



UNESP – Universidade Estadual Paulista
“Júlio de Mesquita Filho”
Faculdade de Odontologia de Araraquara



Ana Lúcia Roselino Ribeiro

**Caracterização mecânica, física e química das
ligas Ti-35Nb-5Zr e Ti-35Nb-10Zr**

Araraquara

2008



UNESP – Universidade Estadual Paulista
“Júlio de Mesquita Filho”
Faculdade de Odontologia de Araraquara



Ana Lúcia Roselino Ribeiro

Caracterização mecânica, física e química das ligas Ti-35Nb-5Zr e Ti-35Nb-10Zr

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Odontologia - Área de Periodontia, da Faculdade de Odontologia de Araraquara, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, para obtenção do título de Mestre em Periodontia.

Orientador: Prof. Dr. Luís Geraldo Vaz

Araraquara

2008

Ribeiro, Ana Lúcia Roselino

Caracterização mecânica, física e química das ligas Ti-35Nb-5Zr e Ti-35Nb-10Zr / Ana Lúcia Roselino Ribeiro. – Araraquara : [s.n.], 2008.

90 f. ; 30 cm.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Odontologia.

Orientador: Prof. Dr. Luís Geraldo Vaz

1. Ligas de titânio 2. Resistência à tração 3. Fadiga
4. Dureza 5. Microscopia 6. Análise química I. Título.

Ficha catalográfica elaborada pela Bibliotecária Marley Cristina Chiusoli Montagnoli CRB 8/5646

Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação da Faculdade de Odontologia de Araraquara / UNESP

Ana Lúcia Roselino Ribeiro

**Caracterização mecânica, física e química das
ligas Ti-35Nb-5Zr e Ti-35Nb-10Zr**

COMISSÃO JULGADORA

DISSERTAÇÃO PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE

Presidente e Orientador: Prof. Dr. Luís Geraldo Vaz

2º Examinador: Prof. Dr. Carlos Alberto dos Santos Cruz

3º Examinador: Prof. Dr. Rubens Caram Junior

Araraquara, 26 de março de 2008.

DADOS CURRICULARES

Ana Lúcia Roselino Ribeiro

Nascimento: 19/11/1981 – Ribeirão Preto/SP

Filiação: José Eduardo Ribeiro
Ana Maria Ferreira Roselino

2001/2004 **Graduação em Odontologia**
Faculdade de Odontologia de Araraquara – UNESP

2003/2004 **Estágio de Iniciação Científica na Disciplina de Materiais Dentários**
Orientador: Prof. Dr. Luís Geraldo Vaz
Faculdade de Odontologia de Araraquara – UNESP

2004 **Bolsista FAPESP de Iniciação Científica (04/00497-3)**
Orientador: Prof. Dr. Luís Geraldo Vaz

2005/2006 **Estágio na Disciplina de Materiais Dentários**
Orientador: Prof. Dr. Luís Geraldo Vaz
Estágio de Atualização na Disciplina de Clínica Integrada
Orientador: Prof. Dr. Oscar Fernando Muñoz-Chávez
Faculdade de Odontologia de Araraquara – UNESP

2005/2006 **Curso de Aperfeiçoamento em Reabilitação Oral e Clínica Integrada**

Associação Paulista de Cirurgiões Dentistas/Escola de Aperfeiçoamento Profissional – APCD/EAP (Regional Araraquara)

2006/2008 **Pós-Graduação em Odontologia – Nível Mestrado**

Área de Concentração Periodontia

Faculdade de Odontologia de Araraquara – UNESP

Bolsista CAPES

APQ/ FAPESP (2006/06253-4)

2007- **Especialização em Periodontia**

Fundação Araraquarense de Ensino a Pesquisa em Odontologia - FAEPO

DEDICATÓRIA

À minha mãe, Ana Maria, pelo amor, exemplo de vida, apoio e confiança, que me fazem seguir este caminho com coragem e determinação e por estar sempre presente em todos os momentos da minha vida.

Ao meu pai, José Eduardo, pelo incentivo aos estudos e exemplo de determinação.

Ao meu irmão, Dudu, que sempre esteve comigo, me defendendo, apoiando e alegrando minha vida.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Luís Geraldo Vaz, pela amizade, orientação, disponibilidade e atenção dedicada durante esses cinco anos de convivência acadêmica.

À Faculdade de Odontologia de Araraquara – UNESP, em nome da Ilma. Sra. Diretora, Prof.^a Dr.^a Rosemary Adriana Chiéríci Marcantonio, e do Ilmo. Sr. Vice-Diretor, Prof. Dr. José Cláudio Martins Segalla, pela oportunidade de ganho profissional.

À CAPES, pela concessão da Bolsa de estudos.

À FAPESP, pelo financiamento concedido à solicitação Auxílio à Pesquisa.

Aos professores da Disciplina de Periodontia, Faculdade de Odontologia de Araraquara - UNESP: Prof. Dr. José Eduardo, Prof.^a Dr.^a Silvana, Prof. Dr. Joni, Prof.^a Dr.^a Adriana, Prof. Dr. Élcio, Prof. Dr. Carlos, Prof. Dr. Egbert e Prof. Dr. Ricardo, pelos conhecimentos adquiridos.

Ao Prof. Dr. Rubens Caram Junior, pela oportunidade ímpar de desenvolver parte deste trabalho em seu laboratório, e aos seus alunos de pós-graduação, em especial a Flávia, pela disponibilidade, ajuda e atenção dedicada durante o período de realização desse trabalho.

A todos os funcionários do Departamento de Diagnóstico e Cirurgia, da Faculdade de Odontologia de Araraquara - UNESP, em nome dos funcionários Regina Lúcia, Zezé e D. Maria, pelo carinho a mim dispensado.

A todos os funcionários do Departamento de Materiais Odontológicos e Prótese, da Faculdade de Odontologia de Araraquara – UNESP, em especial a Lúcia e Marta, pelo convívio agradável e disponibilidade em me ajudar.

Aos funcionários da Biblioteca da Faculdade de Odontologia de Araraquara – UNESP, em especial a Maria Helena, pela atenção e disponibilidade em nos auxiliar.

Aos funcionários da Seção de Pós Graduação, da Faculdade de Odontologia de Araraquara – UNESP, em especial a Mara, pela dedicação e atenção em nos auxiliar.

Aos meus amigos companheiros de turma de Mestrado: Aline, Andrés, Marina, Roberta, Rodrigo, Romeu, Rubens, Sabrina, Yeon e Wagner, pela amizade, pelas experiências compartilhadas, pela cumplicidade e pelos bons momentos de convivência durante todo o curso. Especialmente à minha amiga Roberta, pelo convívio diário, compartilhando todos os momentos desta longa jornada, sempre disposta a me ajudar.

A toda equipe do professor Geraldo: Aline, Cássia, Glícea, Marcela, Rafael, Rangelly, Roberto, Romeu e Sabrina pela amizade e pelos conhecimentos compartilhados; especialmente à Glícea, pela ajuda na realização deste trabalho e pela oportunidade de orientação.

A todos os colegas e amigos de Pós-Graduação, da Faculdade de Odontologia de Araraquara – UNESP, pela convivência agradável e oportunidade de aprendizado.

Aos amigos de Especialização: Alexandre, Ana Luiza, Camila, Eloá, Guilherme, Leila, Lilian, Liliane, Lucas, Patrícia e Priscila, pela oportunidade de dividir experiências e pelos bons momentos de descontração.

À minha querida mãe, por ter me ajudado em várias etapas desse trabalho, e também pelos genes herdados!

Aos meus tios Lúcia e Marcos e aos meus primos Gabriel e Gustavo, por sempre me receberem com tanto carinho em sua casa em Campinas.

À toda minha família e amigos, que sempre torceram por mim; especialmente à minha avó Sylvia, pelo incentivo à leitura e exemplo de mulher e ao meu avô Ruy (*in memoriam*), pelo exemplo de carreira acadêmica.

A todos aqueles que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

A persistência é o caminho do êxito.

Charles Chaplin

SUMÁRIO

Lista de Figuras	12
Lista de Tabelas	15
Resumo	16
Abstract	17
1 Introdução	18
2 Revisão da literatura	23
3 Proposição	39
4 Material e método	41
4.1 Formulação e elaboração das ligas	42
4.2 Análise química	48
4.3 Difratometria de raios X	48
4.4 Caracterização metalográfica	49
4.5 Dureza Vickers	50
4.6 Ensaio estático e dinâmico	51
4.7 Análise da fratura	53
4.8 Planejamento estatístico	54
5 Resultado e discussão	55
5.1 Análise química	56
5.2 Difratometria de raios X	56
5.3 Caracterização metalográfica	59

5.4 Dureza Vickers	62
5.5 Ensaio estático e dinâmico	65
5.6 Análise da fratura	70
6 Conclusão	77
7 Referências	79

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - Forno de fusão a arco-voltaico do Laboratório de Metalurgia Física e Solidificação do DEMA/FEM/UNICAMP: (A) vista frontal, (B) vista do interior do forno.....	43
FIGURA 2 - Forno utilizado para tratamentos térmicos do Laboratório de Metalurgia Física e Solidificação do DEMA/FEM/UNICAMP: (A) vista lateral, (B) vista frontal.....	45
FIGURA 3 - (A) corpo-de-prova em forma de halteres, (B) especificações do corpo-de-prova.....	47
FIGURA 4 – Equipamento do Laboratório de Metalurgia Física e Solidificação do DEMA/FEM/UNICAMP utilizado para realização de vácuo.....	47
FIGURA 5 - Máquina de ensaios mecânicos: (A) vista frontal, (B) detalhe da amostra aclopada ao dispositivo.....	53
FIGURA 6 – Difratoograma de raios X da liga Ti-35Nb-5Zr, mostrando a precipitação de fases α e β	57
FIGURA 7 – Difratoograma de raios X da liga Ti-35Nb-10Zr, mostrando a precipitação de fase β	57
FIGURA 8 – Fotomicrografia da liga Ti-35Nb-5Zr, mostrando a presença de grãos de fase β , e provável presença de fase α em seus contornos.....	60

FIGURA 9 – Fotomicrografia da liga Ti-35Nb-10Zr, mostrando a presença de grãos de fase β	60
FIGURA 10 – Análise qualitativa, por EDS, da liga Ti-35Nb-5Zr, mostrando a presença dos elementos Ti, Nb e Zr.....	61
FIGURA 11 – Análise qualitativa, por EDS, da liga Ti-35Nb-10Zr, mostrando a presença dos elementos Ti, Nb e Zr.....	61
FIGURA 12 – Valores de dureza das ligas Ti-35Nb-5Zr e Ti-35Nb-10Zr, expressos em HV.....	63
FIGURA 13 – Valores de resistência máxima das ligas Ti-35Nb-5Zr e Ti-35Nb-10Zr, expressos em MPa.....	66
FIGURA 14– Curva tensão-deformação da liga Ti-35Nb-5Zr.....	67
FIGURA 15 – Curva tensão-deformação da liga Ti-35Nb-10Zr.....	67
FIGURA 16– (A) e (B) Corpo-de-prova fraturado depois do ensaio de tração, mostrando uma fratura do tipo taça-cone.....	71
FIGURA 17 - Fotomicrografias de um corpo-de-prova da liga Ti-35Nb-5Zr: (A) 80X e (B) 500X, referente ao círculo vermelho, mostrando a presença de dimples.....	72
FIGURA 18 - Fotomicrografia de um corpo-de-prova da liga Ti-35Nb-10Zr: (A) 80X e (B) 500X, referente ao círculo vermelho, mostrando a presença de dimples.....	73

FIGURA 19 - Fotomicrografias de um corpo-de-prova da liga Ti-35Nb-5Zr: (A) 80X, (B) 500X, referente ao círculo vermelho, mostrando a presença de dimples, e (C) 500X, referente ao círculo verde, mostrando a presença de clivagem..... 74

FIGURA 20 - Fotomicrografias de um corpo-de-prova da liga Ti-35Nb-10Zr: (A) 80X, (B) 500X, referente ao círculo vermelho, mostrando a presença de dimples e (C) 500X, referente ao círculo verde, mostrando a presença de clivagem..... 75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composições nominais e medidas das ligas Ti-35Nb-5Zr e Ti-35Nb-10Zr	56
Tabela 2 – Porcentagem elementar das ligas Ti-35Nb-5Zr e Ti-35Nb-10Zr, mensurada por EDS	62
Tabela 3 – Valores médios de carga máxima e carga fixada para ciclagem mecânica (N)	68

Ribeiro ALR. Caracterização mecânica, física e química das ligas Ti-35Nb-5Zr e Ti-35Nb-10Zr [dissertação mestrado]. Araraquara: Faculdade de Odontologia da UNESP; 2008.

Resumo

Nas áreas médica e odontológica, a utilização do titânio para a substituição de estruturas biológicas se confirmou a partir do reconhecimento de suas excelentes propriedades. Com o objetivo de atingir melhores propriedades mecânicas, não alterando, porém, sua biocompatibilidade, foi proposto adicionar nióbio e zircônio ao titânio, formulando-se duas ligas metálicas Ti-35%Nb-5%Zr (liga 1) e Ti-35%Nb-10%Zr (liga 2) (%m/m). As ligas foram caracterizadas por propriedades mecânicas, físicas e químicas. Para a obtenção das ligas foi utilizado um forno de fusão a arco-voltáico com atmosfera inerte, controlada por bomba de vácuo e fluxo de argônio. A análise química das amostras foi realizada por fluorescência de raios X, e a avaliação microestrutural, por microscopia eletrônica de varredura e difratometria de raios X. Os testes mecânicos realizados foram: dureza Vickers, resistência à tração, ciclagem mecânica por tração e análise de fratura. Os resultados permitiram caracterizar a liga 1 como do tipo $\alpha+\beta$ e a liga 2 como do tipo β . Conclui-se que a liga 1 apresentou maior dureza e menor resistência à tração do que a liga 2. As fraturas, após o teste de tração, foram do tipo dúctil e, após a ciclagem mecânica, foram do tipo mista para ambas as ligas. As características estudadas mostram que as ligas 1 e 2 são promissoras para a fabricação de implantes dentários.

Palavras-chave: Ligas de titânio; resistência à tração; fadiga; dureza; microscopia; análise química.

Ribeiro ALR. Mechanical, physical and chemical characterization of Ti-35Nb-5Zr e Ti-35Nb-10Zr alloys [dissertação mestrado]. Araraquara: Faculdade de Odontologia da UNESP; 2008.

Abstract

In medical and dentistry areas, the use of titanium for the substitution of biological structures has been confirmed since recognition of its excellent properties. With the objective of exploiting better mechanical properties, not altering, however, its biocompatibility, it was intended to add niobium and zirconium to the titanium, being formulated two metallic alloys Ti-35%Nb-5%Zr (alloy 1) and Ti-35%Nb-10%Zr (alloy 2) (%m/m). The alloys were characterized through mechanical, physics and chemistries properties. For obtaining the alloys an arc-melting furnace was used under inert atmosphere, controlled by vacuum bomb and argon flow. The chemical analysis of the samples was accomplished by X –ray fluorescence, and the microestrutural evaluation by scanning electron microscopy and X-ray diffraction. The performed skilled mechanical tests were: Vickers hardness, tensile strength, mechanical cycling, and fracture analysis. The results allowed characterizing the alloy 1 as $\alpha+\beta$ type and the alloy 2 as β type. It is found that the alloy 1 presented larger hardness and smaller tensile strength than the alloy 2. The fractures, after the tensile test, were of the ductile type and, after the mechanical cycling, they were of the mixed type for both alloys. The studied characteristics have shown that the alloys 1 and 2 may be promises compounds for manufacture of dental implant.

Keywords: Titanium alloys; tensile strength; fatigue; hardness; microscopy; chemical analysis.

1 Introdução

Há mais de um século, diversos materiais com características compatíveis para restauração e substituição de tecidos ósseos no corpo humano estão sendo pesquisados. Em uma fase inicial, utilizaram-se materiais de origem biológica, entretanto, com as desvantagens desses e também do grande desenvolvimento científico e tecnológico, muitos estudos foram realizados com o objetivo de dispor de materiais de origem sintética com características adequadas que permitissem diminuir e, em alguns casos, eliminar o uso daqueles de origem biológica.

A utilização de materiais sintéticos, para a substituição ou aumento dos tecidos biológicos, sempre representou grande preocupação nas áreas médica e odontológica. Para este fim, são confeccionados diversos dispositivos a partir de metais, cerâmicas, polímeros e compósitos. Na realidade, nem sempre são novos materiais no sentido estrito da palavra, são materiais dos quais se utilizam novas propriedades obtidas mediante diferentes composições químicas ou processos de fabricação¹⁴.

O titânio e suas ligas atraem atenção quanto à sua aplicação na Odontologia como biomaterial na confecção de implantes devido à combinação favorável de suas propriedades mecânicas, físicas e

químicas, como baixa densidade, alta resistência mecânica, alta resistência à corrosão e excelente biocompatibilidade^{24,26,28,39,40}.

Existe ainda outro fator importante em relação aos implantes desenvolvidos para substituir ou interagir com o osso, que é o módulo de elasticidade. Este deve ter um valor baixo e próximo ao do tecido ósseo ao redor para possibilitar a reparação e a remodelação óssea^{39,45,46}. O osso cortical possui módulo de elasticidade, aproximadamente, entre 10 e 30 GPa^{37,45} e o titânio comercialmente puro, aproximadamente, 104 GPa³⁷.

Desde 1985⁵⁰, iniciou-se o desenvolvimento de materiais de implantes biocompatíveis para substituir a principal liga de titânio, Ti-6Al-4V, usada na época para aplicações médicas, levando em consideração a provável toxicidade dos elementos vanádio e alumínio^{12,48} e, ainda, a vantagem de utilizar um material com baixo módulo de elasticidade^{53,55}, sendo que essa liga possui um módulo de elasticidade em torno de 105 GPa³⁸.

Wang⁵⁵, em 1996, comparou as propriedades mecânicas de cinco ligas de titânio: TMZFTM (Ti-12Mo-6Zr-2Fe), Ti-13Nb-13Zr, TIMETAL[®] 21SRx [Ti-(14-16)Mo-(2,2-3,2)Nb-(0-0,05)Al-(0,15-0,25)Si-(0-0,3)Fe], Tiadyne 1610 [Ti-(15,5-16,5)Nb-(9-10)Ha] e Ti-15Mo. Como resultado, encontrou-se que todas as ligas em estudo apresentaram módulo de elasticidade menor que o da liga Ti-6Al-4V, e que as ligas TMZFTM, Ti-13Nb-13Zr, TIMETAL[®] 21SRx exibiram maior resistência à

tração. O autor ainda sugeriu que é possível desenvolver ligas de titânio biocompatíveis com características de alta resistência, baixo módulo e excelente resistência à corrosão que, provavelmente, sejam capazes de substituir a liga Ti-6Al-4V.

Com base nesses dados, outros trabalhos, mencionados a seguir, foram realizados para melhorar a composição das ligas de titânio. Uma solução apresentada foi a adição de nióbio (Nb) e zircônio (Zr) ao titânio (Ti), sendo que o primeiro apresenta efeito estabilizador de fase β , o que melhora as propriedades mecânicas do material, e o segundo é utilizado como um agente endurecedor de solução sólida e apresenta propriedades químicas semelhantes às do Ti.

De acordo com alguns estudos, ligas de Ti associadas com Nb e/ou Zr têm potencial para ligas dentárias devido às propriedades mecânicas^{16,17,26,39,41,49}, resistência à corrosão^{21,28,44} e biocompatibilidade^{27,36,39,41,42,43}.

Em alguns trabalhos citados acima, as ligas foram obtidas por fundição a arco, e em seguida, submetidas a diferentes tratamentos térmicos para atingirem as propriedades desejadas^{16,17,26,44,49}. Outros estudos evidenciaram a influência de vários intervalos e temperaturas de tratamentos térmicos na microestrutura das ligas em teste^{1,19,20,30,54}.

Apesar de se encontrar na literatura trabalhos mostrando ligas de Ti combinadas com Nb e/ou Zr, ainda busca-se uma boa proporção de massa desses elementos e uma técnica de fundição

associada a uma seqüência adequada de tratamentos térmicos para melhor caracterizar o material quanto às suas propriedades mecânicas, físicas e químicas.

Nesse estudo, as ligas Ti-35%Nb-5%Zr e Ti-35%Nb-10%Zr (% em m/m) foram analisadas com o objetivo de validar a possibilidade de serem aplicadas como biomaterial na Odontologia.

2 Revisão da literatura

O titânio foi descoberto em 1790, porém, só foi purificado no início dos anos 1900, e amplamente utilizado na metade do século XX. Inicialmente, o titânio era usado para aplicações militares como na fabricação de aeronaves¹⁴. Atualmente, o Ti e suas ligas são aplicados em vários setores, tais como automotivo, químico, petroquímico, geração de energia, aeroespacial e, ainda, nas áreas médica e odontológica pela combinação de características como baixa densidade, resistência à corrosão e melhor resistência mecânica quando comparado com outros metais, tais como alumínio, níquel e aço^{14,38,47,51,55}.

O Ti possui duas estruturas cristalinas conhecidas como fases α e β . A fase α está relacionada com a sua estrutura estável em temperatura ambiente, que é denominada de estrutura hexagonal compacta (hc). Ao elevar a temperatura a aproximadamente 883°C, a fase α transforma-se em β , representada por uma estrutura cúbica de corpo centrado (ccc)^{8,10,14}. Essa temperatura é conhecida como a β -transus do titânio, que é a menor temperatura em que o material é 100% β ⁹.

Para melhorar as características mecânicas do Ti, são adicionados a ele elementos de liga e, assim, obter ligas de Ti com estruturas cristalinas estáveis em temperatura ambiente. As fases α e β citadas anteriormente constituem a base para três tipos aceitáveis de

ligas de Ti: α , $\alpha + \beta$ e β , que têm suas estruturas relacionadas com o tipo de elemento de liga utilizado¹⁸.

Os elementos de ligas podem ser classificados como α -estabilizador, β -estabilizador e neutro. O primeiro promove o aumento da temperatura de transformação da fase α para a fase β quando adicionado ao titânio puro, o segundo diminui essa temperatura e o terceiro não altera a transformação de fases^{8,29}. Como exemplos de α -estabilizadores têm-se: Al, O e N, e de β -estabilizadores: V, Ta, Nb, Mo, Mg e Fe^{8,14}. O Zr e o Sn são elementos neutros⁸.

Como citado anteriormente, as ligas de Ti podem ser classificadas como α , $\alpha+\beta$ e β . As ligas α são formadas a partir de elementos α -estabilizadores e, em temperatura ambiente, só apresentam fase α e, portanto, têm estrutura hc. Essas ligas têm características satisfatórias de resistência, tenacidade e soldabilidade¹⁰, as quais não podem ser melhoradas a partir de tratamentos térmicos⁸.

As ligas $\alpha+\beta$ freqüentemente contêm elementos α -estabilizadores e β -estabilizadores. Essas ligas são formuladas para que a fase α co-exista com a fase β , em temperatura ambiente^{10,14}. Essas ligas geralmente apresentam boa conformação e resistência em temperatura ambiente¹⁰. As propriedades das ligas $\alpha+\beta$ podem ser modificadas por meio de tratamentos térmicos^{8,18}.

As ligas β são formadas quando elementos β -estabilizadores são adicionados ao Ti e, dependendo da quantidade desses elementos e

dos tratamentos térmicos aplicados, obtém-se melhora nas propriedades mecânicas desse tipo de liga²³. À temperatura ambiente, essas ligas apresentam predominância de fase β , e a estabilização da estrutura ccc está relacionada com características de baixo módulo de elasticidade e elevada resistência mecânica³³. Além disso, a maioria dos elementos β -estabilizadores é biocompatível, como são os elementos Mo, Nb e Ta, ao contrário dos elementos α -estabilizadores como o Al¹⁸.

Os tratamentos térmicos promovem transformações de fases e mudanças nas microestruturas das ligas de Ti e por isso podem levar ao aprimoramento das propriedades mecânicas¹⁸. As ligas que contêm baixo teor de elementos β -estabilizadores, além de apresentarem as duas fases sólidas estáveis, α e β , podem levar à formação de fases metaestáveis, correspondentes às fases martensíticas (α' - fase martensítica do tipo hexagonal compacta e α'' - fase martensítica do tipo hexagonal ortorrômbica) e ω (fase metaestável do tipo hexagonal compacta ou trigonal), durante o tratamento térmico^{15,37,54}.

A seguir serão apresentados trabalhos científicos que retratam estudos com ligas metálicas à base de titânio aplicadas como biomateriais.

Em 1996, Wang⁵⁵ estudou as propriedades mecânicas de cinco diferentes ligas de Ti: TMZFTM (Ti-12Mo-6Zr-2Fe), Ti-13Nb-13Zr, TIMETAL[®] 21SRx [Ti-(14-16)Mo-(2,2-3,2)Nb-(0-0,05)Al-(0,15-0,25)Si-(0-0,3)Fe], Tiadyne 1610 [Ti-(15,5-16,5)Nb-(9-10)Hf] e Ti-15Mo. Ao comparar

os resultados, verificou-se que todas as ligas em estudo apresentaram módulo de elasticidade menor que o da liga Ti-6Al-4V e que TMZFTM, Ti-13Nb-13Zr, TIMETAL[®] 21SRx exibiram maior resistência à tração.

Em 1998, Kobayashi et al.²⁶ avaliaram a influência de tratamentos térmicos de envelhecimento nas propriedades mecânicas de ligas à base de Ti e Zr, com pequenas quantidades de Nb (até 5%), para avaliar a possibilidade de serem utilizadas como materiais biomédicos. As ligas foram fundidas a arco com eletrodo de tungstênio não-consumível em atmosfera inerte. Os lingotes foram homogeneizados a 1273K (1000°C), por 24 horas, a vácuo, e resfriados no forno. Em seguida, para o controle das microestruturas, tratamentos térmicos a 773K (500°C) e 1073K (800°C) foram realizados por diferentes períodos. Os resultados mostraram que as ligas contendo 1 e 2% de Nb apresentaram os maiores valores de dureza após o tratamento térmico a 773K (500°C), porém, nenhuma alteração na dureza foi encontrada nas amostras envelhecidas a 1073K (800°C). Isso pode ser explicado com a análise do diagrama de fases em que, a 773K (500°C), as fases α e β estão presentes. A precipitação de β na matriz α foi confirmada com a difração de raios X. Concluiu-se que ligas ternárias com 1 e 2% de Nb possuem potencial para ligas biomédicas quando envelhecidas em condições satisfatórias.

Oliveira et al.⁴⁴, em 1998, analisaram a microestrutura e resistência à corrosão de ligas de Ti com Al e Nb associados, utilizando como referência uma liga com 6% em massa de Al e 7% em massa de Nb, projetadas para próteses ortopédicas. A liga foi preparada em um forno a arco sob atmosfera inerte e laminada a 950°C. A análise metalográfica revelou que uma estrutura $\alpha+\beta$ foi obtida em temperatura ambiente. Amostras fundidas, que foram rapidamente resfriadas a partir do campo β , apresentaram estrutura lamelar de fase α . Após a laminação a quente, as amostras apresentaram melhor estrutura de grãos α . A utilização de diferentes quantidades de Nb, de 5% a 9%, conduziu a diferentes níveis de fase β em temperatura ambiente. O aumento da quantidade de Nb levou ao aumento da quantidade de fase β . A análise eletroquímica mostrou que a liga Ti-6Al-7Nb possui boa resistência à corrosão, assim como a liga Ti-6Al-4V.

Transformações de fase nas ligas Ti-(13-26)Nb-(22-38)Ta e Ti-(13-35,5)Nb-(5-22)Ta-(4-7,2)Zr (% m/m) foram estudadas por Tang et al.⁵⁴, em 2000. As ligas foram fundidas a arco, homogeneizadas a 900°C, por 96 horas, seguidas por resfriamento no forno. Em seguida, as amostras foram solubilizadas a 1000°C, por 2 horas, e resfriadas em água, óleo e ar, respectivamente. Nas ligas ternárias, os resultados mostraram que os resfriamentos em água e óleo resultaram na formação de martensita ortorrômbica (α'') em uma matriz de $\beta+\omega_{\text{atérmica}}$, enquanto, o

resfriamento lento mostrou evidências de formação de α e ω isotérmica dentro da matriz β . O aumento de Nb e Ta diminuiu a concentração de martensita. Além disso, a adição de Zr estabilizou a fase β , diminuiu a temperatura de transformação de martensita e suprimiu a formação de fase ω . A determinação do módulo dinâmico das ligas quaternárias resfriadas em ar indicou que esse módulo é sensível à composição.

Em 2001, Geetha et al.²⁰ estudaram a influência da laminação e tratamento térmico na microestrutura da liga Ti-35Nb-13Zr utilizando difração de raios X e metalografia. E, ainda, analisou-se o efeito de vários tratamentos térmicos na dureza da liga. Amostras brutas de 600 g foram fundidas por arco não-consumível seis a sete vezes para garantir a homogeneidade química. Adequadamente, as amostras foram laminadas a quente no campo da fase $\alpha+\beta$, a 680°C, para obtenção de folhas espessas de 4 mm. Corpos-de-prova foram cortados a partir das folhas laminadas e passaram por vários tratamentos térmicos. Os parâmetros de reticulado das fases constituintes foram calculados na liga fundida e após os diferentes tratamentos térmicos. O tratamento térmico no campo de tratamento β e resfriamento à água resultou em α' martensítica, enquanto, o tratamento de solução $\alpha+\beta$ e resfriamento à água conduziu à microestrutura com 3 fases: α'' , α e β . Apenas as fases α e β foram observadas sob condições de envelhecimento.

Lavos-Valereto et al.²⁷, em 2001, avaliaram a liga Ti-6Al-4Nb com o objetivo de utilizá-la na Odontologia. O teste de biocompatibilidade in vivo foi realizado em cães, e a osseointegração foi verificada a partir de análises histológicas das amostras, com e sem cobertura de hidroxiapatita, que foram inseridas nos alvéolos. As amostras não mostraram efeitos tóxicos nas células.

Lee et al.²⁸, em 2002, analisaram a microestrutura, as propriedades mecânicas e a resistência à corrosão de ligas binárias Ti-Nb, com 5 a 35% em massa de Nb. As ligas foram preparadas utilizando um sistema comercial de fundição (Castmatic[®]). Os resultados mostraram que as ligas com até 15% em massa de Nb possuíam fase α' com estrutura martensita acicular, de 17,5 até 25% de Nb, as ligas eram principalmente compostas de fase α'' ortorrômbica e, com 27,5% de Nb, começaram a reter fase β metaestável. Com mais de 30% de Nb, quase que inteiramente as ligas eram constituídas de fase β equiaxial. Pequenas quantidades de fase ω foram detectadas nas ligas de 27,5 e 30% de Nb. Quanto à resistência à flexão, as ligas Ti-10Nb e Ti-27,5Nb apresentaram os maiores valores, e as ligas de fase α'' (17,5-20Nb) e β (>30Nb), os menores valores de módulo de flexibilidade. Os valores de dureza foram resumidos em $\omega > \alpha' > \alpha'' > \beta$. Todas as ligas apresentaram excelente resistência à corrosão em solução de Hank a 37°C.

Niinomi³⁹, em 2003, caracterizou a liga Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr por dureza Vickers e análise microestrutural com o objetivo de identificar a transformação de fase dessa liga. Foram também analisados: a propriedade de fadiga, o módulo de elasticidade e a citotoxicidade da liga. Os materiais utilizados consistiram em barras de 20 mm da liga, que passaram por forjamento a frio para garantir lâminas com 2,5 mm de espessura e, em seguida, algumas dessas amostras foram tratadas a 1063K (790°C), por 3,6 ks (1 h), em ar atmosférico, e depois resfriadas em água. Essas amostras foram então envelhecidas a diferentes temperaturas: 573 (300°C), 598 (325°C) e 673K (400°C), por 259,2 ks (72 h), e, em seguida, resfriadas em água. Os resultados indicaram que, quando as amostras foram envelhecidas a 673K (400°C), essas apresentaram distribuição homogênea de fase α , pequena quantidade de fase ω e fase β e, ainda, a resistência à fadiga foi melhor quando comparada com amostras que passaram pelos outros envelhecimentos. Em relação ao módulo de elasticidade, encontrou-se que essa liga possui menor valor quando comparada com Ti-6Al-4V, e que a citotoxicidade é equivalente à do Ti cp.

Em 2004, Geetha et al.¹⁹ descreveram a influência do processo termomecânico na microestrutura das ligas Ti-13Nb-13Zr (T1), Ti-20Nb-13Zr (T2) e Ti-20Nb-20Zr (T3) com o objetivo de desenvolver microestruturas equiaxiais a partir de laminações a quente adequadas. As

ligas foram laminadas no campo $\alpha+\beta$ e, em seguida, as amostras obtidas foram submetidas a vários tratamentos térmicos. Para a análise das fases envolvidas nesses tratamentos, foram utilizadas microscopia óptica e difração de raios X. As fotomicrografias revelaram estrutura equiaxial fina para T2 e T3. Por outro lado, para T1 foi observada mistura de fase α equiaxial e alongada. A análise por difração de raios X mostrou a formação de fase α' em T1, e fases α' , α'' e β em T2 e T3. E para T3, em baixas temperaturas de envelhecimento, também foi encontrada fase ω provavelmente devido à grande quantidade de Nb e Zr presentes nessa liga.

Okasaki et al.⁴³, em 2004, compararam a liberação de metais de diferentes implantes metálicos (SUS316L aço inoxidável, ligas de Co-Cr-Mo, Ti-6Al-4V e Ti-15Zr-4Nb-4Ta), verificando a concentração desses metais na tíbia de ratos ao redor dos implantes em 6, 12, 24 e 48 semanas. Foram encontradas concentrações elevadas de Fe e Ni na tíbia com implante de aço inoxidável, e Co e Cr na tíbia com implante de Co-Cr-Mo. Além disso, na tíbia implantada com Ti-6Al-4V, foram encontradas proporções elevadas de Ti, Al e V. Porém, na tíbia implantada com a liga sem V, a concentração encontrada de Ti foi menor e, ainda, as concentrações de Zr, Nb e Ta foram baixas. Dessa maneira, a baixa liberação de metais da liga Ti-15Zr-4Nb-4Ta torna-a vantajosa para implantes de longa duração.

Em 2005, Okasaki, Gotoh⁴² novamente analisaram a liberação de metais, mas dessa vez in vitro, a partir de elementos de base e de liga. SUS316L aço inoxidável, liga fundida Co-Cr-Mo, Ti cp grau 2, Ti-6Al-4V e ligas sem V: Ti-6Al-7Nb e Ti-15Zr-4Nb-4Ta foram imersas em várias soluções, nomeadas como meio- α , PBS(-), soro de bezerro, NaCl a 0,9%, saliva artificial, cisteína-L a 1,2% em massa, ácido láctico a 1% em massa e HCl a 0,01% em massa por 7 dias. A diferença na liberação de Co da liga Co-Cr-Mo foi pequena comparando-se todas as soluções. Além disso, os resultados mostraram que a liberação dos metais depende do pH das soluções de imersão. Por exemplo, a quantidade de Ti liberado, quando imerso nas 5 primeiras soluções citadas, foi bem menor do que quando imerso nas outras 3 soluções. As quantidades de Fe e Ni, liberadas do aço inoxidável, e a quantidade de Al, liberada das ligas Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb, decrescem gradualmente com o aumento do pH; e a liberação de Ti cresce com a diminuição do pH. Em algumas soluções foi encontrado V. A quantidade de Ti liberado a partir da liga Ti-15Zr-4Nb-4Ta foi menor em todas as soluções, quando comparada às outras ligas. Então, como afirmado em outro estudo dos autores, em 2004⁴³, a liga Ti-15Zr-4Nb-4Ta é vantajosa para implantes de longa duração.

Schneider et al.⁴⁹, em 2005, avaliaram o comportamento elástico de ligas de Ti-Nb-Zr. As ligas foram desenvolvidas para aplicações biomédicas a partir de materiais comercialmente puros (Ti, Nb

e Zr) por fusão a arco, em atmosfera de argônio, em um cadinho de cobre resfriado à água. Os lingotes obtidos, com diâmetro inicial de 18 mm, foram submetidos a seqüências de tratamentos térmicos, a 1000°C, por 1 hora, e resfriados em água, e, posteriormente, foram forjados a frio para alcançar um diâmetro final de 6 mm. Em seguida, as ligas foram submetidas a diferentes tratamentos térmicos. As propriedades mecânicas de limite de resistência à tração, limite convencional de elasticidade, alongamento e o módulo de elasticidade inicial foram realizadas em uma máquina de ensaios mecânicos dotada de servoválvula MTS-810.23M. As análises das ligas mostraram típico comportamento de tensão-deformação não-linear, mesmo na região elástica.

Em 2006, Elias et al.¹⁶ caracterizaram as ligas Ti-35,3Nb-5,1Ta-7,1Zr e Ti-41,1Nb-7,1Zr, sendo que nesta última o Nb substitui a quantia atômica de Ta, com ênfase nas relações entre propriedade, microestrutura e composição. As ligas foram fundidas a arco, sendo que os lingotes foram virados e fundidos 5 vezes para garantir homogeneidade química, já que há grande diferença nas temperaturas de fusão dos materiais utilizados. Os lingotes passaram então por tratamento térmico a 1000°C, por 2 horas, e foram resfriados em água. Em seguida, foram forjados a frio e passaram por um segundo tratamento térmico, semelhante ao primeiro. As amostras foram analisadas por microscopias

óptica e eletrônica de varredura, antes e após o segundo tratamento térmico. Os resultados indicaram a presença de fases β e ω inicialmente para as duas ligas e, após o segundo tratamento térmico, houve recristalização microestrutural na liga Ti-41,1Nb-7,1Zr, o que não aconteceu na liga contendo Ta. As propriedades mecânicas estudadas foram: testes de tração e dureza. O primeiro teste mostrou que as duas ligas possuem características de material elástico perfeitamente plástico. Comparando-se os resultados de dureza, a liga que contém Ta possui maior valor de dureza que a outra liga do estudo. Isso pode estar relacionado com a composição química das ligas, já que o Nb é mais β estabilizador que o Ta.

Godley et al.²¹, em 2006, analisaram a corrosão e comportamento eletroquímico de uma liga de baixa dureza, Ti-45Nb, em soluções similares ao ambiente do corpo, e compararam com as ligas Ti-6Al-4V e Ti-55Ni (Nitinol), que são atualmente utilizadas em implantes cirúrgicos. Em solução de Ringer, a liga Ti-45Nb exibiu excelente resistência à corrosão, quando comparada com Ti-6Al-4V, e, ainda melhor, quando comparada com Nitinol. Em ambientes ácidos, a liga estudada permaneceu passiva sob condições em que dissolução ativa foi observada para ambas as ligas comparadas.

Em 2007, Ferrandini et al.¹⁷ estudaram o envelhecimento de duas ligas de titânio, Ti-35Nb-7Zr-5Ta e Ti-35Nb-7Ta, após laminação a quente e solubilização. Os lingotes de 50 g foram fundidos a arco, utilizando-se cadinho de cobre resfriado à água sob atmosfera de argônio, sendo viradas e refundidas cinco vezes para garantir homogeneidade química. Em seguida, os lingotes foram homogeneizados a 1000°C, por 24 horas, e esfriados no forno. E, então, foram laminados a quente, a 1000°C, e, depois, solubilizados a 1000°C, por 35 min, e resfriados em água. As lâminas finais de 1,8 mm foram limpas mecânica e quimicamente para remover a camada de óxido e, então, cortadas em amostras de 15 mm x 20 mm. Após, as amostras foram encapsuladas em tubos de quartzo, sob atmosfera parcial de argônio, e envelhecidas por 4 horas, a 200, 300, 400, 500, 600 e 700°C. Depois, outras amostras foram envelhecidas por 90 horas, a 300 e 400°C. As caracterizações foram realizadas por difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados mostraram que o maior valor de dureza ocorreu quando as amostras foram envelhecidas a 400°C, e que, quando a temperatura atingiu mais de 500°C, as ligas apresentaram os menores valores de dureza e, ainda, a difração de raios X indicou que somente a fase α estava precipitada. A liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta apresentou precipitação de α e a liga Ti-35Nb-7Ta, de fase ω , quando envelhecidas a 300°C, por 90 horas. E ambas as ligas apresentaram precipitação de α quando envelhecidas a 400°C, por 90 horas, o que sugere que essas fases são

precipitadas durante as 4 horas de envelhecimento. Embora o Zr suprima a formação de ω , este limita a melhoria da dureza e, conseqüentemente, a melhoria da resistência durante o envelhecimento.

O objetivo do estudo de Müller et al.³⁶, em 2007, foi sugerir um tratamento de superfície químico para a liga Ti-13Nb-13Zr a fim de iniciar a formação de hidroxiapatita (HCA) durante teste bioativo in vitro em fluido de corpo simulado (SBF). Pó de Ti, Nb e Zr após a remoção de hidrogênio foram misturados, compactados e sinterizados. Em seguida, as amostras foram atacadas por HCl, H₃PO₄ e por uma mistura de HF + HNO₃, respectivamente, e, subseqüentemente, pré-tratadas em NaOH. Foram utilizados MEV, EDS, FTIR e análise gravimétrica para a avaliação da influência do ataque ácido na microestrutura da liga e, ainda, na taxa de formação de HCA. A liga sinterizada exibiu microestrutura de Widmannstätten, ou seja, uma estrutura cristalina sem forma definida ($\alpha+\beta$). As amostras atacadas por HCl e H₃PO₄, após uma semana, mostraram formação de HCA em suas superfícies, porém, nas amostras tratadas com HNO₃, não houve formação de HCA. Após duas semanas, a taxa de formação de HCA aumentou, sendo a maior taxa para as amostras tratadas com HCl, seguidas pelas tratadas por H₃PO₄ e HNO₃. Uma vez que a formação de HCA in vitro em SBF geralmente é aceita como característica típica de material bioativo, o trabalho supõe que o

ataque com HCl, com subsequente tratamento com NaOH, pode aumentar a habilidade de união da liga Ti-13Nb-13Zr ao osso in vivo.

3 Proposição

Este estudo teve como objetivo avaliar as características mecânica, física e química das ligas Ti-35Nb-5Zr e Ti-35Nb-10Zr por meio de análise química, difratometria de raios X, dureza Vickers, microscopia eletrônica de varredura, ensaios de tração e ciclagem mecânica, e análise da fratura.

4 Material e método

4.1 Formulação e elaboração das ligas

Na elaboração das ligas de titânio (Ti), quanto às proporções dos elementos nióbio (Nb) e zircônio (Zr), considerou-se a importância do baixo módulo de elasticidade para biomateriais utilizados como implantes cirúrgicos^{19,22,24,45,46,56,57}, levando em consideração que ligas de titânio do tipo β podem exibir valores de módulo de elasticidade em torno de 55 GPa³⁷.

O Nb é um elemento β -estabilizador eficiente e a concentração de 35% é interessante quanto ao módulo de elasticidade. Porém, o Nb também promove a precipitação de fase ω , o que aumenta tal módulo^{2,33} e fragiliza a liga. O Zr inibe a formação dessa fase e, conseqüentemente, foi adicionado às ligas em duas concentrações, 5 e 10%, para se verificar a sua ação nas ligas.

As amostras de ligas de Ti, Nb e Zr, foram confeccionadas na forma de lingotes de 30 a 70 gramas com as composições (% m/m): Ti-35%Nb-5%Zr e Ti-35%Nb-10%Zr, no Laboratório de Metalurgia Física e Solidificação do Departamento de Engenharia de Materiais /Faculdade de Engenharia Mecânica/Universidade Estadual de Campinas (DEMA/FEM/UNICAMP).

O equipamento utilizado para fusão e preparação das amostras foi um forno a arco-voltáico, com atmosfera inerte, controlada por uma bomba de vácuo e fluxo de argônio (Figura 1).

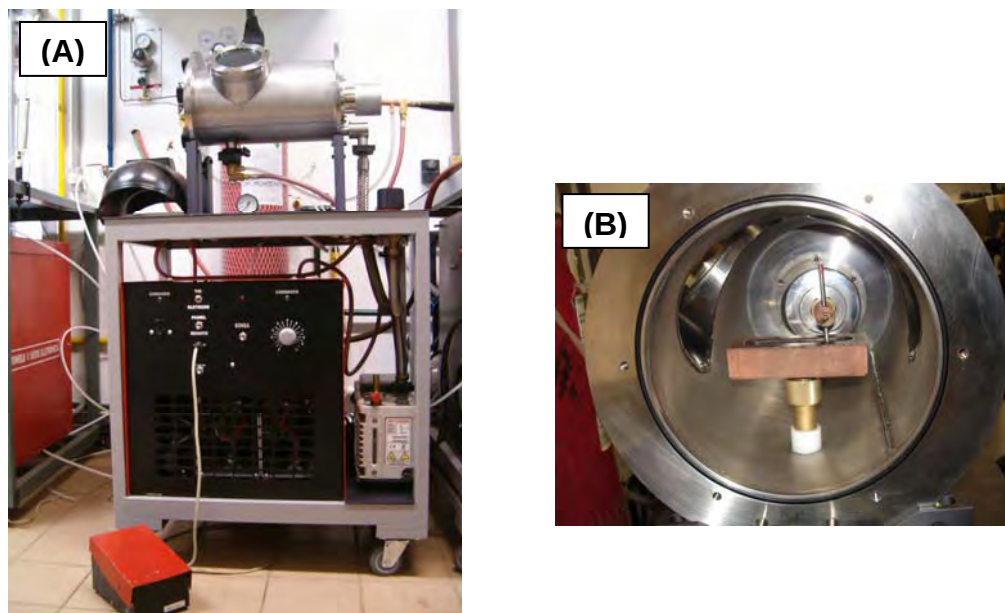


FIGURA 1 - Forno de fusão a arco-voltaico do Laboratório de Metalurgia Física e Solidificação do DEMA/FEM/UNICAMP: (A) vista frontal, (B) vista do interior do forno.

O primeiro passo na elaboração das amostras foi preparar os elementos de liga utilizados para a fusão. Dessa forma, obteve-se a seqüência de procedimentos adotada para a melhor eficiência do processo. O Ti e o Nb, em placas e barras, foram cortados e decapados. O Zr estava na forma de pequenas partes isentas de óxidos. Os elementos utilizados foram de pureza comercial, com graus iguais ou

superiores a 99,00%. Os reagentes químicos utilizados para a decapagem estão listados no Quadro 1.

Quadro 1 - Soluções empregadas na decapagem dos materiais

Material	Solução (em volume)
Nióbio	H ₂ O, HF, HNO ₃ , H ₂ SO ₄ (1:2:2:5)
Titânio	H ₂ O, HF, HNO ₃ (1:1:1)

A seguir, foram mensuradas as massas em uma balança semi-analítica digital, modelo BK400II (Gehaka, Brasil), para atingir a maior semelhança possível entre os valores nominais e os reais utilizados no processo de fusão.

Os elementos utilizados para a fusão foram colocados no cadinho do forno em pequenas quantidades. A necessidade de se usar os elementos nessa forma resulta no fato de se obter massas precisas de cada um dos componentes para que as amostras tenham a composição mais próxima possível da composição nominal.

A etapa de fusão iniciou-se após uma operação de vácuo no sistema, que consiste em fazer vácuo seguido de injeção de argônio com três repetições. Depois da fusão inicial, o lingote já formado foi virado e fundido novamente, até totalizar 3 a 5 fusões para garantir a homogeneidade química da liga.

Em uma segunda etapa, os lingotes foram submetidos a um tratamento térmico por 8 horas, a 1000°C , com controle de atmosfera, para promover a homogeneidade da estrutura metalúrgica. O forno utilizado é resistivo, circular e contém um tubo de quartzo que desempenha papel de câmara de vácuo, onde as amostras são acondicionadas para o tratamento. A mesma operação de vácuo citada acima foi utilizada nesse sistema. A Figura 2 mostra o forno utilizado para tratamentos térmicos.

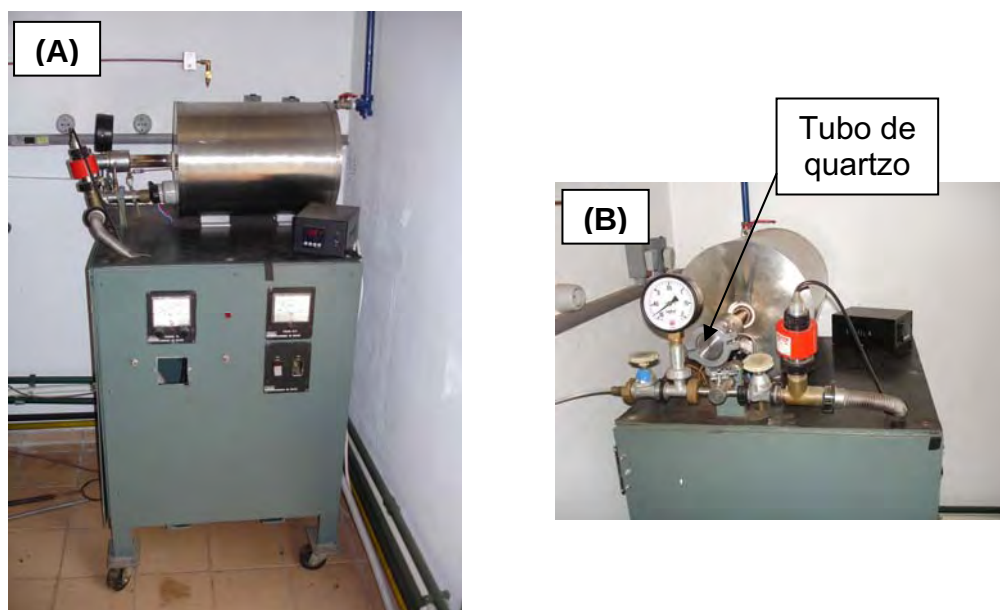


FIGURA 2 - Forno utilizado para tratamentos térmicos do Laboratório de Metalurgia Física e Solidificação do DEMA/FEM/UNICAMP: (A) vista lateral, (B) vista frontal.

Em uma terceira etapa, os lingotes foram usinados na forma de discos, com diâmetro de 6 mm e altura de 5 mm, e de halteres baseado nas normas ASTM E 606⁴ e E 8M³, vistos na Figura 3. Em seguida, eles foram submetidos a um segundo tratamento térmico por 1 hora, a 1000°C, com resfriamento a ar, para melhorar o comportamento mecânico das ligas²³ e para aliviar tensões geradas durante a usinagem, utilizando-se o mesmo forno citado anteriormente para tratamentos térmicos. Os halteres e/ou discos obtidos de cada liga foram encapsulados em tubos de quartzo a vácuo fora do forno, utilizando um sistema semelhante ao citado anteriormente para que várias amostras fossem tratadas ao mesmo tempo (Figura 4). Nesse caso, não foi necessário fazer a operação de vácuo no forno de tratamento, já que as amostras já estavam encapsuladas a vácuo.

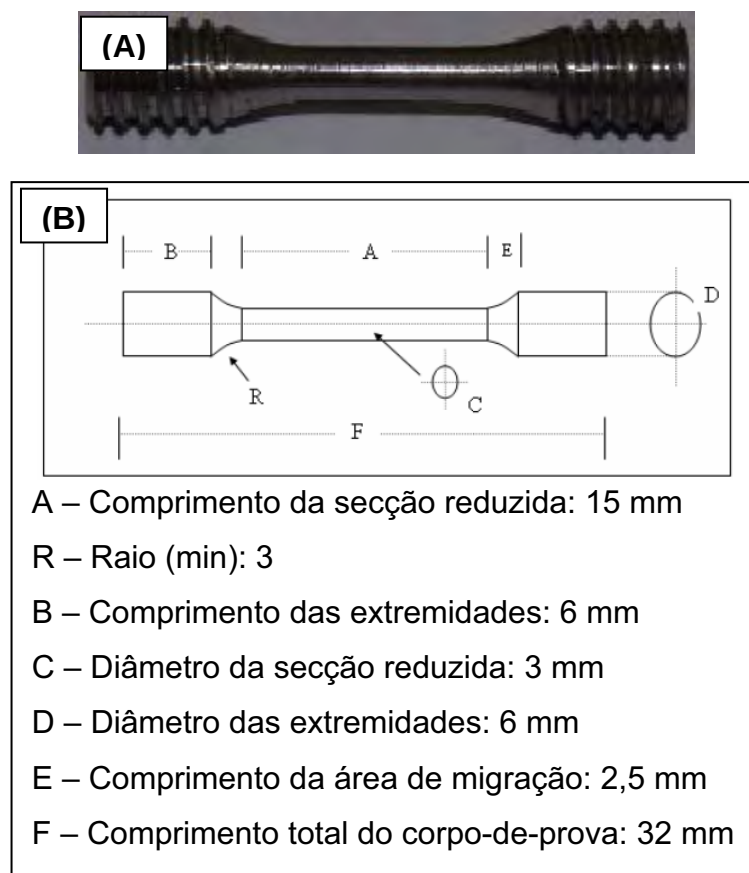


FIGURA 3 - (A) corpo-de-prova em forma de halteres, (B) especificações do corpo-de-prova.



FIGURA 4 – Equipamento do Laboratório de Metalurgia Física e Solidificação do DEMA/FEM/UNICAMP utilizado para realização de vácuo.

Os halteres foram radiografados com o intuito de verificar a presença de falhas de fundição, como bolhas, por exemplo, após a usinagem.

4.2 Análise química

As análises químicas das amostras foram realizadas por fluorescência de raios X, que é um método instrumental não destrutivo para análises elementares quantitativas e qualitativas, baseado na medida dos comprimentos de onda e intensidade das linhas espectrais decorrentes da excitação secundária de elétrons dos elementos da amostra.

O equipamento utilizado foi o Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometer, modelo EDX-800 (Shimadzu Corporation, Kyoto, Japan), do Centro de Monitoramento e Pesquisa na Qualidade de Combustíveis, Petróleo e Derivados/Instituto de Química de Araraquara/ Universidade Estadual Paulista (CEMPEQC/IQ/UNESP).

4.3 Difractometria de raios X

A difração de raios X permite detectar a estrutura do material e seu empacotamento, e não a sua análise elementar, ou seja, essa técnica possibilita o exame da estrutura cristalina, à temperatura ambiente, das amostras.

As medidas de raios X foram realizadas em um difratômetro, modelo D-5000 (SIEMENS, Alemanha), localizado no Departamento de Físico-Química IQ/UNESP. Os difratogramas de raios X foram obtidos utilizando-se radiação de cobre ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$), com fonte de radiação CuK, filtros de Ni, com tensão aplicada de 40 kV e corrente de 30 mA. O ângulo de varredura foi 2θ inicial - 10° e 2θ final- 100° , *step time* – 1 s, *step size* - $0,05^\circ$. Os difratogramas obtidos foram comparados às informações presentes no banco de dados cristalográficos PDF-2_44 Database.

4.4 Caracterização metalográfica

A metalografia, um dos principais ramos da metalurgia física, estuda a constituição, a estrutura e a textura dos metais, suas ligas e produtos metálicos, e seu relacionamento com as propriedades mecânicas, físicas, químicas e processos de fabricação⁶.

Para a realização da análise microestrutural foram utilizadas amostras das ligas em forma de discos. Esses discos foram lixados com lixas d'água, de granulações 80, 120, 220, 360, 420, 600, 1200 e 1500, nessa ordem e, depois, lavados e polidos com pastas de diamante de 3 e $1 \mu\text{m}$ em panos de polimento MICROCLOTH (Buehler, Illinois, USA), utilizando-se uma politriz, modelo Metaserv 2000 (Buehler, Lake Bluff, Illinois, USA) do Laboratório de Pesquisa do Departamento de Materiais Odontológicos e Prótese da Faculdade de Odontologia de Araraquara

(FOAR/UNESP). Em seguida, os discos foram lavados em acetona por cinco min, com o auxílio de ultra-som, modelo T14 (Thornton), do Departamento de Diagnóstico e Cirurgia FOAR/UNESP.

Para a revelação da estrutura foi utilizado o reagente de Kroll, composto por 50 ml de água destilada, 10 ml de HF e 20 ml de HNO_3 .

As superfícies das amostras foram analisadas com o auxílio da microscopia eletrônica de varredura (MEV), realizada em um microscópio LEO modelo 440 (Carl Zeiss, Cambridge, Inglaterra) com detector OXFORD, operando com feixe de elétrons de 20 kV, localizado na Central de Análises Químicas e Instrumentais/Instituto de Química de São Carlos/Universidade de São Paulo (CAQI/IQSC/USP).

Ainda com o auxílio do MEV, realizou-se a análise espectrométrica de energia dispersiva de raios X (EDS) para determinar a composição química das amostras. O equipamento utilizado foi o EDX LINK ANALYTICAL, modelo QX 2000, acoplado ao microscópio citado, utilizando-se um feixe de elétrons de 20 kV, e uma distância de 25 mm do canhão até a amostra.

4.5 Dureza Vickers

No método Vickers, a dureza é determinada pelo tamanho da penetração de uma ponta de diamante na forma de pirâmide, usando-se um microscópio e fórmulas estabelecidas baseadas na norma técnica

ASTM E 384⁵. Neste trabalho, o teste de dureza foi realizado com carga de 500 gf e tempo de aplicação de 15 s, em um durômetro Micromet 2100 (Buehler, Lake Bluff, Illinois, USA) do Laboratório de Pesquisa do Departamento de Materiais Odontológicos e Prótese FOAR/UNESP.

Nesse teste foram utilizados 8 discos da liga 1 e 8 discos da liga 2, sendo que foram provenientes de um único lingote de cada liga. Em cada disco foram feitas oito medidas em diferentes regiões, sendo cada medida obtida pela média das diagonais formadas pela impressão do diamante Vickers. As médias foram obtidas em μm e, posteriormente, convertidas em dureza Vickers HV por uma transformação direta pelo aparelho.

Os discos utilizados foram embutidos em resina de polimerização rápida a frio e, em seguida, lixados e polidos conforme realizado na caracterização metalográfica.

4.6 Ensaio estático e dinâmico

Foram realizados ensaios mecânicos de duas naturezas nas amostras: estática e dinâmica. O ensaio estático foi o de tração e o ensaio dinâmico foi a ciclagem mecânica por tração. O ensaio estático foi realizado com o intuito de caracterizar a resistência das amostras. Os dados obtidos constituíram a base para o ensaio dinâmico.

- Teste de tração

Para o teste de tração foram utilizados 5 corpos-de-prova na forma de halteres de cada liga, realizado de acordo com a norma técnica ASTM E 8M³ em uma máquina de ensaios mecânicos dotada de servoválvula MTS-810 (MTS System Corporation, Minneapolis, USA), equipada com o sistema de computador Test Star II, que serve para o acionamento da máquina, com célula de carga de 10 kN e velocidade constante de 1 mm/min; além de um dispositivo para acoplar as amostras, especialmente manufaturado para este fim. A análise dos dados foi realizada pelo programa de computador especializado denominado Test Works 4 do sistema Test Star II. Esse equipamento está localizado no Laboratório de Ensaio Mecânicos do Departamento de Materiais Odontológicos e Prótese FOAR/UNESP. A Figura 5 mostra a máquina de ensaios mecânicos com uma amostra acoplada ao dispositivo.

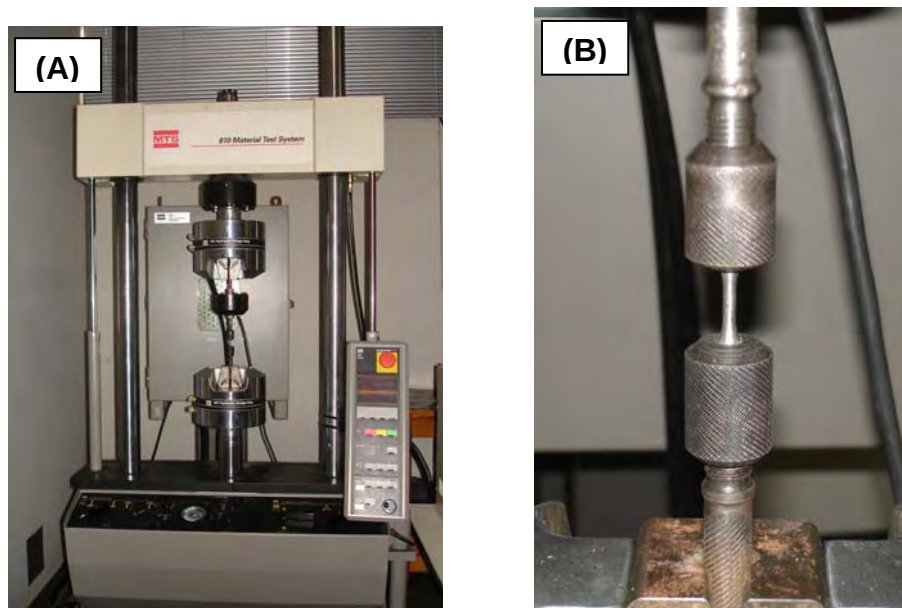


FIGURA 5 - Máquina de ensaios mecânicos: (A) vista frontal, (B) detalhe da amostra aclopada ao dispositivo.

- Ciclagem mecânica por tração

Para a realização da ciclagem mecânica foram usados 5 corpos-de-prova na forma de halteres de cada liga. Os ensaios foram realizados com o auxílio de um gerador de função, na forma de onda senóide, fixando-se 10^4 ciclos, frequência de 15 Hz e carga correspondente a 60% da média de resistência máxima à tração das amostras utilizadas no teste de tração.

4.7 Análise da fratura

O objetivo da análise da fratura é conhecer porque um determinado material falhou, e estudar os efeitos desse fenômeno. Em geral o problema de fraturas está ligado às tensões e deformações

aplicadas sobre o material, quando as mesmas excedem a capacidade de carga que o elemento suporta⁹.

As análises das superfícies fraturadas, durante os ensaios de tração ou ciclagem mecânica, foram feitas com o auxílio da microscopia eletrônica de varredura utilizando o mesmo aparelho citado na caracterização metalográfica. As imagens foram comparadas com a literatura especializada^{7,13}.

4.8 Planejamento estatístico

Para a análise dos resultados dos testes de dureza e tração, uma vez que os dados obedeceram à curva de normalidade, utilizou-se o teste t de *student* ($p \leq 0,05$), quando se comparou dois grupos, ou seja, as duas ligas.

Para a análise dos valores do teste de dureza, utilizou-se a comparação entre dois grupos já que os 8 discos utilizados de cada liga eram provenientes de um mesmo lingote e todas as 8 medidas de dureza de cada liga foram consideradas como sendo de uma única amostra, ou seja, cada liga representou um grupo com 64 medições cada.

5 Resultado e discussão

5.1 Análise química

As ligas de titânio, após o processo de fabricação, compreendido por fundição, homogeneização, usinagem e tratamento térmico, foram analisadas quimicamente por fluorescência de raios X, com aproximadamente 10% de erro, conforme Tabela 1. Nota-se que as amostras preparadas exibiram composição final muito próxima da planejada.

Tabela 1 – Composições nominais e medidas das ligas Ti-35Nb-5Zr e Ti-35Nb-10Zr

Ligas	Composição nominal (% m/m)			Composição medida (% m/m)		
	Balanço Ti	Nb	Zr	Balanço Ti	Nb	Zr
Ti-35Nb-5Zr	60	35	5	54,19	38,27	6,20
Ti-35Nb-10Zr	55	35	10	52,31	36,61	9,74

5.2 Difractometria de raios X

A partir da difratometria de raios X constatou-se que houve precipitação de fases α e β na liga 1, Ti-35Nb-5Zr, e apenas de fase β na liga 2, Ti-35Nb-10Zr, como mostram as Figuras 6 e 7.

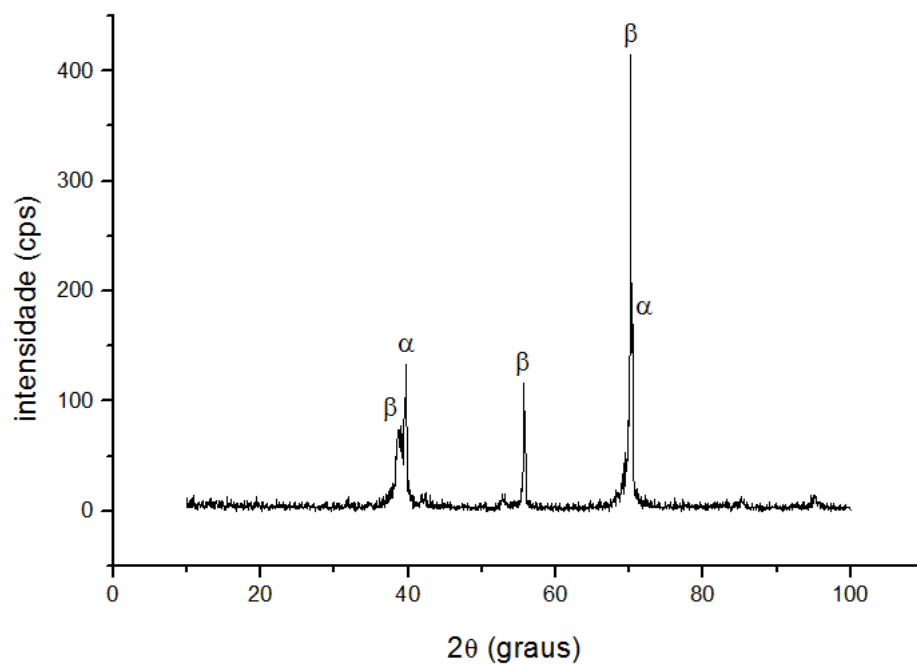


FIGURA 6 – Difratoograma de raios X da liga Ti-35Nb-5Zr, mostrando a precipitação de fases α e β .

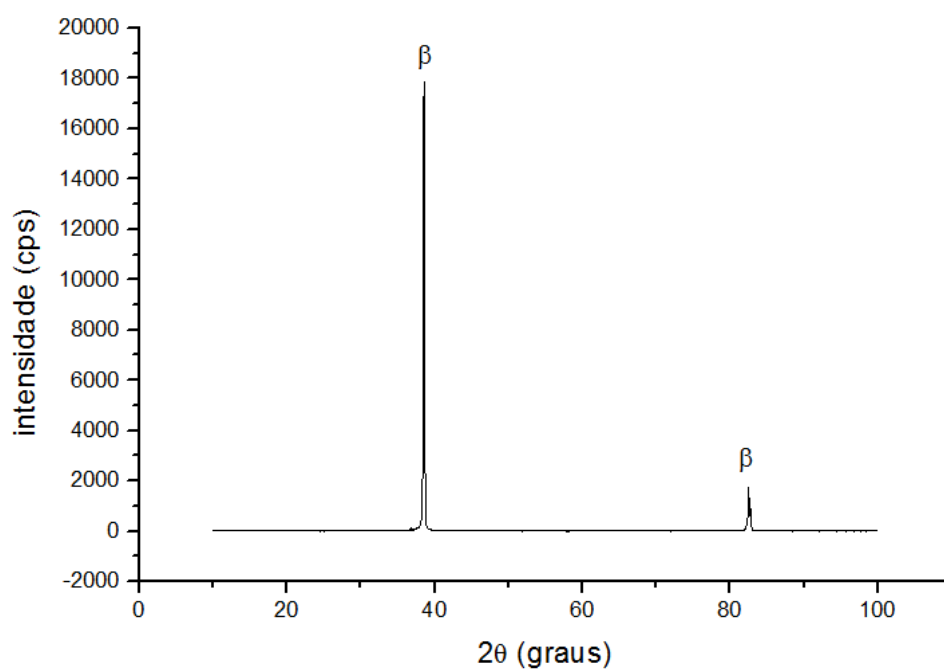


FIGURA 7 – Difratoograma de raios X da liga Ti-35Nb-10Zr, mostrando a precipitação de fase β .

A precipitação da fase α na liga 1 ocorreu, provavelmente, durante o processo de resfriamento em ar após o tratamento térmico de 1 hora, a 1000°C. Esse resultado confirma que pode haver precipitação de fase α durante o resfriamento a partir de tratamento térmico realizado no campo β , ou seja, acima da β -transus.

De acordo com os difratogramas, na liga 2, que possui maior concentração em massa de Zr, não houve a precipitação da fase α . Isso sugere que o Zr, em maior quantidade na liga 2, inibe a precipitação de tal fase, conforme citado por Tang et al.⁵⁴ e também atua como β -estabilizador.

Nesse estudo não houve a formação de fases metaestáveis, como as martensitas e ω , o que é desejável já que essas fases podem levar ao aumento nos valores de dureza e módulo de elasticidade. Por fragilizarem as ligas, essas fases devem ser evitadas³².

Normalmente, as fases metaestáveis se formam durante o resfriamento após o tratamento térmico quando a liga possui quantidades limitadas de elementos β -estabilizadores^{15,33,37,54}.

Além da alta concentração do elemento β -estabilizador Nb presente nessas ligas, a não precipitação de fase ω é uma característica proveniente da adição do elemento Zr em suas composições^{25,35,54}, embora, seja considerado um elemento neutro¹⁵.

5.3 Caracterização metalográfica

Os dados obtidos com a difração de raios X foram relacionados com as microestruturas e valores de dureza Vickers das ligas. A Figura 8, referente à MEV da liga 1, mostra uma estrutura de grãos que corresponde à fase β com contornos grossos, o que indica que, provavelmente, a fase α está localizada nesses contornos uma vez que, preferencialmente, a fase α está presente nos contornos dos grãos e não dentro dos grãos¹⁹. A dificuldade de encontrar essa fase precipitada, com o auxílio da MEV também ocorreu com Niinomi, em 2003³⁹. A Figura 9 evidencia a presença de fase β na liga 2, por MEV.

Como parte complementar, efetuou-se EDS das ligas em estudo, magnitude de 80 x. Verificou-se qualitativamente a presença dos elementos de liga e, semi-quantitativamente, que os mesmos estavam próximos da composição nominal proposta, conforme Figuras 10, 11 e Tabela 2.

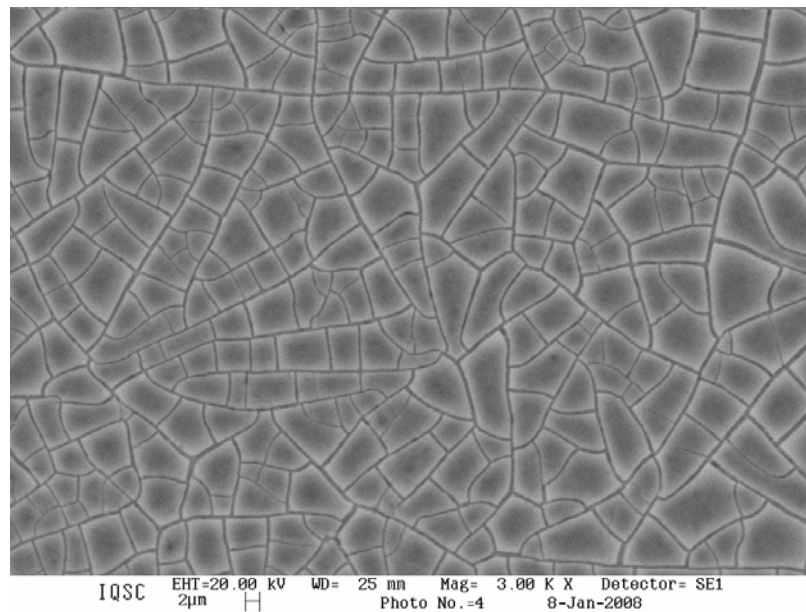


FIGURA 8 – Fotomicrografia da liga Ti-35Nb-5Zr, mostrando a presença de grãos de fase β , e provável presença de fase α em seus contornos.

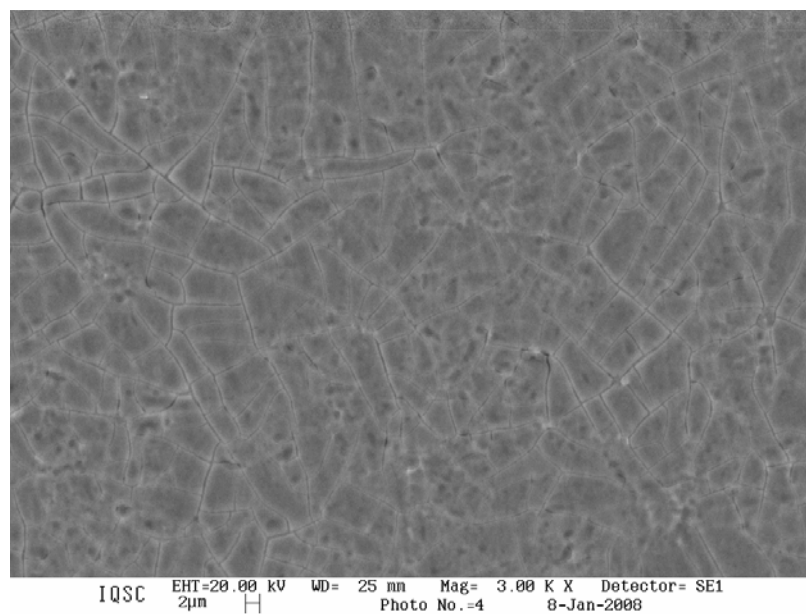


FIGURA 9 – Fotomicrografia da liga Ti-35Nb-10Zr, mostrando a presença de grãos de fase β .

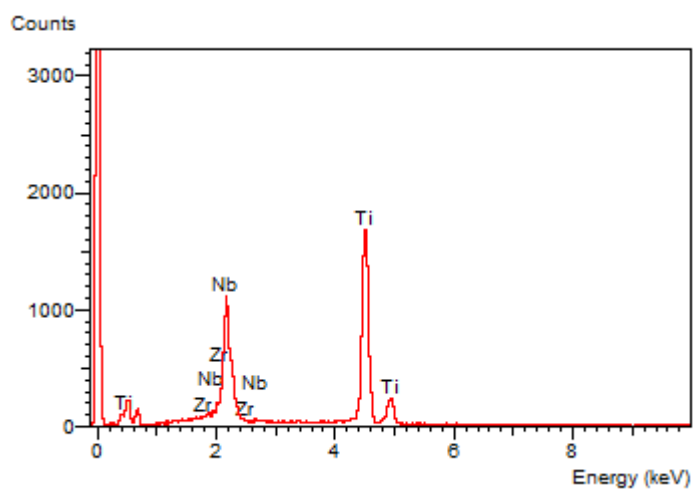


FIGURA 10 – Análise qualitativa, por EDS, da liga Ti-35Nb-5Zr, mostrando a presença dos elementos Ti, Nb e Zr.

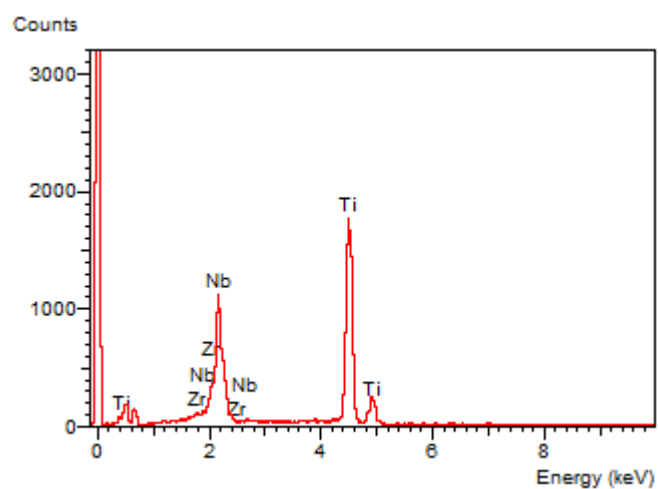


FIGURA 11 – Análise qualitativa, por EDS, da liga Ti-35Nb-10Zr, mostrando a presença dos elementos Ti, Nb e Zr.

Tabela 2 – Porcentagem elementar das ligas Ti-35Nb-5Zr e Ti-35Nb-10Zr, mensurada por EDS

Elementos de liga	Ti-35Nb-5Zr	Ti-35Nb-10Zr
Ti	57,85%	57,53%
Nb	4,66%	9,04%
Zr	37,49%	33,43%
Total	100%	100%

5.4 Dureza Vickers

A média dos valores de dureza Vickers, expressos em HV, para a liga 1 foi igual a 240 ± 28 e, para a liga 2, 185 ± 14 . Esses resultados são estatisticamente diferentes entre si ($p < 0,0001$), representados pela Figura 12. Esse resultado confere com o encontrado por Kobayashi et al.²⁶, que concluíram que, em ligas de Ti-Nb-Zr, com diferentes concentrações de Nb, as do tipo $\alpha + \beta$ possuem maior valor de dureza do que as do tipo β .

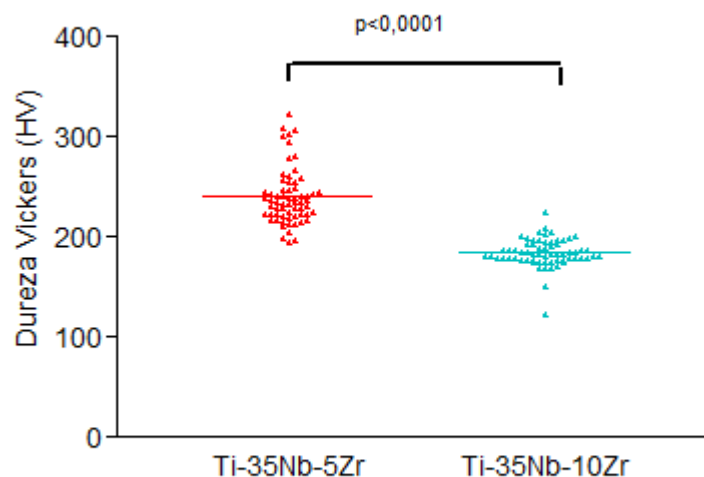


FIGURA 12 – Valores de dureza das ligas Ti-35Nb-5Zr e Ti-35Nb-10Zr, expressos em HV.

O fato de a liga 1 possuir maior valor de dureza pode estar relacionado com a fase α presente em sua estrutura exercendo a função de fase endurecedora da matriz β . Niinomi, em 2003³⁹, observou aumento do valor de dureza da liga Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr que, ao ser tratada termicamente, teve a precipitação de fase α .

Outro fato importante, relatado por Ferrandini et al.¹⁷, diz respeito à presença do Zr nas ligas de Ti como elemento limitador do aumento de dureza, quando essas ligas são tratadas termicamente. O Zr em maior quantidade na liga 2, provavelmente, eliminou a fase α , tornando a liga 2 menos rígida e, conseqüentemente, com menor valor médio de dureza.

De acordo com os valores obtidos para a liga 2, que na sua estrutura apresenta somente a fase β , verifica-se média de dureza menor em relação à liga 1. Esse resultado indica que a liga 2, provavelmente, é mais dúctil e, então, essa deve conformar-se melhor quando comparado à liga 1.

Embora os valores de dureza apresentados sejam diferentes, eles são baixos e dentro da variação estabelecida de 150 HV a 330 HV para valores de dureza em geral do titânio, dependendo do grau do titânio, de sua pureza e dos outros elementos químicos presentes em ligas à base de titânio⁶. Os resultados encontrados estão de acordo com o esperado, pois a dureza pode ser definida como resistência à deformação permanente, e o biomaterial não deve apresentar esse valor alto quando solicitado para implantes dentários.

A partir das características expressas pela difratometria de raios X e MEV, e pelos valores obtidos de dureza, pode-se estabelecer que a liga 1 é do tipo $\alpha+\beta$ e a liga 2, do tipo β .

5.5 Ensaio estático e dinâmico

Após a caracterização das ligas, realizou-se os ensaios mecânicos, de natureza estática e dinâmica, bem como a análise de fratura.

- Teste de tração

Os resultados dos ensaios de tração possibilitaram a comparação da tensão/resistência máxima entre as duas ligas estudadas em função da composição química das amostras. Além disso, a partir dos dados obtidos de carga máxima, foi realizado o teste de ciclagem mecânica por tração.

Os valores de resistência máxima (MPa), obtidos por meio do ensaio estático de tração, estão expostos na Figura 13. As médias desses valores, 486 ± 20 MPa para a liga 1 e 546 ± 54 MPa para a liga 2, estão dentro dos parâmetros considerados satisfatórios para biomateriais à base de ligas de titânio³⁷. Esses resultados são semelhantes aos encontrados por Schenider et al.⁴⁹, em 2005, para a liga Ti-41,1Nb-7,1Zr, que foi de 499 MPa, e também por Elias et al.¹⁶, em 2006, para as ligas Ti-41,1Nb-7,1Zr e Ti-35,3Nb-7,1Zr-5,1Ta, com valores de 490 ± 27 MPa e 550 ± 10 MPa, respectivamente.

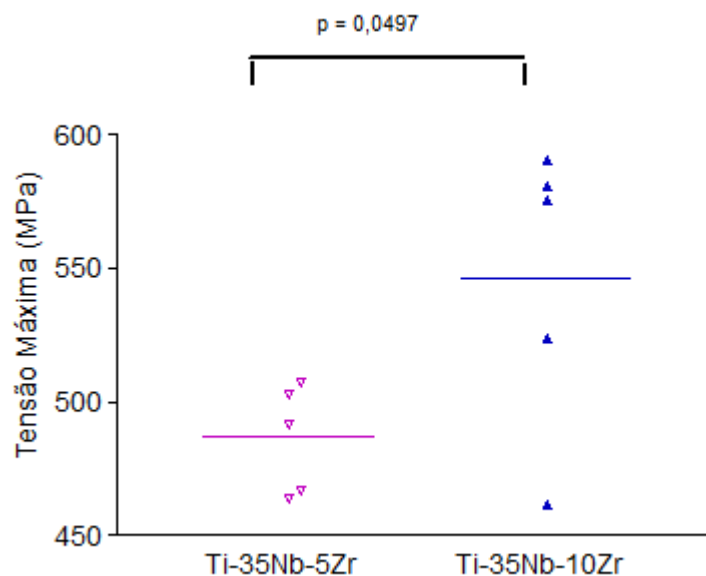


FIGURA 13 – Valores de resistência máxima das ligas Ti-35Nb-5Zr e Ti-35Nb-10Zr, expressos em MPa.

A partir da análise estatística, verifica-se que a liga 2 apresentou maior valor médio de resistência à tração comparado à liga 1 ($p < 0,0497$). Esse resultado está, possivelmente, correlacionado com a maior quantidade de Zr presente na liga 2. Esse fato demonstra que o Zr aumenta a resistência mecânica da liga de titânio comprovando a sua função como endurecedor de solução sólida, conforme também relatado por Mello³⁴.

De acordo com esses dados de resistência à tração e com as curvas tensão-deformação (Figuras 14 e 15), verifica-se que as ligas 1 e 2 são caracterizadas por um comportamento elástico perfeitamente plástico, pois as mesmas não possuem capacidade de endurecimento por

trabalho a frio^{16,49}. Essa propriedade é interessante para biomateriais que precisam ser conformados com facilidade que é o caso dos implantes dentários que, por possuírem uma geometria complexa, exigem tal processo de conformidade durante a sua fabricação.

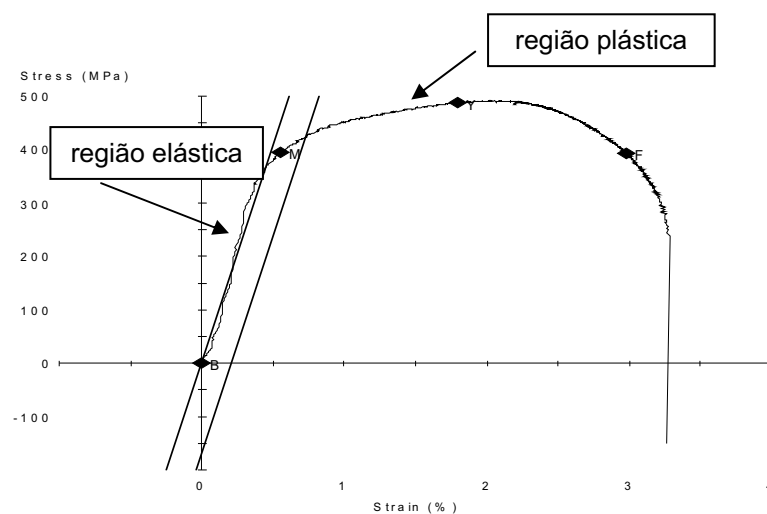


FIGURA 14 – Curva tensão-deformação da liga Ti-35Nb-5Zr.

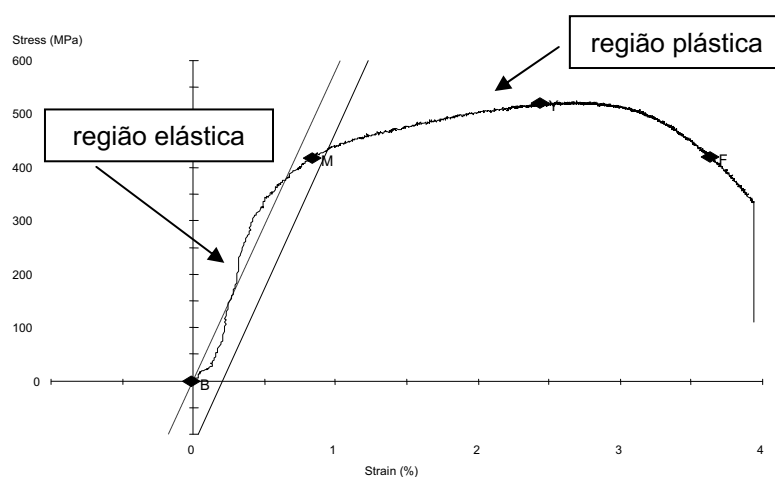


FIGURA 15 – Curva tensão-deformação da liga Ti-35Nb-10Zr.

Outro dado importante, obtido nos ensaios de tração, refere-se à carga máxima (N), uma vez que 60% da média dessa carga foram utilizadas para a realização da ciclagem mecânica, conforme mostra a Tabela 3.

Tabela 3 – Valores médios de carga máxima e carga fixada para ciclagem mecânica (N)

Ligas	Valores médios de carga máxima (N)	Carga fixada para ciclagem mecânica (N)
1	3440±144	2064
2	3863±382	2318

- Ciclagem mecânica por tração

No presente trabalho, três corpos-de-prova em forma de halteres de cada liga suportaram os 10^4 ciclos estabelecidos nesse estudo a uma frequência de 15Hz. Lin et al.³¹, em 2005, verificaram que ligas de Ti-Nb-Zr, quando submetidas a elevadas cargas repetitivas, suportavam 10^5 ciclos, com uma frequência de 10 Hz.

A capacidade de suportar elevadas cargas repetitivas para as ligas de titânio está ligada à estrutura cristalina e aos processos de reações de estado sólido.

As estruturas cristalinas da liga 1 e 2 são, respectivamente, compostas por fases $\alpha+\beta$ e β , lembrando que a fase α é caracterizada por uma estrutura hexagonal compacta, e a fase β , por uma estrutura cúbica de corpo centrado. Essas estruturas são bem ordenadas e formam uma grade cristalina bem definida.

A solução sólida é caracterizada pela mistura de dois ou mais elementos químicos formando uma única fase, levando à homogeneidade quando essa reação é efetiva⁵², fato que ocorreu com as ligas 1 e 2, que apresentaram elevada ductilidade, propiciando resistência à ciclagem mecânica nas condições estudadas.

Entretanto, os outros dois corpos-de-prova de cada liga não suportaram os 10^4 ciclos, provavelmente, devido a limitações no processo de fundição, já que a presença de porosidade induzida por fundição é um papel crítico no desempenho dos materiais frente à fadiga²⁸.

Esse fato é suportado por Lin et al.³¹, ao considerarem que três fatores afetaram significativamente o comportamento dos materiais por eles estudados, dentro deles, a liga Ti-13Nb-13Zr, frente à fadiga. Esses fatores foram: presença de poros na superfície induzidos pela fundição, localização dos poros e propriedade mecânica inerente ao material. E, ainda, quando a tensão sobre um determinado ponto, como no poro, torna-se maior que o limite convencional de elasticidade do material, uma deformação plástica pode ocorrer a cada ciclo, levando a um potencial início de fratura por fadiga¹¹.

A presença de poros é praticamente inevitável durante o processo de fundição³¹, razão essa que pode justificar o início das fraturas nas ligas, que falharam durante a ciclagem mecânica nesse estudo.

5.6 Análise da fratura

Ao analisar os corpos-de-prova em forma de halteres, que foram submetidos ao teste de tração, observou-se, macroscopicamente, durante o processo, a formação de uma estrição e, após o rompimento, uma fratura do tipo taça-cone (Figura 16), que são características de materiais dúcteis, isto é, que se deformam plasticamente.

A deformação plástica é caracterizada por baixa variação de tensão por elevada deformação, levando à diminuição da área da secção transversal do material a ser testado. Essa característica é importante na conformação de materiais metálicos, como, por exemplo, no processo de fabricação dos implantes dentários.

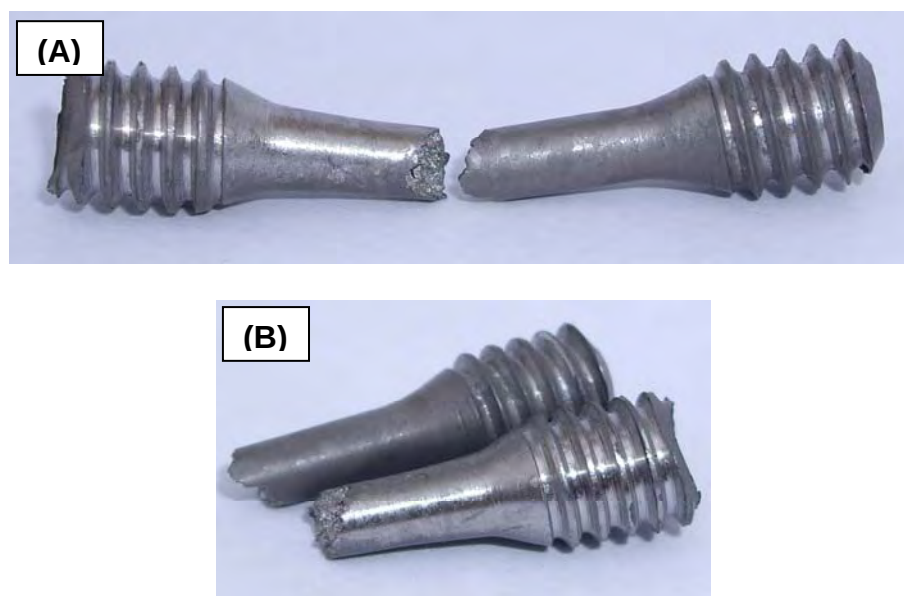


FIGURA 16– (A) e (B) Corpo-de-prova fraturado depois do ensaio de tração, mostrando uma fratura do tipo taça-cone.

As Figuras 17 e 18 mostram, por microscopia eletrônica de varredura (MEV), as características das fraturas das ligas 1 e 2, após o ensaio estático de tração. Verifica-se que houve a predominância de fratura dúctil com a presença de *dimples* em ambas as ligas em estudo.

Os *dimples* são cavidades hemisféricas ou parabólicas. A forma depende essencialmente da distribuição das deformações plásticas específicas nas regiões onde as cavidades crescem e coalescem. Seu tamanho está mais diretamente relacionado com a microestrutura e com as propriedades mecânicas de material¹³.

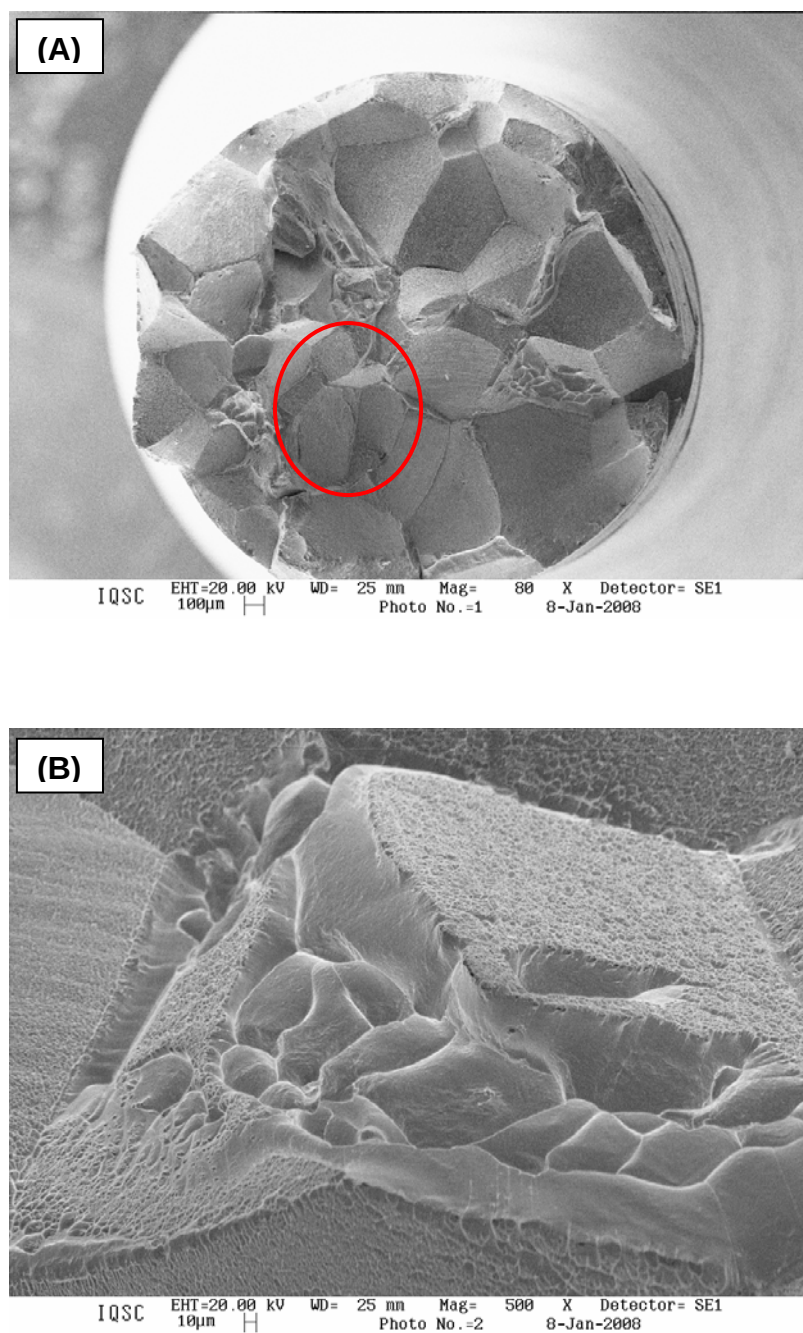


FIGURA 17 - Fotomicrografias de um corpo-de-prova da liga Ti-35Nb-5Zr: (A) 80 x e (B) 500 x, referente ao círculo vermelho, mostrando a presença de *dimples*.

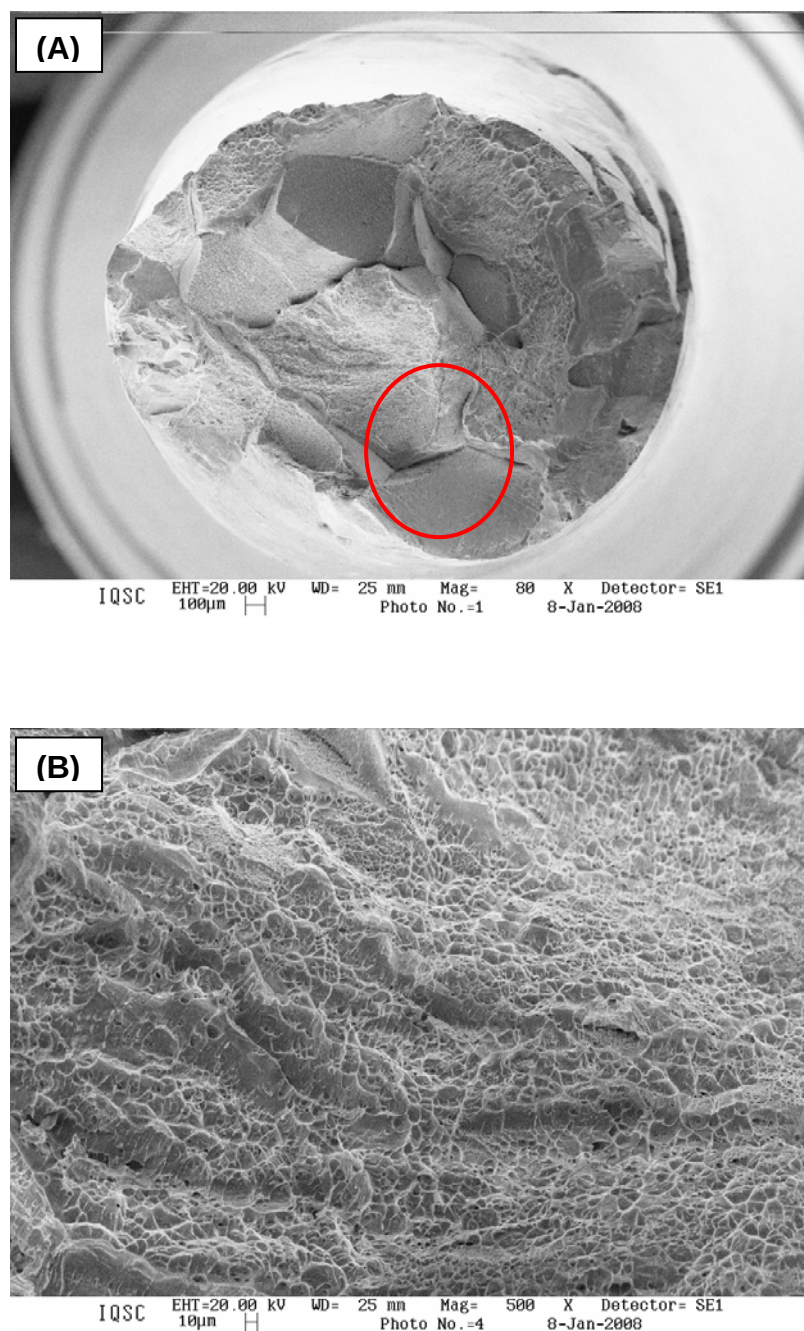


FIGURA 18 - Fotomicrografia de um corpo-de-prova da liga Ti-35Nb-10Zr: (A) 80 x e (B) 500 x, referente ao círculo vermelho, mostrando a presença de *dimples*.

Ao se observar por MEV os corpos-de-prova em forma de halteres, que fraturaram durante o ensaio dinâmico de ciclagem mecânica

por tração, verifica-se a presença de fratura mista nas ligas 1 e 2, conforme Figuras 19 e 20, devido à presença de *dimples* e clivagem.

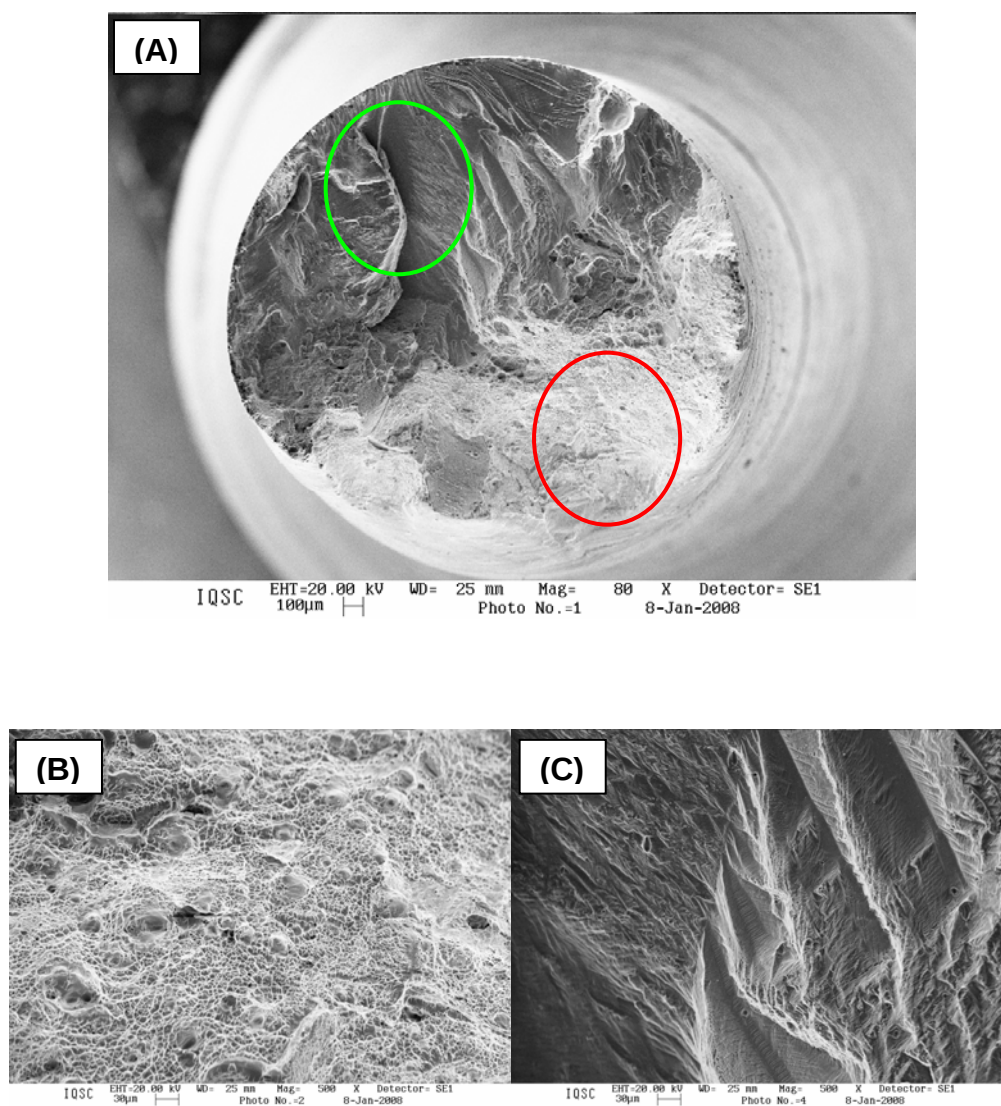


FIGURA 19 - Fotomicrografias de um corpo-de-prova da liga Ti-35Nb-5Zr: (A) 80 x, (B) 500 x, referente ao círculo vermelho, mostrando a presença de *dimples*, e (C) 500 x, referente ao círculo verde, mostrando a presença de clivagem.

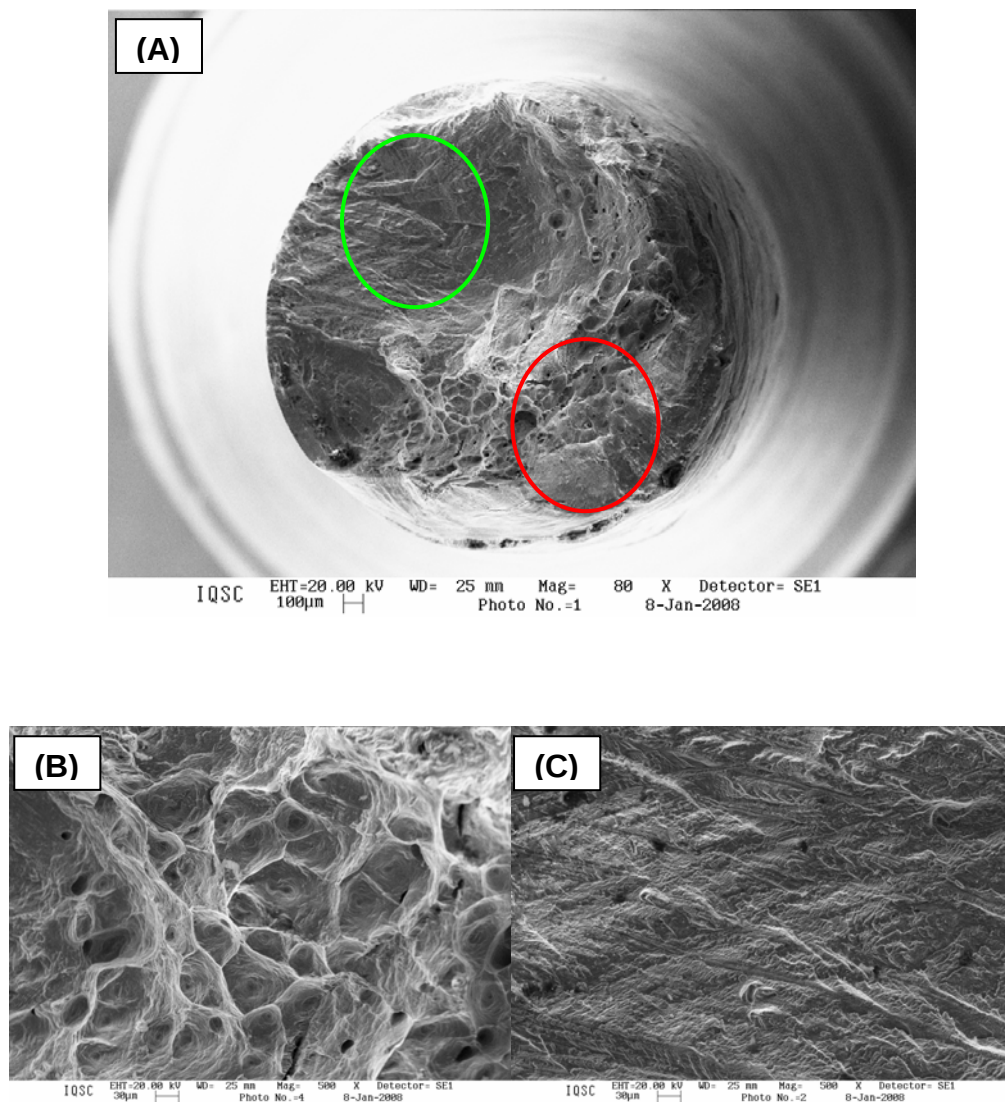


FIGURA 20 - Fotomicrografias de um corpo-de-prova da liga Ti-35Nb-10Zr: (A) 80 x, (B) 500 x, referente ao círculo vermelho, mostrando a presença de *dimples* e (C) 500 x, referente ao círculo verde, mostrando a presença de clivagem.

Os *dimples*, como citado anteriormente, caracterizam fratura dúctil, já a clivagem, fratura frágil. Nas facetas de clivagem, a fratura se propaga continuamente ao longo de planos cristalinos paralelos, que se unem formando degraus, que tende a convergir no sentido da propagação

local da trinca, produzindo um aspecto característico de rios¹³, como verificado nas Figuras 19C e 20C.

A fratura mista é caracterizada por fraturas dúctil e frágil, presentes simultaneamente. A fratura frágil, ao contrário da dúctil, não apresenta deformação plástica macroscópica e, geralmente, representa o início de uma trinca, como, por exemplo, a partir de poros formados nas falhas de fundição.

Como consideração final, verificou-se que o desempenho das duas ligas, frente aos processos estudados, mostrou-se adequado para a fabricação de implantes dentários. Entretanto, novos testes são necessários como resistência à corrosão e biocompatibilidade.

6 Conclusão

Conclui-se que:

- a liga 1, Ti-35Nb-5Zr, é do tipo $\alpha+\beta$, e a liga 2, Ti-35Nb-10Zr é do tipo β ;
- a liga 1 possui maior valor de dureza do que a liga 2;
- a liga 2 possui maior resistência à tração do que a liga 1;
- as fraturas, após o teste de tração, são do tipo dúctil para ambas as ligas;
- as fraturas, após a ciclagem mecânica, são do tipo mista para as duas ligas.

Diante das características resultantes, conclui-se que ambas as ligas são promissoras para a fabricação de implantes dentários.

7 Referências*

1. Afonso CRM, Aleixo GT, Ramirez AJ, Caram R. Influence of cooling rate on microstructure of Ti-Nb alloys for orthopedic implants. Mater Sci Eng C Biomin Mater Sens Syst. 2007; 27: 908-13.
2. Aleixo GT. Estabilidade e metaestabilidade de fases em ligas Ti-Nb [tese mestrado]. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP; 2006.
3. American Society for Testing and Materials. ASTM E 8M: standard test methods for tension testing of metallic materials [metric]. West Conshohocken: ASTM; 2004.
4. American Society for Testing and Materials. ASTM E 606: standard practice for strain-controlled fatigue testing. West Conshohocken: ASTM; 2005.

* De acordo com o estilo Vancouver. Disponível em:

http://www.nlm.nih.gov/bsd/uniform_requirements.html

5. American Society for Testing and Materials. ASTM E 384: standard test method for microindentation hardness of materials. West Conshohocken: ASTM; 2008.
6. ASM International Handbook Committee. ASM handbook. Ohio: ASM International; 1986. (v.10, Materials Characterization; Metals handbook).
7. ASM International Handbook Committee. ASM handbook. Ohio: ASM International; 1987. (v.12, Fractography; Metals handbook).
8. ASM International Handbook Committee. ASM handbook. Ohio: ASM International; 1991. (v.4, Heat treating; Metals handbook).
9. ASM International Handbook Committee. ASM handbook. Ohio: ASM International; 2004. (v.9, Metallography and Microstructures; Metals handbook).

10. Boyer R, Welsch G, Collings EW, editors. Materials properties handbook: titanium alloys. Ohio: ASM International; 1994.
11. Brooks CR, Choushury A, editors. Metallurgical failure analysis. New York: McGraw-Hill; 1993.
12. Buly RL, Huo MH, Salvati E, Brien W, Bansal M. Titanium wear debris in failed cemented total hip arthroplasty. An analysis of 71 cases. J Arthroplasty. 1992; 7: 315-23.
13. Cetlin PR, Silva PSP. Análise de Fraturas. São Paulo: ABM: 1998.
14. Donachie Jr MJ. Titanium: a technical guide. Ohio: ASM International; 2000.
15. Dobromyslov AV, Elkin VA. Martensitic transformation and metastable β -phase in binary titanium alloys with d-metals of 4-6 periods. Scr Mater. 2001; 44: 905-10.

16. Elias LM, Schneider SG, Schneider S, Silva HM, Malvisi F. Microstructural and mechanical characterization of biomedical Ti-Nb-Zr(-Ta) alloys. *Mater Sci Eng A Struct Mater*. 2006; 432: 108-12.
17. Ferrandini PI, Cardoso FF, Souza SA, Afonso CR, Caram R. Aging response of the Ti-35Nb-7Zr-5Ta and Ti-35Nb-7Ta alloys. *J Alloys Compd*. 2007; 433: 207-10.
18. Freese HL, Volas MG, Wood R. Metallurgy and technological properties of titanium and titanium alloys. In: Brunette DM, Tengvall P, Textor M, Thomsen P. *Titanium in medicine: material science, surface science, engineering, biological responses and medical applications*. Berlin: Springer; 2001. p. 25-51.
19. Geetha M, Singh AK, Gogia AK., Asokamani R. Effect of thermomechanical processing on evolution of various phases in Ti-Nb-Zr alloys. *J Alloys Compd*. 2004; 384: 131-44.
20. Geetha M, Singh AK, Muraleedharan K, Gogia AK, Asokamani R. Effect of thermomechanical processing on

- microstructure of a Ti-13Nb-13Zr alloy. *J Alloys Compd.* 2001; 329: 264-71.
21. Godley R, Starosvetsky D, Gotman I. Corrosion behavior of a low modulus β -Ti-45%Nb alloy for use in medical implants. *J Mater Sci Mater Med.* 2006; 17: 63-7.
 22. Hon YH, Wang JY, Pan YN. Composition/phase structure and properties of titanium-niobium alloys. *Mater Trans.* 2003; 44: 2384-90.
 23. Karasevskaya OP, Ivasishin OM, Semiatin SL, Matviychuk YV. Deformation behavior of beta-titanium alloys. *Mater Sci Eng A Struct Mater.* 2003; 354: 121-32.
 24. Kim HS, Kim WY, Lim SH. Microstructure and elastic modulus of Ti-Nb-Si ternary alloys for biomedical applications. *Scr Mater.* 2006; 54: 887-91.
 25. Kim JI, Kim HY, Inamura T, Hosoda H, Miyazaki S. Shape memory characteristics of Ti-22Nb-(2-8)Zr(at.%) biomedical alloys. *Mater Sci Eng A Struct Mater.* 2005; 403: 334-9.

26. Kobayashi E, Doi H, Yoneyama T, Hamanaka H, Gibson IR, Best SM et al. Influence of aging heat treatment on mechanical properties of biomedical Ti-Zr based ternary alloys containing niobium. *J Mater Sci Mater Med.* 1998; 9: 625-30.
27. Lavos-Valereto IC, Konig Jr B, Rossa Jr C, Marcantonio Jr E, Zavaglia AC. A study of histological responses from Ti-6Al-7Nb alloy dental implants with and without plasma-sprayed hydroxyapatite coating in dogs. *J Mater Sci Mater Med.* 2001; 12: 273-6.
28. Lee CM, Ju CP, Chern Lin, JH. Structure-property relationship of cast Ti-Nb alloys. *J Oral Rehabil.* 2002; 29: 314-22.
29. Leyens C, Peters M. Titanium and titanium alloys: fundamentals and applications. Koln: DLR – German Aerospace Center – Institute of Materials Research, Wiley – VCH, Koln, Germany; 2003.

30. Li S, Hao Y, Yang R, Cui Y, Niinomi M. Effect of Nb on Microstructural characteristics of Ti-Nb-Ta-Zr alloy for biomedical applications. *Mater Trans.* 2002; 43: 2964-9.
31. Lin CW, Ju CP, Lin JHC. A comparison of the fatigue behavior of cast Ti-7.5Mo with c.p. titanium, Ti-6Al-4V and Ti-13Nb-13Zr alloys. *Biomaterials.* 2005; 26: 2899-2907.
32. Lin DJ, Chern JH, Ju CP. Effect of omega phase on deformation behavior of Ti-7.5Mo-xFe alloys. *Mater Chem Phys.* 2002; 76: 191-7.
33. Martins DQ. Efeito da adição de Zr no comportamento elástico de ligas Ti-Nb aplicadas em implantes ortopédicos [tese mestrado]. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP; 2007.
34. Mello GMR. Efeito de elementos betagênicos na estabilidade de fases e propriedades de ligas de titânio para implantes ortopédicos [tese doutorado]. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP; 2004.

35. Moffat DL, Larbalestier DC. The competition between the alpha and omega phases in aged Ti-Nb alloys. Metall Trans A. 1988; 19: 1687-94.
36. Müller FA, Bottino MC, Müller L, Henriques VAR, Lohbauer U, Bressiani AHA et al. In Vitro apatite formation on chemically treated (P/M) Ti-13Nb-13Zr. Dent Mater. 2008; 24: 50-56.
37. Niinomi M. Mechanical properties of biomedical titanium alloys. Mater Sci Eng A Struct Mater. 1998; 243: 231-6.
38. Niinomi M. Recent metallic materials for biomedical applications. Metall Trans A. 2002; 33: 477-486.
39. Niinomi M. Fatigue performance and cyto-toxicity of low rigidity titanium alloy, Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr. Biomaterials. 2003; 24: 2673-83.
40. Niinomi M. Mechanical biocompatibilities of titanium alloys for biomedical applications. J Mech Behav Biomed Mater. 2008; 1: 30-42.

41. Niinomi M, Hattori T, Morikawa K, Kasuga T, Suzuki A, Fukui H et al. Development of low rigidity β -type titanium alloy for biomedical applications. *Mater Trans.* 2002; 43: 2970-7.
42. Okasaki Y, Gotoh E. Comparison of metal release from various metallic biomaterials in vitro. *Biomaterials.* 2005; 26: 11-21.
43. Okasaki Y, Gotoh E, Manabe T, Kobayashi K. Comparison of metal concentrations in rat tibia tissues with various metallic implants. *Biomaterials.* 2004; 25: 5913-20.
44. Oliveira V, Chaves RR, Bertazzoli R, Caram R. Preparation and characterization of Ti-Al-Nb alloys for orthopedic implants. *Braz J Chem Eng.* 1998; 15: 326-33.
45. Pipino F. The bone-prosthesis interaction. *J Orthopaed Traumatol.* 2000; 1:3-9.
46. Puleo DA, Nanci A. Understanding and controlling the bone-implant interface. *Biomaterials.* 1999; 20: 2311-21.

47. Rack HJ, Qazi JI. Titanium alloys for biomedical applications. *Mater Sci Eng C Biomin Mater Sens Syst.* 2006; 26: 1269-77.
48. Rao S, Ushida T, Tateishi T, Okazaki Y, Asao S. Effect of Ti, Al, and V ions on the relative growth rate of fibroblasts (L929) and osteoblasts (MC3T3-E1) cells. *Biomed Mater Eng.* 1996; 6:79-86.
49. Schneider S, Schneider SG, Silva HM, Moura Neto, C. Study of the non-linear stress-strain behavior in Ti-Nb-Zr alloys. *Mater Res.* 2005; 8: 435-8.
50. Semlitsch M, Staub F, Weber H. Titanium-aluminium-niobium alloy, development for biocompatible, high strength surgical implants. *Biomed Tech (Berl).* 1985; 30: 334-9.
51. Sibum H. Titanium and titanium alloys – from raw material to semi-finished products. *Adv Eng Mater.* 2003; 5: 393-8.

52. Souza AS. Ensaio mecânicos de materiais metálicos. Fundamentos teóricos e práticos. São Paulo: Edgard Blücher; 1982.
53. Sumner DR, Galante JO. Determinants of stress shielding: design versus materials versus interface. Clin Orthop Relat Res. 1992; 202-12.
54. Tang X, Ahmed T, Rack HJ. Phase transformations in Ti-Nb-Ta and Ti-Nb-Ta-Zr alloys. J Mater Sci. 2000; 35: 1805-11.
55. Wang K. The use of titanium for medical applications in the USA. Mater Sci Eng A Struct Mater. 1996; 213: 134-7.
56. Yang G, Zhang T. Phase transformation and mechanical properties of the $Ti_{50}Zr_{30}Nb_{10}Ta_{10}$ alloy with low modulus and biocompatible. J Alloys Compd. 2005; 392: 291-4.
57. Zhou YL, Niinomi M, Akahori T, Fukui H, Toda H. Corrosion resistance and biocompatibility of Ti-Ta alloys for biomedical applications. Mater Sci Eng A Struct Mater. 2005; 398: 28-36.

Autorizo a reprodução deste trabalho.
(Direitos de publicação reservado ao autor)

Araraquara, 26 de março de 2008.

ANA LÚCIA ROSELINO RIBEIRO