

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Giovana Collombaro Cardoso

NOVAS LIGAS DO SISTEMA Ti-5Mo-Nb PARA APLICAÇÕES BIOMÉDICAS

Bauru (SP)

2022

Giovana Collombaro Cardoso

NOVAS LIGAS DO SISTEMA Ti-5Mo-Nb PARA APLICAÇÕES BIOMÉDICAS

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 (POSMAT), área de concentração Biomateriais, sob orientação do Prof. Dr. Carlos Roberto Grandini.

Bauru (SP)

2022

Cardoso, Giovana Collombaro.
Novas Ligas do Sistema Ti-5Mo-Nb para Aplicações
Biomédicas / Giovana Collombaro Cardoso, 2022
100 f. : il. CDROM

Orientador: Carlos Roberto Grandini

Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual
Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2022

1.Biomateriais. 2. Ligas de titânio. 3.
Nióbio. 4. Molibdênio 5. Módulo de elasticidade
I. Universidade Estadual Paulista.Faculdade de
Ciências. II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE GIOVANA COLLOMBARO CARDOSO, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURUR.

Aos 28 dias do mês de abril do ano de 2022, às 16:00 horas, por meio de Videoconferência, realizou-se a defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de GIOVANA COLLOMBARO CARDOSO, intitulada **Novas Ligas do Sistema Ti-5Mo-Nb para Aplicações Biomédicas**. A Comissão Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Prof. Dr. CARLOS ROBERTO GRANDINI (Orientador(a) - Participação Virtual) do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências UNESP/Bauru, Prof. Dr. CARLOS MAURÍCIO LEPIENSKI (Participação Virtual) do(a) Departamento de Física / Universidade Federal do Paraná - UFPR, Prof. Dr. CONRADO RAMOS MOREIRA AFONSO (Participação Virtual) do(a) Departamento de Engenharia de Materiais / Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia / UFSCar. Após a exposição pela mestranda e arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato, de forma presencial e/ou virtual, a discente recebeu o conceito final: Aprovado . Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelo(a) Presidente(a) da Comissão Examinadora.

Carlos Roberto
Grandini:04459735873

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus por iluminar meu caminho e sempre mostrar soluções nas horas mais desesperadoras.

Aos meus pais, Vanuza e Carlos, e meu irmão, João Gabriel, que sempre me incentivaram e apoiaram minhas decisões. Com toda certeza a caminhada seria muito mais difícil sem vocês.

A todos os meus amigos do laboratório pelos momentos de descontração e ajuda durante a pesquisa.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Carlos Roberto Grandini, apoio, conselhos e dedicação durante meus estudos, desde à Iniciação Científica.

Ao técnico Rafael A. Silva pelas imagens de microscopia eletrônica de varredura.

Ao técnico Willians Godezive pela ajuda e eficiência na solução de eventuais problemas no laboratório.

À prof.^a Dr.^a Ana Paula R. A. Claro, pela utilização do forno de fusão. Ao Prof. Dr. Nilson C. da Cruz e Prof. Dr. Diego Rafael N. Correa, pela contribuição na obtenção dos dados de difração de raios X. Ao Prof. Dr. Willian F. Zambuzzi e ao Me. Gerson S. de Almeida, pelos testes de citotoxicidade e ao Dante Oliver G. Corrêa, pela ajuda na interpretação dos dados. À Prof.^a Dra. Marília A. R. Buzalaf, pela colaboração nas medidas de microdureza Vickers.

Aos membros da banca pela disponibilidade e contribuições para o aprimoramento do trabalho.

À Coordenadoria de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela bolsa de mestrado concedida.

Obrigada!

CARDOSO, G. C. **Novas Ligas do Sistema Ti-5Mo-Nb para Aplicações Biomédicas**. 2022. 102 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2022.

RESUMO

O titânio e suas ligas são amplamente utilizados em implantes cardiovasculares, odontológicos e ortopédicos devido ao excelente conjunto de propriedades que esses materiais possuem, como módulo de elasticidade mais baixo, alta resistência à corrosão e biocompatibilidade, comparados com outros biomateriais metálicos. A liga de titânio mais utilizada atualmente é a Ti-6Al-4V, porém problemas em relação à citotoxicidade do vanádio e a associação da liberação de íons de alumínio no corpo com o desenvolvimento de distúrbios neurológicos, vem incentivando o desenvolvimento de novas ligas com outros elementos que melhorem ainda mais as boas propriedades do titânio e que não sejam prejudiciais ao organismo, como o molibdênio e o nióbio. Assim, nesse trabalho, novas ligas do sistema Ti-5Mo-xNb ($x = 0, 10, 20$ e 30%) foram desenvolvidas e caracterizadas química, estrutural, microestrutural e mecanicamente. Os lingotes foram fundidos em um forno a arco-voltaico, com atmosfera inerte de argônio. Após a fusão, as amostras foram tratadas termicamente para garantir a homogeneização dos elementos de liga, laminadas a quente e recozidas. A análise química envolveu medidas de densidade, composição química semiquantitativa por Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (EDS) e mapeamento químico. A estrutura e microestrutura das amostras foram analisadas por difração de raios X, com refinamento pelo método de Rietveld, e com imagens de microscopia óptica e eletrônica de varredura. Ensaio de módulo de elasticidade dinâmico e microdureza foram efetuados para a caracterização mecânica e testes de viabilidade e adesão celular avaliaram a citotoxicidade *in vitro* das ligas produzidas. Os resultados mostraram que a adição de nióbio promoveu aumento da fase β do titânio. A quantidade dos elementos substitucionais e os diferentes tratamentos termomecânicos influenciaram na microestrutura e propriedades mecânicas das ligas. A liga Ti-5Mo-30Nb mostrou melhor potencial para futuras aplicações biomédicas.

Palavras-chave: Ligas de titânio, biomaterial, molibdênio, nióbio, módulo de elasticidade.

CARDOSO, G. C. **Novel Ti-5Mo-Nb System Alloys for Biomedical Applications.** 2022. 102 p. Dissertation (Master's degree in Materials Science and Technology) UNESP, School of Science, Bauru, 2022.

ABSTRACT

Titanium and its alloys are widely used in cardiovascular, dental, and orthopedic implants due to their excellent properties, such as lower elastic modulus, high corrosion resistance, and biocompatibility, compared to other metallic biomaterials. The most used titanium alloy today is Ti-6Al-4V. However, problems related to the cytotoxicity of vanadium and the association of the release of aluminum ions in the body with the development of neurological disorders have encouraged the development of new alloys with other elements that further improve the good properties of titanium and that are not harmful to the body, such as molybdenum and niobium. Thus, in this work, new alloys of the Ti-5Mo-xNb system ($x = 0, 10, 20$, and $30 \text{ wt\%}$) were developed and characterized chemically, structurally, microstructurally, and mechanically. The ingots were arc melted in argon gas atmosphere. After melting, the samples were heat-treated to ensure homogenization of the alloying elements, hot rolled, and annealed. The chemical analysis involved density measurements, semi-quantitative chemical composition by energy-dispersive X-ray spectrometry (EDS), and chemical mapping. The structure and microstructure of the samples were analyzed by X-ray diffraction, with refinement by the Rietveld method, and with optical and scanning electron microscopy images. Young's modulus and microhardness tests were performed for mechanical characterization, and cell viability and adhesion tests evaluated the in vitro cytotoxicity of the produced alloys. The results showed that the addition of niobium promoted an increase in the β phase of titanium. The amount of substitutional elements and the different thermomechanical treatments influenced the microstructure and mechanical properties of the alloys. Ti-5Mo-30Nb alloy showed better potential for future biomedical applications.

Keywords: Titanium alloys, biomaterial, molybdenum, niobium, Young's modulus.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estruturas cristalinas do titânio (LEYENS; PETERS, 2003).....	17
Figura 2 - Influência dos elementos de liga no diagrama de fases de ligas de titânio (LEYENS; PETERS, 2003).....	18
Figura 3 – Diagrama de Fase Ti-Mo (ASM-HANDBOOK, 2005).....	23
Figura 4 – Diagrama de Fase Ti-Nb (WELSCH; BOYER; COLLINGS, 1993).	29
Figura 5 - Materiais Precursores.....	35
Figura 6 - Fotografias dos fornos de fusão à arco voltaico de (a) Guaratinguetá e (b) Bauru.	36
Figura 7 - Materiais precursores no cadinho de cobre.	37
Figura 8 - Lingote da liga Ti-5Mo produzido por fusão à arco voltaico.....	37
Figura 9 - Diagrama do tratamento térmico de homogeneização realizado.....	38
Figura 10 - Diagrama do tratamento térmico de recozimento realizado.....	39
Figura 11 - Sistema de Tratamentos Térmicos.....	39
Figura 12 – Laminadora.	41
Figura 13 – Lingotes da liga Ti-5Mo, após a laminação.....	41
Figura 14 - Esquema da emissão de elétrons na superfície da amostra analisada (VIZUREANU; BĂLȚATU, 2020).	43
Figura 15 - Microscópio eletrônico de varredura.....	44
Figura 16 - Padrões de difração das fichas cristalográficas do titânio (ICSD, 2021). ..	46
Figura 17 - Microscópio óptico.....	48
Figura 18 - Amostra da liga Ti-5Mo embutida em baquelite.....	48
Figura 19 - Esquema para medidas de microdureza Vickers (VIZUREANU; BĂLȚATU, 2020).....	49
Figura 20 – Microdurômetro.....	50
Figura 21 – (a) Fotografia do equipamento Sonelastic® utilizado para medir o módulo de elasticidade; (b) detalhe do suporte da amostra.....	51
Figura 22 - Amostras da liga Ti-5Mo cortadas em lâmina para medidas de módulo de elasticidade.....	52
Figura 23 - Diagrama Bo-Md, com as ligas utilizadas nesse trabalho (Adaptado de (ABDEL-HADY; HINOSHITA; MORINAGA, 2006; TAN; BAGHI; GHOMASHCHI; XIAO et al., 2019).	55
Figura 24 - Lingotes das ligas do sistema Ti-5Mo-Nb, após a fusão.....	56

Figura 25 - Análise química qualitativa das amostras das ligas do sistema Ti-5Mo-Nb, por EDS, após a fusão.	57
Figura 26 - Mapeamento químico dos elementos titânio (vermelho), molibdênio (verde) e nióbio (azul) das amostras das ligas do sistema Ti-5Mo-Nb.....	58
Figura 27 - Densidade das ligas do sistema Ti-5Mo-Nb.....	59
Figura 28 - Difrátogramas de raios X das ligas do sistema Ti-5Mo-Nb, após a fusão.	60
Figura 29 - Análise quantitativa de fases das ligas do sistema Ti-5Mo-Nb em função do teor de nióbio, após fusão.	61
Figura 30 - Variação do parâmetro de rede da fase β em função do teor de nióbio das ligas do sistema Ti-5Mo-Nb, após fusão.	62
Figura 31 - Micrografias por microscopia óptica das ligas do sistema Ti-5Mo-Nb, após fusão, com ampliação de 200x.	63
Figura 32 - Micrografias por microscopia óptica das ligas do sistema Ti-5Mo-Nb, após fusão, com ampliação de 1000x.	63
Figura 33 - Micrografias por microscopia eletrônica de varredura das ligas do sistema Ti-5Mo-Nb, após fusão, com ampliação de 4000x.	64
Figura 34 - Resultado dos testes viabilidade celular das ligas do sistema Ti-5Mo-Nb, comparado com outros biomateriais metálicos.	65
Figura 35 - Resultado dos testes de adesão celular das ligas do sistema Ti-5Mo-Nb, comparado com outros biomateriais metálicos.	65
Figura 36 - Difrátogramas de raios X para as amostras da liga Ti-5Mo em função dos processamentos termomecânicos.....	66
Figura 37 - Difrátogramas de raios X para as amostras da liga Ti-5Mo-10Nb em função dos processamentos termomecânicos.	67
Figura 38 - Difrátogramas de raios X para as amostras da liga Ti-5Mo-20Nb em função dos processamentos termomecânicos.	68
Figura 39 - Difrátogramas de raios X para as amostras da liga Ti-5Mo-30Nb em função dos processamentos termomecânicos.	69
Figura 40 - Análise quantitativa de fases das ligas do sistema Ti-5Mo-Nb em função dos processamentos termomecânicos.....	71
Figura 41 - Variação do parâmetro de rede da fase β das ligas do sistema Ti-5Mo-Nb em função dos processamentos termomecânicos.	72
Figura 42 - Micrografias por microscopia óptica das liga Ti-5Mo, em função dos processamentos termomecânicos, com ampliação de 500x.....	73

Figura 43 - Micrografias por microscopia óptica das liga Ti-5Mo-10Nb, em função dos processamentos termomecânicos, com ampliação de 500x.....	74
Figura 44 - Micrografias por microscopia óptica das liga Ti-5Mo-20Nb, em função dos processamentos termomecânicos, com ampliação de 500x.....	74
Figura 45 - Micrografias por microscopia óptica das liga Ti-5Mo-30Nb, em função dos processamentos termomecânicos, com ampliação de 500x.....	75
Figura 46 - Micrografias por microscopia eletrônica de varredura das liga Ti-5Mo, em função dos processamentos termomecânicos, com ampliação de 4000x.	75
Figura 47 - Micrografias por microscopia eletrônica de varredura das liga Ti-5Mo-10Nb, em função dos processamentos termomecânicos, com ampliação de 4000x.	76
Figura 48 - Micrografias por microscopia eletrônica de varredura das liga Ti-5Mo-20Nb, em função dos processamentos termomecânicos, com ampliação de 4000x.	76
Figura 49 - Micrografias por microscopia eletrônica de varredura das liga Ti-5Mo-30Nb, em função dos processamentos termomecânicos, com ampliação de 4000x.	77
Figura 50 – Microdureza Vickers das ligas do sistema Ti-5Mo-Nb, em função dos processamentos termomecânicos.....	78
Figura 51 - Módulo de elasticidade das ligas do sistema Ti-5Mo-Nb, após a laminação e tratamento térmico de recozimento.	80
Figura 52 - Razão H/E das ligas do sistema Ti-5Mo-Nb, após laminação e recozimento.	81
Figura 53 - Difrátogramas de raios X das ligas do sistema Ti-5Mo-Nb em função do teor de nióbio, comparados com o Ti-CP.	82
Figura 54 - Análise quantitativa de fases das ligas do sistema Ti-5Mo-Nb em função do teor de nióbio.	83
Figura 55 - Variação do parâmetro de rede da fase β em função do teor de nióbio das ligas do sistema Ti-5Mo-Nb.....	84
Figura 56 - Micrografias por microscopia óptica das ligas do sistema Ti-5Mo-Nb, em função do teor de nióbio, após recozimento, com ampliação de 1000x.....	85
Figura 57 - Micrografias por microscopia eletrônica de varredura das ligas do sistema Ti-5Mo-Nb, em função do teor de nióbio, após recozimento, com ampliação de 4000x.	85
Figura 58 – Microdureza Vickers das ligas do sistema Ti-5Mo-Nb, em função do teor de nióbio, após recozimento.....	86

Figura 59 – Módulo de elasticidade das ligas do sistema Ti-5Mo-Nb, em função do teor de nióbio, após recozimento.	87
Figura 60 – Razão H/E das ligas do sistema Ti-5Mo-Nb, em função do teor de nióbio, após recozimento.	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Resumo das composições e fases de ligas do sistema Ti-Mo.	26
Tabela 2 – Resumo das composições e fases de ligas do sistema Ti-Nb.	30
Tabela 3 - Resumo das composições e fases de ligas do sistema Ti-Mo-Nb	33
Tabela 4 - Valores de Mo_{eq} das ligas desenvolvidas.	53
Tabela 5 - Valores de Bo e Md para os elementos de liga do sistema Ti-Mo-Nb.....	54
Tabela 6 - Média dos parâmetros Bo-Md para as ligas desenvolvidas nesse trabalho..	54
Tabela 7 - Composição química semiquantitativa das amostras das ligas do sistema Ti-5Mo-Nb, por EDS.	56
Tabela 8 - Resumo das propriedades das ligas do sistema Ti-5Mo-Nb. As ligas marcadas com ✓ indica propriedades mais adequadas para aplicações biomédicas.....	89

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
1.1. BIOMATERIAIS	15
1.2. AS FASES DO TITÂNIO E SUAS LIGAS	17
1.3. MODELOS TEÓRICOS	20
2. OBJETIVO	21
3. AS LIGAS DO SISTEMA Ti-Mo-Nb	22
3.1. SISTEMA Ti-Mo.....	22
3.2. SISTEMA Ti-Nb	27
3.3. SISTEMA Ti-Mo-Nb	31
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	34
4.1. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	35
4.2. FUSÃO A ARCO VOLTAICO	36
4.3. PROCESSAMENTOS TERMOMECÂNICOS	37
4.3.1. TRATAMENTOS TÉRMICOS	37
4.3.2. LAMINAÇÃO A QUENTE.....	40
4.4. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA	42
4.4.1. DENSIDADE.....	42
4.4.2. COMPOSIÇÃO QUÍMICA.....	43
4.5. CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MICROESTRUTURAL	44
4.5.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS X	44
4.5.2. REFINAMENTO DE RIETVELD	45
4.5.3. MICROSCOPIAS.....	46
4.6. CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA	49
4.6.1. MICRODUREZA VICKERS.....	49
4.6.2. MÓDULO DE ELASTICIDADE.....	50
4.7. CITOTOXIDADE.....	52

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
5.1. DESIGN DA LIGA	53
5.2. CARACTERIZAÇÃO INICIAL.....	55
5.3. EFEITO DOS PROCESSAMENTOS TERMOMECÂNICOS	66
5.4. EFEITO DO ELEMENTO SUBSTITUCIONAL	81
5.5. AS LIGAS ESTUDADAS PARA APLICAÇÕES BIOMÉDICAS	88
6. CONCLUSÕES	89
7. PROSSEGUIMENTO DO TRABALHO.....	91
8. REFERÊNCIAS	92
APÊNDICE A – PARÂMETROS DE MÉRITO DOS REFINAMENTOS DE RIETVELD	100

1. INTRODUÇÃO

1.1. BIOMATERIAIS

Dados de projeções demográficas levantados pela ONU e publicados em 2019, avaliam que a população mundial terá um acréscimo de mais de 1 bilhão de pessoas e que a expectativa de vida chegue a 74 anos, dentro dos próximos 15 anos. Já no Brasil, espera-se que a população aumente em 15 milhões de pessoas e que a expectativa de vida da população ultrapasse os 78 anos, no mesmo período (UNITED NATIONS, 2019). Além disso, até o ano 2050, a população idosa brasileira deve triplicar (IBGE, 2016).

Sabe-se que o envelhecimento causa desgastes de diversas funções do corpo e, com a previsão de aumento da população idosa, se faz cada vez mais necessário encontrar soluções para melhorar a qualidade de vida dessa população (GEETHA; SINGH; ASOKAMANI; GOGIA, 2009). Ademais, o crescimento no número de acidentes automobilísticos, em consequência do aumento de veículos, somado aos acidentes relacionados à práticas esportivas, também aumenta a demanda de substituições e/ou reparos de partes do corpo por meio de implantes (WANG, 1996).

Pode-se considerar como um biomaterial qualquer material, de origem orgânica ou inorgânica, usado em contato com sistemas biológicos, direcionado à um determinado tratamento ou diagnóstico (VIZUREANU; BĂLȚATU, 2020; ZHANG; WILLIAMS, 2019).

Ao longo dos anos, os biomateriais exerceram papéis importantes em diversos aspectos da medicina, além de terem evoluído muito durante esse tempo. Assim, os biomateriais podem ser classificados em quatro gerações (MIGONNEY, 2014; VIZUREANU; BĂLȚATU, 2020).

A primeira geração está restrita aos materiais que tinham como única função a reparação de órgãos, tendo durado até o início da aplicação de técnicas cirúrgicas assépticas. A segunda geração de biomateriais se beneficiou muito dos avanços e aprimoramentos do conhecimento humano nas áreas de ciência e tecnologia oriundos da revolução industrial e durou até meados do século 20. Nessa geração, se encaixam os biomateriais bioativos e biodegradáveis. Com o desenvolvimento da tecnologia de materiais utilizados como biomateriais, inicia-se a terceira geração, a mais moderna até aqui, e que busca estimular respostas celulares em níveis moleculares com a engenharia de tecidos. Por fim, uma quarta geração está surgindo, e busca a otimização de uma

ligação tecido-material para que funcione de modo natural (MIGONNEY, 2014; VIZUREANU; BĂLȚATU, 2020).

Além da classificação feita entre biomateriais de origem sintética ou natural, existem ainda mais duas maneiras de se classificar um biomaterial. A primeira delas se baseia na estrutura química e define os biomateriais como metálicos, cerâmicos, poliméricos ou compósitos. Já a segunda leva em consideração o grau de interação com o meio biológico, podendo classificá-los em bioinertes, bioativos ou bioreabsorvíveis (MARIN; BOSCHETTO; PEZZOTTI, 2020).

Para que um implante dure por mais tempo, sem rejeições do corpo hospedeiro, ele deve possuir alguns atributos (GEETHA; SINGH; ASOKAMANI; GOGIA, 2009):

- Devem possuir as propriedades mecânicas adequadas, de acordo com a aplicação. As propriedades mecânicas consideradas de primordial importância são dureza, módulo de elasticidade, resistência à tração e alongamento. Por exemplo, um material com uma combinação de alta resistência e módulo de elasticidade próximo ao do osso, possui duas características de grande importância para um biomaterial;
- Um biomaterial não deve ser tóxico e não deve causar reações alérgicas ou inflamatórias no corpo humano, ou seja, deve ser altamente biocompatível. Dois fatores que influenciam na biocompatibilidade de um biomaterial são a degradação do material em meio biológico e a resposta que ele induz no hospedeiro;
- Deve possuir alta resistência à corrosão e ao desgaste, pois íons metálicos liberados pelo desgaste e corrosão do implante podem causar reações alérgicas e tóxicas ao corpo humano.
- Por fim, o biomaterial deve ter alta osseointegração, evitando, assim, a não integração do implante com o osso, o que resulta no afrouxamento do implante.

Além disso, um biomaterial deve ser capaz de ser esterilizado, por meio de técnicas, por exemplo, de radiação gama, calor seco ou autoclavagem, e deve poder ser processado e moldado por meios economicamente viáveis (LOURENÇO, 2018; RATNER; HOFFMAN; SCHOEN; LEMONS, 2004).

Biomateriais metálicos são amplamente empregados na área médica como agulhas, pinos, parafusos, placas e implantes ortopédicos, dentários e cardiovasculares,

devido às suas propriedades favoráveis, como boa resistência à fratura, e formabilidade (PILLIAR, 2021). Os biomateriais metálicos mais comumente utilizados para fixação de fraturas, remodelação óssea e angioplastias são o aço inoxidável cirúrgico (aço 316L), ligas de cobalto-cromo e o titânio e suas ligas (PRASAD; BAZAKA; CHUA; ROCHFORD *et al.*, 2017).

1.2. AS FASES DO TITÂNIO E SUAS LIGAS

O titânio é classificado como um metal de transição, pertencente ao grupo IVB da tabela periódica, que, ao ser aquecido à uma temperatura acima de 883 °C (temperatura β -transus), apresenta uma transformação alotrópica, onde deixa de possuir uma estrutura cristalina na forma hexagonal compacta (fase α) e passa a apresentar uma estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (fase β). Por ter a camada de valência incompleta, possui certo grau de facilidade para formar soluções sólidas com outros elementos, sendo possível a obtenção de uma grande quantidade de ligas (DONACHIE, 2000; LEYENS; PETERS, 2003). A Figura 1 apresenta uma ilustração das estruturas cristalinas do titânio.

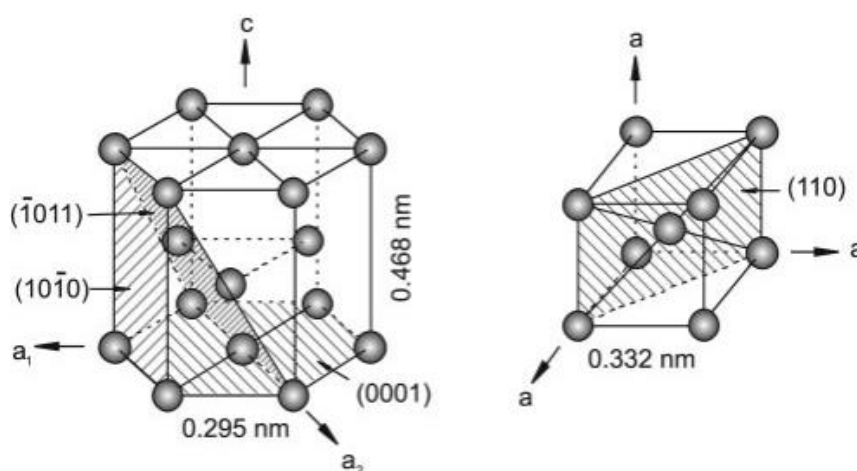


Figura 1 - Estruturas cristalinas do titânio (LEYENS; PETERS, 2003).

Os elementos de liga adicionados ao titânio podem ser classificados entre α -estabilizadores, como o alumínio, gálio, oxigênio, nitrogênio e carbono, e β -estabilizadores, como o vanádio, molibdênio, níquel, ferro, cromo, manganês e nióbio. Elementos α -estabilizadores aumentam a temperatura de transição de fase do titânio, enquanto os β -estabilizadores diminuem essa temperatura e são divididos entre β -isomorfos e β -eutetóides, de acordo com a formação, ou não, de compostos intermetálicos. Existem ainda os elementos denominados neutros, como o estanho e o zircônio, que não

causam mudança significativa na temperatura β -transus (DONACHIE, 2000; LEYENS; PETERS, 2003; MICHAEL, 2021).

Portanto, dependendo do tipo e da quantidade de elementos, uma liga de titânio pode ser classificada em ligas α , β e $\alpha + \beta$ (LEYENS; PETERS, 2003). A Figura 2 ilustra a influência dos elementos de liga no diagrama de fases do titânio.

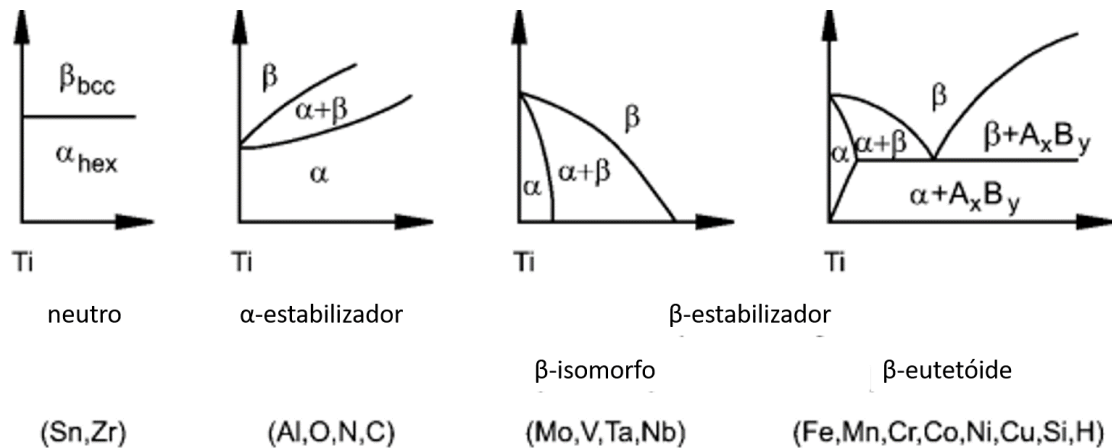


Figura 2 - Influência dos elementos de liga no diagrama de fases de ligas de titânio (LEYENS; PETERS, 2003).

As ligas de titânio podem exibir fases metaestáveis, formadas fora do equilíbrio. Isso acontece quando uma situação dificulta o rearranjo atômico, como, por exemplo, deformações mecânicas e altas taxas de resfriamento, o que acaba produzindo distorções na estrutura cristalina (BANERJEE; WILLIAMS, 2013; CORREA, 2015). As fases martensíticas podem possuir estrutura cristalina hexagonal distorcida ou ortorrômbica, dependendo da composição química da liga (AEBY-GAUTIER; SETTEFRATI; BRUNESSEAU; APPOLAIRE *et al.*, 2013).

A fase martensítica α' é formada por altas taxas de resfriamento a partir do campo da fase β . Sua estrutura cristalina hexagonal distorcida, caracterizada por uma morfologia acicular grosseira, provem da falta de crescimento difusional da fase β para α (BANERJEE; WILLIAMS, 2013; CORREA, 2015).

A fase martensítica α'' , que pode ser gerada pela aplicação de forças mecânicas externas ou elevadas taxas de resfriamento, é formada quando a concentração de elementos β -estabilizadores é maior que na fase α' . Possui estrutura cristalina ortorrômbica (uma estrutura cristalina intermediária entre a hexagonal compacta para a cúbica de corpo centrado), caracterizada por uma morfologia também acicular, porém mais fina que a α' (BANERJEE; WILLIAMS, 2013; CORREA, 2015).

Vários estudos já relataram que a formação da fase α'' em ligas de titânio acontece pela alta taxa de resfriamento após tratamento térmico na faixa de temperatura da fase β , ou durante tratamentos térmicos de envelhecimento (AEBY-GAUTIER; SETTEFRATI; BRUNESSEAU; APPOLAIRE *et al.*, 2013).

A fase ω é outra fase metaestável, presente em muitas ligas de titânio. É uma fase de transição da fase α para β e possui estrutura cristalina trigonal ou hexagonal, dependendo dos elementos de liga em solução sólida, podendo ser formada por deformação mecânica, resfriamento rápido ou tratamento térmico de envelhecimento. Se comparadas com as outras fases do titânio, a fase ω possui algumas propriedades desfavoráveis para determinadas aplicações, como maior módulo de elasticidade e fragilização do material (BANERJEE; WILLIAMS, 2013; CORREA, 2015; ZHENG; ALAM; WILLIAMS; NAG *et al.*, 2016).

O titânio, assim como suas ligas, é amplamente utilizado em diversas áreas, como na indústria aeroespacial, na indústria de energia e petroquímica. Devido sua boa biocompatibilidade, excelente relação resistência mecânica/densidade, elevada resistência à corrosão e baixa citotoxicidade, também é muito utilizado na área biomédica (KOLLI; DEVARAJ, 2018; LEYENS; PETERS, 2003).

Além do titânio comercialmente puro (Ti-cp), a liga Ti-6Al-4V é um dos biomateriais mais comuns à base de titânio. A Ti-6Al-4V é uma liga $\alpha+\beta$ que possui ampla variedade de propriedades, como força elevada, resistência à oxidação e módulo de elasticidade menor que outros biomateriais metálicos, como aço inoxidável e ligas de cobalto (OLDANI; DOMINGUEZ, 2011). Entretanto, é crescente a preocupação em relação à citotoxicidade do vanádio e a ocorrência de doenças neurológicas, como o mal de Alzheimer, devido ao alumínio (LI; MA; TONG; WANG, 2020; OKAZAKI; RAO; TATEISHI; ITO, 1998).

Um dos desafios do desenvolvimento de uma liga de titânio para ser usada como um biomaterial é a redução do módulo de elasticidade, sem prejudicar as outras excelentes propriedades mecânicas e químicas do titânio. O Ti-cp possui módulo de elasticidade de, aproximadamente, 105 GPa, valor bem abaixo do aço inoxidável 316L (cerca de 200 GPa) e de ligas de cobalto-cromo (220-230 GPa). Entretanto, o ideal para um material destinado à substituir um osso é que tenha módulo de elasticidade próximo ao valor desse osso (5-30 GPa), pois a incompatibilidade de rigidez entre o material do implante e o osso natural circundante pode levar ao efeito de stress shielding, onde ocorre a danificação do tecido duro, causando reabsorção óssea e, possivelmente, osteoporose (GEETHA; SINGH;

ASOKAMANI; GOGIA, 2009; LIANG; FENG; YIN; LIU *et al.*, 2016; TAN; BAGHI; GHOMASHCHI; XIAO *et al.*, 2019).

Já se sabe que as ligas de titânio possuem diferentes faixas de módulo de elasticidade, dependendo de suas fases constituintes. Ligas do tipo β metaestáveis possuem módulos de elasticidade mais baixos se comparados com outras ligas de titânio com fases α , α' , α'' , $\alpha+\beta$ e ω . Isso acontece porque a estrutura cristalina cúbica de corpo centrado tem a densidade de rede mais baixa e ligações mais fracas (TAN; BAGHI; GHOMASHCHI; XIAO *et al.*, 2019).

Dessa forma, novas ligas de titânio, sem a adição de vanádio e alumínio estão sendo desenvolvidas para evitar problemas de citotoxicidade, utilizando elementos β -estabilizadores, não tóxicos e não alergênicos, como tântalo, zircônio, molibdênio e nióbio, que produzem ligas com excelentes propriedades para um biomaterial (CREMASCO; MESSIAS; ESPOSITO; DUEK *et al.*, 2011).

1.3. MODELOS TEÓRICOS

Existem alguns métodos de previsões teóricas de ligas de titânio que auxiliam na escolha da concentração de elementos de liga para otimização de suas propriedades. A seguir, serão apresentados alguns dos métodos de design de ligas de titânio mais utilizados.

O método de equivalência de molibdênio (Mo_{eq}) é usado para prever a estabilidade da fase β de ligas de titânio do tipo β e avaliar o efeito equivalente de elementos β -estabilizadores em ligas de titânio, onde o molibdênio (principal estabilizador da fase β) é selecionado como linha de base e normaliza outros elementos para um valor de molibdênio equivalente (CHEN; CUI; ZHANG, 2020; WELSCH; BOYER; COLLINGS, 1993).

A equação do molibdênio equivalente é apresentada a seguir, onde $[x]$ indica a concentração em peso do elemento correspondente (CHEN; CUI; ZHANG, 2020; WELSCH; BOYER; COLLINGS, 1993).

$$Mo_{eq} = [Mo] + \frac{[Ta]}{5} + \frac{[Nb]}{3,6} + \frac{[W]}{2,5} + \frac{[V]}{1,5} + 1,25[Cr] + 1,25[Ni] + 1,7[Mn] + 1,7[Co] + 2,5[Fe] - [Al] \quad (1)$$

Sabe-se que a partir de 10% em peso de molibdênio já se obtém predominância da fase β em ligas de titânio e um Mo_{eq} mais alto, geralmente resulta em ligas β mais estáveis (CHEN; CUI; ZHANG, 2020; HO; JU; CHERN LIN, 1999).

Outra técnica utilizada para o design de ligas de titânio é a técnica do orbital molecular DV- $X\alpha$. Nesse método são usados dois parâmetros chave: a ordem de ligação (Bo), que indica a força de ligação covalente entre o titânio e um elemento de liga; e o nível de energia do orbital d dos metais de transição como elementos de liga (Md), que é determinado pelo raio metálico e pela eletronegatividade dos elementos (ABDEL-HADY; HINOSHITA; MORINAGA, 2006; CHEN; CUI; ZHANG, 2020; MORINAGA; YUKAWA, 1997).

Para se calcular os valores médios dos parâmetros $\overline{Bo}$ e $\overline{Md}$ para cada liga, calcula-se a média ponderada desses parâmetros a partir da fração atômica e os valores teóricos de Bo e Md de cada elemento (ABDEL-HADY; HINOSHITA; MORINAGA, 2006; BIESIEKIERSKI; WANG; ABDEL-HADY GEPREEL; WEN, 2012):

$$\overline{Bo} = \sum X_i(Bo)_i \quad (2)$$

$$\overline{Md} = \sum X_i(Md)_i \quad (3)$$

onde X_i representa a fração atômica de um determinado elemento.

2. OBJETIVO

O objetivo desse trabalho foi desenvolver e caracterizar ligas do sistema Ti-Mo-Nb a fim de se estudar o efeito de elemento substitucional na estrutura cristalina, microestrutura e algumas propriedades mecânicas (módulo de elasticidade e microdureza Vickers) da liga Ti-5Mo, com baixo teor de Mo para evitar efeitos citotóxicos e prejuízo das propriedades mecânicas, visando aplicações biomédicas. Foram produzidas ligas de Ti-5Mo-xNb ($x = 0, 10, 20, 30$ %p) por fusão à arco voltaico. Além da influência do elemento substitucional, foi analisada também a influência dos tratamentos

termomecânicos, como laminação à quente e tratamentos térmicos de homogeneização e recozimento. Para avaliar a biocompatibilidade das ligas, foram realizados testes preliminares de citotoxicidade por meio das técnicas de MTT indireto e cristal violeta. O MTT é um método colorimétrico que avalia a viabilidade celular em contato com o material estudado, enquanto o teste de cristal violeta mede a adesão celular das amostras.

3. AS LIGAS DO SISTEMA Ti-Mo-Nb

Nessa seção serão apresentadas informações sobre os elementos constituintes das ligas desse trabalho, bem como uma revisão bibliográfica de trabalhos dos últimos anos acerca de ligas dos sistemas Ti-Mo, Ti-Nb e Ti-Mo-Nb.

3.1. SISTEMA Ti-Mo

O molibdênio é um elemento presente no organismo humano, já que pode ser encontrado em vários alimentos (LEYENS; PETERS, 2003). É o 42º elemento da tabela periódica, pertencente ao grupo VIB, juntamente com o cromo e o tungstênio. É um metal branco prateado que também ocorre na forma de pó preto ou cinza escuro. Na natureza, o molibdênio não existe em seu estado metálico puro, sendo encontrado associado com outros elementos. Dos seus 5 estados de oxidação (2-6), os mais predominantes são o Mo (IV) e o Mo (VI). Esse metal é muito usado em aplicações metalúrgicas. A adição de molibdênio às ligas de aço melhora as suas características comerciais, aumentando a sua força e resistência térmica, e reduzindo a corrosão. Também é utilizado comercialmente em turbinas de geração de energia à gás e vapor, além de mísseis e aeronaves (BARCELOUX; BARCELOUX, 1999).

O molibdênio é um elemento com um dos mais altos pontos de fusão de fusão (2623 °C) e possui estrutura cúbica de corpo centrado, sendo um forte β -estabilizador, apresentando uma larga faixa de composições onde as fases α e β do titânio podem estar presentes em temperatura ambiente (LEYENS; PETERS, 2003; LIDE, 2004). Pelo diagrama de fases do sistema Ti-Mo (Figura 3), pode-se observar a elevada ação β -estabilizadora do molibdênio (ASM-HANDBOOK, 2005).

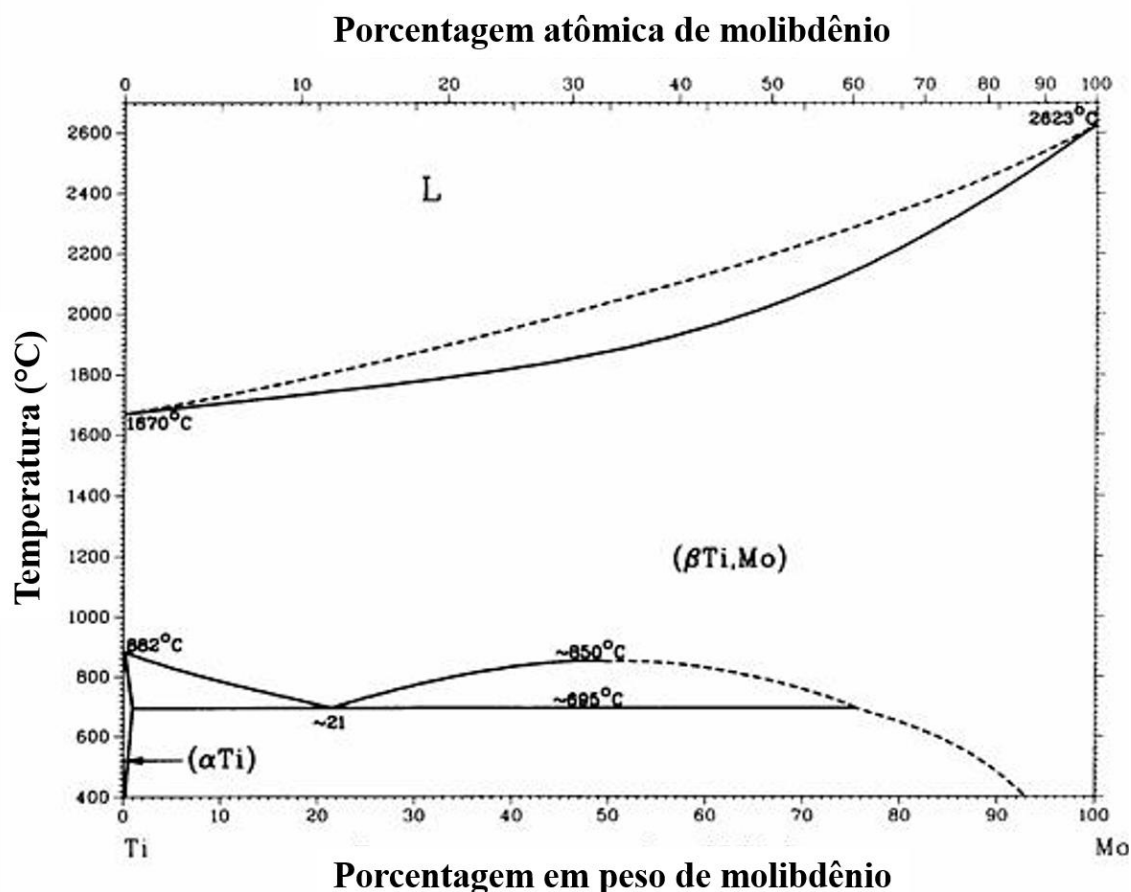


Figura 3 – Diagrama de Fase Ti-Mo (ASM-HANDBOOK, 2005).

Embora alguns artigos apontem que o molibdênio pode ser tóxico (EISENBARTH; VELTEN; MÜLLER; THULL *et al.*, 2004; LI; WONG; XIONG; HODGSON *et al.*, 2010), existem trabalhos mostrando ligas de titânio contendo molibdênio exibem excelente biocompatibilidade (HO; WU; HSU; LI *et al.*, 2012), como a Ti-15Mo (MARTINS JR; NOGUEIRA; ARAÚJO; DONATO *et al.*, 2011), Ti-15Mo-5Mn (LOURENÇO; CARDOSO; SOUSA; DONATO *et al.*, 2020) e Ti-12Mo-6Zr-2Fe (TMZF) (TRENTANI; PELILLO; PAVESI; CECILIANI *et al.*, 2002). Por ser um forte elemento β -estabilizador, altos teores de molibdênio também tendem a aumentar a força de ligação entre os átomos, podendo aumentar o módulo Young (KURODA; LOURENÇO; CORREA; GRANDINI, 2020). Dessa forma, para se evitar uma possível citotoxicidade do molibdênio e para não influenciar negativamente nas propriedades mecânicas, escolheu-se trabalhar com uma baixa concentração desse elemento, que também foi pouco estudada em outros trabalhos até então.

Outros estudos demonstraram que ligas de titânio contendo molibdênio exibem boa compatibilidade mecânica (ZHAO; NIINOMI; NAKAI; HIEDA, 2012), como a Ti-Mo (HO; JU; CHERN LIN, 1999) e Ti-Mo-Ta (GORDIN; GLORANT; TEXIER; THIBON *et al.*, 2004). Também Oliveira *et al.* (OLIVEIRA; GUASTALDI, 2009), Karthega *et al.* (KARTHEGA; RAMAN; RAJENDRAN, 2007) e Zhou *et al.* (ZHOU; LUO, 2011a) mostraram que ligas de Ti-Mo apresentam excelente resistência à corrosão (ZHAO; NIINOMI; NAKAI; HIEDA, 2012).

Ho, Ju e Chern Lin (HO; JU; CHERN LIN, 1999) estudaram ligas do sistema Ti-xMo ($x = 6; 7,5; 9; 10; 12,5; 15; 17,5$ e 20%), buscando comparar as propriedades das ligas com fase β com as de fase α'' . Foi constatado que com 6% em peso de molibdênio já era possível observar uma estrutura acicular fina de fase α'' , enquanto com 7,5% de molibdênio a fase predominante era a α'' . Com 9% de molibdênio foi identificada a fase β e, a partir de 10% em peso de molibdênio, a fase β era a única dominante. A liga Ti-7,5Mo (α'') apresentou menor dureza (263 HV) entre todas as ligas estudadas e a liga Ti-6Al-4V (294 HV), ao passo que as ligas Ti-10Mo e Ti-12,5Mo (β) tiveram os maiores valores de dureza. A liga Ti-10Mo demonstrou ter maior resistência à flexão, sendo 2 vezes o valor do Ti-cp, mas seu módulo de elasticidade ficou acima do Ti-cp. Todas as outras ligas apresentaram valores de módulo de elasticidade mais baixos que o Ti-cp, sendo o mais baixo o da liga Ti-15Mo (71 GPa). Devido à baixa dureza, baixo módulo de elasticidade, boa capacidade de recuperação elástica e alta resistência, a liga Ti-7,5Mo, predominantemente α'' , foi considerada uma candidata promissora para aplicações como um biomaterial.

Zhou e Luo (ZHOU; LUO, 2011b) verificaram que a microestrutura e propriedades mecânicas das ligas Ti-10Mo e Ti-20Mo (%p) são influenciadas por processos termomecânicos, como laminação à frio e tratamento térmico de solubilização (1123 K por 1,8 ks seguido por resfriamento rápido em água gelada). As ligas Ti-10Mo e Ti-20Mo laminadas à frio apresentaram microestruturas $\alpha'' + \beta$ e β , respectivamente, enquanto as solubilizadas têm microestruturas $\beta + \omega$ e β , respectivamente. Dentre as ligas estudadas, a Ti-20Mo tratada (β) possui o menor módulo de elasticidade (75 GPa) e a Ti-20Mo laminada à frio (β) exibe maior resistência à tração.

Zhao e colaboradores (ZHAO; NIINOMI; NAKAI; HIEDA, 2012) estudaram ligas Ti-xMo ($x = 15, 16, 17, 18\%$) e por deformação à frio induziram a transformação de fase ω para desenvolver uma nova liga com módulo de elasticidade mutável. Quanto a microestrutura das novas ligas após solubilização (1123 K por 3,6 ks e resfriadas com

água), a Ti-15Mo e Ti-16Mo apresentaram fase $\beta+\omega$ enquanto as ligas com 17% e 18% de molibdênio consistem somente de fase β . Após laminação à frio, todas as ligas passaram a apresentar fase $\beta+\omega$, fazendo aumentar os módulos de elasticidade. Também foi constatado que a formação de fase ω depende da estabilidade β das ligas, assim, com o aumento do teor de molibdênio, a indução de fase ω é dificultada. Dentre as ligas estudadas a Ti-17Mo foi a que apresentou resultados mais promissores, pois, além de exibir baixo módulo de elasticidade quando solubilizada (73 GPa) e alta resistência à tração, tem seu módulo de elasticidade aumentado para 84 GPa após deformações em temperatura ambiente, o que é interessante para evitar o efeito de stress shielding nos pacientes, mas também pode suprimir o *springback* para o cirurgião durante a operação. O *springback* é o processo de recuperação elástica da peça produzida após à liberação das tensões elásticas aplicadas. É um parâmetro importante para a indústria, pois está relacionado à geometria final da peça produzida (ESAT; DARENDELILER; GOKLER, 2002).

Cardoso e colaboradores (CARDOSO; FERRANDINI; LOPES; CREMASCO *et al.*, 2014) investigaram o efeito do teor de molibdênio na microestrutura e algumas propriedades mecânicas de ligas Ti-xMo (x = 3; 5; 6; 7,5; 8; 8,5; 9; 9,5; 10 e 15 %p). Para as ligas solubilizadas (1273 K por 1h e resfriadas com água), foi constatado que a Ti-3Mo e Ti-5Mo apresentaram fase α' , a liga Ti-6Mo apresentou coexistência de fases α' e α'' , enquanto a liga contendo 7,5% de molibdênio apresentou predominância de fase α'' , com uma pequena fração de fase ω . Para as ligas com 8%, 8,5%, 9%, 9,5% e 10% de molibdênio há existência de fases α'' , β e ω . Por fim, a liga Ti-15Mo exibiu apenas fase β . A estabilidade da fase β para composições próximas de 10% de molibdênio foi alcançada quando aplicadas altas taxas de resfriamento. Foi constatado que o módulo de elasticidade foi mais sensível às mudanças de fase do que a dureza.

Zhang e colaboradores (ZHANG; LIU; WU; SONG *et al.*, 2015) desenvolveram ligas de Ti-Mo com teor de molibdênio variando de 3,2% a 12% at. (6,2% a 21,5% p.). Foi constatado que a fase α'' é encontrada na liga Ti-3,2Mo %at. (Ti-6,2Mo %p). Nas ligas com teor atômico de molibdênio de 4,5%, 6% e 7% (8,6%, 11,3% e 13,1% p.) foi detectada fase ω coexistindo com α'' , para a primeira, e β nas outras duas. Por fim, quando o teor de molibdênio aumentou de 8% e 12% at. (14,8% e 21,5% p.) somente foi detectada fase β . A liga Ti-8Mo apresentou módulo de elasticidade mais baixo (83 GPa) e a Ti-6Mo mais alto (112 GPa).

A Tabela 1 apresenta um resumo da composição e estrutura cristalina de ligas do sistema Ti-Mo.

Tabela 1 - Resumo das composições e fases de ligas do sistema Ti-Mo.

Liga (%p)	Condição	Fases	Autor
Ti-3Mo	1000 °C / 60 min / WQ*	α'	CARDOSO, 2014
Ti-5Mo	1000 °C / 60 min / WQ	α'	CARDOSO, 2014
Ti-6Mo	Bruta de Fusão	$\alpha' + \alpha''$	HO, 1999
	1000 °C / 60 min / WQ	$\alpha' + \alpha''$	CARDOSO, 2014
Ti-6,2Mo	900 °C / 8 h / WQ	α''	ZHANG, 2015
Ti-7,5Mo	Bruta de Fusão	$\alpha'' + \omega$	HO, 1999
	1000 °C / 60 min / WQ	$\alpha'' + \beta + \omega$	CARDOSO, 2014
Ti-8Mo	1000 °C / 60 min / WQ	$\alpha'' + \beta + \omega$	CARDOSO, 2014
Ti-8,5Mo	1000 °C / 60 min / WQ	$\alpha'' + \beta + \omega$	CARDOSO, 2014
Ti-8,6Mo	900 °C / 8 h / WQ	$\alpha'' + \omega$	ZHANG, 2015
Ti-9Mo	Bruta de Fusão	$\alpha'' + \beta + \omega$	HO, 1999
	1000 °C / 60 min / WQ	$\alpha'' + \beta + \omega$	CARDOSO, 2014
Ti-9,5Mo	1000 °C / 60 min / WQ	$\alpha'' + \beta + \omega$	CARDOSO, 2014
Ti-10Mo	Bruta de Fusão	$\beta + \omega$	HO, 1999
	850 °C / 30 min / WQ	$\beta + \omega$	ZHOU, 2011
	1000 °C / 60 min / WQ	$\alpha'' + \beta + \omega$	CARDOSO, 2014
	Laminada à Frio	$\alpha'' + \beta$	ZHOU, 2011
Ti-11,3Mo	900 °C / 8 h / WQ	$\beta + \omega$	ZHANG, 2015
Ti-12,5Mo	Bruta de Fusão	β	HO, 1999
Ti-13,1Mo	900 °C / 8 h / WQ	$\beta + \omega$	ZHANG, 2015
Ti-14,8Mo	900 °C / 8 h / WQ	β	ZHANG, 2015
Ti-15Mo	Bruta de Fusão	β	HO, 1999
	850 °C / 60 min / WQ	$\beta + \omega$	ZHAO, 2012
	1000 °C / 60 min / WQ	β	CARDOSO, 2014
	Laminada à Frio	$\beta + \omega$	ZHAO, 2012
Ti-16Mo	850 °C / 60 min / WQ	$\beta + \omega$	ZHAO, 2012
	Laminada à Frio	$\beta + \omega$	ZHAO, 2012

Ti-17Mo	850 °C / 60 min / WQ	β	ZHAO, 2012
	Laminada à Frio	$\beta + \omega$	ZHAO, 2012
Ti-17,5Mo	Bruta de Fusão	β	HO, 1999
Ti-18Mo	850 °C / 60 min / WQ	β	ZHAO, 2012
	Laminada à Frio	$\beta + \omega$	ZHAO, 2012
Ti-20Mo	Bruta de Fusão	β	HO, 1999
	850 °C / 30 min / WQ	β	ZHOU, 2011
	Laminada à Frio	β	ZHOU, 2011
Ti-21,5Mo	900 °C / 8 h / WQ	β	ZHANG, 2015

*WQ: water-quenching (resfriamento em água)

3.2. SISTEMA Ti-Nb

O nióbio é um metal de transição, de número atômico , pertencente ao grupo V da Tabela Periódica, de alto ponto de fusão (2469 °C) e que não ocorre naturalmente como metal puro, sendo normalmente encontrado em uma variedade de óxidos, hidróxidos e silicatos (BRUZIQUESI; BALENA; PEREIRA; SILVA *et al.*, 2019; SCHULZ; PIATAK; PAPP, 2017). É um elemento de coloração prateada, dúctil e resistente à corrosão que, nos últimos anos vem despertando interesse devido suas boas propriedades quando usado em ligas metálicas, como elevada maleabilidade e resistência mecânica (BRUZIQUESI; BALENA; PEREIRA; SILVA *et al.*, 2019; DE SOUSA; FERNANDES; GUERRA, 2013). O principal uso do nióbio (de 75% a 80% se concentra na produção de ligas de aço de alta resistência usadas em dutos, infraestrutura de transporte e aplicações estruturais, ou superligas projetadas para suportar altas temperaturas em ambientes extremamente corrosivos (BRUZIQUESI; BALENA; PEREIRA; SILVA *et al.*, 2019; SCHULZ; PIATAK; PAPP, 2017).

O Brasil e o Canadá são os dois países líderes na produção e concentração de minerais de nióbio, mas o Brasil é, de longe, o maior produtor, sendo o responsável por cerca de 90% de toda a produção mundial (SCHULZ; PIATAK; PAPP, 2017). Em Minas Gerais, na cidade de Araxá, se encontra a maior jazida de pirocloro (uma das fontes de obtenção de nióbio) do mundo e a Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) é a principal produtora de nióbio mundial, responsável por extrair, beneficiar e produzir/desenvolver produtos com valor agregado (BRUZIQUESI; BALENA; PEREIRA; SILVA *et al.*, 2019).

O nióbio, que tem ponto de fusão inferior ao molibdênio e tântalo, desperta interesse para utilização na área biomédica por aumentar a resistência à corrosão, reduzir o módulo de elasticidade e promover comportamento de memória de forma em ligas de Ti, além de ser biocompatível, não alérgico e não tóxico. Também é conhecido que o Nb aumenta a estabilidade da fase β do Ti (RABADIA; LIU; CAO; LI *et al.*, 2018; WANG; ZHENG, 2009).

A Figura 4 mostra o diagrama de fases Ti-Nb, onde pode-se observar que a adição de nióbio ao titânio diminui a temperatura β -transus da liga e aumenta a sua temperatura de fusão.

Kim e colaboradores (KIM; HASHIMOTO; KIM; HOSODA *et al.*, 2004) estudaram a microestrutura e o comportamento de memória de forma de ligas do sistema Ti-Nb. Foi observado que as ligas contendo teor atômico de 20%, 24% e 28% de Nb (32,7; 38; 43 %p) possuem microestrutura α'' , $\alpha''+\beta$ e β , respectivamente, quando submetidas a um tratamento térmico de solubilização a 1173 K por 1,8 ks e resfriadas com água. Foi constatado que tratamentos térmicos melhoram o efeito de memória de forma e comportamento superelástico das ligas.

Wang e Zheng (WANG; ZHENG, 2008) verificaram efeito de memória de forma na liga Ti-16Nb %at (Ti-27Nb %p). Estudando a microestrutura da liga, concluíram que nas condições bruta de fusão e laminada à quente as fases α'' e β coexistem, enquanto tratamentos térmicos de solubilização fazem precipitar a fase ω .

Wang e Zheng (WANG; ZHENG, 2009) também concluíram que a liga Ti-16Nb %at possui resistência à corrosão superior ao Ti-cp e que o filme óxido da superfície, formado por TiO_2 e Nb_2O_5 , inibe a liberação de íons metálicos internos. Os extratos de liga também não apresentaram efeito adverso na viabilidade de células.

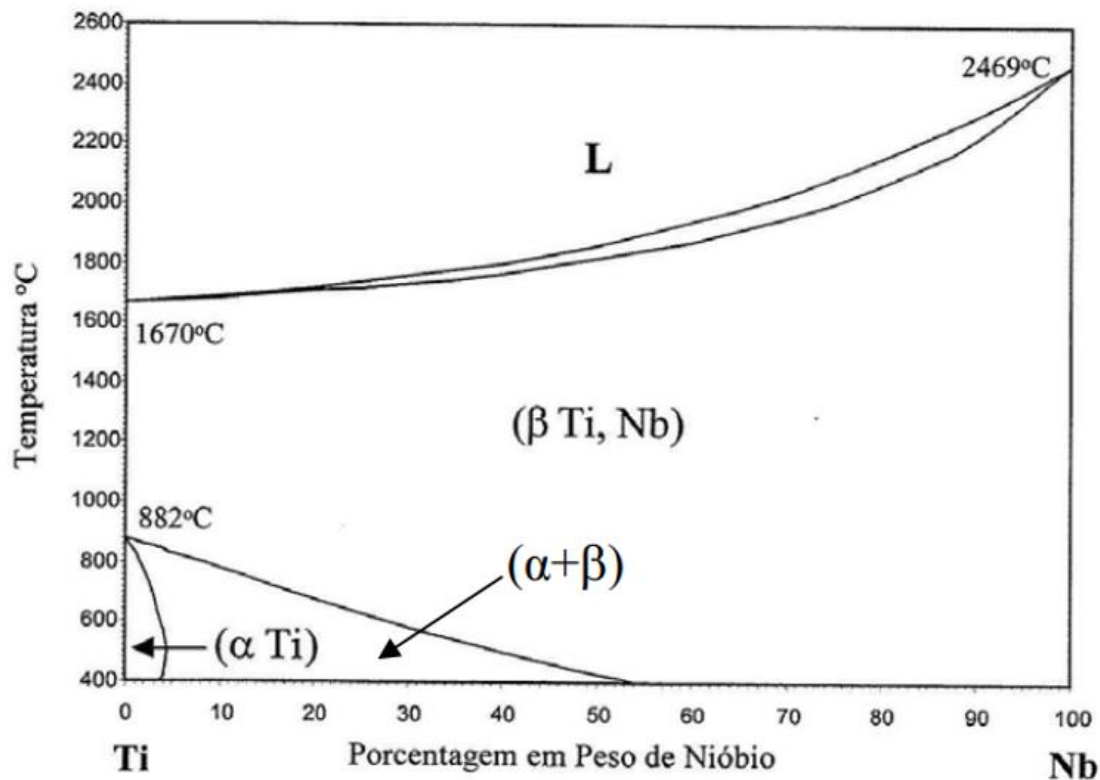


Figura 4 – Diagrama de Fase Ti-Nb (WELSCH; BOYER; COLLINGS, 1993).

Han e colaboradores (HAN; KIM; HWANG; SONG *et al.*, 2015) estudaram ligas Ti-xNb ($x = 5, 10, 15, 20$ %p). Os resultados experimentais mostraram que a microestrutura e propriedades mecânicas das ligas são sensíveis ao teor de nióbio e que a quantidade de fase ω aumenta com o acréscimo de nióbio. A liga Ti-5Nb possui microestrutura $\alpha + \beta$, ao passo que as demais apresentam microestrutura $\alpha + \beta + \omega$. Todas as ligas apresentaram melhor resistência à corrosão que o Ti-cp e não se mostraram citotóxicas. A liga Ti-10Nb demonstrou boa biocompatibilidade.

Thoemmes, Ivanov e Kashimbetova (THOEMMES; IVANOV; KASHIMBETOVA, 2018) desenvolveram ligas Ti-xNb ($x = 14, 24, 29, 34, 37$ %p) e estudaram suas microestrutura e propriedades mecânicas. Com seus resultados concluíram que as ligas a partir de 29% de nióbio possuem microestrutura predominantemente β . Quando temperadas (1000 °C por 30 minutos) a microestrutura passa a apresentar também a fase α'' , menos para Ti-37Nb, que continuou sendo somente β . Foi verificado aumento da dureza das ligas Ti-29Nb e Ti-37Nb homogeneizadas, o que pode ser efeito da presença de fase ω . O teor de nióbio e a taxa de resfriamento dos tratamentos térmicos afetaram as propriedades mecânicas das ligas.

Zhang e colaboradores (ZHANG; SUN; CHENG; TSOI *et al.*, 2019) estudaram ligas do sistema Ti-xNb ($x = 5, 10, 15, 20, 25$ %p) e seus resultados mostraram que todas as ligas possuíam microestrutura de fases $\alpha + \beta$, sendo que a quantidade de fase β aumentou conforme o nióbio foi acrescido, reduzindo, assim, o módulo de elasticidade. As ligas se mostraram resistentes à corrosão e estudos preliminares indicam que não são citotóxicas.

Fikeni e colaboradores (FIKENI; ANNAN; MUTOMBO; MACHAKA, 2021) caracterizaram a microestrutura e as propriedades mecânicas das ligas Ti-13Nb e Ti-28Nb %p. A microestrutura da liga com 13% de nióbio é composta totalmente de fase martensítica ($\alpha' + \alpha''$), ao passo que, com 28% de nióbio, a microestrutura contém fases $\alpha'' + \beta + \omega$. Conforme a quantidade de nióbio aumentou, o módulo de elasticidade diminuiu.

A Tabela 2 apresenta um resumo da composição e estrutura cristalina de ligas do sistema Ti-Nb.

Tabela 2 – Resumo das composições e fases de ligas do sistema Ti-Nb.

Liga (%p)	Condição	Fases	Autor
Ti-5Nb	Bruta de Fusão	$\alpha + \beta$	ZHANG, 2019
	Homogeneizada	$\alpha + \beta$	HAN, 2015
Ti-10Nb	Bruta de Fusão	$\alpha + \beta$	ZHANG, 2019
Ti-10Nb	Homogeneizada	$\alpha + \beta + \omega$	HAN, 2015
Ti-13Nb	Bruta de Fusão	$\alpha' + \alpha''$	FIKENI, 2021
Ti-14Nb	Homogeneizada	α'	THOEMMES, 2018
	1000 °C / 30 min / WQ*	$\alpha' + \alpha''$	THOEMMES, 2018
Ti-15Nb	Bruta de Fusão	$\alpha + \beta$	ZHANG, 2019
	Homogeneizada	$\alpha + \beta + \omega$	HAN, 2015
Ti-20Nb	Bruta de Fusão	$\alpha + \beta + \omega$	ZHANG, 2019
	Homogeneizada		HAN, 2015
Ti-24Nb	Homogeneizada	$\alpha' + \alpha'' + \beta$	THOEMMES, 2018
	1000 °C / 30 min / WQ	$\alpha'' + \beta$	THOEMMES, 2018
Ti-25Nb	Bruta de Fusão	$\alpha + \beta$	ZHANG, 2019
Ti-27Nb	Bruta de Fusão	$\alpha'' + \beta$	WANG, 2008
	Laminada à Quente	$\alpha'' + \beta$	WANG, 2008

	750 °C / 30 min / WQ	$\alpha'' + \beta + \omega$	WANG, 2008
	850 °C / 30 min / WQ	$\alpha'' + \beta + \omega$	WANG, 2008
	950 °C / 30 min / WQ	$\alpha'' + \beta + \omega$	WANG, 2008
Ti-28Nb	Bruta de Fusão	$\alpha'' + \beta + \omega$	FIKENI, 2021
Ti-29Nb	Homogeneizada	$\beta + \omega$	THOEMMES, 2018
	1000 °C / 30 min / WQ	$\alpha'' + \beta$	THOEMMES, 2018
Ti-32,7Nb	900 °C / 30 min / WQ	α''	KIM, 2004
Ti-34Nb	Homogeneizada	β	THOEMMES, 2018
	1000 °C / 30 min / WQ	$\alpha'' + \beta$	THOEMMES, 2018
Ti-37Nb	Homogeneizada	$\beta + \omega$	THOEMMES, 2018
	1000 °C / 30 min / WQ	β	THOEMMES, 2018
Ti-38Nb	900 °C / 30 min / WQ	$\alpha'' + \beta$	KIM, 2004
Ti-43Nb	900 °C / 30 min / WQ	β	KIM, 2004

*WQ: water-quenching (resfriamento em água)

3.3. SISTEMA Ti-Mo-Nb

Sabe-se que a a adição de um terceiro elemento à ligas binárias de titânio pode melhorar suas propriedades mecânicas (AL-ZAIN; KIM; HOSODA; NAM *et al.*, 2010) e, considerando as diversas condições favoráveis das ligas dos sistemas Ti-Mo e Ti-Nb para aplicações como biomateriais, a formação de ligas contendo esses três elementos é interessante para a área biomédica, podendo se obter ligas do tipo β com uma concentração menor de elementos de liga.

Al-Zain e colaboradores (AL-ZAIN; KIM; HOSODA; NAM *et al.*, 2010) estudaram as propriedades de memória de forma e microestrutura de ligas Ti-(12-28)Nb-(0-4)Mo %at. Foi verificado que algumas ligas exibiram comportamento superelástico mais estável, sendo a mais promissora a Ti-15Nb-4Mo %at (Ti-24,6Nb-6,8Nb %p).

Gabriel e colaboradores (GABRIEL; DILLE; NUNES; SOARES, 2010) investigaram o efeito da adição de nióbio na microestrutura e propriedades mecânicas de ligas Ti-10Mo-xNb (x = 3, 6, 9 %p) tratadas termicamente (950 °C por 1 hora e resfriadas com água). Todas as ligas exibiram microestrutura $\alpha' + \beta + \omega$, sendo que a proporção de fases α' e ω diminui com o aumento de nióbio. A liga Ti-10Mo-3Nb apresentou resultados mais interessantes para aplicações como biomaterial.

Zhang e colaboradores (ZHANG; MAO; LI; LI *et al.*, 2013) estudaram o efeito da adição de 1% at de elementos na microestrutura e superelasticidade da liga Ti-22Nb. Foi constatado que, entre todos os elementos estudados, o molibdênio foi o que melhor estabilizou a fase β , entretanto, a adição de molibdênio à liga Ti-22Nb fez seu módulo de elasticidade aumentar. Concluíram ainda que o molibdênio aumenta a taxa de recuperação de deformação de superelasticidade da liga.

Almeida e colaboradores (DE ALMEIDA; BASTOS; SANTOS; DUTRA *et al.*, 2014) avaliaram a resistência à corrosão das ligas Ti-12Mo-13Nb e Ti-10Mo-20Nb (%p) envelhecidas. A microestrutura de ambas as ligas é constituída de fases α e β e, entre as duas ligas estudadas, a Ti-10Mo-20Nb se mostrou mais resistente à corrosão.

Zhang e colaboradores (ZHANG; WANG; XU; XIAO *et al.*, 2015) estudaram o efeito da adição de nióbio na microestrutura, propriedades mecânicas e fundibilidade de ligas do sistema Ti-15Mo-xNb ($x = 0, 5, 10, 15$ %p). Todas as ligas produzidas exibiram apenas microestrutura β , sendo que o tamanho do grão, a microdureza e a fundibilidade das ligas diminuem com o acréscimo de nióbio.

Nunes e colaboradores (NUNES; GABRIEL; NUNES; ARAÚJO *et al.*, 2017) estudaram a liga Ti-12Mo-8Nb (%p). Seus resultados indicaram que a liga apresenta microestrutura β metaestável com pequenas quantidades de fases α e ω . Essa microestrutura conferiu à liga um módulo de elasticidade inferior à outras ligas estudadas pelo grupo, com teor maior de molibdênio e nióbio.

Martins Júnior e colaboradores (MARTINS JÚNIOR; MATOS; OLIVEIRA; BUZALAF *et al.*, 2018) avaliaram o efeito do nióbio em ligas do sistema Ti-15Mo-xNb ($x = 0, 5, 10, 15, 20$ %p) brutas de fusão e após tratamento térmico de homogeneização. Com seus resultados, concluíram que a adição de nióbio não modifica a microestrutura, inicialmente β , da liga Ti-Mo, reduz a dureza e o módulo de elasticidade e não altera a biocompatibilidade das ligas. No estudo, também foi mostrado que as ligas produzidas apresentam alta resistência à corrosão. Mesmo todas as ligas mostrarem potencial para aplicações biomédicas, a que apresentou melhor combinação de propriedades foi a liga Ti-15Mo-20Nb.

Cossú e colaboradores (COSSÚ; VICENTE; CARDOSO; SCHETTINI *et al.*, 2019) caracterizaram a microestrutura e propriedades mecânicas das ligas Ti-12Mo-xNb ($x = 0, 3, 8, 13, 17, 20$ %p). Todas as ligas têm microestrutura totalmente β . Foi observado que o aumento na concentração de nióbio fez a dureza e módulo de elasticidade das ligas diminuírem. A liga que apresentou melhor relação dureza/módulo foi a Ti-12Mo-3Nb.

Li e colaboradores (LI; MA; TONG; WANG, 2020) avaliaram a microestrutura e propriedades mecânicas de ligas do sistema Ti-xMo-26Nb ($x = 0, 2, 4, 6, 8$ %at). Seus resultados mostraram que todas as ligas com alguma concentração de molibdênio possuem microestrutura totalmente β . A razão dureza/módulo d liga Ti-8Mo-26Nb indica melhor resistência ao desgaste, ou maior vida útil, que o Ti-cp. Todas as ligas possuem maior resistência ao impacto que o Ti-cp.

A Tabela 3 apresenta um resumo da composição e estrutura cristalina de ligas do sistema Ti-Mo-Nb.

Tabela 3 - Resumo das composições e fases de ligas do sistema Ti-Mo-Nb

Liga (%p)	Condição	Fases	Autor
Ti-1,6Mo-35,1Nb	700 °C / 10 min / WQ*	$\alpha'' + \beta$	AL-ZAIN, 2010
	800 °C / 30 min / WQ	$\alpha'' + \beta$	ZHANG, 2013
Ti-1,6Mo-36,4Nb	700 °C / 10 min / WQ	β	AL-ZAIN, 2010
Ti-1,6Mo-37,7Nb	700 °C / 10 min / WQ	β	AL-ZAIN, 2010
Ti-1,6Mo-37,7Nb	650 °C / 10 min / WQ	β	AL-ZAIN, 2010
Ti-1,7Mo-28,2Nb	700 °C / 10 min / WQ	α''	AL-ZAIN, 2010
Ti-1,7Mo-31Nb	700 °C / 10 min / WQ	α''	AL-ZAIN, 2010
Ti-1,7Mo-32,4Nb	700 °C / 10 min / WQ	$\alpha'' + \beta$	AL-ZAIN, 2010
Ti-1,7Mo-33,8Nb	700 °C / 10 min / WQ	$\alpha'' + \beta$	AL-ZAIN, 2010
Ti-3,2Mo-40Nb	Bruta de Fusão	β	LI, 2020
Ti-3,3Mo-30,8Nb	700 °C / 10 min / WQ	β	AL-ZAIN, 2010
Ti-3,3Mo-33,5Nb	700 °C / 10 min / WQ	β	AL-ZAIN, 2010
	650 °C / 10 min / WQ	β	AL-ZAIN, 2010
Ti-3,4Mo-26,5Nb	700 °C / 10 min / WQ	$\beta + \omega$	AL-ZAIN, 2010
Ti-3,4Mo-28Nb	700 °C / 10 min / WQ	$\beta + \omega$	AL-ZAIN, 2010
Ti-3,4Mo-29,4Nb	700 °C / 10 min / WQ	$\alpha'' + \beta + \omega$	AL-ZAIN, 2010
Ti-3,5Mo-23,6Nb	700 °C / 10 min / WQ	$\alpha'' + \beta + \omega$	AL-ZAIN, 2010
Ti-3,5Mo-25,1Nb	700 °C / 10 min / WQ	$\alpha'' + \beta + \omega$	AL-ZAIN, 2010
Ti-5Mo-29,1Nb	700 °C / 10 min / WQ	β	AL-ZAIN, 2010
	650 °C / 10 min / WQ	β	AL-ZAIN, 2010
Ti-6,2Mo-39,3Nb	Bruta de Fusão	β	LI, 2020

Ti-6,8Mo-24,6Nb	700 °C / 10 min / WQ	β	AL-ZAIN, 2010
	650 °C / 10 min / WQ	$\alpha + \beta$	AL-ZAIN, 2010
Ti-9,2Mo-38,7Nb	Bruta de Fusão	β	LI, 2020
Ti-10Mo-3Nb	950 °C / 60 min / WQ	$\alpha' + \beta + \omega$	GABRIEL, 2010
Ti-10Mo-6Nb	950 °C / 60 min / WQ	$\alpha' + \beta + \omega$	GABRIEL, 2010
Ti-10Mo-9Nb	950 °C / 60 min / WQ	$\alpha' + \beta + \omega$	GABRIEL, 2010
Ti-10Mo-20Nb	500 °C / 4 h / WQ	$\alpha + \beta$	ALMEIDA, 2014
Ti-12Mo-3Nb	Bruta de Fusão	β	COSSÚ, 2019
Ti-12Mo-8Nb	Bruta de Fusão	β	COSSÚ, 2019
	950 °C / 60 min / WQ	$\alpha + \beta + \omega$	NUNES, 2017
Ti-12Mo-13Nb	Bruta de Fusão	β	COSSÚ, 2019
	500 °C / 24 h / WQ	$\alpha + \beta$	ALMEIDA, 2014
Ti-12Mo-17Nb	Bruta de Fusão	β	COSSÚ, 2019
Ti-12Mo-20Nb	Bruta de Fusão	β	COSSÚ, 2019
Ti-12,1Mo-38,1Nb	Bruta de Fusão	β	LI, 2020
Ti-15Mo-5Nb	Bruta de Fusão	β	ZHANG, 2015; MARTINS JR, 2018
	Homogeneizada	β	MARTINS JR, 2018
Ti-15Mo-10Nb	Bruta de Fusão	β	ZHANG, 2015; MARTINS JR, 2018
	Homogeneizada	β	MARTINS JR, 2018
Ti-15Mo-15Nb	Bruta de Fusão	β	ZHANG, 2015; MARTINS JR, 2018
	Homogeneizada	β	MARTINS JR, 2018
Ti-15Mo-20Nb	Bruta de Fusão	β	MARTINS JR, 2018
	Homogeneizada	β	MARTINS JR, 2018

*WQ: water-quenching (resfriamento em água)

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Nessa seção serão apresentados os materiais utilizados e os métodos de preparação e caracterização das amostras das ligas do sistema Ti-5Mo-Nb desenvolvidas nesse trabalho.

4.1. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Para preparação das amostras das ligas foram utilizados como materiais precursores (Figura 5) o titânio comercialmente puro (Ti-cp) grau 2 em formato de barras cilíndricas, folhas de molibdênio comercialmente puro, com 99,9% de pureza e pedaços de nióbio comercialmente puro, com 99,8% de pureza.

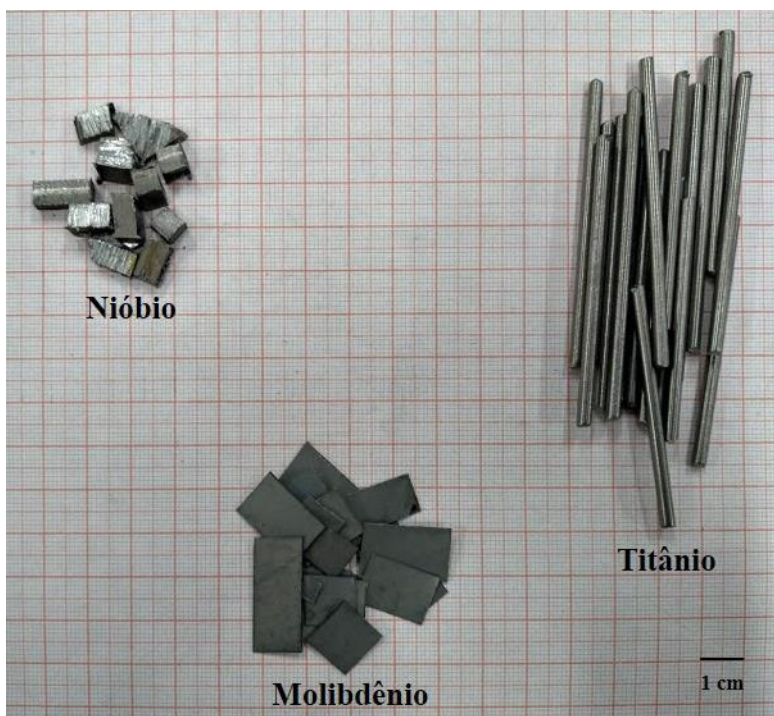


Figura 5 - Materiais Precursores.

Os materiais foram submetidos a uma decapagem química com solução ácida de ácido nítrico (HNO_3) e ácido fluorídrico (HF) na proporção volumétrica de 4:1 para o titânio e nióbio, e 6:1 para o molibdênio, para remoção de impurezas da superfície. Nesse procedimento, os materiais precursores foram mergulhados na solução ácida por cerca de 5 segundos e, logo depois, lavados com água destilada. Em seguida passaram por uma lavagem ultrassônica, onde permaneceram por 10 minutos submersos em acetona.

Por fim, os materiais foram pesados e separados na concentração nominal (Ti-5Mo, Ti-5Mo-10Nb, Ti-5Mo-20Nb e Ti-5Mo-30Nb %p) para que os lingotes fundidos tivessem aproximadamente 60 g cada um.

4.2. FUSÃO A ARCO VOLTAICO

Para a fusão dos lingotes foram utilizados dois fornos à arco voltaico com eletrodo não consumível de tungstênio, em um cadinho de cobre refrigerado à água e em atmosfera inerte e controlada de argônio, um pertencente à Faculdade de Engenharia da UNESP – Campus de Guaratinguetá, supervisionado pela prof.^a Dr.^a Ana Paula Rosifini Alves Claro (Figura 6.a) e outro do Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais da UNESP – Campus de Bauru (Figura 6.b).

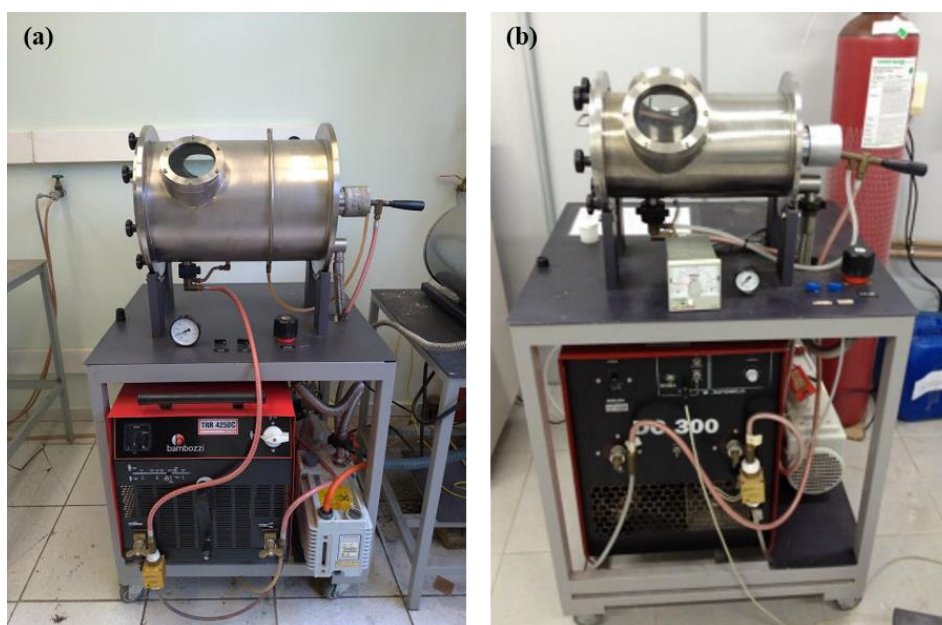


Figura 6 - Fotografias dos fornos de fusão à arco voltaico de (a) Guaratinguetá e (b) Bauru.

Os materiais precursores foram colocados no cadinho de cobre (Figura 7), a câmara metálica do forno foi fechada e submetida à vácuo de aproximadamente 10^{-2} Torr, por 30 minutos, para início do processo de limpeza da atmosfera. A seguir, foi efetuado o processo de purga, onde é inserido argônio na câmara do forno e mantido por 1 minuto para estabilização, sendo, logo em seguida, realizado vácuo novamente e mantido por 10 minutos. Esse processo foi repetido 5 vezes para garantir a limpeza da atmosfera do forno. Por fim, foi inserido argônio uma última vez e iniciado o processo de fusão.

No processo de fusão a fonte elétrica do forno e o sistema de refrigeração do cadinho foram acionados. Devido a diferença de potencial entre o cadinho de cobre e o eletrodo de tungstênio ocorre a formação de um arco elétrico que é direcionado aos materiais precursores. Os materiais foram então completamente derretidos e escoados

pelo cadinho para formação do lingote, mostrado na Figura 8. O lingote foi girado em 180° para ser refundido, sendo que a fusão foi realizada por mais 5 vezes para se obter maior homogeneidade dos elementos.



Figura 7 - Materiais precursores no cadinho de cobre.



Figura 8 - Lingote da liga Ti-5Mo produzido por fusão à arco voltaico.

4.3. PROCESSAMENTOS TERMOMECÂNICOS

4.3.1. TRATAMENTOS TÉRMICOS

O resfriamento dos lingotes dentro do forno de fusão não é uniforme, podendo ocorrer micro segregações de elementos, ou seja, regiões de composição não uniforme. Assim, após a fusão, foi realizado um tratamento térmico de homogeneização com o objetivo de diminuir as tensões internas, reduzir imperfeições e eliminar possíveis segregados de elementos. Nesse tipo de tratamento térmico a temperatura e o tempo são

altos o suficiente para que haja a difusão dos átomos de regiões de composição não uniforme e o resfriamento é lento para evitar a formação de tensões internas durante essa etapa (LÜTJERING; WILLIAMS, 2007).

O tratamento térmico de homogeneização foi realizado sob vácuo de 10^{-7} torr e com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até se alcançar o patamar de $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, que foi mantido por 24 h e, em seguida, resfriado à mesma taxa de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. A Figura 9 apresenta um diagrama do tratamento térmico de homogeneização realizado.

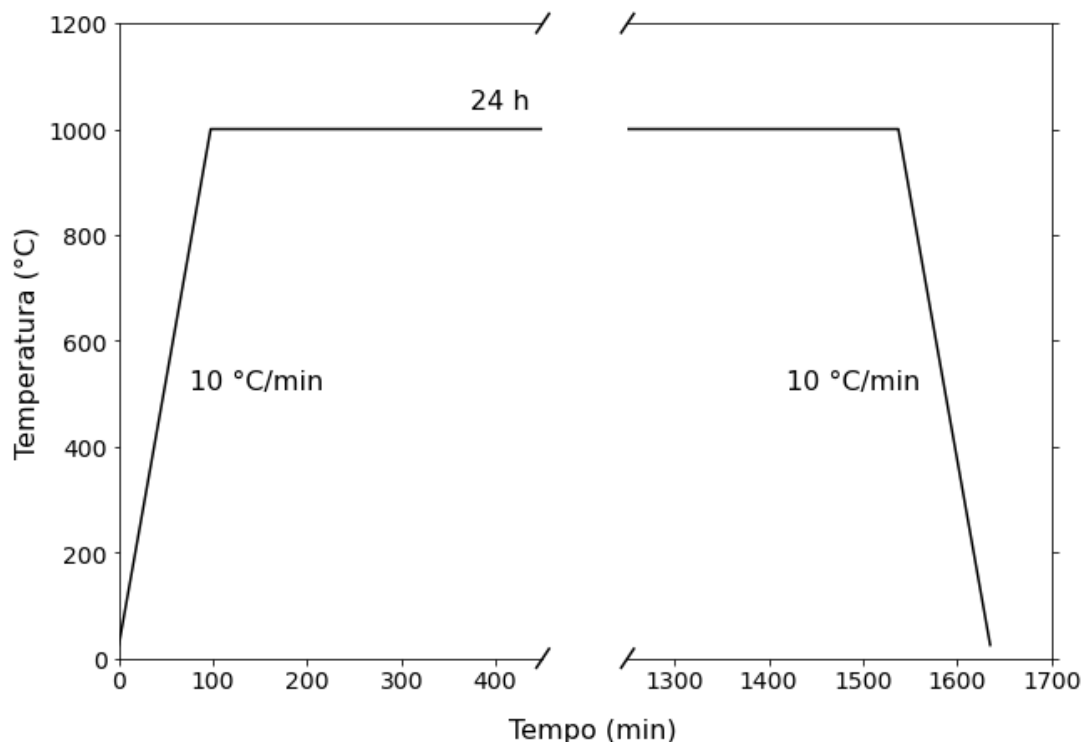


Figura 9 - Diagrama do tratamento térmico de homogeneização realizado.

Após o processo de laminação à quente, a microestrutura das ligas sofre deformação, sendo visível no formato dos contornos de grãos, que se alongam. Portanto, depois da laminação foi realizado um tratamento térmico de recozimento para reduzir as tensões internas do material e eliminar discordâncias causadas por esse processo mecânico, além de possibilitar o crescimento dos grãos.

Esse segundo tratamento térmico também foi realizado sob vácuo de 10^{-7} torr e com taxas de aquecimento e resfriamento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Porém, o patamar de $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ foi mantido por 6 h. A Figura 10 apresenta o diagrama do tratamento térmico de recozimento realizado.

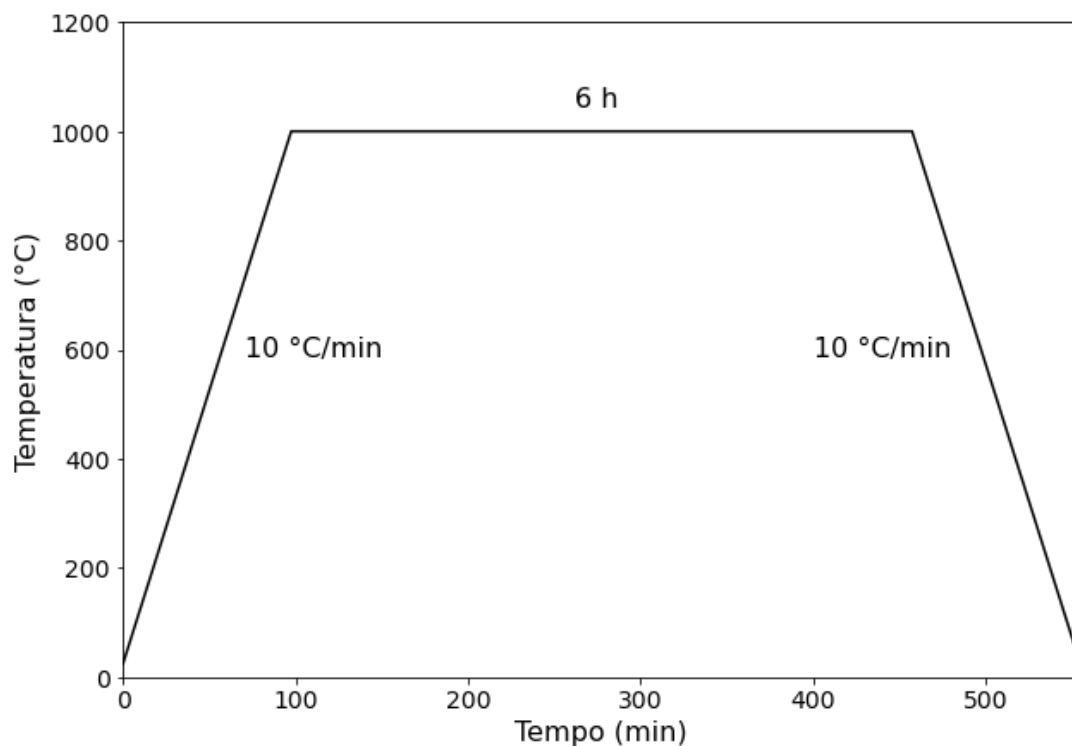


Figura 10 - Diagrama do tratamento térmico de recozimento realizado.

Ambos os tratamentos térmicos foram realizados no sistema de tratamentos térmicos do Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais da UNESP – Campus de Bauru, mostrado na Figura 11.



Figura 11 - Sistema de Tratamentos Térmicos.

4.3.2. LAMINAÇÃO A QUENTE

Com o propósito de obter amostras em formato regular para as medidas de módulo de elasticidade, após o tratamento térmico de homogeneização as amostras foram laminadas à quente. A laminação foi realizada em uma laminadora da marca FENN (Figura 12) do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

As amostras foram aquecidas à, aproximadamente, 1000 °C, em um forno do tipo mufla e depois passadas por um rolo laminador, que reduzia a espessura do lingote em 1 mm a cada repetição, sendo todo o processo repetido até que os lingotes estivessem com espessura em torno de 4 mm. Ao final os lingotes foram resfriados naturalmente ao ar.

Após o resfriamento ao ar, foi necessário submeter os lingotes à um processo de decapagem química a fim de se retirar a camada de óxido formada na superfície. Para tanto, os materiais foram limpos em uma solução ácida de HNO_3 e HF (proporção volumétrica de 4:1), em seguida submersos em acetona e lavados em uma ultrassônica por 10 minutos. A Figura 13 mostra um dos lingotes logo após a laminação, ainda com a camada de óxido na superfície.



Figura 12 – Laminadora.



Figura 13 – Lingotes da liga Ti-5Mo, após a laminação.

4.4. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA

A caracterização química das amostras foi realizada por medidas de densidade, análise química semiquantitativa (EDS) e mapeamento químico.

4.4.1. DENSIDADE

A densidade é uma característica importante de ser avaliada em um biomaterial, pois implantes com densidade inadequada podem gerar tensão extra no local do implante, podendo causar dor e desconforto ao paciente.

As medidas de densidade foram realizadas levando-se em conta o Princípio de Arquimedes, onde se enuncia que “todo corpo imerso em um fluido recebe desse um empuxo E vertical, para cima, de módulo igual ao peso do fluido deslocado pelo corpo” (HALLIDAY; RESNICK; WALKER, 2016). A partir desse Princípio é possível se obter a Equação 4 para o cálculo da densidade experimental das amostras.

$$\rho_{exp} = \frac{m_{ar}}{m_{ar} - m_{fluido}} \rho_{fluido} \quad (4)$$

onde ρ_{exp} é a densidade do material, m_{ar} e m_{fluido} são as massas do material medidas no ar e imerso no fluido, respectivamente, e ρ_{fluido} é a densidade do fluido.

As densidades calculadas foram comparadas com os valores de densidade teóricos de cada uma das ligas estudadas, que foram determinados por meio da Equação 5 (ASKELAND; PHULÉ, 2003).

$$\rho_{teo} = \frac{\frac{m_{Ti}}{M_{Ti}} \rho_{Ti} + \frac{m_{Mo}}{M_{Mo}} \rho_{Mo} + \frac{m_{Nb}}{M_{Nb}} \rho_{Nb}}{\frac{m_{Ti}}{M_{Ti}} + \frac{m_{Mo}}{M_{Mo}} + \frac{m_{Nb}}{M_{Nb}}} \quad (5)$$

onde ρ_{teo} é a densidade teórica da liga e m_x , M_x e ρ_x são, respectivamente, a massa, massa atômica e densidade de cada elemento que compõe a liga.

Para a realização das medidas, foi utilizada uma balança analítica modelo Explorer da Ohaus Corporation, associada a um kit de determinação de densidade. As massas de cada amostra foram medidas 5 vezes no ar e no fluido. O fluido utilizado foi água destilada à 23 °C, cuja densidade é 0,9975 g/cm³. As densidades do titânio, molibdênio e nióbio são, respectivamente, 4,54 g/cm³, 10,22 g/cm³ e 8,58 g/cm³ e a massa atômica dos elementos, na mesma sequência, são 47,87 g/mol, 95,94 g/mol e 92,91 g/mol (LIDE, 2004).

4.4.2. COMPOSIÇÃO QUÍMICA

Saber a concentração química dos elementos em uma liga é de extrema importância, visto que é necessário avaliar a composição nominal da amostra não sofreu grandes alterações com os processamentos de preparação e verificar a possível presença de impurezas que podem influenciar nas propriedades do material.

Foi realizada uma análise qualitativa e semiquantitativa da composição química das amostras por meio da técnica de Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (EDS).

Ao se emitir um feixe de elétrons na superfície do material, excita-se os elétrons mais externos dos átomos, fazendo-os mudar de níveis energéticos. Quando retornam à sua posição inicial, liberam a energia adquirida no comprimento de onda de raios X (Figura 14). Como os elétrons de cada átomo diferente possuem energia também distinta, o sistema de EDS é um detector de microanálises acoplado à um microscópio eletrônico que utiliza a energia dos raios X resultantes da excitação da superfície da amostra para determinar quais elementos químicos estão presentes no local de incidência do feixe (VIZUREANU; BĂLȚATU, 2020).

EDS

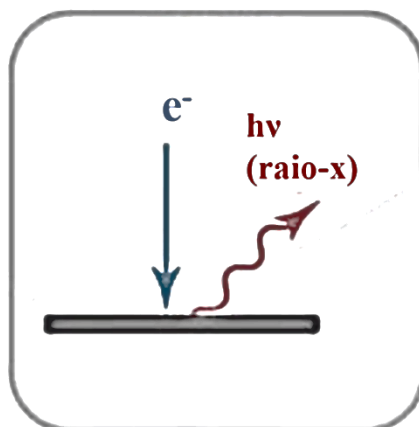


Figura 14 - Esquema da emissão de elétrons na superfície da amostra analisada (VIZUREANU; BĂLȚATU, 2020).

O sistema de EDS utilizado foi um detector da marca OXFORD, modelo INCA X-Act, acoplado a um microscópio eletrônico de varredura EVO LS15 da Carl Zeiss, com filamento de tungstênio, equipamento multiusuário pertencente à Faculdade de Ciências da UNESP – Campus de Bauru, mostrado na Figura 15. Para verificar a homogeneidade

dos lingotes produzidos, foram mapeados os elementos de liga (titânio, molibdênio e nióbio) em três regiões diferentes da superfície das amostras, na ampliação de 1000x, durante 5 minutos, utilizando o feixe de elétrons secundários.



Figura 15 - Microscópio eletrônico de varredura.

4.5. CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MICROESTRUTURAL

A caracterização estrutural foi realizada por medidas de difração de raios X, enquanto a caracterização microestrutural foi feita efetuada utilizando o refinamento microestrutural pelo método de Rietveld e por análise de imagens de microscopia ópticas e microscopia eletrônica de varredura.

4.5.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A difração de raios X é um método de análise não destrutivo, utilizado no estudo de materiais para a determinação da estrutura cristalina por meio de medidas de simetria e dimensões da rede cristalina. Entre as aplicações estão a identificação das fases e

constituintes do volume do material, estudo da textura cristalográfica, medidas de distância interplanares, etc. (VIZUREANU; BĂLȚATU, 2020).

As medidas foram realizadas pelo método do pó em um difratograma Panalytical X'Pert PRO, com radiação Cu-K α ($\lambda = 1,554 \text{ \AA}$), corrente de 30 mA e potencial de 40 kV. Os dados foram coletados com modo de tempo fixo, passo de $0,02^\circ$, variando de 20° a 80° , com tempo de permanência de 3,2 s. As amostras foram preparadas limando-se diversas partes da superfície para obtenção do pó e, com o auxílio de um imã, foram retirados possíveis resíduos proveniente da lima.

As medidas foram obtidas em parceria com o Prof. Dr. Nilson Cristino da Cruz do Laboratório de Plasmas Tecnológicos pertencente ao Instituto de Ciência e Tecnologia/ UNESP – Campus Sorocaba.

Com os difratogramas obtidos, foi realizado o refinamento microestrutural pelo método de Rietveld.

4.5.2. REFINAMENTO DE RIETVELD

A partir dos dados de difração de raios X é possível realizar o refinamento das estruturas cristalinas pelo método de Rietveld. Esse método é utilizado para detectar e determinar a quantidade das fases cristalinas, calcular os parâmetros de rede e indexar os picos de difração. A qualidade do refinamento é definida pelos índices estatísticos R_{wp} , E_{exp} , χ^2 e RF^2 , sendo que a diminuição do índice R_{wp} é um indício de que o refinamento está sendo bem-sucedido (RIETVELD, 1969; WILL, 2006; YOUNG, 1995).

O refinamento dos difratogramas foi realizado pelo programa GSAS (LARSON; VON DREELE, 1994), através da interface EXPEGUI (TOBY, 2001), utilizando as fichas cristalográficas do titânio metálico (fases α e β) (Figura 16) do banco de dados do Inorganic Crystal Structure Database (ICSD). Os dados da fase α foram inseridos manualmente como sugerido por Banumathy e colaboradores. (BANUMATHY; MANDAL; SINGH, 2009) e foi utilizado uma amostra de Ti-cp para obtenção da contribuição experimental do equipamento.

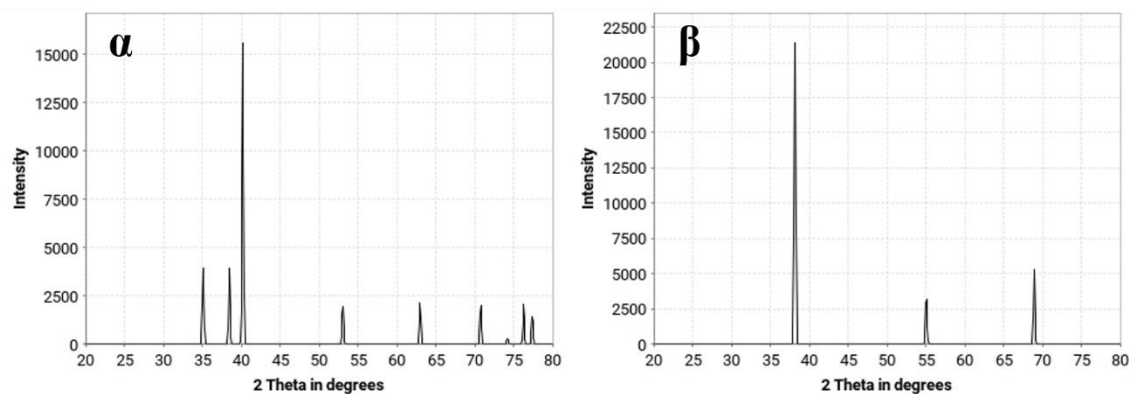


Figura 16 - Padrões de difração das fichas cristalográficas do titânio (ICSD, 2021).

O programa GSAS utiliza o parâmetro χ^2 (Equação 6) para verificar a convergência do refinamento. Já o parâmetro RF^2 (Equação 7) é uma função das intensidades dos picos, que relaciona a qualidade dos picos refinados com o modelo inserido da ficha cristalográfica (YOUNG, 1995).

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} = \frac{M}{N - P} \quad (6)$$

$$RF^2 = \frac{\sum_{hkl} |F_{hkl}(obs) - F_{hkl}(calc)|}{\sum_{hkl} |F_{hkl}(obs)|} \quad (7)$$

4.5.3. MICROSCOPIAS

A microestrutura das ligas foi investigada por meio de um microscópio óptico e um microscópio eletrônico de varredura.

O microscópio óptico é um equipamento que funciona com a reflexão da luz em uma superfície plana que permite a obtenção de imagens nítidas ajustando-se o brilho e o contraste. Por meio da microscopia óptica é possível captar imagens detalhadas da morfologia, tamanho e distribuição dos grãos das amostras (VIZUREANU; BĂLȚATU, 2020).

Nesse estudo, o equipamento utilizado foi um microscópio Olympus BX51M (Figura 17) conectado a um computador pertencente ao Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais da UNESP – Campus de Bauru. Foram obtidas imagens com ampliação de 200x, 500x e 1000x. Para facilitar o processo de polimento e o manuseio as amostras foram cortadas, com o auxílio de uma cortadora de metais IsoMet 1000 da marca Buehler,

utilizando-se uma serra diamantada, e embutidas em baquelite com uma embutidora Pré 30Mi da Arotec. A Figura 18 mostra uma amostra de Ti-5Mo embutida em baquelite. Em seguida, em uma politriz da Arotec, as amostras foram, primeiramente lixadas e depois polidas. O processo de lixamento tem a finalidade aplainar a superfície da amostra que pode apresentar irregularidades depois de ser cortadas e embutida. Foram utilizadas lixas d'água nas granulações 180, 220, 320, 360, 400, 500, 600, 1200 e 1500. Cada lixa foi utilizada por cerca de 5 minutos e trocadas, aumentando-se a granulação, até a última lixa e até se obter uma superfície lisa e parcialmente espelhada. Então, o processo de polimento é realizado para obtenção de uma superfície totalmente espelhada, onde são utilizados um pano de polimento e solução coloidal de alumina (1 μm) por, aproximadamente, 10 minutos. Por fim, para revelar a microestrutura do material, as amostras foram atacadas em soluções ácidas. Para as amostras com 0% e 10% p. de nióbio foram usadas uma solução de H_2O , HNO_3 e HF, na proporção volumétrica de 16:4:1. Entretanto, as amostras com maior teor de nióbio (20% e 30% p) não estavam tendo sua microestrutura revelada, por isso, foi utilizada uma solução mais forte, também de H_2O , HNO_3 e HF, mas na proporção volumétrica de 13:6:1.

Uma análise mais aprofundada da microestrutura do material foi efetuada por meio da microscopia eletrônica de varredura. O MEV é um equipamento que produz imagens de alta ampliação (acima de 50.000x), utilizando elétrons emitidos por um filamento de tungstênio e trabalhando em alto vácuo (VIZUREANU; BĂLȚATU, 2020).

As imagens foram obtidas por um microscópio eletrônico do tipo EVO LS15 da Carl Zeiss, com filamento de tungstênio, equipamento multiusuário pertencente à Faculdade de Ciências da UNESP – Campus de Bauru (Figura 15). A preparação das amostras envolveu o mesmo processo realizado para a microscopia óptica e foram obtidas imagens com ampliação de 2000x, 3000x e 4000x.



Figura 17 - Microscópio óptico.



Figura 18 - Amostra da liga Ti-5Mo embutida em baquelite.

4.6. CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

A caracterização mecânica das amostras foi realizada por medidas de microdureza e módulo de elasticidade dinâmico.

4.6.1. MICRODUREZA VICKERS

De maneira geral, a dureza é a capacidade de um material resistir à uma ação de penetração mecânica de um corpo mais resistente em sua superfície (VIZUREANU; BĂLȚATU, 2020; XIN; HUO; TAO; TANG *et al.*, 2008).

Um dos métodos para a determinação da dureza das ligas é o da microdureza Vickers, onde se pressiona um diamante em forma de pirâmide com base quadrada a velocidade reduzida e uma certa força F sobre a superfície do material. Assim, a microdureza Vickers é expressa pela razão entre a força F aplicada e a área A da impressão deixada na amostra pelo penetrador (Equação 8) (ASTM, 2011; VIZUREANU; BĂLȚATU, 2020). A Figura 19 mostra uma representação da medida de microdureza Vickers.

$$HV = \frac{F}{A} \quad (8)$$

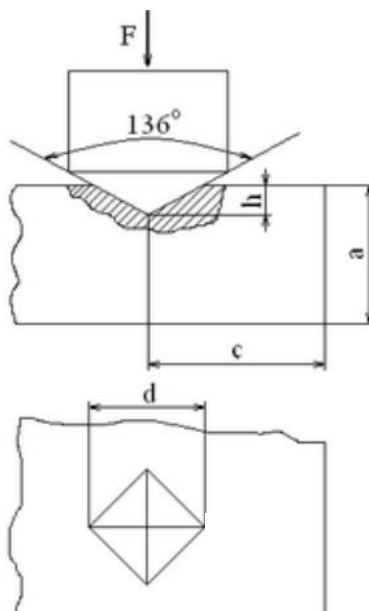


Figura 19 - Esquema para medidas de microdureza Vickers (VIZUREANU; BĂLȚATU, 2020).

A preparação das amostras para as medidas de microdureza Vickers segue os mesmos passos descritos para a obtenção das imagens de microscopia. Portanto, após realizadas as micrografias, as mesmas amostras foram utilizadas para a obtenção dos valores de dureza. Para cada amostra, foram realizadas 5 indentações, com carga de 25 g, durante 10 s e o valor final foi calculado a partir da média das medidas.

O equipamento utilizado foi um microdurômetro Shimadzu modelo HMV-2, ligado a um microcomputador com o software, Newase Testing Instruments (Figura 20), do Laboratório de Bioquímica, da Universidade de São Paulo (USP), campus de Bauru, em parceria com a prof.^a Marília Afonso Rabelo Buzalaf.



Figura 20 – Microdurômetro.

4.6.2. MÓDULO DE ELASTICIDADE

O módulo de elasticidade é uma propriedade importante de se avaliar em um biomaterial para implantes, pois um material com o módulo muito superior ao do osso evita que as cargas mecânicas sejam transferidas para o osso adjacente, o que resulta na absorção óssea ao redor do implante, podendo levar à falha do implante e à morte das células ósseas (GEETHA; SINGH; ASOKAMANI; GOGIA, 2009).

O módulo de elasticidade das ligas produzidas foi obtido pela técnica de excitação por impulso. Esse é um ensaio não destrutivo, onde se adquire o módulo de elasticidade de forma dinâmica, tendo como base as frequências naturais de oscilação, de acordo com a norma ISO E1876-15 (ASTM:E1876-09, 2015).

Os ensaios foram realizados utilizando o equipamento Sonelastic® (Figura 21) pertencente ao Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais da UNESP – Campus de Bauru. Primeiramente, as amostras foram cortadas em lâminas de aproximadamente 1 mm de espessura, 3 mm de largura e 30 mm de comprimento, como mostrado na Figura 22. Essas amostras foram posicionadas no equipamento, apoiadas por fios em seus pontos nodais, de forma a poder vibrar livremente. Em seguida, um atuador provoca um leve impulso mecânico na amostra que começa a vibrar. Um microfone capta os dados do decaimento das vibrações da amostra e envia para o software que, utilizando os parâmetros geométricos da amostra (informados previamente no programa), calcula o seu módulo de elasticidade. Para as medidas foram utilizadas 3 lâminas de cada liga, realizando 5 medidas em cada uma.

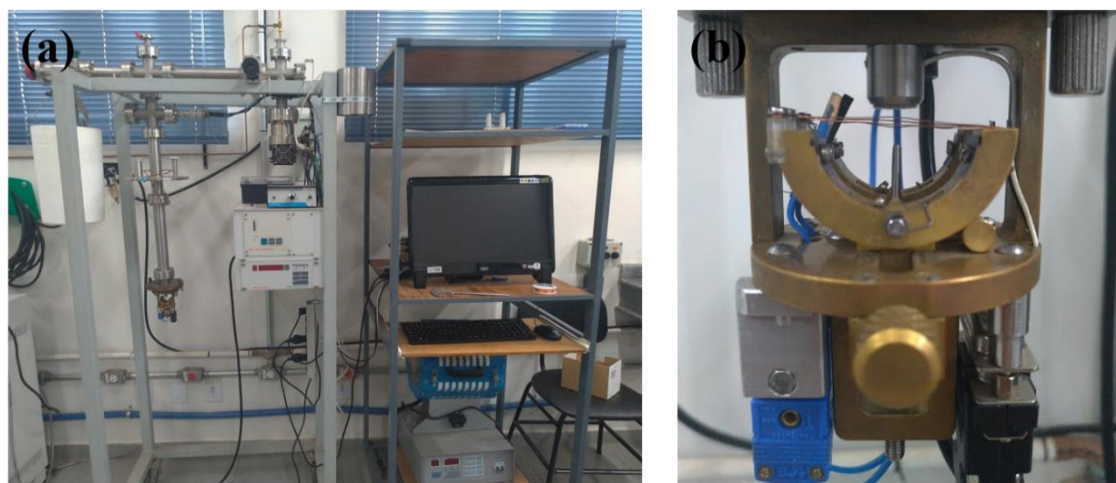


Figura 21 – (a) Fotografia do equipamento Sonelastic® utilizado para medir o módulo de elasticidade; (b) detalhe do suporte da amostra.



Figura 22 - Amostras da liga Ti-5Mo cortadas em lâmina para medidas de módulo de elasticidade.

4.7. CITOTOXIDADE

Metais e outros tipos de materiais em contato com o ambiente biológico do corpo podem apresentar efeitos complexos que levam à uma série de reações adversas, dependendo da concentração e do tempo de exposição, por exemplo. Portanto, é de extrema importância que materiais com possíveis aplicações na área biomédica sejam submetidos à testes biológicos. O teste de citotoxicidade é um dos testes necessários e também um dos mais importantes, já que determina a compatibilidade do biomaterial com o tecido humano (VIZUREANU; BĂLȚATU, 2020).

Os testes de citotoxicidade realizado foram o de MTT, que é um método colorimétrico onde se avalia a viabilidade celular em contato com o material estudado e o cristal violeta, onde se obtém a adesão celular da amostra, uma vez que indica a densidade relativa de células aderidas à superfície do material (AIRES; ROCHA; GAL; GUERRA NETO *et al.*, 2011; VIZUREANU; BĂLȚATU, 2020).

Para as medidas de MTT e cristal violeta, foram cortados 3 pedaços de cada lingote, pesando entre 0,3 g e 0,4 g cada um. As amostras foram enviadas para serem testadas em parceria com o Prof. Dr. Willian Fernando Zambuzzi e o Me. Gerson Santos de Almeida, do Instituto de Biociências da UNESP – Campus de Botucatu.

Os testes de MTT foram feitos segundo a norma ISO 10993-5 (10993-5, 2009), sendo utilizadas células pré-osteoblásticas MC3T3 (subclone 4) de camundongo, cultivadas em meio α -MEM, suplementado com 10% de soro fetal bovino (FBS) a 37 °C e 5% de CO₂. Em todos os experimentos as passagens sub-confluentes foram tripsinizadas.

Para os ensaios de viabilidade celular os extratos das ligas foram preparados seguindo a proporção de 0,1 g de liga / 1 mL da solução α -MEM (10993-5, 2009). Após 24 h de incubação a 37 °C, o meio condicionado foi coletado e testado. Um total de 5×10^4 células/mL foram semeadas em placas de 96 poços e, após 24 h no estágio sub-confluyente, foram incubadas por 24 h no meio condicionado ($n = 6$). Uma amostra controle foi testada, onde se manteve as células expostas apenas no meio de cultura convencional, para fins de comparação. (MOSMANN, 1983). Por fim, a viabilidade celular foi medida pela absorbância em um leitor de microplaca multimodo SYNERGY-HTX da Biotek no comprimento de onda de 570 nm.

Para os ensaios de adesão celular, as células pré-osteoblásticas foram plaqueadas em meio condicionado pelas ligas. As células foram semeadas em placas de 96 poços a uma densidade de 5×10^4 células/mL. Após 24 horas, o meio foi removido e a adesão foi medida incorporando cristal violeta. A absorbância foi medida a 540 nm em um leitor de microplacas Biotek. Os resultados foram representados como a média dos valores medidos.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. DESIGN DA LIGA

Utilizando a Equação 1, foi possível calcular a equivalência de molibdênio para as ligas desenvolvidas nesse estudo. Com os resultados, apresentados na Tabela 4, é possível verificar que as ligas Ti-5Mo e Ti-5Mo-10Nb possuem valores de Mo_{eq} menores que 10%p e, portanto, não devem ser ligas com predominância de fase β . Já para as ligas Ti-5Mo-20Nb e Ti-5Mo-30Nb os valores de Mo_{eq} são maiores que 10%p e devem ser ligas β , entretanto, como os valores são baixos, 10,6%p e 13,3%p, é possível que a fase β não seja tão estável.

Tabela 4 - Valores de Mo_{eq} das ligas desenvolvidas.

Liga	Mo_{eq} (% p.)
Ti-5Mo	5,0
Ti-5Mo-10Nb	7,8
Ti-5Mo-20Nb	10,6
Ti-5Mo-30Nb	13,3

A Tabela 5 apresenta os valores de B_0 e M_d para os elementos de liga do sistema Ti-Mo-Nb (ABDEL-HADY; HINOSHITA; MORINAGA, 2006).

Tabela 5 - Valores de B_0 e M_d para os elementos de liga do sistema Ti-Mo-Nb.

Elemento	B_0	M_d (eV)
Ti	2,790	2,447
Mo	3,063	1,961
Nb	3,099	2,424

Após o cálculo dos parâmetros $\overline{B_0}$ e $\overline{M_d}$ para as ligas utilizadas nesse trabalho, apresentados na Tabela 6, os valores foram inseridos em um diagrama B_0 - M_d , de acordo com a Figura 23. A liga Ti-5Mo se encontra na região de fase $\alpha+\beta$, enquanto a Ti-5Mo-10Nb encontra-se na região de fase α'' . Já as ligas Ti-5Mo-20Nb e Ti-5Mo-30Nb estão localizadas na região de fase β , embora a primeira esteja localizada na região $\beta/\beta+\omega+(\alpha'')$, que é uma região de fase β menos estável. Também, a partir do diagrama da Figura 24 é possível prever que a liga com 30 % em peso de nióbio está em uma região com módulo de elasticidade entre 60-70 GPa.

As previsões feitas pela teoria do orbital molecular corroboram com as previsões da teoria do molibdênio equivalente.

Tabela 6 - Média dos parâmetros B_0 - M_d para as ligas desenvolvidas nesse trabalho.

Liga	$\overline{B_0}$	$\overline{M_d}$
Ti-5Mo	2,797	2,435
Ti-5Mo-10Nb	2,815	2,433
Ti-5Mo-20Nb	2,834	2,430
Ti-5Mo-30Nb	2,856	2,428

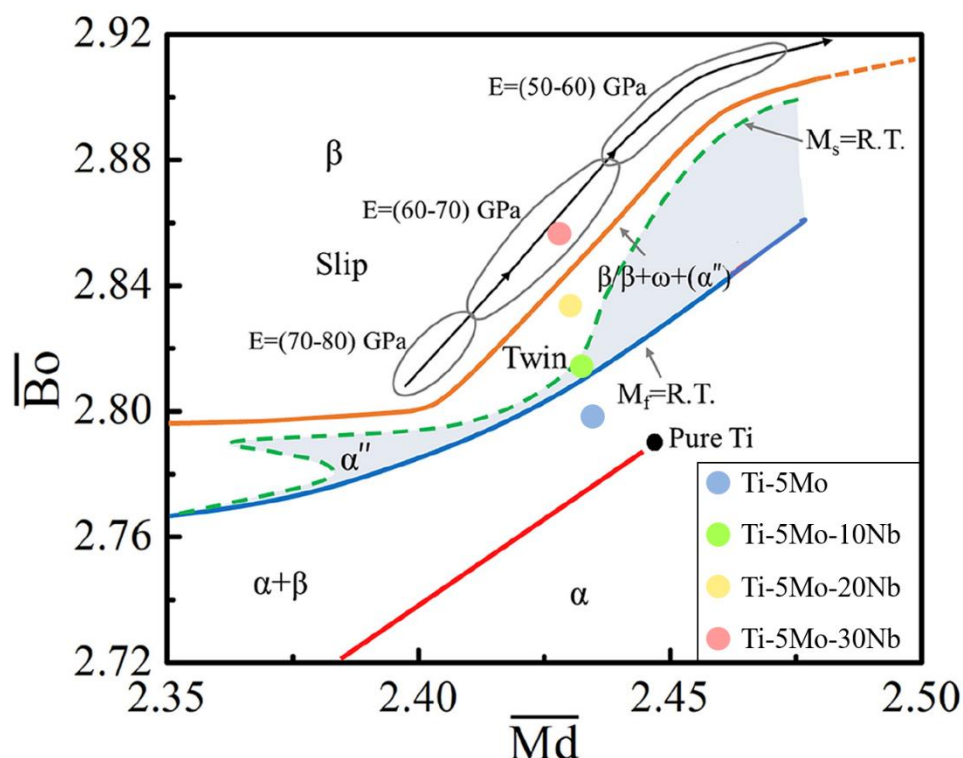


Figura 23 - Diagrama Bo-Md, com as ligas utilizadas nesse trabalho (Adaptado de (ABDEL-HADY; HINOSHITA; MORINAGA, 2006; TAN; BAGHI; GHOMASHCHI; XIAO *et al.*, 2019)).

5.2. CARACTERIZAÇÃO INICIAL

Após a fusão, os quatro lingotes possuíam coloração prateada, indicando baixa concentração de impurezas gasosas. A Figura 24 mostra os quatro lingotes fundidos.

A Tabela 7 apresenta as composições químicas semiquantitativas dos lingotes, obtidas por EDS. A composição química das ligas permaneceu próxima aos valores nominais, sendo que o desvio entre a composição nominal e medida por EDS é maior devido à imprecisão do equipamento para tal medida. Na Figura 25 são mostrados os espectros de EDS para cada um dos lingotes estudados, na condição bruta de fusão. Neles, observa-se apenas os picos relativos aos elementos de liga utilizados (titânio, molibdênio e nióbio) indicando uma boa qualidade das amostras produzidas.

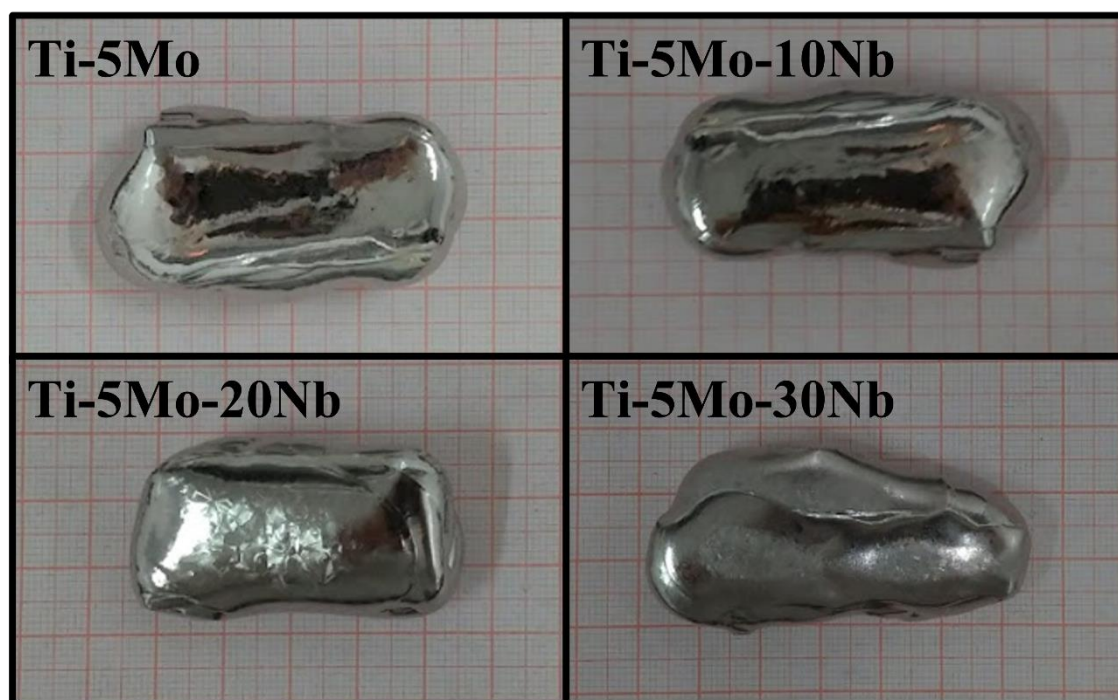


Figura 24 - Lingotes das ligas do sistema Ti-5Mo-Nb, após a fusão.

Tabela 7 - Composição química semiquantitativa das amostras das ligas do sistema Ti-5Mo-Nb, por EDS.

Elementos (% p.)	Ti	Mo	Nb
Ti-5Mo	93,8 ± 0,4	6,2 ± 0,4	-
Ti-5Mo-10Nb	84 ± 1	5,3 ± 0,5	11,0 ± 0,6
Ti-5Mo-20Nb	73,7 ± 0,9	5,2 ± 0,9	21,3 ± 0,3
Ti-5Mo-30Nb	63,0 ± 0,5	5,8 ± 0,7	31,2 ± 0,4

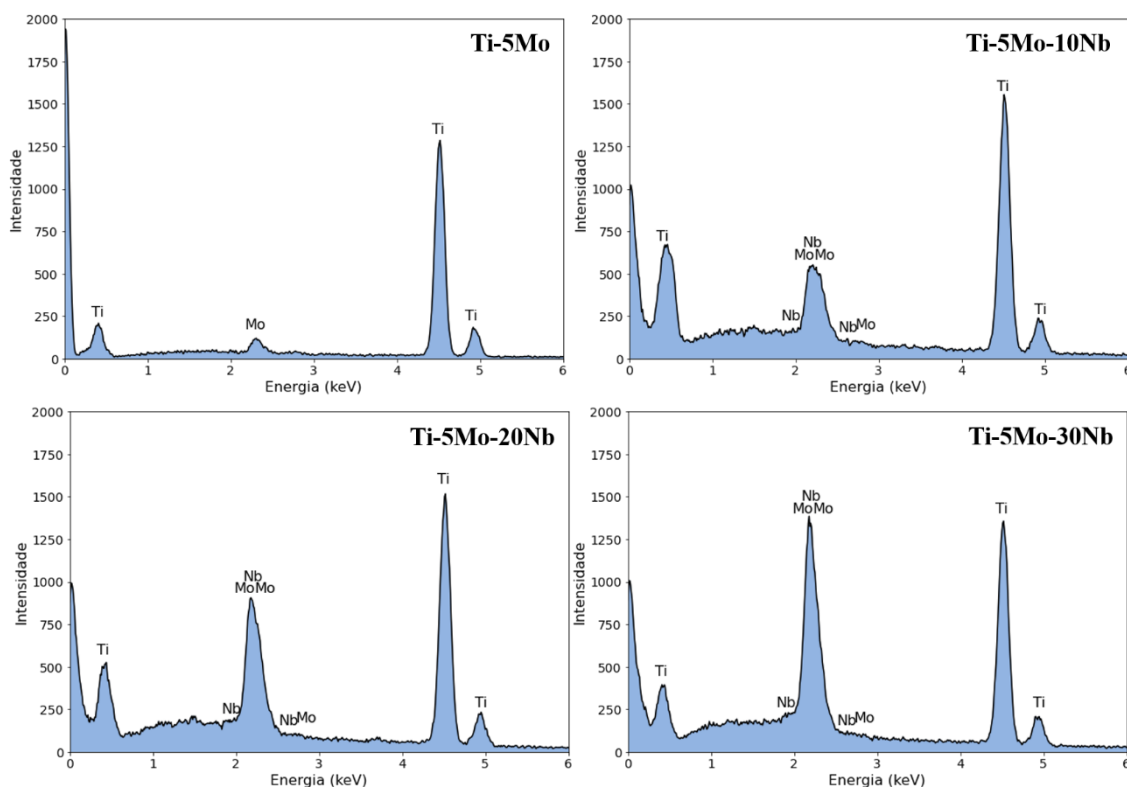


Figura 25 - Análise química qualitativa das amostras das ligas do sistema Ti-5Mo-Nb, por EDS, após a fusão.

Na Figura 26, são mostrados os mapeamentos, por EDS, da distribuição dos elementos de cada uma das ligas produzidas, após a fusão. Nas imagens observa-se que os elementos estão bem distribuídos, sem a presença de aglomerados, evidenciando a boa homogeneidade dos lingotes. Para melhor visualização, os elementos pertencentes ao sistema estudado foram coloridos com cores diferentes, sendo o titânio vermelho, molibdênio verde e nióbio azul.

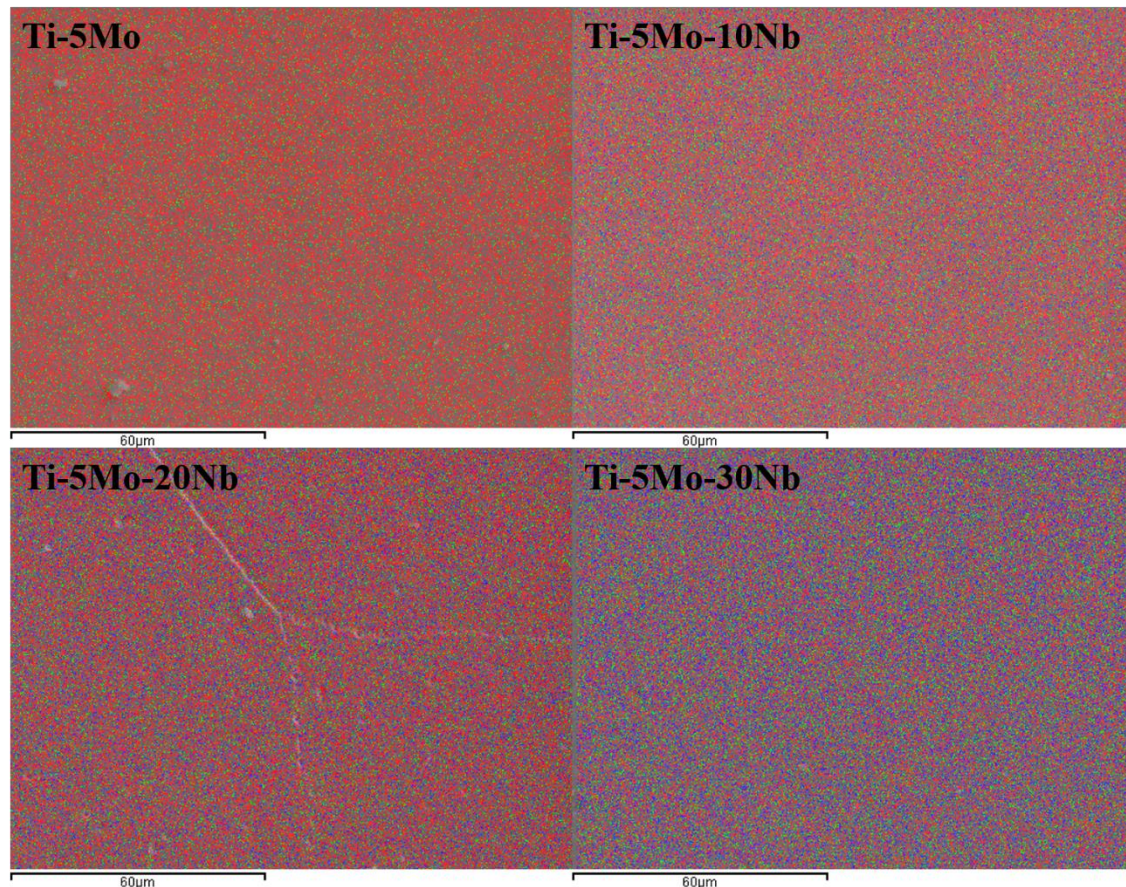


Figura 26 - Mapeamento químico dos elementos titânio (vermelho), molibdênio (verde) e nióbio (azul) das amostras das ligas do sistema Ti-5Mo-Nb.

A Figura 27 mostra a comparação entre a densidade medida para as ligas e sua respectiva densidade teórica calculada. Os dados de densidade teórica e experimental se mantiveram próximos, sendo mais um indício da boa estequiometria das ligas produzidas.

Observa-se um aumento da densidade conforme se aumenta o teor de nióbio das ligas, indo de 4,66 g/cm³ para a Ti-5Mo até 5,48 g/cm³ para a Ti-5Mo-30Nb. Isso ocorreu devido a densidade dos elementos substitucionais molibdênio (10,22 g/cm³) e nióbio (8,58 g/cm³) serem maiores que a densidade do Ti (4,54 g/cm³) (LIDE, 2004).

Os valores de densidade das ligas estudadas permaneceram baixos, se comparados com outros biomateriais metálicos, como o aço 316L (7,93 g/cm³) e ligas de CoCr (~ 9,2 g/cm³), e os valores estão relativamente próximos ao do Ti-cp (4,5 g/cm³) e da liga Ti-6Al-4V (4,42 g/cm³) (PARK; LAKES, 2007). Isso é importante para que o implante não tenha densidade muito elevada, podendo causar dor e desconforto ao paciente devido a tensão extra.

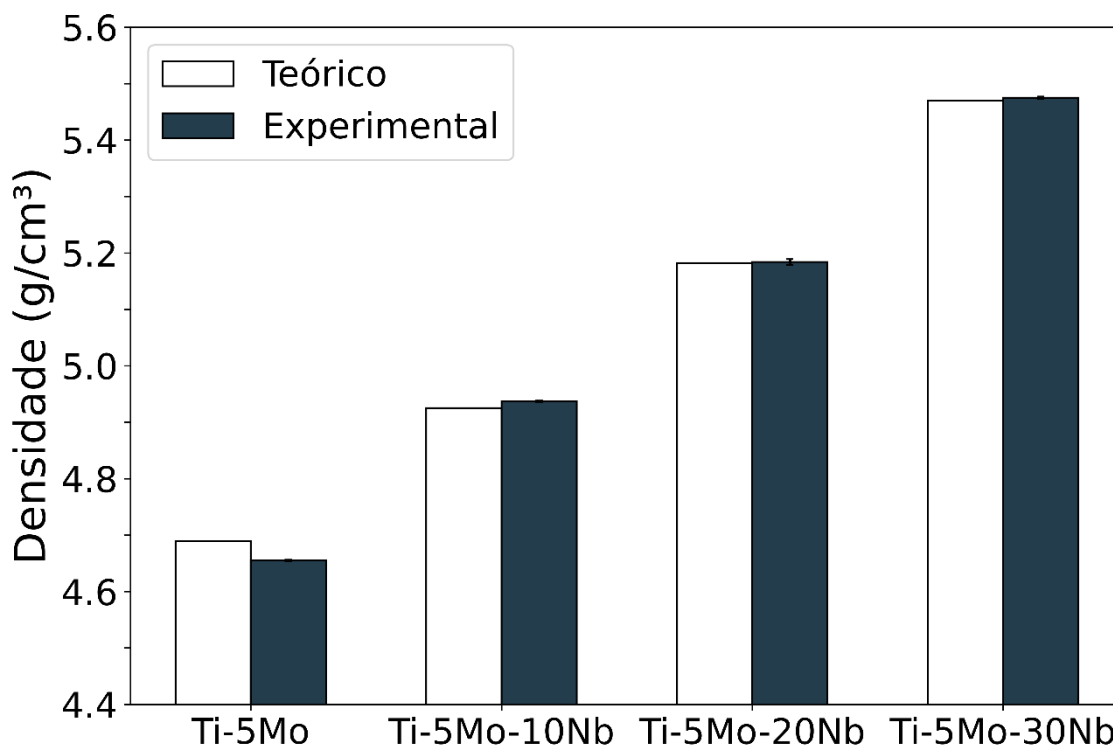


Figura 27 - Densidade das ligas do sistema Ti-5Mo-Nb.

Os difratogramas de raios X das amostras após a fusão são apresentados na Figura 28. Com o refinamento pelo método de Rietveld os picos foram identificados e a fração das fases presentes em cada liga após a fusão é mostrada na Figura 29.

A liga Ti-5Mo bruta de fusão é majoritariamente constituída da fase α' (63%), apresentando também 22% da fase α'' e uma pequena quantidade de fase β (15%). Como o lingote resfriou no forno, em um cadinho refrigerado à água, há um gradiente de temperatura a partir da superfície da amostra em contato com o cadinho. Como, durante a fusão, a temperatura é superior à temperatura de transição de fases do titânio e devido ao gradiente de temperatura, a fase β pode ser retida.

Ao acrescentar 10% em peso de nióbio à liga, ainda há a presença das três fases do Ti, mas a quantidade de fases α'' e β aumentaram para 50% e 38%, respectivamente, havendo uma diminuição para 12% da fase α' . Nesse caso também ocorre a influência do gradiente de temperatura, além da influência dos elementos β -estabilizadores para a retenção da fase β do Ti.

A liga Ti-5Mo-20Nb, prevista como uma liga β metaestável, apresentou picos da fase ortorrômbica α'' (40%) e da fase β (60%). E, por fim, a liga Ti-5Mo-30Nb apresentou apenas picos característicos da fase β do Ti. Assim, observou-se que, com o acréscimo de nióbio há o crescimento do teor de fase β na microestrutura das ligas do

sistema Ti-5Mo-xNb, sendo que, com 30% em peso de nióbio, é possível obter uma liga com predominância de fase β após a fusão.

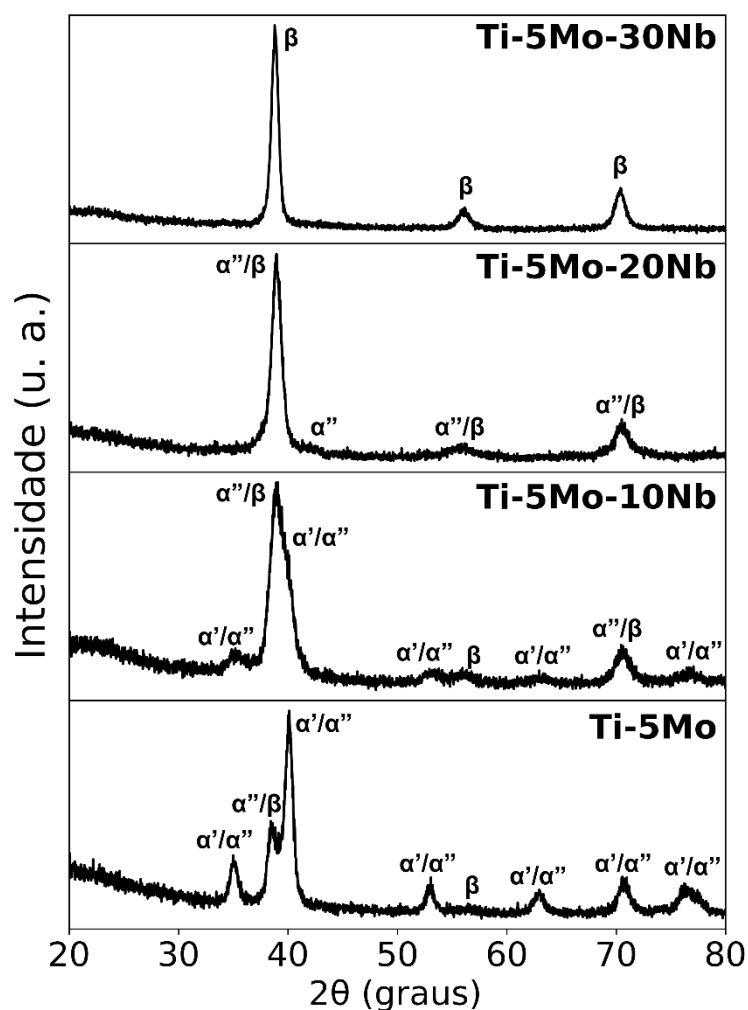


Figura 28 - Difratomogramas de raios X das ligas do sistema Ti-5Mo-Nb, após a fusão.

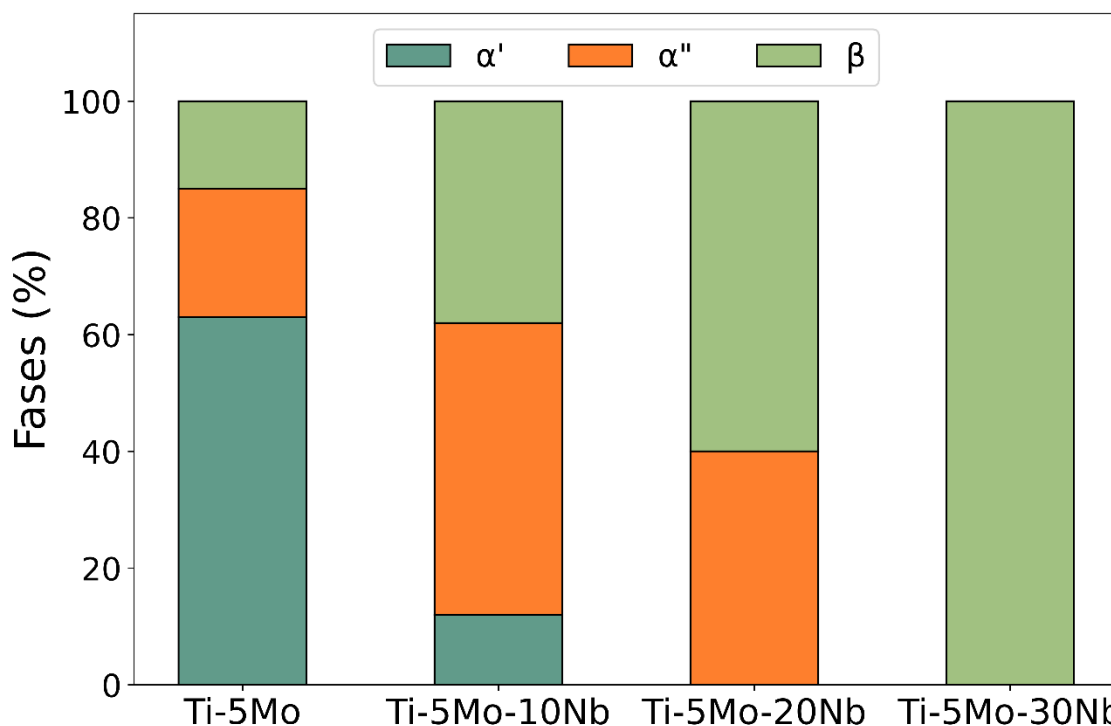


Figura 29 - Análise quantitativa de fases das ligas do sistema Ti-5Mo-Nb em função do teor de nióbio, após fusão.

A variação do parâmetro de rede da fase β para as ligas do sistema Ti-5Mo-xNb estudado é mostrado na Figura 30. Observa-se uma diminuição do parâmetro de rede da amostra Ti-5Mo para a Ti-5Mo-10Nb, podendo ser atribuída ao aumento da quantidade de fase α'' (de 22% para 50%) que comprime as outras fases (SILVA, 2014). Não ocorrem grandes variações no parâmetro de rede da fase β para as outras ligas em função da concentração do nióbio.

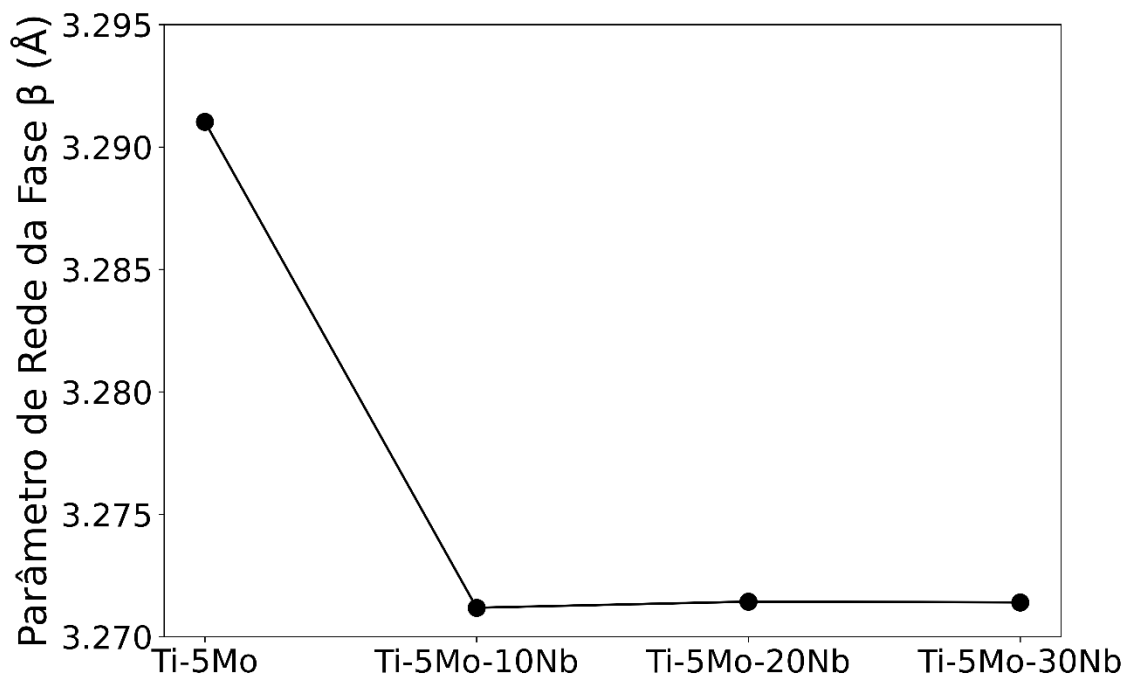


Figura 30 - Variação do parâmetro de rede da fase β em função do teor de nióbio das ligas do sistema Ti-5Mo-Nb, após fusão.

As Figuras 31 e 32 apresentam as micrografias ópticas nas ampliações de 200x e 1000x, respectivamente, das ligas do sistema Ti-5Mo-xNb, após a fusão, e a Figura 33 mostra as micrografias eletrônicas de varredura das mesmas amostras. As imagens corroboram com os resultados de difração de raios X.

Na microestrutura da amostra da ligas Ti-5Mo e Ti-5Mo-10Nb são identificadas agulhas aciculares finas e mais grosseiras, típicas das fases α'' e α' , respectivamente, além de contornos de grãos característicos da fase β (CORREA, 2015; LEYENS; PETERS, 2003; LÜTJERING; WILLIAMS, 2007). Identifica-se também a diminuição da quantidade de estruturas aciculares, corroborando os refinamentos de Rietveld que apontam a redução das fases martensíticas α' e α'' .

A liga Ti-Mo-20Nb apresenta microestrutura com poucas agulhas aciculares típicas da fase α'' em meio a uma matriz β . A microestrutura da liga Ti-5Mo-30Nb apresenta apenas contornos de grãos característicos da fase β (CORREA, 2015; LEYENS; PETERS, 2003; LÜTJERING; WILLIAMS, 2007).

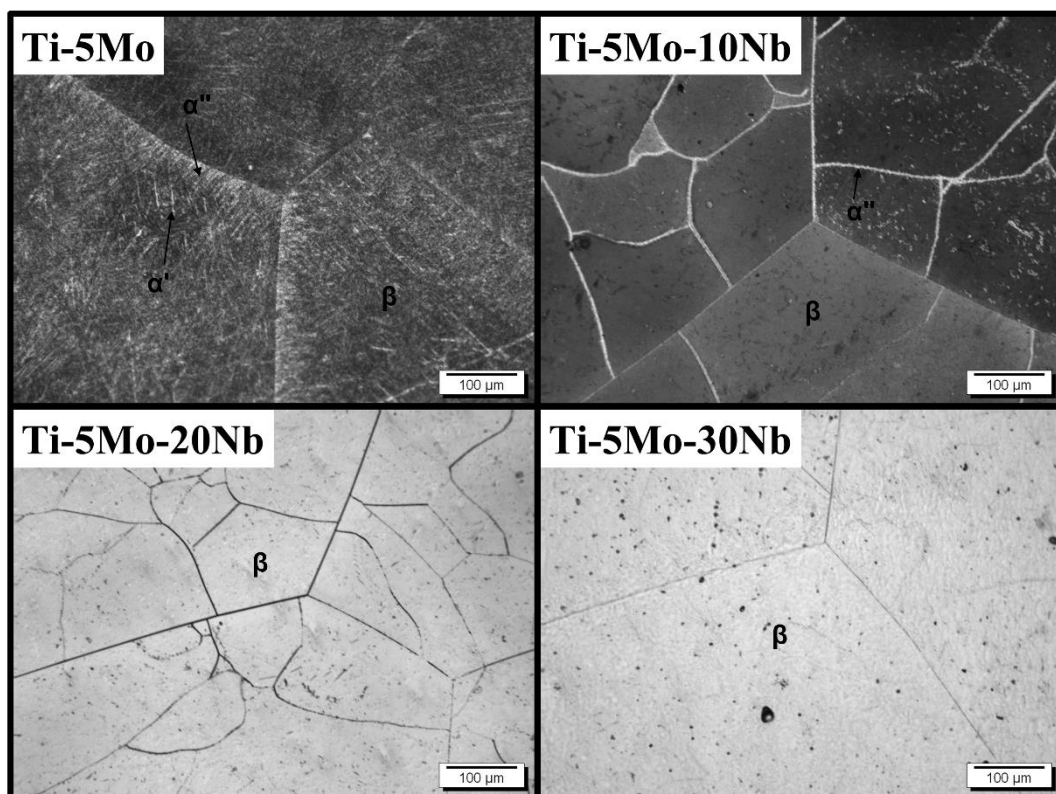


Figura 31 - Micrografias por microscopia óptica das ligas do sistema Ti-5Mo-Nb, após fusão, com ampliação de 200x.

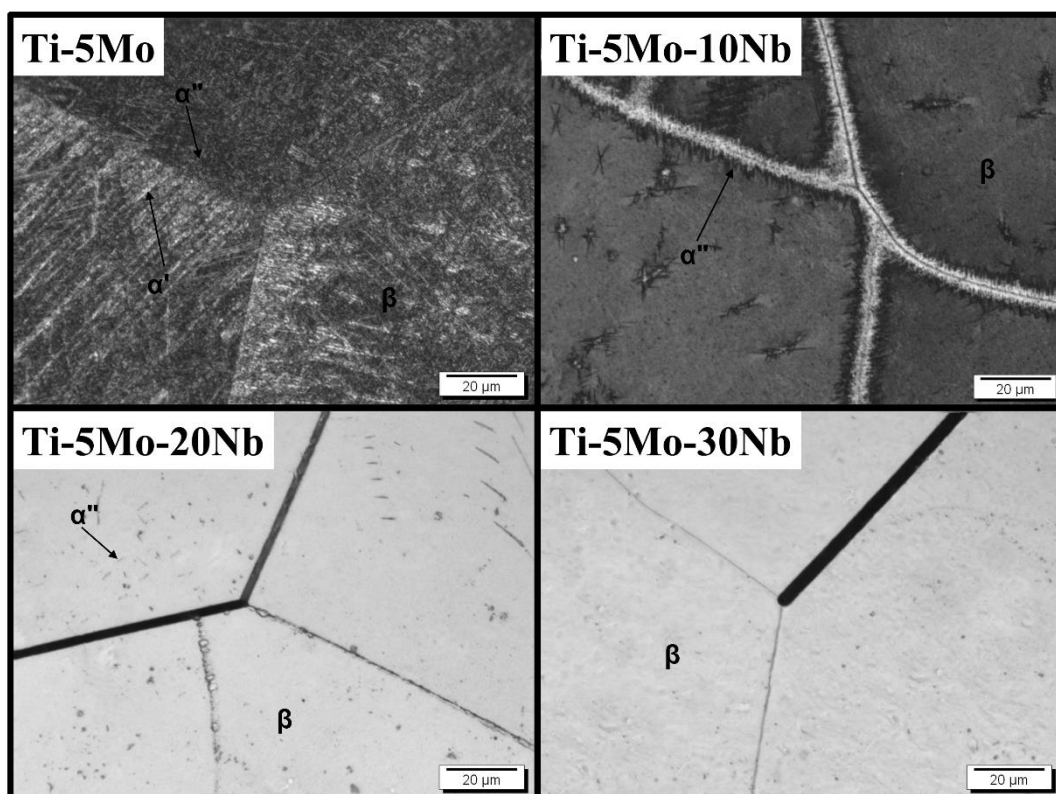


Figura 32 - Micrografias por microscopia óptica das ligas do sistema Ti-5Mo-Nb, após fusão, com ampliação de 1000x.

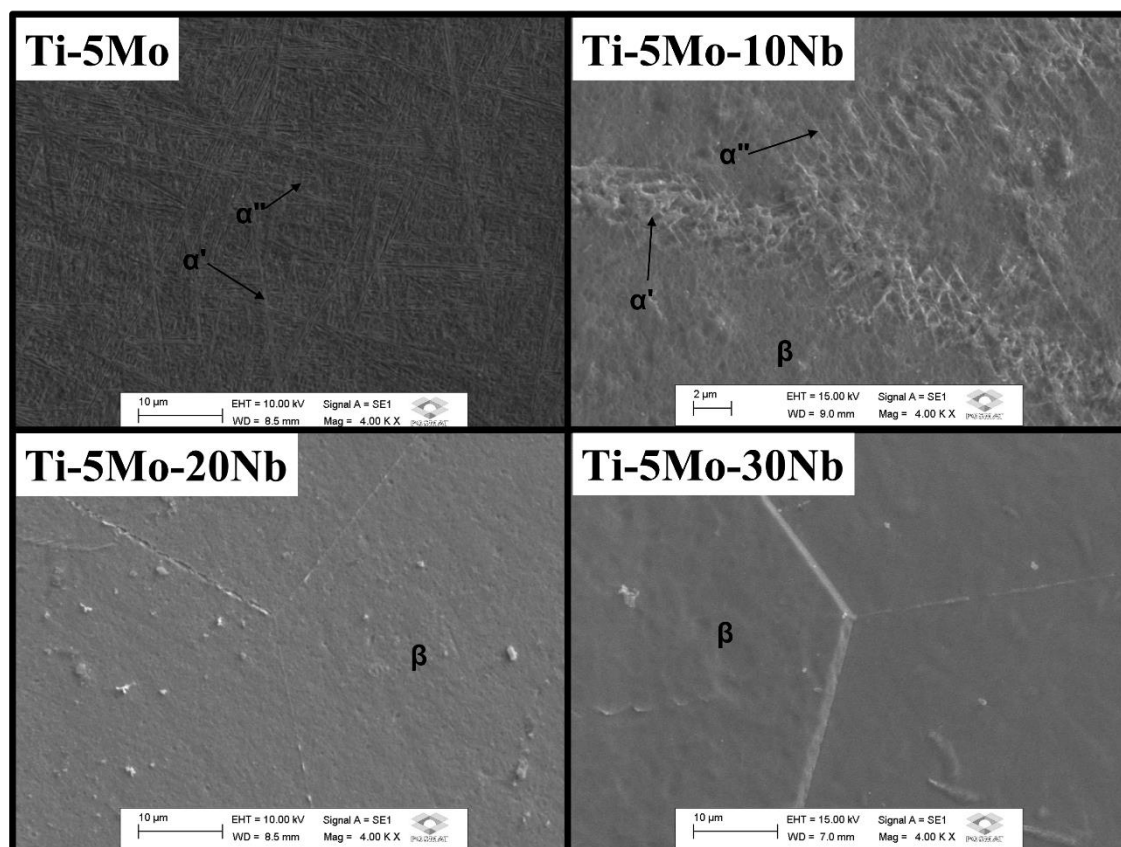


Figura 33 - Micrografias por microscopia eletrônica de varredura das ligas do sistema Ti-5Mo-Nb, após fusão, com ampliação de 4000x.

Os resultados dos testes de citotoxicidade por MTT, a respeito da viabilidade de células em contato com as ligas estudadas, são apresentados na Figura 34 e mostraram que todas as ligas promovem viabilidade celular próxima ao controle não citotóxico utilizado. Ademais, todas as ligas promoveram a viabilidade celular ligeiramente maior que o Ti-CP e um resultado muito superior à liga Ti-6Al-4V.

A Figura 35 mostra os resultados dos testes de adesão celular, por cristal violeta, das ligas estudadas, comparados com outros biomateriais metálicos comercialmente utilizados. Todas as ligas estudadas promoveram adesão celular acima do controle utilizado. Com esses resultados, é possível observar uma grande melhora da adesão celular das ligas produzidas, comparada com o Ti-CP e o aço 316L. Ressalta-se que as ligas Ti-5Mo-10Nb e Ti-5Mo-30Nb tiveram resultados significantemente relevantes ($p = 0,0225$ e $p = 0,0001$, respectivamente).

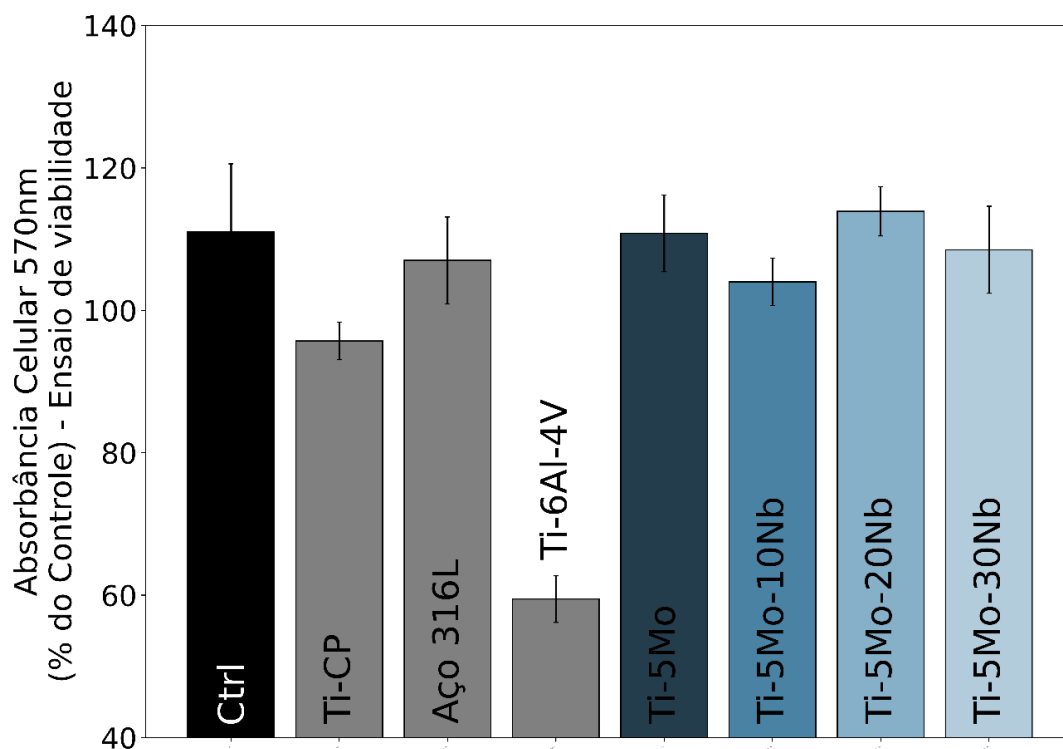


Figura 34 - Resultado dos testes viabilidade celular das ligas do sistema Ti-5Mo-Nb, comparado com outros biomateriais metálicos.

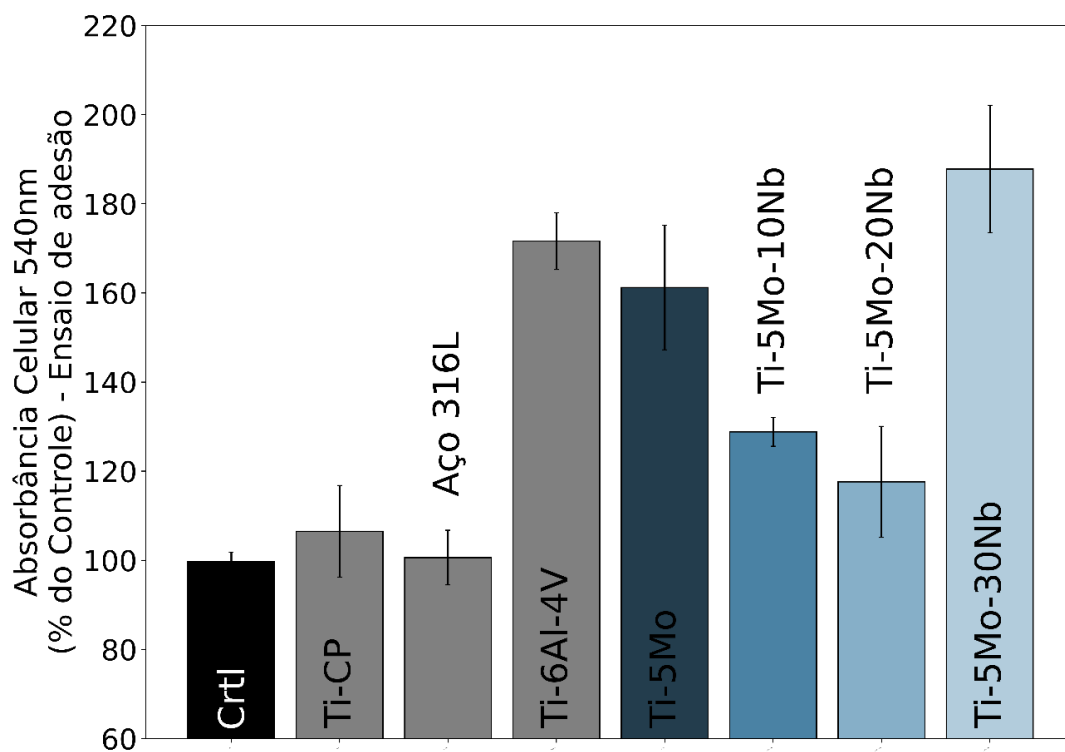


Figura 35 - Resultado dos testes de adesão celular das ligas do sistema Ti-5Mo-Nb, comparado com outros biomateriais metálicos.

5.3. EFEITO DOS PROCESSAMENTOS TERMOMECÂNICOS

Essa seção apresenta os resultados obtidos em função dos tratamentos térmicos e laminação a quente realizados.

Os difratogramas de raios X das ligas Ti-5Mo, Ti-5Mo-10Nb, Ti-5Mo-20Nb e Ti-5Mo-30Nb, nas condições bruta de fusão, homogeneizada, laminada e recozida, são apresentados nas Figuras 36, 37, 38 e 39, respectivamente.

Os picos também foram identificados pelo refinamento de Rietveld, assim como as porcentagens de cada fase, que são mostradas na Figura 40.

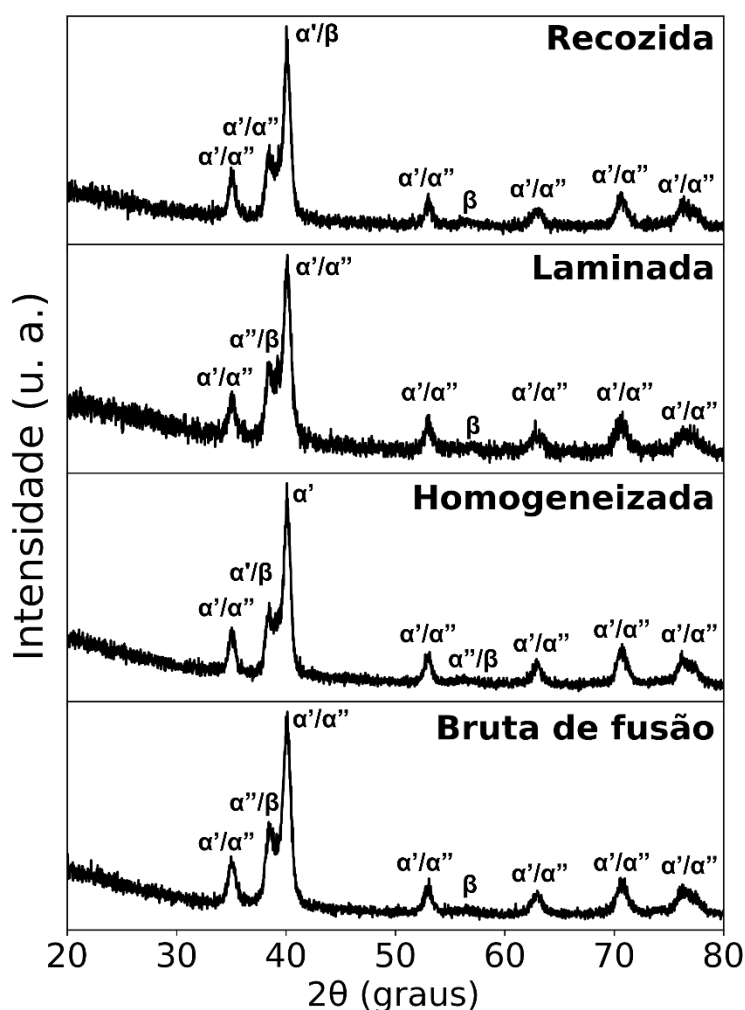


Figura 36 - Difratogramas de raios X para as amostras da liga Ti-5Mo em função dos processamentos termomecânicos.

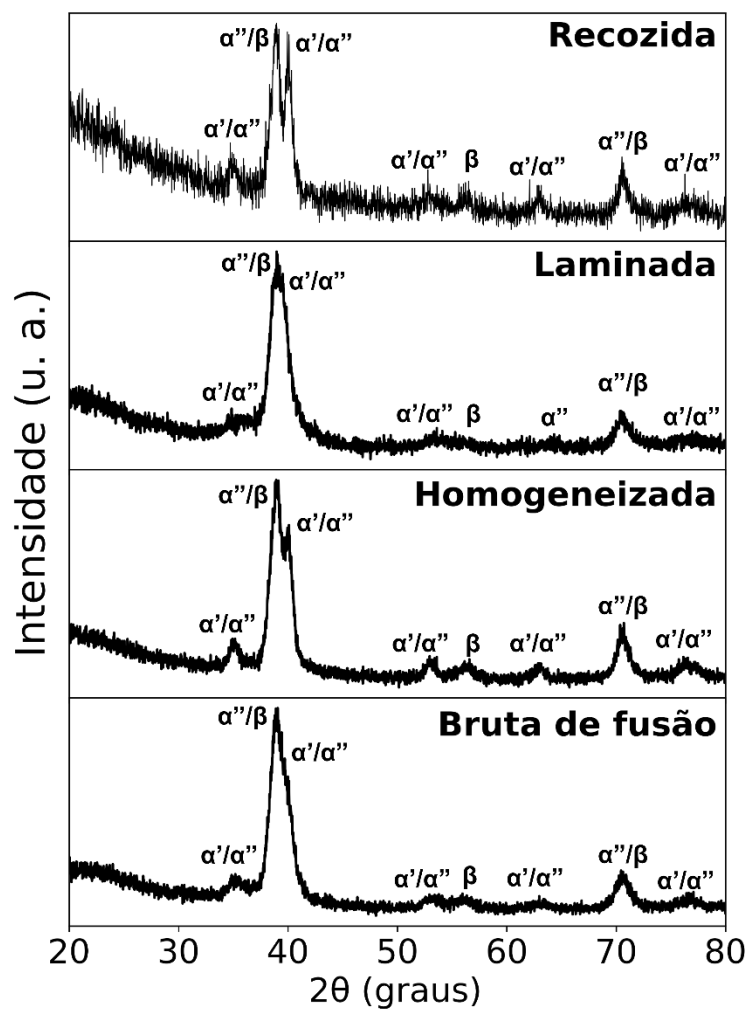


Figura 37 - Difrátogramas de raios X para as amostras da liga Ti-5Mo-10Nb em função dos processamentos termomecânicos.

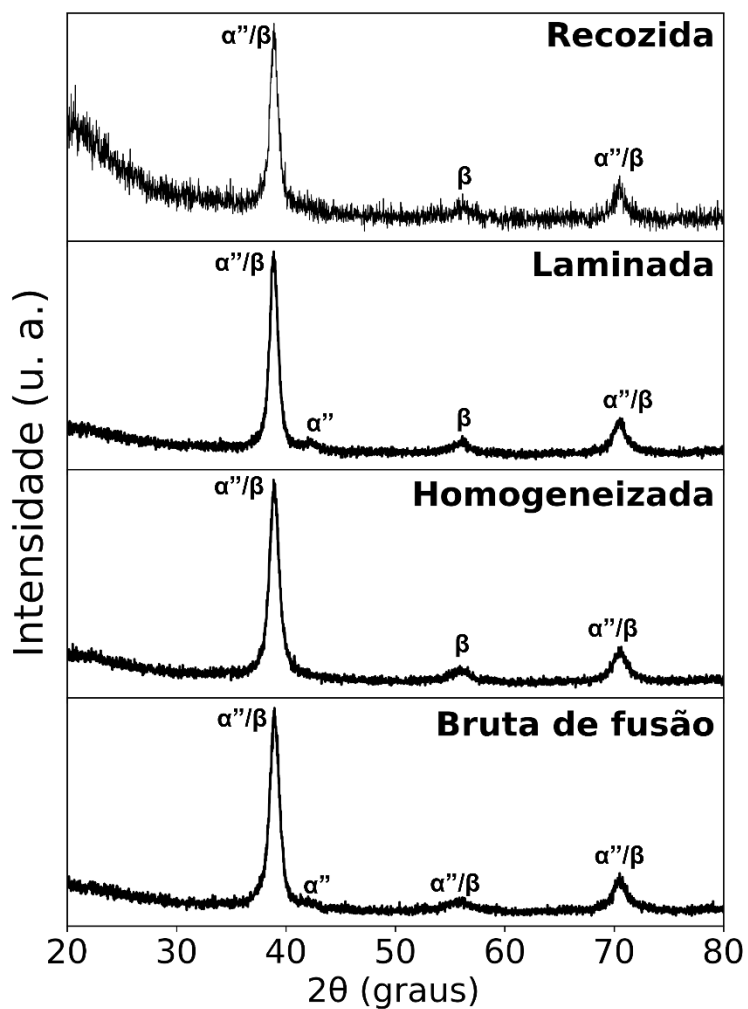


Figura 38 - Difrátogramas de raios X para as amostras da liga Ti-5Mo-20Nb em função dos processamentos termomecânicos.

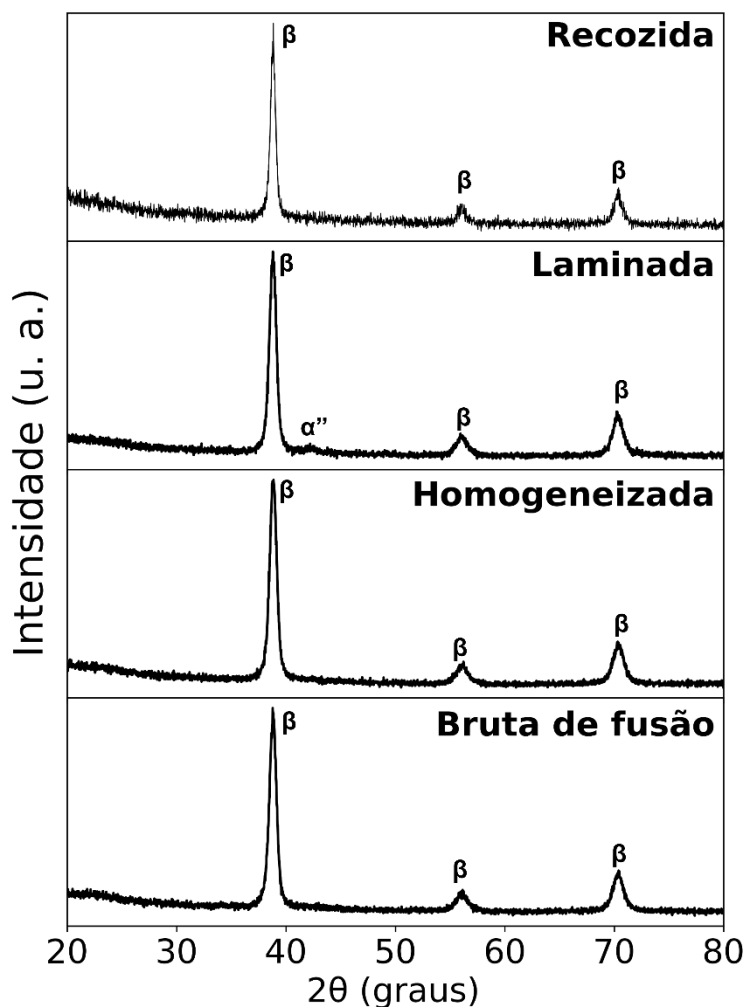


Figura 39 - Difrátogramas de raios X para as amostras da liga Ti-5Mo-30Nb em função dos processamentos termomecânicos.

Foi possível observar que os processamentos termomecânicos influenciaram na quantidade das fases presentes em cada liga estudada. A amostra de Ti-5Mo bruta de fusão apresentou uma coexistência das fases α' (63%), α'' (22%) e β (15%), sendo que após o tratamento térmico de homogeneização ocorreu um aumento da fase α' (82%), a quantidade de fase α'' diminuiu (1%) e a porcentagem de fase β praticamente se manteve inalterada (17%). Após a laminação a quente, as fases α' e β voltaram a diminuir (75% e 5%), e a quantidade de fase α'' aumentou novamente para 20%. Por fim, o tratamento térmico de recozimento promoveu novamente um pequeno aumento da fase β (12%), com uma leve diminuição da quantidade de fase α'' (15%) e a fase α' permanecendo praticamente inalterada (73%).

Na liga Ti-5Mo-10Nb observou-se um aumento de fase α' de 12% para 44%, diminuição de 50% para 6% de fase α'' e aumento da quantidade de fase β de 38% para 50%, entre as amostras bruta de fusão e homogeneizada. Após a laminação a quantidade de fase α' teve um pequeno decréscimo (38%), assim como a quantidade de fase β (25%), enquanto o teor de fase α'' aumentou para 37%. As amostras recozidas tiveram uma diminuição da fase α' (10%), com respectivo aumento das fases α'' e β (46% e 44%).

As amostras da liga Ti-5Mo-20Nb, cuja microestrutura após a fusão era constituída de 40% de fase α' e 60% de fase β , apresentou, depois do tratamento térmico de homogeneização microestrutura composta de 31% de fase α'' e 69% β . A amostra laminada teve a quantidade de fase β diminuída novamente (49%) e a recozida voltou a apresentar valores próximos àqueles obtidos após a homogeneização (29% de fase α'' e 71% de fase β).

A liga Ti-5Mo-30Nb não apresentou mudanças na microestrutura após a maioria dos processamentos termomecânicos, exibindo apenas a fase β nas condições bruta de fusão, homogeneizada e recozida. Pela Figura 39, é possível identificar um pico da fase α'' na amostra laminada, porém não foi possível quantificar essa fase pelo método de Rietveld.

No geral, o tratamento térmico de homogeneização aumentou a quantidade de fases α' e β das amostras e diminuiu a fase α'' , devido a recristalização da amostra durante o resfriamento lento e o alívio das tensões internas. Já a laminação fez diminuir as fases α' e β , aumentando a porcentagem de fase α'' das ligas. Isso acontece devido às altas taxas de resfriamento das amostras, além das deformações sofridas pelos lingotes, que são as condições necessárias para a formação da fase α'' . As amostras recozidas, em todas as composições, a fase β aumentou devido ao tempo suficiente para recristalização da amostra e a quantidade de fase α'' diminuiu, com exceção da amostra da liga Ti-5Mo-10Nb. Devido a quantidade de amostras durante os tratamentos térmicos, pode ter ocorrido da amostra com 10% de nióbio não ter permanecido totalmente dentro do forno durante o resfriamento após o recozimento, fazendo com que essa amostra resfriasse mais rapidamente, aumentando a sua quantidade de fase α'' .

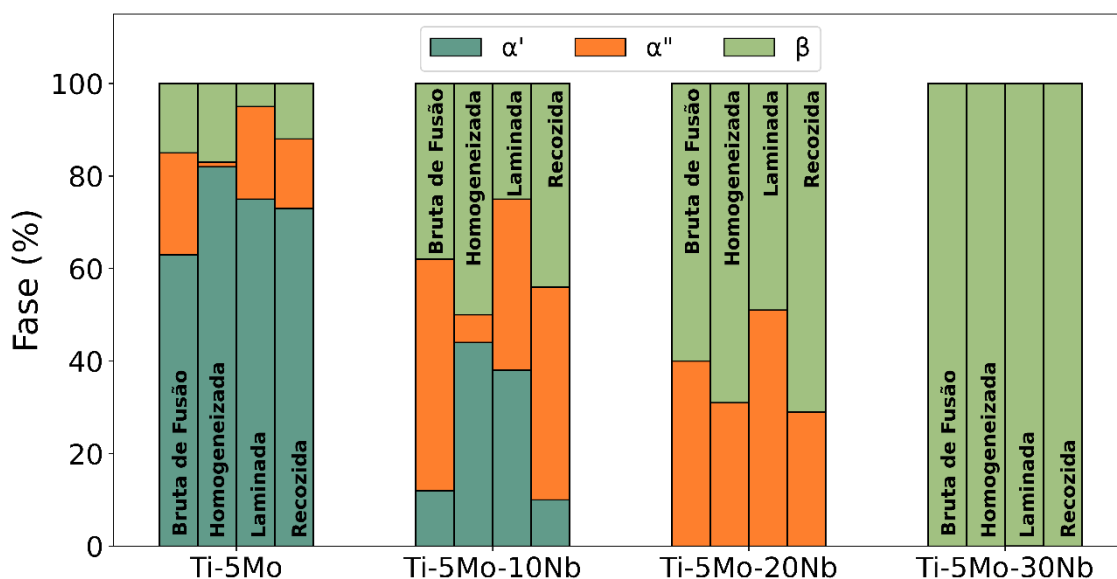


Figura 40 - Análise quantitativa de fases das ligas do sistema Ti-5Mo-Nb em função dos processamentos termomecânicos.

A variação do parâmetro de rede da fase β em função dos processamentos termomecânicos para as ligas Ti-5Mo, Ti-5Mo-10Nb, Ti-5Mo-20Nb e Ti-5Mo-30Nb é apresentada na Figura 41.

As variações no parâmetro de rede das amostras acontecem devido às mudanças nas quantidades de fases. Nas amostras com a presença de fase α'' (Ti-5Mo, Ti-5Mo-10Nb e Ti-5Mo-20Nb) o parâmetro de rede da fase β aumentou após o tratamento térmico de homogeneização, visto que a quantidade de fase α'' , que é responsável por comprimir as outras fases, diminuiu após esse processo.

Nas amostras das ligas Ti-5Mo-10Nb e Ti-5Mo-30Nb, após a laminação, o parâmetro de rede, comparado ao da amostra homogeneizada, também aumentou, resultado da presença da distorção da rede, causada pela deformação mecânica. O recozimento aliviou as tensões internas do processo laminação, assim, o parâmetro de rede da fase β diminuiu. Já o parâmetro de rede da liga Ti-5Mo-20Nb laminada voltou a diminuir devido ao aumento da quantidade de fase α'' .

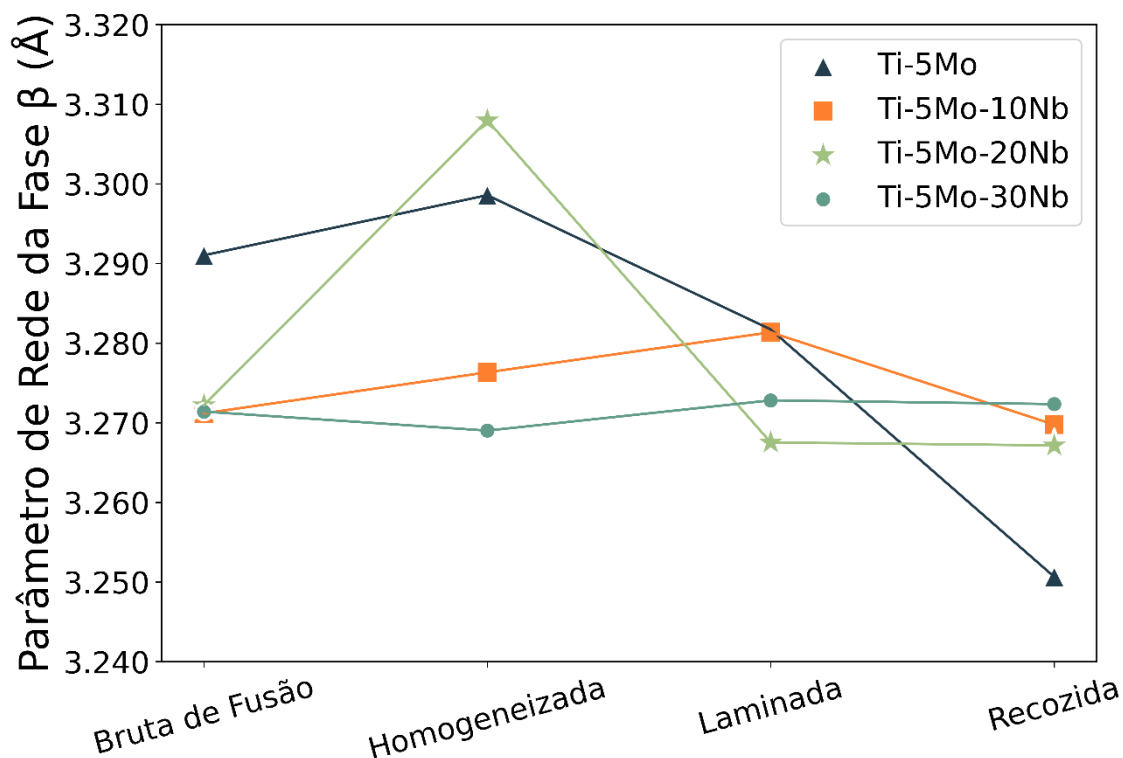


Figura 41 - Variação do parâmetro de rede da fase β das ligas do sistema Ti-5Mo-Nb em função dos processamentos termomecânicos.

As micrografias ópticas, após cada condição de processamento, das ligas Ti-5Mo, Ti-5Mo-10Nb, Ti-5Mo-20Nb e Ti-5Mo-30Nb são apresentadas nas Figuras 42, 43, 44 e 45, respectivamente. As micrografias eletrônicas de varredura para as mesmas amostras são mostradas nas Figuras 46, 47, 48 e 49. As imagens corroboraram com os resultados obtidos pela difração de raios X e o refinamento pelo método de Rietveld.

Nas figuras referentes à liga Ti-5Mo, em todas as condições de processamento, é possível observar agulhas típicas das estruturas das fases α' e α'' e contornos de grão da fase β . Observa-se também um aumento de estruturas lamelares e agulhas mais grosseiras, típicas da fase α' do titânio na amostra após o tratamento térmico de homogeneização e laminação.

A microestrutura da liga Ti-5Mo-10Nb também apresenta agulhas típicas das fases α' e α'' do titânio e contornos de grãos da fase β em todas as condições.

As micrografias da liga Ti-5Mo-20Nb apresentam contornos de grãos típicos da fase β em todas as condições, sendo possível observar algumas agulhas características da fase α'' no interior dos grãos das amostras.

As imagens das amostras da liga Ti-5Mo-30Nb apresentam contornos de grãos da fase β . Somente na imagem de microscopia eletrônica de varredura da amostra laminada observa-se algumas estruturas aciculares da fase α'' no interior do grão.

As micrografias das amostras laminadas apresentam deformação nos contornos de grãos, que são menores e se mostram alongados na direção da laminação.

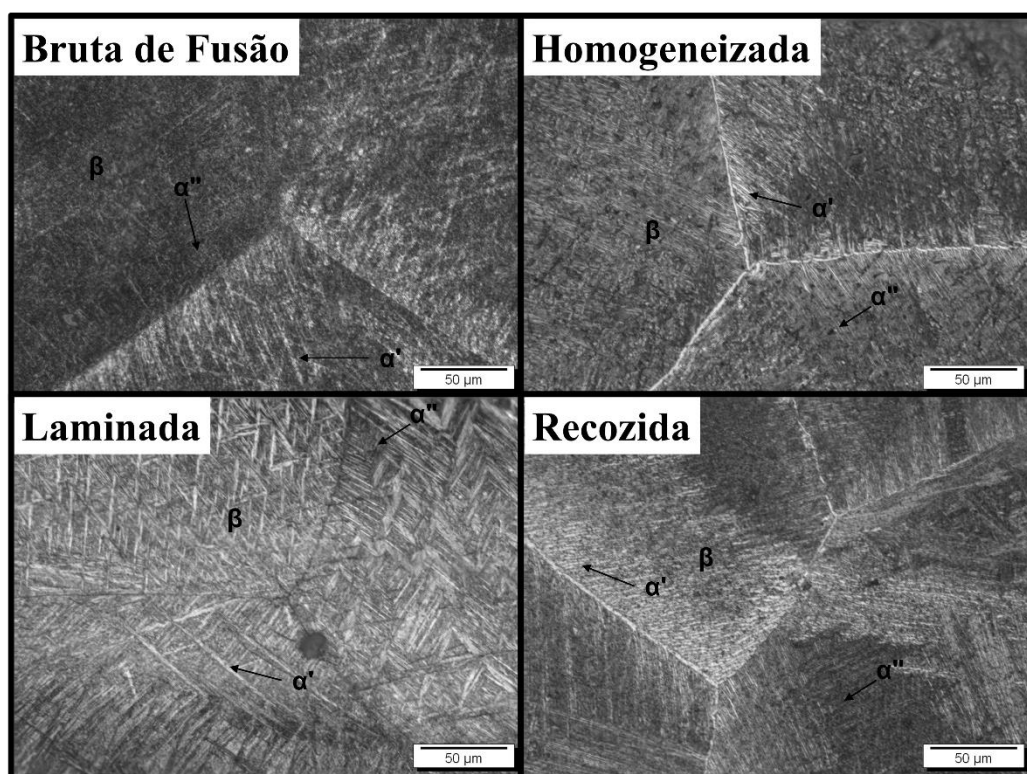


Figura 42 - Micrografias por microscopia óptica das liga Ti-5Mo, em função dos processamentos termomecânicos, com ampliação de 500x.

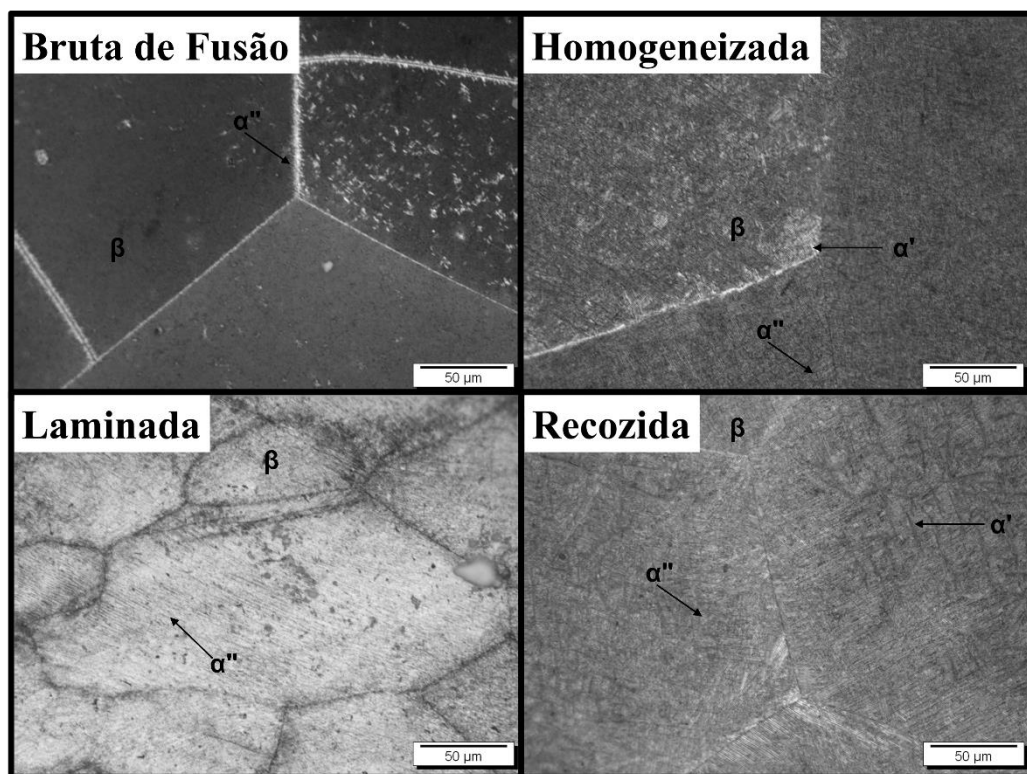


Figura 43 - Micrografias por microscopia óptica das liga Ti-5Mo-10Nb, em função dos processamentos termomecânicos, com ampliação de 500x.

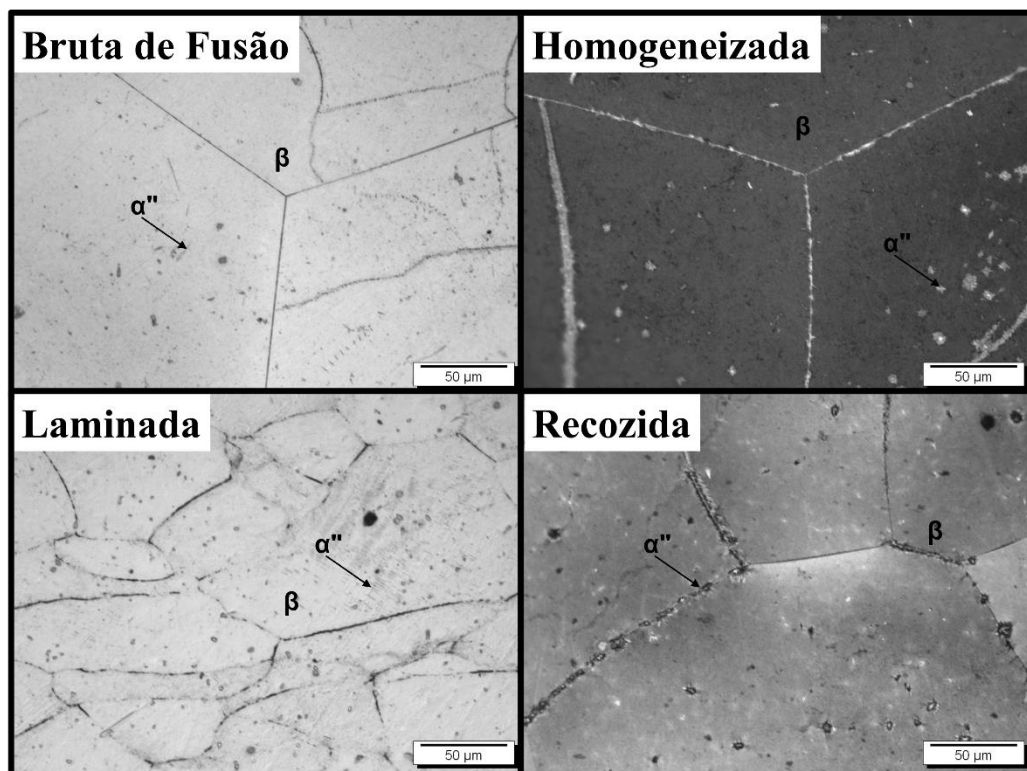


Figura 44 - Micrografias por microscopia óptica das liga Ti-5Mo-20Nb, em função dos processamentos termomecânicos, com ampliação de 500x.

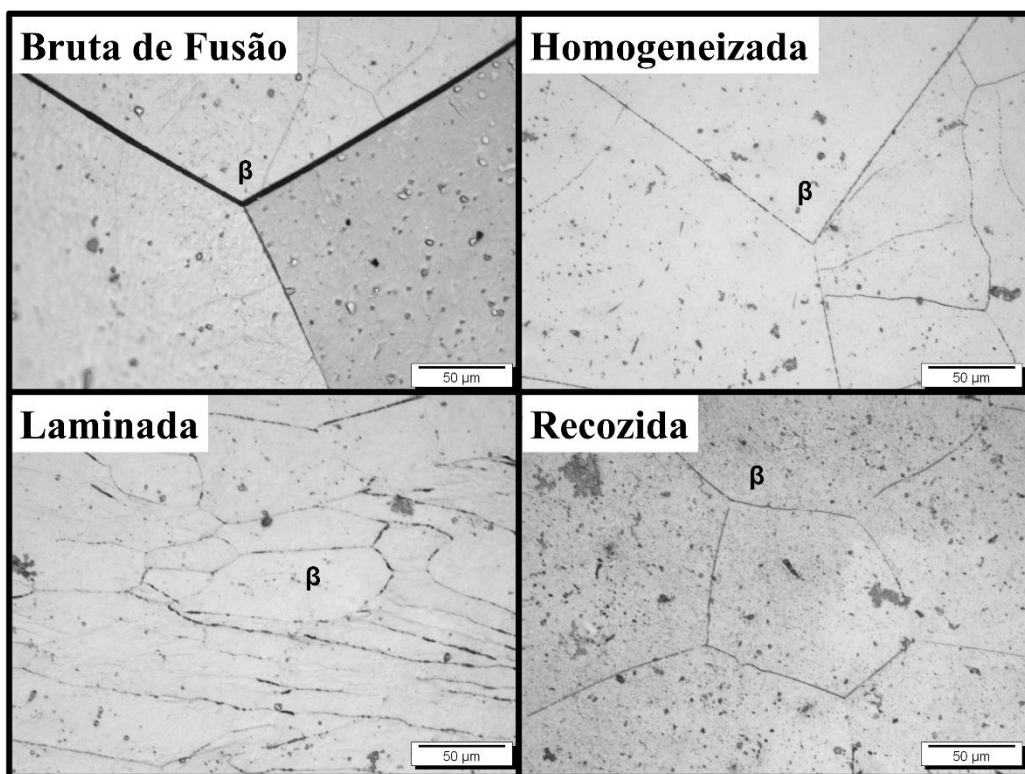


Figura 45 - Micrografias por microscopia óptica das liga Ti-5Mo-30Nb, em função dos processamentos termomecânicos, com ampliação de 500x.

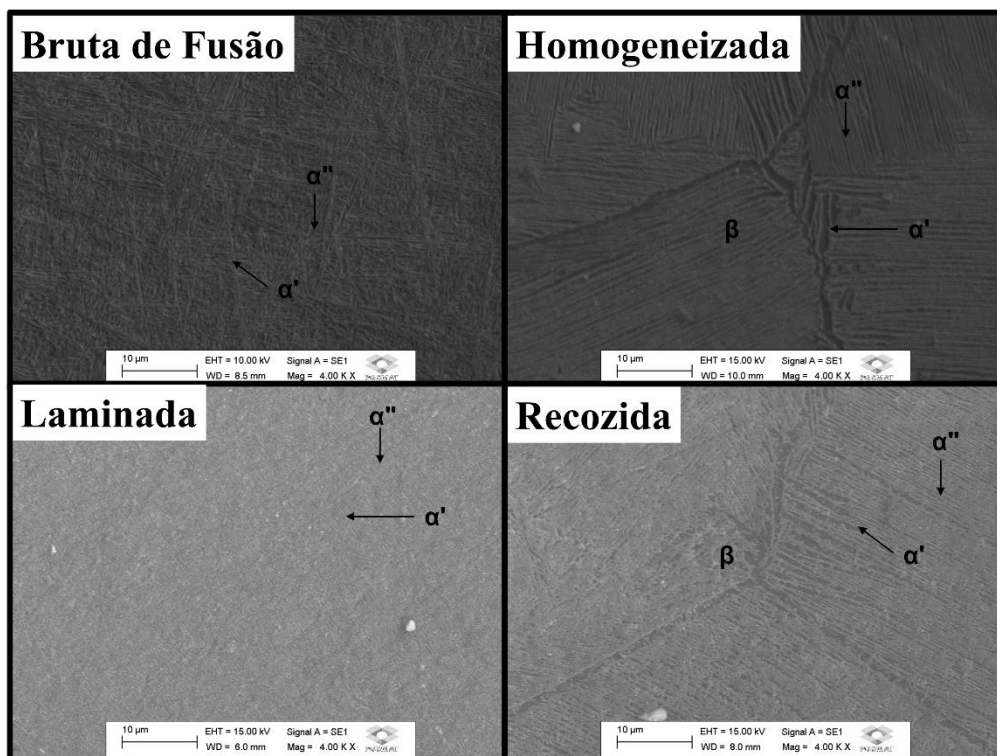


Figura 46 - Micrografias por microscopia eletrônica de varredura das liga Ti-5Mo, em função dos processamentos termomecânicos, com ampliação de 4000x.

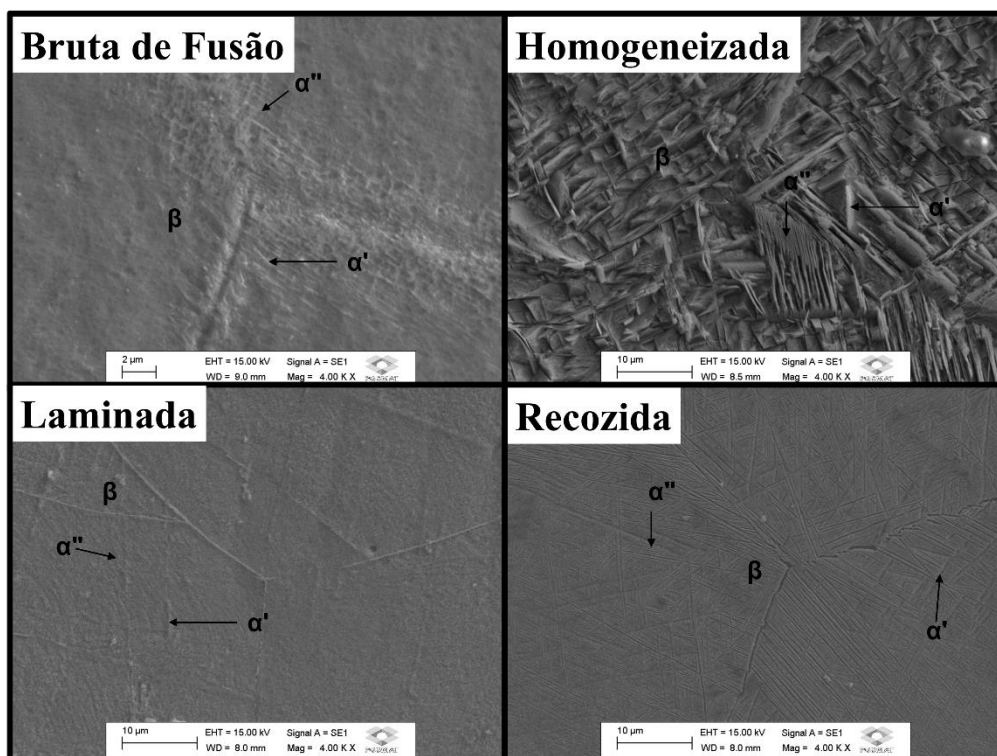


Figura 47 - Micrografias por microscopia eletrônica de varredura das liga Ti-5Mo-10Nb, em função dos processamentos termomecânicos, com ampliação de 4000x.

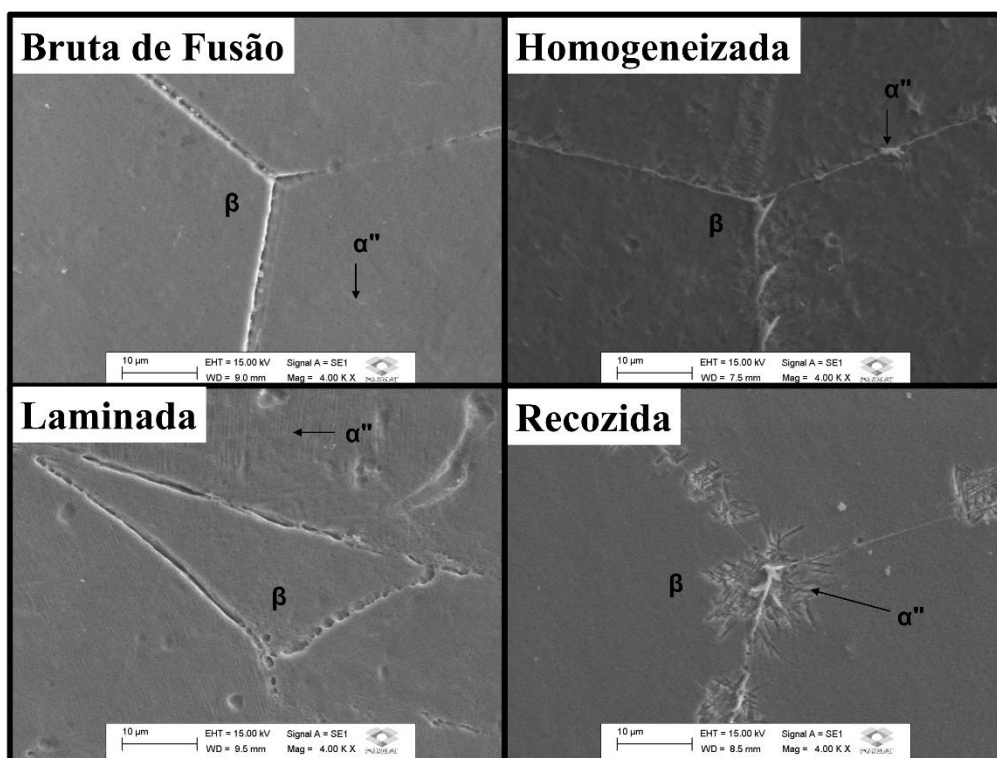


Figura 48 - Micrografias por microscopia eletrônica de varredura das liga Ti-5Mo-20Nb, em função dos processamentos termomecânicos, com ampliação de 4000x.

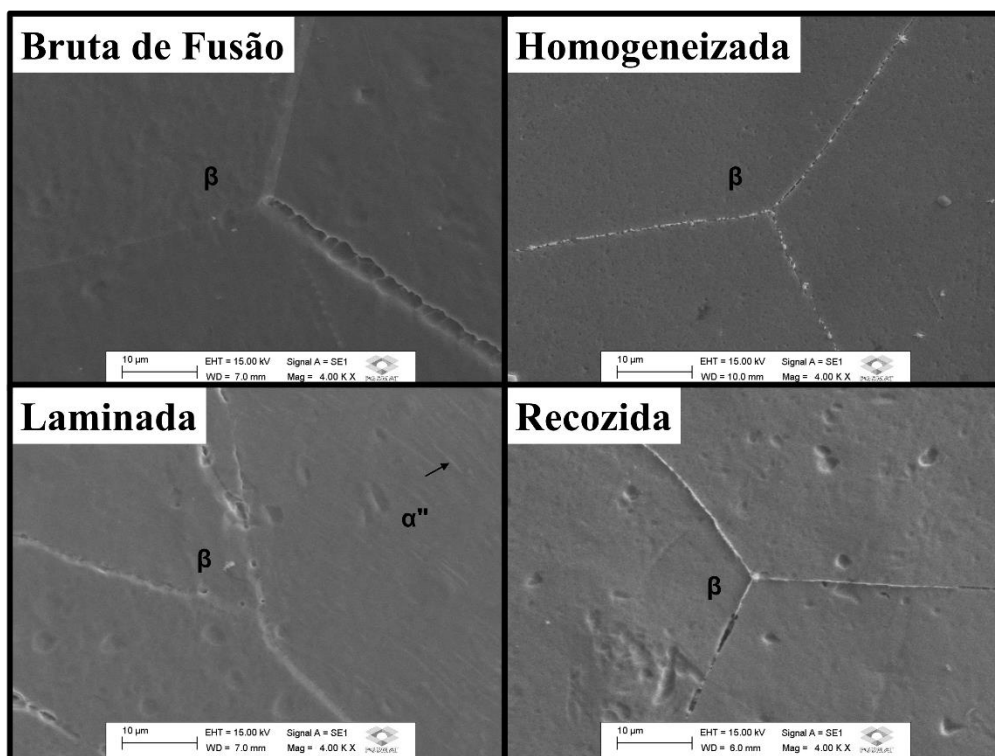


Figura 49 - Micrografias por microscopia eletrônica de varredura das liga Ti-5Mo-30Nb, em função dos processamentos termomecânicos, com ampliação de 4000x.

Os valores de microdureza Vickers em função dos processamentos termomecânicos das ligas estudadas são apresentados na Figura 50.

Devido à formação de solução sólida efeito de endurecimento por precipitação de fase, todas as amostras apresentaram valores superiores ao Ti-CP (148 HV) (MANDA; CHAKKINGAL; SINGH, 2014). As amostras Ti-5Mo e Ti-5Mo-20Nb brutas de fusão e laminadas a quente, Ti-5Mo-10Nb homogeneizadas e recozidas e Ti-5Mo-30Nb laminada apresentaram valores semelhantes a Ti-6Al-4V (304 HV) e AISI 316L (289 HV).

Em geral, a laminação a quente tendeu a elevar os valores de microdureza das amostras como resultado do aumento da densidade de discordâncias devido à deformação termomecânica (BANERJEE; NAG; STECHSCHULTE; FRASER, 2004), enquanto os tratamentos térmicos provocaram uma redução nesses valores devido ao alívio de tensões. No entanto, essa tendência não foi observada para a amostra de Ti-5Mo-20Nb, que apresentou elevada microdureza após os tratamentos térmicos, possivelmente devido à formação da fase metaestável ω , que torna o material mais frágil e mais duro (FIKENI; ANNAN; MUTOMBO; MACHAKA, 2021; KURODA; BUZALAF; GRANDINI, 2016; LEE; JU; CHERN LIN, 2002). Thoemmes et al. (THOEMMES; IVANOV;

KASHIMBETOVA, 2018) encontraram resultados semelhantes para amostras de Ti-29Nb tratadas termicamente a 1000 °C por 24h e resfriadas lentamente.

A amostra Ti-5Mo-10Nb bruta de fusão também possui um valor de microdureza Vickers muito elevado, em comparação as outras amostras estudadas, indicando também a possível presença de fase ω .

Para um biomaterial metálico, é importante manter a microdureza baixa para, assim, facilitar o processo de conformação mecânica para a produção dos dispositivos médicos, como implantes, placas e parafusos. Por outro lado, um material muito duro pode se tornar frágil e quebradiço (KURODA; BUZALAF; GRANDINI, 2016).

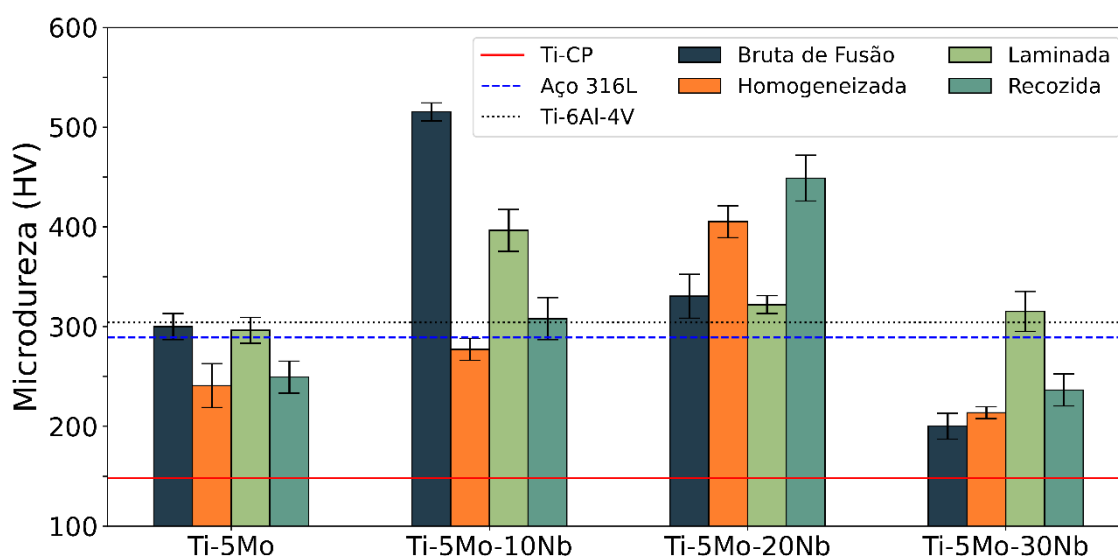


Figura 50 – Microdureza Vickers das ligas do sistema Ti-5Mo-Nb, em função dos processamentos termomecânicos.

A Figura 51 mostra os valores de módulo de elasticidade das ligas Ti-5Mo, Ti-5Mo-10Nb, Ti-5Mo-20Nb e Ti-5Mo-30Nb após a laminação e recozimento. As medidas de módulo foram feitas apenas para essas amostras devido a necessidade de um tamanho regular para as análises.

A microestrutura das ligas de titânio e, conseqüentemente, suas propriedades mecânicas estão relacionadas ao teor de elementos β -estabilizadores presentes na liga e aos processamentos termomecânicos à que essa liga é submetida (CARDOSO; FERRANDINI; LOPES; CREMASCO *et al.*, 2014).

As diferentes fases do titânio também apresentam propriedades mecânicas distintas. Em relação ao módulo de elasticidade, a fase ω possui os maiores valores,

seguida pelas fases α , α' , α'' e β (LEYENS; PETERS, 2003; LÜTJERING; WILLIAMS, 2007).

É possível observar que a adição de nióbio às ligas e os diferentes tratamentos termomecânicos foram responsáveis por alterarem o valor do módulo de elasticidade das amostras. A liga Ti-5Mo laminada possui módulo de elasticidade de 102 GPa e, com a adição de 10% em peso de nióbio, diminui para 98 GPa. Com a adição de mais nióbio o módulo das amostras reduz ainda mais, passando por 86 GPa, para a liga Ti-5Mo-20Nb, até 73 GPa para a liga Ti-5Mo-30Nb. Dessa forma, conforme a quantidade de fase β aumenta nas ligas laminadas, o módulo de elasticidade diminui.

Nas amostras Ti-5Mo-10Nb e Ti-5Mo-30Nb, após o recozimento ocorreu uma diminuição do módulo de elasticidade, que pode ser explicado pelo aumento da fase β .

Após o recozimento da amostra Ti-5Mo, os valores de módulo nas duas condições se mantiveram próximos. Ho (HO, 2008; HO; JU; CHERN LIN, 1999) mostrou que, para ligas do sistema Ti-Mo, a fase α'' apresenta os menores valores de módulo de elasticidade, em relação às outras fases. Assim, analisando a quantidade de fases α'' e β somadas para essa liga, observa-se que os valores estão próximos para as condições laminada e recozida, explicando a pouca variação do módulo de elasticidade dessas duas amostras.

O elevado valor de módulo da amostra Ti-5Mo-10Nb laminada e o aumento do módulo de elasticidade da amostra Ti-5Mo-20Nb recozida, em relação à amostra laminada dessa mesma liga, podem indicar a presença de fase ω que, entre todas as fases, possui os maiores valores de módulo (KURODA; BUZALAF; GRANDINI, 2016).

No geral, todas as ligas produzidas possuem módulo de elasticidade menor ou próximo que o Ti-cp (105 - 110 GPa), aço 316L (cerca de 200 GPa) e a liga Ti-6Al-4V (100 - 110 GPa) (LEYENS; PETERS, 2003).

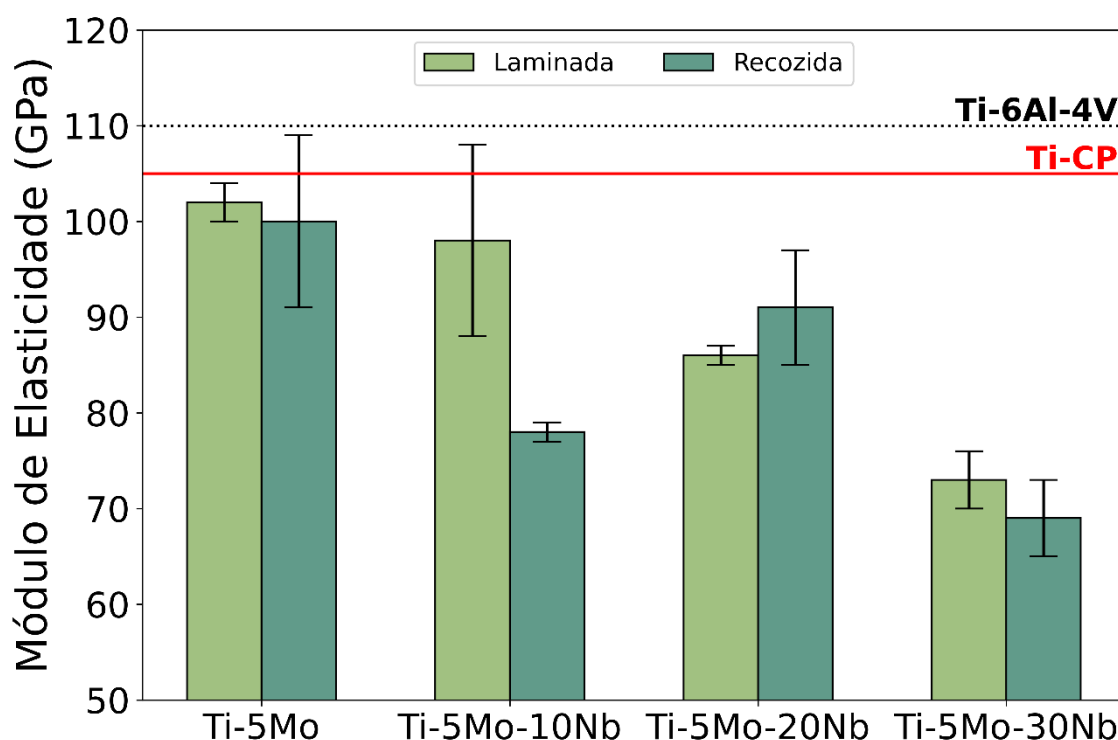


Figura 51 - Módulo de elasticidade das ligas do sistema Ti-5Mo-Nb, após a laminação e tratamento térmico de recozimento.

Ligas β de titânio tendem a possuir os menores valores de módulo de elasticidade e dureza e, visto que o Nb é um elemento estabilizador dessa fase, as duas propriedades mecânicas estudadas variam na mesma proporção. Dessa forma, um bom parâmetro para se avaliar a melhor performance mecânica de ligas de titânio com nióbio é calcular a relação dureza/módulo (H/E) (COSSÚ; VICENTE; CARDOSO; SCHETTINI *et al.*, 2019; NUNES; GABRIEL; NUNES; ARAÚJO *et al.*, 2017).

A relação H/E é proporcional à resistência ao desgaste das ligas, que está relacionada à deformação elástica do material. Materiais com elevada resistência ao desgaste possui maior vida útil (LING; HUANG; BAI; LI *et al.*, 2021; WEI SHIZHONG, 2020).

Para o cálculo da razão H/E, utilizou-se a Equação 9 para converter os valores de HV para GPa (ATTAR; BERMINGHAM; EHEMAM-HAGHIGHI; DEGHAN-MANSHADI *et al.*, 2019; SUN; LIANG; XU; WANG *et al.*, 2008).

$$H_{GPa} = \frac{H_v \times 0,009807}{0,93} \quad (9)$$

A Figura 52 mostra os resultados dos cálculos de H/E calculados para as ligas trabalhadas, comparadas com alguns outros biomateriais metálicos. Estudos anteriores indicaram que materiais com razão $H/E \geq 0,04$ exibem boa resistência ao desgaste (EHTEMAM-HAGHIGHI; PRASHANTH; ATTAR; CHAUBEY *et al.*, 2016; LING; HUANG; BAI; LI *et al.*, 2021).

As amostras recozidas das ligas Ti-5Mo-10Nb e Ti-5Mo-20Nb, possuem razão H/E maiores que 0,04. Dentre as amostras laminadas, apenas a Ti-5Mo-10Nb e Ti-5Mo-30Nb apresentam resultados que indicam boa resistência ao desgaste. O melhor resultado encontrado foi para a liga Ti-5Mo-20Nb recozida (0,052), devido sua alta dureza.

Comparando os dados obtidos com outros biomateriais metálicos, todas as amostras estudadas possuem valores de razão H/E superiores ao Ti-CP e aço 316L (0,015), e apenas a amostra Ti-5Mo recozida não possui valor acima da liga Ti-6Al-4V (0,029).

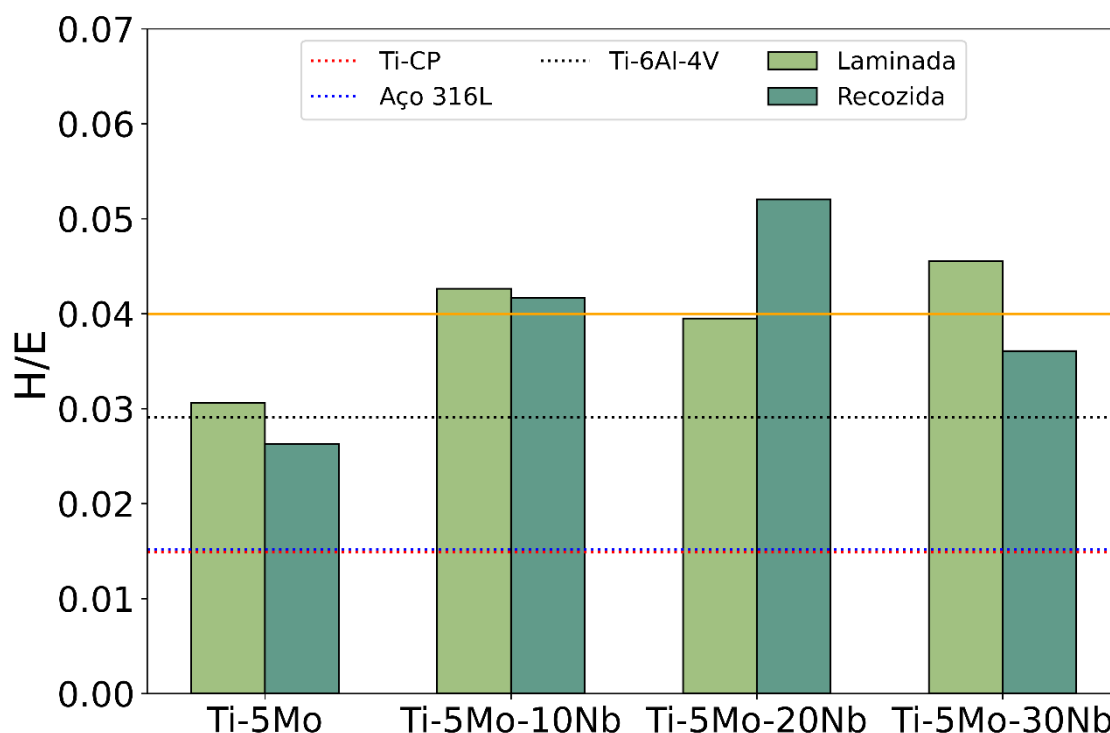


Figura 52 - Razão H/E das ligas do sistema Ti-5Mo-Nb, após laminação e recozimento.

5.4. EFEITO DO ELEMENTO SUBSTITUCIONAL

Nessa seção será analisado o efeito do nióbio na estrutura, microestrutura e algumas propriedades mecânicas em ligas do sistema Ti-5Mo-Nb. Para tanto, serão analisadas as amostras recozidas, que é considerado nesse trabalho como o estado final das ligas.

Sabe-se que o molibdênio é um elemento fortemente β -estabilizador e estabiliza a fase β com concentrações acima de 10% (CHEN; CUI; ZHANG, 2020; HO; JU; CHERN LIN, 1999). Esse efeito foi demonstrado e é apresentado na Figura 53, que mostra os difratogramas de raios X das amostras em função da adição dos elementos substitucionais. A Figura 54 apresenta a quantidade de fases das ligas em função da adição de nióbio.

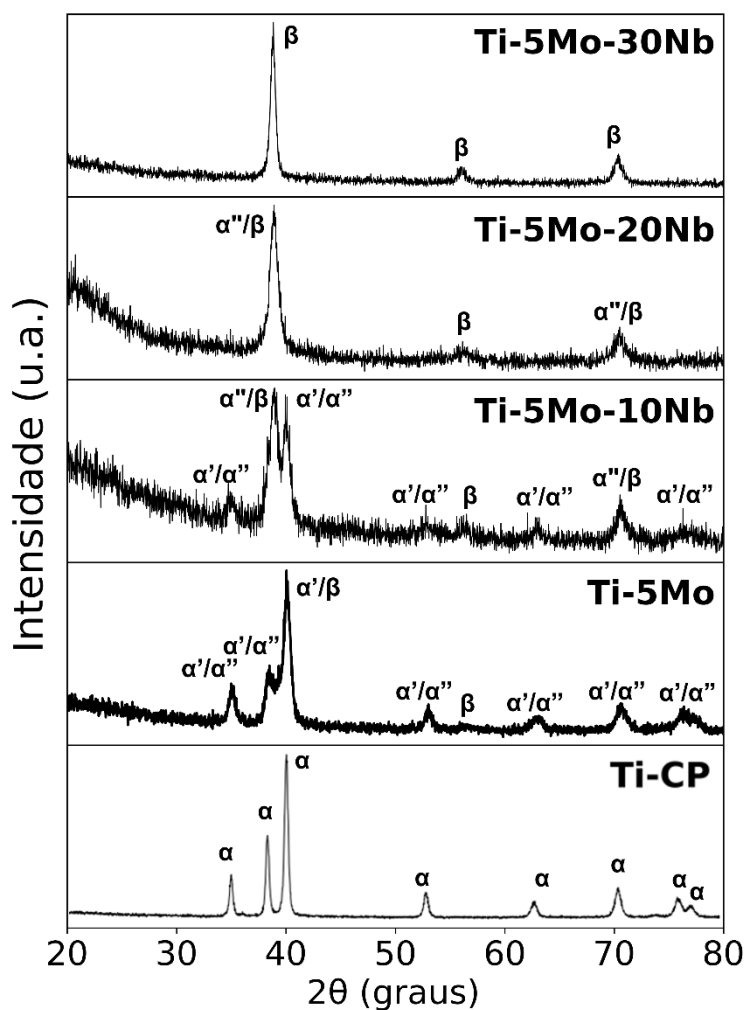


Figura 53 - Difratogramas de raios X das ligas do sistema Ti-5Mo-Nb em função do teor de nióbio, comparados com o Ti-CP.

Adicionando apenas 5% de molibdênio ao titânio já é possível observar picos da fase β no difratograma da Liga Ti-5Mo. Essa liga, produzida para ser a liga de referência após a adição de nióbio, apresenta ainda picos das fases martensíticas α' e α'' .

Com a adição de nióbio, percebe-se uma transição da fase α' para α'' . Na amostra Ti-5Mo-10Nb há um aumento dos picos da fase β e α'' , quantificada na Figura 55, que mostra a redução da quantidade de fase α' .

Com a adição de 20% de nióbio, já não são observados picos α' , sendo a liga Ti-5Mo-20Nb composta pelas fases α'' e β . Por fim, a liga Ti-5Mo-30Nb apresenta apenas picos referentes a fase β do titânio.

A ação β -estabilizadora do nióbio é demonstrada na Figura 54, onde observa-se o aumento da quantidade dessa fase conforme se acrescenta Nb às ligas.

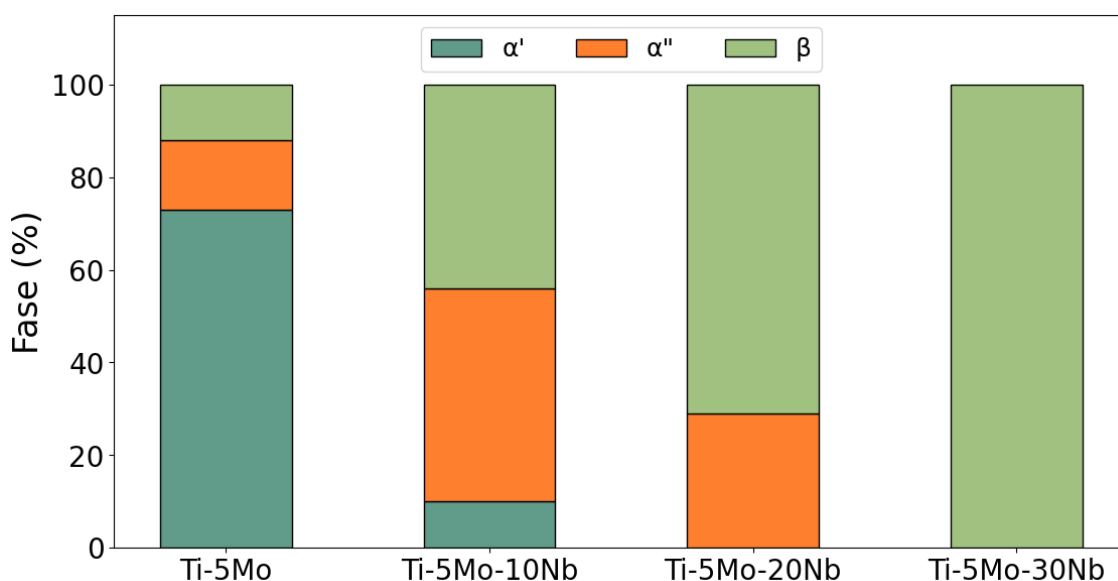


Figura 54 - Análise quantitativa de fases das ligas do sistema Ti-5Mo-Nb em função do teor de nióbio.

A Figura 55 mostra a variação do parâmetro de rede da fase β em função da adição de nióbio. Observa-se uma tendência de crescimento do parâmetro de rede com o aumento da concentração de nióbio, devido ao maior raio atômico desse elemento (1,46 Å) em relação ao titânio que está sendo substituído (1,45 Å). Outro fator que implica no aumento do parâmetro de rede é a redução da quantidade de fase α'' que comprime as outras fases da rede.

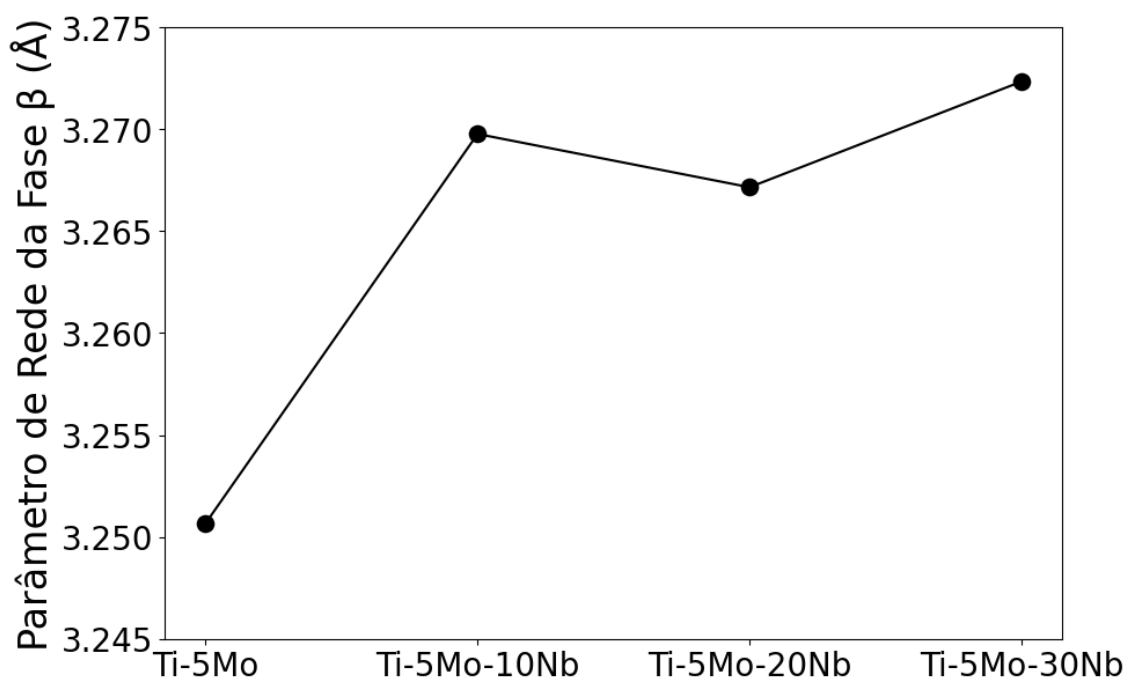


Figura 55 - Variação do parâmetro de rede da fase β em função do teor de nióbio das ligas do sistema Ti-5Mo-Nb.

As Figuras 56 e 57 apresentam, respectivamente, as micrografias ópticas e eletrônicas de varredura das amostras das ligas do sistema estudado, após recozimento.

A microestrutura das ligas Ti-5Mo e Ti-5Mo-10Nb é composta por pequenas agulhas aciculares e estruturas lamelares, típicas das fases α'' e α' , respectivamente e contornos de grãos da fase β . Observa-se a diminuição da quantidade de agulhas mais grosseiras características da fase α' na microestrutura da amostra com 10% de nióbio. A liga Ti-5Mo-20Nb apresenta algumas agulhas finas da fase α'' nas regiões dos contornos de grão da fase β , e a microestrutura da liga Ti-5Mo-30Nb é composta apenas por contornos de grãos característicos da fase β .

Portanto, a microestrutura das ligas estudadas foi sensível à adição de nióbio, observando-se a diminuição do número de agulhas características das fases martensíticas α' e α'' com o aumento do teor do elemento β -estabilizador.

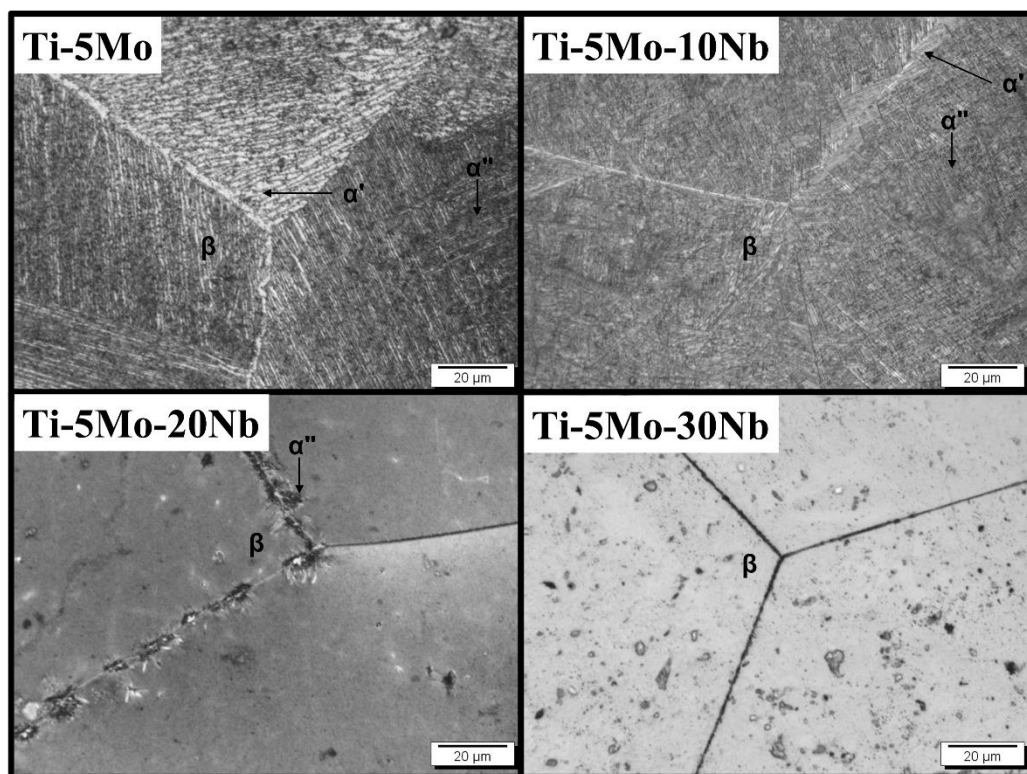


Figura 56 - Micrografias por microscopia óptica das ligas do sistema Ti-5Mo-Nb, em função do teor de nióbio, após recozimento, com ampliação de 1000x.

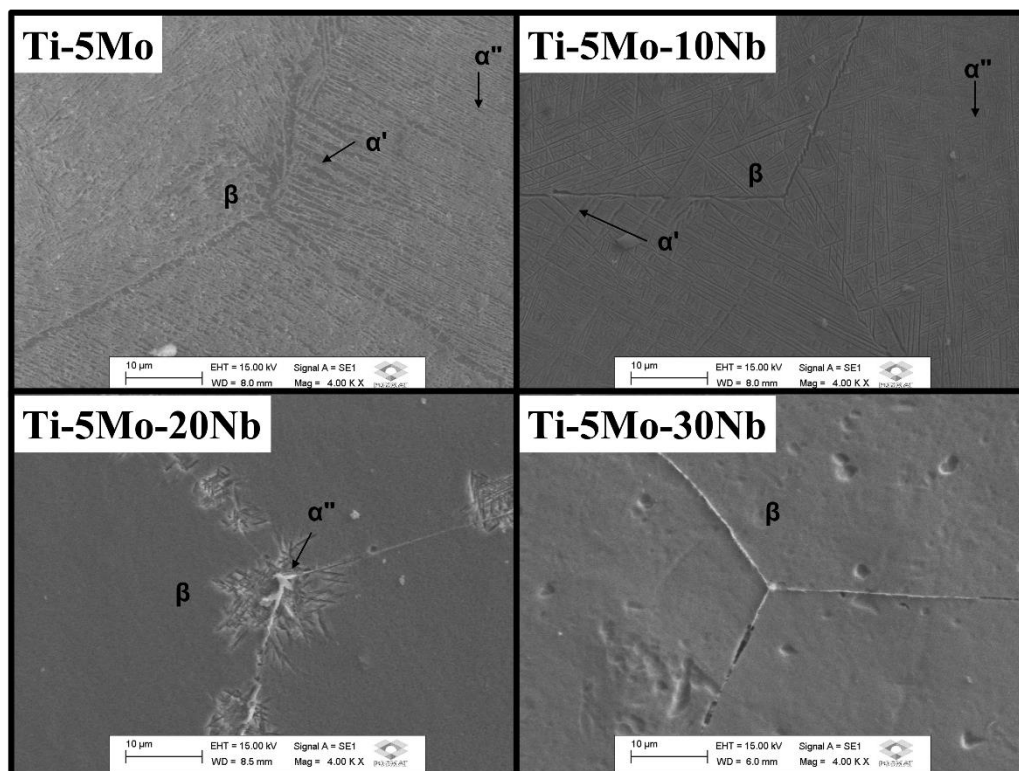


Figura 57 - Micrografias por microscopia eletrônica de varredura das ligas do sistema Ti-5Mo-Nb, em função do teor de nióbio, após recozimento, com ampliação de 4000x.

Na Figura 58 são apresentados os valores de microdureza Vickers das ligas estudadas, na condição recozida, comparados com o Ti-CP. Devido ao endurecimento das ligas por solução sólida em consequência da adição de molibdênio e nióbio, todas as amostras possuem microdureza maior que o Ti-CP.

A microdureza da liga Ti-5Mo-10Nb aumenta, comparada com a Ti-5Mo devido ao aumento da fase α'' em relação à α' , já que a primeira endurece mais o material que a segunda. A fase β apresenta a menor dureza dentre as demais fases, explicando a baixa microdureza Vickers da liga Ti-5Mo-30Nb. A liga Ti-5Mo-20Nb possui o maior valor de dureza entre as ligas recozidas estudadas, possivelmente devido à precipitação de fase ω durante o processamento dessa amostra.

Por ter um baixo valor de microdureza, a liga Ti-5Mo-30Nb apresenta melhores resultados em termos de conformação mecânica, visto que um material menos duro pode ser mais facilmente trabalhado para produção dos dispositivos médicos necessários.

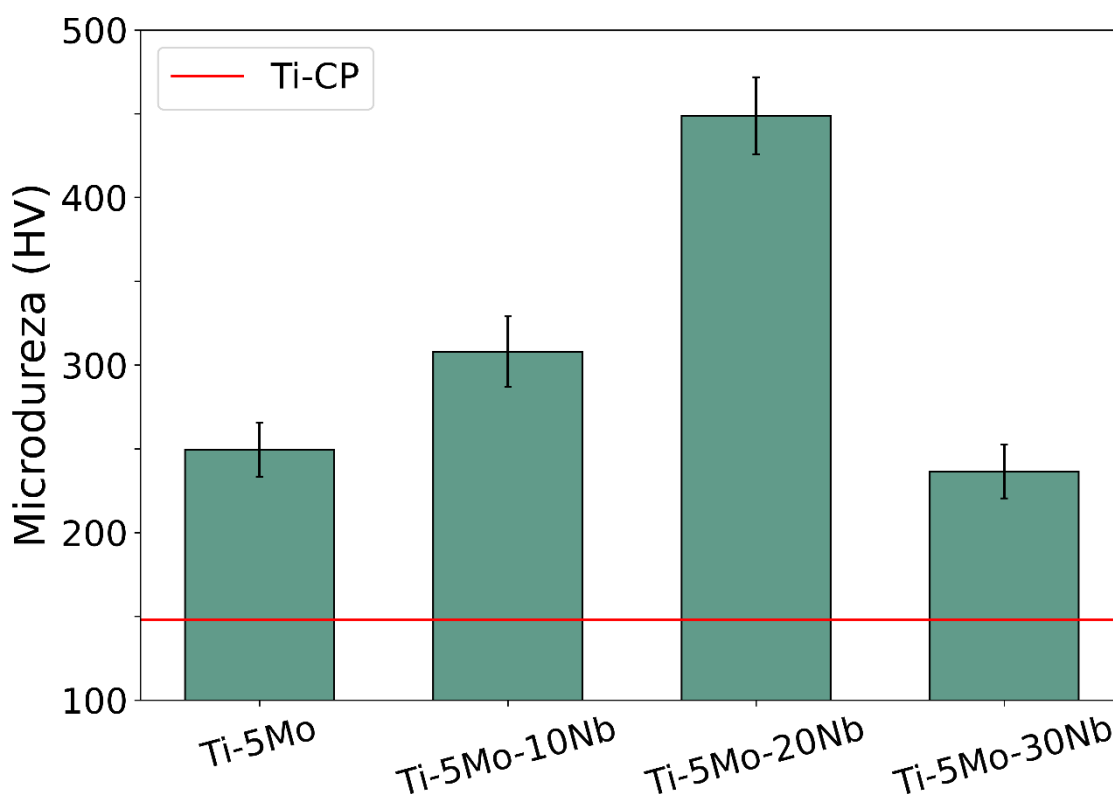


Figura 58 – Microdureza Vickers das ligas do sistema Ti-5Mo-Nb, em função do teor de nióbio, após recozimento.

O módulo de elasticidade dinâmico das ligas, em função da concentração de nióbio é mostrado na Figura 59. É observada uma tendência de decréscimo do

módulo com o acréscimo de nióbio, devido ao aumento de fase β , exceto para a liga Ti-5Mo-20Nb, que possui valor maior que a liga com 10% de nióbio. O alto valor de módulo dessa amostra, que também possui o maior valor de microdureza Vickers dentre todas as amostras na mesma condição de processamento, é mais um indicativo da presença de fase ω nessa liga. A liga Ti-5Mo recozida tem valor de módulo de Young semelhante ao Ti-CP e as demais possuem módulo mais baixo que essa liga comercialmente utilizada.

De acordo com a previsão feita pela teoria do orbital molecular, a liga Ti-5Mo-30Nb teria módulo de elasticidade entre 60 e 70 GPa, resultado confirmado após os ensaios de módulo de elasticidade dinâmico.

A liga Ti-5Mo-30Nb (69 GPa) possui o menor valor de módulo de elasticidade entre as amostras estudadas, mais próximo ao osso cortical humano (~30 GPa), outra condição favorável para aplicação dessa liga como biomaterial para implante.

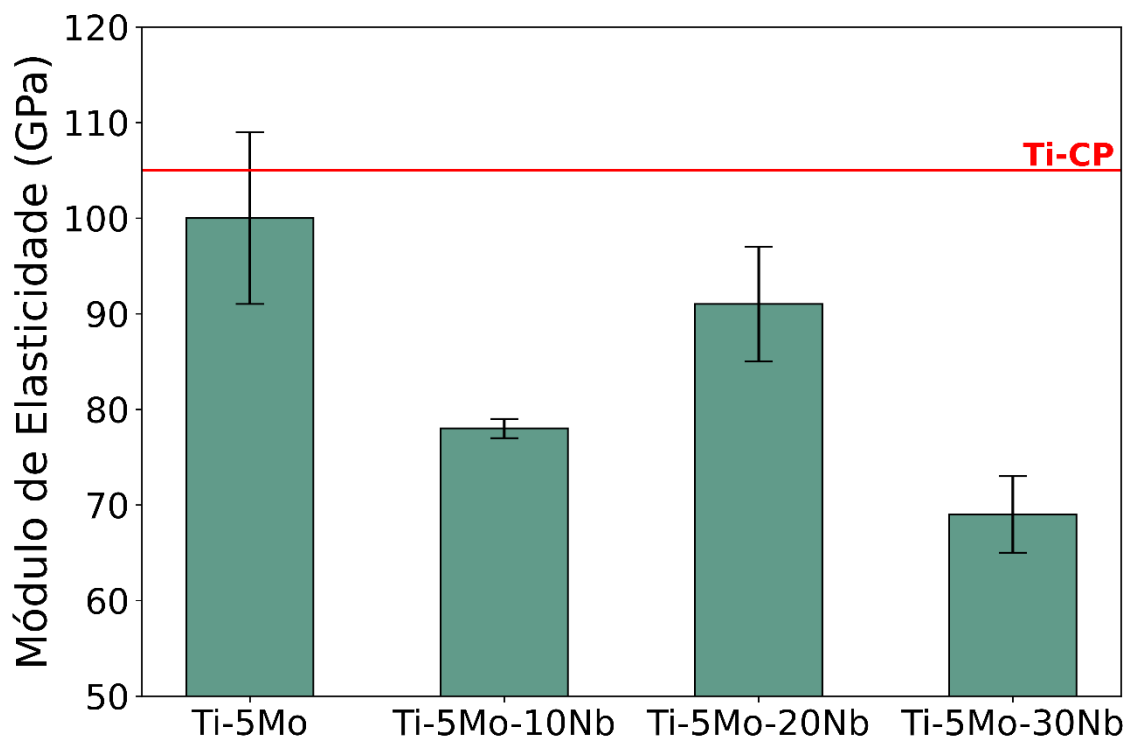


Figura 59 – Módulo de elasticidade das ligas do sistema Ti-5Mo-Nb, em função do teor de nióbio, após recozimento.

A Figura 60 compara a razão H/E das ligas recozidas estudadas, em função do teor de nióbio. Todas as ligas possuem valores acima do Ti-CP, indicando possuírem resistência ao desgaste superior ao biomaterial metálico utilizado comercialmente. As amostras de Ti-5Mo-10Nb e Ti-5Mo-20Nb apresentaram resultados superiores à 0,04,

mostrando resistência ao desgaste adequada para um biomaterial metálico. A liga Ti-5Mo-20Nb é a que apresenta a melhor relação H/E (0,052).

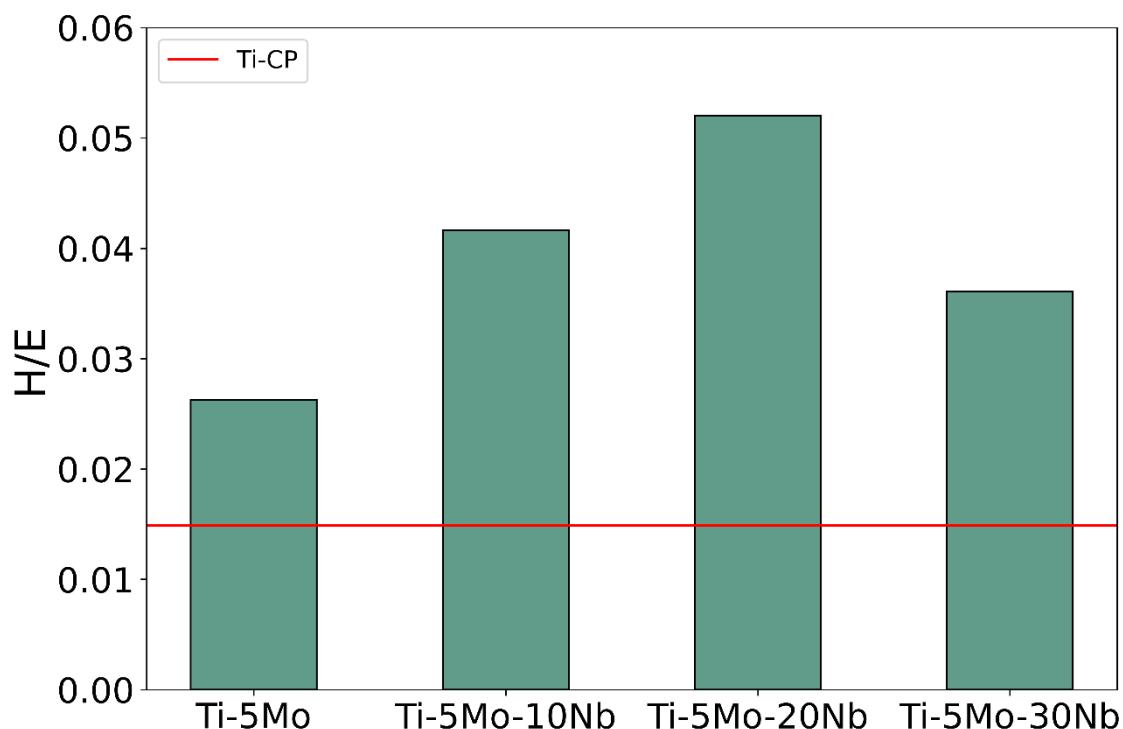


Figura 60 – Razão H/E das ligas do sistema Ti-5Mo-Nb, em função do teor de nióbio, após recozimento.

5.5. AS LIGAS ESTUDADAS PARA APLICAÇÕES BIOMÉDICAS

Essa seção tem por finalidade resumir os resultados obtidos das ligas estudadas. A Tabela 8 indica as amostras que possuem propriedades mais adequadas para aplicação na área biomédica.

As ligas com menos teor de Nb possuem valores mais baixos de densidade, mas acima do Ti-CP. As amostras de Ti-5Mo-30Nb bruta de fusão, homogeneizada e recozida são as únicas que apresentam microestrutura β . Todas as amostras da liga Ti-5Mo possuem dureza igual ou menor que 300 HV, assim como a Ti-5Mo-10Nb homogeneizada, e Ti-5Mo-30Nb bruta de fusão, homogeneizada e recozida. Em relação ao módulo, os melhores resultados foram para a liga Ti-5Mo-10Nb recozida e Ti-5Mo-30Nb laminada e recozida. Por fim, as amostras que apresentam melhor resistência ao desgaste, com razão H/V acima de 0,04 foram a Ti-5Mo-10Nb laminada e recozida, Ti-5Mo-20Nb recozida e Ti-5Mo-30Nb laminada. Todas as ligas não são citotóxicas, de acordo com os testes de viabilidade e adesão celular.

Tabela 8 - Resumo das propriedades das ligas do sistema Ti-5Mo-Nb. As ligas marcadas com ✓ indica propriedades mais adequadas para aplicações biomédicas.

Liga	Condição	Densidade	Fase β	Dureza	Módulo	H/E
Ti-5Mo	Bruta de Fusão			✓		
	Homogeneizada	✓		✓		
	Laminada a Quente			✓		
	Recozida			✓		
Ti-5Mo-10Nb	Bruta de Fusão					
	Homogeneizada			✓		
	Laminada a Quente	✓				✓
	Recozida				✓	✓
Ti-5Mo-20Nb	Bruta de Fusão					
	Homogeneizada					
	Laminada a Quente					
	Recozida					✓
Ti-5Mo-30Nb	Bruta de Fusão		✓	✓		
	Homogeneizada		✓	✓		
	Laminada a Quente				✓	✓
	Recozida		✓	✓	✓	

6. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos conclui-se que:

- As ligas produzidas se mostraram de acordo com as previsões teóricas de fases feitas pela teoria do orbital molecular e molibdênio equivalente;
- O mapeamento químico das amostras mostrou que não há aglomerados, sem segregados de elementos, indicando boa homogeneidade dos lingotes produzidos;
- A densidade das ligas se manteve baixa e próxima a do Ti-cp, aumentando conforme a quantidade de nióbio foi crescendo;

- Os resultados de composição química semiquantitativa por EDS, mapeamento químico e densidade confirmaram a boa qualidade dos lingotes produzidos e que os elementos constituintes das amostras estão próximos das composições nominais propostas inicialmente;
- A microestrutura das ligas se mostrou sensível à adição de nióbio e dos processamentos termomecânicos realizados: a quantidade de fase β foi crescente conforme se aumentou o teor de nióbio das ligas, sendo que a liga Ti-5Mo-30Nb apresentou apenas essa fase. Os tratamentos térmicos de promoveram crescimento das fases α' e β e diminuição da fase α'' , enquanto a laminação fez diminuir as fases α' e β e aumentou a quantidade de fase α'' .
- A liga com 30% de nióbio foi sensível apenas à laminação a quente, permanecendo com microestrutura β nas demais condições de processamento;
- A dureza de todas as amostras aumentou devido ao endurecimento por solução sólida;
- A laminação aumentou a microdureza das amostras devido ao aumento das discordâncias causado pelo processo de deformação mecânica.
- A adição de nióbio diminuiu o módulo de elasticidade das amostras, a exceção da amostra Ti-5Mo-20Nb recozida;
- Os valores de módulo de elasticidade de todas as ligas produzidas se mantiveram abaixo de outras ligas biomédicas comerciais. O menor valor encontrado foi da liga Ti-5Mo-30Nb recozida (69 GPa) e o maior pertence à liga Ti-5Mo laminada (102 GPa);
- A elevada dureza da liga Ti-5Mo-20Nb recozida concedeu à essa amostra o melhor resultado da razão H/E, indicando boa resistência ao desgaste;
- O cálculo da razão H/E mostrou que todas as ligas possuem indícios de melhor resistência ao desgaste que o Ti-CP e o aço 316L. Apenas a liga Ti-5Mo recozida não possui H/E melhor que a liga Ti-6Al-4V;
- Os testes de citotoxicidade *in vitro* mostraram que as ligas produzidas não prejudicam a viabilidade celular e promovem a adesão celular, com resultados superiores a outros biomateriais metálicos utilizados comercialmente.

- A liga Ti-5Mo-30Nb apresentou os melhores resultados e compatibilidade mecânica para aplicações.

7. PROSSEGUIMENTO DO TRABALHO

Seguem-se sugestões para prosseguimento do trabalho:

- Um estudo mais aprofundado das propriedades mecânicas das ligas, com ensaios de tração, fadiga, e módulo de cisalhamento, por exemplo;
- Realização de medidas de microscopia de transmissão para detectar a fase ω nas ligas;
- Testes de corrosão e tribocorrosão das ligas;
- Análise do efeito de diferentes temperaturas de tratamento térmico e resfriamento rápido (solubilização) das ligas;
- Estudo de técnicas de modificação de superfície aplicadas às ligas estudadas;

8. REFERÊNCIAS

- 10993-5, I. Biological evaluation of medical devices. Part 5: Test for cytotoxicity: in vitro methods. Switzerland: International Organization for Standardization 2009.
- ABDEL-HADY, M.; HINOSHITA, K.; MORINAGA, M. General approach to phase stability and elastic properties of β -type Ti-alloys using electronic parameters. **Scripta Materialia**, 55, n. 5, p. 477-480, 2006/09/01/ 2006.
- AEBY-GAUTIER, E.; SETTEFRATI, A.; BRUNESSEAU, F.; APPOLAIRE, B. *et al.* Isothermal α'' formation in β metastable titanium alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, 577, p. S439-S443, 2013/11/15/ 2013.
- AIRES, M. D. M.; ROCHA, H. A. O.; GAL, N. K. D. A. M.; GUERRA NETO, C. L. D. B. *et al.* Análise da preferência celular em diferentes superfícies de Ti exposta ao mesmo meio de cultura. 2011.
- AL-ZAIN, Y.; KIM, H. Y.; HOSODA, H.; NAM, T. H. *et al.* Shape memory properties of Ti–Nb–Mo biomedical alloys. **Acta Materialia**, 58, n. 12, p. 4212-4223, 2010/07/01/ 2010.
- ASKELAND, D. R.; PHULÉ, P. P. **The Science and Engineering of Materials**. 4^a Ed. ed. Califórnia: Brooks/Cole-Thomson Learning, 2003.
- ASM-HANDBOOK. Alloy phase diagrams. EUA: ASM International. v. 3 2005.
- ASTM, S. Standard test method for Knoop and Vickers hardness of materials. **ASTM International**, 2011.
- ASTM:E1876-09. Standard Test Method for Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio by Impulse Excitation of Vibration. ASTM International: 17 p. p. 2015.
- ATTAR, H.; BERMINGHAM, M. J.; EHEMAM-HAGHIGHI, S.; DEGHAN-MANSHADI, A. *et al.* Evaluation of the mechanical and wear properties of titanium produced by three different additive manufacturing methods for biomedical application. **Materials Science and Engineering: A**, 760, p. 339-345, 2019/07/08/ 2019.
- BANERJEE, D.; WILLIAMS, J. C. Perspectives on Titanium Science and Technology. **Acta Materialia**, 61, n. 3, p. 844-879, 2013/02/01/ 2013.
- BANERJEE, R.; NAG, S.; STECHSCHULTE, J.; FRASER, H. L. Strengthening mechanisms in Ti–Nb–Zr–Ta and Ti–Mo–Zr–Fe orthopaedic alloys. **Biomaterials**, 25, n. 17, p. 3413-3419, 2004/08/01/ 2004.

- BANUMATHY, S.; MANDAL, R. K.; SINGH, A. K. Structure of orthorhombic martensitic phase in binary Ti–Nb alloys. **Journal of Applied Physics**, 106, n. 9, p. 093518, 2009.
- BARCELOUX, D. G.; BARCELOUX, D. Molybdenum. **Journal of Toxicology: Clinical Toxicology**, 37, n. 2, p. 231-237, 1999/01/01 1999.
- BIESIEKIERSKI, A.; WANG, J.; ABDEL-HADY GEPREEL, M.; WEN, C. A new look at biomedical Ti-based shape memory alloys. **Acta Biomaterialia**, 8, n. 5, p. 1661-1669, 2012/05/01/ 2012.
- BRUZIQUESI, C. G. O.; BALENA, J. G.; PEREIRA, M. C.; SILVA, A. C. *et al.* NIÓBIO: UM ELEMENTO QUÍMICO ESTRATÉGICO PARA O BRASIL. **Química Nova**, 42, p. 1184-1188, 2019.
- CARDOSO, F. F.; FERRANDINI, P. L.; LOPES, E. S. N.; CREMASCO, A. *et al.* Ti–Mo alloys employed as biomaterials: Effects of composition and aging heat treatment on microstructure and mechanical behavior. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, 32, p. 31-38, 2014/04/01/ 2014.
- CHEN, L.-Y.; CUI, Y.-W.; ZHANG, L.-C. Recent Development in Beta Titanium Alloys for Biomedical Applications. **Metals**, 10, n. 9, p. 1139, 2020.
- CORREA, D. R. N. **Efeito de elementos substitucionais e intersticiais nas propriedades mecânicas e na biocompatibilidade de ligas do sistema Ti-15Zr-xMo**. Orientador: GRANDINI, C. R. 2015. 132 f. (Doutorado) - Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho, Bauru (SP).
- COSSÚ, C. M. F. A.; VICENTE, E. D.; CARDOSO, I. G. R.; SCHETTINI, Y. S. *et al.* Mechanical and Microstructural Characterization of AS-CAST Ti-12Mo-xNb Alloys for Orthopedic Application. **Materials Research**, 22, 2019.
- CREMASCO, A.; MESSIAS, A. D.; ESPOSITO, A. R.; DUEK, E. A. D. R. *et al.* Effects of alloying elements on the cytotoxic response of titanium alloys. **Materials Science and Engineering: C**, 31, n. 5, p. 833-839, July 2011.
- DE ALMEIDA, L. H.; BASTOS, I. N.; SANTOS, I. D.; DUTRA, A. J. B. *et al.* Corrosion resistance of aged Ti–Mo–Nb alloys for biomedical applications. **Journal of Alloys and Compounds**, 615, p. S666-S669, 2014/12/05/ 2014.
- DE SOUSA, R. M. F.; FERNANDES, L. E.; GUERRA, W. NIÓBIO. **Química Nova Escola**, v. 35, p. 68-69, 2013.
- DONACHIE, M. J. Titanium – A Technical Guide. Ohio: ASM International 2000.

- EHEMAM-HAGHIGHI, S.; PRASHANTH, K. G.; ATTAR, H.; CHAUBEY, A. K. *et al.* Evaluation of mechanical and wear properties of $\text{Ti}_{10}\text{Nb}_7\text{Fe}$ alloys designed for biomedical applications. **Materials & Design**, 111, p. 592-599, 2016/12/05/ 2016.
- EISENBARTH, E.; VELTEN, D.; MÜLLER, M.; THULL, R. *et al.* Biocompatibility of β -stabilizing elements of titanium alloys. **Biomaterials**, 25, n. 26, p. 5705-5713, November 2004.
- ESAT, V.; DARENDELILER, H.; GOKLER, M. I. Finite element analysis of springback in bending of aluminium sheets. **Materials & Design**, 23, n. 2, p. 223-229, 2002/04/01/ 2002.
- FIKENI, L.; ANNAN, K. A.; MUTOMBO, K.; MACHAKA, R. Effect of Nb content on the microstructure and mechanical properties of binary Ti-Nb alloys. **Materials Today: Proceedings**, 38, p. 913-917, 2021/01/01/ 2021.
- GABRIEL, S. B.; DILLE, J.; NUNES, C. A.; SOARES, G. D. A. The effect of niobium content on the hardness and elastic modulus of heat-treated Ti-10Mo-xNb alloys. **Materials Research**, 13, p. 333-337, 2010.
- GEETHA, M.; SINGH, A. K.; ASOKAMANI, R.; GOGIA, A. K. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review. **Progress in Materials Science**, 54, n. 3, p. 397-425, 2009.
- GORDIN, D. M.; GLORANT, T.; TEXIER, G.; THIBON, I. *et al.* Development of a β -type Ti-12Mo-5Ta alloy for biomedical applications: cytocompatibility and metallurgical aspects. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, 15, n. 8, p. 885-891, 2004/08/01 2004.
- HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. **Fundamentos de Física II**. 10ª ed. ed. Rio de Janeiro, RJ: Livros Técnicos e Científicos Editora, 2016.
- HAN, M.-K.; KIM, J.-Y.; HWANG, M.-J.; SONG, H.-J. *et al.* Effect of Nb on the Microstructure, Mechanical Properties, Corrosion Behavior, and Cytotoxicity of Ti-Nb Alloys. **Materials**, 8, n. 9, p. 5986-6003, 2015.
- HO, W.-F. Effect of omega phase on mechanical properties of Ti-Mo alloys for biomedical applications. *Journal of Medical and Biological Engineering*. v. 28: p.47-51 p. 2008.
- HO, W.-F.; WU, S.-C.; HSU, S.-K.; LI, Y.-C. *et al.* Effects of molybdenum content on the structure and mechanical properties of as-cast Ti-10Zr-based alloys for biomedical applications. **Materials Science and Engineering: C**, 32, n. 3, p. 517-522, 2012.

- HO, W. F.; JU, C. P.; CHERN LIN, J. H. Structure and properties of cast binary Ti-Mo alloys. **Biomaterials**, 20, n. 22, p. 2115-2122, 1999. doi: DOI: 10.1016/S0142-9612(99)00114-3.
- IBGE. Brasil: Uma Visão Geográfica e Ambiental no Início do Século XXI. Rio de Janeiro 2016.
- ICSD, I. C. S. D. <https://bdec.dotlib.com.br/bridge/index/5>, 2021.
- KARTHEGA, M.; RAMAN, V.; RAJENDRAN, N. Influence of potential on the electrochemical behaviour of β titanium alloys in Hank's solution. **Acta Biomaterialia**, 3, n. 6, p. 1019-1023, 2007/11/01/ 2007.
- KIM, H. Y.; HASHIMOTO, S.; KIM, J. I.; HOSODA, H. *et al.* Mechanical Properties and Shape Memory Behavior of Ti-Nb Alloys. **MATERIALS TRANSACTIONS**, 45, n. 7, p. 2443-2448, 2004.
- KOLLI, R. P.; DEVARAJ, A. A Review of Metastable Beta Titanium Alloys. **Metals**, 8, n. 7, p. 506, 2018.
- KURODA, P. A. B.; BUZALAF, M. A. R.; GRANDINI, C. R. Preparation, Microstructural Characterization, and Selected Mechanical Properties of Ti-20Zr-2.5Mo and Ti-20Zr-7.5Mo Used as Biomaterial. **Materials Science Forum**, 869, p. 946-951, 2016.
- KURODA, P. A. B.; LOURENÇO, M. L.; CORREA, D. R. N.; GRANDINI, C. R. Thermomechanical treatments influence on the phase composition, microstructure, and selected mechanical properties of Ti-20Zr-Mo alloys system for biomedical applications. **Journal of Alloys and Compounds**, 812, p. 152108, 2020/01/05/ 2020.
- LARSON, A. C.; VON DREELE, R. B. General Structure Analysis System (GSAS). **Los Alamos National Laboratory Report LAUR**, p. 86-748, 1994.
- LEE, C. M.; JU, C. P.; CHERN LIN, J. H. Structure-property relationship of cast Ti-Nb alloys. **Journal of Oral Rehabilitation**, 29, n. 4, p. 314-322, 2002.
- LEYENS, C.; PETERS, M. Titanium and Titanium Alloys – Fundamentals and Applications. Weinheim: Wiley-VHC 2003.
- LI, P.; MA, X.; TONG, T.; WANG, Y. Microstructural and mechanical properties of β -type Ti-Mo-Nb biomedical alloys with low elastic modulus. **Journal of Alloys and Compounds**, 815, January 2020.
- LI, Y.; WONG, C.; XIONG, J.; HODGSON, P. *et al.* Cytotoxicity of Titanium and Titanium Alloying Elements. **Journal of Dental Research**, 89, n. 5, p. 493-497, 2010.

- LIANG, S. X.; FENG, X. J.; YIN, L. X.; LIU, X. Y. *et al.* Development of a new β Ti alloy with low modulus and favorable plasticity for implant material. **Materials Science and Engineering: C**, 61, p. 338-343, 2016/04/01/ 2016.
- LIDE, D. R. **CRC handbook of chemistry and physics**. CRC press, 2004. 0849304857.
- LING, J.; HUANG, D.; BAI, K.; LI, W. *et al.* High-throughput development and applications of the compositional mechanical property map of the β titanium alloys. **Journal of Materials Science & Technology**, 71, p. 201-210, 2021/04/30/ 2021.
- LOURENÇO, M. L. **Desenvolvimento e caracterização de novas ligas contendo titânio, molibdênio e manganês, para aplicações biomédicas**. Orientador: GRANDINI, C. R. 2018. 62 f. (Mestrado) - Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho, Bauru(SP).
- LOURENÇO, M. L.; CARDOSO, G. C.; SOUSA, K. D. S. J.; DONATO, T. A. G. *et al.* Development of novel Ti-Mo-Mn alloys for biomedical applications. **Scientific Reports**, 10, n. 1, p. 6298, 2020/04/14 2020.
- LÜTJERING, G.; WILLIAMS, J. C. **Titanium - Engineering Materials and Processes**. Springer Science & Business Media, 2007. 3540730362.
- MANDA, P.; CHAKKINGAL, U.; SINGH, A. K. Hardness characteristic and shear band formation in metastable β -titanium alloys. **Materials Characterization**, 96, p. 151-157, 2014/10/01/ 2014.
- MARIN, E.; BOSCHETTO, F.; PEZZOTTI, G. Biomaterials and biocompatibility: An historical overview. **Journal of Biomedical Materials Research Part A**, 108, n. 8, p. 1617-1633, 2020.
- MARTINS JR, J. R. S.; NOGUEIRA, R. A.; ARAÚJO, R. O. D.; DONATO, T. A. G. *et al.* Preparation and characterization of Ti-15Mo alloy used as biomaterial. **Materials Research**, 14, p. 107-112, 2011.
- MARTINS JÚNIOR, J. R. S.; MATOS, A. A.; OLIVEIRA, R. C.; BUZALAF, M. A. R. *et al.* Preparation and characterization of alloys of the Ti-15Mo-Nb system for biomedical applications. **Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials**, 106, n. 2, p. 639-648, 2018.
- MICHAEL, O. B. A. L. H. C. A. J. A. O. Development of low-cost titanium alloys: A chronicle of challenges and opportunities. **Materials Today: Proceedings**, 38, p. 564-569, 2021.
- MIGONNEY, V. History of Biomaterials. In: MIGONNEY, V. (Ed.). **Biomaterials**. 1^a ed. London: ISTE Ltd and John Wiley & Sons, Inc, 2014. v. 1, cap. 1, p. 1-10.

MORINAGA, M.; YUKAWA, H. Alloy design with the aid of molecular orbital method. **Bulletin of Materials Science**, 20, n. 6, p. 805-815, 1997/09/01 1997.

MOSMANN, T. Rapid colorimetric assay for cellular growth and survival: Application to proliferation and cytotoxicity assays. **Journal of Immunological Methods**, 65, n. 1, p. 55-63, 1983/12/16/ 1983.

NUNES, A. R. V.; GABRIEL, S. B.; NUNES, C. A.; ARAÚJO, L. S. *et al.* Microstructure and Mechanical Properties of Ti-12Mo-8Nb Alloy Hot Swaged and Treated for Orthopedic Applications. **Materials Research**, 20, p. 526-531, 2017.

OKAZAKI, Y.; RAO, S.; TATEISHI, T.; ITO, Y. Cytocompatibility of various metal and development of new titanium alloys for medical implants. **Materials Science and Engineering: A**, 243, n. 1, p. 250-256, 1998/03/15/ 1998.

OLDANI, C.; DOMINGUEZ, A. Titanium as a Biomaterial for Implants. In: FOKTER, S. K. (Ed.). **Recent Advances in Arthroplasty**. Rijeka, Croatia: InTech, 2011. cap. 9.

OLIVEIRA, N. T. C.; GUASTALDI, A. C. Electrochemical stability and corrosion resistance of Ti-Mo alloys for biomedical applications. **Acta Biomaterialia**, 5, n. 1, p. 399-405, 2009/01/01/ 2009.

PARK, J.; LAKES, R. S. **Biomaterials: an introduction**. 3^a ed ed. USA: Springer Science & Business Media, 2007. 978-0-387-37880-0.

PILLIAR, R. M. Metallic Biomaterials. In: Narayan R. (eds) **Biomedical Materials**. Springer, Cham 2021.

PRASAD, K.; BAZAKA, O.; CHUA, M.; ROCHFORD, M. *et al.* Metallic Biomaterials: Current Challenges and Opportunities. **Materials**, 10, n. 8, p. 884, 2017.

RABADIA, C. D.; LIU, Y. J.; CAO, G. H.; LI, Y. H. *et al.* High-strength β stabilized Ti-Nb-Fe-Cr alloys with large plasticity. **Materials Science and Engineering: A**, 732, p. 368-377, 2018/08/08/ 2018.

RATNER, B. D.; HOFFMAN, A. S.; SCHOEN, F. J.; LEMONS, J. E. **Biomaterial Science: An Introduction to Materials in Medicine**. Londres: Elsevier Academic Press 2004.

RIETVELD, H. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, 2, n. 2, p. 65-71, 1969.

SCHULZ, K. J.; PIATAK, N. M.; PAPP, J. F. **Niobium and tantalum**. Reston, VA, p. 46. 2017. (1802M).

SILVA, L. M. D. **Efeito de elementos substitucionais e intersticiais na microestrutura, dureza e módulo de elasticidade de ligas Ti-Nb**. Orientador: GRANDINI, C. R. 2014.

132 f. (Doutorado) - Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho, Bauru (SP).

SUN, Y.; LIANG, J.; XU, Z.-H.; WANG, G. *et al.* Nanoindentation for measuring individual phase mechanical properties of lead free solder alloy. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, 19, n. 6, p. 514-521, 2008/06/01 2008.

TAN, M. H. C.; BAGHI, A. D.; GHOMASHCHI, R.; XIAO, W. *et al.* Effect of niobium content on the microstructure and Young's modulus of Ti-xNb-7Zr alloys for medical implants. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, 99, p. 78-85, 2019/11/01/ 2019.

THOEMMES, A.; IVANOV, I. V.; KASHIMBETOVA, A. A. Comparison of Mechanical Properties and Microstructure of Annealed and Quenched Ti-Nb Alloys. **Key Engineering Materials**, 769, p. 29-34, 2018.

TOBY, B. H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. **Journal of Applied Crystallography**, 34, n. 2, p. 210-213, 2001.

TRENTANI, L.; PELILLO, F.; PAVESI, F. C.; CECILIANI, L. *et al.* Evaluation of the TiMo12Zr6Fe2 alloy for orthopaedic implants: in vitro biocompatibility study by using primary human fibroblasts and osteoblasts. **Biomaterials**, 23, n. 14, p. 2863-2869, 2002/07/01/ 2002.

UNITED NATIONS, D. O. E. A. S. A., POPULATION DIVISION. World Population Prospects 2019. New York 2019.

VIZUREANU, P.; BĂLȚATU, M. S. **Titanium-Based Alloys for Biomedical Applications**. Materials Research Foundations LLC, 2020. 978-1-64490-079-6.

WANG, K. The use of titanium for medical applications in the USA. **Materials Science and Engineering: A**, 213, n. 1, p. 134-137, 1996/08/15/ 1996.

WANG, Y. B.; ZHENG, Y. F. The microstructure and shape memory effect of Ti-16 at.%Nb alloy. **Materials Letters**, 62, n. 2, p. 269-272, 2008/01/31/ 2008.

WANG, Y. B.; ZHENG, Y. F. Corrosion behaviour and biocompatibility evaluation of low modulus Ti-16Nb shape memory alloy as potential biomaterial. **Materials Letters**, 63, n. 15, p. 1293-1295, 2009/06/15/ 2009.

WEI SHIZHONG, X. L. Review on Research Progress of Steel and Iron Wear-Resistant Materials. **Acta Metall Sin**, 56, n. 4, p. 523-538, 2020-04-11 2020.

WELSCH, G.; BOYER, R.; COLLINGS, E. **Materials properties handbook: titanium alloys**. ASM international, 1993. 0871704811.

- WILL, G. **Powder diffraction: The Rietveld method and the two stage method to determine and refine crystal structures from powder diffraction data**. Alemanha: Springer: Science & Business Media, 2006. 3540279865.
- XIN, Y.; HUO, K.; TAO, H.; TANG, G. *et al.* Influence of aggressive ions on the degradation behavior of biomedical magnesium alloy in physiological environment. **Acta Biomaterialia**, 4, n. 6, p. 2008-2015, 2008/11/01/ 2008.
- YOUNG, R. A. **The Rietveld Method**. Atlanta: School of Physics, Georgia Institute of Technology, 1995.
- ZHANG, D. C.; MAO, Y. F.; LI, Y. L.; LI, J. J. *et al.* Effect of ternary alloying elements on microstructure and superelasticity of Ti–Nb alloys. **Materials Science and Engineering: A**, 559, p. 706-710, 2013/01/01/ 2013.
- ZHANG, L.-B.; WANG, K.-Z.; XU, L.-J.; XIAO, S.-L. *et al.* Effect of Nb addition on microstructure, mechanical properties and castability of β -type Ti–Mo alloys. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, 25, n. 7, p. 2214-2220, 2015/07/01/ 2015.
- ZHANG, W.-D.; LIU, Y.; WU, H.; SONG, M. *et al.* Elastic modulus of phases in Ti–Mo alloys. **Materials Characterization**, 106, p. 302-307, 2015/08/01/ 2015.
- ZHANG, X.; WILLIAMS, D. **Definitions of biomaterials for the twenty-first century**. 1ª Ed ed. Elsevier, 2019. 290 p. 978-0-12-818291-8.
- ZHANG, Y.; SUN, D.; CHENG, J.; TSOI, J. K. H. *et al.* Mechanical and biological properties of Ti–(0–25 wt%)Nb alloys for biomedical implants application. **Regenerative Biomaterials**, 7, n. 1, p. 119-127, 2019.
- ZHAO, X.; NIINOMI, M.; NAKAI, M.; HIEDA, J. Beta type Ti–Mo alloys with changeable Young's modulus for spinal fixation applications. **Acta Biomaterialia**, 8, n. 5, p. 1990-1997, 2012/05/01/ 2012.
- ZHENG, Y.; ALAM, T.; WILLIAMS, R. E. A.; NAG, S. *et al.* Structural and Compositional Characteristics of Isothermal Omega Phase in Beta Titanium Alloys. In: **Proceedings of the 13th World Conference on Titanium**, 2016. p. 559-562.
- ZHOU, Y.-L.; LUO, D.-M. Corrosion behavior of Ti–Mo alloys cold rolled and heat treated. **Journal of Alloys and Compounds**, 509, n. 21, p. 6267-6272, 2011a.
- ZHOU, Y.-L.; LUO, D.-M. Microstructures and mechanical properties of Ti–Mo alloys cold-rolled and heat treated. **Materials Characterization**, 62, n. 10, p. 931-937, 2011/10/01/ 2011b.

APÊNDICE A – PARÂMETROS DE MÉRITO DOS REFINAMENTOS DE RIETVELD

As Tabelas A1 a A4 apresentam os valores de χ^2 e RF^2 dos refinamentos realizados, respectivamente, para as amostras das liga Ti-5Mo, Ti-5Mo-10Nb, Ti-5Mo-20Nb e Ti-5Mo-30Nb, em todas as condições de processamento.

Tabela A1 - Parâmetros de mérito para a análise dos difratogramas de raios X, utilizando o Método de Rietveld, para as amostras da liga Ti-5Mo.

Condição	χ^2	RF^2 (%)
Bruta de Fusão	1.081	8,97
Homogeneizada	1.186	11,49
Laminada	1.138	19,41
Recozida	1.221	15,86

Tabela A2 – Parâmetros de mérito para a análise dos difratogramas de raios X, utilizando o Método de Rietveld, para as amostras da liga Ti-5Mo-10Nb.

Condição	χ^2	RF^2 (%)
Bruta de Fusão	1.115	5,90
Homogeneizada	1.086	9,37
Laminada	1.147	6,57
Recozida	1,016	27,85

Tabela A3 - Parâmetros de mérito para a análise dos difratogramas de raios X, utilizando o Método de Rietveld, para as amostras da liga Ti-5Mo-20Nb.

Condição	χ^2	RF^2
Bruta de Fusão	1.187	11,74
Homogeneizada	1.847	17,76
Laminada	1.106	12,18
Recozida	1,064	31,79

Tabela A4 - Parâmetros de mérito para a análise dos difratogramas de raios X, utilizando o Método de Rietveld, para as amostras da liga Ti-5Mo-30Nb.

Condição	χ^2	RF ² (%)
Bruta de Fusão	1.166	19,38
Homogeneizada	1.176	16,80
Laminada	1.275	15,08
Recozida	1,090	50,17

As Figuras de A1 a A4 mostram os gráficos dos refinamentos das amostras em todas as condições de processamento das ligas Ti-5Mo, Ti-5Mo-10Nb, Ti-5Mo-20Nb e Ti-5Mo-30Nb, respectivamente. É possível observar a proximidade entre as intensidades calculadas (linha vermelha) e observadas (linha preta), sendo a diferença entre as duas (linha azul) próxima a uma linha reta, indicando um bom refinamento.

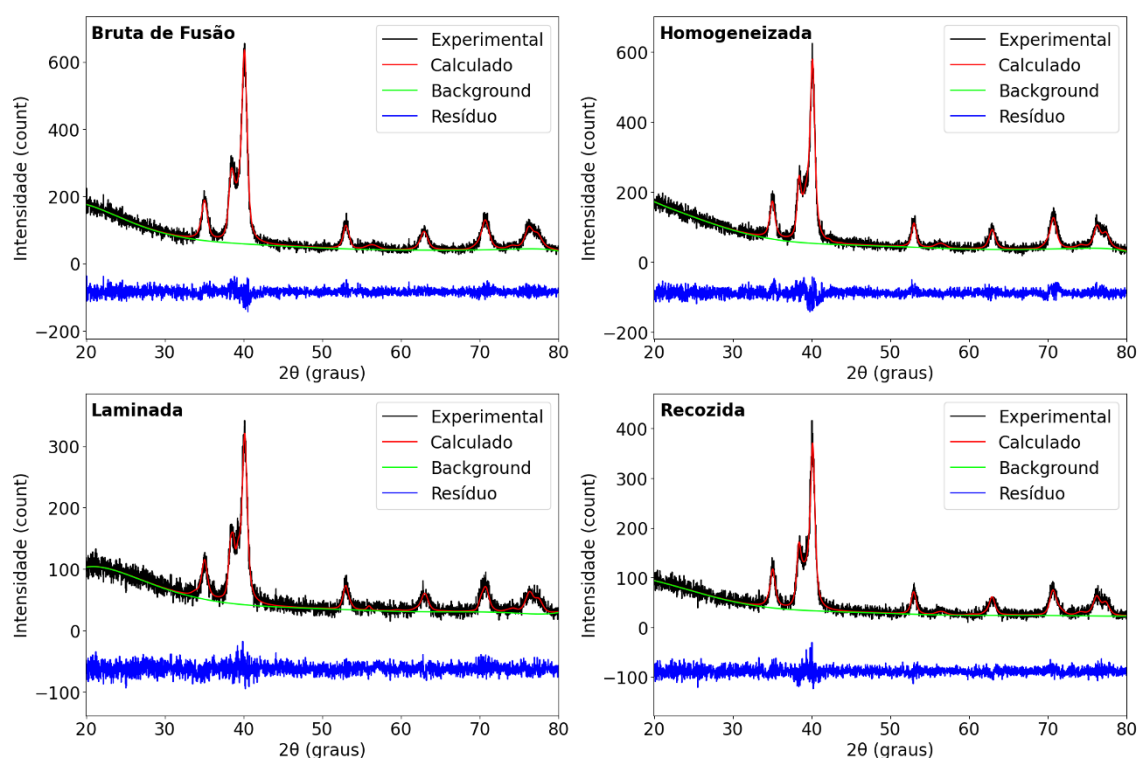


Figura A1 – Gráficos do refinamento de Rietveld das amostras da liga Ti-5Mo.

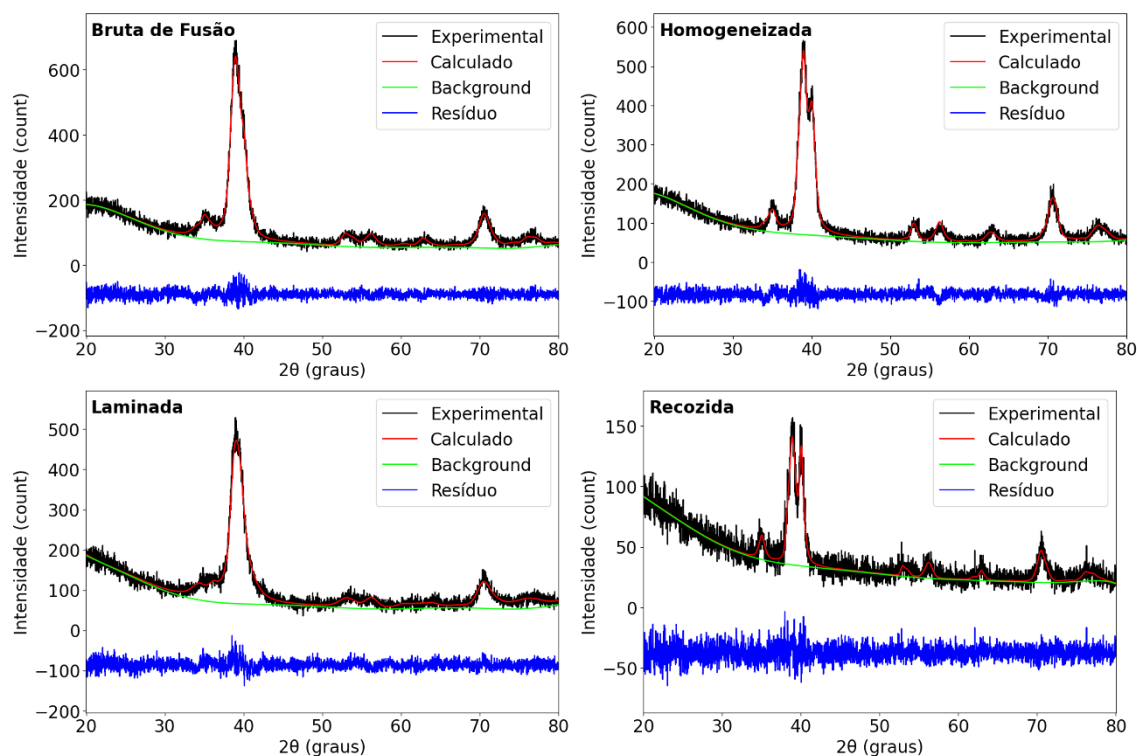


Figura A2 – Gráficos do refinamento de Rietveld das amostras da liga Ti-5Mo-10Nb.

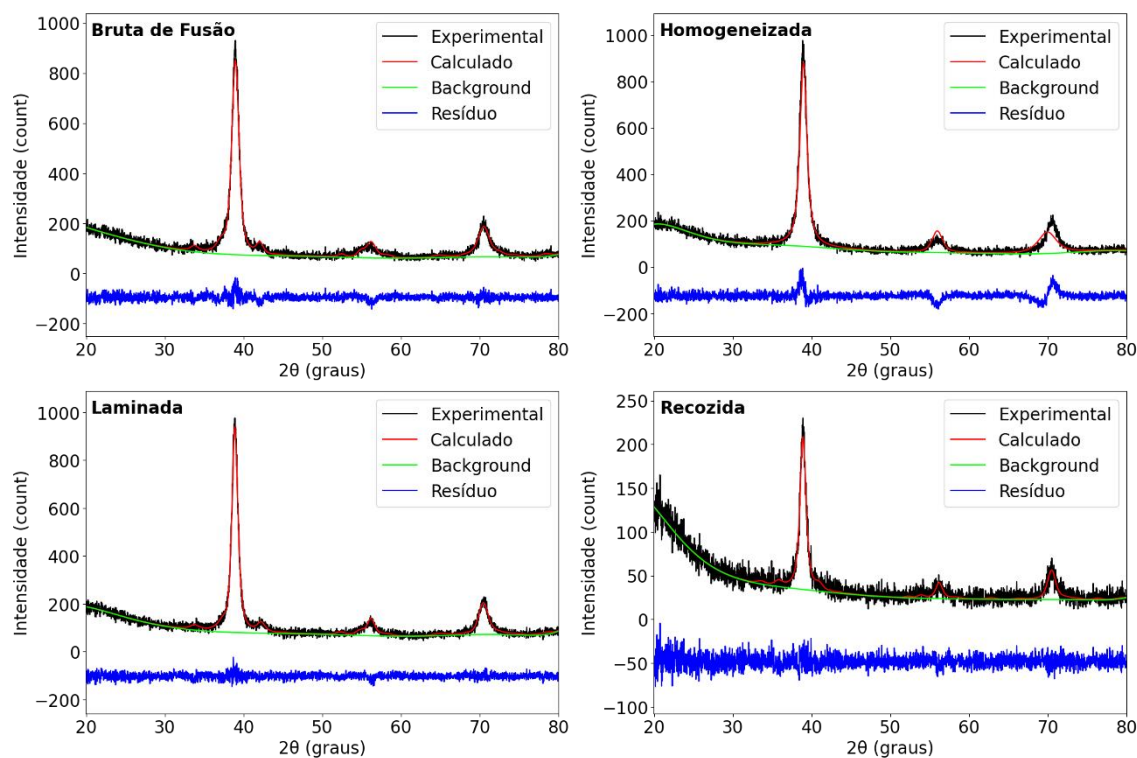


Figura A3 – Gráficos do refinamento de Rietveld das amostras da liga Ti-5Mo-20Nb.

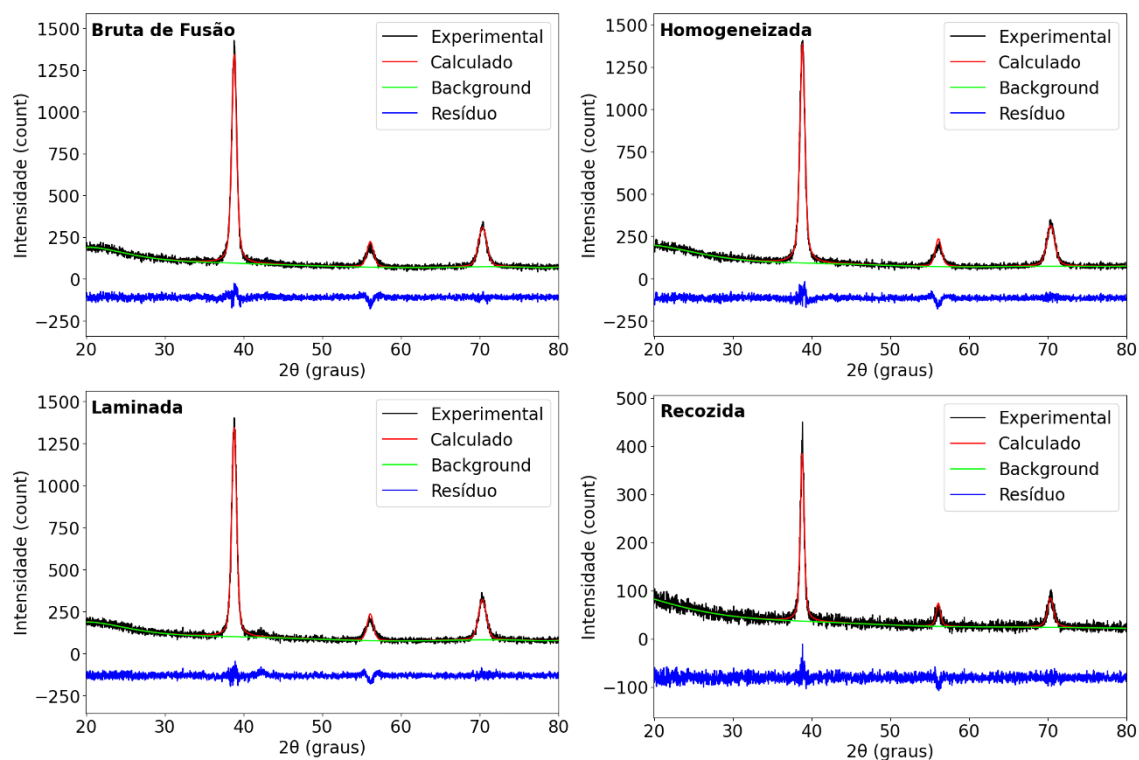


Figura A4 – Gráficos do refinamento de Rietveld das amostras da liga Ti-5Mo-30Nb.