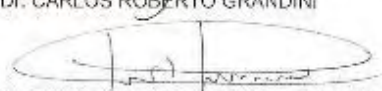
Orientador: Carlos Roberto Grandini

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

1. Biomateriais. 2. Ligas de titânio. 3. Atrito interno. 4. Oxigênio intersticial. 5. Biocompatibilidade. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

**ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE SAMIRA LEA MEDINA RUIZ,
DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE
MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.**

Aos 26 dias do mês de julho do ano de 2010, às 14:00 horas, no(a) Anfiteatro da Pós-graduação/FC, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. CARLOS ROBERTO GRANDINI do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, Prof. Dr. PAULO AFONSO SILVEIRA FRANCISCONI do(a) Departamento de Dentística, Endodontia e Materiais Dentários / Faculdade de Odontologia de Bauru - Usp, Profa. Dra. ANA PAULA ROSIFINI ALVES CLARO do(a) Departamento de Materiais e Tecnologia / Faculdade de Engenharia de Guaratingueta, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de SAMIRA LEA MEDINA RUIZ, intitulada "EFEITO DO OXIGÊNIO NAS PROPRIEDADES ANELÁSTICAS E BIOCOMPATIBILIDADE DE LIGAS Ti-8% β Ta E Ti-16% β Ta UTILIZADAS COMO BIOMATERIAL". Após a exposição, a discente foi arguida oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: aprovada. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.


Prof. Dr. CARLOS ROBERTO GRANDINI
Prof. Dr. PAULO AFONSO SILVEIRA FRANCISCONI
Profa. Dra. ANA PAULA ROSIFINI ALVES CLARO

À minha mãe, **Neuza de Oliveira Medina**, e
minha avó, **Izabel de Oliveira Medina**.
Mulheres mais que queridas e essenciais em
minha vida!

AGRADECIMENTOS

Ao Professor e Orientador, Carlos Roberto Grandini, pelo apoio desde a iniciação científica e principalmente pela oportunidade da realização deste trabalho. Agradeço, sobretudo, pelo incentivo, confiança e credibilidade que sempre deposita em seus alunos.

À sua esposa, Nádia Grandini, pela amizade e carinho desde os primeiros dias no laboratório.

À Prof.^a Dr.^a Ana Paula Rosifini Alves Claro e ao aluno Gustavo Barteliga de Castro Rodrigues (UNESP – Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá) pela fusão das amostras utilizadas neste trabalho. À Professora, agradeço ainda, por sempre ter se mostrado prestativa e atenciosa.

À Prof.^a Dr.^a Marília Afonso Rabelo Buzalaf – FOB / USP – pela possibilidade de realização das medidas de dureza.

À bióloga e amiga, Tatiani Ayako Goto Donato, pela realização dos testes iniciais de biocompatibilidade das amostras utilizadas neste trabalho.

A todos os funcionários do POSMAT, em especial à secretária Andressa Talon. Agradeço sua paciência e disposição em sempre esclarecer minhas dúvidas. Agradeço também a Toninha, pelo vários cafezinhos incomparáveis e deliciosos.

Ao Prof.^o Dr.^o Aguinaldo Robinson de Souza, pela amizade de longos anos e por todos os conselhos, desde a graduação.

Ao técnico Wilians Govedise, por sempre resolver rápida, eficiente e prontamente os problemas do laboratório.

À todos os amigos da graduação. Pelos ótimos momentos juntos vividos, pelos inesquecíveis churrascos, risadas e até mesmo pelo desespero nas épocas de prova. Em especial às amigas Paola e Maria Fernanda, pelos quatro anos maravilhosos que passamos juntas e por terem tornado minha vida muito mais feliz. E o barquinho ainda flutua...

Aos grandes amigos Julio Cesar, Éderson e Celso Eduardo pela amizade incomparável e essencial em minha vida.

Aos amigos do Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais (LAB), Luciano, Fábio, José Roberto, Raul, Diego, Marcos e Renata. Agradecimentos especiais ao Luciano, por sempre me ajudar.

Aos amigos que passaram pelo LAB, Juliana, Luciano Almeida, Terlize e Emerson (Dalai).

Agradeço, sobretudo, à minha família. Aos meus irmãos maravilhosos, Mirella e Dyeke, meu cunhado Julio Cesar, meus dois grandes amores Victor Hugo e Dieguinho, sobrinhos mais que amados. Agradecimentos maiores ainda à minha mãe Neuza Medina, por ter sido pai e mãe, por ser uma mulher guerreira e por ter constituído nossa família linda. À minha avó, Izabel Medina, por participar constantemente da minha vida.

Ao nosso Criador, agradecimentos diários por me fazer acreditar em dias cada vez melhores!!!

Muito obrigada a todos!!!

“Ninguém nasce odiado pela cor da pele, por sua origem ou ainda por sua religião. Para odiar, as pessoas precisam aprender, e se podem aprender a odiar, podem ser ensinados a amar”.

Nélson Mandela

RUIZ, S. L. M. **Efeito do oxigênio nas propriedades anelásticas e biocompatibilidade de ligas de Ti-Ta utilizadas como biomaterial.** 2010. 93 f. Dissertação (Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais). UNESP, Bauru, 2010.

RESUMO

O crescente aumento na expectativa de vida da população tem resultado numa igual demanda e procura por biomateriais metálicos. Biomateriais metálicos são grandemente utilizados na substituição ou recuperação de ombros, joelhos, quadril e cotovelos. As ligas a base de Ti são materiais promissores para tais fins, pois apresentam uma excelente biocompatibilidade, ótima resistência mecânica/densidade e uma elevada resistência à corrosão em meio biológico. Essas características são grandemente influenciadas pela presença de elementos substitucionais e oxigênio intersticial e a técnica do atrito interno constitui um aliado bastante importante na análise dos resultados deste trabalho. Dessa forma, o objetivo deste trabalho é analisar a influência do oxigênio intersticial nas propriedades das ligas Ti-8Ta e Ti-16Ta (% em peso). As medidas de atrito interno foram utilizadas para obtenção do módulo de elasticidade dinâmico das ligas estudadas, pois esta grandeza está experimentalmente associada ao amortecimento das vibrações livres do sistema, a dissipação de energia elástica e a frequência de oscilação do sistema. Para tais medidas empregou-se um Pêndulo de Torção com frequência de oscilação de aproximadamente 30Hz e temperatura na faixa de 230 a 350K. As ligas estudadas passaram por processos de tratamento térmico e dopagens com oxigênio e foram caracterizadas por medidas de densidade, difração de raios X e posterior refinamento de Rietveld, microdureza, módulo de elasticidade e testes de citotoxicidade *in vitro*. Os testes iniciais de biocompatibilidade mostram que não houve nenhuma resposta citotóxica, originando resposta celular satisfatória. As medidas de microdureza apresentam valores menores que os encontrados na literatura e as medidas de raios X mostram picos característicos da fase α do titânio. Na análise de Rietveld verificou-se a presença de estrutura martensítica α'' e fase β para todas as amostras e condições estudadas. Os valores de módulo de elasticidade são menores que os vistos em materiais utilizados no sistema de saúde e estes não foram influenciados pela dopagem com oxigênio intersticial. Os resultados mostram que ligas do sistema Ti-Ta apresentam características promissoras para uso com biomaterial ortopédico.

Palavras-chave: biomateriais; ligas de titânio; atrito interno, oxigênio intersticial; biocompatibilidade.

RUIZ, S. L. M. **Effect of oxygen on the anelastic properties and biocompatibility of Ti-Ta alloys used as biomaterials.** 2010. 93 f. Dissertation (Master in Materials Science and Technology). UNESP, Bauru, 2010.

ABSTRACT

The increase in life expectancy in society has resulted in less demand for metallic biomaterials. Metallic biomaterials are widely used for replacement or rehabilitation of shoulders, knees, hips and elbows. The Ti-based alloys are promising materials for such purposes since they show excellent biocompatibility, excellent mechanical strength / density and high corrosion resistance in biological environment. These characteristics are greatly influenced by the presence of interstitial oxygen and substitutional elements and the technique of internal friction is a very important ally in the analysis of the results of this study. Thus, the objective is to analyze the influence of interstitial oxygen on the properties of alloys Ti-16Ta and Ti-8Ta (wt%). The internal friction measurements were used to obtain the dynamic modulus of elasticity of the alloys studied, since this magnitude is experimentally associated with the vibration damping free system, the dissipation of elastic energy and the frequency of oscillation of the system. For these measures employed a torsion pendulum with oscillation frequency of about 30Hz and temperature in the range of 230 to 350K. The alloys studied have undergone processes of heat treatment and doping with oxygen and were characterized by density measurements, X-ray diffraction and subsequent Rietveld refinement, hardness, elastic modulus and cytotoxicity tests in vitro. Initial tests of biocompatibility show that there was no cytotoxic response, leading to cellular response satisfactory. The microhardness measurements showed values lower than those found in literature and measures X-rays show characteristic peaks of α phase of titanium. In Rietveld analysis verified the presence of α' martensite structure and phase β for all samples and testing conditions. The values of modulus are smaller than those seen in materials used in the health system and these were not influenced by doping with interstitial oxygen. The results show that the alloy system Ti-Ta show promising features for use with orthopedic biomaterial.

Keywords: biomaterials; titanium alloys; internal friction; interstitial oxygen; biocompatibility.

Lista de Figuras

Figura 1 -	Exemplos de biomaterias usados em diversas áreas da saúde	20
Figura 2 -	Transformação alotrópica do titânio	24
Figura 3 -	Diagrama de Fases para o Sistema Ti-Ta.....	26
Figura 4 -	Diagrama de fase entre J_1 e J_2	32
Figura 5 -	Modelo dos Três Parâmetros	36
Figura 6 -	Comparação entre J_1 e J_2 como logaritmo de $\omega\tau_\sigma$ para um sólido anelástico padrão	37
Figura 7 -	Forno de fusão a arco voltaico, usado na preparação das amostras	41
Figura 8 -	Diagrama esquemático do sistema de tratamento térmico e dopagem das amostras utilizadas neste trabalho	45
Figura 9 -	Fotografia do sistema de tratamento térmico e dopagem das amostras utilizadas neste trabalho	45
Figura 10 -	Difração de raios X nos planos cristalinos	50
Figura 11 -	Esquema de um difratômetro de raios X	50
Figura 12 -	Fotografia do Difratômetro de Raios X	51
Figura 13 -	Diagrama esquemático do Pêndulo de Torção	53
Figura 14 -	Fotografia do Pêndulo de Torção do Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais	53
Figura 15 -	Visão Geral do Sistema de Medidas de Espectroscopia Mecânica	54
Figura 16 -	Densidade em função da concentração de tântalo para as amostras estudadas neste trabalho	60
Figura 17 -	Densidade em função da concentração de oxigênio para as amostras estudadas neste trabalho	61
Figura 18 -	Difratograma de raios X para as amostras Ti cp, Ti-8Ta#1 e Ti- 16Ta#1 estudadas neste trabalho	62
Figura 19 -	Difratograma de raios X para o Ti cp encontrado na literatura	62
Figura 20 -	Difratograma de raios X para as amostras Ti-8Ta#1, Ti-8Ta#2, Ti- 8Ta#3 e Ti-8Ta#4 estudadas neste trabalho	63

Figura 21 -	Difratograma de raios X para as amostras Ti-16Ta#1, Ti-16Ta#2 e Ti-16Ta#3 estudadas neste trabalho	63
Figura 22 -	Gráfico de Rietveld para a amostra Ti-8Ta#1	65
Figura 23 -	Gráfico de Rietveld para a amostra Ti-8Ta#2	65
Figura 24 -	Gráfico de Rietveld para a amostra Ti-8Ta#3	66
Figura 25 -	Gráfico de Rietveld para a amostra Ti-8Ta#4	66
Figura 26 -	Gráfico de Rietveld para a amostra Ti-16Ta#1	67
Figura 27 -	Gráfico de Rietveld para a amostra Ti-16Ta#2	68
Figura 28 -	Gráfico de Rietveld para a amostra Ti-16Ta#3	68
Figura 29 -	Gráfico de Rietveld para a amostra Ti-16Ta#4	69
Figura 30 -	Dureza em função da concentração de tântalo para as amostras estudadas neste trabalho	73
Figura 31 -	Dureza em função da concentração de oxigênio para as amostras estudadas neste trabalho	74
Figura 32 -	Módulo de Elasticidade para as amostras Ti cp, Ti-8Ta#1 e Ti-16Ta#1 estudadas neste trabalho	76
Figura 33 -	Módulo de Elasticidade para as amostras Ti-8Ta#1 e Ti-8Ta#2, Ti-8Ta#3 e Ti-8Ta#4 estudadas neste trabalho	77
Figura 34 -	Módulo de elasticidade para as amostras Ti-16Ta#1, Ti-16Ta#2, Ti-16Ta#3 e Ti-16Ta#4 estudadas neste trabalho	77
Figura 35 -	Módulo de Elasticidade em função da concentração de tântalo, para as amostras utilizadas neste trabalho	78
Figura 36 -	Módulo de elasticidade em função da concentração de oxigênio para as amostras Ti-8%pTa e Ti-16%pTa estudadas neste trabalho	78
Figura 37 -	Teste de citotoxicidade para amostra Ti-8Ta#1 estudada neste trabalho	81
Figura 38 -	Teste de citotoxicidade para amostra Ti-8Ta#2 estudada neste trabalho	81
Figura 39 -	Teste de citotoxicidade para amostra Ti-8Ta#3 estudada neste trabalho	82
Figura 40 -	Teste de citotoxicidade para amostra Ti-8Ta#4 estudada neste trabalho	82
Figura 41 -	Teste de citotoxicidade para amostra Ti-16Ta#1 estudada neste trabalho	82
Figura 42 -	Testes de citotoxicidade para amostra Ti-16Ta#2 estudada neste trabalho	83

Figura 43 -	Testes de citotoxicidade para amostra Ti-16Ta#3 estudada neste trabalho	83
Figura 44 -	Testes de citotoxicidade para amostra Ti-16Ta#4 estudada neste trabalho	83
Figura 45 -	Testes de citotoxicidade para amostras Ti-8%pTa e Ti-16%Ta em todas as condições estudadas neste trabalho	84
Figura 46 -	Imagens de MEV para a amostra Ti-Ta#1, onde (a) é placa de vidro, (b) ti cp, (c) Ti-8%Ta e (d) Ti-16%Ta	85
Figura 47 -	Imagens de MEV para a amostra Ti-Ta#2, onde (a) é placa de vidro, (b) ti cp, (c) Ti-8%Ta e (d) Ti-16%Ta	85
Figura 48 -	Imagens de MEV para a amostra Ti-Ta#3, onde (a) é placa de vidro, (b) ti cp, (c) Ti-8%Ta e (d) Ti-16%Ta	86
Figura 49 -	Imagens de MEV para a amostra Ti-Ta#4, onde (a) é placa de vidro, (b) ti-cp, (c) Ti-8Ta e (d) Ti-16Ta.....	86

Lista de Tabelas

Tabela 1 -	Módulos de elasticidade de algumas ligas biomédicas	22
Tabela 2 -	Análise química das amostras estudadas	46
Tabela 3 -	Nomenclatura das amostras utilizadas neste trabalho	47
Tabela 4 -	Concentração de oxigênio nas amostras estudadas	58
Tabela 5 -	Densidade das amostras de Ti-Ta em todas as condições estudadas neste trabalho	59
Tabela 6 -	Fases presentes nas ligas Ti-8%Ta em todas as condições estudadas	67
Tabela 7 -	Fases presentes nas ligas Ti-16%Ta em todas as condições estudadas	69
Tabela 8 -	Parâmetros de rede das ligas estudadas	71
Tabela 9 -	Microdureza Vickers para as amostras de Ti-Ta em todas as condições estudadas neste trabalho	72

Sumário

I. Introdução	17
I.1 - O Titânio e suas Ligas	23
I.2 - Atrito Interno	27
II. Fundamentos Teóricos	29
II.1 - Definição do Fenômeno da Anelasticidade	29
II.2 - Função Resposta Quase Estática	30
II.3 - Vibrações Livres de um Sistema	34
II.4 - Modelos Mecânicos	35
II.5 - Propriedades Dinâmicas de um Sólido Anelástico Padrão	36
III. Parte Experimental	40
III.1- Obtenção das Amostras	40
III.1.1 - Processo de Fusão	40
III.1.2 – Forjamento	41
III.1.3 - Tratamento Térmico e Dopagem com Intersticial	42
III.1.4 - Nomenclatura das Amostras	44
III.2 - Caracterização das Amostras	47
III.2.1 - Densidade	47
III.2.2 - Difração de Raios X	49
III.2.3 - Microdureza Vickers	51
III.2.4 - Espectroscopia Mecânica	52
III.2.4.1 - Módulo de Elasticidade	55
III.2.5 – Biocompatibilidade	55
IV. Resultados e Discussão	57
IV.1 - Densidade	59
IV.2 - Difração de Raios X	61
IV.2.1 - Análise Rietveld	64
IV.3 - Microdureza Vickers	72
IV.4 - Módulo de Elasticidade	75
IV.5 - Biocompatibilidade	80
V. Conclusões	87

VI. Prosseguimento deste trabalho.....	89
VII. Referências	90

I – Introdução

O crescente aumento na expectativa de vida da sociedade resultou numa igual demanda e procura por biomateriais [Zhou, 2008]. À medida que o ser humano envelhece, ocorre o desgaste natural do corpo e organismo. Estas perdas podem ser verificadas na visão, audição, sistemas nervoso, cardíaco e respiratório, ossos, articulações ou ainda o surgimento de tumores em partes quaisquer do corpo, entre outros problemas. Isso sem falar nas enfermidades ocasionadas pela prática de esportes (seja ele considerado radical ou não), acidentes de trânsito, armas brancas e de fogo [Oréfice, 2006]. Seja qual for a natureza da enfermidade, esta acarreta transtornos sociais e psicológicos.

O final do século XX foi considerado pelas Nações Unidas como “A Década do Osso e Articulações”, numa tentativa de chamar a atenção para o impacto que as necessidades ortopédicas podem causar sobre a economia e saúde mundial, em consequência desta crescente estimativa de vida da população. Entre os problemas ortopédicos e musculares, incluem-se fraturas, traumas, falhas em articulações, transtornos espinhais, etc.. Fraturas são problemas mais comuns entre crianças e adolescentes, enquanto que traumas em joelho estão ligados a pessoas na faixa etária de 18 a 45 anos. A partir desta idade existe a possibilidade de surgimento de artrite e em pessoas mais idosas (acima de 60 anos) a osteoporose é um problema preocupante e significa 62% das internações e procedimentos. Este último, por exemplo, custou aos Estados Unidos (EUA), em 1995, US\$ 14 bilhões. Dor nas costas, que é um dos problemas mais comuns, consumiu neste mesmo ano cerca de US\$ 215 bilhões dos americanos [Boskey, 2001].

Todos estes fatores despertam cada vez mais o interesse da ciência em estudar e desenvolver dispositivos que restaurem e/ou otimizem a função de um órgão ou partes quaisquer de tecidos. Assim, o campo de biomateriais tornou-se de vital importância, pois estes podem melhor ou prolongar a qualidade de vida de pessoas que necessitem de tais dispositivos.

Os avanços na área de ciência e tecnologia de materiais têm permitido grande evolução na área de biomateriais, proporcionando melhor compreensão de suas propriedades mecânicas, físicas, químicas e/ou biológicas. Isto se deve a técnicas cada vez mais precisas de

processamento e caracterização ou ainda manipulação de microestrutura e modificações de superfícies, seja em materiais metálicos, cerâmicos, polímeros ou compósitos. O estudo da relação entre estrutura e propriedades de um dado biomaterial é de fundamental importância para determinar sua aplicação.

Em termos de ortopedia, as evoluções nesta área incluem (principalmente) descobertas das funções e influência da matriz óssea protética e identificação de genes que causam lesões músculo-esqueléticas. Este progresso foi possível graças ao Projeto Genoma Humano, que possibilita a identificação de bases genéticas de determinadas doenças osteomusculares e ainda, futuramente, os cirurgiões poderão saber se determinado paciente, que apresente algum tipo de fratura, tenha alguma mutação genética que regula a proliferação celular, produção de proteína da matriz óssea, por exemplo. Isto resulta no desenvolvimento de novos materiais que possam ser mais duráveis e compatíveis com o tecido implantado, melhora no diagnóstico clínico, diminuição dos riscos de infecção (devido ao controle asséptico e melhorias de técnicas cirúrgicas), identificação e redução dos fatores de riscos associados ao implante e terapias mais eficazes. A soltura, quebra ou desgaste de um biomaterial ortopédico tem sido grandemente controlado devido a design cada vez mais precisos destes dispositivos [Boskey, 2001].

De acordo com a literatura, biomaterial é todo material de origem natural ou artificial, usado na fabricação de estruturas de implantes de forma segura, que seja mecânica, física, química, biológica e economicamente confiável, com finalidade de reparar total ou parcialmente uma parte enferma ou perdida do nosso corpo, restaurando sua forma e função e auxiliando no aumento da qualidade de vida do ser humano [Park, 2007].

Segundo a Portaria 2043/94, 686/98 da ANVISA, “biomaterial é todo material e artigo de uso médico ou odontológico, destinados a serem introduzidos total ou parcialmente no organismo humano ou em orifício do corpo, ou destinados a substituir uma superfície epitelial ou superfície do olho, através de intervenção médica, permanecendo no corpo após o procedimento por longo prazo, e podendo ser removidos unicamente por intervenção cirúrgica”.

O sucesso na utilização de um biomaterial depende das suas propriedades mecânicas, físicas, químicas e também da biocompatibilidade (esta envolve a aceitação do material

artificial pelos tecidos vivos, as reações inflamatórias, tóxicas e alérgicas, além do potencial carcinogênico). Deve-se levar em conta a saúde e cuidados do paciente, as condições clínicas, assepsia na colocação, a técnica do cirurgião, etc.. Dessa forma, um biomaterial deve ser biologicamente inerte e biocompatível (não causar reações no tecido), estável mecânica e quimicamente, biodegradável, não alérgico, não tóxico, não corrosivo, esterilizável, relativamente barato e fácil de processar para ser produzido em larga escala [Ratner, 1996].

O uso de biomateriais na área da saúde se dá em diversos campos, como cardiovascular, oftalmológico, odontológico, ortopédico, entre outras. A introdução de implantes e a possibilidade de correções de pequenos defeitos diminuíram significativamente os índices de mortalidade provocados por doenças cardíacas, baixando de 54% na década de 60 para 20% na década de 90. O primeiro implante de válvula cardíaca foi realizado nos anos de 1950 e em 1960 este material já estava disponível comercialmente [Park, 2007]. Entre os materiais utilizados estão as próteses vasculares de grande e médio calibre (para substituição de veia e artérias cerebrais), próteses valvulares para correção de processos patológicos, doenças reumáticas ou infecções bacterianas. Têm-se ainda os implantes temporários, marcapassos, etc. Tais próteses são confeccionadas com materiais naturais (pericárdio bovino) ou sintéticos, como os polímeros (poliésteres, teflon, silicone, dacron, poliuretano, etc.). Na oftalmologia, podemos dizer que o uso de biomateriais tornou-se uma constante no tratamento de traumas oculares, doenças infecciosas ou degenerativas, ou simplesmente na correção de erros refracionais. A gama de materiais utilizados é bem vasta, sendo eles sintéticos ou naturais. Como exemplo, pode-se citar o silicone, nylon e teflon para produção de fios e placas utilizadas em correção de pálpebra e perda de partes moles; malha de aço, vidro *pyrex* e teflon empregados em vias lacrimais; hidroxiapatita natural, óxido de alumínio, titânio, entre outros, para fraturas ósseas. As lentes de contato são confeccionadas, em geral, de PMMA (polimetilmetacrilato), acrilatos de silicone e fluorossilicone. As próteses de córnea são chamadas de ceratoprótese. Na odontologia, os biomateriais têm como principal objetivo reestabelecer a forma e função de dentes danificados e são classificados e selecionados de acordo com a aplicação. Materiais restauradores ou de preenchimento são, na grande maioria, compostos por metais nobres, ligas de Co-Cr-Ni e Ni-Cr, cerâmicas puras ou fundidas sobre metal. Os polímeros são aplicados na base de próteses removíveis, materiais restauradores, agentes de união à estrutura dental e também em reconstrução maxilofacial (em alguns casos, utiliza-se silicone). Os agentes de cimentação de peças protéticas, que promove a ligação entre

a prótese fixa e a estrutura dentária, são os cimentos de fosfato de zinco, de policarboxilato de zinco e de polialcenoato de vidro. Em geral, materiais para implantes odontológicos podem ser metálicos, cerâmicos ou poliméricos [Oréfice, 2006]. A Figura 1 ilustra alguns exemplos de biomateriais implantados em diversas partes do corpo.

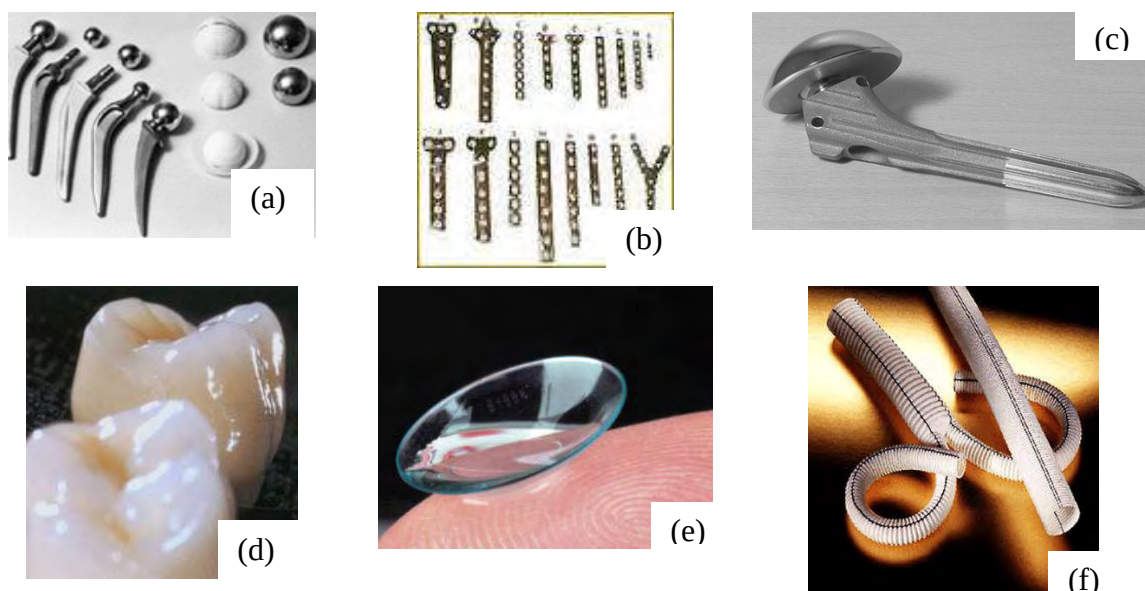


Figura 1 – Exemplos de biomaterias usados em diversas áreas da saúde: (a): prótese de fêmur, (b): placas de junção de fraturas, (c): prótese de ombro, (d): restauração dentária, (e): lente de contato, (f): vaso artificial.

Entre todas as possibilidades de uso de um biomaterial num organismo, a substituição ou recuperação de ombros, joelhos, quadril e cotovelos são as mais evidentes. Nos EUA são realizados anualmente 400.000 artroplastia total de joelho e estima-se que, em virtude do envelhecimento de população e o surgimento de doenças como osteoporose, osteoartrite e traumas, este número chegue a 4,38 milhões até 2030 [Kurtz, 2007]. Para substituição total de quadril este número deve ser próximo a 272.000/ano até 2030. Atualmente, 30% das pessoas que necessitam deste procedimento (substituição de quadril) têm idade igual ou pouco acima de 65 anos. Pensando-se que a estimativa de vida para homens nesta idade é de 17,9 anos e entre as mulheres de 19,2 e que, em média, a vida útil de um implante deste tipo é de 12 a 15 anos, certamente estas pessoas necessitarão de pelo menos uma revisão no processo cirúrgico. Somente no ano de 2000, das 152.000 substituições de quadril realizadas nos EUA, 12% precisaram ser refeitas [Rack, 2006]. Os fatores associados ao insucesso de implantes metálicos pode ser a grande diferença de valor do módulo de elasticidade do material e tecido, inflamação

(grande fator de rejeição e está ligado à toxicidade), corrosão causada pelo líquido corpóreo (que resulta na liberação de íons no organismo) e formação de cápsula fibrosa muito espessas (que descreve a severidade da agressão causada por um biomaterial) [Geetha, 2009]. Desta forma, pode-se perceber que os desafios associados ao aumento de vida da população, além de criar um número de situações cada vez maior para uso de biomateriais, também gera desafios que devem ser vencidos para garantir o sucesso de seu uso. Dentre estes problemas podem-se citar aqueles ligados à permanência funcional de um biomaterial por mais tempo no organismo.

Esta alta demanda e a necessidade de materiais cada vez mais resistentes e compatíveis com o organismo humano, tem exigido da ciência grandes avanços em termos de biomateriais metálicos. A vantagem do uso de biomateriais metálicos é sua alta resistência à fratura e elevada resistência mecânica [Kokubo, 2009]. Desta forma, muitos esforços vêm sendo realizados no sentido de melhorar e compreender o mecanismo de tais materiais, tornando-os cada vez mais compatíveis com o local do implante. Tais melhoras incluem propriedades químicas, físicas, mecânicas e biológicas.

Os biomateriais metálicos mais utilizados como próteses são confeccionados em aço inoxidável 316 e 316L (amplamente empregados, devido ao seu baixo custo e com concentrações de carbono de 0,08 e 0,03%, respectivamente), ligas de Co-Cr, o titânio comercialmente puro e a liga Ti-6Al-4V. Entretanto, efeitos tóxicos e carcinogênicos são associados ao cobalto e ao cromo, enquanto que o níquel (presente no aço inoxidável) pode causar doenças de pele, como dermatite [McGregor, 2000]. Além destes fatores, os elevados valores de módulo de elasticidade do aço inoxidável e das ligas de Cr-Co fazem com que haja interesse na utilização de outras ligas [Geetha, 2009]. Devido aos valores de módulo de elasticidade, aços são adequados para uso como dispositivos temporários, tais como placas de junção e estabilização de fraturas, parafusos e fios cirúrgicos [Park, 2007]. Vale lembrar, que o módulo de elasticidade do osso humano varia de 10 a 30GPa. A Tabela 1 mostra os valores de módulos de elasticidade de algumas ligas biomédicas utilizadas.

As ligas a base de Ti são materiais promissores para aplicações biomédicas, sobretudo para utilização em substituição aos tecidos duros, ou seja, na área ortopédica [Niinomi, 1998]. A escolha se dá pela combinação de algumas propriedades (que são superiores quando comparados ao aço e outras ligas), como alta resistência mecânica (tornando-se pouco

susceptível a fraturas) e baixos valores de módulo de elasticidade, mais similares ao osso [Taddei, 2004], conforme mostrado na Tabela 1. Resistência à fadiga e tração, ductibilidade e biofuncionalidade também são fatores positivos relacionados a este material e são denominados biofuncionalidade mecânica [Niinomi, 2008]. Outro fator de igual importância é sua capacidade de formação de uma fina camada de óxidos em sua superfície. Esta camada passiva é responsável pela sua elevada resistência à corrosão [Beutner, 2009].

Tabela 1 – *Módulo de elasticidade de algumas ligas biomédicas* [Geetha, 2009].

Ligas	Módulo de Elasticidade (GPa)
Co-Cr	240
Aço 316L	210
Ti-6Al-4V	112
Ti-13Nb-13Zr	77
Ti comercialmente puro	100

Biologicamente, podemos dizer que o titânio e suas ligas apresentam respostas altamente satisfatórias. A formação natural de uma cápsula fibrosa ao redor do implante, que se inicia logo após o ato cirúrgico, está diretamente ligada ao grau de agressão que um biomaterial pode acarretar no tecido implantado. A espessura desta camada fibrosa descreve o nível de severidade de tal agressão e pode desencadear um processo inflamatório, devido à presença do biomaterial. Materiais como titânio, alumina, polietileno e silicone exibem este tipo mínimo de resposta, ocasionando a presença de finas camadas de fibras como resultado apenas de um processo natural de cicatrização [Oréfice, 2006].

Portanto, a partir das características mecânicas, químicas e biológicas, torna-se claro que biomateriais metálicos fabricados a partir do titânio e suas ligas possuem vantagens distintas em relação aos outros materiais metálicos, como as ligas de Co-Cr e o Aço 316L [Helsen, 1998].

1.1 – O Titânio e suas ligas

O titânio e suas ligas têm sido grandemente utilizados no setor médico, especialmente em substituição à tecidos duros, desde os anos de 1970 e tem uma série de características que o diferem de outros metais. As propriedades importantes e interessantes para aplicação médica do titânio são resistência à corrosão, biocompatibilidade, bioadesão, módulo de elasticidade reduzido (quando comparado a outras ligas), resistência à fadiga, facilidade de processamento e ainda seu caráter não tóxico. Isto particulariza o titânio para aplicações em próteses articulares, implantes dentários e outras aplicações médicas [Leyens, 2005].

É um elemento de transição, cuja estrutura eletrônica apresenta a camada d incompleta, possui um alto ponto de fusão (1668°C) e reatividade elevada (essa reatividade exige que seu processamento ocorra em vácuo ou atmosfera controlada). Esta distribuição eletrônica permite ao titânio a formação de soluções sólidas com muitos elementos substitucionais, com um fator de tamanho atômico de até 20% [Long, 1998].

O titânio puro pode apresentar dois tipos de estrutura cristalina e a modificação de estrutura é estável a certa temperatura. A transformação completa de uma estrutura cristalina para outra é chamada de transformação alotrópica. À baixas temperaturas, apresenta uma estrutura cristalina hexagonal compacta, chamada fase α . Acima de 882°C, a estrutura é cúbica de corpo centrado, chamada de fase β [Collings, 1984], de acordo com a Figura 2 [Stephen, 1998].

Três categorias de materiais a base de titânio são utilizados na área médica: o titânio comercialmente puro, as ligas de estrutura $\alpha + \beta$ e as ligas de estrutura β [Lütjering, 2003].

O principal objetivo da adição de elementos de liga está ligado à estabilização de uma destas duas fases. A adição destes mesmos elementos altera também a temperatura na qual ocorre esta transformação na microestrutura. Quando se adicionam elementos estabilizadores de fase α , aumenta-se a temperatura na qual ocorre a transformação alotrópica, enquanto elementos estabilizadores de fase β diminuem esta temperatura. A temperatura de transformação de fase α para fase β é chamada de temperatura β transus e elementos estabilizadores de fase α são denominados alfa-gênicos e estabilizadores de fase β , de

betagênicos. Esta temperatura de transformação de fase é definida como a menor temperatura na qual todo material passa a ser totalmente β . Abaixo desta temperatura, o titânio será totalmente α . Caso haja adição de elementos de ligas, será uma mistura de fase $\alpha + \beta$ [Donachie, 2000].

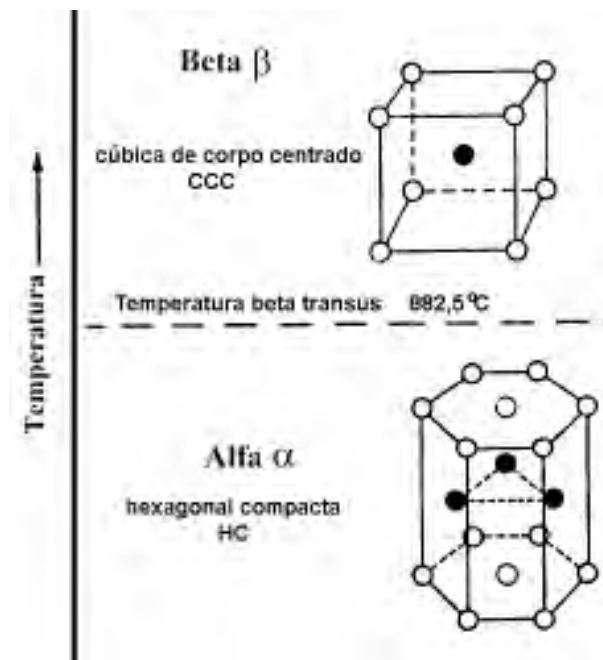


Figura 2 – Transformação alotrópica do titânio

Vários elementos metálicos são utilizados com estabilizadores de fase β , entre eles: ferro, vanádio, tântalo, molibidênio, níquel, cromo e cobre. Já alumínio, estanho, gálio e elementos intersticiais com carbono, nitrogênio, oxigênio e hidrogênio, estabilizam fase α . Alumínio, háfio, estanho e zircônio possuem grande solubilidade em fase α e β e são normalmente utilizados juntos em ligas. Ligas utilizadas para aplicação biomédica incluem não apenas elementos que atuam como estabilizadores desta fase, mas também aqueles que favorecem as propriedades mecânicas e resistência à corrosão dos biomateriais [Eisenbarth, 2004; Geetha, 2009].

Com relação à sua microestrutura, as ligas de titânio podem ser classificadas em cinco categorias: α , quase- α (quando coexistem as duas fases com predominância da α), α - β , quase- β (quando coexistem as duas fases com predominância da β) ou β . Cada uma destas fases denota o tipo geral de microestrutura presente após o tratamento térmico e o processamento da liga. Os

elementos substitucionais possuem um papel importante no controle da microestrutura e propriedades de ligas de titânio [Lütjering, 2003].

De acordo com o tratamento térmico empregado nas ligas de titânio, estas podem apresentar uma variedade de microestrutura. Estes tratamentos térmicos podem acarretar a formação de dois tipos de fases metaestáveis: as fases martensíticas e a fase ω . A transformação martensítica surge a partir do resfriamento rápido (até temperaturas baixas) da fase β e caracteriza-se pela formação de microestrutura com agulhas muito finas. Ligas que contém elementos estabilizadores de fase β , como molibdênio, nióbio, tântalo e vanádio, formam dois tipos de estruturas martensíticas. Para pequenas quantidades de β -estabilizadores, forma-se estrutura martensítica α' (com estrutura hexagonal compacta). A medida que a concentração de β -estabilizadores é aumentada, a estrutura martensítica α' será substituída por estrutura martensítica α'' (estrutura ortorrômbica). Essa fase α'' pode ser considerada uma transição da estrutura α' para a fase β [Aleixo, 2006].

O resfriamento rápido, além de promover as estruturas martensíticas, pode também originar a aparição da fase ω , que dependendo da quantidade de elemento substitucional, pode apresentar estrutura cristalina hexagonal compacta ou tetragonal. A ocorrência dessa fase ω está associada à variação de temperatura que é aplicada na liga.

Tradicionalmente, a liga Ti-6Al-4V e o titânio comercialmente puro são os mais utilizados para fins biomédicos. Devido à associação do vanádio com efeitos tóxicos e reações adversas em alguns tecidos e o alumínio (Al) com desordens neurológicas [Helsen, 1998; Lütjering, 2003; Leyes, 2005], novas ligas a base de titânio, sem a presença destes elementos tem sido desenvolvidas. Assim sendo, muitos estudos têm sido desenvolvido com o objetivo de procurar alternativas à liga Ti-6Al-4V, que tenham resistência mecânica e à corrosão melhores ou similares, menor módulo de elasticidade e maior biocompatibilidade. Pesquisas recentes com biomateriais metálicos têm indicado que ligas que contenham elementos não tóxicos e bioinertes, como nióbio, zircônio, molibdênio, tântalo e háfio como elementos de liga adicionados ao titânio são materiais promissores para tais fins [Zhou, 2008].

A partir da década de 1980, iniciou-se estudos para substituição da liga Ti-6Al-4V. Estudos se voltaram à ligas que contenham elementos estabilizadores de fase β , como sistemas Ti-Nb-Zr, Ti-Nb-Ta e Ti-Nb-Zr-Ta e que integram uma nova classe de ligas que não

contenham Al nem V. Porém, para um maior entendimento destas novas ligas, sem faz necessário estudos preliminares de sistemas binários como por exemplo Ti-Ta [Elias, 2006; Lütjering, 2003]. A Figura 3 mostra o diagrama de fases para o sistema Ti-Ta [Massalski, 1990]. Através dele pode se verificar que a adição de tântalo dá origem de uma região bastante ampla de fase β .

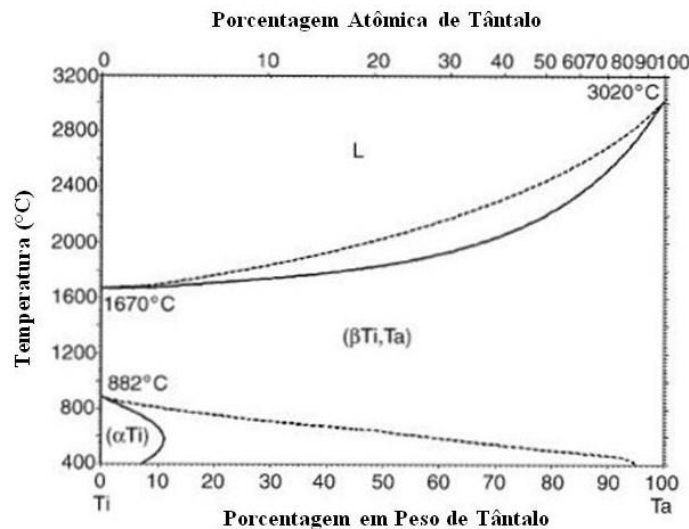


Figura 3 – Diagrama de Fases para o Sistema Ti-Ta

O tântalo é um metal de transição com aplicações muito vastas na área industrial. É utilizado na fabricação de retificadores eletrolíticos, aparelhos e instrumentos cirúrgicos e químicos, restaurações dentárias, entre outros. É amplamente utilizado na indústria química por ser pouco corrosivo, sobretudo para equipamentos de manuseio de nitretos, ácidos clorídricos, brômicos e sulfúrico [Oliveira, 2004]. Este elemento tem como particularidade, características que poucos metais de transição apresentam, como excelente trabalho a frio, baixa temperatura de transição dúctil-frágil e alto ponto de fusão (2996°C), alta resistência e boa ductibilidade. Pelo alto valor de ponto de fusão, é empregado na fabricação de elementos de aquecimento, em componentes de forno a arco e também na indústria aeroespacial. À temperatura ambiente, apresenta estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC). As propriedades do tântalo são fortemente influenciadas pela presença de elementos intersticiais (oxigênio, nitrogênio, carbono e hidrogênio). Devido à facilidade de “contaminação” com estes elementos, deve sempre ser trabalhado à frio. Por apresentar baixos índices de corrosão, torna-se imune à líquidos corpóreos, não sendo tóxico e ampliando seu uso para área biomédica [Oliveira, 2004].

Assim como o tântalo, o titânio também tem bastante afinidade com elementos intersticiais. A presença destes elementos tendem a aumentar de maneira significativa a dureza e diminuir a ductibilidade. Como estes modificam a tenacidade do titânio e suas ligas, para aplicações que onde exigem grande esforço mecânico (como no caso de próteses ortopédicas) as ligas devem conter quantidades bem baixas destes elementos e seu controle é de fundamental importância para o bom desempenho do biomaterial [Santos, 2006].

1.2 – Atrito Interno

Uma ferramenta importante para detecção destes defeitos em sólido são medidas de espectroscopia mecânica, conhecida como técnica do atrito interno. Esta técnica permite o estudo da interação de elementos intersticiais e substitucionais com a matriz metálica [Grandini, 2002]. O movimento de defeitos, mudanças de fase, deslocamento de contornos de grão, por exemplo, são estudados com segurança graças a esta técnica [Miranda, 1994].

Experimentos de atrito interno são muito usados na metalurgia física para investigar relaxações anelásticas e microplasticidade em sólidos. A relaxação anelástica de atrito interno foi primeiramente experimentada por Zener em 1948, mas foi teorizada sistematicamente por Nowick e Berry em 1972 [Grandini, 2002].

Atrito interno é o nome dado aos processos internos, nos quais existe possibilidade de transformação da energia mecânica de um corpo sólido em calor. Este processo é decorrente das vibrações, ou seja, pelo decréscimo da amplitude de vibração. Estes processos causam rearranjos atômicos, que é um assunto de grande interesse quando estamos falando de elementos intersticiais dissolvidos num metal. A aplicação de uma dada tensão causará o rearranjo dos átomos que foram dissolvidos intersticialmente (devido ao processo de dopagem), átomos substitucionais, vacâncias, linhas de discordância e contornos de grão [Miranda, 1994].

Do ponto de vista da anelasticidade, defeitos pontuais possuem características importantes: eles geralmente são móveis, capazes de migrar num cristal e distorcem a rede [Schaller, 2001].

Os tipos de defeitos pontuais mais comuns são aqueles produzidos num cristal por intermédio da remoção de átomos da rede (originando uma lacuna e chamado de vacância e um dos mais simples dos defeitos), substituição de um átomo por outro de diferente espécie atômica (defeito substitucional) ou introdução de átomos em posições que não são normais na rede (defeito intersticial) [Callister, 2006].

Pode-se dizer que o comportamento anelástico, do qual o atrito interno é resultante, é produzido por defeitos pontuais citados acima. Este comportamento anelástico originado de defeitos pontuais em sólidos é conhecido como reorientação induzida por tensão, que envolve a configuração de equilíbrio de defeitos (na ausência de tensão mecânica externa) e um novo estado de equilíbrio de defeitos (deformação), influenciada pela aplicação de tensão. Tem-se então uma relação de tensão e tempo. Quando a tensão é removida e depois de decorrido um certo tempo, o estado inicial de equilíbrio é estabelecido. O atraso de fase entre tensão aplicada e deformação resulta no comportamento anelástico, manifestado por meio da perda de energia elástica, que é o próprio atrito interno [Puskár, 2001].

Neste trabalho, as ligas Ti8%p.Ta e Ti-16%p.Ta foram dopadas com elementos intersticiais e dessa foram, a técnica do atrito interno constitui um aliado bastante importante na análise dos resultados deste trabalho. Esta técnica permite ainda, obter o módulo dinâmico do material estudado, pois esta grandeza está experimentalmente associada ao amortecimento das vibrações livres do sistema, a dissipação de energia elástica e a frequência de oscilação do sistema. O módulo de elasticidade é proporcional ao quadrado da frequência de oscilação.

Portanto, este trabalho tem como objetivo estudar a influência de oxigênio em solução sólida, presente na liga Ti-8%p.Ta e Ti-16%p.Ta, por meio de medidas de densidade, difração de raios, microdureza, espectroscopia mecânica (para obtenção do módulo de elasticidade) e análise de citotoxicidade *in vitro*.

II – Fundamentos Teóricos

Quando se aplica um dado valor de tensão em um material sólido qualquer, este sofre uma deformação que depende das características do material, da amplitude da tensão aplicada, da frequência de oscilação e da temperatura.

Quando se estuda defeitos em sólidos, há o interesse em investigar a movimentação de algumas entidades presentes na microestrutura do material examinado. Para que essa investigação seja possível é necessário que decorra um certo tempo entre a tensão aplicada e a deformação ocasionada porque a movimentação de defeitos não ocorre momentaneamente. Havendo este tempo entre tensão aplicada e deformação originada, existe a manifestação do fenômeno conhecido como relaxação anelástica.

O atrito interno em um material está diretamente ligado com a quantidade de entidades relaxantes ou defeitos presentes no sólido, bem como o tipo de movimento que foram submetidos (substitucional, intersticial ou vacância).

Sendo assim, a aplicação de tensão e a resposta que ela nos dá é muito útil para obtenção de informações sobre a microestrutura de materiais [Puskár, 2001].

Neste capítulo será apresentada a descrição matemática do fenômeno da anelasticidade.

II.1 - Definição do Fenômeno da Anelasticidade

Para a compreensão dos fenômenos da anelasticidade devemos considerar um material elástico ideal que obedeça a relação entre tensão e deformação, definida pela lei de Hooke [Nowick,1972]:

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

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

com:

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

onde: σ é a tensão aplicada, ϵ é a deformação resultante, M é o módulo de elasticidade e J é a flexibilidade do material.

Existem três condições que descrevem o comportamento elástico ideal de um material:

- 1) a deformação aplicada para cada nível de tensão tem um único valor de equilíbrio;
- 2) o valor do equilíbrio é alcançado instantaneamente;
- 3) a resposta é linear.

Quando a condição 2) não é satisfeita, ou seja, a resposta de equilíbrio não ocorre de forma instantânea, tem-se o comportamento de um material considerado anelástico.

Assim, a anelasticidade deve seguir alguns postulados como no caso de um material elástico:

- 1) para cada valor de tensão existem um único valor de equilíbrio da deformação;
- 2) o valor de equilíbrio da resposta é conseguido depois de passado certo tempo;
- 3) a resposta é linear.

Portanto, a anelasticidade pode ser considerada como uma generalização da Lei de Hooke, relacionando tensão e deformação com dependência temporal. É um processo na qual uma ou mais variáveis internas se ajustam para um novo estado de equilíbrio em resposta a uma variável externa. Tal ajuste é conhecido como relaxação. Quando a variável externa é mecânica, como tensão ou deformação, o fenômeno é conhecido como relaxação anelástica.

II.2 - Funções Resposta Quase-Estáticas

Quando num experimento, a tensão ou deformação aplicadas são mantidas constantes por um período de tempo, têm-se o chamado experimento quase-estático. Este experimento tem

por características, permitir o estudo de fenômenos como fluência, efeito pós-elástico e relaxação da tensão.

Para informações sobre o comportamento do material, em tempos curtos, aplica-se ao sistema uma tensão (ou deformação), a qual é periódica no tempo e a diferença de fase da deformação em relação à tensão é determinada. O comportamento do sistema é melhor descrito através da notação complexa, na qual a tensão é descrita como:

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

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

A condição de linearidade entre tensão e deformação garante a periodicidade da deformação em uma mesma frequência. Dessa forma, a deformação pode ser expressa por:

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

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

No caso elástico ideal, a razão entre a tensão e a deformação nos fornece a flexibilidade elástica do material, quando o ângulo de perda é igual a zero. Quando o ângulo de perda é diferente de zero, a razão entre tensão e deformação é uma quantidade complexa, conhecida como flexibilidade complexa ($J^*(\omega)$), que é escrita em função da frequência:

$$J^*(\omega) = \frac{\varepsilon}{\sigma} \quad (6)$$

A flexibilidade complexa pode ainda ser escrita como:

$$J^*(\omega) = J_1(\omega) - iJ_2(\omega) \quad (7)$$

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

A Figura 4 mostra um digrama de fase entre J_1 e J_2 . A partir deste diagrama, podemos obter as expressões para $|J|$ e ϕ em relação a J_1 e J_2 :

$$|J|^2 = J_1^2 + J_2^2 \quad (8)$$

$$\tan \phi = \frac{J_2}{J_1} = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} \quad (9)$$

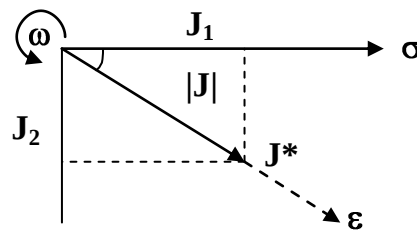


Figura 4 – Diagrama de fase entre J_1 e J_2 .

Como $J^*(\omega)$ é recíproco de $M^*(\omega)$, então:

$$M^*(\omega) = [J^*(\omega)]^{-1} \quad (10)$$

e

$$M^*(\omega) = M_1(\omega) + iM_2(\omega) \quad (11)$$

Segue então que:

$$\tan \phi = \frac{M_2}{M_1} \quad (12)$$

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

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

$$M_1 = |M| \quad e \quad J_1 = |J| \quad (13)$$

e

$$M_1 = J_1^{-1} \quad (14)$$

Então para ordem de ϕ^2 , M_1 e J_1 são recíprocas.

Por meio de J_1 (flexibilidade armazenada), J_2 (flexibilidade perdida) e efetuando-se o cálculo da energia armazenada e dissipada no ciclo de vibração, obtém-se a relação de densidade de energia (energia por unidade de volume) em qualquer fase como $\int \sigma d\varepsilon$, sendo os integrandos o início e o ponto de interesse. Então, a energia dissipada ΔW em um ciclo completo por unidade de volume é [Nowick ,1972]:

$$\Delta W = \oint \sigma d\varepsilon = \pi J_2 \sigma_0^2 \quad (15)$$

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

$$W = \int_{\omega t=0}^{\pi/2} \sigma d\varepsilon = \frac{1}{2} J_1 \sigma_0^2 \quad (16)$$

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

$$\frac{\Delta W}{W} = 2\pi(J_2 - J_1) = 2\pi \tan \phi \quad (17)$$

Por conta de ϕ ser a média da perda de energia por ciclo, devido ao comportamento anelástico, esta quantidade ϕ é comumente conhecida como **atrito interno** do material, também escrito com Q^{-1} .

Em geral, um sistema ressonante é composto por dois elementos:

- um elemento elástico (necessariamente anelástico);
- inércia.

Para obter-se medidas de atrito interno, coloca-se a amostra a vibrar a partir de seu modo fundamental, o que acarreta dissipação de energia ocasionada pelo próprio atrito interno. O aparato consiste de um fio esticado, contendo um peso e colocado a oscilar torsionalmente. Assim consiste o funcionamento do pêndulo de torção, onde a deformação em qualquer ponto pode ser expressa em função do deslocamento angular da componente inercial.

II.3 - Vibrações Livres de um Sistema

O método mais usado para obter a resposta anelástica dinâmica envolve a medida do decaimento ou amortecimento das vibrações livres do sistema, o qual após a excitação é isolado de forças externas. A equação do movimento que descreve este caso é [Nowick 1972]:

$$m\ddot{x} + k_1(1 + i \tan \phi)x = 0 \quad (18)$$

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

$$x = x_0 \exp(i\omega^* t), \quad \omega^* = \omega_0[1 + (i\delta / 2\pi)] \quad (19)$$

ou

$$x = x_0 \exp(-\delta f_0 t) \exp(i\omega_0 t) \equiv A(t) \exp(i\omega_0 t) \quad (20)$$

onde: $f_0 = \omega_0/2\pi$ é a frequência de oscilação; δ é uma constante e $A(t)$ é a amplitude

Se δ é pequeno, esta solução representa exponencialmente o amortecimento das oscilações. Quando esta solução é substituída na eq. (19), e as partes real e imaginária são separadamente igualadas e obtém-se:

$$\omega_0^2 = k_1 / m[1 - (\delta^2 / 4\pi^2)] = k_1 / m \quad (21)$$

Enquanto:

$$\delta = \pi\phi \quad (22)$$

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

$$\delta = \frac{1}{N} \ln(A_N / A_{N+1}) \quad (23)$$

O decremento logarítmico nos fornece uma medida do amortecimento das vibrações livres do sistema e em termos da eq. (22) é diretamente relacionado com a medida de atrito interno:

$$Q^{-1} = \tan \phi \cong \phi = \left(\frac{\delta}{\pi} \right) = \frac{1}{N\pi} \ln \left(\frac{A_N}{A_{N+1}} \right) \quad (24)$$

desde que os valores de ϕ sejam pequenos.

II.4 - Modelos Mecânicos

O modelo dos três parâmetros é o modelo mecânico mais apropriado para descrever o comportamento de um sólido anelástico responsável por somente um processo de relaxação. O modelo dos três parâmetros consiste de uma mola associada em paralelo com um

amortecedor, associado em série com outra mola. Esse esquema de associações é conhecido como unidade de Voigt e é apresentado pela Figura 5 [Nowick, 1972]:

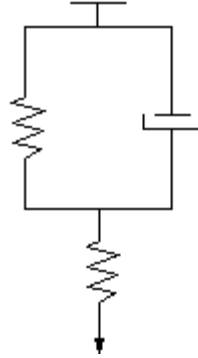


Figura 5 - Modelo dos Três Parâmetros

Quando é aplicada uma tensão neste sistema, a mola que está acoplada em série com a unidade Voigt imediatamente se deforma, enquanto que na unidade de Voigt a deformação se dará de forma mais lenta devido à ação do amortecedor, até que a tensão seja totalmente transferida para a mola desta unidade. Assim que a tensão é retirada a mola que está em série imediatamente retornará ao seu estado inicial e na unidade de Voigt, a mola fará com que a unidade volte ao seu estado inicial sendo amortecida pelo amortecedor.

II.5 - Propriedades Dinâmicas de um Sólido Anelástico Padrão

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 eqs. (4) e (5). Relembrando que $J_1 = \epsilon_1/\sigma_0$ e $J_2 = \epsilon_2/\sigma_0$ e igualando separadamente as partes imaginária e real, obtêm-se as equações:

$$Jr = J_1 + \omega\tau_0 J_2 \quad \omega\tau_0 Ju = \omega\tau_0 J_1 - J_2 \quad (25)$$

Resolvendo as equações para J_1 e J_2 , obtem-se:

$$J_1(\omega) = Ju + \frac{\delta J}{(1 + \omega^2 \tau_\sigma^2)} \quad (26)$$

e

$$J_2(\omega) = \delta J u + \frac{\omega \tau_\sigma}{(1 + \omega^2 \tau_\sigma^2)} \quad (27)$$

Estas equações são chamadas de *equações de Debye*.

A Figura 6 mostra as curvas de J_1 e J_2 como função do logaritmo de $\omega \tau_\sigma$ mostrando uma comparação entre estas duas quantidades:

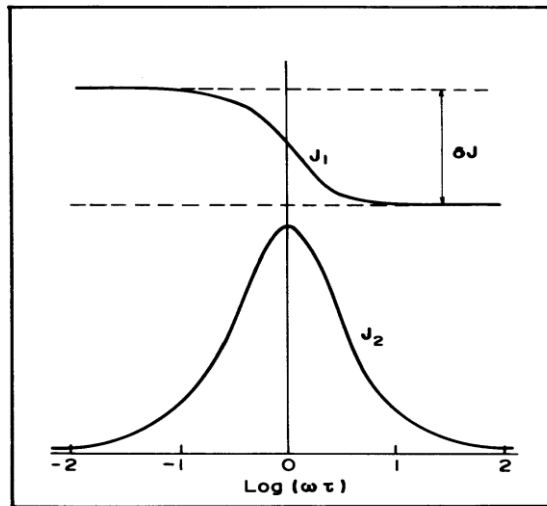


Figura 6 - Comparação entre J_1 e J_2 como logaritmo de $\omega \tau_\sigma$ para um sólido anelástico padrão

O atrito interno e flexibilidade dinâmica absoluta $|J(\omega)|$ podem ser descritos a partir das equações de Debye. Expressões para estas duas grandezas são obtidas das eqs. (26) e (27) com o auxílio das relações $\tan \phi = J_2/J_1$ e $|J(\omega)| = [J_1^2 + J_2^2]^{1/2}$. Portanto, para um sólido anelástico ideal:

$$\tan \phi = \frac{J_2}{J_1} = \delta J \frac{\omega \tau_\sigma}{J r + J u \omega^2 \tau_\sigma^2} \quad (28)$$

e

$$|J(\omega)| = [J_1^2 + J_2^2]^{1/2} = \left(\frac{Jr^2 + Ju^2 \omega^2 \tau_\sigma^2}{1 + \omega^2 \tau_\sigma^2} \right)^{1/2} \quad (29)$$

Para um sólido anelástico padrão, $\phi(\omega)$ pode ser expresso sem qualquer aproximação através da intensidade de relaxação. Isto é feito rearranjando a eq. (28), substituindo τ_σ por τ' o qual é definido como a média geométrica de τ_σ e τ_ε , isto é:

$$\tau' \equiv (\tau_\sigma \tau_\varepsilon)^{1/2} = \tau_\sigma (Ju / Jr)^{1/2} = \tau_\sigma / (1 + \Delta)^{1/2} = \tau_\varepsilon (1 + \Delta)^{1/2} \quad (30)$$

Dessa forma:

$$Q^{-1} = \tan \phi = \frac{\delta J}{(Ju Jr)^{1/2}} \frac{\omega \tau'}{1 + \omega^2 \tau'^2} = \frac{\Delta}{(1 + \Delta)^{1/2}} \frac{\omega \tau'}{1 + \omega^2 \tau'^2} \quad (31)$$

onde: $\Delta = \delta J / Ju$ é a intensidade de relaxação.

Para pequenos valores de Δ , τ_σ e τ_ε são praticamente iguais, assim:

$$Q^{-1} = \Delta \frac{\omega \tau}{1 + (\omega \tau)^2} \quad (32)$$

Os gráficos mostrados na Figura 6 mostram as curvas das equações de Debye obtidas variando-se a frequência, o que do ponto de vista experimental é muito complicado de se obter, pois é necessária uma variação muito grande da frequência para obter o pico de Debye. Por isso, torna-se mais prático e mais usual obter as curvas mantendo fixa a frequência e variando a temperatura. Como se tratam de processos termicamente ativados, a lei de Arrhenius é válida:

$$\tau = \tau_0 \exp(E / kT) \quad (33)$$

onde: τ é o tempo de relaxação; τ_0 é o tempo de relaxação fundamental; E é a energia de ativação; k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta.

Assim, podemos tratar as equações de Debye como função da temperatura, substituindo a eq. (33) nas eqs. (26) e (27) obtendo a seguinte expressão para o atrito interno:

$$Q^{-1} = \frac{\Delta}{2} \operatorname{sech} \left[\frac{E}{k} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (34)$$

Para o caso da reorientação induzida por tensão, Δ deve ser inversamente proporcional à temperatura:

$$\Delta \propto \frac{1}{T} \quad (35)$$

Em uma boa aproximação, a constante de proporcionalidade pode ser substituída pela altura do pico, Q_m^{-1} e a temperatura correspondente, T_m , de modo que obtemos a seguinte expressão [Weller, 1981]:

$$\Delta = \frac{C}{T} = \frac{2Q_m^{-1}T_m}{T} \quad (36)$$

Substituindo então a eq. (36) na (34):

$$Q^{-1} = \frac{2Q_m^{-1}T_m}{T} \operatorname{sech} \left[\frac{E}{k} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (37)$$

III - Parte Experimental

III.1 - *Obtenção das amostras*

As amostras utilizadas neste trabalho foram preparadas a partir de titânio comercialmente puro (Ti-cp), com 99,7% de pureza, e tântalo, com 99,8% de pureza, ambos da marca Aldrich Inc. O titânio encontrava-se em forma de tarugos, com 3mm de diâmetro, e o tântalo em forma de fio, com diâmetro de 1mm.

Após corte e pesagem dos elementos, nas quantidades adequadas para realização de todo este trabalho, os metais foram decapados quimicamente em uma solução de ácido nítrico, ácido fluorídrico e água, na proporção 2:2:1, para a remoção de impurezas e óxidos das superfícies dos metais. Feita a decapagem, em seguida foi realizada limpeza final em uma lavadora ultrasônica Marconi, modelo UNIQUE, utilizando acetona. Para verificação da quantidade de massa utilizada dos dois elementos, foi utilizada uma balança analítica modelo Explorer, da Ohaus Corporation. Para este trabalho foram preparadas ligas de Ti-Ta com aproximadamente 8 e 16 % em peso de tântalo. Efetuado todo este procedimento, os materiais estavam prontos para o processo de fusão.

III.1.1 – *Processo de fusão*

As amostras de Ti-Ta foram fundidas em forno a arco voltaico, formado por um cadinho de cobre refrigerado com água (onde é realizada a fusão dos materiais), um eletrodo não consumível de tungstênio, um braço móvel e uma câmara de aço inoxidável. Esta câmara é vedada e ligada a um sistema de vácuo e a um sistema de injeção de argônio, que permite uma atmosfera livre de impurezas e possível contaminação das amostras.

Após os materiais terem sido devidamente colocados no cadinho de cobre, fez-se a “purga” no interior da câmara, alternando vácuo com introdução de gás argônio. Este procedimento foi realizado seis vezes, permanecendo em vácuo por 5 minutos em cada processo de limpeza de atmosfera, sendo que na última etapa de limpeza permaneceu em vácuo por 10 minutos.

Após todo este processo de limpeza de atmosfera, primeiramente ligou-se o sistema de refrigeração do cadinho e em seguida formou-se o arco, acionando o sistema elétrico e encostando levemente o eletrodo na amostra. A fusão foi realizada cinco vezes, onde cada uma delas consistia em fundir cuidadosamente toda extensão do material, aguardar esfriar, virá-las e iniciar todo o processo novamente. Isto foi efetuado para garantir a mistura homogênea dos materiais. Depois da fusão, foram obtidos lingotes de aproximadamente 50 gramas.

O processo fusão foi realizado no Laboratório de Metalurgia, da Faculdade de Engenharia, UNESP, Câmpus de Guaratinguetá e no Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais da UNESP, Câmpus de Bauru. A Figura 7 mostra o forno de utilizado na fusão das ligas de Ti-Ta.



Figura 7 – Forno de fusão a arco-voltaico, usado na preparação das amostras.

III.1.2 – Forjamento

Os lingotes foram conformados para a obtenção de amostras com dimensões adequadas para a realização deste trabalho, empregando-se forjamento rotativo a quente.

O forjamento é um processo de conformação mecânica utilizado para reduzir as dimensões iniciais de uma amostra. Na grande maioria das vezes, são realizados à quente, em temperaturas superiores à de recristalização do material. Acima da temperatura de recristalização se dá o nome de conformação a quente. Nos trabalhos realizados a quente, o encruamento que ocorre durante a conformação é imediatamente corrigido, diminuindo a resistência à mudança de forma do material. É muito importante que o material trabalhado seja aquecido uniformemente e em temperatura adequada. Este aquecimento é realizado em fornos de tamanhos e formato variados, relacionados ao tipo de metal usado [Grüning, 1973].

Para que o forjamento seja efetivo e a peça ou material adquira o formato final desejado, são utilizadas matrizes, que são ferramentas ou moldes que determinam o produto final.

O processamento realizado nas amostras de Ti-8%p.Ta e Ti-16%p.Ta constituiu em aquecê-las à temperatura de aproximadamente 1000°C em forno mufla, sendo imediatamente introduzidas no equipamento de forja para adquirir o formato desejado.

Este processo de aquecimento e forjamento foi realizado até se obter amostras com 4 mm de diâmetro. Para isso, foram realizadas trocas das matrizes, o que resultou na redução de 1mm no diâmetro, a cada passo, da barra circular obtida.

O forjamento das amostras foi realizado em um equipamento de forjamento rotativo a quente, da marca FENN, modelo EF, com potencia de 5 cv e velocidade de 1700 rpm, do Departamento de Engenharia de Materiais, na Faculdade de Engenharia Mecânica, da UNICAMP.

III.1.3 – Tratamento Térmico e Dopagem com Intersticiais

O tratamento térmico das amostras foi realizado com objetivo de homogeneizar as amostras de Ti-Ta e aliviar possíveis tensões armazenadas em sua estrutura devido ao processamento mecânico. O tratamento térmico em materiais consiste basicamente em aquecer o material a uma certa temperatura e esfriá-los sob algumas condições.

O tratamento térmico realizado nas amostras do sistema Ti-Ta foi o recozimento, que tem como objetivo aliviar ou remover tensões oriundas de processos mecânicos e homogeneizar a estrutura. Estas foram colocadas no interior de um tubo de quartzo, fechado à vácuo, e em seguida submetidas ao tratamento térmico.

Este tratamento consiste em aquecer o metal (dentro de um forno) até temperatura um pouco acima da temperatura de recristalização, seguido de resfriamento lento.

Para que o recozimento seja eficaz, este deve ser realizado em etapas [Teichert, 1962]:

- aquecimento: o aquecimento a partir da temperatura ambiente deve ser gradual, lento e uniforme, para garantir no final desta etapa que todo o material, tanto no seu interior quanto na parte externa, estejam a mesma temperatura;
- temperatura de recozimento: a intenção principal de se fazer recozimento é garantir uma homogeneização da estrutura e aliviar tensões. Para que isto ocorra é necessário a permanência a esta temperatura por um determinado tempo. Esta etapa é chamada de patamar de recozimento;
- resfriamento: após o material ter sido mantido por um tempo na temperatura de recozimento, este deve ser resfriado lentamente de modo a se obter o resultado desejado.

O interesse nos processos de dopagem com elementos intersticiais é verificar as mudanças que estes elementos podem acarretar na estrutura e conseqüentemente nas propriedades de um metal ou liga. As mudanças surgem quando os átomos de um determinado gás se dissolvem intersticialmente na matriz metálica [Miranda, 1994].

Elementos que tem a capacidade de se alojar intersticialmente são aqueles de raio atômico comparados com as dimensões dos vazios existentes entre os átomos que compõem a estrutura cristalina do material, tais como hidrogênio, oxigênio, carbono e nitrogênio [Miranda, 1994].

Os tratamentos térmicos de recozimento e a dopagens com elementos intersticiais foram realizados no Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais, UNESP – Câmpus de Bauru. Por

intermédio da Figura 8 pode ser visto um diagrama esquemático do sistema de tratamento térmico e dopagem com intersticiais.

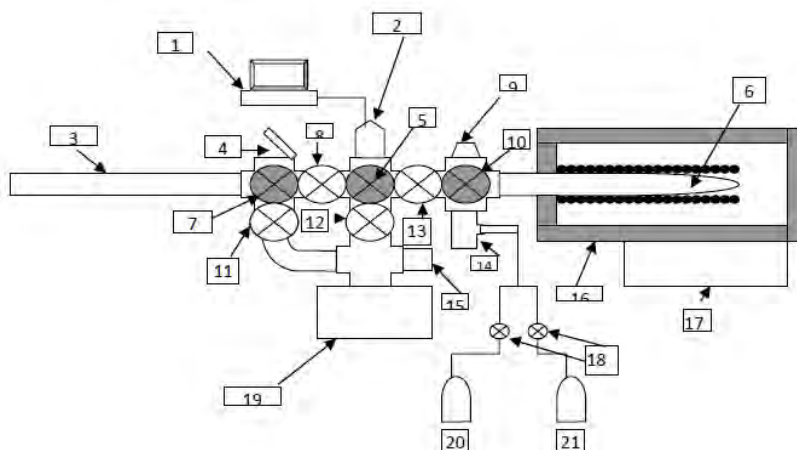
A Figura 9 mostra uma fotografia do sistema de tratamentos térmicos e dopagem com intersticiais do Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais, da UNESP – Câmpus de Bauru. Para realização do recozimento, as amostras de Ti-Ta foram envoltas em um fio de platina, inseridas no aparador do posionador linear magnético e conduzidas até o tubo de quartzo. Este procedimento foi efetuado após ter sido realizado vácuo em todo o sistema, por intermédio das bombas iônica, mecânica e turbomolecular. Colocadas no tubo de quartzo, as amostras permaneceram em vácuo por 24 horas. Transcorrido este período, iniciou-se o processo de recozimento, aquecendo as amostras até 1000°C. Após atingida esta temperatura, permaneceram nela por mais 24 horas, sendo resfriadas lentamente até retornar à temperatura ambiente. A taxa de aquecimento foi de 10°C/min e o resfriamento foi lento, com a inércia do forno. O tratamento térmico foi acompanhado por um analisador de gases residuais (RGA) ligado a um microcomputador, que detecta que quais elementos poderiam ter saído das amostras durante os tratamentos.

A dopagem com elementos intersticiais se deu de maneira análoga. A amostra foi introduzida no tubo de quartzo do mesmo modo que para o recozimento, também em vácuo. As amostras de Ti-Ta foram aquecidas até atingirem 700 °C, com taxa de aquecimento de 10°C/min. Assim que esta temperatura foi atingida, a bomba de vácuo do tubo de quartzo foi fechada (válvula 4) e introduziu-se pressão parcial de oxigênio. As amostras permaneceram nesta temperatura por 120 minutos e durante este tempo, houve monitoramento da absorção do gás. Passado este período, as amostras foram resfriadas rapidamente com água. A dopagem com oxigênio foi realizada com duas pressões diferentes do gás: uma primeira, com 10^{-2} Torr de pressão parcial e uma segunda dopagem, com pressão de 1Torr.

III.1.4 – Nomenclatura das Amostras

As amostras que foram fundidas para realização deste trabalho continham 4, 8, 12 e 16% de peso em tântalo. Após o processo de forjamento, as amostras com composição química

de 4 e 12% de tântalo apresentaram rachaduras em toda a sua extensão, não sendo utilizadas neste trabalho. Desta forma, foram estudadas somente as amostras Ti-8%pTa e Ti-16%pTa.



- | | | |
|----------------------------------|---------------|---------------------------------------|
| 1- Microcomputador; | 8-Válvula 3; | 15- Sensor 1; |
| 2-Analisador de gases residuais; | 9-Sensor 3; | 16- Forno; |
| 3-Posicionador magnético; | 10-Sensor 2; | 17- Controlador do forno; |
| 4-Tubo de Quartzo; | 11-Válvula 2; | 18-Controladores de entrada de gases; |
| 5-Bomba Iônica; | 12-Válvula 1; | 19-Bomba turbomolecular; |
| 6-Tubo de Quartzo; | 13-Válvula 4; | 20-Entrada de oxigênio; |
| 7-Visor; | 14-Sensor 4; | 21-Entrada de nitrogênio. |

Figura 8 – Diagrama esquemático do sistema de tratamento térmico e dopagem das amostras utilizadas neste trabalho.



Figura 9 – Fotografia do sistema de tratamento térmico e dopagem das amostras utilizadas neste trabalho.

Para verificação da estequiometria, as ligas Ti-8%pTa e Ti-16%pTa foram submetidas à análise da composição química, realizado no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de materiais (CCDM), da UFSCar, cujos resultados são mostrados na Tabela 2. O objetivo da análise química foi determinar os elementos constituintes das ligas de Ti-8%pTa e Ti-16%pTa. Estas análises foram efetuadas utilizando-se um espectrômetro de emissão óptica com plasma induzido, modelo Vista, da marca Varian (AQ – 206 ver. 010), a partir da solubilização em meio ácido e a identificação do elemento foi realizada pelo método de Rapid Quant.

Tabela 2 – Análise química das amostras estudadas

Elemento	Ti-8%pTa	Ti-16%pTa
Co	<0,002	<0,002
Cr	0,010	0,009
Cu	<0,001	0,001
Fe	0,022	0,022
Mn	0,002	0,002
Ni	0,007	0,007
Ta	8,44	15,74
Ti	balanço	balanço

Analisando a Tabela 2, podemos observar que os valores de concentração em peso do tântalo, estão dentro do calculado e esperado. Vamos considerar que as amostras de Ti-Ta estudadas neste trabalho contém, aproximadamente, 8 e 16% de peso em tântalo.

As amostras de Ti-8%Ta e Ti-16%Ta foram analisadas de acordo com quatro condições de processamento;

- após forjamento;
- tratadas termicamente;
- primeira dopagem com oxigênio;
- segunda dopagem com oxigênio.

Para melhor compreensão dos resultados, a nomenclatura das amostras é apresentada na Tabela 3.

Tabela 3 – Nomenclatura das amostras utilizadas neste trabalho.

	Condição	Nomenclatura
Ti-8%Ta	forjada	Ti-8%Ta#1
	tratada termicamente	Ti-8%Ta#2
	primeira dopagem	Ti-8%Ta#3
	segunda dopagem	Ti-8%Ta#4
Ti-16%Ta	forjada	Ti-16%Ta#1
	tratada termicamente	Ti-16%Ta#2
	primeira dopagem	Ti-16%Ta#3
	segunda dopagem	Ti-16%Ta#4

Cada uma das quatro nomenclaturas das amostras analisadas, representam uma condição de processamento, conforme descrito abaixo:

- condição #1 = fusão + forjamento;
- condição #2 = fusão + forjamento + tratamento térmico;
- condição #3 = fusão + forjamento + tratamento térmico + primeira dopagem;
- condição #4 = fusão + forjamento + tratamento térmico + segunda dopagem.

III.2 – Caracterização das Amostras

As amostras foram caracterizadas por medidas de densidade, difração de raios X, microdureza, espectroscopia mecânica (para obtenção do módulo de elasticidade) e ensaios de citotoxicidade *in vitro*.

III.2.1 – Densidade

O método utilizado para obtenção da densidade das amostras Ti-8%pTa e Ti-16%pTa baseou-se no Princípio de Arquimedes, que decorre das Leis de Newton, quando se considera um objeto em repouso num fluido.

Sabendo-se que a densidade de um fluido ρ_l é m_l/V , pode-se dizer que quando um objeto é colocado em um fluido, a massa que este deslocará será igual a $\rho_l V$. Como $\mathbf{P} = m\mathbf{g}$, o peso do fluido deslocado será igual a $\rho_l Vg$, que é chamado de empuxo $\mathbf{E}$. Quando um objeto é imerso num fluido no equilíbrio, o peso $\mathbf{P}_l$ do fluido é igual ao empuxo $\mathbf{E}$ produzido, porém o peso $\mathbf{P}_t$ real ou total deste objeto será [Halliday, 1974; Density Determination Kit, 1997]:

$$\mathbf{P}_t = \mathbf{P}_l + \mathbf{E} \quad (38)$$

Substituindo os valores de $\mathbf{P}_t$, $\mathbf{P}_l$ e $\mathbf{E}$ na equação acima, obtém-se:

$$m_{ar} = m_l + \rho_l V \quad (39)$$

Como $V = \frac{m}{\rho_{amostra}}$, relacionando as eqs. (38) e (39), obtém-se:

$$\rho_{amostra} = \frac{m}{(m - m_{liq})} \rho_{liq} \quad (40)$$

Esta equação nos fornece a densidade de qualquer material sólido, utilizando a massa do material no ar, imerso num fluido e a densidade do fluido. Para calcular o erro experimental da amostra usa-se a expressão:

$$P = \frac{\rho_t - \rho_e}{\rho_t} \times 100 \% \quad (41)$$

onde: ρ_t é a densidade teórica e ρ_e é a densidade experimental,

Para se obter a densidade das amostras, foram realizadas leituras do valor da massa da amostra em uma balança analítica modelo Explorer da Ohaus Corporation, e um “kit” para determinação de densidade.

A massa da amostra foi medida várias cinco vezes no ar e na água, cuja densidade à temperatura em que se realizaram as medidas é de $0,9975 \text{ g/cm}^3$ [Linde, 1999].

III.2.2 - Difração de Raios X

Os raios X foram descobertos em 1895 pelo físico alemão Roentgen [Cullity, 1978] e levam esse nome pela sua natureza desconhecida. Sabe-se hoje em dia que os raios X são radiações eletromagnéticas com propriedades típicas como interferência, polarização e difração, mas com comprimento de onda muito curtos, na ordem de angstrom ($\text{\AA}$). Os raios X utilizados na difração têm comprimento de onda de aproximadamente $0,5 - 2,5 \text{ \AA}$, ocupando a região entre os raios gamas e ultravioleta.

Os raios X são usados hoje em muitos campos da ciência e tecnologia. É utilizado na medicina para obtenção de radiografias e tem sido usado também na verificação da qualidade e de defeitos em materiais e é uma importante ferramenta para revelar as estruturas de cristais.

W.L. Bragg foi um dos primeiros a utilizar raios X para investigação da estrutura cristalina dos materiais. A difração destes raios ocorre quando o comprimento de onda da radiação é comparável ou menor que o parâmetro de rede.

A Figura 9 mostra os raios X incidindo num grupo de planos atômicos com índices (hkl) , com ângulo θ entre o feixe e os planos. A distância entre os planos é d . Considerando somente os feixes 1 e 2, observa-se que o feixe 2 deve percorrer uma distância ABC maior que o feixe 1. Se os feixes incidem sobre o plano em fase, a distância ABC fará com que o feixe 2 esteja fora de fase com o feixe 1 após a reflexão [Plakida 1995]. Irá ocorrer uma interferência construtiva quando a diferença entre os caminhos percorridos pelo feixe 1 e 2 for um número inteiro de comprimento de onda, λ , ou seja, $ABC=1\lambda, 2\lambda, 3\lambda, \dots$, caso contrário haverá interferência destrutiva. De forma geral [Cullity, 1978]:

$$n \lambda = ABC \quad (42)$$

onde: n é um número inteiro.

Analisando a Figura 10, pode-se observar que $AB=d \sin \theta$ e $ABC=2d \sin \theta$. Assim, a condição para que ocorra difração é [Cullity, 1978]:

$$n \lambda = 2d \sin \theta \quad (43)$$

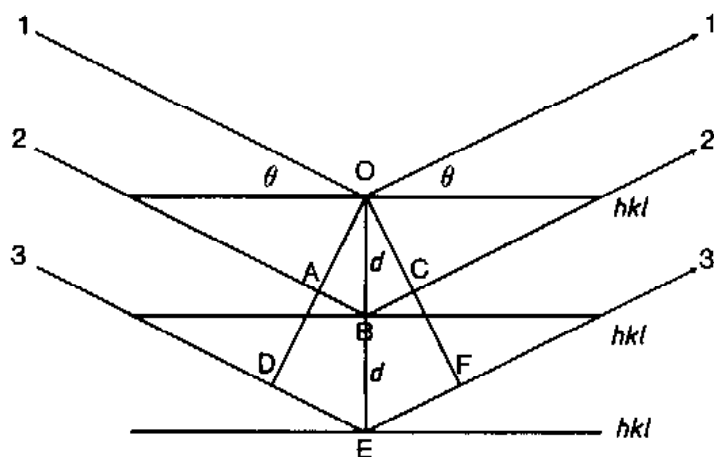


Figura 10 – Difração de raios X nos planos cristalinos.

A expressão (43) é conhecida como Lei de Bragg e é de fundamental importância nos estudos cristalográficos.

A Figura 11 ilustra um difratômetro de raios X [Cullity 1978].

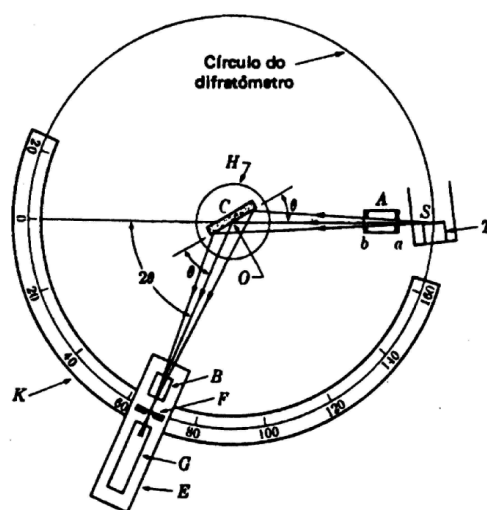


Figura 11 – Esquema de um difratômetro de raios X. [Cullity, 1978]

Em amostras policristalinas, utiliza-se o método do pó para estudos da estrutura cristalina destes materiais. Neste método, a amostra é moída e reduzida a inúmeras partículas de modo que cada partícula represente um pequeno cristal. Este pó é colocado num

difratômetro de raios X, onde o comprimento de onda λ é fixado e o ângulo de incidência do feixe passa e ser variável.

As medidas de difração de raios X nas amostras das ligas Ti-Ta foram realizadas num equipamento da marca Rigaku, modelo D/Max – 2100/PC, utilizando-se radiação cobre $K\alpha$, com comprimento de onda de $1,546\text{\AA}$, corrente de 29mA e potencial de 40KV, com intervalo de 10 a 100° (θ), no modo contínuo, através do método do pó. Este equipamento é um multiusuário pertencente ao Departamento de Física, UNESP-Câmpus de Bauru e uma fotografia do mesmo é apresentado na Figura 12.



Figura 12 – Fotografia do Difratômetro de Raios X

III.2.3 – Microdureza

Entende-se por dureza, a resistência que um material imprime a uma deformação plástica, que pode ser devido a uma pequena impressão (perfuração) ou risco [Callister, 2006]. Os ensaios de dureza baseiam-se em imprimir uma pequena marca na superfície de um material

quando se aplica pressão com uma ponta de penetração. As medidas desta grandeza mecânica são fornecidas em função das características da marca impressa e da carga aplicada [Garcia, 2000].

Os métodos mais utilizados na ciência e engenharia faz uso de penetradores com formato padrão que pressionam a superfície do material com uma carga pré estabelecida, originando inicialmente uma deformação elástica e em seguida uma deformação plástica. A profundidade ou tamanho da marca deixada pelo penetrador é medida e relacionada a um número, denominado índice de dureza. Quanto mais mole for um material, maior e mais profunda será a marca deixada pelo penetrador e menor será o índice de dureza [Garcia, 2000].

Um tipo de ensaio de dureza muito utilizado é o ensaio de microdureza Vickers. Neste ensaio, um penetrador é pressionado contra a superfície de um corpo-de-prova. A carga pode variar de 1 a 1000g. A impressão resultante do penetrador é observada por um microscópio e medida. Este método é conhecido por relacionar carga e tamanho do penetrador [Callister, 2006].

Os ensaios de microdureza das ligas Ti-8%p.Ta e Ti-16%p.Ta foram realizadas utilizando-se um microdurometro da marca Shimadzu do Brasil, modelo HMV-2, que está acoplado a um microcomputador e fornece o valor aferido pelo microdurômetro por meio do software Newage Testing Instruments C.A.M.S. Testing System. Foram realizadas cinco identificações, com carga de 1,961N, durante 60 segundos. Estes ensaios foram feitos no Departamento de Bioquímica, da Faculdade de Odontologia de Bauru - USP,

III.2.4- Espectroscopia Mecânica

Para a coleta dos dados experimentais necessários para os cálculos dos valores de módulos de elasticidade das amostras do sistema Ti-Ta, foi utilizado um Pêndulo de Torção invertido, do tipo Kê, que é um dos equipamentos mais utilizados para medidas de baixa frequência [Grandini 2002]. As medidas de atrito interno nas amostras das ligas Ti-Ta foram efetuadas num intervalo de temperatura de 100 a 700 K e frequência em torno de 30 Hz, com

taxa de aquecimento de 1K/min. e vácuo na ordem de 10^{-7} mbar. Para o cálculo do valor do módulo de elasticidade, foram utilizados dados na faixa de temperatura de 230 a 350K.

A Figura 13 mostra um diagrama esquemático e a Figura 14 mostra uma fotografia do Pêndulo de Torção do Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais, da Faculdade de Ciências, UNESP – Campus Bauru, local que foram realizadas as medidas de atrito interno para as amostras das ligas Ti-Ta.

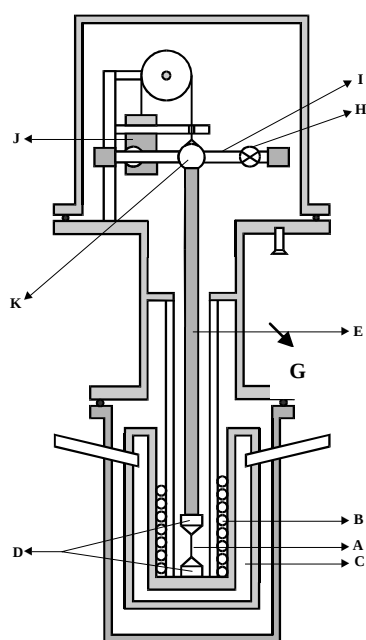


Figura 13 – Diagrama esquemático do Pêndulo de Torção.



Figura 14 – Fotografia do Pêndulo de Torção do Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais.

Para realização das medidas, a amostra é colocada na parte inferior do pêndulo (A) e presa por dois mandris (D), um no corpo do pêndulo e outro na haste conectora (E), denominada haste de sustentação, que possui em sua outra extremidade um contrapeso (J). Para se obter a variação da frequência de vibração do pêndulo são colocados dois pesos na barra de inércia (I).

O deslocamento inicial do pêndulo (torque inicial) é realizado por dois eletroímãs (H) que são ativados externamente e controlados por computador. A coleta de dados é efetuada por meio de uma interface acionada por um computador. Esta interface é conectada a dois fotodiodos que são acionados por um feixe de laser que é refletido por um espelho instalado no pêndulo (K), conforme mostra o diagrama na Figura 15 [Grandini, 2002]. Esta interface permite realizar medidas do tempo e frequência da cada oscilação.

Para se obter a variação de temperatura, ao redor da amostra é colocado um forno de resistência para aquecimento (B) que é alimentado por uma corrente elétrica e um reservatório de nitrogênio líquido (C), com capacidade para aproximadamente 5 litros. A temperatura é medida por um termopar de cobre-constantan com referência no gelo e o vácuo no sistema é efetuado pela entrada (G), obtido por intermédio de um sistema composto por uma bomba mecânica e uma bomba difusora.

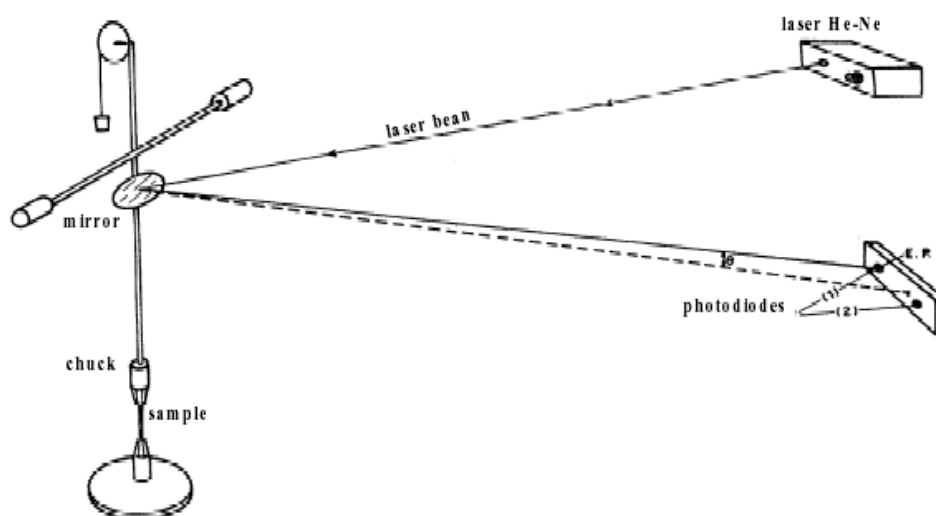


Figura 15 – Visão Geral do Sistema de Medidas de Espectroscopia Mecânica.

III.2.4.1 - *Módulo de Elasticidade*

Como se está buscando uma liga para aplicações biomédicas, uma importante propriedade que se deve estudar é o módulo de elasticidade, pois materiais que apresentem valores insuficientes de absorção de impacto podem acarretar perda óssea ou ainda do implante.

Para medidas do módulo de elasticidade foi utilizado um Pêndulo de Torção invertido, do tipo Kê que é muito utilizado para medidas de baixa frequência [Grandini, 2002].

A técnica do Pêndulo de Torção permite obter o módulo de elasticidade dinâmico do material estudado. Assim, pode-se medir o amortecimento das vibrações livres do sistema, relacionado com a dissipação da energia elástica e medir a frequência de oscilação f , associando o módulo de elasticidade com a equação [Pintão, 2006]:

$$E = \frac{32}{3} \pi^2 \Lambda f^2 \quad (44)$$

com:

$$\Lambda = \frac{32L}{\pi d^4} \quad 45)$$

onde: L é o comprimento e d é o diâmetro da amostra; f é a frequência de oscilação do sistema.

III.2.5 - *Biocompatibilidade*

Os testes para desenvolvimento de um novo material incluem várias etapas desde testes *in vitro* a testes *in vivo* (por meio de experimentação animal) e testes clínicos em humanos. Tais testes avaliam além da biocompatibilidade, as propriedades biológicas e os riscos que o material pode trazer à saúde [Rogerio, 2003].

De acordo com o Órgão Internacional de Padronização (International Standard Organization), ISO 10993, o ensaio de citotoxicidade *in vitro* (efeito destrutivo que o material

pode causar na célula) é o primeiro teste para avaliar a biocompatibilidade de qualquer material para uso em dispositivos biomédicos. Somente depois de comprovado o caráter não tóxico é que são realizados testes com animais. Tais testes são realizados à partir de uma cultura de células, de acordo com as normas da ANVISA que seguem a descrição da ISO 10993 [Oréfice, 2006].

Estudos com testes *in vitro* demonstraram que os testes com culturas celulares podem ser utilizados com sucesso, pois são reprodutíveis, rápidos, sensíveis e financeiramente acessíveis.

O teste *in vivo* de biomateriais consiste na implementação do produto em um modelo animal, visando acompanhar as reações orgânicas que são manifestadas. É no teste *in vivo* que se fará o estudo da resposta inflamatória, aguda e crônica e a relação deste processo com o passar do tempo. Este teste pode ser realizado em diferentes tipos de animais e deve ser efetuado segundo as normas éticas de experimentação animal, utilizando-se o menor número de animais possível [Cabral, 2006].

Os testes de biocompatibilidade das amostras das ligas Ti-Ta foram efetuados utilizando-se células MC3T3-E1 p5 a p15 (uma linhagem celular pré osteoblástica, proveniente de calvária de camundongos, *Mus musculus*, recém nascidos) (ATCC – CulturesTM). 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.

Os testes de citotoxicidade direta foram realizados colocando-se as amostras em contato direto com as células, visando observar a proliferação celular em contato com o material. Como controle negativo de citotoxicidade foi utilizada a própria placa de cultura e fenol 1% como controle positivo. Os ensaios foram efetuados em placas com 96 poços A/2 (Corning[®]). As análises foram realizadas em triplicata. Passadas 72 horas do emplacamento, estas foram submetidas à análise de absorbância. Durante este tempo, as placas foram mantidas em condições favoráveis à sobrevivências das células.

Para os testes de citotoxicidade indireta, realizadas com extrato dos materiais, as amostras foram pesadas e para cada 1 g usou-se 10 mL de meio MEM- α . Esses materiais foram incubados a 37°C, por 48 horas. Como controle negativo de citotoxicidade, usou-se o próprio meio de cultura e como positivo, uma solução fenol 1%. As células foram colocadas em placas de 96 poços e armazenadas em estufa por 48 horas. Decorrido este tempo, o meio de cultura foi substituído pelos extratos dos materiais, o controle positivo de citotoxicidade pelo fenol e controle o negativo foi mantido no meio de cultura. Efetuada esta troca, as placas foram colocadas em estufa por 72 horas e passado este tempo, submetidas à análise de absorvância. Novamente, as análises foram realizadas em triplicata.

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.

As amostras foram submetidas a uma análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Sendo um teste qualitativo, pode-se observar a morfologia das células quando colocadas em contato com o material.

Os testes de biocompatibilidade foram realizados no Laboratório de Biologia Oral da Faculdade de Odontologia da USP, câmpus São Paulo.

IV. Resultados e Discussão

Para uma melhor análise e interpretação dos resultados, estes foram divididos em duas partes, na primeira, será efetuada a análise da influência dos elementos de ligas e na segunda, a influência do oxigênio nas propriedades das ligas estudadas. Como o objetivo deste trabalho é analisar a influência deste elemento na estrutura e propriedades destas ligas, foi efetuada a medida de sua concentração em todas as condições estudadas, cujos resultados são mostrados na Tabela 4. Tais medidas foram realizadas no Departamento de Engenharia de Materiais da Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP. A análise do teor de oxigênio nas amostras de Ti-Ta foi efetuada em um equipamento Leco, modelo TC400, pela fusão direta das amostras em cadinhos de grafite que combina carbono com oxigênio liberado pelas amostras. A determinação do teor de oxigênio é realizada por meio de absorção de radiação de

infravermelho, utilizando-se com gás de arraste Hélio 5.0 analítico. Para cada amostra estudada foram realizadas cinco medidas em diferentes regiões, cujo resultado apresentado é uma média destas medidas.

Tabela 4 – Concentração de oxigênio nas amostras estudadas

Amostra	Concentração de oxigênio (% p.)
Ti-8%Ta#1	0,293±0,003
Ti-8%Ta#2	0,205±0,002
Ti-8%Ta#3	0,200±0,004
Ti-8%Ta#4	0,201±0,005
Ti-16%Ta#1	0,186±0,009
Ti-16%Ta#2	0,176±0,005
Ti-16%Ta#3	0,208±0,008
Ti-16%Ta#4	0,188±0,003

Fazendo uma primeira análise das medidas de concentração de oxigênio, podemos dizer que a dopagem não foi efetiva para as amostras Ti-8%pTa. O aumento de sua concentração é quase nulo, passando de 0,205% (tratada termicamente) para 0,200% (primeira dopagem) e 0,201% (segunda dopagem), em peso. De acordo com estes valores, podemos dizer que a concentração de oxigênio permaneceu constante.

Já nas amostras Ti-16%pTa, a dopagem foi mais significativa, aumentado de 0,176% (tratada termicamente) para 0,208% (primeira dopagem), em peso. Para a segunda dopagem, mesmo tendo havido aumento da concentração do gás em relação à amostra tratada termicamente, o processo de dopagem não foi satisfatório, pois a pressão parcial de oxigênio foi da ordem de duas casas de grandezas mais elevada e não resultou no aumento da concentração do intersticial.

No caso das amostras tratadas termicamente, tanto nas amostras Ti-8%pTa e na amostras Ti-16%pTa, houve uma diminuição da concentração de oxigênio, devido ao processo de desgaseificação, onde as moléculas gasosas se dissociaram do metal, sendo este um fenômeno típico de moléculas diatômicas de H₂, N₂, O₂ e CO, devido ao aquecimento [Miranda,1994].

A dificuldade do processo de dopagem pode ser explicada pelo fato de estarmos trabalhando com amostras onde há uma predominância da estrutura cristalina hexagonal compacta (fase α), que apresenta um fator de empacotamento atômico maior que o de uma estrutura cúbica de corpo centrado (fase β), como será visto mais adiante. Tal estrutura dificulta a ocupação das posições intersticiais pelos elementos gasosos. O fator de empacotamento representa o volume da cela unitária que é ocupado pelos átomos da rede cristalina [Callister, 2006].

IV.1 – Densidade

As medidas de densidade foram obtidas empregando-se o Princípio de Arquimedes, pesando-se as amostras em água destilada e no ar. A densidade da água no momento em que foram realizadas as medidas de massa era de $0,9975 \text{ g/cm}^3$ [Linde, 1999]. Os resultados obtidos para a densidade das amostras das ligas Ti-Ta são apresentados na Tabela 5, cujos valores foram obtidos utilizando-se a equação (43). O valor teórico de densidade para as amostras Ti-8%pTa e Ti-16%pTa foram calculados de acordo com equação (44) e os valores são de $4,80 \text{ g/cm}^3$ e $5,08 \text{ g/cm}^3$, respectivamente. Isto resulta num erro experimental de 1% para ambas as amostras.

Tabela 5 – Densidade das amostras de Ti-Ta em todas as condições estudadas neste trabalho.

Amostra	Densidade (g/cm^3)
Ti-8%Ta#1	$4,85 \pm 0,02$
Ti-8%Ta#2	$4,88 \pm 0,02$
Ti-8%Ta#3	$4,85 \pm 0,01$
Ti-8%Ta#4	$4,87 \pm 0,03$
Ti-16%Ta#1	$5,13 \pm 0,01$
Ti-16%Ta#2	$5,13 \pm 0,02$
Ti-16%Ta#3	$5,13 \pm 0,01$
Ti-16%Ta#4	$5,08 \pm 0,06$

O gráfico da Figura 16 mostra a variação da densidade em função da concentração de tântalo (%p.). Comparando os resultados de densidade para as amostras Ti-8%Ta#1 e Ti-16%Ta#1 com a densidade do titânio, que é de $4,51\text{g/cm}^3$, observa-se que a introdução de elementos substitucionais provocou aumento nos valores da densidade destas ligas. Este fato é justificado pela grande diferença de valores entre a densidade do titânio ($4,51\text{g/cm}^3$) e a do tântalo ($16,6\text{g/cm}^3$). Outra justificativa pode ser o fato da massa atômica do tântalo ser três vezes maior que a do titânio e os valores de seus raios atômicos serem praticamente iguais, resultando em um aumento significativo de densidade.

Na Figura 17, observa-se a densidade em função da concentração de oxigênio. Em relação às amostras tratadas termicamente e dopadas com oxigênio, não se observa aumento significativo nos valores de densidade se comparados com as amostras forjadas. O aumento é muito mais significativo em relação aos elementos de liga. Fazendo-se uma análise dos valores de densidade em função do teor de oxigênio para as amostras que contém 8% e 16% em peso de tântalo, pode-se afirmar que não houve aumento densidade devido ao tratamento térmico e nem mesmo com os dois processos de dopagem com intersticiais. Pode-se dizer que houve uma pequena redução no valor de densidade para a amostra Ti-16%Ta#4, mas esse valor permanece praticamente igual se levarmos em consideração o desvio da medida.

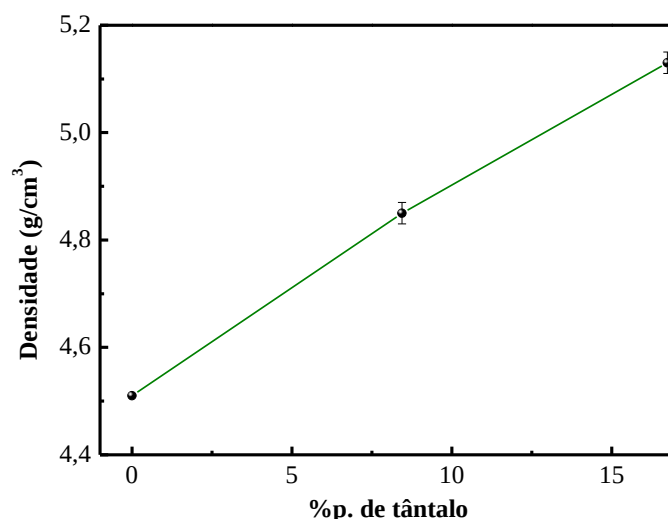


Figura 16 – Densidade em função da concentração de tântalo para as amostras estudadas neste trabalho.

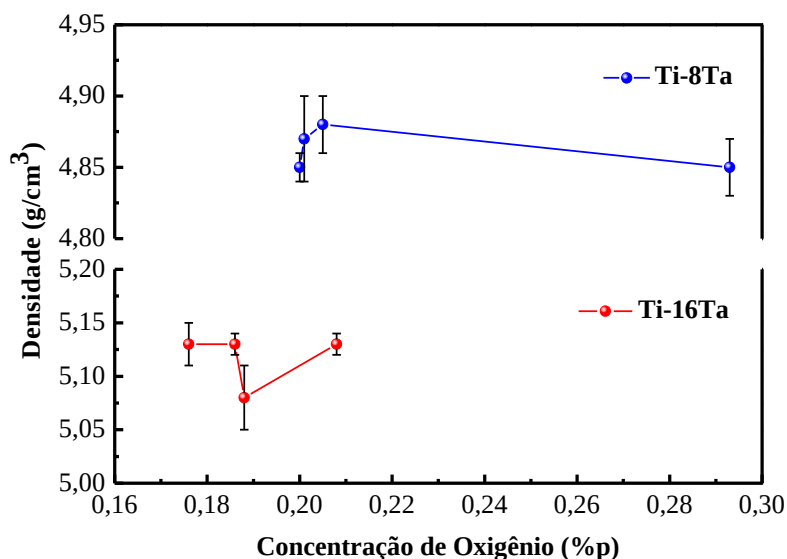


Figura 17 – Densidade em função da concentração de oxigênio para as amostras estudadas neste trabalho.

IV.2 – Difração de Raios X

Para verificação da estrutura cristalina das amostras, foram realizadas medidas de difração de raios X em todas condições estudadas. A Figura 18 apresenta os difratogramas de raios X para as amostras Ti-cp, Ti-8Ta#1 e Ti-16Ta#1. Comparando os difratogramas do Ti-cp com as ligas Ti-8Ta#1 e Ti-16Ta#1, pode-se afirmar que a adição de elementos substitucionais não causou grandes alterações no posicionamento dos picos característicos da estrutura cristalina, prevalecendo a do titânio. Os difratogramas mostrados na Figura 18 apresentam a predominância de picos que caracterizam a fase α do titânio, conforme pode ser visto na Figura 19 [Majumdar, 2008].

A influência do tântalo na microestrutura de ligas do sistema Ti-Ta se dá com concentrações acima de 20% de peso em tântalo, passando de hexagonal compacta para cúbica de corpo centrado. Abaixo desta concentração a estrutura predominante é a hexagonal compacta, que representa a fase α do titânio. Para concentração entre 30 e 40% de peso em tântalo a estrutura predominante é a ortorrômbica [Zhou, 2008].

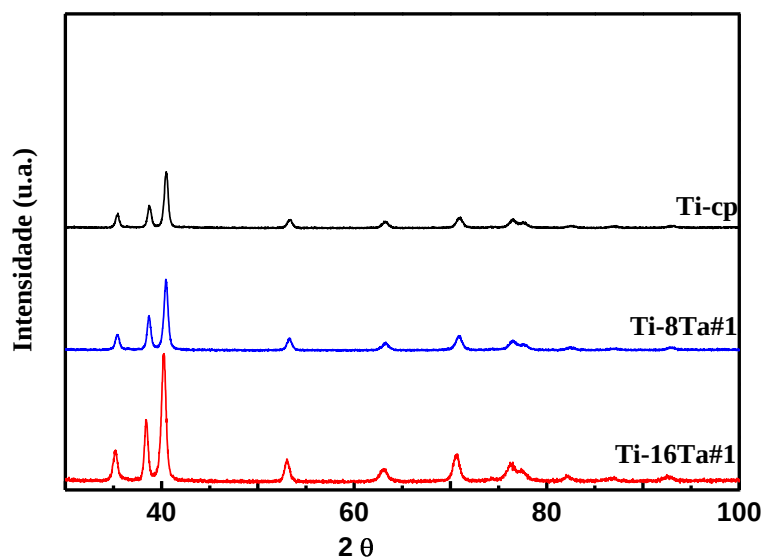


Figura 18 – Difratoograma de raios X para as amostras Ti-cp, Ti-8Ta#1 e Ti-16Ta#1 estudadas neste trabalho.

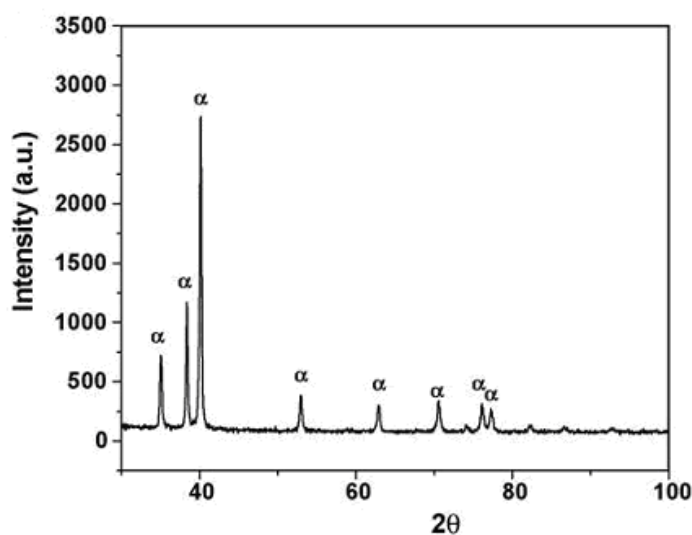


Figura 19 – Difratoograma de raios X para o Ti-cp encontrado na literatura.

A Figura 20 mostra os difratogramas de raios X para as amostras da liga Ti-8%pTa em todas as condições estudadas neste trabalho, onde observa-se que os tratamentos térmicos e a dopagem com oxigênio intersticial não provocou, de acordo com esta análise, alterações significativas na estrutura destas ligas. A mesma observação ocorre no caso das ligas que

contém 16% de peso em tântalo e que passaram por tratamentos térmicos e dopagem com oxigênio, como pode ser visto na Figura 21.

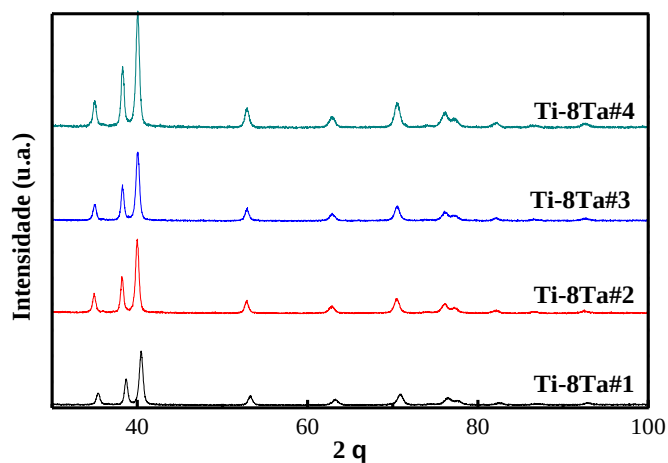


Figura 20 - Difratoograma de raios X para as amostras Ti-8Ta#1, Ti-8Ta#2, Ti-8Ta#3 e Ti-8Ta#4 estudadas neste trabalho.

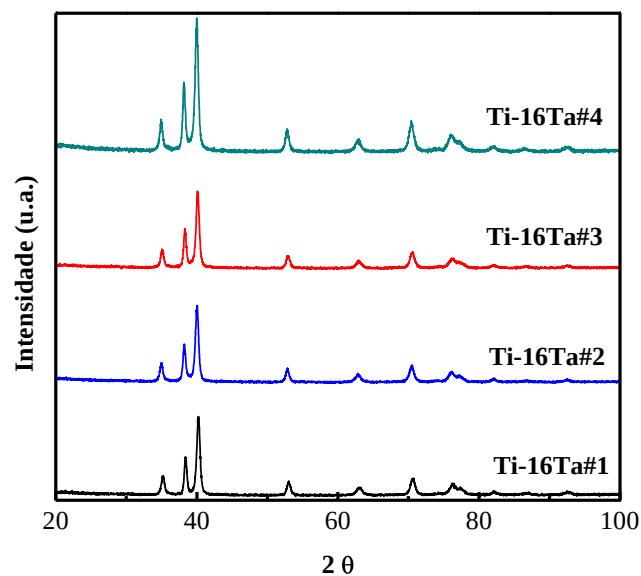


Figura 21 – Difratoograma de raios X para as amostras Ti-16Ta#1, Ti-16Ta#, Ti-16Ta#3 e Ti-16Ta#4 estudadas neste trabalho.

IV.2.1 – *Análise de Rietveld*

Com a finalidade de verificar a possível presença de outras fases nas amostras de Ti-Ta, foi efetuada uma análise utilizando o Método de Rietveld nos difratogramas obtidos por difração de raios X.

O Método de Rietveld permite que se faça um refinamento na estrutura cristalina, fazendo-se uso dos dados de difração de raios X ou de nêutrons. Nos últimos anos, este método tem se consolidado como uma importante ferramenta para análise quantitativa de fases em policristais.

A análise quantitativa de fases, leva em consideração a intensidade dos picos correspondentes às fases presentes no material e a estrutura é refinada de maneira que o difratograma calculado (com base na estrutura cristalina) se aproxime o melhor possível do difratograma observado.

Para a realização dos cálculos, foi utilizado o programa General Structure Analysis System (GSAS) e uma interface gráfica (EXPGUI). A função utilizada para o ajuste matemático foi a pseudo-Voigt, de Thompson-Cox-Hasting (pV-TCHZ).

Foram analisadas as fases α (hexagonal compacta), fase β (cúbica da corpo centrado) e fase α'' (ortorrômbica), tanto para as amostras Ti-8%Ta quanto para Ti-16%Ta. As Figuras 22 a 25 apresentam os difratogramas obtidos experimentalmente e as curvas calculadas pelo refinamento de Rietveld, para as amostras Ti-8%Ta em todas as condições estudadas. Nos difratogramas, a linha preta representa os pontos experimentais, a linha vermelha representa os pontos calculados pelo software, a verde é a linha de base (background) e a azul é a diferença matemática entre os pontos experimentais e teóricos.

A Tabela 6 apresenta os índices obtidos no final do refinamento para as amostras Ti-8%Ta em todas as condições estudadas, as fases presentes e suas respectivas porcentagens. O índice χ^2 representa a qualidade do refinamento e que deve ter o valor próximo a 1.

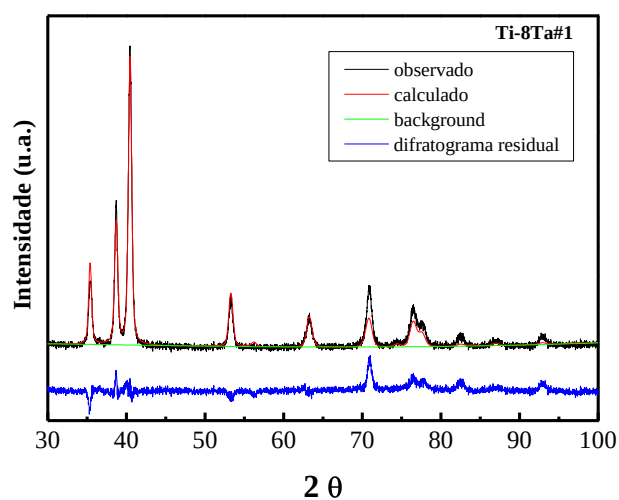


Figura 22 – Gráfico de Rietveld para a amostra Ti-8Ta#1

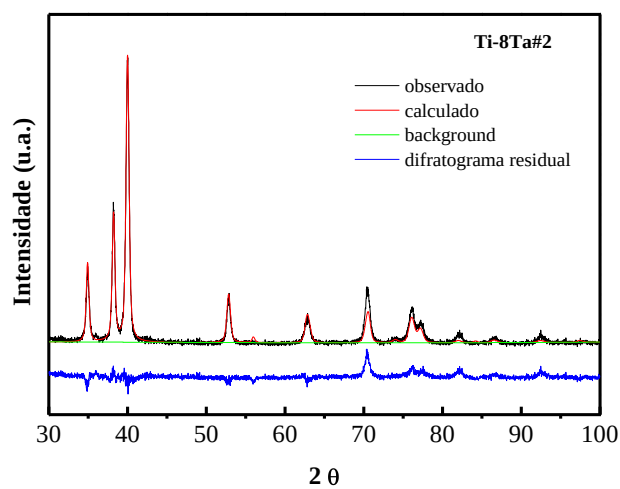


Figura 23 – Gráfico de Rietveld para a amostra Ti-8Ta#2

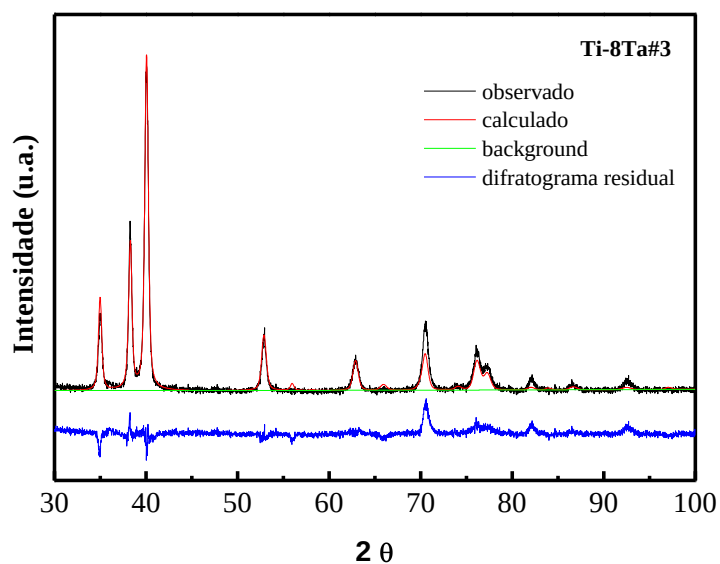


Figura 24 – Gráfico de Rietveld para a amostra Ti-8Ta#3

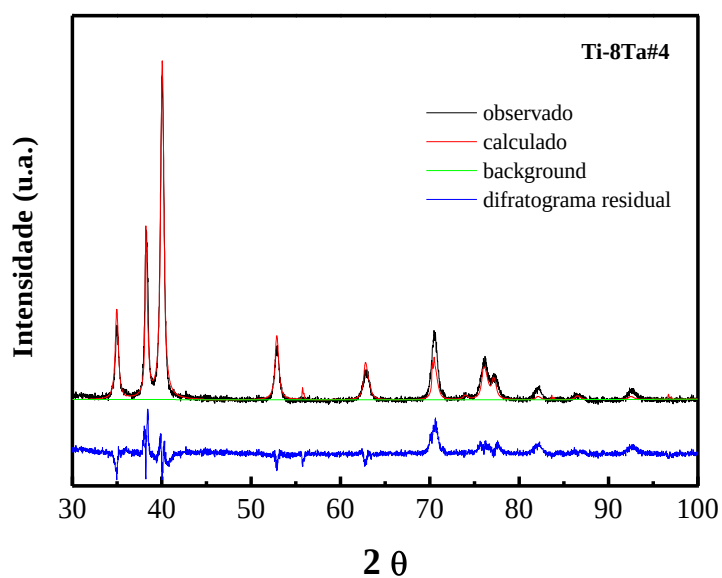


Figura 25 – Gráfico de Rietveld para a amostra Ti-8Ta#4

Tabela 6 – Fases presentes nas ligas Ti-8%Ta em todas as condições estudadas

	fase α	fase β	fase α''	χ^2
Ti-8Ta#1	73, 2%	8,2%	18,6%	1,8
Ti-8Ta#2	77,3%	8,0%	14,7%	1,8
Ti-8Ta#3	76,7%	8,1%	15,2%	1,8
Ti-8Ta#4	78,5%	6,0%	16,5%	3,9

As Figuras 26 a 29 apresentam as análises dos difratogramas utilizando o Método de Rietveld para as amostras Ti-16Ta#1, Ti-16Ta#2, Ti-16Ta#3 e Ti-16Ta#4, respectivamente. A Tabela 7 mostra as fases presentes nas amostras Ti-16%Ta, em todas as condições estudadas, e suas porcentagens.

A metalurgia do titânio é sensível não somente à introdução de elementos de ligas, mas também devido a realização de tratamentos térmicos. Em geral, as mudanças e predominância de fases cristalinas se dão com a adição de elementos substitucionais e a composição química determina a quantidade de fase α ou fase β . O surgimento de fases metaestáveis é típico dos processos de tratamentos térmicos.

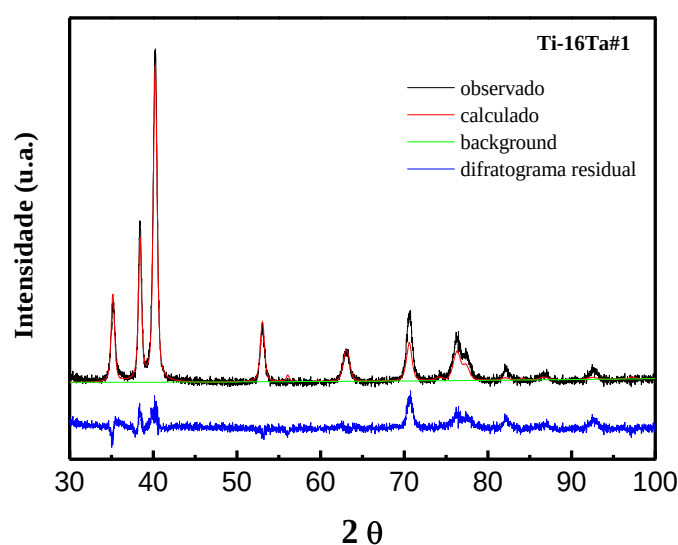


Figura 26 – Gráfico de Rietveld para a amostra Ti-16Ta#1

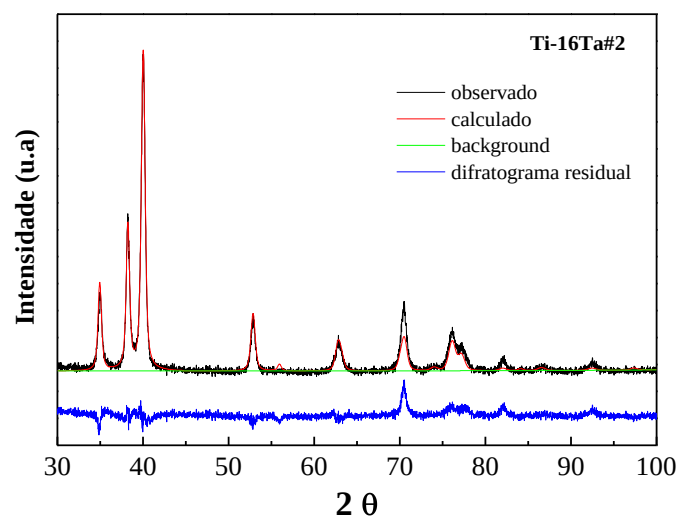


Figura 27 – Gráfico de Rietveld para a amostra Ti-16Ta#2

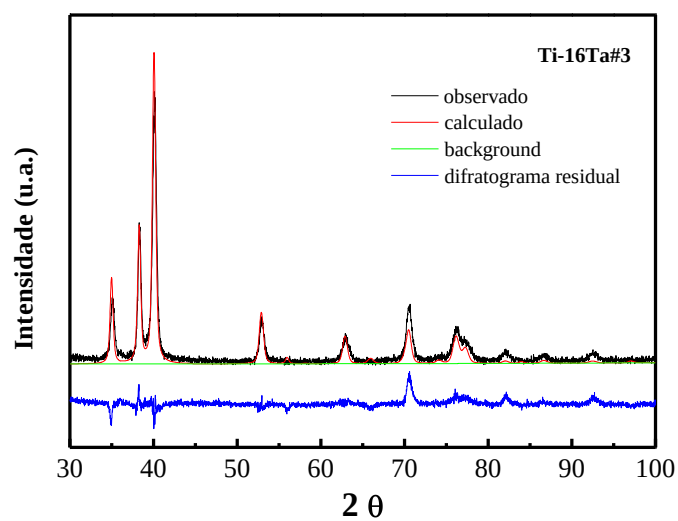


Figura 28 – Gráfico de Rietveld para a amostra Ti-16Ta#3

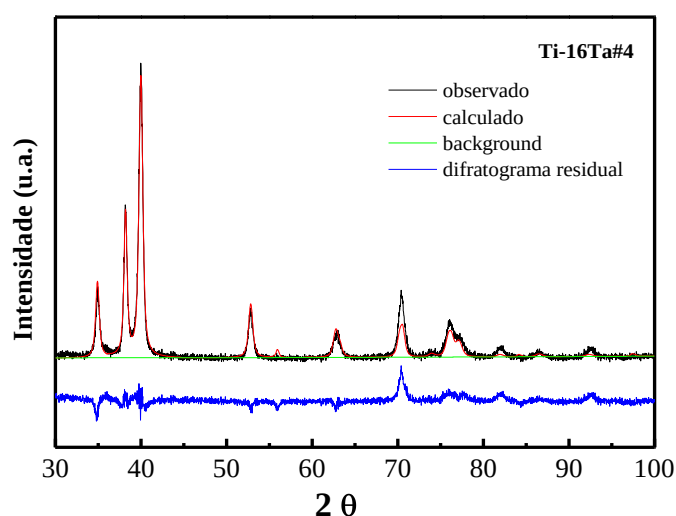


Figura 29 – Gráfico de Rietveld para a amostra Ti-16Ta#4

Tabela 7 – Fases presentes nas ligas Ti-16%Ta em todas as condições estudadas

	fase α	fase β	fase α''	χ^2
Ti-16Ta#1	77,0%	6,9%	16,1%	1,8
Ti-16Ta#2	77,3%	8,4%	14,3%	1,6
Ti-16Ta#3	78,8%	8,8%	12,4%	1,8
Ti-16Ta#4	76,8%	8,4%	14,8%	2,9

Nas ligas do sistema Ti-Ta, há a predominância da fase α com concentrações até 3,6%at. de tântalo e o surgimento de fase β se inicia acima desta concentração, podendo tornar-se totalmente fase β . Os tratamentos térmicos, sobretudo as taxas de resfriamento, são responsáveis pelo surgimento das fases martensíticas α' e α'' e fase ω [Murray, 1987].

Tanto para as ligas Ti-8%pTa e Ti-16%pTa, observa-se a presença de fases α , α'' e β (em todas as condições estudadas). Nas duas concentrações tem-se predominância da fase α , com variação de 73 a 78%, para as ligas Ti-8%pTa, e de 76 a 77%, para as ligas Ti-16%pTa.

Em relação à fase β , tanto para a liga Ti-8%pTa e Ti-16%pTa (em todas as condições de processamento), sua concentração se dá entre 6 e 8%.

Analizando a fase martensítica α'' nas duas concentrações de tântalo e todas as condições, esta varia de 14 a 18%, para as ligas Ti-8%pTa, e de 12 a 16%, para as ligas Ti-16%pTa.

Levando-se em consideração que em todas as condições de processamento (forjada, tratada termicamente, primeira dopagem e segunda dopagem com oxigênio), faz-se uso de altas temperaturas, taxas de aquecimento e resfriamento distintas, pode-se dizer que as diferentes condições de tratamento pouco influenciou na quantidade de fase martensítica α'' , pois a variação (entre as ligas) é pequena.

A formação da martensítica α'' depende tanto do teor de tântalo presente na liga quanto da temperatura de aquecimento e taxa de resfriamento. Zhou e colaboradores analisaram a influência da temperatura e do resfriamento rápido na decomposição da estrutura martensítica α'' , em ligas que continham de 30 a 50%p. em tântalo. Os resultados mostram que a precipitação de tal estrutura se dá, em ligas com 30%p., numa faixa de temperatura entre 723 e 873 e nesta composição, temperaturas acima de 773K possibilitam o surgimento de fase β . Elevando-se a temperatura para 823K, observa-se a presença de fase $(\alpha + \beta)$. Para ligas com 40%p. de tântalo, é possível a co-existência de fase α e fase β para temperaturas entre 723 e 873K, após o surgimento da martensítica α'' [Zhou, 2004].

Em outra análise da influência da temperatura e de tempo de tratamento, Zhou e colaboradores estudaram ligas com 50%. de tântalo. Uma das temperaturas estudadas foi de 723K, onde observou-se o surgimento da fase $(\omega + \beta)$ e fase α . Transcorrido tempo de tratamento, observou-se envelhecimento da fase ω e o surgimento de fase $(\alpha + \beta)$. À temperatura de 873K, ocorreu formação de fase α e fase β , sem a formação da fase ω . Depois de certo tempo, a liga tornou-se β [Zhou, 2007].

A Tabela 8 apresenta os parâmetros de rede da fase α do titânio, que é a estrutura predominante nas ligas estudadas.

Tabela 8 - Parâmetros de rede das ligas estudadas

Amostras	Parâmetros de Rede (Å)	
	a = b	c
Ti-8%Ta#1	2,953	4,702
Ti-8%Ta#2	2,957	4,696
Ti-8%Ta#3	2,955	4,694
Ti-8%Ta#4	2,960	4,695
Ti-16%Ta#1	2,960	4,707
Ti-16%Ta#2	2,958	4,702
Ti-16%Ta#3	2,952	4,698
Ti-16%Ta#4	2,959	4,706

A introdução de elementos intersticiais pode causar variações nos parâmetros de rede, quando estes formam soluções sólidas. Dopagens com intersticiais relativamente grandes, como oxigênio, nitrogênio e carbono, podem causar sensíveis distorções na rede cristalina, tendo como consequência a dilatação da rede e alterações nos seus parâmetros [Miranda, 1994].

Os parâmetros de rede do titânio puro são de 2,95 Å (a=b) e 4,682Å (c). Comparando estes valores teóricos com os valores experimentais encontrados nas ligas Ti-8%Ta e Ti-16%Ta, em todas as condições, os erros encontrados são menores que 0,4% para todas as ligas. Dobromyslov e colaboradores analisaram a influência da adição de tântalo na transformação de fase estrutural de ligas do sistema Ti-Ta, com concentrações variando de 1 a 40%at. Segundo este autor, o aumento na concentração de tântalo leva à redução do parâmetro c, com um valor mínimo para ligas com 30%at.Ta [Dobromyslov, 2009]. Os valores, obtidos por meio do refinamento de Rietveld, para as todas as condições das ligas estudadas neste trabalho, mostram que a introdução de tântalo e de oxigênio intersticial não causou alterações significativas nos parâmetros de rede em nenhuma das amostras estudadas, evidenciando o fato da dopagem não ter sido efetiva para este trabalho.

IV.4 - Microdureza

Os resultados das medidas de microdureza Vickers, para todas as condições estudadas neste trabalho, são mostrados na Tabela 9. Foram realizadas cinco medidas em um disco retirado de uma das extremidades da amostra. A primeira medida foi obtida no centro do disco e as outras em cada um dos quatro quadrantes. Os resultados mostrados na Tabela 9 correspondem à média das medidas obtidas acima.

Tabela 9 – Microdureza Vickers para as amostras de Ti-Ta em todas as condições estudadas neste trabalho

Amostra	Dureza (HV)
Ti-8%Ta#1	196 ± 6
Ti-8%Ta#2	202 ± 14
Ti-8%Ta#3	224 ± 20
Ti-8%Ta#4	199 ± 10
Ti-16%Ta#1	222 ± 5
Ti-16%Ta#2	223 ± 18
Ti-16%Ta#3	223 ± 6
Ti-16%Ta#4	226 ± 6

O valor de dureza para o titânio-cp é de aproximadamente 180HV [Martins, 2008], enquanto que para as amostras Ti-8%Ta#1 e Ti-16%Ta#1 este valor é de 196HV e 222HV, respectivamente. A dureza em função da concentração de tântalo é mostrada na Figura 29. Desta forma, podemos dizer que a adição de elementos de liga aumentou os valores de dureza destas amostras. Resultados similares foram obtidos por Lee e colaboradores [Lee, 2002] para amostras do sistema Ti-Nb, onde explicam o aumento na dureza em razão da presença da fase α , que torna o material mais rígido, enquanto a fase β torna-o mais frágil.

A Figura 30 mostra a dureza em função da concentração de tântalo e a Figura 31 representa a dureza em função da concentração de oxigênio para as amostras utilizadas neste trabalho. Para ambas as amostras, contendo 8 e 16% de peso em tântalo, observa-se primeiro uma tendência à redução e depois uma tendência de aumento da dureza com o aumento da

concentração. O titânio é um elemento que apresenta grande afinidade com hidrogênio, carbono, nitrogênio e oxigênio e quando dopado com estes elementos, forma soluções sólidas intersticiais, além de precipitados estáveis [Miranda, 1994].

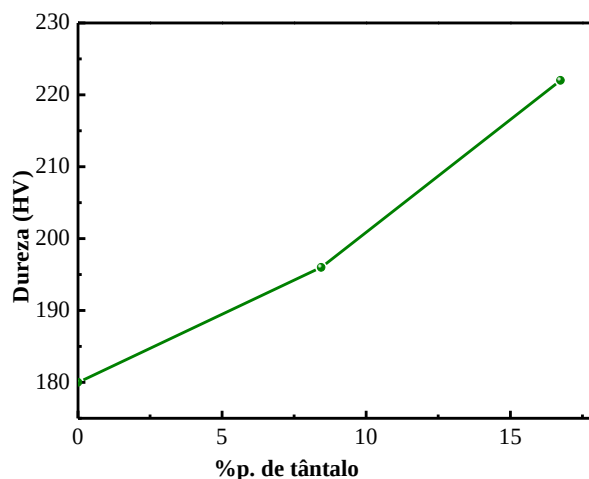


Figura 30 – Dureza em função da concentração de tântalo para as amostras estudadas neste trabalho.

A presença destes elementos (hidrogênio, carbono, nitrogênio e oxigênio) tendem a aumentar a dureza, a resistência mecânica e diminuir a ductibilidade do titânio. Levando-se em conta que o oxigênio é elemento intersticial mais importante em termos de alteração nas características mecânicas, o controle do seu teor é de grande importância para o desempenho da liga [Donachie, 2000]. Como este elemento intersticial diminui a tenacidade do titânio e aumenta a dureza, aplicações biomédicas que exigem grandes níveis de resistência mecânica necessitam de ligas que contenham quantidades bastante reduzidas deste elemento intersticial, que é o caso das ligas estudadas. Apesar da grande afinidade do titânio com estes elementos, a estrutura cristalina das ligas estudadas é do tipo hcp, com alto fator de empacotamento, o que dificulta a difusão de elementos intersticiais. Associando os valores de dureza para as amostras Ti-8%Ta (em todas as condições estudadas), com a concentração de oxigênio em cada uma das amostras, podemos notar que inicialmente existe uma tendência ao aumento da dureza e depois um pequeno decréscimo. No caso das amostras Ti-16%Ta, os valores são praticamente constantes.

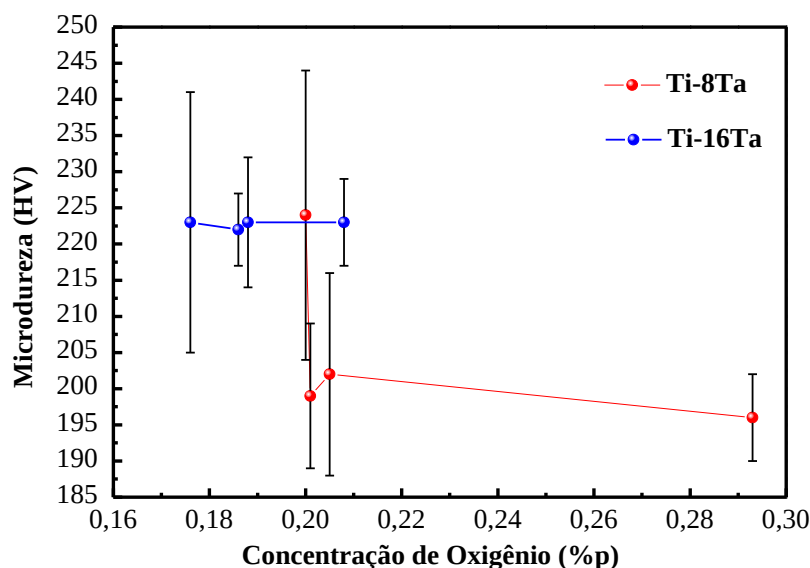


Figura 31 – Dureza em função da concentração de oxigênio para as amostras estudadas neste trabalho.

Nag e colaboradores desenvolveram um estudo com ligas do sistema Ti-Ta, onde a variação de concentração de tântalo é de 7 a 49% (%p.). Este estudo visava associar os valores de microdureza com as mudanças ocorridas na microestrutura, devido a adição de elemento substitucional. Observou-se que a adição de tântalo inicialmente causa redução nos valores de microdureza (até 20%p. de tântalo) e depois um aumento (até 40%p.) e novamente um decréscimo (até 49%p. de tântalo). Esta diminuição seguida de redução dos valores de microdureza está associado ao aumento de fração de fase β (e diminuição de fase α), que ocorre devido ao aumento da porcentagem em peso de tântalo, e também à morfologia das fases presentes [Nag, 2007].

Segundo Zhou e colaboradores, a microdureza de ligas do sistema Ti-Ta é diretamente influenciado pela estrutura que a compõe. Para estas ligas, pode ocorrer aumento nos valores de dureza com o aumento da concentração de tântalo e sofre redução, devido aos processos de tratamento térmico, que ocasiona o surgimento, desaparecimento ou a estabilidade das fases presentes. No caso de ligas com 30, 40 e 50% de peso em tântalo, a dureza é maior para a liga Ti-50Ta e este valor só é reduzido com a realização de tratamento térmico para envelhecimento fase ω [Zhou, 2004].

IV.5 – Módulo de Elasticidade

O módulo de elasticidade é definido como sendo a relação de deformação devido a uma tensão correspondente, na região elástica de um material. Esta propriedade está associada as ligações atômicas e estrutura cristalina dos materiais. No caso de biomateriais para aplicações ortopédicas que irão suportar de carga, o módulo de elasticidade é um parâmetro importante. A diferença entre a rigidez do material implantado e do osso acarreta uma grande tensão no local implantado. Materiais com módulo de elasticidade superior ao do osso irão resultar em perda e fratura óssea, além de dificultar os processos de revisão de cirurgia [Majumdar, 2008].

O módulo de elasticidade das ligas estudadas foi obtido por intermédio de medidas de espectroscopia mecânica, utilizando-se um Pêndulo de Torção invertido, pertencente ao Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais, da Faculdade de Ciências, Unesp – Bauru, com frequência de oscilação de aproximadamente 34Hz (dita frequência livre), na faixa de temperatura de 230 a 350K e vácuo na ordem de 10^{-7} mbar. Os valores de módulo de elasticidade foram calculados utilizando-se a equação (44).

O gráfico da Figura 32 mostra os valores de módulo de elasticidade para o titânio comercialmente puro Ti-cp, Ti-8Ta#1 e Ti-16Ta#1. Analisando a figura, pode-se observar que o valor de módulo de elasticidade é mais satisfatório para as amostras de Ti-cp e Ti-16Ta#1, pois apresentam módulo com valores de 102 e 103 GPa, respectivamente. Para amostra Ti-8Ta#1, este valor é de aproximadamente 132 GPa. Valores à temperatura ambiente.

A Figura 33 apresenta os resultados do módulo de elasticidade para as amostras Ti-8Ta#1 e Ti-8Ta#2, Ti-8Ta#3 e Ti-8Ta#4. Podemos perceber que os valores variam de 125 a 138 GPa para as quatro amostras. Dessa forma, pode-se dizer que a diferença de valores obtidos é relativamente pequena. Associando isto com valores de concentração de oxigênio, verificada na análise gases e apresentados na Tabela 4, corrobora com o fato da dopagem não ter sido efetiva para as amostras Ti-8%Ta, pois se verifica pouca influência nos valores de módulo de elasticidade. Para as amostras Ti-16Ta#1, Ti-16Ta#2, Ti-16Ta#3 e Ti-16Ta#4, os resultados do módulo estão mostrados na Figura 34. A amostra Ti-16Ta#1 é a que apresenta melhor valor de módulo entre todas as amostras estudadas (103 GPa). As amostras Ti-16Ta#2,

Ti-16Ta#3 e Ti-16Ta#4 apresentam valores de módulo de elasticidade bem próximos (128 , 126 e 121 GPa, respectivamente e à temperatura ambiente).

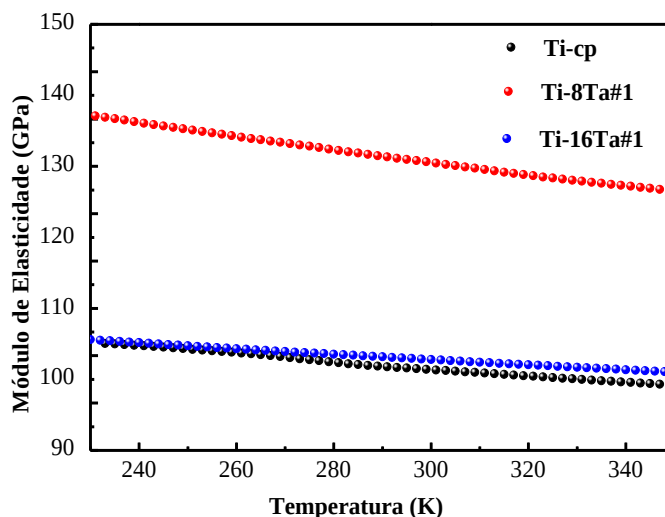


Figura 32 – Módulo de Elasticidade para as amostras Ti-cp, Ti-8Ta#1 e Ti-16Ta#1 estudadas neste trabalho.

Pode ser observado na Figura 34, que o módulo de elasticidade passa por um aumento e depois diminui, com o aumento da quantidade de tântalo, possuindo um comportamento similar ao observado por Zhou e colaboradores. Estes autores observaram um decréscimo do valor do módulo até concentrações de tântalo próximas de 30%p. e depois acontece um novo crescimento até um máximo em aproximadamente 50%p. de tântalo, seguido de uma queda gradual até por volta de 70%p.. Após atingir este mínimo, há um novo aumento até atingir o valor do módulo do tântalo [Zhou, 2004].

A Figura 35 mostra os valores do módulo de elasticidade em função da adição de elementos de liga e a Figura 36 mostra os valores do módulo de elasticidade, à temperatura ambiente, em função da concentração de oxigênio para as amostras Ti-8%pTa e Ti-16%pTa, estudadas neste trabalho.

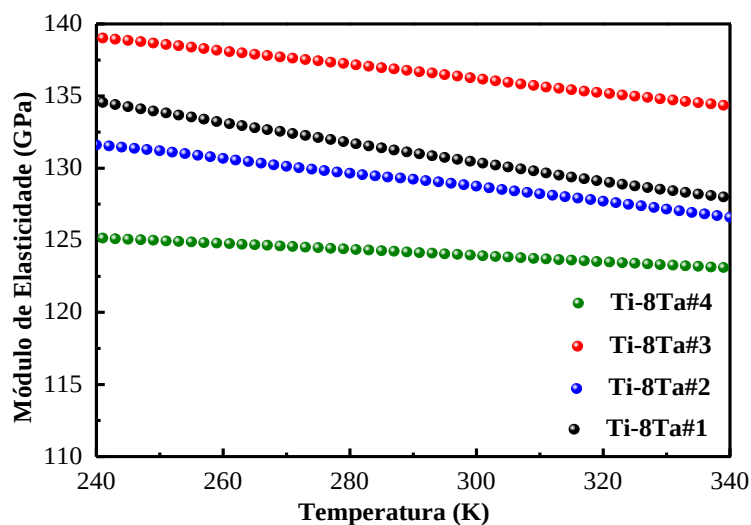


Figura 33 – Módulo de Elasticidade para as amostras Ti-8Ta#1 e Ti-8Ta#2, Ti-8Ta#3 e Ti-8Ta#4 estudadas neste trabalho.

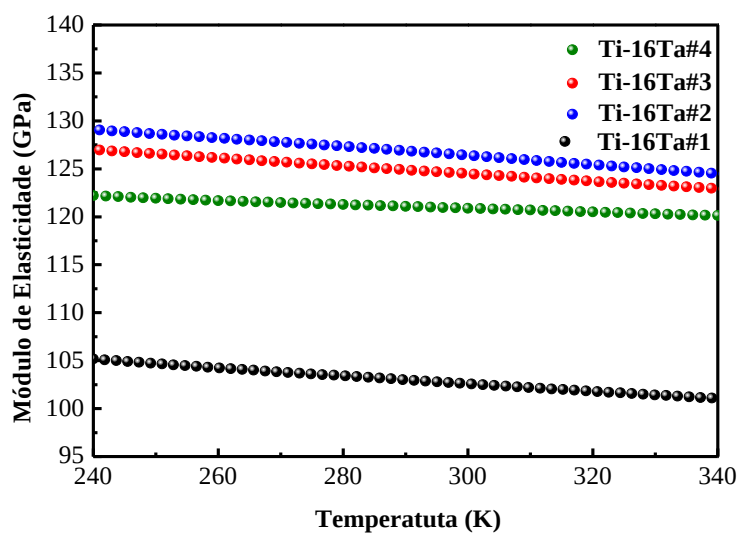


Figura 34 – Módulo de elasticidade para as amostras Ti-16Ta#1, Ti-16Ta#2, Ti-16Ta#3 e Ti-16Ta#4 estudadas neste trabalho.

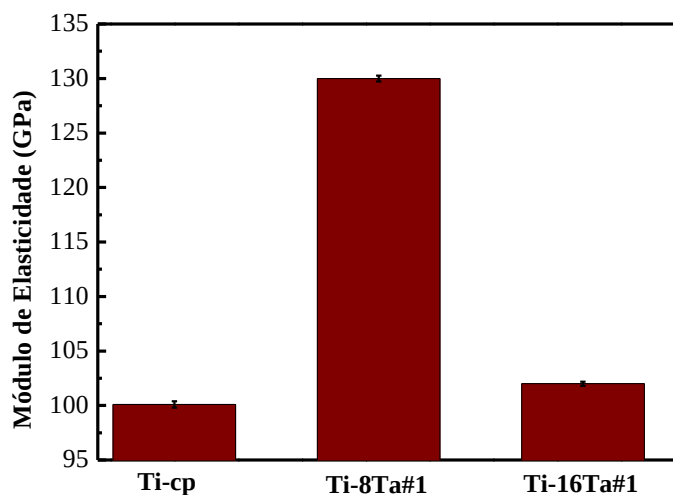


Figura 35 – Módulo de Elasticidade em função da concentração de tântalo, para as amostras utilizadas neste trabalho.

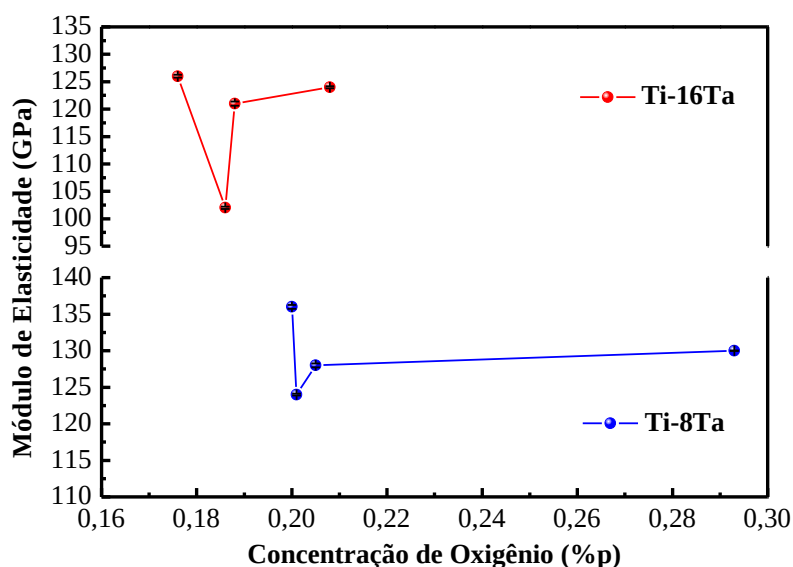


Figura 36 – Módulo de elasticidade em função da concentração de oxigênio para as amostras Ti-8%pTa e Ti-16%pTa estudadas neste trabalho.

Existe muita controvérsia quando se tenta explicar o comportamento do módulo de elasticidade em função da microestrutura das ligas, em razão das diferentes fases presentes nesta liga. A fase ω possui o maior valor de módulo, depois a fase α' , a fase α'' e por fim, a

fase com menor módulo é a fase β [Collings, 1984]. Entretanto, outros autores encontraram a fase α'' em ligas Ti-Mo e Ti-Nb-Zr-Ta com valores de módulo menores que para a fase β [Ho, 1999; Hao, 2002]. Esta discrepância normalmente está associada a efeitos intrínsecos dos diferentes elementos sobre o módulo de elasticidade e um destes efeitos é a força de ligação entre os átomos que compõem a liga.

Nas ligas estudadas, de acordo com a análise quantitativa de fases, revelou presença das fases α , β e α'' (com predominância da fase α). É sabido que ligas com estrutura β apresentam menores módulo de elasticidade que ligas de fase α , pois o módulo está diretamente associado à força de atração e repulsão entre os átomos. A medida que essa distância aumenta, essa força tende a diminuir. Comparando-se a estrutura hexagonal compacta (fase α) com a cúbica de corpo centrado (fase β), a distância entre os átomos é menor na fase α , o que determina maior módulo de elasticidade [Lütjering, 2003].

Esta força de ligação está associada não somente com a estrutura cristalina, mas, também com a distância entre os átomos, que é afetada pela adição de elementos ligantes, tratamentos térmicos e deformação plástica [Zhou, 2004]. Como neste estudo foram realizados os mesmos tratamentos termomecânicos para as duas ligas e o módulo de elasticidade não é sensível ao tamanho dos grãos e morfologia dos materiais, pode-se concluir que o módulo de elasticidade depende essencialmente da composição química, isto é, a quantidade do elemento ligante, no caso, o tântalo.

A introdução de elementos intersticiais irá provocar uma variação nas forças de ligação e distância entre os átomos, causando também distorções na rede cristalina, o que leva a variações nos parâmetros da rede e no volume da cela unitária. A introdução de oxigênio irá provocar um aumento no volume da cela unitária, causando diminuição na força de ligação entre os átomos e conseqüentemente, provocando diminuição no módulo de elasticidade. Pode ser observado na Figura 36, que a variação no módulo de elasticidade devido à introdução de oxigênio é bem menor que no caso da introdução do elemento substitucional.

Desta forma, pode-se dizer que a adição de elementos de liga foi muito mais satisfatória e eficiente que a dopagem com elementos intersticiais para os valores de módulo de elasticidade das amostras estudadas.

IV.6 – Biocompatibilidade

O titânio tem sido amplamente utilizado com sucesso, não só em implantes ortopédicos, mas também odontológicos. Este elemento tem a capacidade de formar, naturalmente, uma camada de óxido, que melhora a bioadesão e a biocompatibilidade. Ele também atua favorecendo a resistência à corrosão dos implantes, diminuindo a liberação de íons metálicos [Viana, 2003].

Não somente o titânio comercialmente puro, mas também várias ligas a base dele tem sido largamente estudadas para garantir cada vez mais seu sucesso como biomaterial. Dentre esses novos materiais, ligas que contêm nióbio, tântalo, zircônio e molibdênio, destacam-se por apresentar elevada biocompatibilidade [Geetha, 2001].

Um dos pré-requisitos essenciais para o uso de um material na área biomédica são suas características biológicas e o desenvolvimento de novos materiais requer testes iniciais de biocompatibilidade *in vitro*. Desta maneira, os testes de biocompatibilidade de materiais utilizados com esta finalidade são de extrema importância para o sucesso do implante. Do ponto de vista biológico, para que um material seja biocompatível, este deve ter baixa ou nenhuma toxicidade.

Atualmente, as técnicas de análise de biocompatibilidade *in vitro*, que utilizam cultura de células, são consideradas precisas e modernas sendo grandemente empregadas em estudos de efeitos citotóxico [Matsuda, 1987].

As análises biológicas de citotoxicidade direta para as amostras de Ti-Ta utilizadas neste trabalho estão de acordo com norma ISO 10993 [ISO 10993], que regulamenta os testes iniciais de biocompatibilidade, seja para aplicação em tecidos moles ou duros, que é o caso do material estudado.

Para os testes de biocompatibilidade, foram cortados oito discos com aproximadamente 1mm de espessura, para cada liga e condição estudada. Estes discos foram lixados e polidos para garantir uma maior aderência celular. Após serem lixados e polidos, foram limpos com acetona por 20 minutos em lavadora ultrasônica.

Os materiais foram esterelizados em autoclave e em seguida colocados em frascos estéreis vedados. Nos testes de citotoxicidade direta, os materiais são colocados em contato direto com as células, visando analisar a bioadesão e o crescimento celular. Os resultados de biocompatibilidade para todas as condições e concentrações estudadas são representados pelas Figuras 37 a 44.

Em todas as concentrações e condições estudadas, ou seja, para todas as amostras utilizadas neste trabalho, os testes de biocompatibilidade foram realizados usando como controle positivo de toxicidade o fenol e controle negativo a própria placa de cultura. As análises de absorbância de luz foram efetuadas após 72 horas do emplacamento e consiste em expor as placas com material e célula à radiação eletromagnética (luz), com comprimento de onda de 563 nm

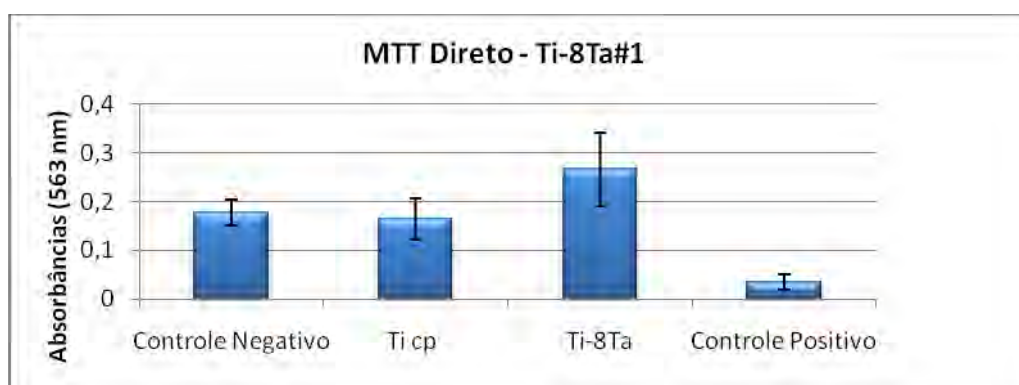


Figura 37 – Teste de citotoxicidade para amostra Ti-8%Ta#1 estudada neste trabalho.

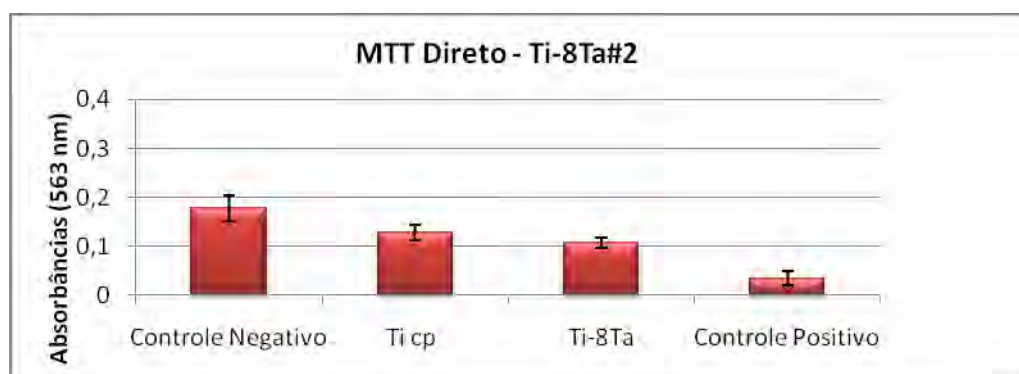


Figura 38 – Teste de citotoxicidade para amostra Ti-8%Ta#2 estudada neste trabalho.

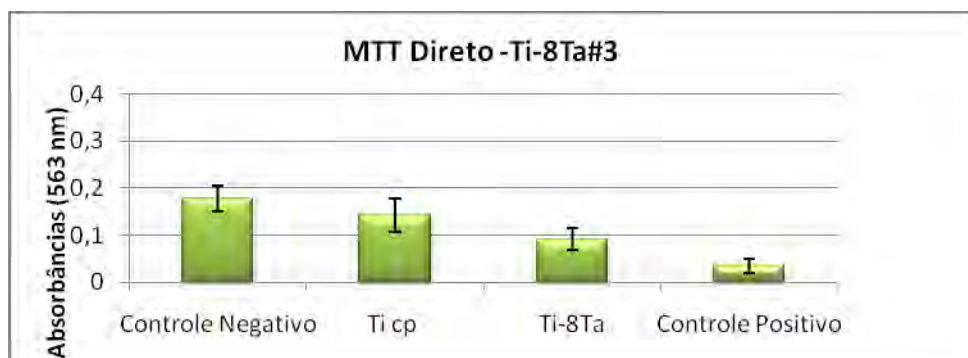


Figura 39 – Teste de citotoxicidade para amostra Ti-8Ta#3 estudada neste trabalho.

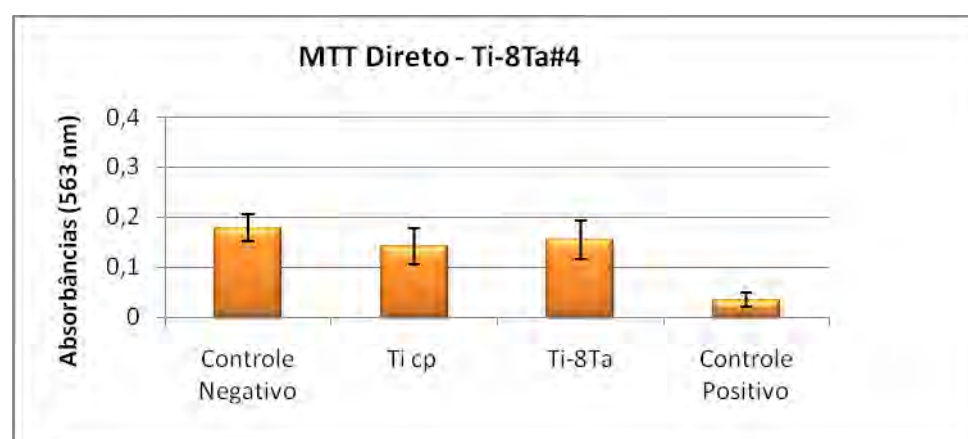


Figura 40 – Teste de citotoxicidade para amostra Ti-8Ta#4 estudada neste trabalho

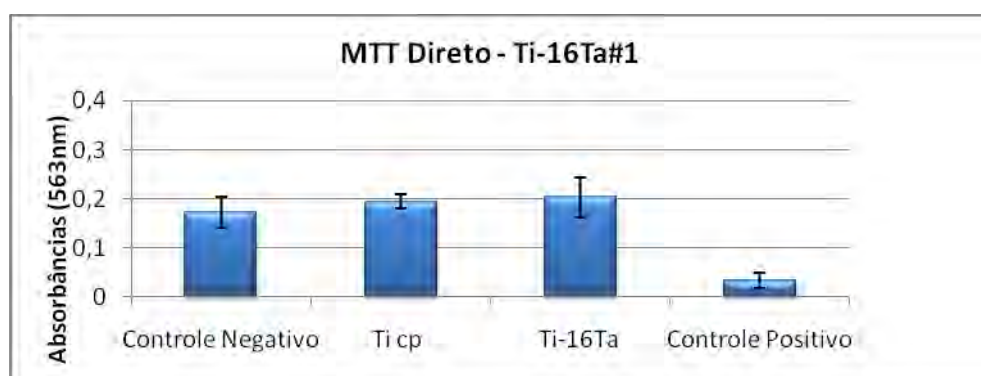


Figura 41 – Teste de citotoxicidade para amostra Ti-16Ta#1 estudada neste trabalho.

Para todas as amostras analisadas, nenhuma apresentou carácter citotóxico, ou seja, todas apresentaram valores de absorção de luz acima do controle positivo de toxicidade. Isto vale também para as análises do titânio puro. Desta forma, podemos afirmar que a introdução de elementos de liga (no caso o tântalo), seja para concentrações de 8 ou 16%p, e os

tratamentos térmicos e dopagem com oxigênio intersticial não influenciaram nos resultados de citotoxicidade direta dos materiais estudados.

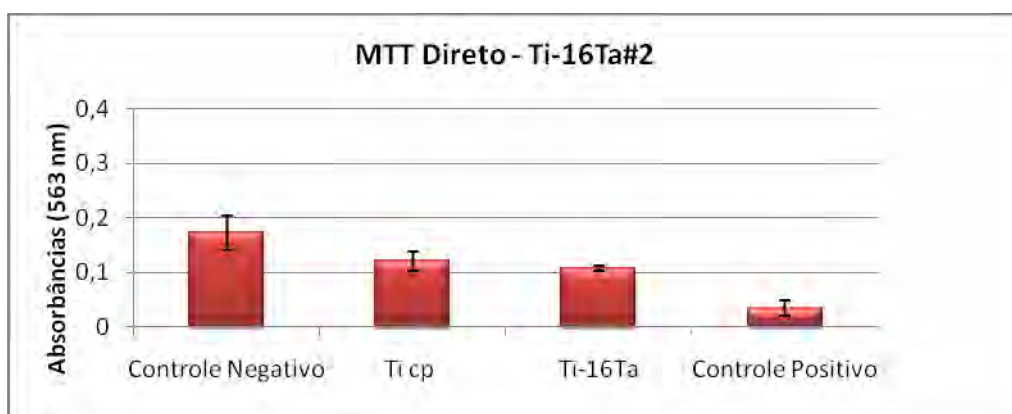


Figura 42 – Testes de citotoxicidade para amostra Ti-16Ta#2 estudada neste trabalho.

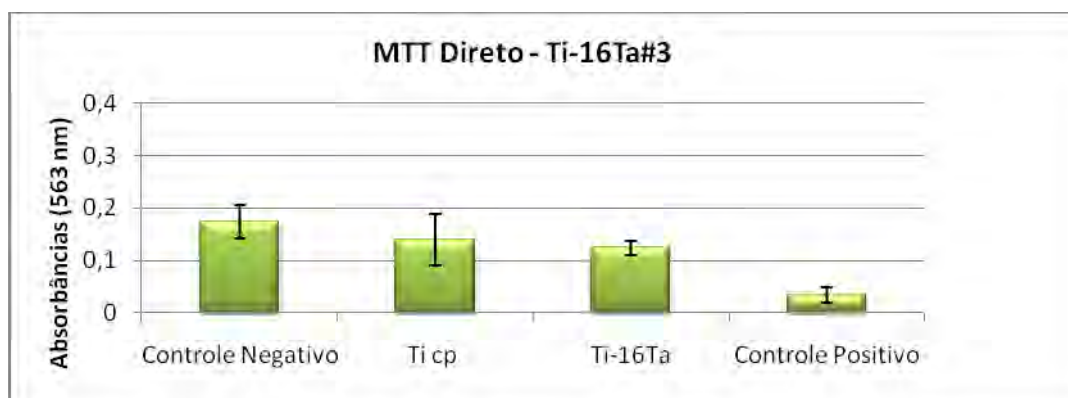


Figura 43 – Testes de citotoxicidade para amostra Ti-16Ta#3 estudada neste trabalho.

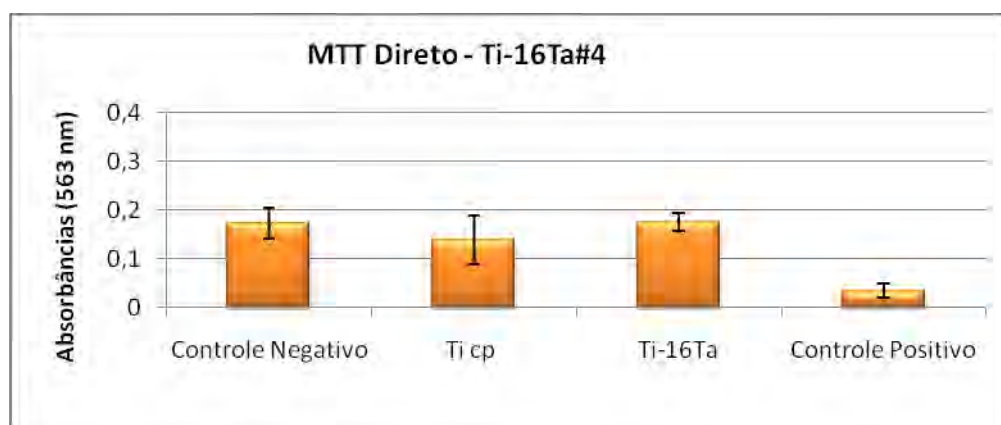


Figura 44 – Testes de citotoxicidade para amostra Ti-16Ta#4 estudada neste trabalho

A Figura 45 apresenta um valor comparativo de resultado de citotoxicidade, de acordo com concentração e tratamentos realizados. Mesmo as amostras apresentando valores diferentes de absorbância de luz, todas elas apresentam valores positivos de citotoxicidade, que podem ser visualizados analisando as Figuras 37 a 44, onde todas mostram valores de absorbância acima do controle positivo de citotoxicidade.

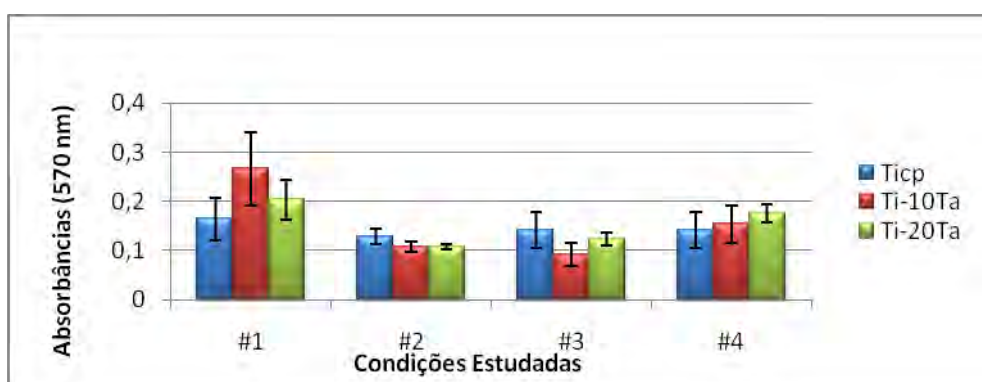


Figura 45 – Testes de citotoxicidade para amostras Ti-8%*p*Ta e Ti-16%Ta em todas as condições estudadas neste trabalho.

Com a finalidade de se observar a morfologia das células em contato com os materiais estudados, foram efetuadas micrografias das mesmas utilizando um microscópio eletrônico de varredura (MEV). As imagens do MEV são apresentadas nas Figuras 46 a 49.

As imagens de MEV complementaram os testes de absorbância de luminosidade. Nelas é possível visualizar a morfologia, espalhamento e adesão das células em contato com as ligas estudadas. Como controle de adesão utilizou-se uma lâminula de vidro não tóxico, representada pela letra (a) nas quatro Figuras. Foram feitas imagens de MEV para todas as condições de estudo. Comparando-se as imagens da lâminula de vidro (a), pode-se observar a morfologia semelhante entre as ligas e o controle de adesão (b). As células estão bem espalhadas, aderidas ao material e não é visto sinal de degeneração celular. É possível ver ainda, a característica alongada das mesmas, corroborando com a ideia de crescimento celular. Resultados semelhantes foram obtidos por Donato e colaboradores, num estudo que visava analisar a citotoxicidade *in vitro* de ligas Ti-13Nb-13Zr e Ti-35Nb-7Zr-5Ta [Donato, 2009].

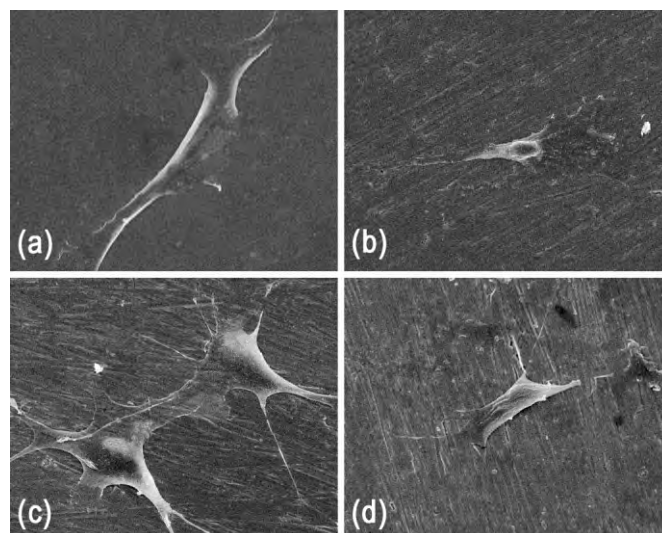


Figura 46 – Imagens de MEV para a amostra Ti-Ta#1, onde (a) é placa de vidro, (b) ti-cp, (c) Ti-8Ta e (d) Ti-16Ta.

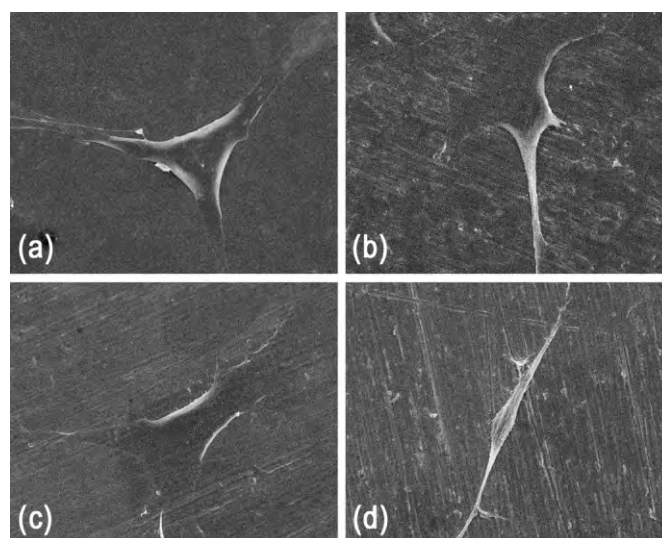


Figura 47 – Imagens de MEV para a amostra Ti-Ta#2, onde (a) é placa de vidro, (b) ti-cp, (c) Ti-8Ta e (d) Ti-16Ta

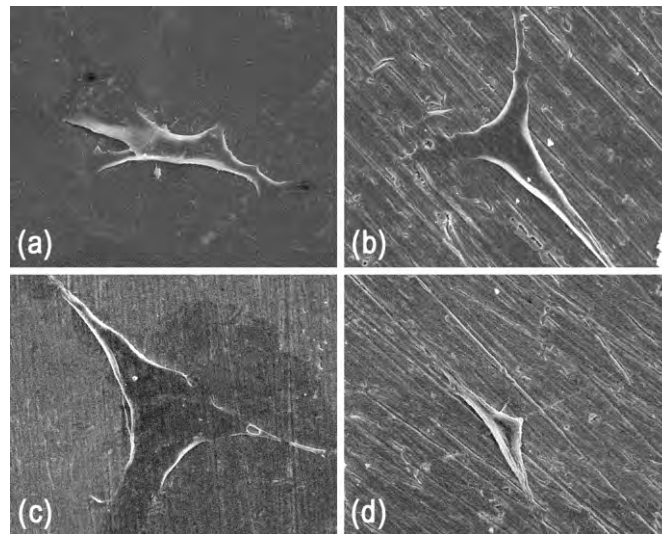


Figura 48 – Imagens de MEV para a amostra Ti-Ta#3, onde (a) é placa de vidro, (b) ti-cp, (c) Ti-8Ta e (d) Ti-16Ta

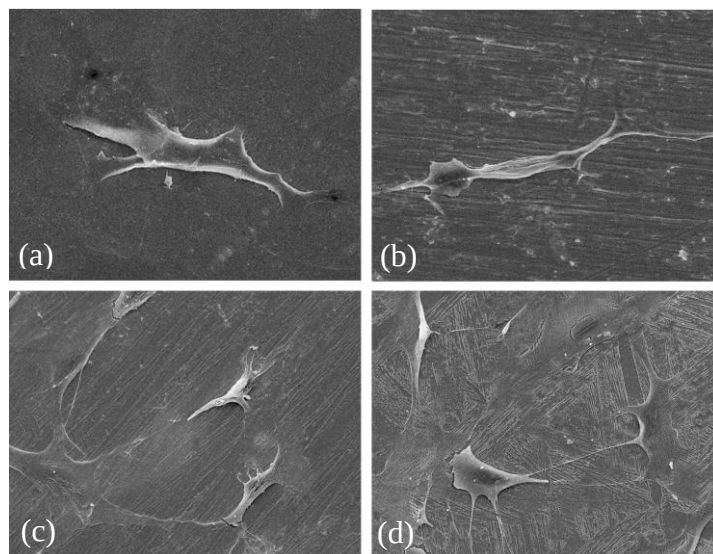


Figura 49 – Imagens de MEV para a amostra Ti-Ta#4, onde (a) é placa de vidro, (b) ti-cp, (c) Ti-8Ta e (d) Ti-16Ta

V. Conclusões

As ligas a base de titânio e tântalo utilizadas neste trabalho foram fundidas em forno de fusão a arco voltaico com atmosfera controlada de argônio e posterior ao processo de fusão, forjadas a quente para se obter amostras com perfil cilíndrico, adequado ao propósito deste trabalho. As amostras do sistema Ti-Ta utilizadas neste trabalho continham 8 e 16% de peso em tântalo. Tais amostras foram analisadas nas condições após forjamento, após tratamento térmico e dopadas com oxigênio, conforme nomenclatura apresentada.

As amostras estudadas foram caracterizadas por análise química quantitativa (para se determinar a composição das ligas), análise de gases (para se verificar a quantidade de oxigênio presente nas amostras), medidas de densidade, microdureza Vickers, difração de raios X e refinamento de Rietveld, módulo de elasticidade e biocompatibilidade.

De acordo com os dados obtidos, pode-se concluir que:

- de acordo com os valores da análise de gases, podemos dizer que a dopagem com oxigênio não foi efetiva para as ligas Ti-8%Ta, pois a diferença de valores entre as amostras tratada termicamente e dopada com oxigênio é de apenas 0,005% em peso, para a primeira dopagem, e de 0,004% em peso, na segunda dopagem. Para as amostras Ti-16%Ta, esta diferença é de 0,032% em peso, na primeira dopagem, e para a segunda dopagem a diferença reduziu para 0,008% em peso. Isto se deve à predominância da fase α , que possui estrutura cristalina hexagonal compacta com alto fator de empacotamento, dificultando a absorção de elementos intersticiais;
- os valores de densidade para as amostras Ti-8%Ta e Ti-16%Ta diferem em apenas 1% do valor teórico calculado. A introdução de elemento de liga provocou aumento na densidade das amostras. Não foi observado aumento significativo na densidade devido à dopagem com oxigênio;
- em todas as amostras e condições estudadas, as medidas de difração de raios X revelam picos característicos da fase α do titânio, mostrando que a concentração de elementos de ligas, o tratamento térmico e dopagem com oxigênio não

foram suficientes para provocar grandes mudanças na estrutura cristalina das amostras estudadas, prevalecendo a fase α do titânio;

- as análises de Rietveld mostraram a presença de fase β e fase martensítica α'' , nas duas concentrações e em todas as condições estudadas. Para as amostras Ti-8%Ta, a porcentagem de fase β varia de 6 a 8% e fase a fase martensítica α'' está presente na faixa de 14,7 a 18,6 %. Nas ligas Ti-16%Ta, a fase β representa 6,9 a 8,8% e a fase martensítica α'' equivale entre 14, 8 e 16,1%. Não se observou variações no parâmetros de rede em todas as ligas estudadas;
- levando-se em consideração que em todas as condições de processamento (forjada, tratada termicamente, primeira dopagem e segunda dopagem com oxigênio), faz-se uso de altas temperaturas, taxas de aquecimento e resfriamento distintas, pode-se dizer que a diferentes condições de tratamento pouco influenciou na quantidade de fase martensítica α'' , pois a variação é pequena.
- a adição de elementos de liga provocou aumento na dureza das ligas estudadas. Para as amostras tratadas termicamente e dopadas com oxigênio (nos dois processos de dopagem), não se observa aumento significativo na dureza devido a estes processos;
- os valores de módulo de elasticidade obtidos para as amostras Ti-Ta apresentam valores inferiores dos encontrados para materiais em utilização no sistema de saúde, porém ainda muito acima do valor do módulo de elasticidade do osso humano;
- a dopagem com oxigênio não influenciou significativamente os valores encontrados para o módulo de elasticidade;
- a adição de elementos de liga foi muito mais satisfatória que a dopagem com oxigênio para a redução dos valores de módulo de elasticidade;
- as análises de biocompatibilidade *in vitro* mostram que todas as amostras nas condições estudadas não apresentam carácter citotóxico, sendo consideradas (de acordo com essas análises) biocompatíveis.

VI. Prosseguimento deste trabalho

Sabendo-se que as propriedades das ligas do sistema Ti-Ta são diretamente associadas à adição de elemento substitucional, sugiro como prosseguimento deste trabalho, a análise física, química, biológica e ainda mecânica de ligas com diferentes concentrações de tântalo. Como exemplo, poderiam ser feitos estudos comparativos, entre microestrutura e propriedades, de ligas de estrutura α e ligas de estrutura β , associando os resultados encontrados com à adição de tântalo.

Uma segunda sugestão, seria a verificação da influência de diferentes tipos de tratamentos térmicos na estabilidade das fases deste material. Sugiro que sejam feitos tratamentos térmicos com diferentes taxas de aquecimento, patamares de temperatura e resfriamento, visando a verificação do possível surgimento e transformações de fases.

VII. Referências

- ALEIXO, G. T. **Estabilidade e Metaestabilidade de Fases em Ligas Ti-Nb**. 2006, 87 p. Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, (Dissertação de Mestrado), Campinas, 2006.
- BEUTNER, R. Biological nano-functionalization of titanium-based biomaterials surface: a flexible toolbox. **Journal of the Royal Society**, v.7, p. 93-105, 2009.
- BOSKEY, A. L. Musculoskeletal Disorders and Orthopedic Conditions. **Journal of the American Medical Association**, v. 285, p. 619-623, 2001.
- CABRAL, M. M. L. et al Regulamentações, conflitos e ética da pesquisa médica em países em desenvolvimento, **Rev Saúde Pública**, 40(3):521-7, 2006
- CALLISTER, W. D. Jr. **Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais**. Ed. Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, 2006.
- COLLINGS, E.W. **The Physical Metallurgy of Titanium Alloys**. ASM, Metals Park, 1984.
- CULLITY, B.D. **Elements of X-Ray Diffraction**. 2. Edition Addison-Wesley, Reading, 1978.
- DENSITY DETERMINATION KIT, Operation Instructions, Oahu's Corporation, 1997.
- DONACHIE, M. J. **Titanium - a technical guide**. AST, 2ª edição, 2000.
- DONATO, T. A. G. et al Cytotoxicity study of some Ti alloy used as biomaterial. **Materials Science and Engineering C**, v. 29, p. 1365-1369, 2009.
- DOBROMYSLOV, A. V.; DOLGIKH, G. V.; TRENOGINA, T. L. Phase and structural transformations in Ti-Ta alloys. **The Physics of Metals and Metallography**, v. 107, n. 105, p. 502-510, 2009.
- EISENBARTH, E. et al. Biocompatibility of β -stabilizing elements of titanium alloys. **Biomaterials**, v. 25, p. 5705-5713, 2004.
- ELIAS, L. M. et al Microstructural and mechanical characterization of biomedical Ti-Nb-Zr(-Ta) alloy. **Materials Science and Engineering A**, v. 432, p. 108-112, 2006.
- GARCIA, A.; SPIM, J. A.; SANTOS, C. A. **Ensaaios Mecânicos**. Ed. Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, 2000.
- GEETHA, M. et al. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – a review. **Progress in Medicine Science**, v. 54, p. 397-425, 2009.
- GIMENEZ, J.M.A. et al **Materials Science Forum**. v.416-418, p. 584, 2003.
- GRANDINI, C. R. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**. v. 21, n. 1-2, p. 13-16, 2002.
- GRÜNING, K. **Técnica da Conformação**. Ed. Polígono, São Paulo, 1973.

- HALLIDAY, D.; RESNICK, R. **Física II**. 2ª Edição, Rio de Janeiro, Editora LTC, 1974.
- HAO, Y.L. et al. **Metall. Mater. Trans.** 33A (2002) 3137. A.
- HELSEN, J. A.; BREME, H. J. **Metals as Biomaterials**. 1ª Edição, Toronto, 1998.
- HO, W.F.; JU, C.P.; CHERN LIN, J.H. **Biomaterials**. 20 (1999) 2115.
- ISO 10993-5, (E). **Biological evaluation of medical devices - Part 5 - Tests for cytotoxicity: in vitro methods**, 1992.
- KOKUBO, T. Biomaterials research in Japan. **Journal of the Royal Society**. v. 6, p. 267-268, 2009.
- KURTZ, S. M., DEVINE, J. N. PEEK biomaterials in trauma, orthopedic, and spinal implants. **Biomaterials**. v. 28, p. 4845-4869, 2007.
- LEE, Y.T.; WELSCH G., **Materials. Science Engineering A** 128 (1990) 77.
- LEE, C. M.; JU, C. P.; CHERN LIN, J. H. Structure property relationship of cast Ti-Nb alloy, **Journal of Oral Rehabilitation**, v. 29, p. 314-322, 2002.
- LEYENS, C.; PETERS, M., **Titanium and Titanium Alloys**, Wiley, New York, 2005.
- LINDE, D. R. **Handbook of Chemistry and Physics**. 80th, Edition 1999-2000, CRC, Press, 1999.
- LONG, M.; RACK, H.J. Titanium alloy in total joint replacement – a materials science perspective. **Biomaterials**. V. 19, p. 1621-1639, 1998.
- LÜTJERING, G., WILLIAMS, J. C. **Titanium – Engineering Materials and Processes**. New York, Ed. Springer, 2003.
- MARTINS, V. M. **Ligas Ti-Nb para aplicações ortopédicas**, Tese de Doutorado. (Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de Lorena) - Lorena, 2008.
- MATSUDA, T; DAVIES, J. E. The in vitro response of osteoblasts to bioactive glass. **Biomaterials**. v. 8, n.4, p. 257-84, 1987.
- MAJUMDAR, P.; SINGH, S. B.; CHAKRABORTY, M. Elastic modulus as biomaterials titanium alloys by nano-indentation and ultrasonic techniques – a comparative study. **Materials Science and Engineering A**. v. 489, p. 419-425, 2008.
- MASSALSKI, T. B. **Binary alloy phase diagrams**. vol. 3, ASM, Metals Park, 1990.
- McGREGOR, D. B. et al. **European Journal Câncer**. p. 307-313, 2000.
- MIRANDA, P. E. V.; RODRIGUES, J. DE A. **Gases em metais e ligas – fundamentos e aplicações na engenharia**. Ed. Didática e Científica, Rio de Janeiro, 1994.
- MURRAY, J. L. **Phase diagrams of binary titanium alloys**. ASM International, Ohio, 1987.

- NAG, S.; BANERJEE, R.; FRASER, H.L. A novel combinatorial approach for understanding microstructural evolution and its relationship to mechanical properties in metallic biomaterials. **Acta Biomaterialia**. v. 3, p. 369–376, 2007.
- NIINOMI, M. Mechanical properties biomedical titanium alloy. **Materials Science and Engineering A**. v. 243, p. 243-236, 1998.
- NIINOMI, M. Mechanical biocompatibilities of titanium alloys for biomedical applications. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomaterials Materials**. p. 30-42, 2008.
- NOWICK, A. S.; BERRY, B. S. **Anelastic Relaxation in Crystalline Solids**. New York, Academic Press, 1972.
- OLIVEIRA, V. M. **Liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr: microestrutura e propriedades mecânicas e de corrosão**, Tese de Doutorado - (Universidade Estadual de Campinas – Faculdade de Engenharia Mecânica), Campinas, 2004.
- ORÉFICE, R. L. et al. **Biomateriais: Fundamentos e Aplicações**. Ed. Cultura Médica, Rio de Janeiro, 2006.
- PARK, J., LAKES, R. S. **Biomaterials – An Introduction**. 3ª Edição, Ed.Springer, 2007.
- 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.
- PUSKÁR, A. **Internal Friction of Materials**. Cambridge International Science Publishing, Londres, 2001.
- RACK, H. J., QAZI, J. I. Titanium alloy for biomedical applications. **Materials Science and Engineering C**. v. 26, p. 1269-1277, 2006.
- RATNER, B. D. et al. **Biomaterials Science – An Introduction to Materials in Medicine**. San Diego, Academic Press, 1996.
- ROGERO, S. O. Teste in vitro de Citotoxicidade: Estudo Comparativo entre Duas Metodologias. **Materials Research**. v. 06, n. 03, 317-320, 2003.
- SANTOS, D. R. **Obtenção da liga Ti-35Nb por metalurgia do pó para utilização em próteses ortopédicas**, Tese de Doutorado - (Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá), Guaratinguetá, 2006.
- SCHALLER, R.; FANTOZZI, G.; GREMAUD, G. **Mechanical Spectroscopy Q⁻¹ 2001**. Switzerland, 2001.
- STEPHEN, S. J.; FROES, F. H. Titanium metallurgy and applications. **Light Metal Age**. v. 46, n. 11, p. 5-12, 1988.

- TADDEI, E. B. et al. Production of new titanium alloy for orthopedic implants. **Materials Science and Engineering C**. v. 24, p. 683-687, 2004.
- TEICHERT, E. J. **Siderurgia – metalografia e tratamento térmico do aço**. v. III, São Paulo, Editora Globo, 1962.
- VIANA, R. I. **Estudo in vitro da citocompatibilidade do pool de BMP conjugado à hidroxiapatita utilizado como osseoindutor**. Dissertação de Mestrado, (Instituto de Biologia - Universidade Estadual de Campinas), Campinas, 2003.
- ZHOU, Y. L.; NIINOMI, M.; AKAHORI, T. Decomposition of martensite α'' during aging treatments and resulting mechanical properties of Ti-Ta alloys. **Materials Science and Engineering A**. v. 384, p. 92–101, 2004.
- ZHOU, Y. L.; NIINOMI, M.; AKAHORI, T. Effects of Ta content on Young's modulus and tensile properties of binary Ti-Ta alloys for biomedical applications. **Materials Science and Engineering A**. v. 371, p. 283–290, 2004.
- ZHOU, Y. L. et al. Changes in mechanical properties of Ti alloys in relation to alloying additions of Ta and Hf. **Materials Science and Engineering A**. v. 483-484, p. 153-146, 2008.
- ZHOU, Y. L., NIINOMI, M. Microstructure and mechanical properties of Ti-50mass%Ta for biomedical applications. **Journal of Alloys Compounds**. v. 466, p. 535-542, 2008.
- ZHOU, Y. L., NIINOMI, M. Ti-25Ta alloy with the best mechanical compatibility in Ti-Ta alloy for biomaterials application. **Materials Science and Engineering C**. v. 29, p. 1061-1065, 2009.
- WILLIAMS, D. F. On the mechanisms of the biocompatibility. **Biomaterials**. v. 29, p. 2941-2953, 2008.