

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”  
FACULDADE DE CIÊNCIAS  
CURSO DE BACHARELADO EM FÍSICA DE MATERIAIS**

**CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MICROESTRUTURAL DA LIGA  
Ti-10Mo-40Zr VISANDO APLICAÇÕES BIOMÉDICAS**

**RENAN EDUARDO DE LIMA LOPES**

**Orientador: Prof. Carlos Roberto Grandini, FBSE**

**Bauru  
2022**

**RENAN EDUARDO DE LIMA LOPES**

**CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MICROESTRUTURAL DA LIGA Ti-  
10Mo-40Zr VISANDO APLICAÇÕES BIOMÉDICAS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Departamento de Física, na Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista, "Júlio de Mesquita Filho", como um dos requisitos para a obtenção do título de Bacharel em Física de Materiais.

**Orientador: Prof. Dr. Carlos Roberto Grandini, FBSE**

**Bauru**

**2022**

L864c

Lopes, Renan Eduardo de Lima

Caracterização estrutural e microestrutural da liga Ti-10Mo-40Zr visando aplicações biomédicas / Renan Eduardo de Lima Lopes. -- Bauru, 2022

51 f. : il.

Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado - Física) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Faculdade de Ciências, Bauru

Orientador: Carlos Roberto Grandini

1. Biomateriais. 2. Ligas de titânio. 3. Estrutura. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca da Faculdade de Ciências, Bauru. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"  
Faculdade de Ciências  
Campus de Bauru



*Renan Eduardo de Lima Lopes*

*"CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MICROESTRUTURAL DA LIGA  
Ti-10Mo-40Zr VISANDO APLICAÇÕES BIOMÉDICAS"*

*Trabalho de Conclusão de Curso apresentado na Faculdade de Ciências da  
UNESP como requisito básico para a conclusão do Curso de Bacharelado em  
Física dos Materiais.*

*Orientador: Prof. Dr. Carlos Roberto Grandini*

*Banca Examinadora:*

*Profa. Dra. Mariana Piacenti da Silva, UNESP/Bauru*

*Dr. Pedro Akira Bazaglia Kuroda, UNESP/Bauru*

*Prof. Dr. Américo Seitihiro Tabata, UNESP/Bauru*

*Aprovado em: 24 de fevereiro de 2022*



Prof. Dr. Américo Seitihiro Tabata  
Responsável pela disciplina "Trabalho de Conclusão de Curso"  
Curso de Bacharelado em Física dos Materiais

---

---

## Agradecimentos

Primeiramente gostaria de agradecer ao Deus trino, que tem me dado força em todo o trajeto da minha vida e condições de realizar esse trabalho.

Aos meus pais, Jorge e Cleonice, que apesar de todas as dificuldades enfrentadas sempre me apoiaram e me deram condições de chegar até aqui, e também aos meus irmãos, Luiz Otávio e Natália por todo seu amor e companheirismo.

Ao Professor e orientador Carlos Roberto Grandini por abrir as portas de seu laboratório e me guiar por um caminho ao qual não conhecia.

Ao meu companheiro de laboratório Israel Ramos Rodrigues, que nestes anos de aprendizado me acompanhou e me ensinou muitas coisas das quais eu sou imensamente grato.

Aos meus tios e tias que sempre acreditarem em mim e me incentivaram com suas doces palavras, aos irmãos da Igreja que não me deixaram desfalecer e sempre me deram forças.

Aos amigos que Deus me deu e preservou durante muitos anos Gabriel Carvalho, Lucas Felipe, Matheus Riquelme e Miguel.

Aos amigos que fiz durante os quatro anos de faculdade, que me auxiliaram, me deram forças e me alegraram durante os tempos difíceis, em especial ao Enzo, que sempre esteve ao meu lado em meios as dúvidas, as discussões e nas risadas, certamente um irmão que Jesus me deu.

---

---

LOPES, R.E.L **Caracterização Estrutural e Microestrutural da Liga Ti-10Mo-40Zr Visando Aplicações Biomédicas**. 2022. 51 p. Trabalho de Conclusão de Curso. (Bacharelado em Física de Materiais). UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru (SP), 2022.

## RESUMO

Diante do constante aumento da expectativa de vida da população tem se feito diversas pesquisas para aprimoramento de biomateriais. Assim, foram evoluindo as próteses biomédicas que hoje são responsáveis pela melhora na constante qualidade de vida. As ligas de titânio são muito utilizadas como implantes devido às propriedades como alta resistência à corrosão, biocompatibilidade e resistência mecânica. A adição de alguns elementos como molibdênio e zircônio podem melhorar tais propriedades. O presente trabalho tem por objetivo o processamento e caracterização da liga Ti-10Mo-40Zr (% em peso) em quatro etapas diferentes, sendo elas, bruta de fusão, tratamento térmico de homogeneização, laminação e tratamento térmico de recozimento. A caracterização química dos materiais foi realizada pela técnica de espectroscopia por EDS e medidas de densidade. A análise estrutural foi efetuada por difração de raios X. A análise microestrutural foi realizada pela da técnica de microscopia ótica e eletrônica de varredura. Uma análise das propriedades mecânicas da liga foi obtida por intermédio de medidas de microdureza Vickers, módulo de elasticidade por intermédio do método de excitação por impulso e ensaio de tribocorrosão. A análise biológica foi efetuada através do método do MTT. Os resultados de composição química por EDS mostraram que estequiometria proposta foi respeitada. Os resultados estruturais e microestruturais indicam que a liga Ti-10Mo-40Zr possui apenas fase  $\beta$ . Os valores de dureza e módulo de elasticidade da liga são alterados através de tratamentos termomecânicos, a dureza e o módulo de elasticidade diminuem conforme se segue a ordem do processamento. Os testes de viabilidade celular não mostraram resultados negativos quanto à citotoxicidade, juntamente com os testes de proliferação celular. A liga Ti-10Mo-40Zr mostrou significativo potencial para ser aplicada como biomaterial.

**Palavras-Chave:** Ligas de Titânio, Biomateriais, Caracterização

---

---

LOPES, R.E.L. **Structural and Microstructural Characterization of the Ti-10Mo-40Zr Alloy Aiming Biomedical Applications.** 2022. 51 p. Couse's Final Monography. (Materials Physics Bachelor). UNESP, School of Sciences, Bauru (SP), 2022.

### ABSTRACT

Faced with the constant increase in the improvement of the population's life, several researches have been carried out to improve biomaterials, which today are responsible for improving the constant quality of life. Titanium alloys are widely used as implants due to properties such as high corrosion resistance, biocompatibility and mechanical strength. The addition of some elements such as molybdenum and zirconium can improve such properties. The present study aims to analyze the Ti-10Mo-40Zr alloy (% by weight) in four different processing conditions, namely melting, homogenization heat treatment, hot rolling and solubilization heat treatment. The chemical characterization of the materials was carried out using the EDS technique and density measurements. The structural analysis was carried out by X-ray diffraction. The microstructural analysis was carried out by optical and scanning electron microscopy techniques. An analysis of the mechanical properties of the alloy was obtained through measurements of Vickers microhardness, modulus of elasticity through the impulse excitation method and tribocorrosion test. Biological analysis was performed using the MTT method. The results of chemical composition by EDS showed that the proposed stoichiometry was respected. The structural and microstructural results indicate that the Ti-10Mo-40Zr alloy has only  $\beta$  phase. The hardness and modulus of elasticity of the alloy are changed through thermomechanical treatments, the hardness and modulus of elasticity decrease as the order of the processing follows. Cell viability tests did not show negative results regarding cytotoxicity, together with cell proliferation tests. The Ti-10Mo-40Zr alloy showed significant potential to be applied as a biomaterial.

**Keywords:** Titanium Alloys, Biomaterials, Characterization

---

---

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b>	<b>9</b>
<b>2. REVISÃO DA LITERATURA</b>	<b>10</b>
2.1. Titânio e Ligas de Titânio	10
2.2. Previsões Teóricas	14
2.3. Técnicas de Caracterização	16
2.3.1. Microscopia Óptica	16
2.3.2. Difração de Raios X	17
2.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva	18
2.3.4. Microdureza	20
2.3.5. Tribocorrosão	20
2.3.6. Módulo de Elasticidade	22
2.3.7. Ensaio Biológico	23
<b>3. OBJETIVOS</b>	<b>24</b>
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>25</b>
4.1. Preparação dos Materiais Precursores, Fusão e Tratamentos Termomecânicos	25
4.2. Densidade	27
4.3. Ensaio de Difração de Raios X	27
4.4. Ensaio de Microscopia Óptica	28
4.5. Ensaio de Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Energia Dispersiva Acoplada	29
4.6. Ensaio de Microdureza Vickers	30
4.7. Ensaio de Tribocorrosão	31
4.8. Ensaio de Módulo de Elasticidade	31



---

---

<b>4.9. Ensaio de Viabilidade e Adesão Celular</b>	<b>33</b>
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>35</b>
<b>5.1. Análise Química</b>	<b>35</b>
<b>5.1.1. Densidade</b>	<b>35</b>
<b>5.1.2. Espectrometria por Energia Dispersiva</b>	<b>35</b>
<b>5.1.3. Difração de Raios X</b>	<b>37</b>
<b>5.1.4. Microscopia Óptica</b>	<b>38</b>
<b>5.1.5. Microscopia Eletrônica de Varredura</b>	<b>40</b>
<b>5.1.6. Microdureza Vickers</b>	<b>41</b>
<b>5.1.7. Análise de Tribocorrosão</b>	<b>42</b>
<b>5.1.8. Módulo de Elasticidade</b>	<b>43</b>
<b>5.1.9. Ensaio de Viabilidade Celular</b>	<b>44</b>
<b>5.1.10. Ensaio de Adesão Celular</b>	<b>45</b>
<b>6. CONCLUSÕES</b>	<b>46</b>
<b>7. REFERÊNCIAS</b>	<b>47</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Ao longo da história da humanidade sempre foram buscados de forma empírica na natureza, determinados tipos de materiais para consertar ou substituir certas partes do corpo humano. Há relatos de que os Maias por volta de 600 AC conseguiam produzir dentes feitos a partir de conchas do mar, obtendo o que nós conhecemos hoje como osseointegração, também dentes de ferro foram encontrados em cadáveres na França, datados do ano 200 AC [1]. No período neolítico também há indícios do uso de suturas e também cauterização para fechar grandes feridas, também usadas pelos egípcios, África do Sul, Índia e também na Grécia [2]. Tais povos antigos faziam o uso de determinados biomateriais sem nenhum tipo de conhecimento prévio, não se havia conhecimento de técnicas de esterilização ou até mesmo de quais materiais eram danosos ou não para o corpo humano, causando reações imunológicas e toxicológicas. Mesmo assim, tais materiais eram vastamente produzidos ao longo de milhares de anos. Os implantes antes de 1950 tinham uma baixa probabilidade de sucesso. Isso se deve ao fato, como já dito anteriormente, do desconhecimento dos conceitos de biocompatibilidade e também esterilização.

Os primeiros estudos para testar a reatividade de determinados materiais foram feitos com metais e testados em cachorros por volta do ano de 1829. H.S. Levert testou ouro, prata, chumbo e platina em cachorros, contudo, apenas a platina não mostrou determinado tipo de reação. A. Zierold também fez o mesmo tipo de pesquisa com cachorros e seus resultados mostraram que o aço e o ferro corroeram mais rápido que outros metais, enquanto cobre, ligas de alumínio, zinco e níquel descoloriam os tecidos ao seu redor. Alguns outros materiais foram tolerados, contudo, suas propriedades mecânicas não eram significativamente relevantes.

A primeira cirurgia de substituição de quadril foi realizada por Theodore Gluck em 1891 utilizando uma bola de marfim, o que provou não ter muito sucesso. Vários materiais foram testados, ligas de Cromo-Cobalto e aço inoxidável mostraram melhoras nas propriedades mecânicas dos implantes. Os implantes dentários também tiveram significativa melhora. Em 1952, P.I. Brånemark, tentou implantar um novo dispositivo em osso de coelho para observar os tipos de reações, o dispositivo era um cilindro feito de titânio, após meses do seu teste, ele tentou remover tal dispositivo, contudo notou que estava fortemente ligado ao osso, ele chamou tal fenômeno de osseointegração [3].

Ao longo dos anos, após as guerras mundiais, muitos biomateriais foram sendo criados e melhorados como rins artificiais, corações artificiais, implantes mamários, stents, marca-passos, válvulas de coração, materiais para entrega de medicamentos (drug-delivery), hidrogéis, hidroxiapatita e as ligas de titânio.

Nos dias atuais a demanda por biomateriais tem crescido exponencialmente. O investimento em biomateriais em 2020 na América Latina foi de aproximadamente 7,286 bilhões de dólares, e estima-se que até 2025 o investimento será de 13 bilhões de dólares [4]. Há um grande envelhecimento populacional brasileiro e também um aumento da longevidade, conseqüentemente são necessários mais investimentos. Em 2004, estimou-se no Brasil que cerca de 10 milhões de brasileiros sofriam de osteoporose, dentre os quais, 200 mil morreram em decorrência das fraturas devido a osteoporose [5].

O estudo de novas ligas de titânio se faz cada vez mais necessário diante dos dados conhecidos, pois implantes metálicos falham quando aplicados ao corpo humano em um longo período de tempo, exigindo assim, que o paciente seja submetido a uma cirurgia de revisão. Tal falha se deve às diferenças entre propriedades mecânicas do osso e do implante. O módulo de elasticidade é a causa de efeito, quando há muita diferença entre os módulos de elasticidade há uma redução na densidade óssea, isto é explicado pela Lei de Wolff, desenvolvida pelo anatomista e cirurgião Julius Wolff (1836-1902), onde é dito que o osso de uma pessoa ou animal saudável se adapta às cargas sob as quais ele é submetido, levando assim ao efeito que conhecemos como stress-shielding. Diante de tal motivo, novas ligas de titânio estão em desenvolvimento para que se possa diminuir o efeito de stress-shielding e prolongar a vida do implante [6-8].

## **2. REVISÃO DA LITERATURA**

### **2.1. Titânio e Ligas de Titânio**

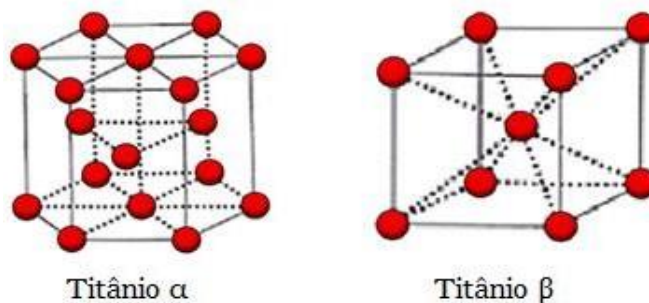
O titânio e suas ligas possuem diversas aplicações, desde a aeronáutica, aeroespacial e também biomédica. O seu uso na área biomédica é devido a boas propriedades mecânicas e químicas como boa resistência à corrosão em fluídos

corpóreos, boa biocompatibilidade e também boa relação resistência mecânica/densidade. A Tabela 1 apresenta algumas propriedades físico-químicas do titânio.

O titânio é um metal de transição do grupo 4, possui uma transformação alotrópica por volta de 883°C. Abaixo desta temperatura, sua estrutura cristalina é da forma Hexagonal Compacta (fase alfa), enquanto por volta desta temperatura sua estrutura cristalina sofre uma mudança para uma estrutura Cúbica de Corpo Centrada (fase beta) [9-11].

**Tabela 1** - Características Físico-Químicas do Titânio [12].

<b>Elemento</b>	Titânio
<b>Símbolo</b>	Ti
<b>Número Atômico</b>	22
<b>Densidade</b>	4,507 kg/m <sup>3</sup>
<b>Ponto de Fusão</b>	1,941 K
<b>Raio Atômico</b>	40 (176) pm
<b>Peso Atômico</b>	47,867 uma



**Figura 1** - Estruturas Cristalinas do Titânio [13]

As ligas de titânio podem ser classificadas de acordo com a influência sobre a transformação alotrópica, levando-se em conta a concentração dos elementos utilizados. Como o titânio possui fase alfa e beta, os elementos adicionados na liga podem ser classificados como alfa estabilizadores, quando ajudam a estabilizar a fase alfa, aumentando a temperatura de transição alotrópica. Os elementos beta estabilizadores,

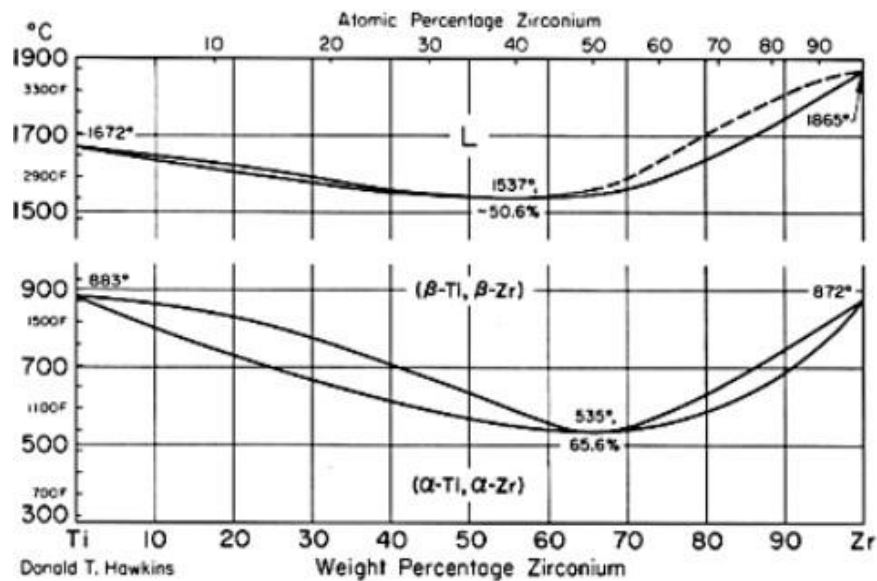
são os que ajudam a estabilizar a fase beta, diminuindo a temperatura de transição alotrópica. Os elementos alfa-estabilizadores são gálio, germânio, alumínio, carbono, oxigênio e nitrogênio, enquanto os elementos beta-estabilizadores são molibdênio, vanádio, tântalo, nióbio, ferro, manganês, cromo, cobalto, níquel, cobre e silício. Além de tais estabilizadores existem materiais que quando adicionados isoladamente ao titânio agem de maneira neutra, não influenciando a temperatura de transição alotrópica como o zircônio e o estanho.

O zircônio possui propriedades semelhantes ao titânio, com uma transformação alotrópica por volta de 862°C. Abaixo desta temperatura possui estrutura hexagonal compacta (fase alfa) e acima desta temperatura possui a estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (fase beta).

Quando adicionado isoladamente a ligas de titânio o zircônio age como um elemento neutro, ou seja, ele não altera a temperatura de transição alotrópica do titânio. A Tabela 2 apresenta algumas propriedades físico-químicas do zircônio e a Figura 2 mostra o diagrama de fase para o sistema Ti-Zr. Através do diagrama de fases do sistema Ti-Zr pode-se observar uma diminuição da temperatura beta-transus até a porcentagem de aproximadamente 65,6%p de Zircônio e uma diminuição na temperatura liquidus em aproximadamente 50,6%p de Zircônio.

**Tabela 2:** Propriedades Físico-Químicas do Zircônio [12].

<b>Elemento</b>	Zircônio
<b>Símbolo</b>	Zr
<b>Número Atômico</b>	40
<b>Densidade</b>	6,511 kg/m <sup>3</sup>
<b>Ponto de Fusão</b>	2,128 K
<b>Raio Atômico</b>	160 pm
<b>Peso Atômico</b>	91,22 uma

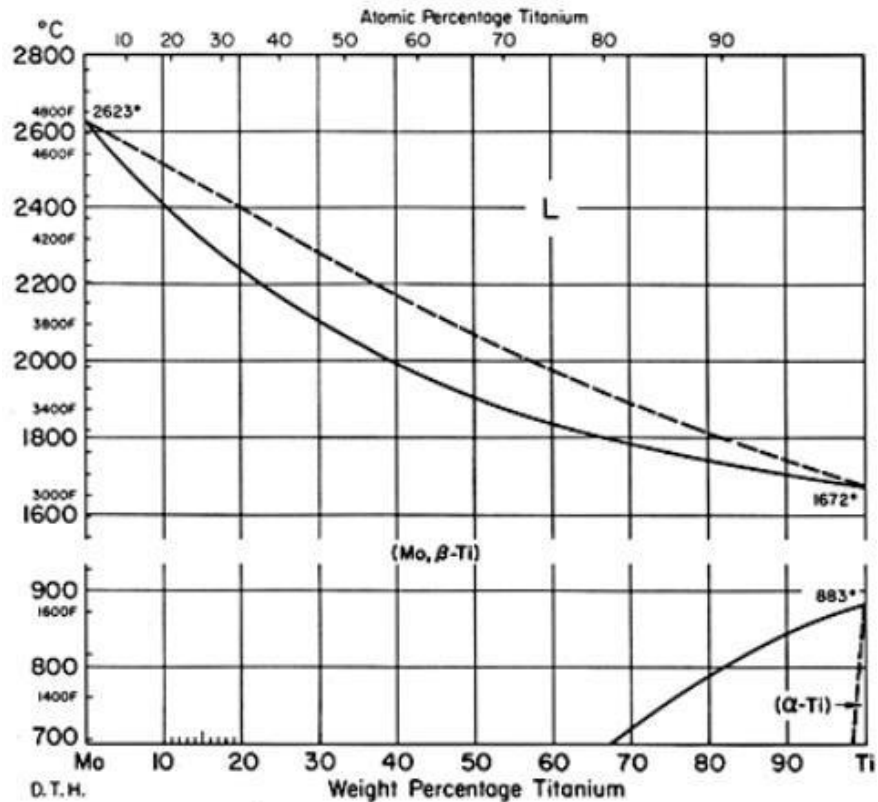


**Figura 2** - Diagrama de Fases do sistema Ti-Zr [14]

O molibdênio é elemento beta-estabilizador, ou seja, diminui a temperatura de transformação alotrópica do titânio, e a sua principal fonte é o mineral molibdenita. Ele é obtido por intermédio da mineração deste material e também como subproduto da mineração do cobre. A adição de molibdênio aumenta a resistência à corrosão da liga, aumenta a dureza e diminui a ductilidade [12]. O molibdênio é um material do grupo 6 da Tabela Periódica. A Tabela 3 apresenta algumas propriedades físico-químicas do molibdênio e a Figura 2 mostra o diagrama de fase para o sistema Ti-Mo.

**Tabela 3** - Propriedades Físico-Químicas do Molibdênio [12].

Elemento	Molibdênio
Símbolo	Mo
Número Atômico	42
Densidade	10,280 kg/m <sup>3</sup>
Ponto de Fusão	2,436 K
Raio Atômico	139 pm
Peso Atômico	95,96 uma



**Figura 3** - Diagrama de fase do Sistema Ti-Mo [15]

Por intermédio da figura, é possível observar que com o aumento de molibdênio temos uma diminuição na presença de fase alfa a certa temperatura, evidenciando a propriedade beta-estabilizadora do molibdênio.

## 2.2. Previsões Teóricas

O objetivo do projeto é encontrar novas ligas de titânio com boas propriedades mecânicas, boa resistência a corrosão e também com baixa citotoxicidade e nenhuma tendência a provocar reações alérgicas.

Alguns estudos recentes revelaram que as propriedades acima mencionadas podem ser obtidas ao adicionar outros elementos biocompatíveis e beta-estabilizadores junto com o titânio. Quando se obtém uma liga multicomponente é difícil determinar suas propriedades de maneira teórica, pois há muitas variáveis a serem levadas em conta devido a adição de novos elementos e a microestrutura. Há diversos métodos existentes

para tais previsões teóricas, dentre os métodos é possível destacar o do alumínio e molibdênio equivalente [16], pois, respectivamente são os melhores estabilizadores alfa e beta.

Diante desses dois elementos foram deduzidas equações que farão com que seja possível escolher determinados elementos e saber qual quantidade estabiliza determinada fase. A partir de 10% de molibdênio na liga é possível observar somente fase beta, contudo, ao passar por determinadas tensões podem aparecer outras fases, mas, a partir de 15% de molibdênio em peso na liga há somente presença de fase beta [16].

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

$$[Al]_{eq} = [Al] + \frac{[Sn]}{3} + 10[O] + \frac{[Zr]}{6} \quad (2)$$

As equações (1) e (2) mostram respectivamente o cálculo do Molibdênio equivalente e Alumínio equivalente, onde os elementos entre colchetes representam a sua porcentagem em peso, assim, é possível discutir de maneira teórica qual fase cristalina estará contida na liga.

, o valor de molibdênio e alumínio equivalente para a liga proposta é especificado na Tabela 4:

**Tabela 4 - Resultado da equivalência do Alumínio e Molibdênio**

Liga	[Al]eq	[Mo]eq
Ti-10Mo-40Zr	6,67	10,00

A partir das equações de Alumínio e Molibdênio equivalente Attallah e colaboradores em 2009 desenvolveram um diagrama que possibilita classificar uma liga de Titânio com relação a sua microestrutura,  $\alpha$ ,  $\alpha + \beta$  e  $\beta$ . Na Figura 4 os valores calculados da Liga Ti-10Mo-40Zr foram plotados no diagrama, nota-se que a liga



desenvolvida neste trabalho está localizada em uma região de ligas do tipo  $\alpha + \beta$ , porém próxima da região de ligas do tipo  $\beta$ .

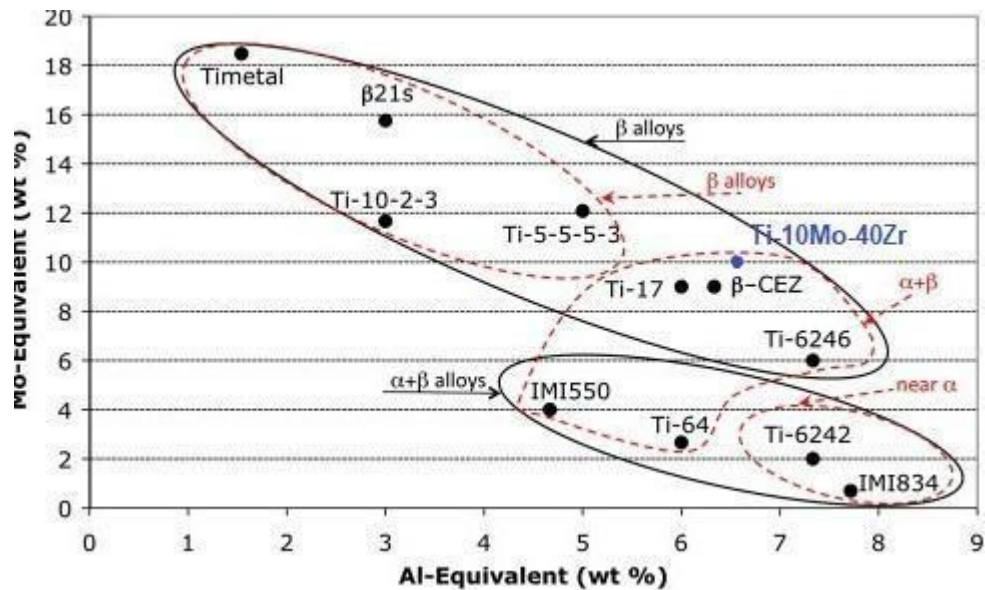


Figura 4 - Diagrama de Molibdênio e Alumínio Equivalente [16]

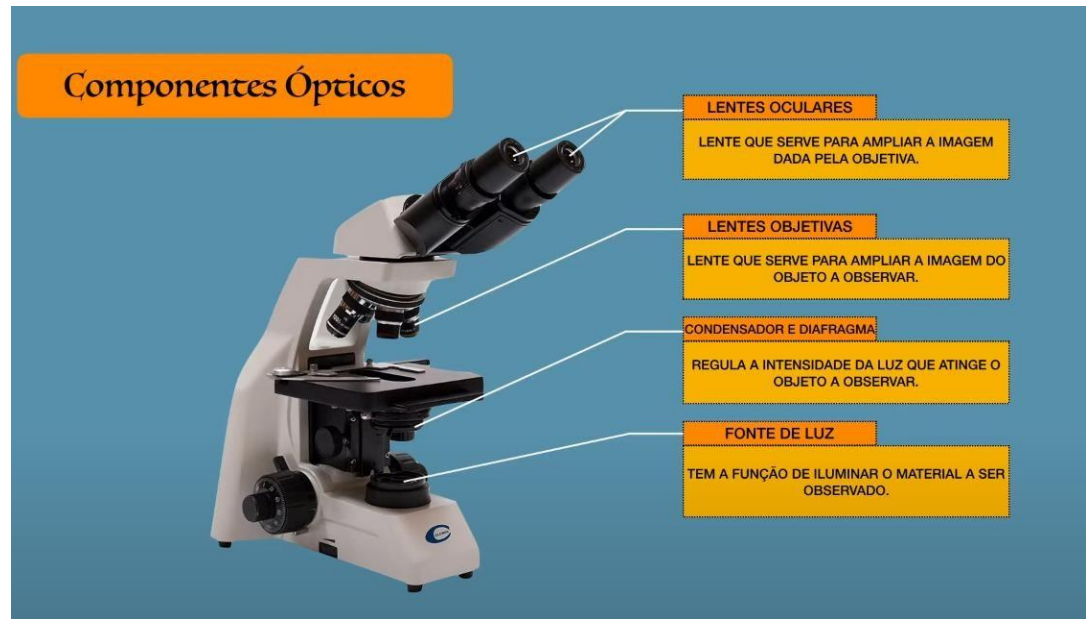
## 2.3. Técnicas de Caracterização

### 2.3.1. Microscopia Óptica

O microscópio óptico é um equipamento que nos permite observar estruturas muito pequenas, que seriam dificilmente vistas a olho nu. No microscópio óptico é utilizada luz eletromagnética visível e para também um conjunto de lentes para ampliação.

Por intermédio do microscópio óptico é possível obter informações sobre a microestrutura da nossa amostra, para que ele possa ser utilizado a amostra deve ser embutida, lixada, polida e submetida a um ataque químico.

O conjunto de lentes utilizado em microscópios ópticos são chamadas de lentes oculares e objetivas, através dos princípios de óptica geométrica é possível produzir lentes que aumentam o tamanho de determinados objetivos, como mostrado na Figura 4, a amostra a ser observada é colocada e então observada pela lente objetiva, quando a luz passa pelas lentes objetiva e ocular é possível observar a amostra com maior amplificação.



**Figura 5** - Componentes do Microscópio Óptico (Disponível em: <https://www.youtube.com/watch?v=GF3oiS4M5QQ>)

### 2.3.2. Difração de Raios X

Dentro dos estudos de ondulatória é de grande importância que as ondas consigam difratar [16-19] e interferir entre si, para que a difração ocorra é necessário que o comprimento de onda  $\lambda$  que está sendo incidido seja aproximadamente das mesmas dimensões do obstáculo pelo qual a onda está passando, nesse caso ocorre o fenômeno de difração.

Baseado em tal princípio, para que possamos ter difração em sistemas cada vez menores, se faz necessário o uso de ondas eletromagnéticas com pequeno comprimento de onda (altas frequências). Os raios X são produzidos quando elétrons acelerados por uma grande diferença de potencial atingem uma placa de determinado metal. Os elétrons acelerados atingem o metal, podendo até atingir um átomo e assim retirando um elétron do átomo e deixando uma vacância, outro elétron pode preencher aquele espaço deixado, liberando assim uma radiação específica (raios X).

Alguns materiais estudados possuem estruturas específicas, chamadas de rede cristalina, de forma que a distância entre os átomos é da ordem de alguns angstroms.

Sendo assim, ao incidir raios X sobre esses planos cristalinos ocorre o fenômeno de difração. A Figura 5 mostra como isso ocorre.

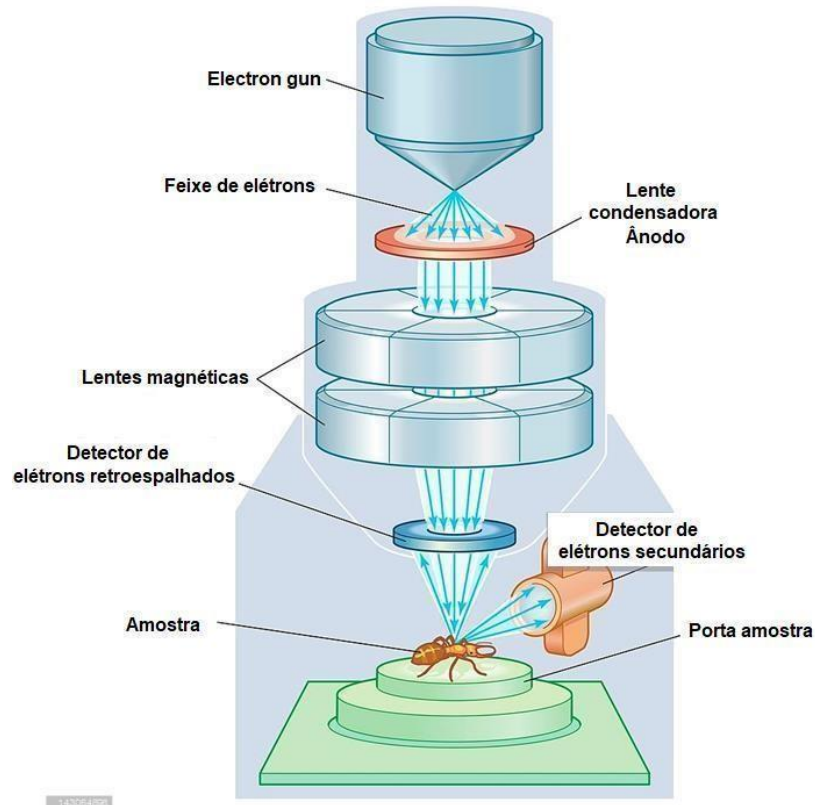


**Figura 6 - Difratômetro de raios-x**

(Fonte: <https://shimadzu.com.br/analitica/produtos/difratometros/onesight-1.shtml>).

### 2.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um microscópio que utiliza elétrons ao invés de usar luz para formar as imagens. Um canhão de elétrons produz alguns feixes de elétrons para escanear a amostra. Esse feixe de elétrons que é produzido passará por uma série de lentes e aberturas para focalizar o feixe, tudo isso acontece em vácuo, para que assim não haja interação de moléculas ou átomos com o feixe. Ao atingir a amostra o feixe interage com ela e ao interagir, são produzidos elétrons secundários, elétrons retroespalhados e raios X que são característicos da amostra. A Figura 6 mostra este processo.



**Figura 7 – Esquema de Funcionamento MEV.**

(Fonte: <https://docplayer.com.br/153815617-Introducao-a-microscopia-eletronica-de-varredura-mev.html>)

Quando o feixe de elétrons interage com a amostra são produzidos elétrons essenciais para uma boa imagem. Os elétrons retroespalhados são derivados de uma interação com amostra de maneira elástica, ou seja, energia e momento são conservados durante a interação. Os elétrons secundários são derivados de colisões inelásticas, e de maneira diferente, eles provêm da amostra que interagiu com o feixe [20-23].

Os microscópios eletrônicos são mais adequados para produzirem imagens reduzidas, ao invés de ondas eletromagnéticas, são usados elétrons, pois de acordo com as relações de De Broglie o elétron possui um comprimento de onda menor, fazendo com que seja possível observar sistemas com dimensões reduzidas.

Muitos microscópios eletrônicos de varredura vêm acoplados com detectores de energia dispersiva, isso se deve ao resultado também da interação dos elétrons com a amostra, produzindo raios X característicos. O detector de energia dispersiva (EDS) separa essas energias advindas da interação do feixe de elétrons com a amostra em espectros dos vários elementos na amostra. Esses espectros são analisados por um

software que irá calcular a quantidade dos elementos presentes na amostra, dando não somente um aspecto qualitativo da amostra como também um aspecto quantitativo.

#### 2.3.4. Microdureza

A dureza é uma das propriedades mecânicas usadas para caracterizar um material. A dureza geralmente pode ser medida por meio de testes de risco ou mecanismo de penetração, a partir da impressão residual deixada por um penetrador ou identador. No teste de risco, um material mais duro é usado para fazer riscos em materiais mais moles. No teste de penetração, um identador é pressionado na superfície do material, deixando assim uma impressão na superfície do material de acordo com a geometria do identador.

Dentre tais ensaios de dureza, o identador piramidal de diamante utilizado no ensaio de dureza Vickers (HV) tem maior destaque. Esse método foi desenvolvido inicialmente por Smith e Sandland em 1922, mas o equipamento como nós conhecemos foi desenvolvido pela Vickers-Armstrong Ltda. O ensaio então ficou conhecido como dureza Vickers [24-26].

O valor de dureza Vickers (HV) é o quociente da carga aplicada pela área de impressão deixada na amostra [26]:

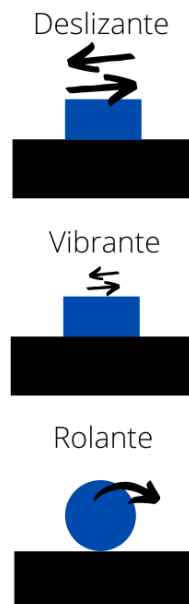
$$HV = F/A \quad (3)$$

onde F é a carga aplicada e A é a área deixada na amostra após a indentação.

#### 2.3.5. Tribocorrosão

Tribocorrosão é o processo pelo qual ocorre o desgaste através de ações mecânicas e químicas (ou eletroquímicas) de maneira conjunta. A corrosão pode ser acelerada pelo desgaste mecânico ou o desgaste pode ser acelerado pela corrosão [27].

Nos estudos de tribocorrosão, o sistema utilizado pode ser de dois corpos ou até mesmo três corpos. Em tais estudos, diferentes tipos de contato podem ser utilizados como antagonista no contato com uma placa. Esse antagonista pode ser cilíndrico, esférico ou até mesmo no formato de um cone. No sistema de dois corpos o contato pode ocorrer de três diferentes formas: deslizamento, vibração e rolamento entre corpos. O sistema deslizante possui um contra-corpo imóvel e pode ocorrer de maneira unidirecional, onde a diferença entre o sistema deslizante e oscilante é a intensidade, no sistema vibrante. A Figura 8 mostra um diagrama do contato entre dois corpos em medidas de tribocorrosão.



**Figura 8** - Contatos em um sistema de dois corpos (Adaptado de [28]).

Estudar o comportamento de desgaste e corrosão conjuntamente em ligas metálicas é importante para saber quais os efeitos podem acontecer dentro do corpo humano, pois essas degradações podem gerar íons metálicos, levando a reações alérgicas e também inflamações teciduais [29]. Embora tribocorrosão tenha sido estudada por um bom período de tempo, seus mecanismos ainda são pouco conhecidos, isso se deve a interação entre fatores eletroquímicos e mecânicos, há também influência da rugosidade das superfícies

### 2.3.6. Módulo de Elasticidade

O módulo de elasticidade possui grande importância para caracterização mecânica de um material, pois ele nos fornece a propriedade elástica de um determinado material. O módulo de elasticidade nos mostra quão rígido este material é. Ele está relacionado diretamente com a ligação química entre os átomos e também, a estrutura cristalina da rede. Sendo assim, ele pode ser afetado pela adição de outros elementos, tratamentos térmicos e deformações plásticas. É uma das principais características de um material para aplicações biomédicas, pois a diferença de módulo de elasticidade entre o osso e o implante pode acarretar perda óssea.

O módulo de elasticidade de determinado material pode ser isotrópico ou anisotrópico, ou seja, o módulo muda se você o mede em outra direção (anisotropia) ou ele permanece o mesmo independente da direção que é medido (isotropia). Tais propriedades estão ligadas a estrutura cristalina do material. Para um material isotrópico, o módulo de elasticidade pode ser obtido por [25]:

$$E = \sigma/\varepsilon \quad (4)$$

onde: E é o módulo de elasticidade ou módulo de Young (Pa),  $\sigma$  é a tensão aplicada (Pa) e  $\varepsilon$  é a deformação sofrida pelo material.

Para medir o módulo de Young existem diversos métodos, alguns destrutivos e outros não. Os métodos destrutivos consistem na aplicação de uma carga, lentamente, medindo juntamente a deformação da amostra, causando assim a inutilização da amostra após a medida. Por outro lado, existem métodos dinâmicos, como no estudo do dano por choque térmico, onde o módulo de elasticidade é medido juntamente com a evolução da resistência mecânica, outro método muito importante é o de excitação por impulso.

O primeiro método dinâmico surgiu em 1937 desenvolvido por Foster [30]. Neste método desenvolvido por Foster temos que o material é cortado em formato de secção regular, tal parte do material é pendurada por dois fios, um conectado a um sensor e outro a um atuador, assim é possível determinar as frequências de ressonância do material.

---

---

### 2.3.7. Ensaio Biológico

O ensaio biológico é realizado com o objetivo de determinar a citotoxicidade de determinados materiais, ou seja, ao implantar uma nova liga em determinado tecido, há uma reação do organismo à essa liga, de maneira que se não houver biocompatibilidade, o corpo humano reconhece o implante como um corpo estranho e tenta expeli-lo. Em outros casos, há biocompatibilidade, contudo a liga possui efeito citotóxico, sendo assim, ao se degradar, íons metálicos são levados pela corrente sanguínea, causando prejuízos em determinados tecidos do corpo humano.

O ensaio utilizado neste trabalho foi o MTT (brometo de 3-(4,5-dimetil-tiazol-2-il)-2,5-difeniltetrazólio), consiste em um ensaio colorimétrico para acessar a atividade metabólica da célula como um indicador da viabilidade celular, proliferação e citotoxicidade [31]. O princípio é que para a maioria das células viáveis, sua atividade mitocondrial é constante, portanto, um aumento ou diminuição da quantidade de células viáveis está ligado com a atividade mitocondrial [32].



### 3. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi preparar e caracterizar as diversas etapas de processamento da liga Ti-10Mo-40Zr, para aplicações biomédicas. Também foram estudadas como as etapas de processamento, como tratamento térmico de recozimento, laminação e tratamento térmico de têmpera influenciam a estrutura, microestrutura e algumas propriedades mecânicas e químicas da liga desenvolvida.

---

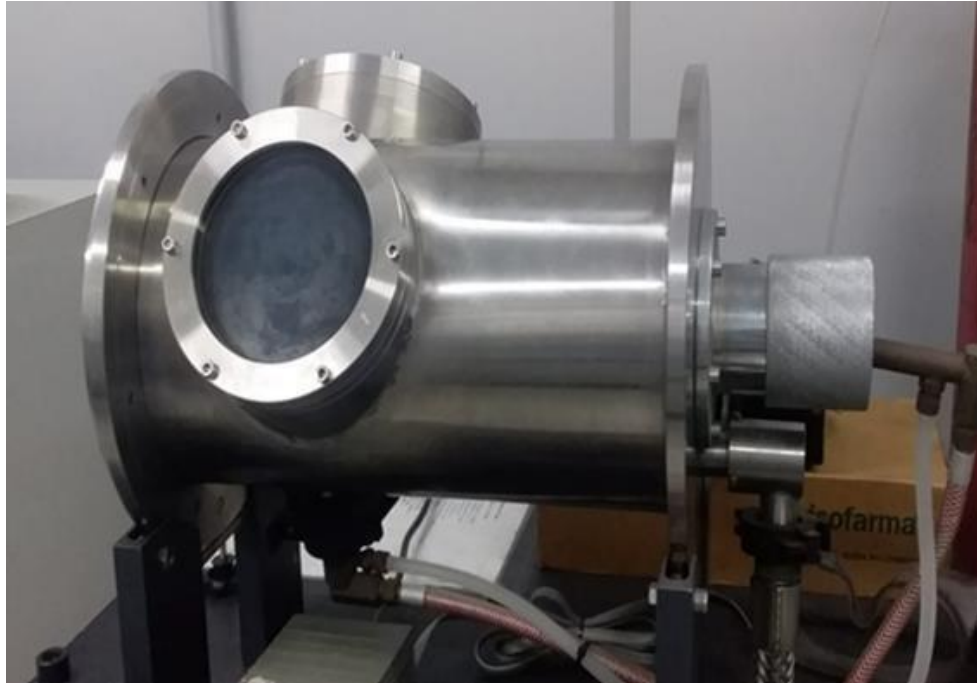
---

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho experimental foi desenvolvido em sua maior parte no Câmpus de Bauru da UNESP, com algumas análises feitas em outras universidades como o Câmpus de Garatinguetá e Sorocaba da UNESP, UFSCar de São Carlos e também USP, Câmpus de Bauru. O trabalho foi dividido em quatro partes, onde a liga Ti-10Mo-40Zr é analisada em quatro estágios, a primeira análise é bruta de fusão (#0), a segunda parte da análise é efetuada após um tratamento térmico de recozimento (T1) para homogeneização da microestrutura, a terceira parte é realizada após a laminação (#1) e a última parte efetuada após um segundo tratamento térmico de solubilização (T2) para alívio de tensões e retenção completa da fase beta.

### 4.1. Preparação dos Materiais Precursores, Fusão e Tratamentos Termomecânicos

Os materiais precursores foram separados e pesados em uma balança semi-analítica, suas massas foram anotadas para que pudessem estar de acordo com o que foi proposto na liga. Após a pesagem foi feita a limpeza dos materiais, para que suas superfícies estivessem limpas e prontas para a fusão. Os materiais utilizados foram colocados dentro de um forno de fusão a arco-voltaico com uma atmosfera inerte de argônio, para que assim não houvesse reações entre os materiais e o oxigênio presente na câmara. Para que houvesse uma distribuição homogênea dos materiais, a fusão foi realizada cinco vezes. A Figura 9 mostra uma fotografia do forno de fusão utilizado neste trabalho.



**Figura 9** – Fotografia do forno de fusão utilizado neste trabalho

Após a fusão foi realizado um tratamento térmico para homogeneização química e estrutural. O tratamento consistiu em aquecer o material até 1000°C em uma taxa de 10°C/min, com tempo de permanência do patamar 24 horas e resfriada lentamente ao forno. Este tipo de tratamento é necessário para homogeneizar a microestrutura pois durante o processo de fusão o metal em contato com o cadinho de cobre refrigerado a água possui uma taxa de resfriamento mais rápida comparado com outras partes do lingote que não estão em contato com o cadinho, havendo assim um gradiente na taxa de resfriamento.

Após o tratamento térmico de homogeneização o material foi submetido a um processo termomecânico de laminação a quente onde o material foi aquecido em forno mufla até a temperatura de 1000°C. Nesta etapa a espessura do material foi reduzida para aproximadamente 4mm. Essa conformação mecânica é necessária para obtenção de materiais com o formato regulares(lâminas) para possibilitar a realização das medidas de módulo de elasticidade.

Um segundo tratamento térmico foi realizado com o intuito de reduzir as tensões internas oriundas do processo de laminação a quente. Neste tratamento a liga foi aquecida até a temperatura de 1000°C com uma taxa de aquecimento de 10°C/min e tempo de

permanência de 2 horas com um resfriamento rápido com água. Este tipo de tratamento pode promover a redução do valor de módulo de elasticidade em ligas de titânio.

## 4.2. Densidade

Segundo o princípio de Arquimedes, todo corpo, parcialmente ou totalmente imerso em um fluido, sofre ação de uma força  $E$ , chamada empuxo, sua direção é vertical, no sentido de baixo para cima, sua intensidade é igual ao peso do líquido deslocado quando o corpo foi imerso. Sendo assim, temos [25]:

$$p_m = p \left( \frac{m}{m - m_a} \right) \quad (5)$$

onde:  $p_m$  é a densidade do sólido submerso,  $p_l$  é a densidade do líquido,  $m$  é a massa da amostra medida na balança no ar e  $m_a$  é a massa do sistema quando a amostra é submersa na água.

Sendo assim, sabendo a densidade da água para determinada temperatura onde o experimento é realizado, é possível então calcular a densidade da amostra.

Os valores teóricos para a densidade da amostra foram calculados utilizando a seguinte equação [25]:

$$p = \frac{\left( \frac{p_{Ti} m_{Ti}}{M_{Ti}} \right) + \left( \frac{p_{Zr} m_{Zr}}{M_{Zr}} \right) + \left( \frac{p_{Mo} m_{Mo}}{M_{Mo}} \right)}{\left( \frac{m_{Ti}}{M_{Ti}} + \frac{m_{Mo}}{M_{Mo}} + \frac{m_{Zr}}{M_{Zr}} \right)} \quad (6)$$

onde:  $p_{Ti}$ ,  $p_{Mo}$  e  $p_{Zr}$  são as densidades teóricas de cada elemento que compõe a liga;  $m_{Ti}$ ,  $m_{Zr}$ ,  $m_{Mo}$  são as massas de cada elemento que compõe a liga e,  $M_{Ti}$ ,  $M_{Zr}$ ,  $M_{Mo}$  são as massas atômicas de cada elemento que compõe a liga.

## 4.3. Ensaio de Difração de Raios X

As medidas de difração de raios X foram realizadas num difratômetro Panalytical X'Pert Powder, do Laboratório de Plasmas Tecnológicos da UNESP, Câmpus de Sorocaba. O método utilizado para a realização das medidas foi o método do pó.

Utilizaram-se os seguintes parâmetros: radiação Cu-K ( $\lambda = 1,544 \text{ \AA}$ ), corrente de 20 mA, potencial de 40 kV, tempo de permanência de 1,6 s e passo de 0,02 graus, de 20°C à 80°C, modo de tempo fixo. A Figura 10 mostra uma fotografia do equipamento de difração de raios X utilizado.



**Figura 10** - Fotografia do difratograma de raios X utilizado neste trabalho.

#### **4.4. Ensaio de Microscopia Óptica**

Antes das medidas de microscopia, as amostras precisavam de uma preparação para que fossem reveladas as fases presentes. Para a preparação das amostras para microscopia óptica (e conseqüentemente para microscopia eletrônica de varredura e microdureza), foi utilizada uma politriz da Arotec, modelo Aropol. Para obter as micrografias da liga, as amostras foram cortadas e embutidas a quente em molde de baquelite em uma embutidora da Arotec.

Em seguida, as amostras foram lixadas e polidas em politriz e as lixas d'água utilizadas possuíam granulações de 360, 400, 500, 600, 1200 e 1500 mesh. Após o lixamento as amostras foram polidas em suspensão de diamante e alumina, com 1  $\mu\text{m}$  e

0,25  $\mu\text{m}$ , com tempo de 10 e 5 minutos, respectivamente. Para revelar as superfícies das amostras, foi realizado um ataque químico, utilizando uma solução volumétrica de 15% de  $\text{HNO}_3$ , 5% de HF e 80% de  $\text{H}_2\text{O}$ .

Para a obtenção das imagens da microestrutura da liga foi utilizado um microscópio Olympus BX51M (Figura 11).



**Figura 11** – Fotografia do microscópio óptico utilizado neste trabalho.

#### **4.5. Ensaio de Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Energia Dispersiva Acoplada**

As mesmas amostras já polidas e atacadas quimicamente e utilizadas para os ensaios de microscopia óptica, foram utilizadas para microscopia eletrônica de varredura. Neste ensaio, utilizou-se o microscópio eletrônico de varredura da marca Carls Zeiss, modelo EVO-015 (Figura 12).

Na quantificação dos elementos químicos das amostras por EDS, foram obtidos dados que representavam quais e a quantidade dos elementos presentes na amostra. Os parâmetros utilizados foram: tensão de 15,00 kV, corrente de 1,00 nA, ângulo de partida 35,0°, distância de trabalho de 18,70 mm e ângulo de fase de 0°.

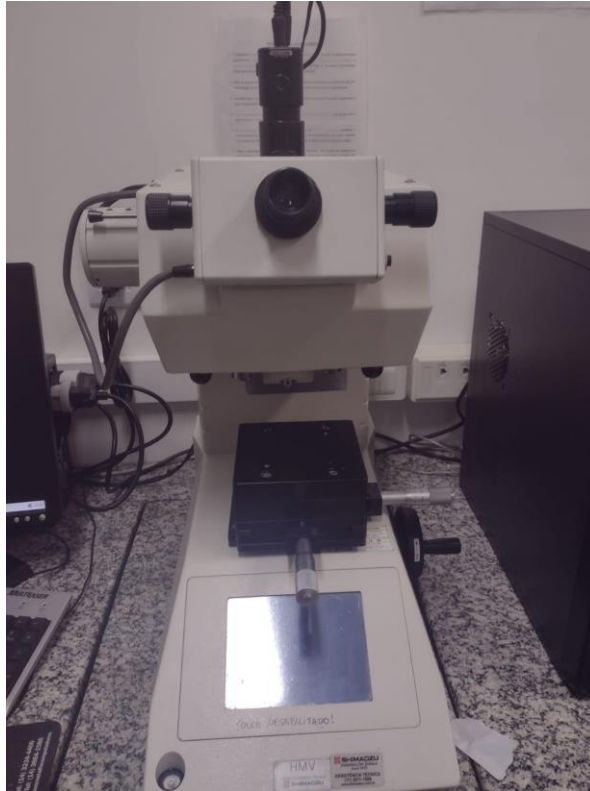


**Figura 12** – Fotografia do microscópio Eletrônico de Varredura utilizado neste trabalho.

#### **4.6. Ensaio de Microdureza Vickers**

Para o ensaio de microdureza foram cortadas pequenas amostras do lingote em cada uma das quatro fases propostas. Tais pedaços foram embutidos e lixados da mesma forma já descrito anteriormente, para que a superfície pudesse estar o mais limpa possível. As medidas de dureza foram realizadas no Laboratório de Bioquímica, da Universidade de São Paulo (USP), Câmpus de Bauru.

O teste de microdureza foi realizado em cada uma das amostras com carga de 25 gramas e indentação de 15 segundos. Para cada amostra, foram efetuadas cinco indentações e uma média para que pudessem ser calculadas as microdurezas de cada etapa da liga. O equipamento utilizado foi um microdurômetro Shimadzu HMV-2 com ampliação de 40x (Figura 13). O penetrador utilizado foi piramidal de diamante, após cada impressão foram medidas quatro diagonais da indentação.

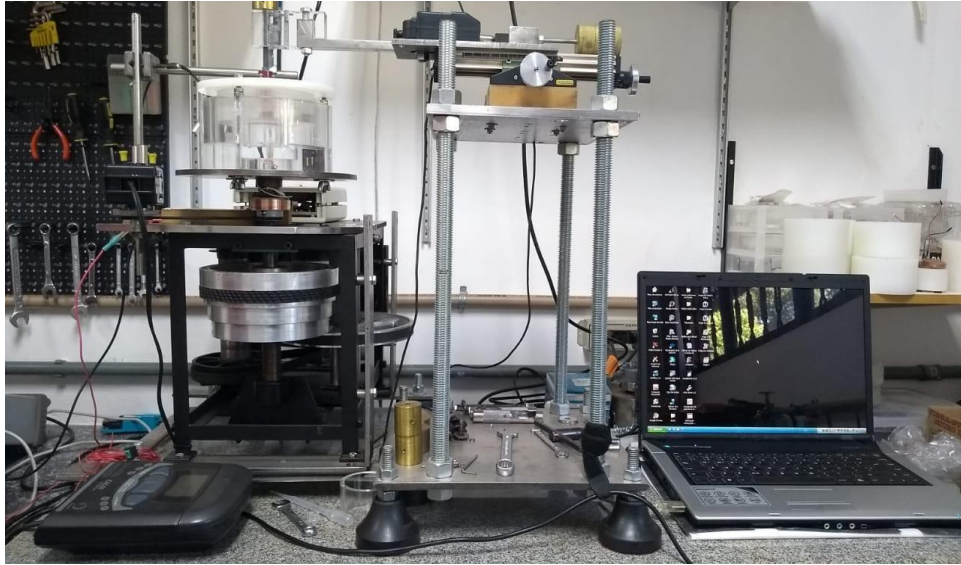


**Figura 13** – Fotografia do microdurômetro utilizado neste trabalho.

#### **4.7. Ensaio de Tribocorrosão**

Para o ensaio de tribocorrosão, foi cortado um parte da liga, que foi embutida e também lixada com lixas d'água nas granulações 100 a 1200 para que a superfície ficasse plana e sem erosões. O ensaio efetuado foi do tipo bola em disco, onde todo aparato é montado, uma esfera de alumínio é fixada, a amostra é colocada no disco giratório, e em meio de saliva. O disco gira juntamente com a amostra, entrando em contato com a esfera, ocorrendo o desgaste. O sistema utilizado para as medidas de corrosão está mostrado na Figura 12.





**Figura 14** - Sistema de tribocorrosão utilizado neste trabalho.

#### **4.8. Ensaio de Módulo de Elasticidade**

Para as medidas do módulo de elasticidade, foi utilizado um equipamento chamado Sonelastic, tal equipamento é baseado na técnica de excitação por impulso. A Figura 15 mostra uma fotografia do equipamento utilizado.

Cada material, ao ser golpeado, emite um som característico que depende das suas propriedades elásticas, dimensão geométrica e massa. O som emitido contém informações que permitem determinar as propriedades elásticas, como o módulo de elasticidade e as frequências naturais de vibração através das excitações feitas pelo equipamento [33].

A amostra é presa pelos seus pontos nodais e um ponteiro magnético (Pulsador) causa um impacto de curta duração na amostra, que responde com vibrações, com suas frequências naturais de vibração de acordo com as condições de contorno impostas. Um microfone (transdutor) captura o som emitido e mede a frequência de atenuação da resposta acústica, transformando as respostas acústicas em sinais elétricos que serão interpretados. Assim, é possível calcular o módulo de elasticidade do material utilizando métodos matemáticos [34].



**Figura 15** – Fotografia do equipamento utilizado para as medidas de Módulo de Elasticidade.

#### **4.9. Ensaio de Viabilidade e Adesão Celular**

Para a realização do ensaio foi feita a preparação celular, com células Pré-Osteoblastos (Mc3t3-E1, sub cone 4) cultivadas em meio Alfa-MEM, suplementado com 10% de Soro Fetal Bovino (FBS), antibiótico (Penicilina 100 U/mL e Estreptomicina 100 mg/mL) (Nutricell, Campinas, SP, Brasil), mantidas em estufa a 37°C com 5% de CO<sub>2</sub>.

Assim, para verificar o potencial citotóxico, as ligas foram mantidas em meio de cultura por 24 horas, seguindo as normas da ISO: 10993-5. Após o período de condicionamento, o meio foi coletado e suplementado com 10% de Soro Fetal Bovino (FBS) e utilizado para tratar pré-osteoblastos da linhagem MC3t3-E1 subclone 4 pelo período de 24 horas. As células foram plaqueadas 24 horas antes do tratamento, em placa de 96 poços e na densidade de  $5 \times 10^4$  células/mL. Após o tempo determinado de exposição ao meio condicionado, a viabilidade destas células foi medida através do teste de citotoxicidade indireta (MTT), onde o meio de cultura foi removido, adicionado o sal Thiazolyl Blue Tetrazolium Bromide (Sigma Aldrich #M5455-1G) 1 mg/mL e levado em

---

---

estufa por 3 horas adicionais. Após esse período, o meio foi removido e adicionado 0,1 ml de DMSO para a solubilização do corante formado por células viáveis [35]. Após, a absorbância foi medida a 570 nm utilizando um leitor de microplacas (SYNERGY-HTX multi-mode reader, Biotek, USA).

Os pré-osteoblastos foram tratados e plaqueados com meio condicionado pelas ligas por 24 horas iniciais. Após, as células foram tripsinizadas, contadas, e semeadas novamente em placas de 96 poços a uma densidade de  $5 \times 10^4$  células/ml. Após 24 horas de tratamento, as células aderentes foram mergulhadas em PBS quente e fixadas em etanol-ácido acético glacial absoluto (3:1, v/v) durante 10 minutos, em temperatura ambiente; as células aderentes foram coradas com 0,1% de cristal violeta (w/v) por 10 minutos. O excesso de corante foi removido por decantação e lavado duas vezes com água destilada. A extração do corante foi feita com ácido acético a 10% (v/v) [36]. A absorbância foi medida a 540 nm em um leitor de microplacas (leitor multimodo SYNERGY-HTX, Biotek, EUA).

Os resultados foram representados como média  $\pm$  desvio padrão (DP). Eles foram verificados utilizando One-Way ANOVA (paramétrico) com pós teste de Tukey, a fim de comparar todos os pares de grupos. Neste caso, com  $p < 0,05$  considerado estatisticamente significativo e  $p < 0,0001$  considerado altamente significativo. O software utilizado foi GraphPad Prism 7.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Análise Química

#### 5.1.1. Densidade

A Tabela 5 mostra os resultados comparativos das densidades teórica e experimental da liga Ti-10Mo-40Zr com o Ti-cp

**Tabela 5** - Comparação das densidades de Ti-cp e a liga Ti-10Mo-40Zr

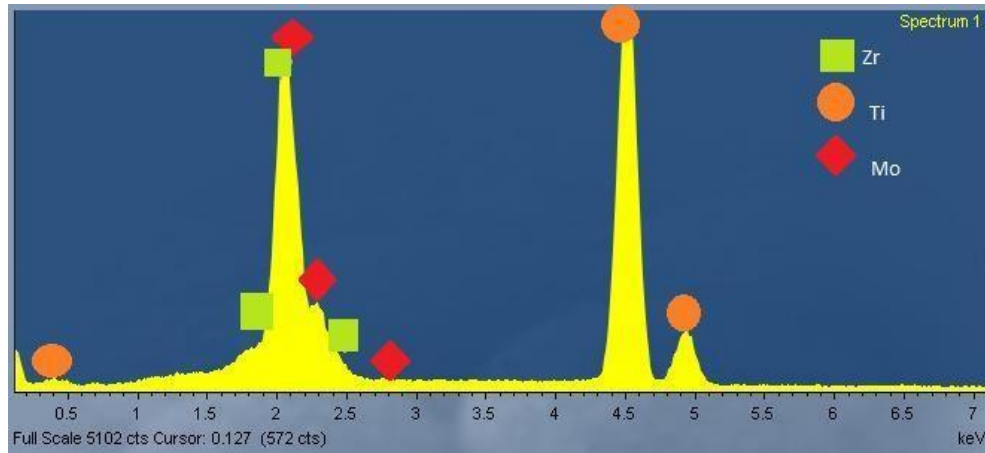
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )		
Ti-10Mo-40Zr (Exp)	Ti-cp [12]	Ti-10Mo-40Zr (Teórica)
5,7 ± 0,2	4,4	5,8

Ao analisar os dados obtidos é possível observar a grande diferença de densidade entre a liga proposta e do Ti-cp, mesmo a liga possuindo 50% de titânio em sua composição é esperado que sua densidade seja significativamente maior, pois há elementos mais densos na composição da liga como o molibdênio e também o zircônio.

#### 5.1.2. Espectrometria por Energia Dispersiva

Os resultados da análise química qualitativa e semi-quantitativa por EDS são apresentados na Figura 14 e na Tabela 6, onde %p representa a porcentagem em peso dos elementos na liga e, %at é a porcentagem atômica dos elementos na liga.

Analisando os dados da Figura 16 é possível observar que não há presença de outros elementos além dos que foram propostos. A análise semi-quantitativa mostrada na Tabela 6 mostra que a estequiometria proposta foi respeitada, com a fusão ocorrendo de maneira adequada, não contaminando a amostra.



**Figura 16** - Espectro de Energia Dispersiva para a liga Ti-10Mo-40Zr.

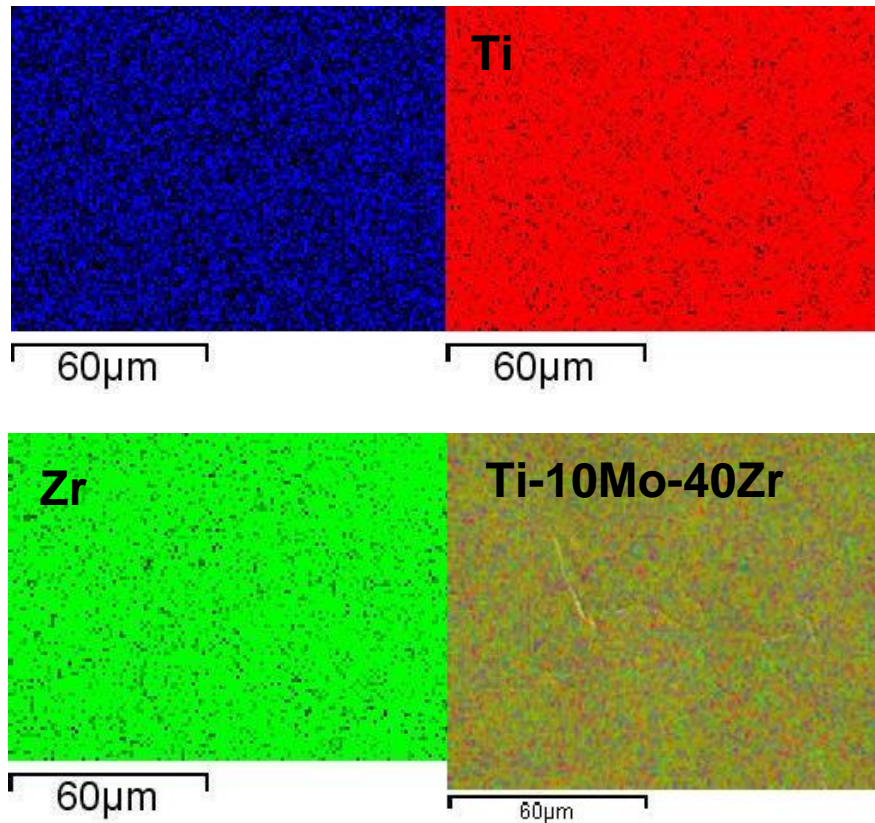
**Tabela 6** - Resultados da porcentagem de cada elemento na liga

Elemento	%p	%at
Ti	50,9	66,6
Zr	39,1	26,9
Mo	10,0	6,5

Esta liga não possui uma norma específica, porém, a liga Ti-15Mo é normatizada pela ASTM [37] e estabelece que uma tolerância de 1%p é admitida para a estequiometria da liga. Levando em consideração esta informação. Vemos que a composição química da liga em questão atende plenamente a norma estabelecida pela ASTM.

A Figura 17 mostra o mapeamento da distribuição de cada elemento que compõe a liga, analisada por meio de EDS. Na Figura do molibdênio (em azul) é possível observar pequenas lacunas (partes mais escuras) onde há ausência de molibdênio, isso se deve ao fato da porcentagem em peso do molibdênio mostrada na Tabela 6, onde há presença de 10% em peso do elemento na liga, sendo assim, esperado as lacunas, porém, bem distribuídas e com tamanho semelhante, o que não indica segregação. Na distribuição do titânio (em vermelho) e também do zircônio (em verde) é possível observar uma quantidade menor de lacunas escuras, ou seja, temos uma maior distribuição dos elementos, o que também deve-se ao fato de haver mais porcentagem em peso de cada um dos elementos. As lacunas e os pontos coloridos são de tamanho semelhante em todos os casos, indicando que não há presença de segregados ou aglomerados. O

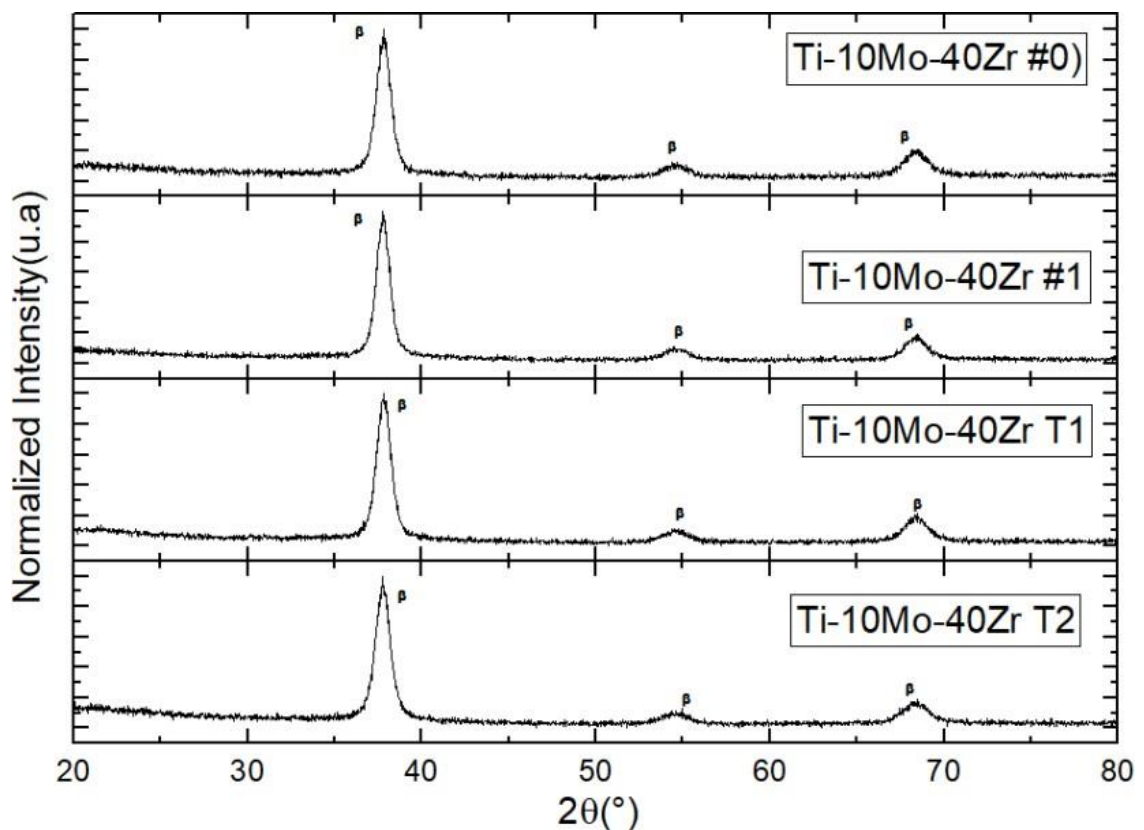
mapeamento da liga mostra uma ótima distribuição dos elementos, mostrando que a fusão foi realizada de maneira satisfatória, com os elementos distribuídos de maneira bastante homogênea [7].



**Figura 17** - Mapeamento da distribuição dos elementos molibdênio (azul), titânio (vermelho), zircônio (verde) e uma superposição das três imagens.

### 5.1.3. Difração de Raios X

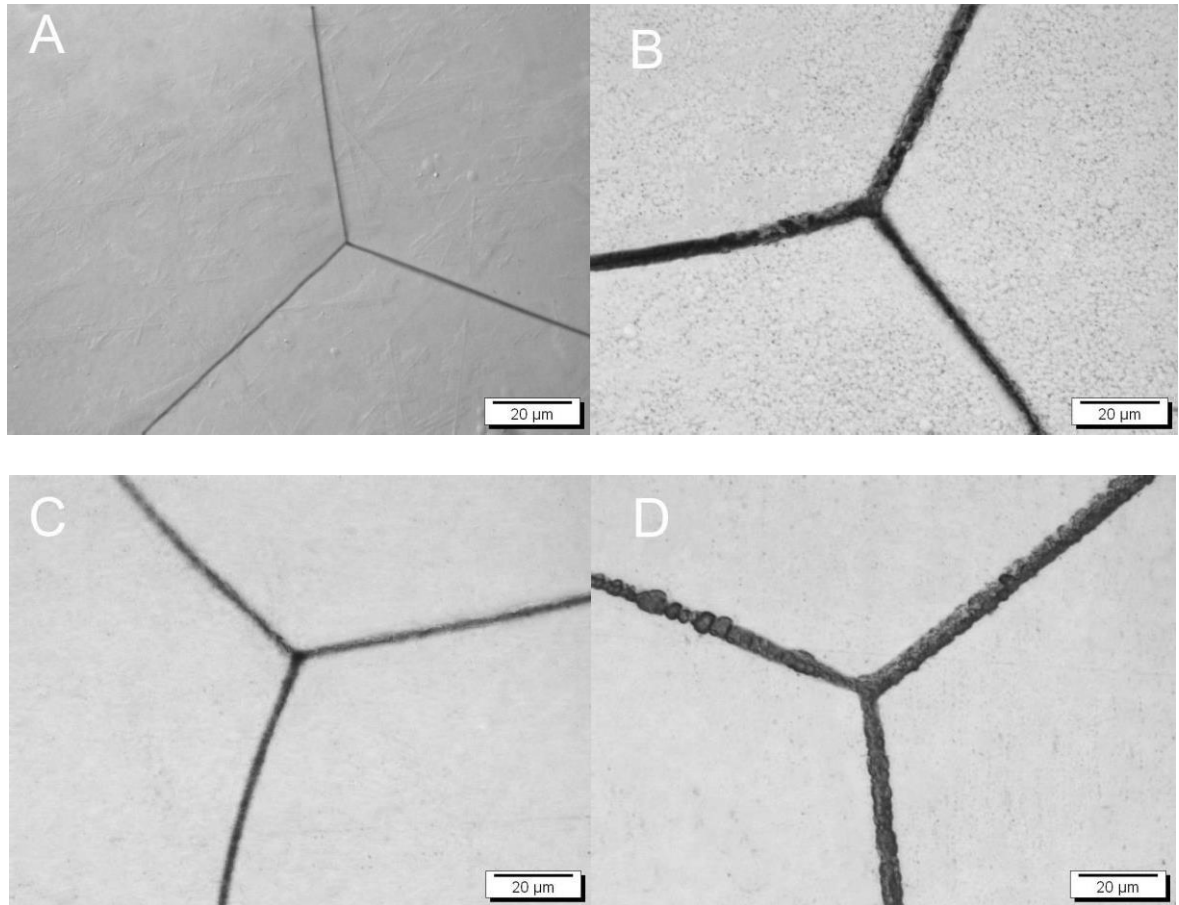
Os resultados obtidos por intermédio de difração de raios X são mostrados na Figura 17, para a amostra da liga Ti10Mo-40Zr, nas quatro condições estudadas. A partir de tais dados é possível observar que mesmo após a fusão e após a realização do processamentos termomecânicos, somente há a presença de picos associados à fase beta [9].



**Figura 17** - Difração de raios X para a amostra da liga Ti-10Mo-40Zr medida para as quatro condições estudadas neste trabalho.

#### 5.1.4. Microscopia Óptica

A Figura 18 mostra as micrografias da liga Ti-10Mo-40Zr, obtidas por microscopia óptica na ampliação de 100x, após lixamento, polimento e ataque químico com solução de Kroll, nas quatro condições estudadas: após fusão (parte a), após tratamento térmico de homogeneização (parte b), após laminação (parte c) e após tratamento térmico de alívio de tensões (parte d).



**Figura 18** - Imagens de Microscopia Óptica para a amostra da liga Ti-10Mo-40Zr nas condições: (a) bruta de fusão, (b) após tratamento térmico de homogeneização, (c) laminada e (d) após o tratamento térmico de alívio de tensões.

Analisando a Figura 18 não é possível observar qualquer tipo de sinalização da presença da fase  $\alpha$ , mas somente uma morfologia característica da fase  $\beta$  [9], corroborando completamente as medidas de difração de raios-X. Há também um significativo crescimento do contorno de grãos após o primeiro tratamento térmico de 24 horas a 1000°C e também no segundo tratamento térmico. Contudo, diante da resolução apresentada é possível observar, que após os tratamentos e também a laminação, há mudança no contorno de grãos, mas os grãos aparentam ter certa homogeneidade.

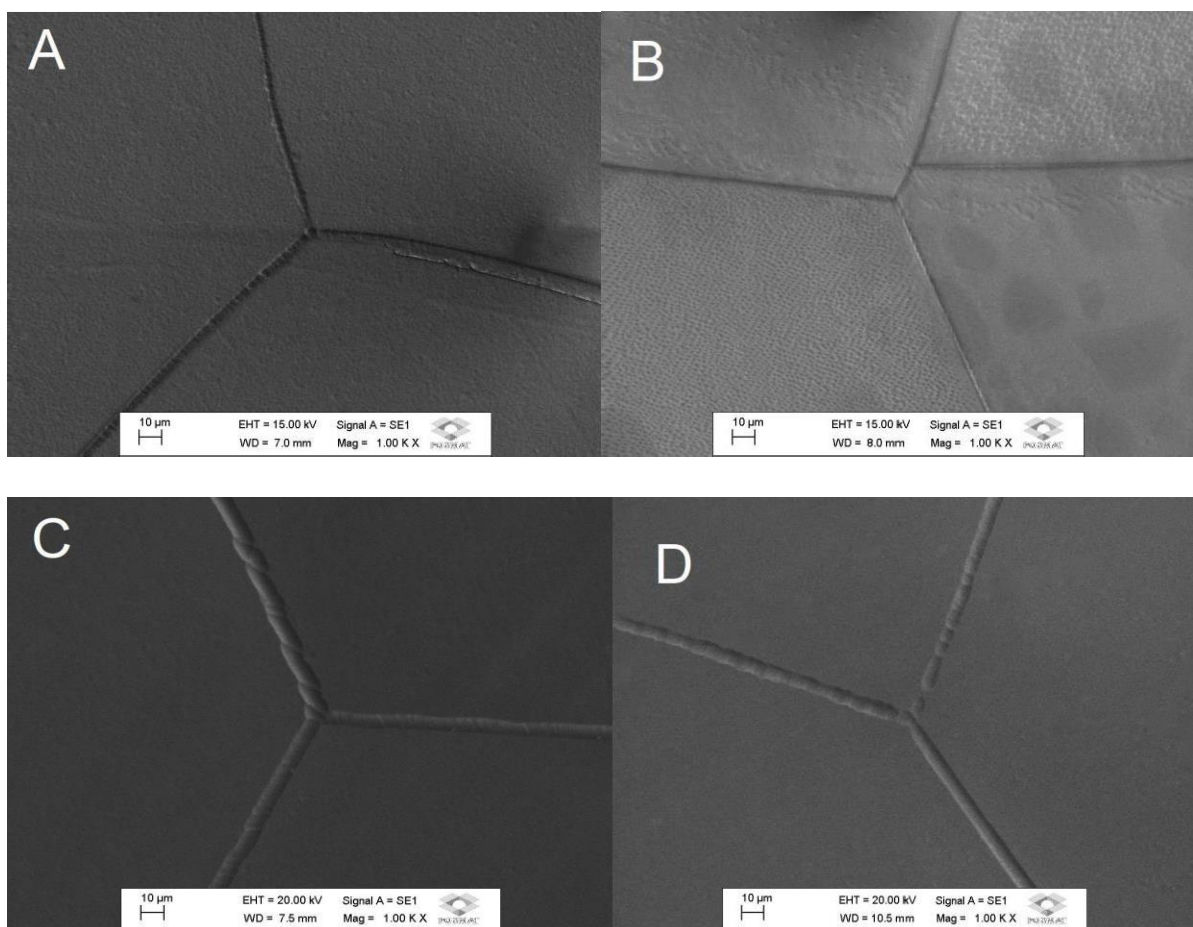
É sabido que com 10% em peso de molibdênio em uma liga binária há somente presença de fase beta, mas, ao serem aplicadas tensões há o aparecimento de outras fases martensíticas [38]. Porém, por intermédio das imagens de microscopia óptica e



difração de raios X não é possível observar picos ou morfologia características de tais fases.

### 5.1.5. Microscopia Eletrônica de Varredura

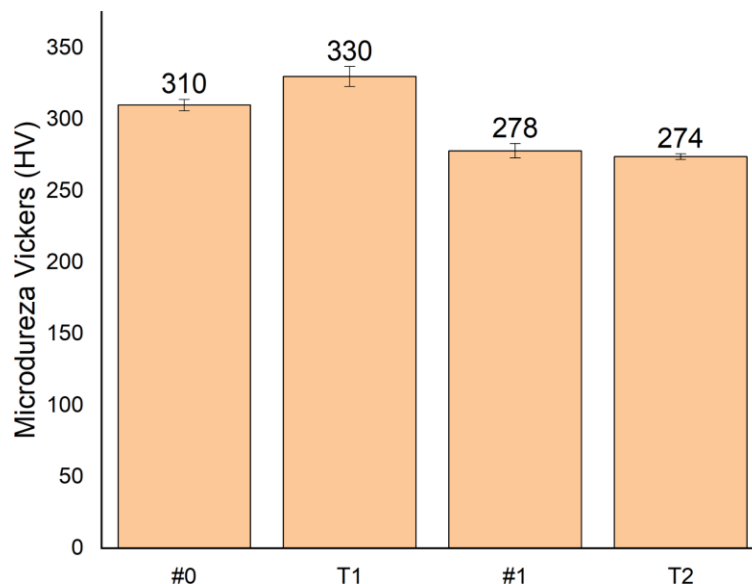
As imagens obtidas por intermédio de microscopia eletrônica de varredura utilizando elétrons secundários são mostradas na Figura 19, onde não se observa alterações em relação aos grãos e também à morfologia característica da fase  $\beta$ .



**Figura 19** - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura, utilizando elétrons secundários, para a amostra da liga Ti-10Mo-40Zr nas condições: (a) bruta de fusão, (b) após tratamento térmico de homogeneização, (c) laminada e (d) após o tratamento térmico de alívio de tensões.

### 5.1.6. Microdureza Vickers

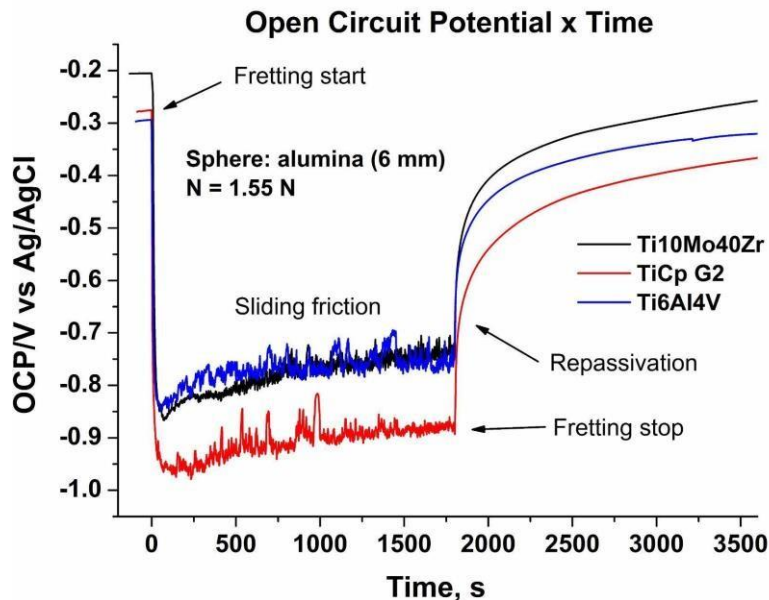
Os dados de microdureza Vickers para a amostra da liga Ti-10Mo-40Zr, nas quatro condições estudadas neste trabalho, são mostrados na Figura 20. É possível observar que houve um pequeno aumento de dureza da amostra na condição bruta de fusão (#0) para a amostra após o primeiro tratamento térmico (T1). Geralmente ligas de titânio submetidas a um tratamento térmico de homogeneização realizados em longos períodos e resfriamento lento promovem o crescimento dos grãos e fornecem as condições termodinamicamente favoráveis para a estabilização das fases estáveis em baixa temperatura, aumentando o valor de microdureza da liga. Já as medidas para a amostra laminada (#1) observa-se que a laminação diminuiu o valor de microdureza da liga uma vez que este processo diminui o tamanho dos grãos. Para a liga submetida ao tratamento térmico com resfriamento rápido não houve alteração no valor da dureza. As condições laminada e tratada com resfriamento rápido, comparado com a condição bruta de fusão e resfriamento lento, possuem melhores resultados de dureza para serem utilizadas no campo biomédico.



**Figura 20** - Comparação dos valores médios de microdureza para as amostra da liga Ti-10Mo-40Zr, nas condições bruta de fusão (#0), primeiro tratamento térmico (T1), após a laminação (#1) e após o segundo tratamento térmico (T2).

### 5.1.7. Análise de Tribocorrosão

O ensaio de potencial de circuito aberto para a liga Ti-10Mo-40Zr, após o tratamento térmico de solubilização, em meio de saliva, pode ser visto na Figura 21. Na imagem é possível observar o efeito da carga no potencial de circuito aberto, bem como a recuperação do potencial devido à reformulação da camada passiva. Quando o material é desgastado, sua camada superficial de óxido é retirada, assim a espessura do filme passivo é diminuída ou totalmente removida. Na figura, é possível observar que a remoção de tal camada faz com que o potencial cai, mas rapidamente volta a crescer com a retirada da carga [39].

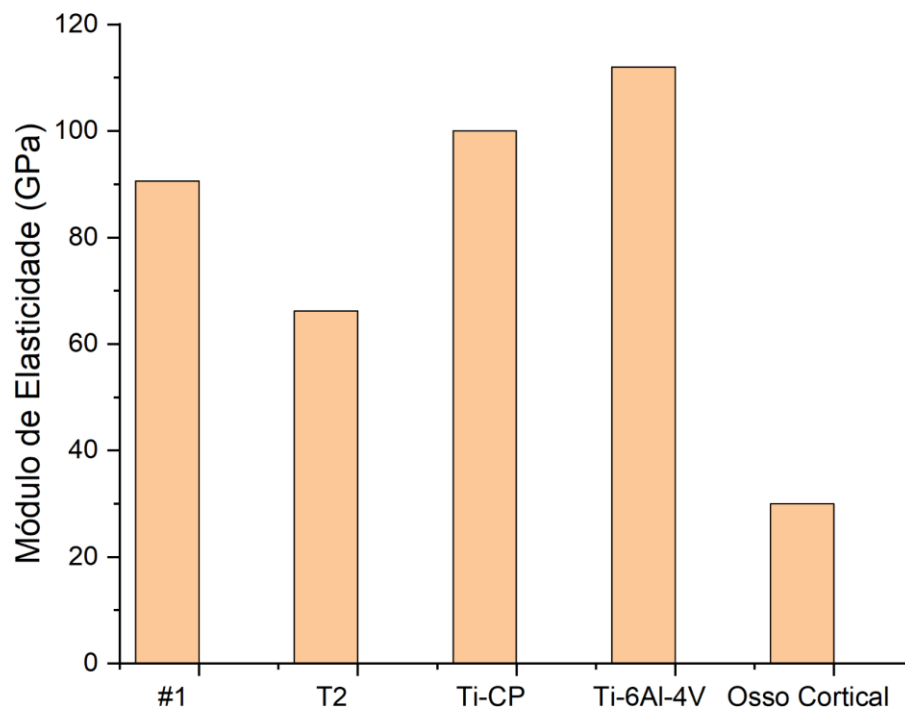


**Figura 21** - Ensaio de Tribocorrosão para a amostra da liga Ti-10Mo-40Zr, após o tratamento térmico de solubilização.

Na Figura 21 é realizada também uma comparação dos potenciais de circuito aberto entre a liga Ti-10Mo-40Zr com o Ti-cp e também a liga Ti-6Al-4V, onde é possível observar que dentre os três materiais comparados, o Ti-cp apresenta uma maior queda de potencial diante da aplicação de uma mesma carga de 1,55N, a liga Ti-10Mo-40Zr apresenta maior queda de potencial do que a liga Ti-6Al-4V, contudo, ao retirar a carga o potencial sobre a liga Ti-10Mo-40Zr tem um crescimento mais acentuado do que sobre as demais [39].

### 5.1.8. Módulo de Elasticidade

A Figura 22 apresenta os dados de Módulo de Elasticidade a partir do método de excitação por impulso. Para o cálculo do módulo de elasticidade foram utilizadas as amostras na condição laminada (#1) e após tratamento de solubilização (T2), pois possuem formato mais regular.



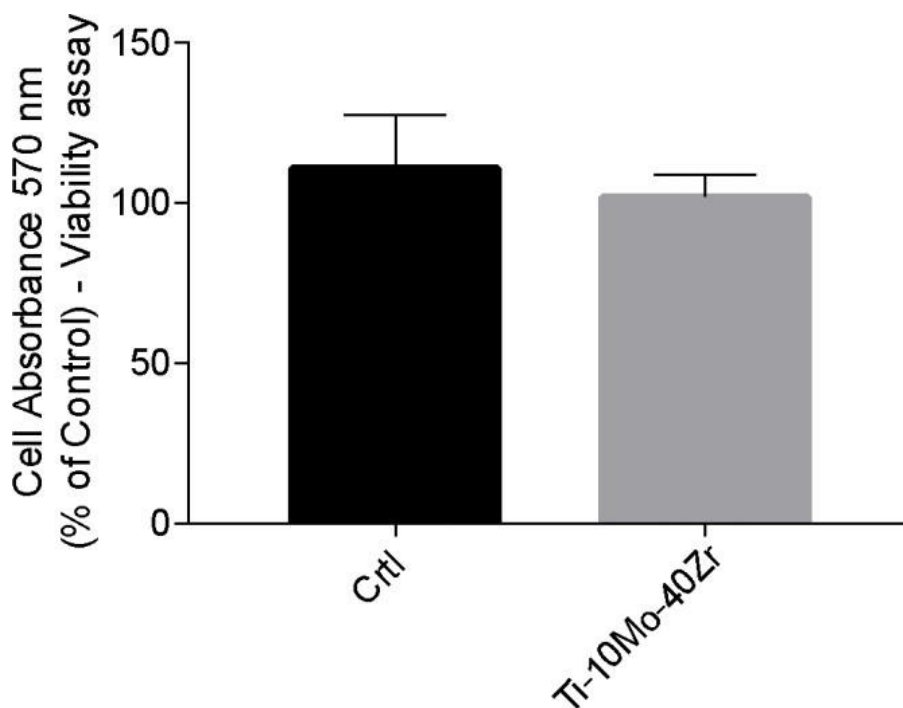
**.Figura 22** - Módulo de Elasticidade para as amostras da liga Ti-10Mo-40Zr após laminação e tratamento térmico de solubilização, comparado com o Ti-cp e liga Ti-6Al-4V.

Por intermédio dos dados é possível observar uma grande redução do módulo de elasticidade após o segundo tratamento térmico, onde houve um resfriamento rápido. Nas imagens de microscopia é possível observar um aumento significativo de contorno de grãos para a amostra solubilizada.

Ao comparar o módulo de elasticidade da liga Ti-10Mo-40Zr com as ligas de Ti-6Al-4V e também titânio- $\text{cp}$  é possível observar que há uma diferença significativa entre os módulos de elasticidade, ou seja, o efeito de stress-shielding pode ser amenizado devido ao módulo de elasticidade ser relativamente mais próximo ao osso humano do que as outras ligas que estão no mercado [40].

### 5.1.9. Ensaio de Viabilidade Celular

Na Figura 23 é mostrado o resultado do teste de viabilidade celular do grupo de controle e também da liga Ti-10M-40Zr.



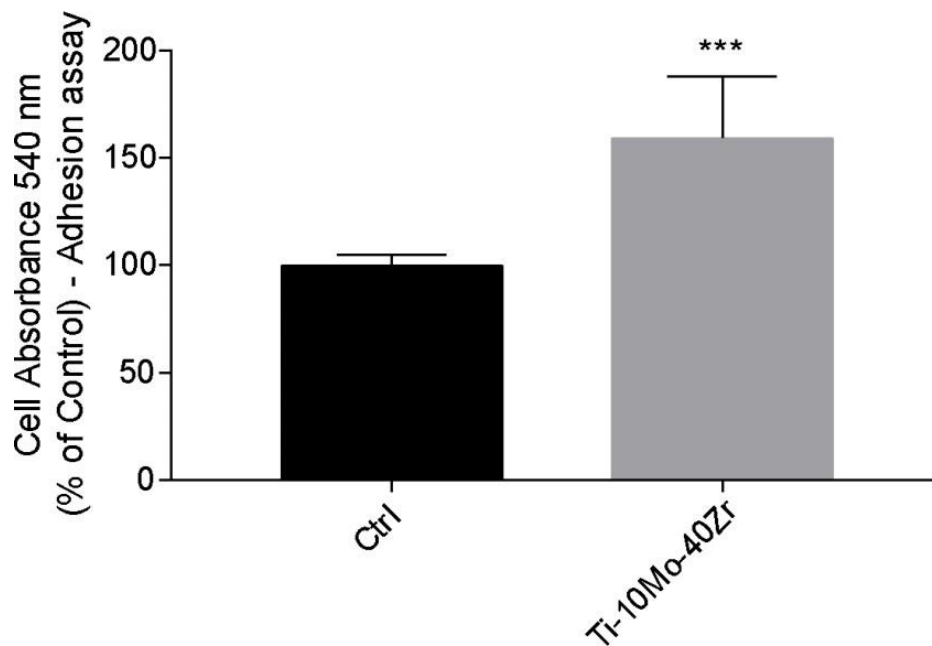
**Figura 23** - Dados da Viabilidade Celular para a amostra da liga Ti10Mo-40Zr.

De acordo com o gráfico, é possível observar que nos testes de viabilidade celular a amostra da liga ficou abaixo do grupo de controle, contudo, acima de 70%, o que revela não haver citotoxicidade na liga, pois como  $p > 5\%$ , não há diferença significativa, não podendo assim, ser excluída a hipótese nula [41].

### 5.1.10. Ensaio de Adesão Celular

A Figura 24 mostra os resultados do ensaio de adesão celular, fazendo uma comparação do grupo de controle e da amostra da liga Ti-10Mo-40Zr.

De acordo com o gráfico comparativo é possível observar que os resultados da amostra estão acima do grupo de controle, o que aparentemente são resultados significativos, contudo, para que se possa obter uma melhor compreensão, foi necessário o cálculo do p-valor, que nos mostra se o resultado é um valor significativo ou não, ou seja, se há uma diferença de adesão celular devido à presença ou não da amostra da liga de titânio [31]. Neste caso, o p-valor calculado foi de  $*** = 0,0003$ .



**Figura 24** - Dados de adesão celular para a amostra da liga Ti10Mo-40Zr.

## 6. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos por intermédio de EDS mostram que não houve contaminação na liga com impurezas e a estequiometria proposta para o projeto da liga foi respeitada. As imagens da distribuição dos elementos mostram que o processo de fusão da liga ocorreu de maneira adequada, tendo uma distribuição uniforme dos elementos que compõem a liga.

A estrutura e microestrutura da liga mostram a presença de somente fase beta com estrutura Cúbica de Corpo Centrado.

Há uma diminuição da microdureza do material devido a laminação e também ao tratamento térmico com resfriamento rápido.

Observou-se uma grande redução do módulo de elasticidade após o segundo tratamento térmico, onde houve um resfriamento rápido, pois, ao aquecer o material há uma dilatação da rede cristalina, ao resfriar de maneira rápida temos que a rede permanece no seu estado de expansão, diminuindo assim o módulo.

Não se observam efeitos citotóxicos em nenhuma das condições analisadas.

Diante dos resultados obtidos e também analisados é possível concluir que a liga Ti-10Mo-40Zr é significativamente superior ao titânio comercialmente puro e também a liga Ti-6Al-4V para aplicações biomédicas.

Assim, é possível concluir que a liga Ti-10Mo-40Zr possui grande potencial para aplicações biomédicas, tendo baixo módulo de elasticidade quando comparada com outras ligas, promovendo a adesão celular.

## 7. REFERÊNCIAS

- 1 CRUBZY, E. et al. False teeth of the Roman world. *Nature*, v. 391, n. 6662, p. 29- 29, 1998/01/01 1998. ISSN 1476-4687. Disponível em: < <https://doi.org/10.1038/34067> >.
- 2 WAGNER, W. R. et al. *Biomaterials Science (Fourth Edition)*. 4th Edition. New York: Academic Press, 2020. 1616 ISBN 978-0-12-816137-1. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128161371010011> >.
- 3 BRANEMARK, P.-I. Osseointegration and its experimental background. *The Journal of Prosthetic Dentistry*, v. 50, n. 3, p. 399-410, 1983/09/01/ 1983. ISSN 0022-3913. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022391383801012> >.
- 4 MARKETS, M. A. *Biomaterials Market - Global Forecast to 2025*. Northbrook, USA, p.47. 2020
- 5 OLIVEIRA, L. G. et al. Atualização do Tratamento Medicamentoso da Osteoporose. *Rev Bras Ortop (Sao Paulo)*, v. 56, n. 05, p. 550-557, 28.10.2021 2021. ISSN 0102-3616 DOI - 10.1055/s-0040-1714219.
- 6 LEYENS, C.; PETERS, M. *Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications*. New York: Wiley-VCH, 2005.
- 7 WANG, W.; POH, C. K. Titanium Alloys in Orthopaedics. In: SIENIAWSKI, J. e ZIAJA, W. (Ed.). *Titanium Alloys - Advances in Properties Control*: IntechOpen, 2013. cap. 1, p.1-20.
- 8 KOLLI, R.; DEVARAJ, A. A Review of Metastable Beta Titanium Alloys. *Metals*, v. 8, n. 7, p. 506, 2018. ISSN 2075-4701. Disponível em: < <http://www.mdpi.com/2075-4701/8/7/506> >.
- 9 BANERJEE, S.; MUKHOPADHYAY, P. Pergamon Materials Science. In: BANERJEE, S. e MUKHOPADHYAY, P. (Ed.). *Phase Transformations Examples from Titanium and Zirconium Alloys*. New Pergamon, v.12, 2007. p.813. ISBN 1470-1804.
- 10 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*, v. 869, p. 946-951, 2016 2016. Disponível em:



- <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84988446588&partnerID=MN8TOARS> >.
- 11 CORREA, D. R. N. et al. Tribocorrosion behavior of  $\beta$ -type Ti-15Zr-based alloys. *Materials Letters*, v. 179, p. 118-121, 9/15/ 2016. ISSN 0167-577X. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167577X16307698> >.
  - 12 LIDE, D. CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data. 85th. Boca Raton, USA: CRC Press, 2004. ISBN 9780849304859. Disponível em: <<http://books.google.com.br/books?id=WDII8hA006AC> >.
  - 13 <https://engenheirodemateriais.com.br/2016/01/27/titanio-e-suas-ligas/>.
  - 14 <https://www.infomet.com.br/site/diagrama-de-fases-ver.php?cod=427>.
  - 15 <https://www.infomet.com.br/site/diagrama-de-fases-ver.php?cod=324>.
  - 16 DONACHIE, M. J. Titanium: A Technical Guide. 2nd Edition. Materials Park: ASM International, 2000. ISBN 978-0-87170-686-7.
  - 17 FUCHS, W. R. Física Moderna. São Paulo: Polígono, 1972.
  - 18 RESNICK, R.; HALLIDAY, D.; WALKER, J. Fundamentos de Física - Óptica e Física Moderna. 10. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora, 2016. ISBN 9788521630388. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=7v5avgAACAAJ> >.
  - 19 RALPH, A.; TIPLER, P. A. Física Moderna. 6a. Edição. São Paulo: LTC, 2014. ISBN 978-8521626077.
  - 20 MANNHEIMER, W. A. Microscopia dos Materiais. Uma Introdução. São Paulo: E-papers, 2002. 226 ISBN 8587922548.
  - 21 BOGNER, A. et al. A history of scanning electron microscopy developments: towards "wet-STEM" imaging. *Micron*, v. 38, n. 4, p. 390-401, 2007. ISSN 0968-4328 (Print).
  - 22 GOLDSTEIN, J. I. et al. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. 4th Edition. Springer, 2018. 537
  - 23 GUERRA, E. M.; MULATO, M. Titanium Oxide Nanorods pH Sensors: Comparison between Voltammetry and Extended Gate Field Effect Transistor Measurements *Materials Sciences and Applications*, v. 5, n. 7, p. 459-466,
  - 24 GONTARSKI, T. D. L.; CASAL, R. M.; MIKOWSKI, A. Dureza vickers –definição, normatização e perspectivas de pesquisa:uma revisão. *Brazilian Journal ofDevelopment* v. 7, n. 2, p. 15736-15754, 2021.

- 25 ASKELAND, D. R.; WRIGHT, W. J. Essentials of Materials Science and Engineering. 3rd. Stamford: Cengage Learning, 2014. 624
- 26 ASTM. E92-82 - Standard Test Method for Vickers Hardness of Metallic Materials. E92-82 - Standard Test Method for Vickers Hardness of Metallic Materials. West Conshohocken, PA: ASTM International. E92-82 2003.
- 27 CAO, S.; MISCHLER, S. Modeling tribocorrosion of passive metals – A review. Current Opinion in Solid State and Materials Science, v. 22, n. 4, p. 127-141, 2018/08/01/ 2018. ISSN 1359-0286. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359028618300482> >.
- 28 LANDOLT, D. Corrosion and Surface Chemistry of Metals. New York: EPFL Press, 2007. 400
- 29 COSTA, B. C. et al. Vanadium ionic species from degradation of Ti-6Al-4V metallic implants: In vitro cytotoxicity and speciation evaluation. Materials Science and Engineering: C, v. 96, p. 730-739, 2019/03/01/ 2019. ISSN 0928-4931. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0928493118317193> >.
- 30 KOOTEN, T. G. V. et al. From cytotoxicity to biocompatibility testing in vitro: cell adhesion molecule expression defines a new set of parameters. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, v. 8, n. 12, p. 835-841, December 01 1997. ISSN 1573-4838. Disponível em: < <https://doi.org/10.1023/A:1018541419055> >.
- 31 DONATO, T. A. G. et al. Cytotoxicity study of some Ti alloys used as biomaterial. Materials Science & Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems, v. 29, n. 4, p. 1365-1369, MAY 5 2009.
- 32 GRANDINI, C. R. et al. Obtenção do Módulo de Elasticidade Dinâmico em Ligas de Ti Usando Técnicas de Espectroscopia Mecânica. 4o. Congresso Latinoamericano de Órgãos Artificiais e Biomateriais. Caxambu (MG): Sociedade Latinoamericana de Órgãos Artificiais e Biomateriais, 2006. 1-6 p.
- 33 PICKETT, G. Equations for Computing Elastic Constants from Flexural and Torsional Resonant Frequencies of Vibration of Prisms and Cylinders. ASTM Proceeding. Portland: ASTM, 1945. p.
- 34 ASTM. E1876–01 - Standard Test Method for Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio by Impulse Excitation of Vibration. E1876–01 - Standard Test Method for Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio by Impulse Excitation of Vibration. Philadelphia (USA): ASTM International. E1876–01 2002.

- 
- 
- 35 KUMAR, S.; NARAYANAN, T. S. N. S. Corrosion behaviour of Ti-15Mo alloy for dental implant applications. *Journal of Dentistry*, v. 36, n. 7, p. 500-507, 2008. ISSN 0300-5712. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6T86-4SGTM73-2/2/914957e8b1930b5a0db108de9d683bc2> >.
  - 36 DONATO, T. et al. In Vitro Cytotoxicity of a Ti-35Nb-7Zr-5Ta Alloy Doped with Different Oxygen Contents. *Materials*, v. 7, n. 3, p. 2183-2193, 2014. ISSN 1996-1944. Disponível em: < <http://www.mdpi.com/1996-1944/7/3/2183> >.
  - 37 ASTM. F2066-08 - Standard specification for wrought titanium-15 molybdenum alloy for surgical implant application. F2066-08 - Standard specification for wrought titanium-15 molybdenum alloy for surgical implant application. Philadelphia (USA): ASTM International. F 2066-08 2008.
  - 38 BIGNON, M. et al. Martensite formation in titanium alloys: Crystallographic and compositional effects. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 872, p. 159636, 2021/08/15/ 2021. ISSN 0925-8388. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838821010458> >.
  - 39 ÇAHA, I. et al. Corrosion and Tribocorrosion Behavior of Ti-40Nb and Ti-25Nb-5Fe Alloys Processed by Powder Metallurgy. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 51, n. 6, p. 3256-3267, 2020/06/01 2020. ISSN 1543-1940. Disponível em: < <https://doi.org/10.1007/s11661-020-05757-6> >.
  - 40 KURODA, P. A. B. et al. Development and Characterization of New Ti-25Ta-Zr Alloys for Biomedical Applications. *Materials Science Forum*, v. 1016, p. 137-144, 2021. ISSN 1662-9752. Disponível em: < <https://www.scientific.net/MSF.1016.137> >.
  - 41 ISO. 10993-5 - Biological evaluation of medical devices - Part 5: Tests for in vitro cytotoxicity. 10993-5 - Biological evaluation of medical devices - Part 5: Tests for in vitro cytotoxicity. Geneva: International Organization for Standardization 2009.