

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

Luciano Monteiro da Silva

**INFLUÊNCIA DA DOPAGEM COM OXIGÊNIO NAS PROPRIEDADES
ANELÁSTICAS E BIOCOMPATIBILIDADE DE LIGAS Ti-5%pNb E Ti-10%pNb**

BAURU (SP)

2010

**INFLUÊNCIA DA DOPAGEM COM OXIGÊNIO NAS PROPRIEDADES
ANELÁSTICAS E BIOCOMPATIBILIDADE DE LIGAS Ti-5%pNb E Ti-10%pNb**

Luciano Monteiro da Silva

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia em Materiais da UNESP, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais, Área de Concentração: Ciência dos Materiais, sob a orientação do Prof. Dr. Carlos Roberto Grandini.

Bauru (SP)

2010

Silva, Luciano Monteiro.
Influência da dopagem com oxigênio nas
propriedades anelásticas e biocompatibilidade de
ligas Ti-5%Nb e Ti-10%Nb / Luciano Monteiro da
Silva, 2010.

121 f. Il. (CDROM)

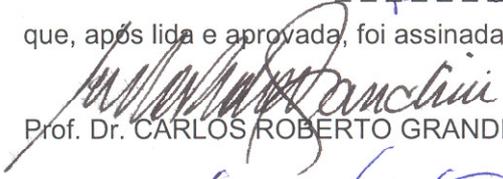
Orientador: Carlos Roberto Grandini

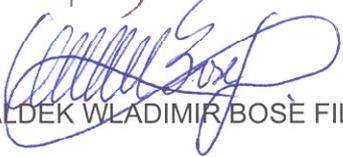
Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual
Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2010

1. Ligas de titânio. 2. Intersticiais. 3.
Biomateriais. 4. Elasticidade - Módulo de. I.
Universidade Estadual Paulista. Faculdade de
Ciências. II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE LUCIANO MONTEIRO DA SILVA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.

Aos 26 dias do mês de fevereiro do ano de 2010, às 09:00 horas, no(a) Sala 04 da Pós-graduação/FC, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. CARLOS ROBERTO GRANDINI do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, Prof. Dr. WALDEK WLADIMIR BOSE FILHO do(a) Departamento de Engenharia de Materiais - USP/São Carlos, Profa. Dra. SANDRA GIACOMIN SCHNEIDER do(a) Escola de Engenharia de Lorena - Departamento de Materiais / Universidade de São Paulo, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de LUCIANO MONTEIRO DA SILVA, intitulado "INFLUENCIA DA DOPAGEM COM OXIGENIO NAS PROPRIEDADES ANELÁSTICAS E BIOCMPATIBILIDADE DE LIGAS Ti-5%p.Nb E Ti-10%p.Nb". Após a exposição, o discente foi argüido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: Aprovado _____. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.


Prof. Dr. CARLOS ROBERTO GRANDINI


Prof. Dr. WALDEK WLADIMIR BOSE FILHO


Profa. Dra. SANDRA GIACOMIN SCHNEIDER

Aos meus pais Cido e Marina

Agradecimentos

Mais uma etapa chega ao final, justamente num período de grandes mudanças e novas responsabilidades em minha vida. Espero um dia lembrar-me dessa época e de tudo que tive oportunidade de vivenciar, com a certeza que pessoas são insubstituíveis e que vale a pena trabalhar por um futuro melhor para mim e para todos ao meu redor. Este trabalho tem um pedacinho de cada um que conviveu comigo e não há palavras que possam expressar minha gratidão. Sem a presença de vocês certamente eu não teria alcançado este título de Mestre. Agradeço a vocês:

À minha família, meus pais Cido e Marina e meu irmão Daniel pelo carinho, pelo apoio e por possibilitarem a realização deste trabalho mesmo em meio às tantas dificuldades que surgiram. Espero um dia poder retribuir todo o apoio, principalmente nesta fase de grandes mudanças e desafios que surgem em minha vida e pelos quais espero que de certa forma fortaleçam nossa família.

Ao meu orientador Beto Grandini por acreditar no meu potencial desde a graduação e por possibilitar a realização deste trabalho. À sua esposa Nádia pela convivência e simpatia.

A toda minha família, em especial à tia Teca, tia Jura, os primos Agnaldo e Solange por toda ajuda no início dessa jornada. Algumas pessoas não estão mais presentes, mas a lembrança permanece forte e serve de motivação para continuar. Sei que meu avô Pedro e minha tia Dinha estariam muito felizes por mim agora.

À minha princesinha Ariel, padrinho ama você. Você vai brincar muito com o bebê que em breve chegará.

À Joana e seu carinho incondicional.

À minha grande amiga Anne Yonamine, pelo exemplo de dedicação e perseverança. Por toda a força, conselhos e puxões de orelha e também pela simples presença quando mais precisei de alguém pra conversar.

Ao amigo Luciano Henrique de Almeida, pela paciência em me mostrar os caminhos da vida científica.

Aos meus amigos de república Daniel, Fábio, Pedro, Raul, Renan (Xoxó) e Michel pelos momentos de descontração e pela paciência com meu humor e temperamento. Nesses últimos meses turbulentos a amizade e apoio de vocês foi muito fundamental.

A todos os navegantes do “barquinho”, a melhor turma de graduação que já existiu.

Aos amigos de laboratório Emerson (Dalai), Marcos (Kirvis), Diego, José Roberto, Renata, Gabriela e Angélica por todos os momentos juntos e em especial à Samira que desde 2004 aguenta minha rabugentice. Àqueles que já deixaram o laboratório, mas que contribuíram de alguma forma, Juliana, Rodney, Terlize e Armando. Aos amigos da Central de Laboratórios Rafael, Andrei, Marcos, Juliana e Larissa pelas conversas sempre proveitosas nas pausas para o café.

À minha amiga Tatiani Donato pela grande ajuda com os testes biológicos, pela prestatividade sempre que precisei e pelos conselhos nas noites sem sono no msn.

Aos amigos Cássio e Murillo pela grande ajuda com as análises de raios X.

Aos amigos Luis Fernando, Fernando Paes, Heleni, Fernando Ulisses, Anderson, Alessandra, Francino, Gisele e Ingrid pelos momentos de paz e descontração em cada retorno pra casa. Os planos feitos há 10 anos começam a se tornar realidade e daqui pro futuro espero poder continuar com vocês em minha vida.

À minha grande amiga Kamila, que me conhece como poucos e sempre tem uma palavra pra animar ou acalmar meus ânimos. Nos últimos meses sua amizade foi muito importante e espero que no futuro possamos reunir nossas famílias para ouvir uma boa música, degustar uma boa bebida e discutir a vida e suas nuances.

Ao técnico de laboratório Willian e à secretária da Pós-graduação Andressa por estarem sempre dispostos a ajudar.

À prof. Ana Paula Rosifini Alves Claro pela receptividade e ajuda na fusão das amostras.

Ao Prof. Joca da UNESP de Ilha Solteira e à Prof. Marilia da USP de Bauru pelo auxílio nos ensaios de dureza.

À Alessandra Cremasco pela colaboração e prestatividade nas análises de teor de oxigênio.

Ao Prof. Paulo Noronha pelos conselhos tanto em física como nos problemas do cotidiano.

À FAPESP pelo suporte financeiro.

Provavelmente vários nomes ficaram de fora, mas deixo meus sinceros agradecimentos a todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização de trabalho.

OBRIGADO !!!!

“Quem não trabalha, não progride”
Pedro Monteiro da Rocha (*in memoriam*)

SILVA, L.M. **Influência da dopagem com oxigênio nas propriedades anelásticas e biocompatibilidade de ligas Ti-5%pNb e Ti-10%pNb**. 2010. 121f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais). UNESP, Bauru, 2010.

RESUMO

Os recentes avanços científicos permitiram um aumento significativo na qualidade de vida e por conseqüência, na longevidade. Como conseqüência disso, a população de idosos aumentou consideravelmente e com isso, doenças relacionadas à idade como osteoporose levam o governo a ter que gastar consideráveis quantias em próteses ortopédicas. Há também uma grande demanda devido aos acidentes de transito. Os materiais metálicos mais usados na manufatura de próteses são divididos em três grupos: aços inoxidáveis, ligas a base de Co e ligas a base de Ti. Dentre estes três grupos, os biomateriais mais utilizados são aqueles a base de Ti, pois apresentam excelente biocompatibilidade e elevada resistência à corrosão. A liga de Ti mais utilizada para aplicações biológicas é a liga Ti-6Al-4V, porém alguns estudos associam o V a efeitos citotóxicos e reações adversas em tecidos, enquanto o Al tem sido associado com desordens neurológicas. Para sanar este problema, novas ligas de Ti que apresentam em sua composição elementos como Nb, Ta, Zr, Fe e Mo estão sendo pesquisadas e o desenvolvimento de novas ligas de Ti contendo Nb para aplicação ortopédica é um tema de grande importância social e tecnológica, pois o Nb é um elemento não tóxico e não alergênico, possui elevada biocompatibilidade e tem o Brasil como seu maior produtor, daí a importância de desenvolvimento de ciência e tecnologia utilizando tal material. A presença de elementos intersticiais (O, C, N e H) altera de significativamente as propriedades mecânicas da liga, principalmente suas propriedades elásticas, causando endurecimento ou enfraquecimento da liga. As medidas de espectroscopia mecânica são uma ferramenta poderosa para o estudo da interação destes elementos substitucionais e intersticiais com os elementos que compõem a liga. Este trabalho apresenta o efeito de oxigênio intersticial em solução sólida em algumas propriedades mecânicas e biocompatibilidade de duas ligas do sistema Ti-Nb, preparadas por fusão a arco e caracterizadas por medidas de densidade, difração de raios X, microscopia óptica, microdureza Vickers, ensaios de citotoxicidade *in vitro* e espectroscopia mecânica.

Palavras-Chave: Ligas de Ti, módulo de elasticidade, espectroscopia mecânica, biomateriais, intersticiais.

SILVA, L.M. **Influence of oxygen doping in the anelastic properties and biocompatibility of Ti-5wt%Nb and Ti-10wt%Nb alloys.** 2010. 121p. Dissertation (Master in Materials and Technology Science). UNESP, Bauru, 2010.

ABSTRACT

Recent scientific advances have led to a significant increase in life's quality and consequently, longevity. As a result, the elderly population has increased considerably and thus age-related diseases such as osteoporosis lead the government to spend considerable sums of money with orthopedic prostheses. There is also a great demand for orthopedic prostheses due to accidents. The metallic materials commonly used in the manufacture of prostheses are divided into three groups: stainless steel, Co-based alloys and Ti-based alloys. Among these three groups, the most widely used as a biomaterial are the Ti-based alloys, since they have excellent biocompatibility and high corrosion resistance. The most used Ti-based alloy for biological applications is the Ti-6Al-4V alloy, but some studies associate the V to the cytotoxic effects and adverse reactions in tissues, while Al has been associated with neurological disorders. To solve this problem, new Ti-based alloys that have in their composition elements such as Nb, Ta, Zr, Fe and Mo are being researched. The development of new Ti-based alloys containing Nb for orthopedic application is a topic of great social and technological relevance, as this element is a non-toxic, non allergenic, has high biocompatibility and has Brazil as its biggest producer, hence the importance of development of science and technology using this material. The presence of interstitial elements (O, C, N and H) changes significantly the mechanical properties of the alloy, particularly its elastic properties, causing hardening or softening of the alloy. Mechanical spectroscopy measurements represent a powerful tool for studying the interaction of substitutional and interstitial elements with the metal matrix. This work presents the effect of interstitial oxygen in solid solution in some mechanical properties and biocompatibility of two alloys of the Ti-Nb system, melted by arc-melting and characterized by density, x-ray diffraction, optical microscopy, hardness, in vitro cytotoxicity and mechanical spectroscopy.

Keywords: Ti-based alloys, elasticity modulus, mechanical spectroscopy, biomaterials, interstitials.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Esperança de vida do brasileiro ao nascer.....	16
Figura 2	Porcentagem etária da população brasileira.....	17
Figura 3	Prótese feita de madeira datada de 1065-740 a.C.....	18
Figura 4	Diagrama de Fases do Sistema Ti-Nb.....	23
Figura 5	Diagrama fasorial entre J_1 e J_2	33
Figura 6	Modelos de Voigt e Maxwell para representar um sólido anelástico	39
Figura 7	Modelo dos Três Parâmetros.....	41
Figura 8	Comparação entre J_1 e J_2 como logaritmo de $\omega\tau_\sigma$ para um sólido anelástico padrão.....	43
Figura 9	Etapas do processo de gaseificação e degaseificação: a) reação metal-oxigênio, b) reação metal-nitrogênio.....	46
Figura 10	Diagrama esquemático do difratômetro de raios X.....	53
Figura 11	Difração de raios-X nos planos cristalinos.....	53
Figura 12	Indentador Vickers: a) Base quadrada; b) Angulação; c) Indentação	55
Figura 13	Fluxograma de preparação e caracterização das amostras.....	57
Figura 14	Materiais de partida utilizados na fusão das ligas Ti-5%pNb e Ti-10%p.Nb.....	58
Figura 15	Equipamento utilizado no corte dos metais usados na preparação das ligas.....	59
Figura 16	Lavadora ultrassônica utilizada na limpeza dos metais usados na preparação das ligas.....	59
Figura 17	Balança Analítica utilizada na medida de massa dos elementos de partida.....	59
Figura 18	Forno arco-voltaico utilizado na fusão das ligas.....	60
Figura 19	Equipamento de forjamento rotativo utilizado na conformação das amostras.....	61
Figura 20	Fotografia do difratômetro de raios X utilizado.....	63
Figura 21	Detalhe do pó para medidas de difração de raios X.....	63
Figura 22	Exemplo de amostra embutida em resina acrílica.....	64
Figura 23	Politriz utilizada no lixamento das amostras.....	65
Figura 24	Politriz utilizada no polimento das amostras.....	65
Figura 25	Microscópio Óptico utilizado para a realização das micrografias.....	66
Figura 26	Microdurômetro utilizado nas medidas de dureza.....	67
Figura 27	Diagrama Esquemático do Pêndulo de Torção.....	68
Figura 28	Fotografia do Pêndulo de Torção.....	69
Figura 29	Diagrama Esquemático do Sistema de Tratamento Térmico utilizado.....	70
Figura 30	Fotografia do sistema de Tratamentos Térmicos utilizado.....	71
Figura 31	Diagrama temperatura x tempo para o tratamento térmico de homogeneização.....	72
Figura 32	Diagrama temperatura x tempo para a dopagem com oxigênio.....	73
Figura 33	Difratograma de raios X dos materiais de partida titânio e nióbio, fornecidos pela Aldrich.....	79
Figura 34	Fichas cristalográficas do nióbio (a) e do titânio (b).....	80
Figura 35	Lingotes da liga Ti-5%pNb (a) e da liga Ti-10%pNb (b), utilizados neste trabalho.....	81

Figura 36	Comparação do difratograma de raios X dos lingotes das ligas Ti-5%pN e Ti-10%pNb, com o Ti-cp.....	83
Figura 37	Exemplo de amostra após o forjamento rotativo.....	84
Figura 38	Fluxograma do processamento das amostras estudadas neste trabalho.....	85
Figura 39	Espectro anelástico para a amostra Ti-5Nb#1 (a) e para a amostra Ti-10Nb#1 (b), medidos com frequência em torno de 30 Hz, após forjamento rotativo.....	87
Figura 40	Espectro anelástico para a amostra Ti-5Nb#2 (a) e para a amostra Ti-10Nb#2 (b), medidos com frequência em torno de 30 Hz, após tratamento térmico de homogeneização.....	88
Figura 41	Espectro anelástico para a amostra Ti-5Nb#3 (a) e para a amostra Ti-10Nb#3 (b), medidos com frequência em torno de 30 Hz, após dopagem com oxigênio.....	88
Figura 42	Micrografias das amostras Ti-cp nas condições de processamento estudadas.....	89
Figura 43	Micrografias das amostras Ti-5Nb nas condições de processamento estudadas.....	90
Figura 44	Micrografias das amostras Ti-10Nb nas condições de processamento estudadas.....	91
Figura 45	Densidade em função do teor de nióbio para as ligas estudadas neste trabalho.....	92
Figura 46	Parâmetros de rede em função do teor de nióbio para as ligas estudadas neste trabalho.....	93
Figura 47	Dureza em função do teor de nióbio para as ligas estudadas neste trabalho.....	94
Figura 48	Micrografia das amostras de Ti-cp (a), Ti-5%pNb (b) e Ti-10%pTi (c), utilizadas neste trabalho.....	94
Figura 49	Módulo de elasticidade em função do teor de nióbio para as ligas estudadas neste trabalho.....	95
Figura 50	Densidade em função do teor de oxigênio para as amostras de Ti-cp utilizadas neste trabalho.....	96
Figura 51	Densidade em função do teor de oxigênio para as amostras da liga Ti-5%pNb utilizadas neste trabalho.....	97
Figura 52	Densidade em função do teor de oxigênio para as amostras da liga Ti-10%pNb utilizadas neste trabalho.....	97
Figura 53	Difração de raios X para as amostras Ti-cp#1, Ti5Nb#1 e Ti-10Nb#1.....	98
Figura 54	Difração de raios X para as amostras Ti-cp#2, Ti5Nb#2 e Ti-10Nb#2.....	99
Figura 55	Difração de raios X para as amostras Ti-cp#3, Ti5Nb#3 e Ti-10Nb#3.....	99
Figura 56	Parâmetro de rede em função do teor de oxigênio para a amostra de Ti-cp utilizada neste trabalho.....	100
Figura 57	Parâmetro de rede em função do teor de oxigênio para a amostra da liga Ti-5%pNb utilizada neste trabalho.....	101
Figura 58	Parâmetro de rede em função do teor de oxigênio para a amostra da liga Ti-10%pNb utilizada neste trabalho.....	101

Figura 59	Dureza em função da concentração de oxigênio para a amostra de Ti-cp utilizada neste trabalho.....	102
Figura 60	Dureza em função da concentração de oxigênio para as amostras da liga Ti-5%pNb utilizadas neste trabalho.....	103
Figura 61	Dureza em função da concentração de oxigênio para as amostras da liga Ti-10%pNb utilizadas neste trabalho.....	103
Figura 62	Micrografias para as amostras de Ti-cp utilizadas neste trabalho, contendo 0,165 (a), 0,176 (b) e 0,189 (c) % em peso de oxigênio...	105
Figura 63	Micrografias para as amostras de Ti-5Nb utilizadas neste trabalho, contendo 0,163 (a), 0,165 (b) e 0,167 (c) % em peso de oxigênio..	106
Figura 64	Micrografias para as amostras de Ti-10Nb utilizadas neste trabalho, contendo 0,171 (a), 0,175 (b) e 0,181 (c) % em peso de oxigênio.....	106
Figura 65	Módulo de elasticidade dinâmico para as amostras de Ti-cp utilizadas neste trabalho.....	107
Figura 66	Módulo de elasticidade em função da concentração de oxigênio para as amostras de Ti-cp utilizadas neste trabalho.....	107
Figura 67	Módulo de elasticidade dinâmico para as amostras da liga Ti-5%pNb utilizadas neste trabalho.....	108
Figura 68	Módulo de elasticidade dinâmico para as amostras da liga Ti-10%pNb utilizadas neste trabalho.....	109
Figura 69	Módulo de elasticidade em função do teor de oxigênio para as amostras da liga Ti-5%pNb utilizadas neste trabalho.....	109
Figura 70	Módulo de elasticidade em função do teor de oxigênio para as amostras da liga Ti-10%pNb utilizadas neste trabalho.....	110
Figura 71	Teste de Citotoxicidade Direta para as amostras Ti-cp#1, Ti-5Nb#1 e Ti-10Nb#1.....	111
Figura 72	Micrografias do crescimento celular na superfície das amostras Ti-cp#1, Ti-5Nb#1 e Ti-10Nb#1.....	112

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Características do Titânio.....	20
Tabela 2	Características do Nióbio.....	24
Tabela 3	Nomenclatura das amostras utilizadas neste trabalho.....	77
Tabela 4	Densidade dos materiais de partida.....	78
Tabela 5	Parâmetro de rede da amostra Nb-cp.....	79
Tabela 6	Massas dos elementos de partida destinados à fusão das amostras a serem utilizados neste trabalho.....	80
Tabela 7	Análise química quantitativa de elementos presentes nas ligas utilizadas neste trabalho.....	82
Tabela 8	Percentual em peso de Oxigênio para as amostras utilizadas neste trabalho.....	84

SUMÁRIO

I. Introdução.....	16
I.1 Cenário para utilização de materiais em aplicações biomédicas.....	16
I.2 Materiais para aplicação biomédica.....	17
I.3 O titânio.....	19
I.4 O titânio e suas ligas.....	22
I.4.1 O nióbio.....	24
I.5 As ligas do sistema Ti-Nb para aplicação biomédica.....	26
I.6 Objetivos.....	28
II. Fundamentação Teórica.....	29
II.1 Espectroscopia Mecânica.....	29
II.1.1 Definição do Fenômeno da Anelasticidade.....	29
II.1.2 Funções Resposta Quase Estáticas.....	31
II.1.3 Funções Resposta Dinâmica.....	31
II.1.4 Vibrações Livres de um Sistema.....	36
II.1.5 Modelos Mecânicos.....	37
II.1.5.1 Equação Diferencial de Tensão e Deformação.....	37
II.1.5.2 Modelo de Voigt.....	39
II.1.5.3 Modelo de Maxwell.....	40
II.1.5.4 Modelo dos Três Parâmetros.....	40
II.1.6 Propriedades Dinâmicas de um Sólido Anelástico Padrão.....	41
II.2 Reação Metal-Gás.....	44
II.2.1 Aspectos Gerais da Reação Metal-Gás.....	44
II.2.2 Mecanismo Desgaseificação com Oxigênio e Nitrogênio.....	45
II.3 Biocompatibilidade.....	47
II.4 Densidade.....	49
II.5 Difração de Raios X.....	51
II.6 Dureza Vickers.....	55
II.7 Módulo de Elasticidade.....	56
III. Parte Experimental.....	57
III.1 Preparação dos materiais de partida.....	58
III.2 Fusão.....	60
III.3 Forjamento Rotativo.....	61
III.4 Densidade.....	61
III.5 Difração de raios X.....	62
III.6 Microscopia Óptica.....	64
III.7 Dureza Vickers.....	66
III.8 Espectroscopia Mecânica.....	67
III.9 Tratamentos Térmicos.....	70
III.10 Biocompatibilidade.....	73
IV. Resultados e Discussões.....	77
IV.1 Preparação e Caracterização Inicial das Amostras.....	78
IV.2. Espectroscopia Mecânica.....	86
IV.3. Morfologia em função do processamento.....	89
IV.4. Efeito do teor de nióbio.....	92
IV.5 Efeito do teor de oxigênio.....	96
IV.6 Biocompatibilidade.....	110

V. Conclusões.....	113
VI. Sugestões para trabalhos futuros.....	115
VII. Referências.....	116

I – Introdução

I.1 Cenário para utilização de materiais em aplicações biomédicas

Os avanços científicos e tecnológicos no século XX permitiram ao ser humano uma grande melhora na qualidade de vida, maior eficácia em tratamento e prevenção de doenças e um considerável aumento na longevidade. Como consequência disso, a população de idosos aumentou consideravelmente e dessa forma, doenças relacionadas à idade como osteoporose levam o governo a ter que investir consideráveis quantias em próteses ortopédicas.

O Brasil é o 38º país do mundo em qualidade de vida, segundo um ranking com quase 200 países publicado pela revista americana *International Living* [1], tendo subido da 43ª posição no ranking de 2009 para a 38ª neste ano. Em 2008, o país havia ficado na 39ª posição. O aumento na qualidade de vida fez com que nos últimos anos, a esperança de vida do brasileiro aumentasse consideravelmente e de acordo com dados do IBGE, em 2050 o Brasil terá três vezes mais idosos que atualmente [2], sendo então de utilidade pública o desenvolvimento de materiais mais baratos e mais eficientes, para sua utilização na confecção de próteses. A Figura 1 apresenta a esperança de vida do brasileiro ao nascer.

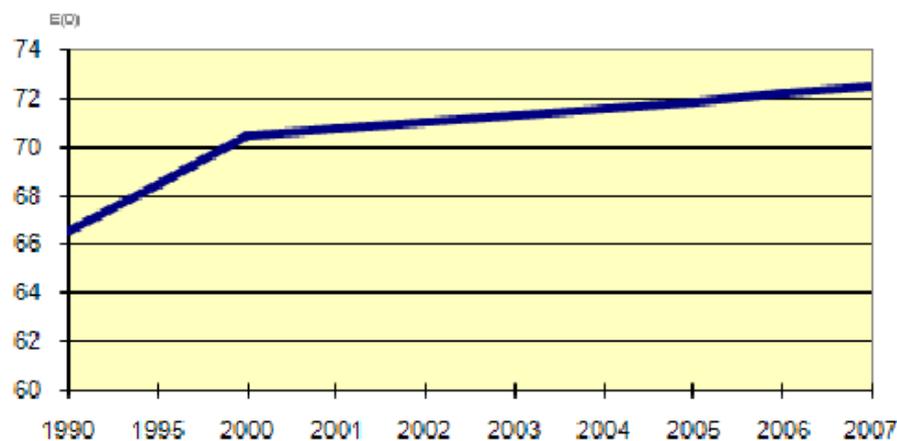


Figura 1 – Esperança de vida do brasileiro ao nascer [2]

A Figura 2 apresenta a porcentagem etária da população brasileira desde 1940 até os dias atuais, com uma projeção até o ano 2050.

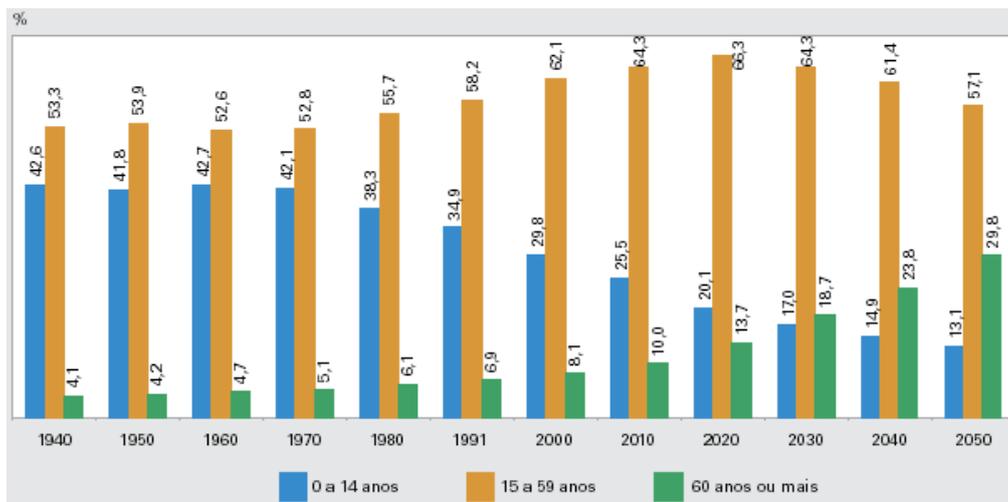


Figura 2 – Porcentagem etária da população brasileira [2]

Há também uma grande demanda de próteses ortopédicas devido aos acidentes de trânsito [3]. O Brasil ocupa o 4º lugar em termos de acidentes de trânsito, sendo que das vítimas não fatais, cerca de 26,4% apresentam traumas ortopédicos [3].

Entre 2006 e outubro de 2007, o SUS gastou sete milhões de reais com a aquisição de órteses e próteses. Somente no ano de 2008, o Sistema Único de Saúde (SUS) realizou três milhões de procedimentos de órteses, próteses e medicamentos especiais e quinhentos milhões de atendimentos [4]. Estão previstos investimentos de quase noventa bilhões de reais até 2011 visando diminuir a espera por próteses e órteses até 2011 [5].

I.2 Materiais para aplicação biomédica

A utilização de materiais no tratamento de traumas e substituição de partes do corpo não é algo recente. Existem relatos do uso de materiais de sutura desde 4000 a.C. Também há registros da utilização de placas metálicas em tratamentos de lesões cranianas e membros artificiais no Egito antigo, império romano e meados da idade média. A Figura 3 apresenta um achado arqueológico datado entre 1065-765 a.C. que demonstra a utilização de membros artificiais no Egito antigo [6].



Figura 3 – Prótese feita de madeira datada de 1065-740 a.C [6].

Somente no início do século XX o desenvolvimento de materiais com propriedades e funcionalidade adequadas à utilização no corpo humano foi iniciado [7]. A utilização durante a segunda guerra mundial de materiais que não possuíam as propriedades e funcionalidades para aplicação no corpo humano foi determinante para o início da busca de materiais que atendessem essas características. Na tentativa de evitar a amputação de membros de soldados que haviam perdido suas funções, materiais disponíveis na época foram utilizados como implantes e os resultados obtidos foram desastrosos [8].

Assim, pode-se dizer que há mais de um século existe a pesquisa de novos materiais que apresentem características propícias à sua utilização no corpo humano. Com o desenvolvimento na área de caracterização e processamento de materiais para a aplicação biomédica, pode-se buscar por materiais que apresentem características não agressivas entre implante e paciente. Os materiais utilizados para tais aplicações são chamados de biomateriais, e devem apresentar como características biocompatibilidade, biofuncionalidade, bioadesão, resistência à corrosão, entre outros [9-12].

Os biomateriais abrangem uma ampla classe de substâncias ou combinação de substâncias de origem natural ou sintética, as quais podem ser usadas por certo período de tempo, como um todo ou como uma parte de um sistema que trata, aumenta, ou substitui qualquer tecido, órgão, ou função do corpo [13].

Quanto ao tipo de material, os biomateriais podem ser metais, cerâmicos, polímeros e compósitos. Os biomateriais metálicos desenvolvidos para as aplicações biomédicas se enquadram em três grupos principais, os aços inoxidáveis, as ligas a base de cobalto e as ligas

a base de titânio. Dentre estes três grupos, os biomateriais mais utilizados são aqueles a base de titânio por possuírem excelente biocompatibilidade, boa relação resistência mecânica/densidade e elevada resistência à corrosão, além de ótima relação custos/resultados [10,14].

A liga de titânio mais utilizada para aplicações biológicas é a liga Ti-6Al-4V. Esta liga foi desenvolvida inicialmente para aplicação na indústria aeroespacial e seu uso foi incorporado na ortopedia. Quanto maior for o conteúdo de oxigênio, nitrogênio, ou vanádio, maior será sua resistência e o inverso, quanto menor for o conteúdo destes elementos maior será a tenacidade à fratura, a ductilidade e a resistência à corrosão. Porém, foi relatado anteriormente que o vanádio causa efeitos citotóxicos [15] e reações adversas em alguns tecidos [16], enquanto o alumínio tem sido associado com desordens neurológicas [17-19] embora recentemente, alguns estudos estão pondo em dúvida tais afirmações [14]. Além disso, a liga Ti-6Al-4V possui módulo de elasticidade relativamente alto (112 GPa) [14] comparado ao do osso (17-35 GPa) [8].

I.3 O titânio

O titânio é o nono elemento mais abundante da Terra, estando presente em 0,8% da crosta terrestre, sendo desta forma o quarto metal existente mais abundante, atrás do alumínio, ferro e magnésio [20]. Ocupa a 22^o posição da classificação periódica, foi descoberto por William Justin Gregor em 1791 a partir do mineral conhecido como ilmenita (FeTiO_3). Quatro anos depois, Henrich Klaproth o redescobriu a partir do rutilo (TiO_2), batizando-o de titânio, originado do latim *titans*, os filhos da Terra, numa referência à mitologia grega (Titãs, filhos de Urano e Gaia) [21].

O titânio não é encontrado na natureza de forma pura, os minérios que apresentam interesse econômico são: ilmenita, leucóxeno, rutilo, anatásio, perouskita e rutilo sintético. O Brasil é detentor das maiores reservas de titânio na forma de anatásio, concentrados nos Estados de Minas Gerais e Goiás, representando cerca de 6% das reservas mundiais de titânio. No ano de 2007 o Brasil produziu aproximadamente 2,3% da produção mundial. Os maiores produtores mundiais de titânio são: Austrália (24%), África do Sul (19%) e Canadá (15%). A

China, que detém as maiores reservas mundiais de Titânio (25%) produziu aproximadamente 9% do total mundial em 2007 [23].

Embora seja abundante na crosta terrestre, a produção de titânio puro esbarra em grandes empecilhos devido à forte tendência de reação como oxigênio e nitrogênio. Em 1937, Kroll desenvolveu um processo para a obtenção de titânio, consistindo na redução no $TiCl_4$ com magnésio numa atmosfera de argônio, para evitar oxidação. Este foi o primeiro processo que permitiu a obtenção de quantidades apreciáveis de titânio puro e é o processo utilizado até hoje [20,22].

Mesmo o Brasil possuindo grandes reservas de titânio na forma de anatásio, o processamento desse mineral para a obtenção de titânio puro não é realizado no país. Somente em 2007, o valor total das importações brasileiras foi de US\$ 295,89 milhões, em sua maior parte compostos químicos (68,6%), seguido por manufaturados (28,4%), semimanufaturados (2,1%) e bens primários (1%). Os maiores fornecedores de composto-químico de titânio para o Brasil são: Estados Unidos (38%), México (20%), China (10%), Ucrânia (7%) e Alemanha (5%). Nos manufaturados de titânio, os principais fornecedores são África do Sul e Noruega, correspondendo a 80% e 16% respectivamente do total importado pelo Brasil [23].

A Tabela 1 apresenta algumas das principais características do titânio [24].

Tabela 1 – Características do Titânio [24]

Nome do Elemento	Titânio
Símbolo	Ti
Número Atômico	22
Peso Atômico (u.m.a.)	47,88
Densidade do Sólido (g/cm^3)	α : 4,51 a 20 °C β : 4,35 a 885 °C
Estrutura Cristalina	HCP, para $T < 882$ °C CCC, para $T > 882$ °C
Raio Atômico (nm)	0,145
Raio Iônico	0,068
Valência mais comum	+4
Ponto de Fusão	1670 ± 5 °C

Embora se saiba desde meados do século passado sobre as propriedades biocompatíveis do titânio, sua maior utilização ocorre na indústria aeronáutica e aeroespacial, em dispositivos nucleares, computadores, na indústria automobilística, na engenharia civil, na indústria petroleira e na indústria naval [20,21,25]. O titânio reúne ao mesmo tempo excelentes propriedades mecânicas e elevada razão resistência mecânica/densidade [21,26-29]. A partir da década de 1960, passou a ser empregado na indústria química, devido a sua excelente resistência à corrosão [30]. Esta resistência é causada por uma camada de óxido de titânio, que se forma espontaneamente na superfície do titânio ao entrar em contato com a atmosfera. Outras aplicações do titânio e suas ligas são as aplicações estruturais em ambientes salinos [31,32]. Cabe destacar que somente 10% da produção total de titânio se destinam à obtenção do material na forma metálica. Os outros 90% se destinam à fabricação de dióxido de titânio, o qual é usado como proteção antioxidante. Dentre os 10%, metade é utilizada para a produção de ligas biocompatíveis [33].

O titânio é um elemento de transição, cuja estrutura (camada d incompleta) permite a formação de soluções sólidas com muitos elementos substitucionais, com um fator de tamanho atômico de até 20% [20].

O titânio puro apresenta dimorfismo, isto é, sofre uma transformação alotrópica à temperatura de 882,5 °C (em CNTP), quando a fase α , estável à temperatura ambiente transforma-se em fase β que permanece estável até a temperatura de fusão do material em 1670 °C. Tal transformação alotrópica está associada à mudança da estrutura cristalina hexagonal compacta (fase α) para a cúbica de corpo centrado (fase β) [31-34].

Alguns isótopos são encontrados na natureza em sua forma estável: Ti-46, Ti-47, Ti-48, Ti-49 e Ti-50, sendo o Ti-48 o mais abundante (73,8%). Existem também 11 radioisótopos, sendo os mais estáveis o Ti-44, com uma meia-vida de 5,76 minutos e o Ti-52, de 1,7 minutos. Para os demais, suas meia-vidas são de menos de 33 segundos, e a maioria destes com menos de meio segundo [29].

I.4 O titânio e suas ligas

Devido a características como resistência à corrosão e biocompatibilidade excelentes [10,35], o titânio e algumas de suas ligas têm sido vastamente usados na fabricação de próteses e dispositivos especiais nas áreas médica e odontológica desde 1970. O titânio e suas ligas apresentam propriedades interessantes do ponto de vista da engenharia, como baixos valores de módulo de Young, resistência à corrosão e características de biocompatibilidade [27-29,36], entretanto, os valores do módulo de Young dessas ligas ainda são cerca de 2-4 vezes superiores os do osso. O preço considerado elevado é um dos contrapontos na utilização de titânio e suas ligas, no entanto este preço é apenas ligeiramente superior se comparado com ligas Co-Cr e certos tipos de aços usados. Comparado ao preço do nióbio puro e tântalo puro, o preço do titânio é muito mais baixo [20].

Em relação à sua microestrutura, as ligas de titânio podem ser classificadas em cinco categorias: alfa, quase-alfa (quando coexistem as duas fases com predominância da alfa), alfa-beta, quase-beta (quando coexistem as duas fases com predominância da beta) ou beta. Cada uma destas fases denota o tipo geral de microestrutura presente após o tratamento térmico e o processamento da liga [37]. Os elementos substitucionais possuem um papel importante no controle da microestrutura e propriedades de ligas de titânio [15,38].

Existem alguns elementos de liga que podem alterar a temperatura de transformação de fase. Enquanto elementos definidos como α -estabilizadores ou alfa-gênicos tendem a aumentar a temperatura da transformação alotrópica, outros elementos, definidos como β -estabilizadores ou beta-gênicos fazem a mesma diminuir [10].

Caracterizam-se como elementos α -estabilizadores os metais dos grupos IIIA e IVA (alumínio, gálio e estanho) e os elementos intersticiais hidrogênio, carbono, nitrogênio e oxigênio. Os elementos β -estabilizadores correspondem aos metais de transição vanádio, tântalo, nióbio, molibdênio, magnésio, cobre, cromo, ferro e os metais nobres. A adição de elementos alfa-gênicos e beta-gênicos pode dar origem uma região relativamente ampla onde ambas as fases, α e β [31,32,34] coexistem, como por exemplo no caso do material deste

trabalho, as ligas Ti-5%pNb e Ti-10%pNb. A Figura 4 mostra um diagrama de fases para o sistema Ti-Nb, onde pode ser observada tal região.

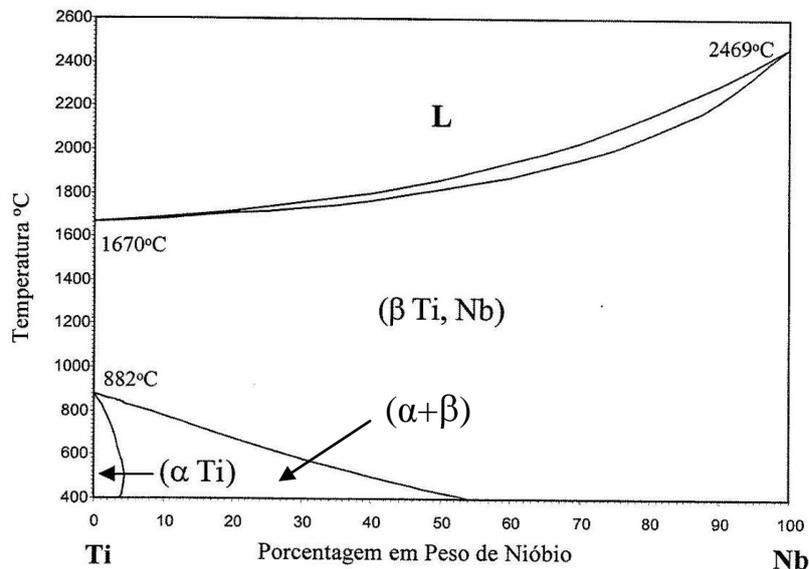


Figura 4 – Diagrama de Fases do Sistema Ti-Nb [Adaptado de 39]

O diagrama de equilíbrio de fases do sistema Ti-Nb é do tipo isomorfo, sem reações invariantes ou transformações congruentes. Observa-se que o aumento na concentração de nióbio provoca uma diminuição na temperatura β -transus da liga indicando o caráter β -estabilizador do nióbio, entretanto, devido ao nióbio possuir ponto de fusão muito maior que o titânio, a temperatura de fusão da liga será maior conforme se aumenta a concentração de nióbio. As condições de resfriamento que oferecem estruturas mais próximas do equilíbrio são aquelas obtidas por resfriamento em forno. Utilizando esse tipo de resfriamento em ligas Ti-Nb, tem-se que para quantidades de nióbio acima de 34% em peso a microestrutura seja inteiramente constituída pela fase β . [40].

I.4.1. O nióbio

O nióbio é o 41º elemento da classificação periódica, tendo sido inicialmente chamado de colúmbio pelo inglês Charles Hatchett em 1801. Posteriormente, quando o químico alemão Heinrich Rose pensou ter encontrado um novo elemento ao separá-lo do metal tântalo, deu-lhe o nome de nióbio (usado atualmente em todo o mundo, com exceção dos EUA que ainda o chamam de colúmbio) em homenagem a Niobe, filha do mitológico rei Tântalo [41].

O Brasil possui a maior reserva mundial de nióbio [23], com jazidas nos estados de Minas Gerais, Amazonas e Goiânia. A Tabela 2 apresenta algumas das principais características do Nióbio [29]:

Tabela 2 – Características do Nióbio [29]

Nome do Elemento	Nióbio
Símbolo	Nb
Número Atômico	41
Peso Atômico (uma)	92,91
Densidade do Sólido, 20°C (g/cm ³)	8,57
Estrutura Cristalina	Cúbica de Corpo Centrado (CCC)
Raio Atômico (nm)	0,143
Raio Iônico (nm)	0,069
Valência Mais Comum	+5
Ponto de Fusão (°C)	2468

As informações mais antigas referentes à utilização do nióbio remetem a 1925, quando o nióbio passou a substituir o tungstênio na produção de ferramentas de aço. Alguns anos depois, em 1930, o nióbio passou a ser utilizado na prevenção de corrosão intergranular em aços inoxidáveis [41].

Até a década de 1950, a utilização do nióbio permanecia limitada, devido ao seu alto custo e por ser um subproduto do tântalo, o que diminuía sua oferta. A partir dessa data, com a descoberta de depósitos de pirocloro no Canadá (Oka) e no Brasil (Araxá), iniciou-se a

produção primária de nióbio, que com isso tornou-se abundante e assumiu papel de grande importância no desenvolvimento de materiais de engenharia [23,41].

O nióbio é classificado como um metal refratário, por possuir elevada temperatura de fusão [29], de cerca de 2468 °C e por isso, mais o fato de ser o mais leve dos metais refratários, foi muito utilizado pela indústria aeroespacial no início da corrida espacial. Ligas de nióbio foram desenvolvidas para a indústria espacial e nuclear, para a utilização relacionada à supercondutividade. A indústria aeronáutica utiliza nióbio na composição de superligas utilizadas em turbinas de aviões [41]. Essas superligas também são utilizadas em reatores nucleares e na indústria petroquímica [29].

A descoberta de que a adição de uma pequena quantidade de nióbio ao aço carbono comum melhorava consideravelmente as propriedades deste, levou à utilização em grande escala do conceito de microliga, com grandes vantagens econômicas para a engenharia estrutural, para a exploração de óleo e gás e para a fabricação de automóveis. Atualmente, os aços microligados respondem por 75% do consumo de nióbio [23,41].

O conhecimento científico se revelou essencial para o elemento 41. Os avanços conseguidos até aqui ampliaram o raio de aplicação do nióbio em aços, superligas, materiais intermetálicos e ligas de Nb, bem como em compostos, revestimentos, nanomateriais, dispositivos optoeletrônicos e catalisadores [29,41].

O uso do nióbio em ligas de titânio tem sido freqüente devido à sua alta biocompatibilidade e capacidade de promover a redução do módulo de elasticidade [42,43].

I.5 As ligas do sistema Ti-Nb para aplicação biomédica

A busca de novas ligas a base de titânio sem a presença de alumínio e vanádio abriu caminho para o desenvolvimento de novas ligas a base de titânio que utilizam como elemento substitucionais nióbio, tântalo, zircônio e molibdênio, por exemplo [8,38,43,44].

Recentemente, alguns estudos com foco na microestrutura e propriedades mecânicas de ligas de Ti-35%p.Nb para aplicação como biomaterial foram realizados. Cremasco [45] estudou os efeitos da taxa de resfriamento na microestrutura de ligas Ti-Nb, observando que a taxa de resfriamento aplicada a amostras a partir de altas temperaturas é fundamental na definição da microestrutura, afetando de maneira significativa o comportamento mecânico das amostras. Em relação aos ensaios de corrosão, observou comportamento semelhante para ambas as taxas de resfriamento impostas, em água e em forno, o que denota que a taxa de resfriamento e conseqüentemente, as fases formadas não alteram a resistência à corrosão. Tal observação indica que a resistência à corrosão está relacionada de maneira mais intensa à composição do que à microestrutura.

Afonso e colaboradores [46] em estudo semelhante sobre o efeito da taxa de resfriamento sobre a microestrutura da liga Ti-20%p.Nb, verificaram que os valores de dureza aumentavam enquanto os valores do módulo de Young diminuía com o aumento da taxa de resfriamento.

Metikoš-Hukovic e colaboradores [47] estudaram a influência do nióbio na passividade de implantes de titânio em solução fisiológica. O efeito benéfico da adição de nióbio na liga é evidente através da melhora da estabilidade da corrosão, devido à aniquilação de ânions na rede cristalina do filme de TiO_2 formado na superfície da liga. Os cátions de nióbio, localizado na rede cristalina do TiO_2 provocam uma diminuição na concentração de ânions gerados pela oxidação de titânio, dessa forma, ligas de Ti-Nb são mais resistentes à corrosão.

Lee e colaboradores [43] estudaram a relação propriedades/estrutura em ligas de Ti-Nb submetidas a condições específicas de resfriamento, observando que a estrutura cristalina e a

morfologia das ligas de Ti-Nb dependem fortemente da quantidade de nióbio na liga. Utilizando resfriamento rápido, as ligas contendo até 15% em peso de nióbio apresentam fase hexagonal α' com estrutura martensítica acicular. As ligas entre 17,5 até 25% em peso de nióbio apresentam principalmente a fase ortorrômbica α'' . A partir de 27,5% em peso de nióbio a fase metaestável β começa a ser retida. Para concentrações de nióbio acima de 30% em peso, a fase β equi-axial é totalmente retida. Pequenas porções de fase ω foram detectadas nas ligas contendo entre 27,5 e 30% em peso de nióbio. Entre as ligas estudadas, a Ti-10%pNb e Ti-27,5%pNb apresentaram maior resistência enquanto as ligas com fase α'' (17,5 e 20%p.Nb) e fase β apresentaram o menor módulo de elasticidade. Todas as concentrações de nióbio apresentaram excelente resistência à corrosão em solução Hank a 37°C.

Wang e colaboradores [48] estudaram a resistência à corrosão de ligas Ti-16%atNb (Ti-27%p.Nb), observando que o filme formado na superfície da liga é muito estável, sendo composto de TiO_2 e Nb_2O_5 . A resistência à corrosão dessa liga é superior à resistência à corrosão apresentada pelo Ti-cp. Foi estudada também a biocompatibilidade dessa liga, com resultados muito próximos ao controle negativo.

Shapira e colaboradores [42] estudaram o efeito da concentração de nióbio no crescimento de osteoblastos na superfície da liga, verificando melhores resultados para ligas Ti-Nb que para a liga Ti-6Al-4V.

Fuxing e colaboradores [49] estudaram a anisotropia de relaxações anelásticas do tipo Snoeck em ligas Ti-Nb contendo oxigênio, verificando a difusão do oxigênio através da matriz metálica. Foi observado que o fator de forma de ligas Ti-Nb contendo oxigênio é menor que em Nb-O, o que está em acordo com a redução dos picos de atrito interno observado pelos autores em ligas Ti-Nb-O.

Em outro trabalho, Fuxing e colaboradores [50] estudaram o amortecimento em ligas de Ti-Nb contendo oxigênio, verificando que os picos de alto amortecimento eram deslocados para a região de maior temperatura conforme se aumentava a concentração de oxigênio, devido às distorções geradas pela presença de oxigênio em sítios octaedrais.

No Brasil, o acesso a implantes ortopédicos de qualidade é um tema delicado. Os produtos de maior qualidade geralmente são importados, limitando o acesso à pacientes com alto poder aquisitivo, enquanto os de menor poder aquisitivo utilizam-se de outros materiais, como o aço inoxidável e a liga Ti-6Al-4V. A indústria nacional voltada à fabricação de implantes ortopédicos à base de ligas de titânio não está ainda no mesmo patamar quando comparada com indústrias no exterior, principalmente devido ao alto custo da matéria prima, visto que o titânio puro precisa ser importado. O desenvolvimento de novas ligas de titânio contendo nióbio para aplicação ortopédica é um tema de grande importância social e tecnológica, pois o nióbio é um elemento não tóxico e não alergênico, além de sua elevada biocompatibilidade. O nióbio apresenta alto efeito β -estabilizador e tem o Brasil como seu maior produtor, daí a importância de desenvolvimento de ciência e tecnologia utilizando tal material. Todos esses dados, em princípio, sugerem a possibilidade de se obter ligas metálicas no sistema Ti-Nb de custo reduzido. Estima-se que o mercado mundial associado aos biomateriais envolva aproximadamente 45 bilhões de dólares anuais, com uma taxa de crescimento próxima a 12% ao ano, o que demonstra o grande interesse e necessidade por este tipo de produto [51].

I.6 Objetivos

A presença de elementos intersticiais como o oxigênio por exemplo, altera de maneira significativa as propriedades mecânicas da liga, principalmente suas propriedades elásticas, causando endurecimento ou fragilização da liga. As medidas de espectroscopia mecânica constituem uma ferramenta poderosa para o estudo da interação destes elementos substitucionais e intersticiais com a matriz metálica [24,38,52]

Este trabalho tem como objetivo o estudo do efeito de oxigênio intersticial em solução sólida em algumas propriedades mecânicas e biocompatibilidade de ligas Ti-5%pNb e Ti-10%pNb. Para tal estudo, foram realizadas medidas de densidade, difração de raios X, microscopia óptica, microdureza Vickers e medidas de espectroscopia mecânica. Ensaios de citotoxicidade *in vitro* também foram efetuados para a verificação da biocompatibilidade das ligas.

II – Fundamentação Teórica

II.1 Espectroscopia Mecânica

II.1.1 Definição do Fenômeno da Anelasticidade

A fundamentação teórica necessária para o entendimento do fenômeno da anelasticidade descrito neste trabalho será realizada com base nos textos de A.S. Nowick e B.S. Berry [53] e R. Schaller, G. Fantozzi e G. Gremaud [54].

Inicialmente, para uma melhor compreensão do significado da anelasticidade, convém considerar o caso de um material elástico ideal, para o qual a Lei de Hooke define a relação entre a tensão σ e a deformação ε , isto é:

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

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

com:

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

onde: E é o módulo de elasticidade e J é a flexibilidade do material.

Para que o comportamento elástico ideal seja descrito, são necessárias três condições:

- 1) A resposta da deformação, para cada nível de tensão aplicada (ou vice-versa), tem um único valor de equilíbrio;
- 2) A resposta do equilíbrio é alcançada instantaneamente;
- 3) Esta resposta é linear.

Quando a condição 2) não é satisfeita, ou seja, a resposta de equilíbrio só é alcançada após a passagem de um certo tempo, as equações (1) e (2) passam a ter o tempo como variável e assim, tem-se o caso conhecido como anelasticidade.

Então, como no caso elástico ideal, a anelasticidade também deve seguir alguns postulados, que são:

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

O primeiro e o terceiro postulados são meramente uma repetição das condições iniciais da elasticidade ideal, porém agora a volta ao estado normal será dependente do tempo.

Note que a condição de linearidade não é quebrada, ou seja, se dobrarmos a tensão a cada instante de tempo, também a deformação será dobrada a cada instante de tempo.

Um sistema termodinâmico pode assumir uma sucessão contínua de estados de equilíbrio, em resposta a uma série de mudanças infinitesimais em uma variável externa. Como consequência disso, o primeiro postulado da anelasticidade envolvendo um único valor de equilíbrio na relação tensão-deformação, a completa reversibilidade, é satisfeito por todo sólido termodinâmico. O segundo postulado da anelasticidade, significa que, a resposta a uma mudança na força mecânica aplicada, necessitará de um certo tempo para que o equilíbrio seja atingido. Em geral, o auto-ajuste de um sistema termodinâmico para um novo estado de equilíbrio em resposta a uma mudança na variável externa é chamado de relaxação. No caso da variável externa ser de origem mecânica, o fenômeno é chamado de relaxação anelástica.

A relaxação anelástica é o resultado de fenômenos termodinâmicos, os quais surgem da relação entre tensão e deformação por via de certas variáveis internas as quais podem mudar para novos valores de equilíbrio, por meio de processos cinéticos como a difusão.

II.1.2 Funções Resposta Quase Estáticas

Um experimento onde a aplicação de tensão ou deformação é mantida constante por algum período de tempo é chamado de quase-estático. Sob tais condições, os materiais anelásticos podem apresentar fenômenos como fluência, efeito pós-elástico e relaxação da tensão.

II.1.3 Funções Resposta Dinâmicas

Os experimentos quase-estáticos são usados para obter informações sobre o comportamento dos materiais após períodos de tempo longos. Para informações sobre o comportamento do material, em tempos curtos, experimentos dinâmicos são mais apropriados. Nestes experimentos uma tensão (ou deformação), a qual é periódica no tempo, é imposta ao sistema e a diferença de fase da deformação em relação à tensão é determinada. O comportamento do sistema é melhor descrito com o auxílio do uso da notação complexa, com a tensão escrita como:

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

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

A linearidade da relação tensão-deformação garante que a deformação é periódica com mesma frequência, expressada na forma:

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

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

Para o caso de elasticidade ideal ($\phi = 0$), a razão ε/σ é a denominada flexibilidade elástica do material. Para o caso de anelasticidade ($\phi \neq 0$) a razão ε/σ é uma quantidade complexa chamada de flexibilidade complexa, $J^*(\omega)$, e deve ser escrita em função de ω :

$$J^*(\omega) = \frac{\varepsilon}{\sigma} = |J(\omega)| \exp[-i\phi(\omega)] \quad (6)$$

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

$$|J(\omega)| = \frac{\varepsilon_0}{\sigma_0} \quad (7)$$

Assim, pode-se substituir a eq. (5) por:

$$\varepsilon = (\varepsilon_1 - i\varepsilon_2) \exp(i\omega t) \quad (8)$$

onde: ε_1 é a amplitude da componente ε em fase com a tensão e ε_2 é amplitude da componente de deformação 90° fora da fase com a tensão.

Dividindo por σ , obtém-se:

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

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

A Figura 5 mostra um digrama fasorial entre J_1 e J_2 . A partir deste diagrama, podemos obter as expressões para $|J|$ e ϕ em relação a J_1 e J_2 :

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

$$\tan \phi = \frac{J_2}{J_1} \quad (11)$$

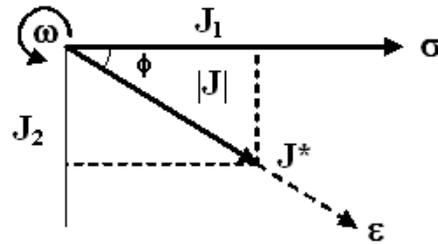


Figura 5 - Diagrama fasorial entre J_1 e J_2 [53].

De modo similar ao da flexibilidade, considerando uma deformação periódica, define-se o módulo de elasticidade complexo $E^*(\omega)$, como:

$$E^*(\omega) = \frac{\sigma}{\varepsilon} = |E|(\omega) \exp[i\phi(\omega)] \quad (12)$$

onde: o valor absoluto $E^*(\omega)$ é chamado de módulo de elasticidade dinâmico absoluto.

Comparando as eq. (12) com (6), a flexibilidade complexa é recíproca do módulo de elasticidade complexo e que $|J(\omega)|$ e $|E(\omega)|$ também são, desse modo:

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

Podemos reescrever $E^*(\omega)$, substituindo pela forma:

$$E^*(\omega) = E_1(\omega) + iE_2(\omega) \quad (14)$$

Comparando as equações (12) e (14), obtém-se:

$$|E|^2 = E_1^2 + E_2^2 \quad (15)$$

$$\tan \phi = \frac{E_2}{E_1} \quad (16)$$

Comparando estes resultados com as eq. (10) e (11) encontra-se $E_2/E_1 = J_2/J_1$, assim:

$$J_1 = \frac{E_1}{|E|^2} = [E_1(1 + \tan^2 \phi)]^{-1} \quad (17)$$

$$J_2 = \frac{E_2}{|E|^2} \quad \text{ou} \quad E_2 = \frac{J_2}{|J|^2} \quad (18)$$

Enquanto as quantidades complexas $J^*(\omega)$ e $E^*(\omega)$ são recíprocas, J_1 não é recíproco de E_1 nem J_2 de E_2 .

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

$$E_1 \approx |E| \quad \text{e} \quad J_1 \approx |J| \quad (19)$$

e

$$E_1 = J_1^{-1} \quad (20)$$

Assim as quantidades E_1 e J_1 são recíprocas para termos da ordem de ϕ^2 .

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

$$J^*(0) = \frac{1}{E^*(0)} = Jr \quad (21)$$

Para frequências altas:

$$J^*(\infty) = \frac{1}{E^*(\infty)} = Ju \quad (22)$$

onde: J_r é a flexibilidade relaxada e J_u é a flexibilidade não relaxada.

O significado das quantidades J_1 e J_2 , J_r e J_u , é observado calculando a energia armazenada e a energia dissipada em um ciclo de vibração. A energia por unidade de volume em qualquer fase do ciclo é $\int \sigma d\varepsilon$, tomando os limites de integração com o início do ciclo e o ponto de interesse. A energia ΔW dissipada no ciclo todo, por unidade de volume é dada por:

$$\Delta W = \oint \sigma d\varepsilon = \pi J_2 \sigma_0^2 \quad (23)$$

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

$$W = \int_{\varepsilon=0}^{\pi/2} \sigma d\varepsilon = \frac{1}{2} J_1 \sigma_0^2 \quad (24)$$

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

$$\frac{\Delta W}{W} = 2\pi(J_2 - J_1) = 2\pi \tan \phi \quad (25)$$

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

Em geral um sistema ressonante deve ter dois elementos: o elemento elástico (que de fato deve ser anelástico) e a inércia. Ao colocar-se uma amostra a vibrar a partir do seu equilíbrio, ocorrerá uma dissipação de energia devido ao atrito interno.

A situação é simplificada quando o sistema envolve um fio esticado por um grande peso, e posto a oscilar torsionalmente. Este é o caso do pêndulo de torção, no qual a deformação em qualquer ponto pode ser expressa em termos de um único parâmetro, o

deslocamento angular da componente inercial. No caso do pêndulo de torção, o responsável pelo deslocamento é o torque associado a uma força externa aplicada.

II.1.4 Vibrações Livres de um Sistema

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

$$M \ddot{x} + k_1(1 + i \tan \phi)x = 0 \quad (26)$$

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

$$x = x_0 \exp(i\omega^*t), \quad \omega^* = \omega_0[1 + (i\delta/2\pi)] \quad (27)$$

ou

$$x = x_0 \exp(-\delta f_0 t) \exp(i\omega_0 t) \equiv A(t) \exp(i\omega_0 t) \quad (28)$$

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

Esta solução representa exponencialmente o amortecimento das oscilações se δ é pequeno. Quando esta solução é substituída na eq. (26), e a parte real e imaginária são separadamente igualadas e obtém-se:

$$\omega_0^2 = k_1/m[1 - (\delta^2/4\pi^2)] = \frac{k_1}{m} \quad (29)$$

enquanto:

$$\delta = \pi\phi \quad (30)$$

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

$$\delta = \frac{1}{N} \ln \left(\frac{A_N}{A_{N+1}} \right) \quad (31)$$

O decremento logarítmico nos fornece uma medida do amortecimento das vibrações livres do sistema e em termos da eq. (30) é diretamente relacionado com a medida do atrito interno, considerando pequenos valores de ϕ :

$$Q^{-1} = \tan \phi \cong \phi = \left(\frac{\delta}{\pi} \right) = \frac{1}{N\pi} \ln \left(\frac{A_N}{A_{N+1}} \right) \quad (32)$$

II.1.5 Modelos Mecânicos

Uma forma alternativa para se descrever o comportamento anelástico de um material é em termos de um grupo de parâmetros os quais podem ser considerados atributos intrínsecos do material. O ponto inicial desta aproximação é relacionar tensão-deformação na forma de uma equação diferencial linear envolvendo tensão, deformação, e suas derivadas no tempo.

A visualização do comportamento do material, governado por uma particular equação diferencial de tensão-deformação é auxiliado por um modelo mecânico apropriado. Esta equação diferencial capaz de representar a anelasticidade envolve três parâmetros independentes. Correspondentemente, o modelo equivalente é constituído de três elementos básicos (duas molas e um amortecedor). Um sólido anelástico padrão pode ser representado por este modelo.

II.1.5.1 Equação Diferencial de Tensão-Deformação

A definição de anelasticidade envolve a necessidade de linearidade, ou seja, todas as equações diferenciais de tensão-deformação no caso da anelasticidade devem ser de primeira ordem. Assim, qualquer equação deve conter constantes independentes para descrever o

comportamento anelástico de um sólido particular. A equação mais geral linear a qual contém coeficientes constantes será da forma:

$$a_0\sigma + a_1\sigma' + a_2\sigma'' + \dots = b_0\varepsilon + b_1\varepsilon' + b_2\varepsilon'' + \dots \quad (33)$$

Para representar o caso específico de anelasticidade, necessitamos de uma única relação de equilíbrio entre tensão e deformação.

Quando somente os coeficientes a_0 e b_0 são diferentes de zero, tem-se o caso de um sólido elástico ideal e o modelo mecânico apropriado é a mola convencional. A força sobre a mola representa a tensão, o deslocamento representa a deformação e a constante k da mola representa o módulo E . As principais características da mola são armazenar energia e reversibilidade, ou seja, retorna ao deslocamento zero quando a força é removida. Uma ou mais molas, portanto, formam a parte essencial dos modelos mecânicos para representar o comportamento anelástico.

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

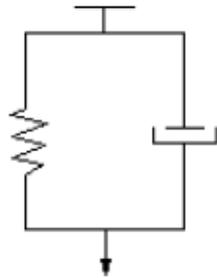
Nos modelos formados, os elementos mecânicos são combinados em série ou paralelo. Na combinação em série de dois elementos, a tensão σ_1 e σ_2 são iguais enquanto que as deformações ε_1 e ε_2 são somadas, isto é:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2, \quad \sigma = \sigma_1 = \sigma_2 \quad (34)$$

Similarmente, para a combinação em paralelo dos elementos:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 = \varepsilon_2, \quad \sigma = \sigma_1 + \sigma_2 \quad (35)$$

Quando a combinação é constituída de uma mola e um amortecedor em paralelo, temos o chamado modelo de Voigt; e quando a combinação é constituída de uma mola e um amortecedor em série, temos o chamado modelo de Maxwell, conforme mostra a Figura 6.



Modelo de Voigt



Modelo de Maxwell

Figura 6 – Modelos de Voigt e Maxwell para representar um sólido anelástico [53]

II.1.5.2 Modelo de Voigt

No modelo de Voigt é conveniente descrever a mola contendo flexibilidade constante J , enquanto para simplificação dimensional é mais conveniente escrever a viscosidade η do amortecedor como τ/J . Deste modo têm-se dois parâmetros independentes J e τ , porém a constante τ tem dimensão de tempo. Neste modelo, quando a tensão σ_0 é aplicada em um tempo $t = 0$, o amortecedor não se deformará instantaneamente e esta tensão será toda sustentada pelo amortecedor em $t = 0$. Com o decorrer do tempo a amortecedor se deformará até $t \rightarrow \infty$, ou o valor de equilíbrio, passando a mola sustentar toda tensão, pois estará deformada, tentando voltar ao seu estado normal. Quando a tensão é retirada, a mola instantaneamente exercerá uma força tentando voltar ao seu estado natural, sendo freada ou amortecida pelo amortecedor. No sentido de apresentar resultados mais quantitativos pode-se usar $\varepsilon_1 = J \sigma_1$ para a mola, e $\varepsilon_2 = J \sigma_2 / \tau$ para o amortecedor. Usando o resultado da eq.(35), elimina-se ε_1 , ε_2 , σ_1 e σ_2 , obtemos:

$$J\sigma = \varepsilon + \varepsilon'\tau \quad (36)$$

II.1.5.3 Modelo de Maxwell

No modelo de Maxwell é conveniente representar a mola com módulo E e a viscosidade do amortecedor por $\eta = E\tau$. Neste caso quando uma tensão é aplicada no sistema, a mola sofrerá uma deformação instantânea, enquanto a deformação do amortecedor se dará de forma mais lenta até que ele se distenda por completo, ao contrário do primeiro modelo. Assim que a tensão é retirada, a mola volta ao seu estado natural rapidamente, ao passo que o amortecedor não retornará ao seu estado inicial, continuará deformado. Com o auxílio da eq. (34), tem-se que $\sigma_1 = E \varepsilon_1$ e $\sigma_2 = E \tau \dot{\varepsilon}_2$, podendo ser reescrita na forma:

$$\tau\sigma' + \sigma = \tau E \varepsilon' \quad (37)$$

II.1.5.4. Modelo dos Três Parâmetros

Este modelo consiste em uma unidade de Voigt e uma mola acoplada em série, ou seja, terá duas molas e um amortecedor, sendo dispostos de forma que fique uma mola e o amortecedor combinados em paralelo (unidade de Voigt), e a outra mola acoplada em série com esta unidade, como pode ser visto na Figura 7. Quando é aplicada uma tensão neste sistema, a mola que está acoplada em série com a unidade Voigt imediatamente se deforma, enquanto que na unidade de Voigt a deformação se dará de forma mais lenta devido à ação do amortecedor, até que a tensão seja totalmente transferida para a mola desta unidade. Assim que a tensão é retirada, a mola que está em série imediatamente retornará ao seu estado inicial e na unidade de Voigt, a mola fará com que a unidade volte ao seu estado inicial sendo amortecida pelo amortecedor.

A equação diferencial da tensão deformação para o modelo dos três parâmetros é dada por:

$$J_R \sigma + \tau J_U \dot{\sigma} = \varepsilon + \tau \dot{\varepsilon} \quad (38)$$

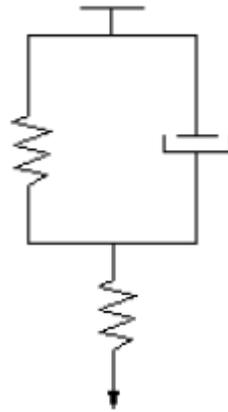


Figura 7 - Modelo dos Três Parâmetros [53]

II.1.6. Propriedades Dinâmicas de um Sólido Anelástico Padrão

Para obter funções respostas dinâmicas J_1 e J_2 correspondentes à tensão periódica, partimos da definição de uma tensão e deformação que variem periodicamente com o tempo, dadas pelas eqs. (4) e (5). Relembrando que $J_1 = \varepsilon_1/\sigma_0$ e $J_2 = \varepsilon_2/\sigma_0$ e igualando separadamente as partes imaginária e real, obtêm-se as equações:

$$Jr = J_1 + \omega\tau_0 J_2, \quad \omega\tau_0 Ju = \omega\tau_0 J_1 - J_2 \quad (39)$$

Quando estas equações são resolvidas para J_1 e J_2 os resultados são:

$$J_1(\omega) = Ju + \frac{\delta J}{(1 + \omega^2 \tau_\sigma^2)} \quad (40)$$

$$J_2(\omega) = \delta Ju + \frac{\omega\tau_\sigma}{(1 + \omega^2 \tau_\sigma^2)} \quad (41)$$

Estas equações são chamadas *equações de Debye*. A figura 8 mostra as curvas de J_1 e J_2 como função do logaritmo de $\omega\tau_\sigma$ mostrando uma comparação entre estas duas quantidades.

O atrito interno e flexibilidade dinâmica absoluta $|J|(\omega)$ podem ser descritos a partir das equações de Debye [36-37]. Expressões para estas duas grandezas são obtidas das

equações (40) e (41) com o auxílio das relações $\tan\phi = J_2/J_1$ e $|J|(\omega) = [J_1^2 + J_2^2]^{1/2}$. Portanto, para um sólido anelástico ideal:

$$\tan\phi = \frac{J_2}{J_1} = \delta J \frac{\omega\tau_\sigma}{Jr + Ju\omega^2\tau_\sigma^2} \quad (42)$$

$$|J|(\omega) = [J_1^2 + J_2^2]^{1/2} = \left(\frac{Jr^2 + Ju^2\omega^2\tau_\sigma^2}{1 + \omega^2\tau_\sigma^2} \right)^{1/2} \quad (43)$$

No caso de um sólido anelástico padrão, $\phi(\omega)$ pode ser expresso sem qualquer aproximação através da intensidade de relaxação. Isto é feito rearranjando a expressão (42), substituindo τ_σ por τ' o qual é definido como a média geométrica de τ_σ e τ_ε , isto é:

$$\tau' \equiv (\tau_\sigma\tau_\varepsilon)^{1/2} = \tau_\sigma (Ju/Jr)^{1/2} = \frac{\tau_\sigma}{(1+\Delta)^{1/2}} = \tau_\varepsilon (1+\Delta)^{1/2} \quad (44)$$

Portanto:

$$Q^{-1} = \tan\phi = \frac{\delta J}{(JuJr)^{1/2}} \frac{\omega\tau'}{1 + \omega^2\tau'^2} = \frac{\Delta}{(1+\Delta)^{1/2}} \frac{\omega\tau'}{1 + \omega^2\tau'^2} \quad (45)$$

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

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

$$Q^{-1} = \Delta \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (46)$$

Os gráficos apresentados na figura 8 mostram as curvas das equações de Debye obtidas variando-se a frequência, o que do ponto de vista experimental é muito complicado de se obter, pois é necessária uma variação muito grande da frequência para obter o pico de Debye. Por isso, torna-se mais prático e mais usual obter as curvas mantendo fixa a frequência

e variando a temperatura. Como se tratam de processos termicamente ativados, a lei de Arrhenius é válida:

$$\tau = \tau_0 \exp(H/kT) \quad (47)$$

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

Deste modo, podemos tratar as equações de Debye como função da temperatura, substituindo a eq. (47) nas eq. (40) e (41) obtendo a seguinte expressão para o atrito interno:

$$Q^{-1} = \frac{\Delta}{2} \operatorname{sech} \left[\frac{H}{k} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (48)$$

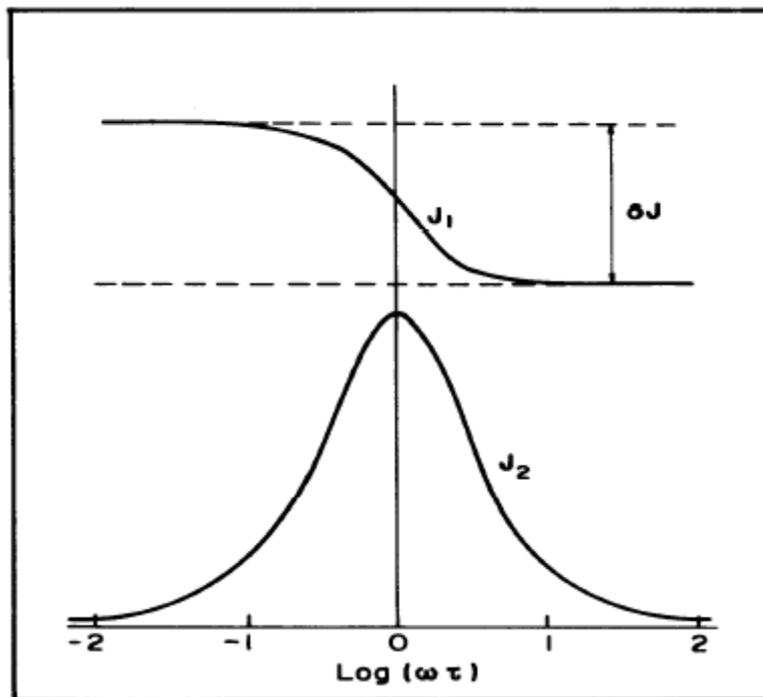


Figura 8 - Comparação entre J_1 e J_2 como logaritmo de $\omega\tau_0$ para um sólido anelástico padrão [53]

Para o caso da reorientação induzida por tensão, Δ deve ser inversamente proporcional à temperatura [14]:

$$\Delta \propto \frac{1}{T} \quad (49)$$

Em uma boa aproximação, a constante de proporcionalidade pode ser pela altura do pico, Q_m^{-1} e a temperatura correspondente, T_m , de modo que obtemos a seguinte expressão [36-37]:

$$\Delta = \frac{C}{T} = \frac{2Q_m^{-1}T_m}{T} \quad (50)$$

Substituindo a eq. (50) na (48):

$$Q^{-1} = \frac{2Q_m^{-1}T_m}{T} \operatorname{sech} \left[\frac{H}{k} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (51)$$

II.2 Reação Metal-Gás

II.2.1 Aspectos Gerais da Reação Metal Gás

A presença de uma atmosfera gasosa é inevitável em qualquer processamento de um metal, desde a elaboração até sua utilização na forma de um produto final. A interação do metal com estes elementos gasosos é a responsável por uma série de mudanças nas propriedades físicas destes metais [55].

O contato de elementos gasosos com a superfície de um metal pode provocar reações como oxidação, sulfetação, cloração, etc., ou podem dissolver-se no metal formando soluções sólidas ou líquidas, participando de reações químicas ou precipitando novas fases.

Sob condições adequadas de pressão e temperatura, pode-se obter o equilíbrio químico entre uma fase gasosa, composta de um gás diatômico com moléculas de A_2 e átomos A ,

dissolvidos em um metal sólido ou líquido. Esta situação pode ser descrita por uma equação de reação do tipo [56]:



onde: A representa hidrogênio, nitrogênio ou oxigênio e Me representa o metal. A notação (em Me) significa os átomos dissolvidos no metal e (g) representa o estado gasoso.

A constante de equilíbrio K_p para esta reação é dada por:

$$K_p = \frac{a_A}{\sqrt{P_A}} = \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT}\right) \quad (53)$$

onde: a_A é a atividade química dos átomos gasosos dissolvidos, P_A é a pressão parcial dos gases, ΔG_0 é a variação da energia de Gibbs.

Se um estado padrão henriano for escolhido para a atividade de A e a solução for diluída, a concentração do gás é dada por [56]:

$$X_A = \sqrt{P_A} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H^0 - T\Delta S^0}{RT}\right) \quad (54)$$

onde: ΔS^0 é a entropia da reação, ΔH^0 é a entalpia da reação e R é a constante dos gases.

II.2.2 Mecanismo Gaseificação com Oxigênio e Nitrogênio

O mecanismo de gaseificação com oxigênio e nitrogênio para a maioria dos metais refratários é o mesmo e sob certas condições de equilíbrio a reação é descrita pela equação (52) [56].

De um modo geral, existem quatro etapas envolvidas nos processos de gaseificação com gases diatômicos:

- i) Transporte das moléculas diatômicas na fase gasosa para a superfície do metal, onde acontece uma adsorção física;
- ii) Dissociação das moléculas do gás na superfície do metal ocorrendo a chamada adsorção química;
- iii) Os átomos do gás penetram através da superfície do metal, superando a barreira de potencial da superfície;
- iv) Difusão dos átomos na rede cristalina.

A Figura 8 mostra um diagrama das etapas do processo de gaseificação e desgaseificação com oxigênio e nitrogênio. O processo de gaseificação é o mesmo para os dois tipos de gases e segue as etapas descritas acima.

O processo de remoção do nitrogênio segue as mesmas etapas da gaseificação, mas no sentido inverso. Já a remoção de oxigênio é diferente, pois sua eliminação acontece na forma de evaporação de óxidos voláteis que se formam na superfície do metal. Na figura 9 (a), este mecanismo corresponde às etapas 5) e 6).

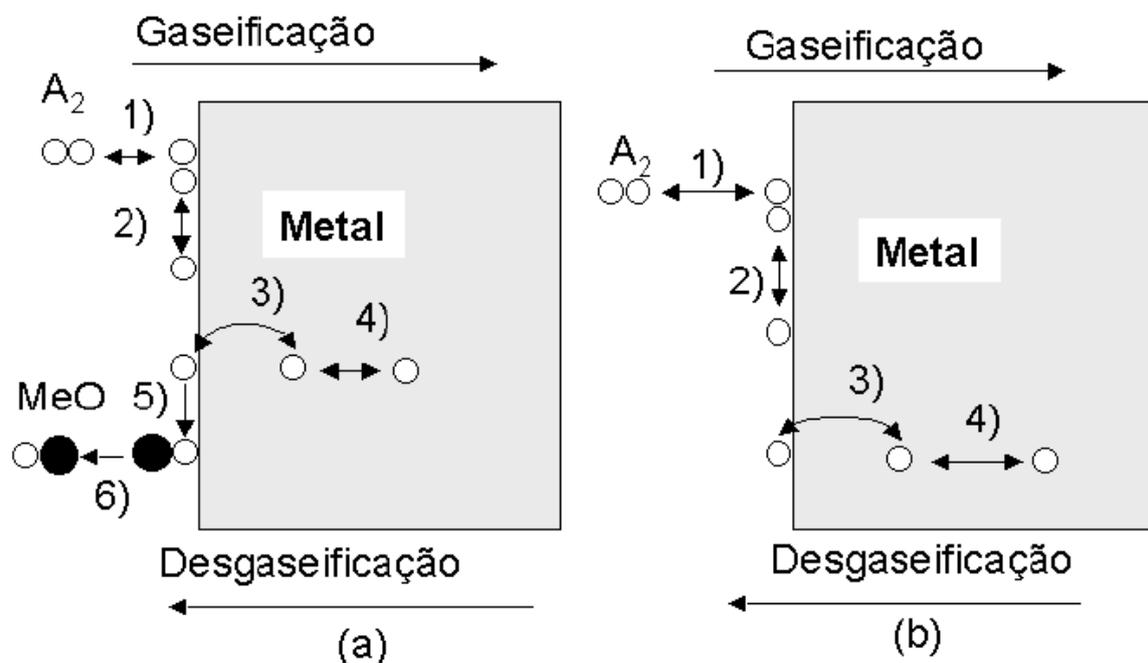


Figura 9 - Etapas do processo de gaseificação e desgaseificação: a) reação metal-oxigênio, b) reação metal-nitrogênio [39].

II.3 Biocompatibilidade

Metais como titânio, nióbio, alumínio, vanádio, tântalo, zircônio, molibdênio, cobalto, níquel, aço, entre outros, são muito utilizados na área de saúde para reconstrução de tecidos danificados ou perdidos. Entretanto, esses materiais devem apresentar características que permitam esse tipo de aplicação.

Os materiais utilizados para tais fins são chamados de biomateriais. Muitas definições têm sido propostas para o termo “*biomateriais*”. Uma definição muito difundida entre especialistas da área é [9,59]:

“Qualquer substância ou combinação de substâncias, exceto fármacos, de origem natural ou sintética, que podem ser usadas durante qualquer período de tempo, como parte ou como sistemas que tratam, aumentam ou substituem quaisquer tecidos, órgãos ou funções do corpo.”

No Brasil, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), através da portaria 2043/94, 686/98, define os biomateriais da seguinte forma [60]:

“São os materiais e artigos de uso médico ou odontológico, destinados a serem introduzidos total ou parcialmente no organismo humano ou em orifício do corpo, ou destinados a substituir uma superfície epitelial ou superfície do olho, através de intervenção médica, permanecendo no corpo após o procedimento por longo prazo, e podendo ser removidos unicamente por intervenção cirúrgica.”

Uma definição essencial que complementa o entendimento de biomateriais refere-se ao termo biocompatibilidade [9,59]:

“Habilidade de um material para executar com uma resposta de hospedeiro apropriada, em uma aplicação específica.”

Atualmente, com o desenvolvimento de novos biomateriais, espera-se que esta classe de materiais, além da biocompatibilidade, apresentem características como biofuncionalidade e bioadesão. A biofuncionalidade é a capacidade que o material possui desempenhar a função para o qual foi projetado, ou seja, função semelhante a qual está substituindo. O termo bioadesão refere-se à propriedade macroscópica que consiste na integração entre tecidos do corpo diretamente em contato com implante e o próprio implante [9,59].

Antes da liberação comercial de um produto com finalidade médica, é necessária uma avaliação em relação à sua biocompatibilidade. Esta avaliação, segundo a “American Dental Association” (ADA)/ “American National Standard Institute” (ANSI), pode ser dividida em três níveis [61-62]:

- Inicial: constitui o primeiro nível de avaliação de um material. São realizados testes *in vitro*: ensaios de citotoxicidade;
- Secundário: o material é testado *in vivo*, em animais de pequeno porte;
- Aplicação: utilização no local a que se destina o material, primeiramente em animais de grande porte, seguida de testes em primatas não-humanos e finalmente em humanos, com a aprovação do Conselho Nacional de Saúde.

Os testes *in vitro* surgiram pela restrição crescente em relação ao uso de animais de laboratório. Esse tipo de teste tem apresentado excelentes resultados na avaliação de um grande número de biomateriais. Como vantagens dos testes *in vitro*, destacam-se o baixo custo (quando comparado com testes *in vivo*) e a rapidez no processamento das informações obtidas.

Os testes *in vitro* devem obedecer a norma ISO 10.993 [63], que regulamenta os testes para avaliar a biocompatibilidade de qualquer material para uso em dispositivos biomédicos. A norma ISO 10.993 recomenda a utilização de células de linhagens permanentes para a realização de ensaios de citotoxicidade, visando-se padronizar os ensaios permitindo a sua reprodutibilidade. Esta norma da ISO recomenda algumas linhagens celulares permanentes da “American Type Culture Collection” (ATCC): L-929, Balb/c 3T3, MRC-5, WI-38, Vero, BHK-21 e V-79.

Existem dois tipos de testes de citotoxicidade, os testes diretos e os indiretos. No primeiro caso, as células são colocadas em contato direto com o material a ser analisado. No teste indireto, com ajuda de solventes, são extraídas substâncias do material em teste, então o extrato do material é colocado em contato com as células. Nos dois casos, análises quantitativas podem ser realizadas por meio de análise da morfologia celular e quantitativas, quantificando o número de células vivas.

As alterações celulares podem ser verificadas por meio de diferentes mecanismos, sendo que o mais utilizado para avaliar a toxicidade é a viabilidade celular que pode ser evidenciada com o auxílio de corantes vitais como o vermelho neutro, solúvel em água e que passa através da membrana celular, concentrando nos lisossomos. Muitas substâncias podem danificar a membrana celular resultando no decréscimo de incorporação do vermelho neutro, assim é possível distinguir entre células vivas, danificadas ou mortas verificando a intensidade da coloração da cultura celular [62,64].

É possível também verificar a viabilidade celular através do teste conhecido como MTT, que consiste em um teste calorimétrico baseado no uso do brometo de 3-[4,5-dimetiltiazol-2il]-2,5-difeniltetrazólio (MTT). A adição de uma enzima capaz de converter sal de MTT de cor amarela em cristais de formazana de cor escura age especificamente em células vivas. Por intermédio de uma medida da intensidade da cor do sistema estudado pode-se estimar a quantidade de células vivas [62]

II.4 Densidade

As medidas foram efetuadas com base no Princípio de Arquimedes, que afirma que todo corpo sólido imerso parcial ou totalmente em um fluido recebe deste uma força denominada empuxo, cujo módulo é igual ao peso do fluido deslocado pelo corpo [65,66].

O peso de um corpo qualquer é dado por:

$$P = mg \tag{55}$$

onde: m é a massa do corpo e g é a aceleração da gravidade.

Ao imergir o corpo em um fluido, a resultante das forças que estarão agindo no corpo é dada pela expressão:

$$P = P_{liq} + E_p \quad (56)$$

com:

$$P_{liq} = m_{liq}g \quad (57)$$

$$E_p = \rho_{liq}Vg \quad (58)$$

$$v = \frac{m}{\rho_{amostra}} \quad (59)$$

onde: P_{liq} é o peso do corpo imerso no líquido, m_{liq} é a massa do corpo medida com este imerso no fluido, E_p é o empuxo, ρ_{liq} é a densidade do fluido, V é o volume de fluido deslocado e $\rho_{amostra}$ é a densidade do corpo.

Assim, substituindo as equações (55), (57), (58) e (59), na equação (56) e reescrevendo-a, temos:

$$\rho_{amostra} = \frac{m}{(m - m_{liq})} \rho_{liq} \quad (60)$$

Essa equação nos fornece a densidade de um corpo sólido utilizando a massa do objeto no ar e imerso em um líquido e a densidade do líquido. Os valores de densidade teórica de cada liga foi calculado pela seguinte equação [29]:

$$\rho = \frac{\left(\frac{\rho_{Ti}m_{Ti}}{M_{Ti}} \right) + \left(\frac{\rho_{Nb}m_{Nb}}{M_{Nb}} \right)}{\left(\frac{m_{Ti}}{M_{Ti}} + \frac{m_{Nb}}{M_{Nb}} \right)} \quad (61)$$

onde: ρ é a densidade teórica da amostra, m_{Ti} é a massa de titânio, m_{Nb} é a massa de nióbio, M_{Ti} é a massa atômica do titânio e M_{Nb} é a massa atômica do nióbio.

O erro em relação aos valores esperados foi calculado da seguinte forma:

$$Erro(\%) = \left| \frac{(Valor\ Experimental) - (Valor\ Esperado)}{(Valor\ Esperado)} \right| \times 100 \quad (62)$$

II.5 Difração de Raios X

Os raios X foram descobertos pelo físico alemão Roentgen e o nome se deve a sua natureza desconhecida naquele tempo. Estes raios são invisíveis, mas viajam em linha reta e afetam filmes fotográficos do mesmo modo que a luz [67].

É conhecido hoje, que os raios X são radiações eletromagnéticas de mesma natureza que a luz, mas com comprimento de onda muito curto da ordem de ångstron (Å). Os raios X utilizados nos experimentos de difração têm comprimento de onda de aproximadamente 0,5 – 2,5 Å, portanto, os raios X ocupam a região entre os raios gama e ultravioleta.

Os raios X têm grande uso na vida moderna. Além do seu emprego nas radiografias, seu poder de penetração é muito útil também na verificação da qualidade e localização de defeitos estruturais em peças e materiais, além do estudo da estrutura cristalina da matéria, inclusive a do DNA, na indústria e em quase todos os campos da ciência e da tecnologia.

Uma das técnicas mais utilizadas no estudo da estrutura de materiais é a difração de raios X (XRD). No difratômetro a intensidade do feixe difratado é medida diretamente por um contador eletrônico. Existem muitos tipos de contadores, mas todos convertem raios X que entram como ondas ou pulsos de corrente elétrica no circuito conectado ao contador. Este circuito conta o número pulsos de corrente por unidade de tempo, e este número é diretamente proporcional à intensidade do feixe de raios X entrando no contador [67].

Um difratômetro é projetado semelhante à câmara de Debye – Scherrer, exceto por um contador móvel substituindo o filme. A Figura 10 mostra um diagrama esquemático do difratômetro de raios X.

Bragg (1913) foi quem primeiro mostrou que o processo de espalhamento o qual conduz à difração pode igualmente ser visualizado como se os raios X estivessem refletindo em planos imaginários definidos pelos índices de Miller.

A Figura 11 mostra os raios X chocando-se contra um grupo de planos atômicos com índices (hkl), com ângulo θ entre o feixe incidente e os planos. A distância entre os planos é d_{hkl} . Considerando que os átomos localizados nos planos agem com fonte de espalhamento, esta distância é o espaçamento interatômico. Olhando somente para os feixes 1 e 2 nota-se que o feixe 2 tem que viajar uma distancia ABC a mais que o feixe 1. Se os feixes iniciam em fase, então a distancia ABC fará com que o feixe 2 esteja desalinhado com 1 após a reflexão. Uma interferência construtiva ocorrerá quando as duas ondas refletirem em fase, ou quando $ABC = 1\lambda$ ou 2λ ou 3λ , ou de forma mais geral:

$$n\lambda = ABC \quad (63)$$

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

Pela Figura 11 observa-se que $AB = d \sin\theta$, ou $ABC = 2 d \sin\theta$, assim a condição para a difração ocorrer é:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (64)$$

Essa é a equação relaciona a distancia entre os grupos de planos em um cristal e o ângulo com a qual estes planos difratam os raios X de um comprimento de onda particular. Usualmente é mais conveniente dividir ambos os lados da equação por n e definir d/n como d_{hkl} , assim a equação de Bragg fica da forma:

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (65)$$

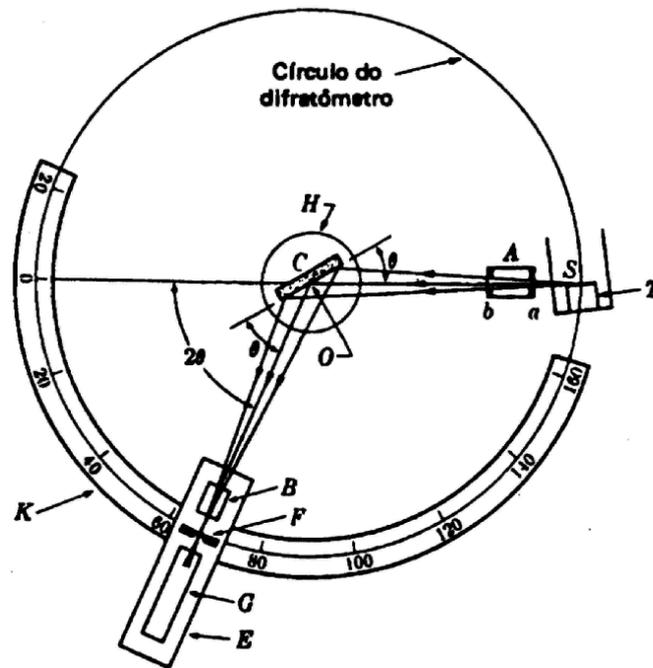


Figura 10 – Diagrama esquemático do difratômetro de raios X [67].

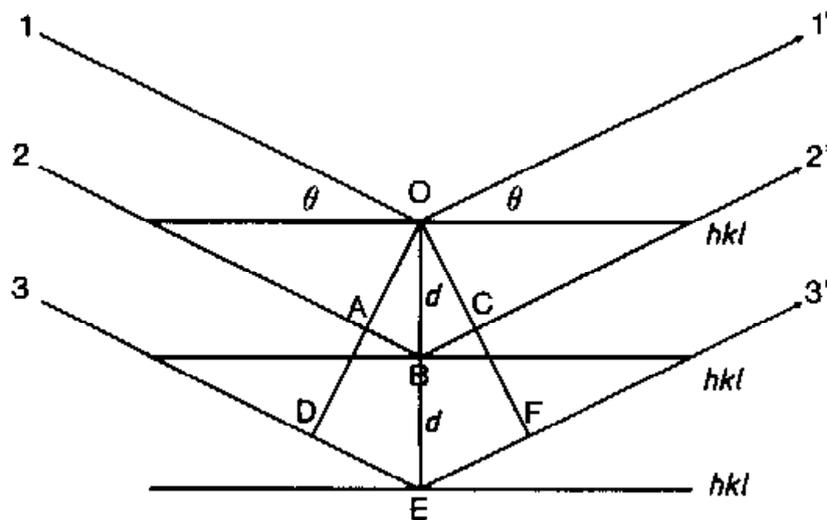


Figura 11 – Difração de raios-X nos planos cristalinos [67].

A Lei de Bragg nos permite conhecendo λ e medindo θ calcular d_{hkl} e descobrir as dimensões da cela unitária.

A relação entre o parâmetro de rede e a distancia interplanar para um material HC é dada pela seguinte expressão [29,58]:

$$\frac{1}{d} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{1}{c^2} \quad (66)$$

Para uma estrutura CCC, o parâmetro de rede e a distancia interplanar são dados pela seguinte expressão:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (67)$$

A radiação utilizada no difratômetro é essencialmente monocromática, e o detector de raios X está localizado em uma circunferência centrada na amostra. A amostra é colocada em C sobre um suporte H, o qual pode rotacionar em torno do eixo O perpendicular ao plano da figura, como mostrado a figura 10. Os raios X divergem da fonte que está em S e são difratados pela amostra para formar um feixe convergente difratado que é focado na fenda F e então entra no contador G. A e B são fendas especiais que colimam os feixes incidente e difratado. A fonte e o contador podem se mover sobre o círculo do difratômetro onde existe uma escala graduada K.

II.6 Dureza Vickers

O ensaio de dureza Vickers foi proposto em 1925 por Smith e Sandland [68] e possui esse nome porque a empresa que fabricava as máquinas mais difundidas para operar com este método chamava-se Vickers-Armstrong. O indentador é feito de diamante e tem formato de uma pirâmide de base quadrada, com ângulo de 136° entre as faces opostas, como mostra a Figura 12.

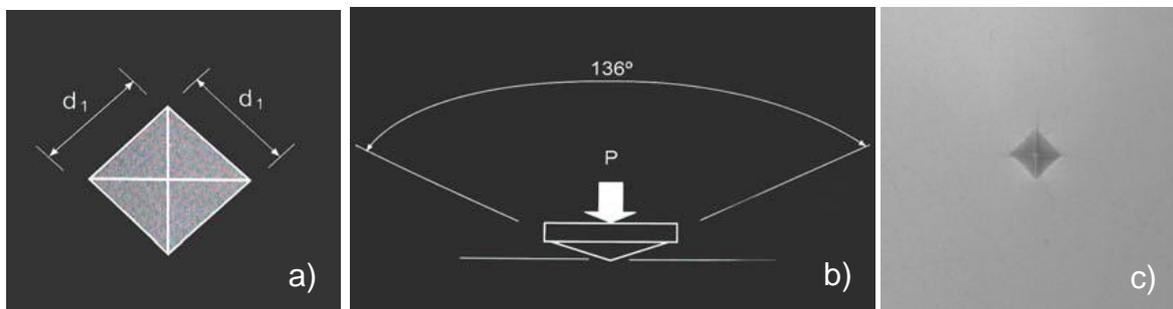


Figura 12 – Indentador Vickers: a) Base quadrada; b) Angulação; c) Indentação [69].

O valor de dureza Vickers (HV) é o quociente da carga aplicada pela área de impressão deixada na amostra [69]:

$$HV = \frac{F}{A} \quad (68)$$

Onde: F é a carga aplicada e A é a área de impressão deixada na amostra.

Na prática, a base da pirâmide não é perfeitamente quadrada. Por meio das medidas das diagonais formadas pelos vértices opostos da base da pirâmide (semelhante ao mostrado na figura 12a para um indentador de base quadrada perfeita), obtém um valor médio para a diagonal.

Conhecendo a medida da diagonal, é possível calcular a área da pirâmide de base quadrada:

$$A = \frac{d^2}{2\text{sen}\left(\frac{136^\circ}{2}\right)} \quad (69)$$

Aplicando a eq. (69) na eq. (68) obtém a equação para o cálculo do valor da dureza Vickers [48]:

$$HV = \frac{F}{d^2 / 2\text{sen}68^\circ} \Rightarrow \frac{1,8544F}{d^2} \quad (70)$$

Outra forma de obter os valores de dureza Vickers é consultar tabelas já preparadas para determinadas cargas, em função da diagonal média.

II.7 Módulo de Elasticidade

Por intermédio das medidas de espectroscopia mecânica é possível obter o módulo de elasticidade dinâmico da amostra. Em comparação com outras técnicas, como por exemplo, as curvas tensão-deformação e em algumas vezes o pulso-eco ultra-sônico, que obtém o módulo de elasticidade em uma dada temperatura [36,37], as medidas de espectroscopia mecânica permitem a obtenção do módulo de elasticidade do material em um intervalo de temperatura.

Dessa forma, pode-se medir a frequência de oscilação do sistema, relacionada com o módulo de elasticidade E por [70]:

$$E = \frac{32}{3} \pi^2 \Lambda f^2 \quad (71)$$

No caso de uma amostra cilíndrica:

$$\Lambda = \frac{32L}{\pi d^4} \quad (72)$$

onde: L é o comprimento da amostra, d é o diâmetro da amostra e I é o momento de inércia do sistema.

III. Parte Experimental

Para este trabalho, foram preparadas amostras da liga Ti-Nb com cerca de 5% e 10% em peso de nióbio. As amostras foram fundidas com a colaboração da Profa. Dra. Ana Paula Rosifini Alves Claro, da Faculdade de Engenharia Mecânica da Unesp de Guaratinguetá e no Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais, da Faculdade de Ciências da Unesp de Bauru.

A preparação e a caracterização das amostras foram realizadas de acordo com o roteiro apresentado na Figura 13.

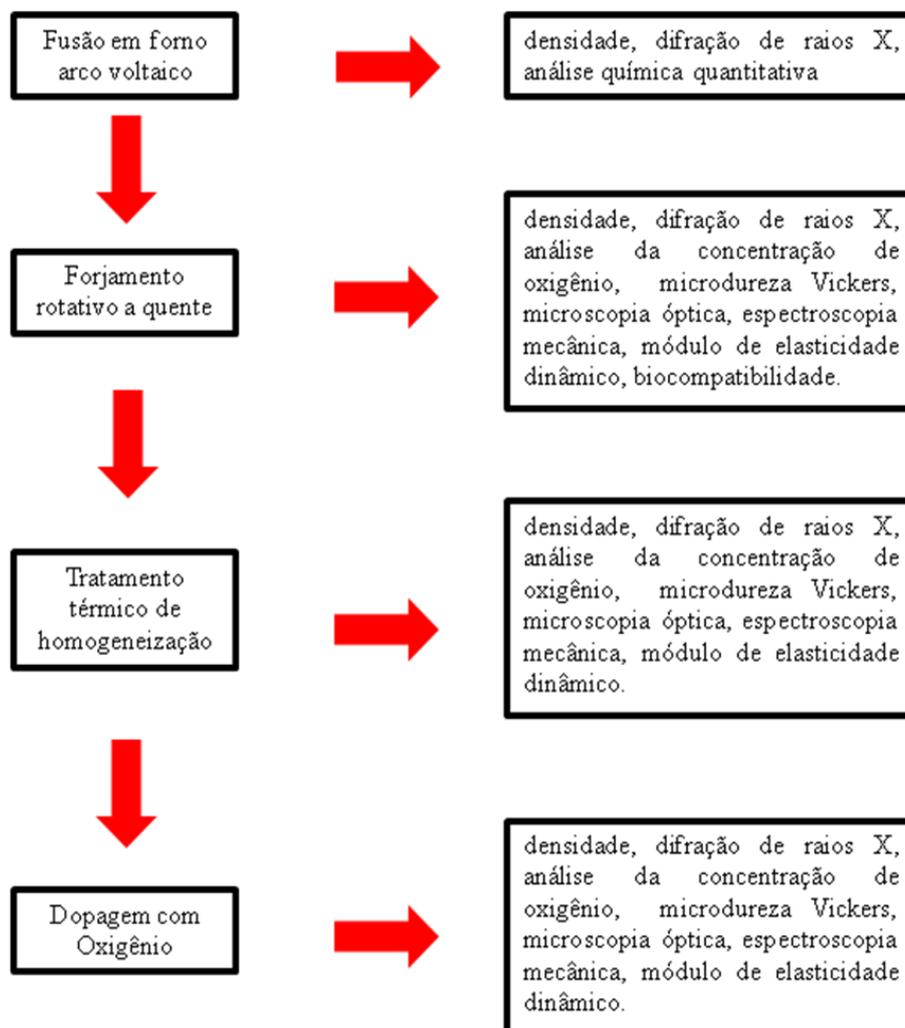


Figura 13 – Fluxograma de preparação e caracterização das amostras

III.1 Preparação dos materiais de partida

Foram utilizados como materiais de partida o titânio comercialmente puro marca Aldrich (99,7% de pureza) em formato de barra cilíndrica e nióbio marca Aldrich (99,8% de pureza) em formato de fio metálico. A Figura 14 mostra os elementos precursores utilizados na preparação das amostras



Figura 14 –Materiais de partida utilizados na fusão das ligas Ti-5%pNb e Ti-10%p.Nb.

Os materiais de partida foram cortados utilizando-se um equipamento Buehler Isomet 1000 Precision Saw, mostrado na Figura 15. Após o corte, os materiais foram submetidos a uma decapagem química para remoção de impurezas superficiais. Foi utilizada uma solução de HNO_3 e HF na proporção 4:1 para a decapagem do titânio e uma solução de HNO_3 , HF e H_2O na proporção 2:2:1 para a decapagem do nióbio. O procedimento para a decapagem consistiu em mergulhar os metais num recipiente contendo a respectiva solução, deixando-os imersos por cerca de 10s e em seguida, enxaguá-los com água destilada.

Após a decapagem, os materiais foram submetidos a uma limpeza em lavadora ultrassônica modelo UNIQUE da Marconi, imersos em acetona por 20 minutos. A Figura 16 apresenta o equipamento utilizado na limpeza ultrassônica.

Em seguida, os materiais tiveram suas massas mensuradas com o intuito de obter-se aproximadamente 60g de material com estequiometrias de Ti-5%p.Nb e Ti-10%p.Nb. Para isso, foi utilizada uma balança analítica Ohaus, modelo Explorer conforme mostrado na Figura 17.



Figura 15 – Equipamento utilizado no corte dos metais usados na preparação das ligas.



Figura 16 – Lavadora ultrassônica utilizada na limpeza dos metais usados na preparação das ligas.



Figura 17 – Balança Analítica utilizada na medida de massa dos elementos de partida.

III.2 Fusão

A fusão foi realizada em um forno a arco voltaico com eletrodo não consumível de tungstênio, cadinho de cobre refrigerado a água e atmosfera controlada de argônio. A Figura 18 mostra uma fotografia do forno utilizado na fusão das amostras.



Figura 18 – Forno arco-voltaico utilizado na fusão das ligas.

Os materiais de partida previamente preparados foram colocados no cadinho de cobre e em seguida, foi feito vácuo da ordem 10^{-2} mBar na câmara de fusão do forno. Para garantir uma atmosfera sem impurezas na câmara de fusão, foi adicionado argônio deixando estabilizar por cerca de 1 minuto. Em seguida, novamente foi feito vácuo da ordem de 10^{-2} mBar na câmara de fusão. Este procedimento foi repetido 10 vezes.

Após os procedimentos supracitados, acionou-se o sistema de refrigeração do cadinho e ligou-se a fonte elétrica do forno, o que permite a formação do arco voltaico. O arco foi direcionado para os elementos a serem fundidos, até que um lingote fosse obtido. Este lingote foi virado e refundido por 5 vezes na tentativa de garantir uma maior homogeneidade.

III.3 Forjamento Rotativo

Os lingotes oriundos da fusão foram levados ao Departamento de Engenharia de Materiais da Unicamp onde foram deformados a quente por forjamento rotativo, utilizando-se um equipamento FENN modelo 3F com potencia de 5 cv e velocidade de 1700 rotações por minuto. O processo consiste em elevar a temperatura das amostras até aproximadamente 1000°C em forno resistivo, seguido da redução da área da seção transversal alterando a forma do lingote mediante golpes alternados realizado por duas ou mais matrizes. O material é alongado na sua direção axial e reduzido na sua seção transversal. Este processamento termo-mecânico se deu ao ar. A Figura 19 mostra o equipamento de forjamento rotativo utilizado.



Figura 19 – Equipamento de forjamento rotativo utilizado na conformação das amostras.

III.4 Densidade

A densidade das amostras foi obtida com a finalidade de verificar se a estequiometria desejada foi alcançada, através da comparação da densidade obtida experimentalmente com a densidade esperada para a liga. Além disso, como as amostras da liga Ti-Nb foram dopadas com oxigênio, o que afeta a densidade da amostra, é interessante acompanhar estas variações fazendo medidas de densidade a cada variação de concentração dos elementos intersticiais.

As medidas foram realizadas utilizando-se a água destilada como fluido, cuja densidade em 20 °C é de 0,9982 g/cm³.

Para efetuar as medidas de densidade foram utilizados uma balança analítica modelo Explorer da Ohaus Corporation e o seu “Kit” de determinação de densidade.

As medidas de densidade foram efetuadas de acordo com o seguinte procedimento: primeiro mede-se a massa do corpo no ar e após mede-se, com o auxílio de um béquer contendo água e o “Kit” de medida de densidade, a massa do corpo imerso na água. Este procedimento é repetido cinco vezes visando minimizar os erros. A densidade da amostra é obtida através da equação (61).

III.5 Difração de Raios X

As medidas apresentadas nesse trabalho foram efetuadas em um difratômetro Rigaku D/max-2100PC controlado por um microcomputador e os dados coletados automaticamente, pertencente ao Departamento de Física da Faculdade de Ciências da Unesp de Bauru. O resultado é uma curva de intensidade contra distancia angular. A Figura 20 mostra uma fotografia do difratômetro utilizado.

Para a realização das medidas de difração de raios X, as amostras foram limadas em diversas partes de sua superfície para a retirada de pó, que posteriormente foi submetido à ação de um campo magnético para a retirada de fragmentos da lima. O pó resultante foi colocado num porta amostras e posicionado no difratômetro conforme mostrado na Figura 21.

Os difratogramas foram obtidos pelo método do pó, utilizando-se os seguintes parâmetro utilizados: radiação Cu-K α = 1,544 Å, corrente de 20 mA, potencial de 40kV, no modo de tempo fixo, com 0,0125°/s, no intervalo de 10° a 100°.

Foi realizado um refinamento utilizando-se o método de Rietveld com a finalidade de se obter os parâmetros de rede das amostras. O software utilizado foi o GSAS com a interface

gráfica expgui e banco de dados ICSD - INORGANIC CRYSTAL STRUCTURE DATABASE.



Figura 20 – Fotografia do difratômetro de raios X utilizado.



Figura 21 - Detalhe do pó para medidas de difração de raios X

III.6 Microscopia Óptica

No caso do estudo de metais e ligas, o microscópio utiliza o princípio da reflexão. Com isto, tem-se que os contrastes da imagem produzida resultam das diferenças na refletividade das várias regiões da microestrutura. Dessa forma, para que a qualidade da imagem seja satisfatória, uma série de cuidados com a superfície do material analisado deve ser tomada.

Para facilitar o manuseio durante a obtenção das imagens, as amostras foram embutidas em resina. Foi utilizada uma mistura de acrílico em pó incolor auto polimerizante marca Metalotest e acrílico líquido marca Metalotest numa proporção 2:1. Foram utilizados moldes de silicone nos tamanhos 27 mm de diâmetro e 20 mm de comprimento. Com a amostra posicionada no centro do molde, a resina foi colocada e deixada secar por 10 horas. A Figura 22 apresenta um exemplo de amostra embutida em resina acrílica.



Figura 22 – Exemplo de amostra embutida em resina acrílica.

O próximo passo na preparação da amostra para a realização da microscopia foi o polimento da superfície. Foram utilizadas lixas d'água marca 3M com granulações 150, 180, 220, 360, 400, 500, 600, 1200 e 1500. As amostras foram lixadas numa politriz Arotec modelo Aropol-2V durante 5 minutos para cada granulação das lixas. A fotografia da politriz utilizada é mostrada na Figura 23.



Figura 23 – Politriz utilizada no lixamento das amostras.

Dando seqüência, a superfície das amostras foi polida utilizando-se diamante em suspensão de 1 μ m marca Buehler e uma politriz Minimet 1000 Grinder-Polisher marca Buehler, cuja fotografia é mostrada na Figura 24.



Figura 24 – Politriz utilizada no polimento das amostras.

Para revelar a superfície das amostras, foi realizada uma decapagem química e a solução utilizada continha H₂O, HNO₃ e HF na proporção 8:1,5:0,5. Para a amostra da liga Ti-5%pNb a amostra foi mergulhada na solução por 90 segundos, enquanto para a amostra da liga Ti-10%pNb o tempo utilizado foi de 120 segundos.

Para a obtenção das imagens, foi utilizado um microscópio Olympus BX51M, cuja fotografia é mostrada na Figura 25. Foram captadas imagens com ampliações de 500x, 1000x e 2000x.

A microscopia óptica tem uma ampliação possível de aproximadamente 2000x para o diâmetro focal e desta forma certos detalhes estruturais não podem ser identificados por esta técnica, assim existe a necessidade de complementos de outras técnicas como a microscopia eletrônica de varredura (MEV), por exemplo [19,42].



Figura 25 - Microscópio Óptico utilizado para a realização das micrografias.

III.7 Dureza Vickers

As medidas de dureza foram realizadas no laboratório de Bioquímica da Faculdade de Odontologia da USP, campus de Bauru, em colaboração com a prof. Dra. Marília Afonso Rabelo Buzalaf. O microdurômetro utilizado foi um Shimadzu HMV-2 (conforme fotografia mostrada na Figura 26) que está acoplado a um microcomputador e fornece o valor conferido pelo microdurômetro através do software Newage Testing Instruments C.A.M.S. Testing System.

As amostras foram embutidas em resina acrílica de modo análogo ao realizado para as amostras utilizadas na microscopia óptica. A superfície das amostras foi lixada utilizando-se lixas d'água marca 3M com granulações 600, 1200 e 1500. As amostras foram lixadas numa

politriz Arotec modelo Aropol-2V durante 5 minutos para cada granulação das lixas e em seguida as amostras foram polidas utilizando-se diamante em suspensão de $1\mu\text{m}$ marca Buehler e uma politriz Minimet 1000 Grinder-Polisher marca Buehler



Figura 26 – Microdurômetro utilizado nas medidas de dureza.

Para cada amostra, foram realizadas 5 identificações distribuídas aleatoriamente, com carga de 1,961 N (0,20 kgf) durante 60 s. Foi considerada média dos valores obtidos.

III.8 Espectroscopia Mecânica

Para se realizar as medidas de espectroscopia mecânica, a técnica utilizada foi a de baixa frequência, isto é, a técnica do Pêndulo de Torção [49]. A Figura 27 mostra um diagrama de corte do pêndulo de torção presente no Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais e a Figura 28 mostra uma fotografia do pêndulo.

Para melhor explicar o sistema, este foi dividido em quatro partes:

- Sistema Criogênico: consiste num criostato construído em aço inoxidável, contendo em seu interior um reservatório para nitrogênio líquido (C) com capacidade para cinco litros;

- Pêndulo de Torção: constitui na principal ferramenta de medida de atrito interno. É constituído pelo suporte da amostra (A e D), haste de sustentação (E), barra de inércia (I) e contrapeso (J);
- Acionamento e Coleta de Dados: foram colocados dois eletroímãs (H), um em cada lado da barra de inércia, os quais servem para dar o torque inicial ao pêndulo. Esses eletroímãs são acionados por intermédio de uma fonte externa. A coleta de dados é feita por meio de uma interface acionada por um computador. Esta interface está conectada a dois fototransistores que são acionados pelo feixe do laser que é refletido por um espelho (K) colocado na haste do pêndulo. Esta interface proporciona fazer, rapidamente, medidas do tempo e frequência de cada oscilação;
- Sistema de aquecimento: é constituído de um forno de resistência (B), sendo alimentado por uma tensão alternada e com a corrente elétrica sendo controlada por um transformador de tensão variável. A temperatura na amostra é medida com auxílio de um termopar ligado a um multímetro digital.

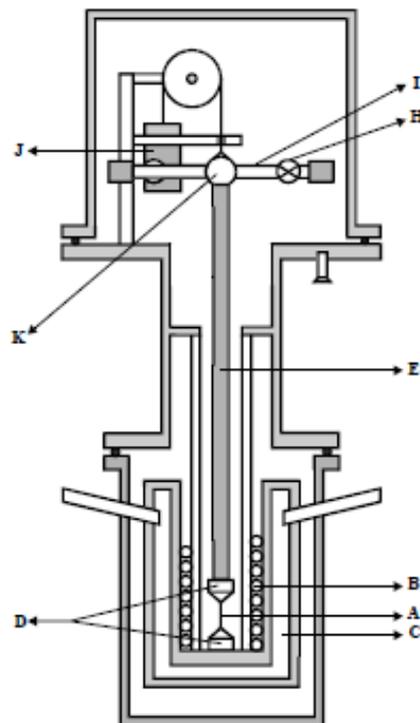


Figura 27 – Diagrama Esquemático do Pêndulo de Torção [26].



Figura 28 – Fotografia do Pêndulo de Torção

Para se efetuar as medidas, a amostra é colocada na parte inferior do pêndulo, dentro do sistema criogênico, presa por dois mandris. Na parte superior do pêndulo, os eletroímãs localizados na barra de inércia, presa a haste central do pêndulo, são acionados pela fonte externa, tirando o sistema de seu estado de equilíbrio, pondo-o a oscilar.

Para evitar que a amostra seja contaminada, as medidas são efetuadas em vácuo da ordem de 10^{-5} mBar. Este vácuo é obtido por meio de um sistema de bombeamento composto por uma bomba mecânica e uma bomba difusora.

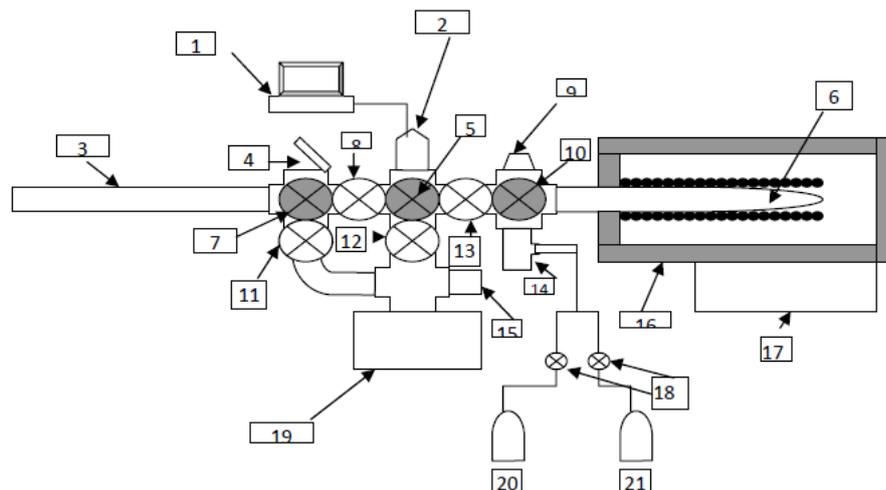
A temperatura é medida por um termopar de cobre-constantan com referência no gelo. Para variar a temperatura da amostra, utilizamos um forno de resistência cuja potência é ajustada por intermédio de um transformador regulável. As temperaturas usadas estão na faixa de 300 e 700 K, porém, com o auxílio da câmara criogênica pode-se fazer medidas num intervalo de temperatura compreendida entre 100 e 700K.

Por meio dos dados obtidos no espectro anelástico, especificamente os valores de frequência, pode-se calcular o módulo de elasticidade dinâmico dos materiais estudados. Para isto, utiliza-se a eq. (71).

III.9 Tratamentos Térmicos

As amostras de Ti-5%pNb e Ti-10%pNb foram submetidas a um tratamento térmico de homogeneização durante 24 horas em 1000°C e um tratamento térmico em atmosfera controlada de oxigênio com temperatura em 700°C durante 2 horas e pressão de oxigênio de 10^{-2} Torr.

A Figura 29 mostra um diagrama esquemático do sistema de tratamento térmico e dopagem que foi utilizado para a realização dos tratamentos térmicos e dopagem com oxigênio nas amostras estudadas.



Onde:

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

Figura 29 - Diagrama Esquemático do Sistema de Tratamento Térmico utilizado.

Antes de iniciar os procedimentos, as amostras foram submetidas a uma limpeza ultrasônica com imersão em acetona e decapagem química com HNO_3 e HF na proporção 4:1.

No caso do tratamento térmico de homogeneização, a amostra foi colocada em um aparador localizado na extremidade do posicionador magnético por meio da câmara de colocação de amostras que em seguida foi fechada e então foi efetuado vácuo com a bomba turbomolecular até que o sensor S_1 atingiu 10^{-5} mBar, mantendo as válvulas V_1 e V_2 fechadas. Depois de alcançado o vácuo desejado, fechou-se V_2 e abriu-se V_3 e V_4 para a passagem da amostra, que foi levada para dentro do tubo de quartzo pelo posicionador magnético. Com a amostra posicionada, voltou-se o posicionador pra a posição inicial e fechou-se V_3 e abriu-se V_1 para efetuar vácuo com a bomba turbomolecular dentro do tubo de quartzo até que os sensores S_1 e S_2 estivessem marcando uma pressão da ordem de 10^{-7} mBar.

Após essa preparação e tendo os sensores S_1 e S_2 alcançado o vácuo desejado, a bomba iônica foi acionada para que seja feito ultra alto vácuo no sistema, de modo que S_3 atinja 10^{-9} mBar. Após isso, o forno foi programado, permitindo estabelecer a taxa de aquecimento, temperatura máxima e tempo de permanência nessa temperatura, assim como a taxa de resfriamento.

Uma fotografia do sistema de tratamentos térmicos do Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais é apresentada na Figura 30.



Figura 30 – Fotografia do sistema de Tratamentos Térmicos utilizado.

O tratamento térmico de homogeneização das amostras foi realizado de acordo com o esquema mostrado na Figura 31.

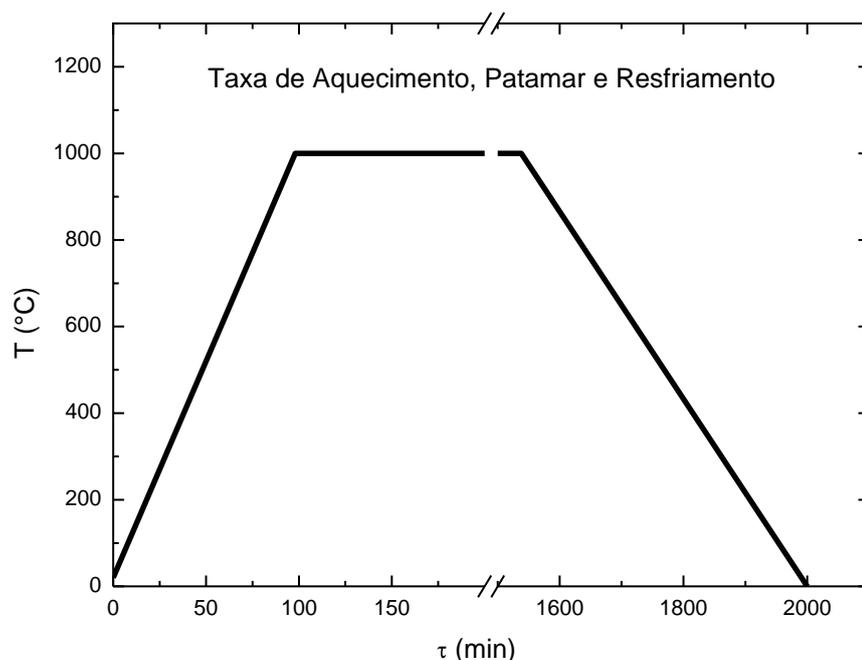


Figura 31 – Diagrama temperatura x tempo para o tratamento térmico de homogeneização

Para as dopagens, foi determinada a taxa de aquecimento, a temperatura máxima e o tempo de permanência, porém, quando a temperatura máxima foi atingida, a válvula V_4 foi fechada e a bomba iônica desligada e então foi introduzido o gás (oxigênio), com uma pressão parcial controlada pelo sensor S_4 (da ordem de 10^{-2} Torr na primeira dopagem), que foi zerado antes de introduzir o gás. Depois de decorrido o tempo de permanência na temperatura máxima, o sistema foi resfriado rapidamente com água.

A dopagem com oxigênio nas amostras foi efetuada de acordo com o esquema apresentado na Figura 32.

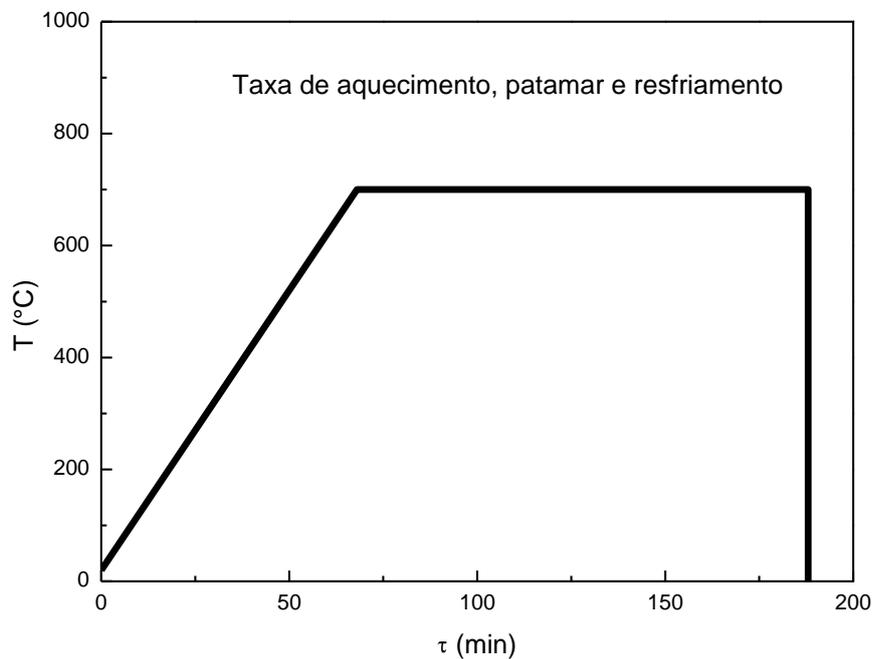


Figura 32 – Diagrama temperatura x tempo para a dopagem com oxigênio.

III.10 Biocompatibilidade

Os testes de biocompatibilidade foram feitos pela bióloga Tatiani Ayako Goto Donato, Mestre em Ciências Básicas - Biologia Celular e Tecidual, pertencente ao Laboratório de Biologia Oral da Faculdade de Odontologia da USP.

As amostras, com diâmetro de aproximadamente 4 mm, foram pesadas para que fossem calculadas as quantidades de meio de cultura MEM- α , necessárias para o teste de citotoxicidade indireta.

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

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

Os testes de citotoxicidade tem caráter quantitativo e podem ser analisados tanto da forma direta como da indireta, o que é feito através de leitura de absorbância. Essa análise foi feita com tempo experimental de 72 horas.

Nos testes de citotoxicidade direta, as amostras foram colocadas em contato direto com as células, tendo como objetivo analisar se teriam uma boa adesão e proliferação sobre o material em estudo.

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

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

Para os testes de citotoxicidade indireta é necessária a obtenção dos extratos dos materiais. As amostras foram pesadas e para cada 1 g usou-se 10 mL de meio MEM- α . Esses materiais foram incubados a 37°C, por 48 horas.

Foi usado como controle negativo de citotoxicidade, o próprio meio de cultura, e como positivo, a solução fenol 1%. As células foram colocadas em placas de 96 poços, em estufa por 48 horas.

Passadas estas 48 horas, o meio foi substituído pelos extratos dos materiais, o controle positivo de citotoxicidade pelo fenol e controle o negativo foi mantido no meio de cultura. As placas foram colocadas em estufa e a análise foi efetuada com 72 horas após a troca do meio pelos extratos. Em seguida, a placa foi preparada para a leitura de absorvância.

A preparação das amostras para a leitura de absorvância ocorreu da seguinte forma:

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

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

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

A análise foi efetuada após 72 horas do plaqueamento das células sobre as ligas. Usou-se como controle uma lamínula de vidro.

O meio de cultura foi retirado e os poços lavados com tampão cacodilato de sódio 0,1 M pH 7,4. As amostras foram fixadas na própria placa de cultivo com solução 0,1% de glutaraldeído + 4% de formaldeído em tampão cacodilato de sódio 0,1M - pH 7,4, por uma hora em temperatura ambiente (TA). Transcorrido esse período, as amostras foram lavadas com o mesmo tampão e pós-fixadas com tetróxido de ósmio a 1%, por meia hora em TA. A

seguir, as amostras foram desidratadas em crescente de etanóis e, logo após, dessecadas com hexametildisilano (HMDS) a 100% e fixadas em *stubs de* alumínio. Finalmente, as amostras foram metalizadas no aparelho Bal-Tec SCD 050, com uma camada de aproximadamente 25 mm de ouro, e examinadas em microscópio eletrônico de varredura JEOL 6100, operado com 15 kV.

IV. Resultados e Discussão

Neste trabalho foram estudadas amostras das ligas Ti-5%pNb e Ti-10%pNb, preparadas por fusão à arco, cujo procedimento foi descrito no Capítulo III. Foram utilizadas também, para comparação com as amostras estudadas, amostras de Ti-cp (99,7%) fornecidas pela Aldrich (o mesmo material precursor das ligas). As amostras foram fundidas em forno arco voltaico e conformadas mecanicamente pelo processo de forjamento a quente, com a finalidade de adequar as dimensões das amostras aos equipamentos utilizados neste estudo. Após o forjamento, as amostras passaram por um tratamento térmico de homogeneização com duração de 24 horas e um processo de dopagem com oxigênio, com pressão de 10^{-2} Torr.

Como foram obtidas amostras com diferentes condições de processamento, a Tabela 3 apresenta a nomenclatura das amostras e suas respectivas condições.

Tabela 3 – Nomenclatura das amostras utilizadas neste trabalho.

	Condição	Nomenclatura
Ti-cp	Material de Partida	Ti-cp
	Após Forjamento	Ti-cp#1
	Após Tratamento Térmico	Ti-cp#2
	Após 1ª Dopagem com O ₂	Ti-cp#3
Ti-5%pNb	Após Fusão	Ti-5Nb#0
	Após Forjamento	Ti-5Nb#1
	Após Tratamento Térmico	Ti-5Nb#2
	Após 1ª Dopagem com O ₂	Ti-5Nb#3
Ti-10%pNb	Após Fusão	Ti-10Nb#0
	Após Forjamento	Ti-10Nb#1
	Após Tratamento Térmico	Ti-10Nb#2
	Após 1ª Dopagem com O ₂	Ti-10Nb#3

IV.1. Preparação e Caracterização Inicial das Amostras

Com a finalidade de caracterizar os materiais de partida, foram realizadas medidas de densidade e difração de raios X, utilizando-se o Nb-cp (99,8% de pureza) e o Ti-cp (99,7%) da marca Aldrich.

Tabela 4 – Densidade dos materiais de partida

	Valor Experimental (g/cm³)	Valor Teórico (g/cm³) [29]	Erro (%)
Nb-cp	8,58 ± 0,01	8,57	0,12
Ti-cp	4,50 ± 0,01	4,51	0,22

Os valores obtidos experimentalmente estão muito próximos dos valores teóricos, indicando que a densidade dos materiais de partida está sendo respeitada.

A Figura 33 apresenta os difratogramas de raios X para o Ti-cp e Nb-cp. São observados picos característicos da estrutura hexagonal compacta (HC) para a amostra Ti-cp e picos referentes a uma estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) para a amostra Nb-cp. O diagrama de equilíbrio de fases indica que o titânio puro apresenta estrutura HC e o nióbio apresenta estrutura CCC, o que foi confirmado pelos difratogramas. Ambos os difratogramas estão em acordo com fichas cristalográficas obtidas com o auxílio do software PCPDFWIN[®], mostradas na Figura 34.

Com base nos difratogramas de raios X, foi possível obter os parâmetros de rede dos materiais de partida. Para a amostra Ti-cp, os parâmetros de rede foram obtidos utilizando-se o software GSAS com a interface gráfica expgui e banco de dados ICSD - INORGANIC CRYSTAL STRUCTURE DATABASE, com base no método de Le Bail. Os valores encontrados foram: $a = 2,949 \text{ \AA}$, $c = 4,680 \text{ \AA}$, com o fator $X^2 = 1,137$. Para a amostra Nb-cp, o parâmetro de rede foi calculado utilizando-se as equações (65) e (67). Os valores são mostrados na Tabela 5.

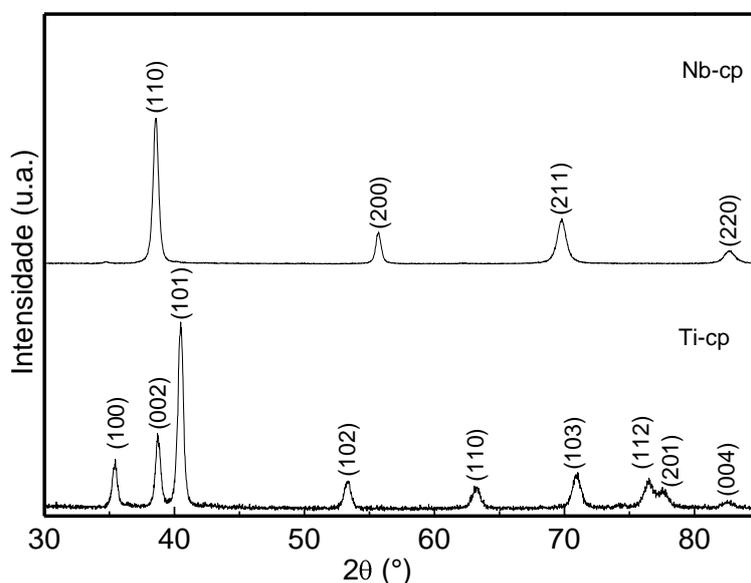


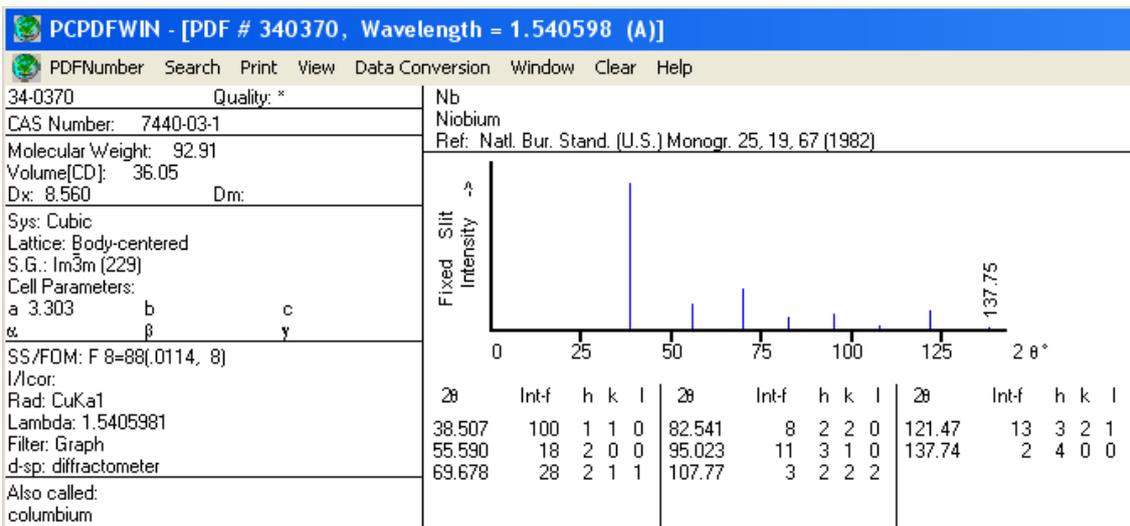
Figura 33 – Difratoograma de raios X dos materiais de partida titânio e nióbio, fornecidos pela Aldrich.

Tabela 5 – Parâmetro de rede da amostra Nb-cp.

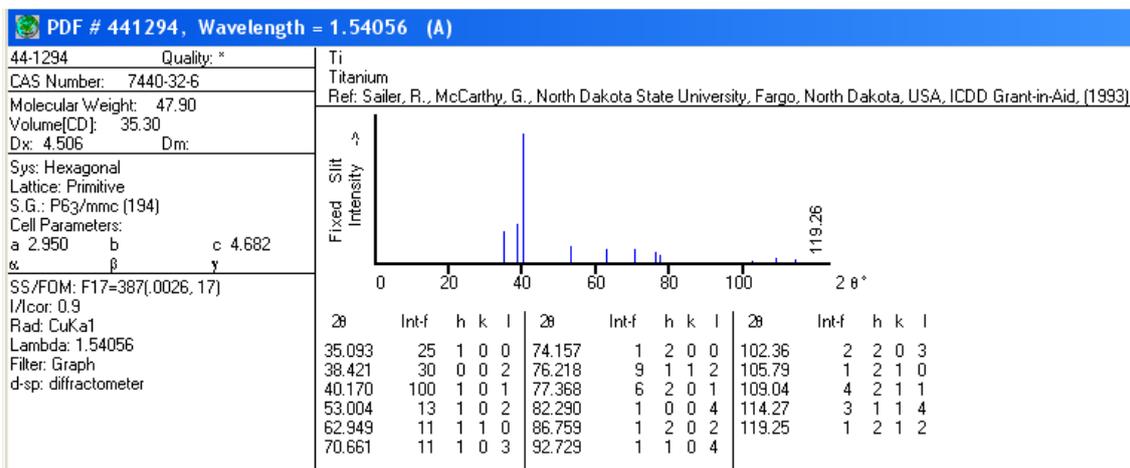
h	k	l	2θ (°)	θ (°)	d (Å)	a (Å)
1	1	0	38,54	19,27	2,3362	3,3039
2	0	0	55,70	27,85	1,6504	3,3008
2	1	1	69,80	34,90	1,3476	3,3008
2	2	0	82,70	41,35	1,1670	3,3008
Média						3,302 ± 0,001

Tanto para a amostra Ti-cp como para a amostra Nb-cp, os valores dos parâmetros de rede estão condizentes com os valores indicados nas respectivas fichas cristalográficas.

Após a caracterização, os materiais de partida (titânio e nióbio) tiveram suas massas mensuradas de modo a obterem-se dois lingotes de aproximadamente 60g, um da liga Ti-5%pNb e outro da liga Ti-10%pNb. A Tabela 6 apresenta as massas de titânio e nióbio utilizadas para a fusão dos lingotes. As massas de nióbio correspondem a 5,02% e 9,98% do total das massas dos materiais de partida.



(a)



(b)

Figura 34 – Fichas cristalográficas do nióbio (a) e do titânio (b).

Tabela 6 – Massas dos elementos de partida destinados à fusão das amostras a serem utilizados neste trabalho.

	Titânio (g)	Nióbio (g)	Total (g)	% de Nióbio
Ti-5%p.Nb	(56,99±0,02)	(3,01±0,02)	(60,00±0,03)	5,02
Ti-10%p.Nb	(54,02±0,01)	(5,99±0,01)	(60,01±0,02)	9,98

A fusão dos materiais de partida (titânio e nióbio) em forno arco-voltaico resultou nos lingotes das ligas Ti-5%pNb e Ti-10%pNb mostrados na Figura 35.

Após a fusão, a massa dos lingotes foi novamente mensurada. O lingote da amostra Ti-5%pNb apresentou (59,97±0,02) g enquanto o lingote da amostra Ti-10%pNb apresentou

(59,99±0,01) g. Esta perda significa 0,05 % para o lingote da amostra Ti-5%pNb e 0,03 % para o lingote da amostra Ti-5%pNb e pode ser considerada desprezível, sendo associada à perda de metais de partida durante a fusão.

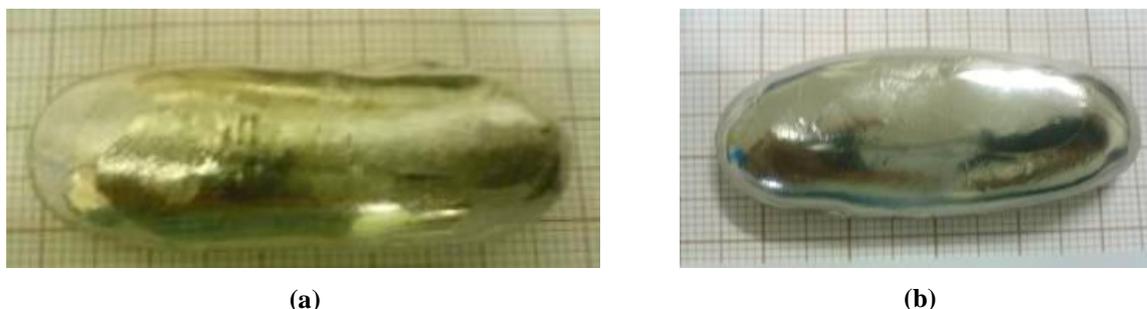


Figura 35 – Lingotes da liga Ti-5%pNb (a) e da liga Ti-10%pNb (b), utilizados neste trabalho.

Partes de ambos os lingotes foram enviadas ao Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM) da UFSCar, para realização de análise química quantitativa de elementos presentes na liga. As amostras foram analisadas em um espectrômetro de emissão óptica por centelha, modelo SpectromaXx, da marca Spectra. A análise química quantitativa de elementos presentes na liga é mostrada na Tabela 7.

Observa-se, por meio dos dados apresentados na Tabela 7, que a quantidade de nióbio na liga Ti-5Nb#0 foi de 5,46%, enquanto na amostra Ti-10Nb#0 foi de 8,93%. Essa variação em relação aos valores esperados ocorreu devido à grande dificuldade de solubilização do nióbio. O processo de fusão em forno arco-voltaico foi realizado de forma a garantir uma distribuição homogênea de nióbio na liga, entretanto a dificuldade em solubilizar o nióbio durante o processo de análise química foi a causa dessa diferença no percentual de massa nas amostras. A técnica de espectroscopia de emissão por centelha utilizada na análise química quantitativa apresentou dificuldades na leitura de quantidades de nióbio acima de 5% em peso, tanto que para a análise da amostra Ti-10Nb#0 foi preciso quantificar o titânio e utilizar o nióbio como balanço. Como as massas dos materiais de partida foram selecionadas rigorosamente antes do processo de fusão, conforme mostrado na Tabela 6 pode-se afirmar que a estequiometria de 5% e 10% em peso de nióbio na liga esteja sendo respeitada.

Tabela 7 - Análise química quantitativa de elementos presentes nas ligas utilizadas neste trabalho.

Elemento	Ti-5Nb#0 (%p)	Ti-10Nb#0 (%p)
Al	0,0040	0,012
C	< 0,0005	< 0,0005
Cr	0,0026	0,0060
Cu	< 0,0030	< 0,0030
Fe	0,050	0,064
Mn	0,017	0,042
Mo	< 0,015	< 0,015
Nb	5,46	Balanço
Ni	0,0087	0,012
Pd	0,051	0,089
Sn	< 0,0025	< 0,0025
Si	0,012	< 0,0025
Zr	0,045	0,044
V	< 0,0020	0,0013
Ti	Balanço	91,07

A densidade dos lingotes foi medida por meio do Princípio de Arquimedes. Utilizou-se a eq. (64) para os valores obtidos experimentalmente. Os valores da densidade teórica de cada liga foram calculados pela equação (65) utilizando-se os valores de massa obtidos após a fusão. Os valores obtidos foram de $(4,66 \pm 0,01)\text{g/cm}^3$ e $(4,75 \pm 0,01)\text{g/cm}^3$ para as amostras Ti-5Nb#0 e Ti-10Nb#0, respectivamente. Os valores teóricos obtidos pela equação (65) são $4,62\text{ g/cm}^3$ para a liga Ti-5%pNb e $4,73\text{ g/cm}^3$ para a liga Ti-10%pNb. Os erros em relação ao valor esperado foram de 0,87% e 0,42%, respectivamente. Os valores obtidos para a densidade das amostras servem para corroborar a idéia de que a estequiometria de cerca de 5% e 10% em peso de nióbio nas ligas está sendo respeitada, visto que diferença entre os valores teórico e experimental estão dentro do erro experimental.

A Figura 36 apresenta os difratogramas de raios X das amostras Ti-5Nb#0 e Ti-10Nb#0, juntamente com o difratograma da amostra Ti-cp.

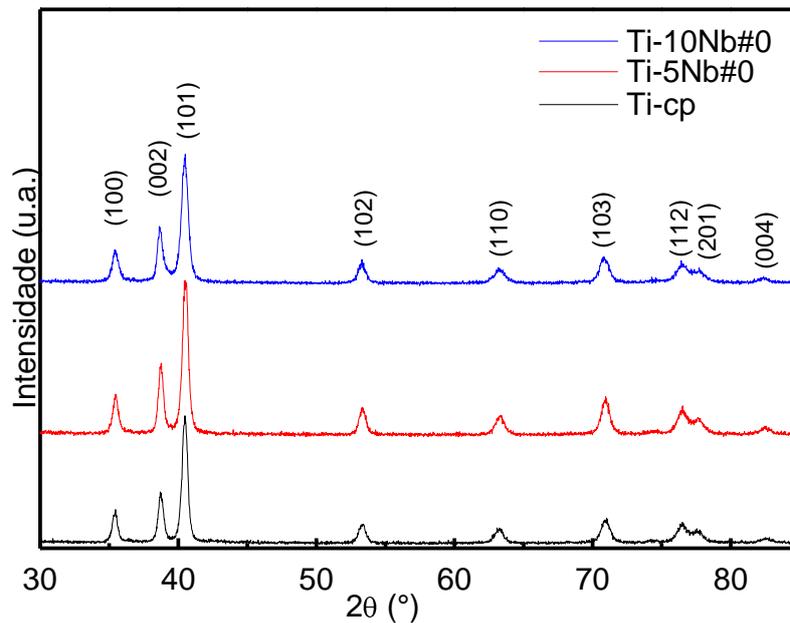


Figura 36 – Comparação do difratograma de raios X dos lingotes das ligas Ti-5%pNb e Ti-10%pNb, com o Ti-cp.

Os difratogramas das amostras Ti-5Nb#0 e Ti-10Nb#0 apresentam picos semelhantes aos apresentados pela amostra Ti-cp#0. Esses picos são referentes à fase α do titânio (HC), conforme mostrado na ficha cristalográfica do titânio PDF #44-1294, obtidas com o auxílio do software PCPDFWIN[®], mostrada na Figura 34. Observa-se também que os picos obtidos estão em acordo com o trabalho publicado por Lee e colaboradores [43]. O diagrama de equilíbrio de fases apresentado na Figura 4 mostra que as ligas Ti-5%pNb e Ti-10%pNb encontram-se na região ($\alpha+\beta$), ou seja, ambas as fases coexistem nas ligas, entretanto, as quantidades de fase β presentes não são suficientes para alcançar o limite de detecção do difratômetro, observa-se então a predominância da fase α .

Com o propósito de adequar a geometria das amostras às dimensões necessárias para trabalhar nos equipamentos utilizados, os lingotes após a fusão foram submetidos a um forjamento rotativo a quente. Foram confeccionadas barras cilíndricas com cerca de 40 mm de comprimento e aproximadamente de 4 mm de diâmetro. A Figura 37 mostra uma fotografia de uma amostra após o forjamento rotativo.



Figura 37 – Exemplo de amostra após o forjamento rotativo.

Após o forjamento rotativo a quente, foram cortadas três amostras de cada material estudado, ou seja, Ti-cp, Ti-5Nb e Ti-10Nb. Foi separada uma amostra de cada material que foram chamadas de Ti-cp#1, Ti-5Nb#1 e Ti-10Nb#1. As duas amostras restantes de cada material foram submetidas a um tratamento térmico de homogeneização. Após essa etapa, foram separadas uma amostra de cada material que foram chamadas de Ti-cp#2, Ti-5Nb#2 e Ti-10Nb#2. As amostras restantes de cada material foram submetidas a um processo de dopagem com oxigênio e chamadas de Ti-cp#3, Ti-5Nb#3 e Ti-10Nb#3. A Figura 38 apresenta um fluxograma do processamento das amostras. Após todas as etapas de processamento, as amostras foram submetidas a uma análise do teor de oxigênio e nitrogênio. A Tabela 8 apresenta os valores obtidos.

Tabela 8 – Percentual em peso de Oxigênio para as amostras utilizadas neste trabalho.

	Condição	Nomenclatura	%p de Oxigênio
Ti-cp	Após Forjamento	Ti-cp#1	0,189 ± 0,003
	Após Tratamento Térmico	Ti-cp#2	0,165 ± 0,005
	Após Dopagem com O ₂	Ti-cp#3	0,176 ± 0,006
Ti-5%p.Nb	Após Forjamento	Ti-5Nb#1	0,163 ± 0,008
	Após Tratamento Térmico	Ti-5Nb#2	0,165 ± 0,003
	Após Dopagem com O ₂	Ti-5Nb#3	0,167 ± 0,005
Ti-10%p.Nb	Após Forjamento	Ti-10Nb#1	0,171 ± 0,001
	Após Tratamento Térmico	Ti-10Nb#2	0,181 ± 0,003
	Após Dopagem com O ₂	Ti-10Nb#3	0,175 ± 0,003

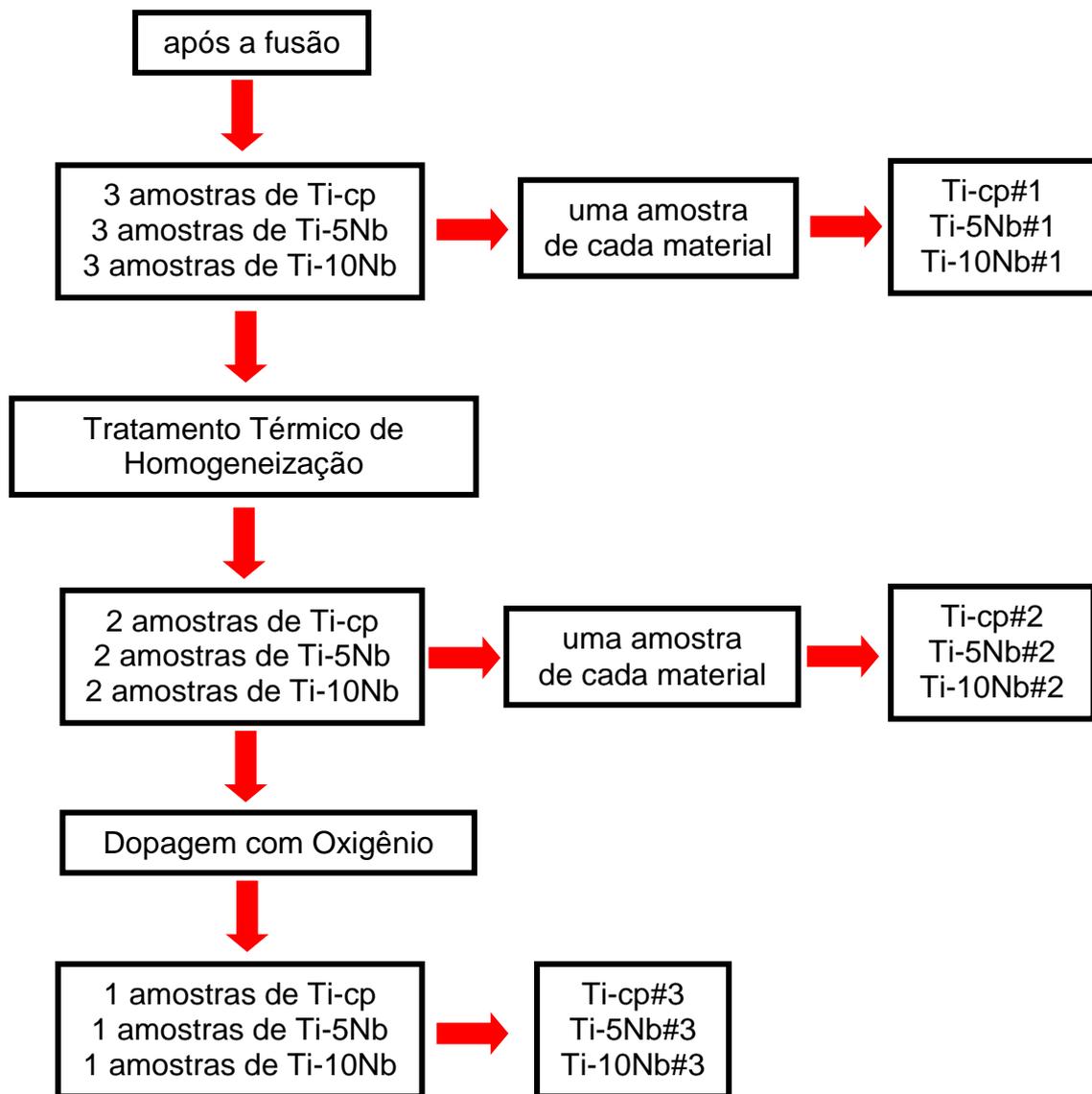


Figura 38 – Fluxograma do processamento das amostras estudadas neste trabalho.

Observa-se que para as amostras de Ti-cp, houve uma redução do teor de oxigênio após o tratamento térmico de homogeneização e após o processo de dopagem, a concentração de oxigênio aumenta novamente. Essa redução se deu pela eliminação, durante o tratamento térmico, do oxigênio contido na amostra, visto que o tratamento térmico de homogeneização, além de promover uma melhor solubilização dos componentes da liga e remoção de tensões internas, também é capaz de eliminar impurezas presentes na região inter-grão dos materiais, promovendo uma purificação do material. Com a dopagem de oxigênio com pressão em torno de 10^{-2} Torr foi possível reintroduzir o oxigênio na amostra. As amostras de Ti-5Nb apresentaram um leve aumento na concentração de oxigênio após o tratamento térmico de

homogeneização, possivelmente pela introdução do oxigênio intergranular para o interior dos grãos. Após a dopagem percebe-se um aumento na concentração de oxigênio. Para as amostras de Ti-10Nb, observa-se também um aumento da concentração de oxigênio após o tratamento térmico de homogeneização, como na amostra Ti-5Nb. A migração do oxigênio intergranular para dentro de grão nas ligas é explicada pelo fato dos grão destas ligas crescerem mais durante o tratamento de homogeneização que no titânio puro, facilitando desta forma a migração do oxigênio para posições intersticiais na estrutura cristalina do material. As variações das quantidades de oxigênio entre as etapas de processamento podem parecer insignificantes do ponto de vista da engenharia, porém, o mesmo não ocorre do ponto de vista físico, pois sabe-se que materiais com estrutura cristalina HC apresentam um alto fator de empacotamento, o que dificulta a entrada e a mobilidade de elementos intersticiais.

A partir deste ponto, para facilitar a discussão, as análises dos resultados serão divididas em cinco partes:

- Espectroscopia mecânica;
- Análise da morfologia em função do processamento;
- Análise dos resultados em função do teor de elemento substitucional, no caso, o nióbio;
- Análise dos resultados em função do teor de oxigênio;
- Biocompatibilidade das ligas estudadas.

IV.2. Espectroscopia Mecânica

Os espectros de atrito interno e frequência como função da temperatura foram obtidos no Pêndulo de Torção do Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais, da Faculdade de Ciências da Unesp, de Bauru, com frequência de oscilação de cerca de 30 Hz na faixa de temperatura compreendida entre 100 e 700 K. As medidas foram efetuadas utilizando-se taxa de aquecimento de aproximadamente 1,0 K/min e vácuo da ordem de 10^{-5} mbar. Neste trabalho, os dados foram obtidos a cada grau de variação da temperatura.

Foram realizadas medidas de espectroscopia mecânica nas amostras das ligas Ti-5%pNb e Ti-10%pNb nas condições após forjamento, após tratamento térmico e após dopagem com oxigênio. A Figura 39 mostra os espectros anelásticos das amostras Ti-5Nb#1 e Ti-10Nb#1.

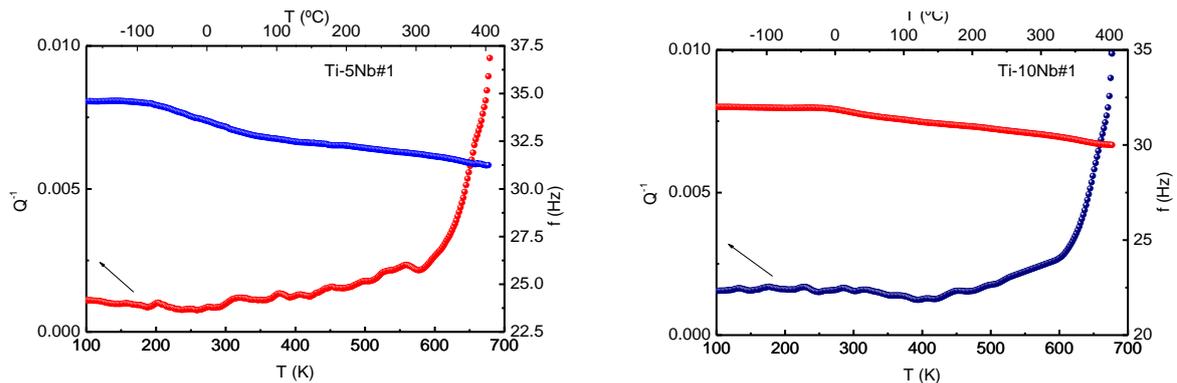


Figura 39 – Espectro anelástico para a amostra Ti-5Nb#1 (a) e para a amostra Ti-10Nb#1 (b), medidos com frequência em torno de 30 Hz, após forjamento rotativo.

Os espectros anelásticos para as amostras Ti-5Nb#1 e Ti-10Nb#1 não apresentam picos de relaxação ocasionados por reorientação induzida por tensão de átomos de elementos intersticiais em torno de átomos que compõem a liga. Como as amostras possuem estrutura cristalina HC, o alto fator de empacotamento dificulta a difusão dos átomos de elementos intersticiais pelo material, fazendo com que não sejam observadas estruturas de relaxação devido à reorientação induzida por tensão de átomos de elementos intersticiais [52]. Porém, observa-se na região de alta temperatura um aumento no amortecimento, uma vez que as amostras passaram por um processo de conformação mecânica que gerou muitas tensões internas. Esse tipo de comportamento foi observado por Niemeyer e colaboradores [71] em ligas de Ti-13Nb-13Zr.

A Figura 40 mostra os espectros anelásticos das amostras Ti-5Nb#2 e Ti-10Nb#2, onde também não observada a presença de picos de relaxação ocasionados devido à reorientação induzida por tensão de átomos de elementos intersticiais em torno de átomos que compõem a liga, pelo mesmo motivo apresentado anteriormente. Entretanto, observa-se uma redução do “background” em relação à condição após forjamento, indicando que o tratamento

térmico de homogeneização promoveu um alívio das tensões internas geradas no processo de conformação mecânica das amostras. Comportamento semelhante foi observado por Niemeyer e colaboradores [71] em ligas de Ti-13Nb-13Zr.

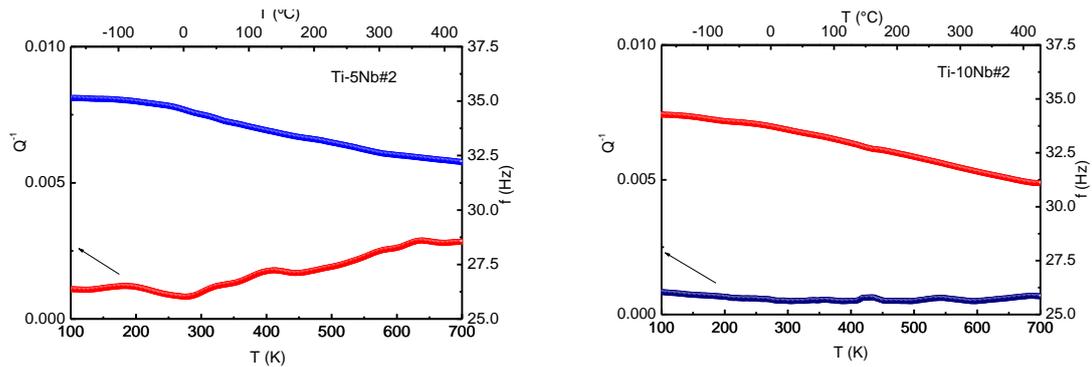


Figura 40 – Espectro anelástico para a amostra Ti-5Nb#2 (a) e para a amostra Ti-10Nb#2 (b), medidos com frequência em torno de 30 Hz, após tratamento térmico de homogeneização.

A Figura 41 mostra os espectros anelásticos das amostras Ti-5Nb#3 e Ti-10Nb#3, respectivamente, onde também não são observados picos de relaxação ocasionados devido à reorientação induzida por tensão de átomos de elementos intersticiais em torno de átomos da que compõem a liga, pelos mesmos argumentos apresentados anteriormente. Niemeyer [72] verificou comportamento semelhante, num trabalho realizado com ligas de Ti-13Nb-13Zr.

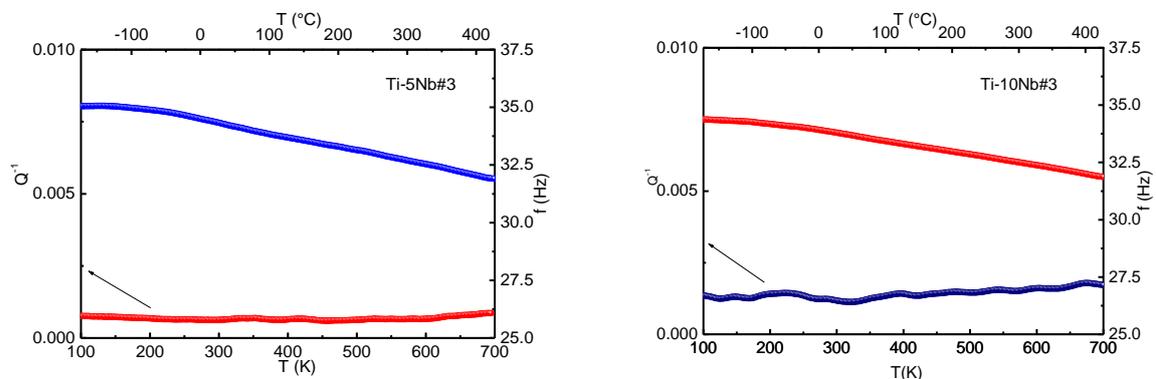


Figura 41 – Espectro anelástico para a amostra Ti-5Nb#3 (a) e para a amostra Ti-10Nb#3 (b), medidos com frequência em torno de 30 Hz, após dopagem com oxigênio.

IV.3. Morfologia em função do processamento

Para a análise da morfologia em função do processamento foi utilizada a nomenclatura descrita na Tabela 3, ou seja, a terminação #1 indica amostras após forjamento rotativo, #2 indica que as amostras passaram por um tratamento térmico de homogeneização e #3 indica que as amostras foram submetidas a um tratamento térmico em atmosfera controlada de oxigênio.

A Figura 42 apresenta as micrografias obtidas por microscopia óptica das amostras Ti-cp nas três condições de processamento estudadas.

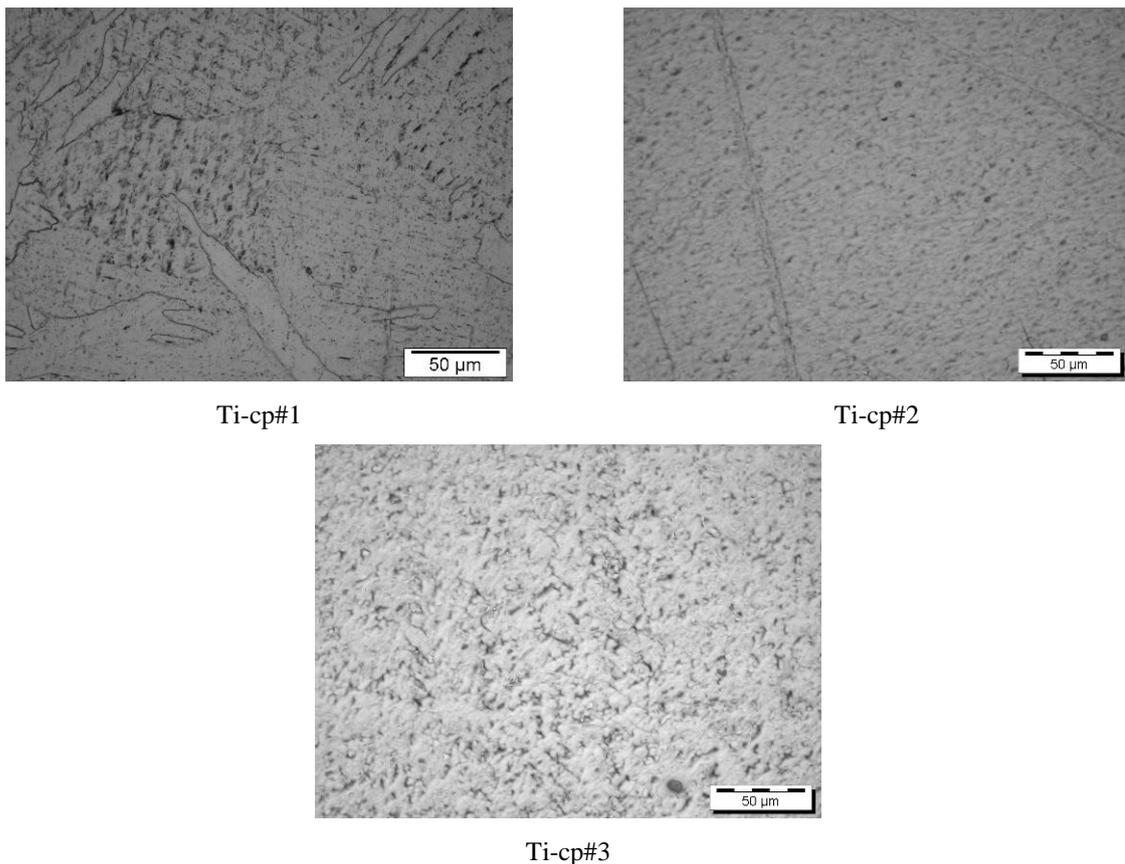


Figura 42 – Micrografias das amostras Ti-cp nas condições de processamento estudadas.

As micrografias obtidas para o Ti-cp são bem características deste material e as etapas de processamento aos quais as amostras foram submetidas não provocaram alterações na morfologia. Micrografias semelhantes encontradas na literatura [20] indicam que as amostras

apresentam morfologia característica do titânio na fase α , com estrutura cristalina do tipo hexagonal compacta, em acordo com os difratogramas de raios X realizados para cada amostra.

A Figura 43 apresenta as micrografias obtidas por microscopia óptica das amostras Ti-5Nb nas três condições de processamento estudadas.

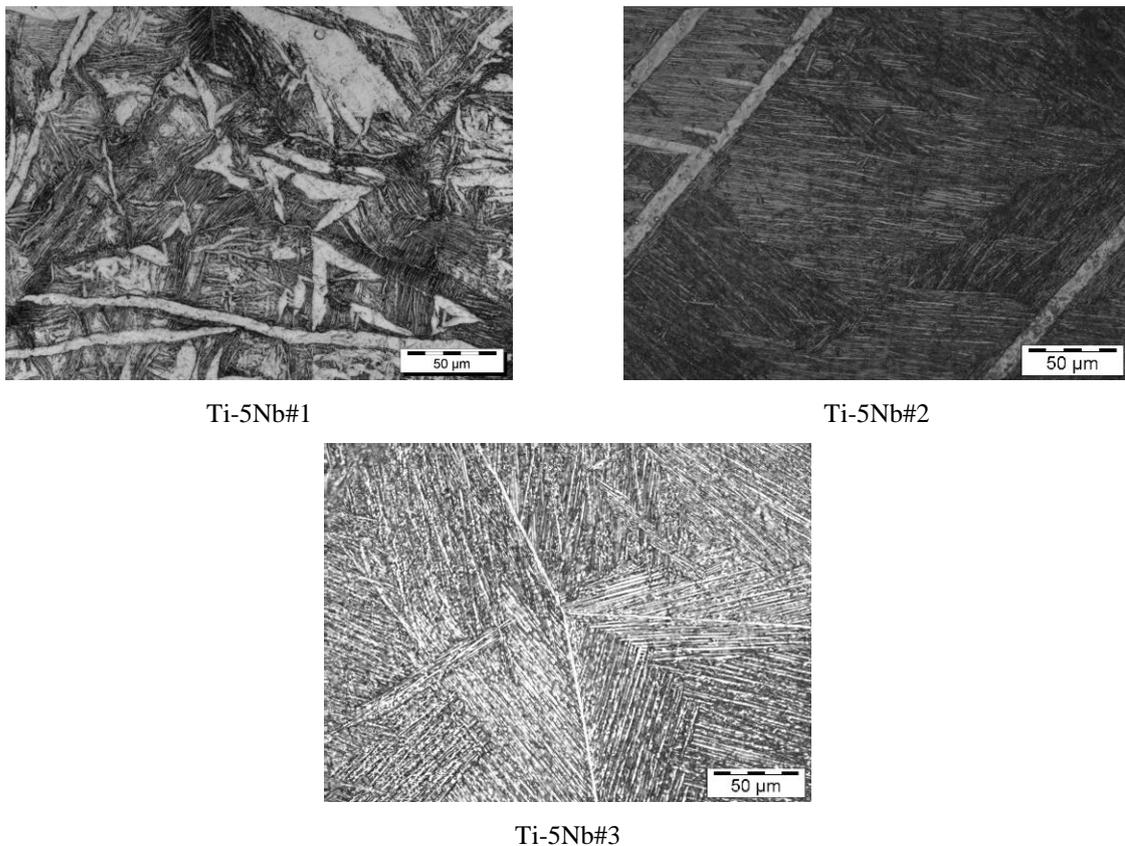
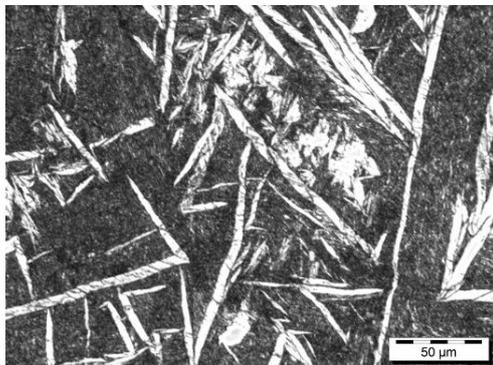


Figura 43 – Micrografias das amostras Ti-5Nb nas condições de processamento estudadas.

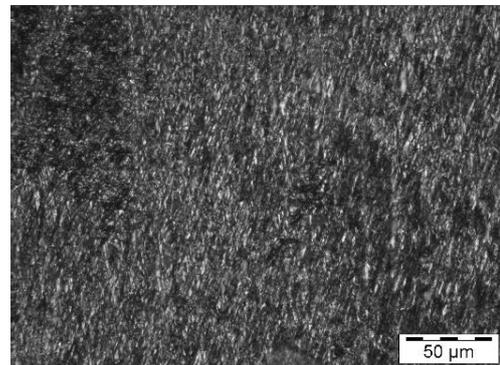
Observa-se a presença de agulhas características de estruturas Widmanstätten em todas as etapas de processamento. Para a amostra na condição após forjamento rotativo a quente, a distribuição das agulhas é irregular, devido às tensões internas oriundas da conformação mecânica. Após os tratamentos térmicos observa-se uma distribuição mais uniforme das agulhas, indicando a diminuição das tensões internas. O processo de conformação mecânica por meio de forjamento rotativo a quente não alterou a estrutura cristalina da amostra, mesmo com o aquecimento acima da temperatura β -transus, ou seja, a taxa de resfriamento foi lenta o

suficiente para não causar a retenção da fase β . O tratamento térmico de homogeneização foi realizado em temperatura de 1000°C , acima da temperatura β -transus, entretanto, foi utilizado resfriamento lento em forno, permitindo que a estrutura cristalina hexagonal compacta fosse mantida em temperatura ambiente. A variação da quantidade de oxigênio nessa etapa não provocou alterações na morfologia da amostra. O tratamento térmico em atmosfera controlada de oxigênio realizado em 700°C teve resfriamento rápido com água direcionada ao tubo de quartzo do sistema de tratamentos térmicos em ultra alto vácuo. Com uma taxa de resfriamento mais rápida há o surgimento da fase α' , que possui parâmetros de rede semelhantes aos da fase α do titânio. Esse tipo de estrutura é formado em ligas contendo baixos teores de elementos β -estabilizadores que foram submetidas ao resfriamento rápido.

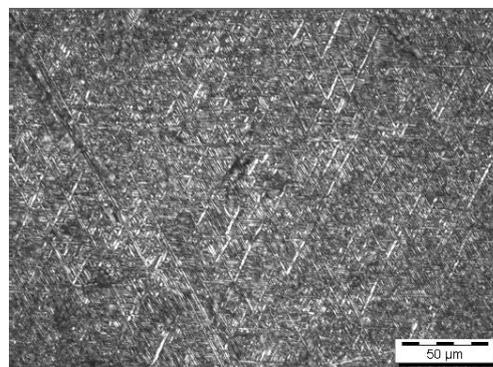
A Figura 44 apresenta as micrografias obtidas por microscopia óptica das amostras Ti-10Nb nas três condições de processamento estudadas.



T-10Nb#1



Ti-10Nb#2



Ti-10Nb#3

Figura 44 – Micrografias das amostras Ti-10Nb nas condições de processamento estudadas

As micrografias das amostras Ti-10Nb apresentam comportamento análogo aos das amostras Ti-5Nb, já que são observadas agulhas características de estruturas Widmanstätten em todas as etapas de processamento.

IV.4. Efeito do teor de nióbio

Para a análise dos resultados em função da concentração de nióbio, foi tomada como referência a condição após tratamento térmico, onde as amostras estão homogeneizadas.

A Figura 45 apresenta a densidade em função da concentração de nióbio. Verifica-se que a densidade aumenta conforme o teor de nióbio cresce. De fato, a densidade do titânio é de 4,51g/cm³ [29] enquanto do nióbio é de 8,57 g/cm³ [29]. Além disso, como a massa atômica do nióbio é aproximadamente o dobro da massa atômica do titânio e seus raios atômicos são aproximadamente iguais, a densidade do material vai aumentar significativamente. Dessa forma espera-se uma forte relação do teor de nióbio sobre a densidade, em consonância com os resultados apresentados.

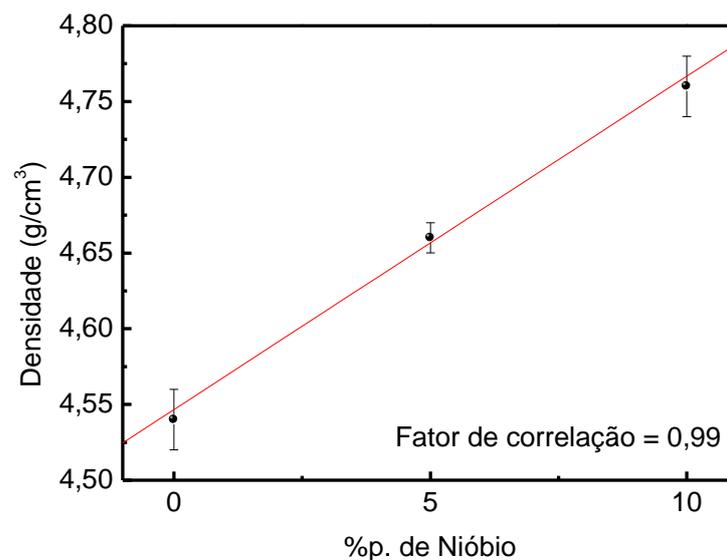


Figura 45 – Densidade em função do teor de nióbio para as ligas estudadas neste trabalho.

A Figura 46 apresenta os parâmetros de rede em função da concentração de nióbio. Observa-se que a adição de nióbio provoca alterações nos parâmetros a e c da rede HC. Há uma indicação de uma leve tendência de aumento do parâmetro c enquanto há uma indicação de uma leve tendência no decréscimo do parâmetro a . Porém, como o fator de correlação é muito próximo de 0,5 e um átomo de nióbio possui raio atômico aproximadamente 1 % maior que um átomo de titânio [29], fica difícil afirmar que estas leves tendências sejam provocadas por distorções causadas pela substituição de átomos de titânio por átomos de nióbio no material. Collings [25] também observou distorções na rede e propôs que quando pequenas quantidades de elementos β estabilizadores são adicionadas ao titânio, uma microestrutura martensítica com uma estrutura cristalina HC distorcida é obtida.

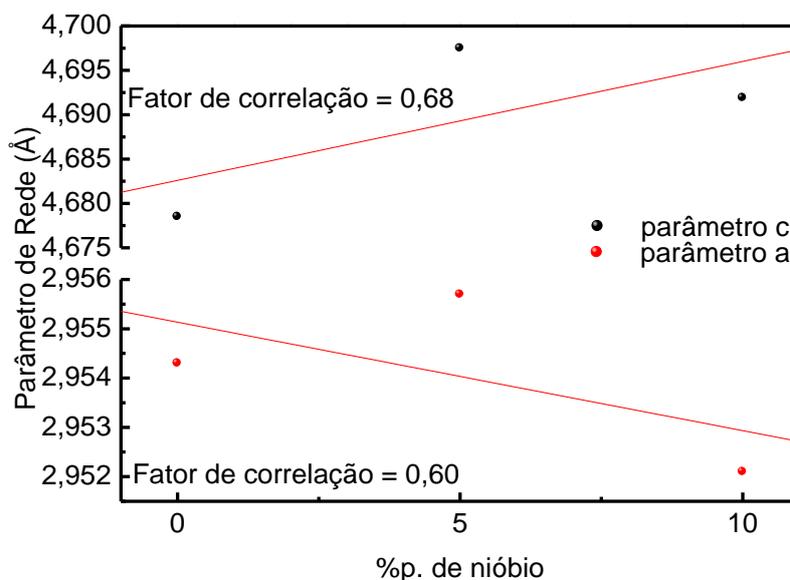


Figura 46 – Parâmetros de rede em função do teor de nióbio para as ligas estudadas neste trabalho.

A Figura 47 apresenta a dureza em função da concentração de nióbio. Observa-se uma forte correlação entre a dureza das amostras e a quantidade de nióbio da liga. Resultados similares foram obtidos por Lee e colaboradores [43] para as mesmas estequiometrias estudadas neste trabalho, que explicam o aumento na dureza para estas quantidades de nióbio, em razão da presença da fase α , que endurece o material, enquanto a fase β torna-o menos duro.

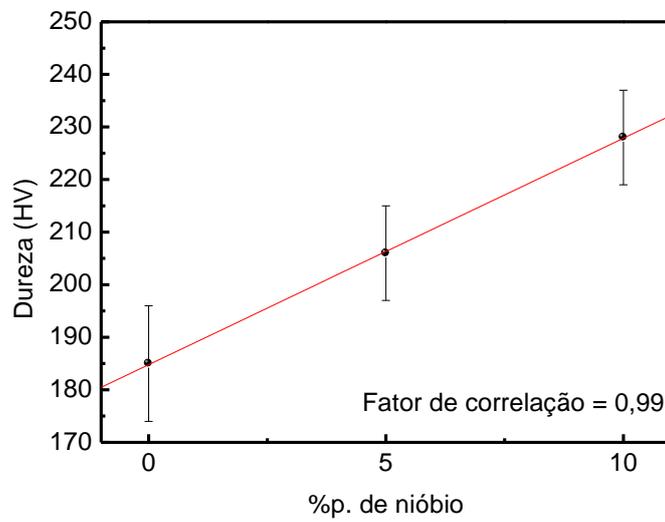


Figura 47 – Dureza em função do teor de nióbio para as ligas estudadas neste trabalho.

As micrografias das amostras de Ti-cp e das ligas Ti-5%pNb e Ti-10%pNb são apresentadas na Figura 48.

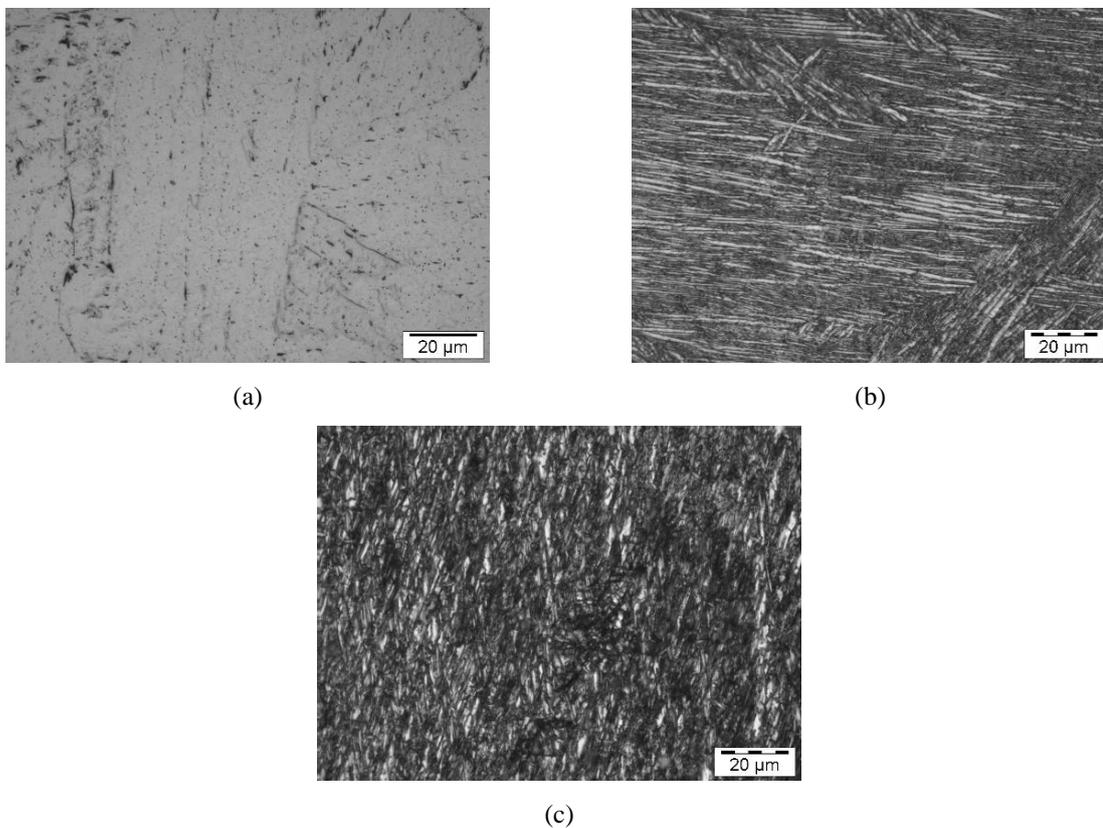


Figura 48 – Micrografia das amostras de Ti-cp (a), Ti-5%pNb (b) e Ti-10%pTi (c), utilizadas neste trabalho.

A micrografia do Ti-cp é a típica desse material mostrada na literatura [33], apresentando características da fase α . Já nas micrografias das ligas Ti-5%pNb e Ti-10%p.Nb observa-se a presença de agulhas, que são características de amostras que foram aquecidas acima da temperatura de transição de fases e resfriadas lentamente até o campo ($\alpha+\beta$). Esta morfologia martensítica acicular é devido à distorção da rede HC causada pela introdução de pequenas quantidades de elementos β estabilizadores, neste caso, o nióbio [25].

A Figura 49 apresenta o módulo de elasticidade em função da concentração de nióbio. Observa-se uma forte tendência de diminuição do módulo de elasticidade conforme se aumenta a concentração de nióbio nas ligas. Como no caso dos resultados para a dureza, Lee e colaboradores [43] estudaram estas ligas e obtiveram resultados semelhantes aos obtidos neste trabalho e este acréscimo no módulo foi atribuído à presença da fase α . Os mesmos autores observaram que quando se aumenta a quantidade de nióbio e a fase β se torna estável, isto é, há a predominância da fase β , há uma diminuição no módulo, que volta a crescer quando a fase ω começa a precipitar.

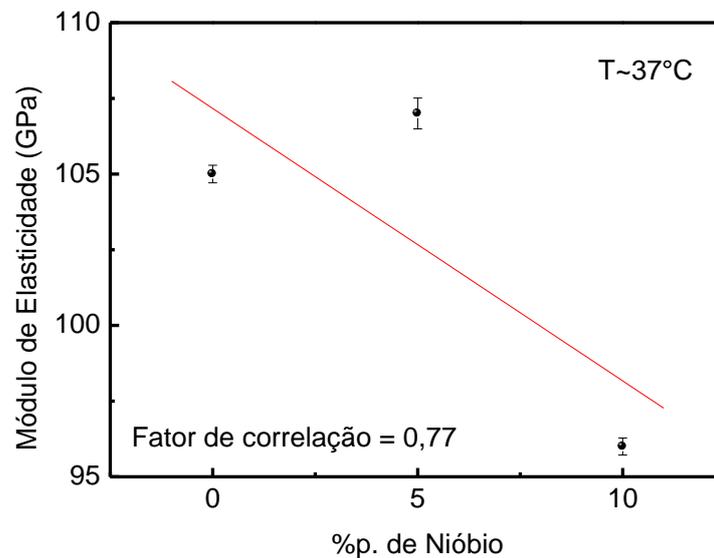


Figura 49 – Módulo de elasticidade em função do teor de nióbio para as ligas estudadas neste trabalho.

IV.5. Efeito do teor de oxigênio

As propriedades do titânio e de suas ligas são bastante afetadas pela presença de elementos intersticiais (hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e carbono). Ao contrário do hidrogênio, do oxigênio e do nitrogênio, que apresentam solubilidade relativamente elevada no titânio, o carbono não é solúvel, tendendo a formar carbonetos.

A densidade das amostras Ti-cp, Ti-5Nb e Ti-10Nb obtidas pelo princípio de Arquimedes, em função do teor de oxigênio, é apresentada nas Figuras 50 a 52, respectivamente.

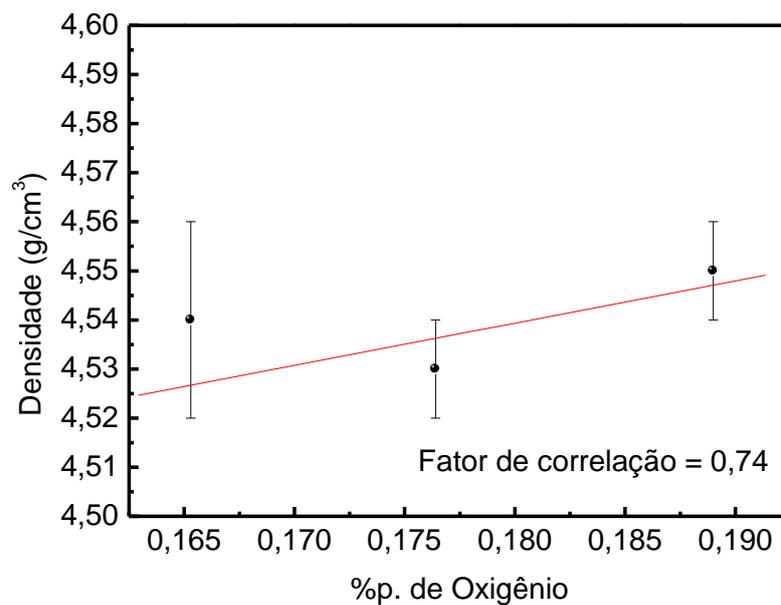


Figura 50 – Densidade em função do teor de oxigênio para as amostras de Ti-cp utilizadas neste trabalho.

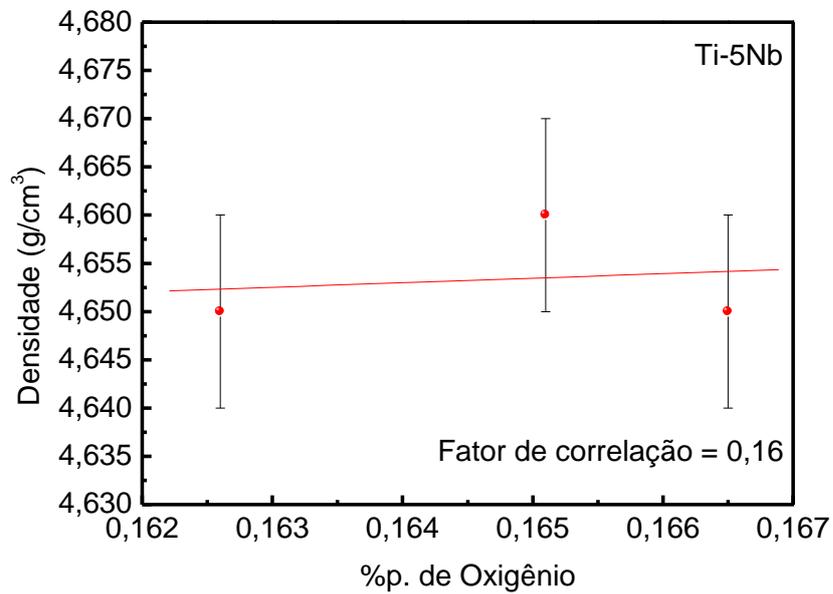


Figura 51 – Densidade em função do teor de oxigênio para as amostras da liga Ti-5%pNb utilizadas neste trabalho.

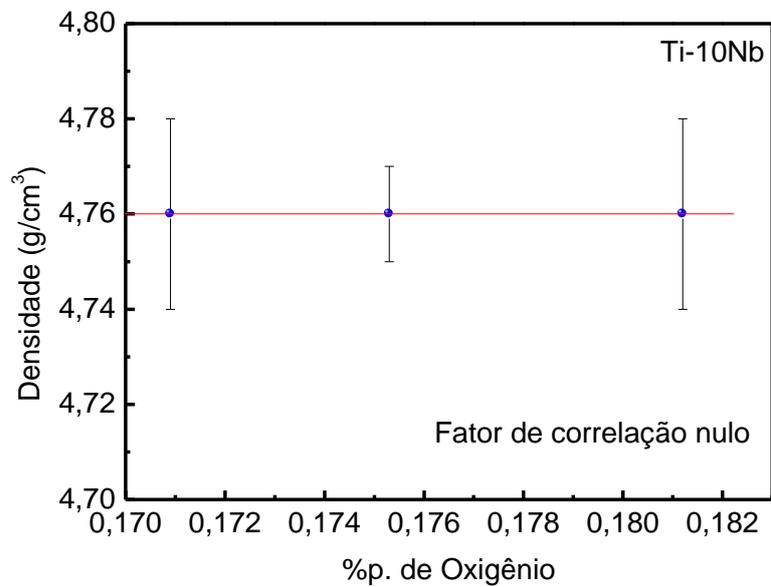


Figura 52 – Densidade em função do teor de oxigênio para as amostras da liga Ti-10%pNb utilizadas neste trabalho.

Observa-se que os valores da densidade das amostras de Ti-cp indicam um aumento nos valores da densidade em função da concentração de oxigênio, visto que o fator de correlação da regressão linear é de 0,74. Para as amostras de Ti-5Nb, a dispersão dos pontos não permite associar um comportamento relacionado à concentração de oxigênio sobre a densidade, neste caso o fator de correlação da regressão linear é de 0,16. Para as amostras de Ti-10Nb, não foi observada alteração nos valores da densidade das amostras. Isto pode ser facilmente explicado pelos resultados mostrados na Figura 45. Como a massa atômica do nióbio é aproximadamente o dobro da massa atômica do titânio e seus raios atômicos são aproximadamente iguais, a contribuição para a densidade do material é bem mais efetiva quando há a introdução do elemento substitucional (no caso o nióbio) e a contribuição para densidade devido à introdução do elemento intersticial (no caso o oxigênio) seria bem menos efetiva ou quase nula.

As Figuras 53 a 55 mostram os difratogramas de raios X para as amostras de Ti-cp e para as ligas Ti-5%pNb e Ti-10%pNb, nas condições após forjamento, após tratamento térmico e após dopagem com oxigênio.

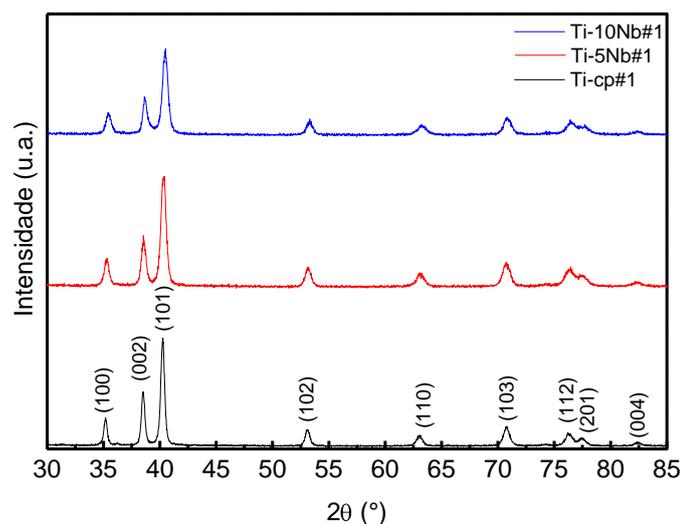


Figura 53 – Difração de raios X para as amostras Ti-cp#1, Ti5Nb#1 e Ti-10Nb#1.

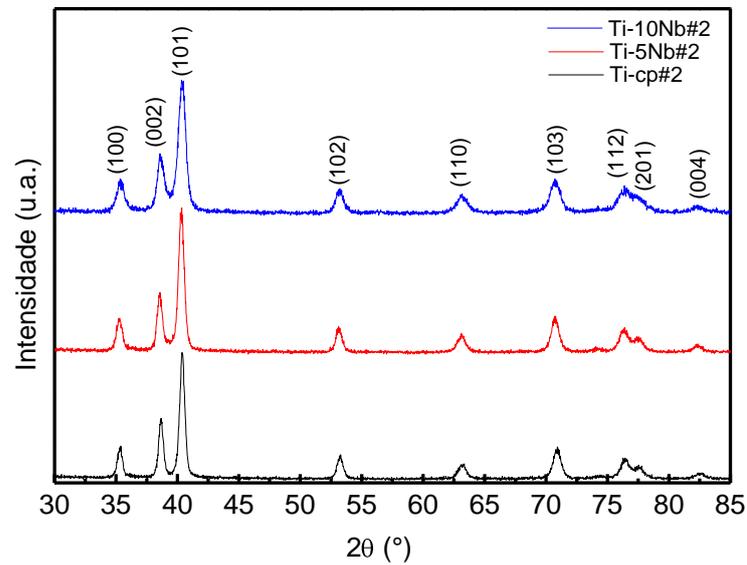


Figura 54 – Difração de raios X para as amostras Ti-cp#2, Ti5Nb#2 e Ti-10Nb#2.

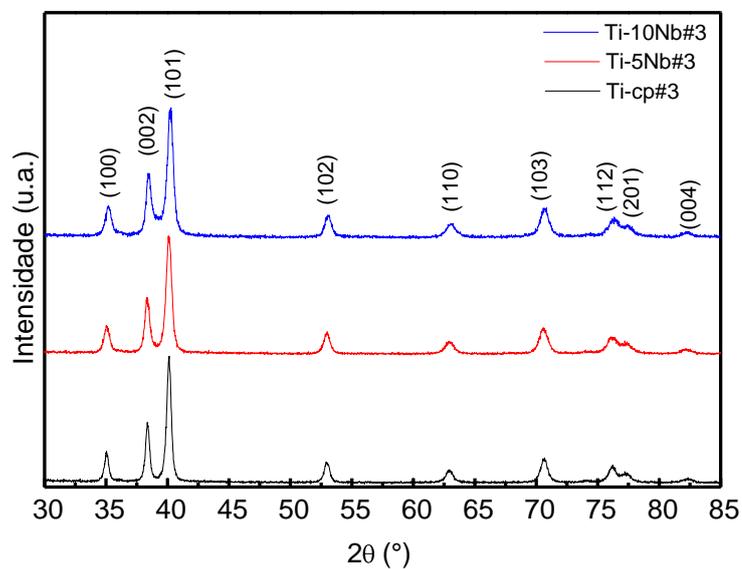


Figura 55 – Difração de raios X para as amostras Ti-cp#3, Ti5Nb#3 e Ti-10Nb#3.

Em todos os difratogramas, são observados os picos referentes à estrutura cristalina HC, independentemente do processamento ao qual a amostra foi submetida e o teor de oxigênio das mesmas. Os difratogramas estão de acordo com a ficha cristalografica do titânio

PDF #44-1294, obtidas com o auxílio do software PCPDFWIN[®], mostrada na Figura 34. Observa-se também que os picos obtidos estão em acordo com o trabalho publicado por Lee e colaboradores [43]. A observação dos picos referentes à fase α mostra uma boa estabilidade e predominância dessa fase nas ligas. Analogamente ao caso dos difratogramas obtidos após a fusão, o diagrama de equilíbrio de fases apresentado na Figura 4 mostra que as ligas Ti-5%pNb e Ti-10%pNb encontram-se na região $(\alpha+\beta)$, ou seja, ambas as fases coexistem nas ligas, entretanto, a quantidade de fase β presente não é suficiente para alcançar o limite de detecção do difratômetro, dessa forma observa-se então a predominância da fase α .

Com base nos difratogramas de raios X, foi possível obter os parâmetros de rede da estrutura HC, utilizando-se o software GSAS com a interface gráfica expgui e banco de dados ICSD - INORGANIC CRYSTAL STRUCTURE DATABASE, com base no método de Le Bail.

As Figuras 56 a 58 apresentam o comportamento dos parâmetros de rede em função da concentração de oxigênio para as amostras de Ti-cp e das ligas Ti-5%pNb e Ti-10%pNb, utilizadas neste trabalho.

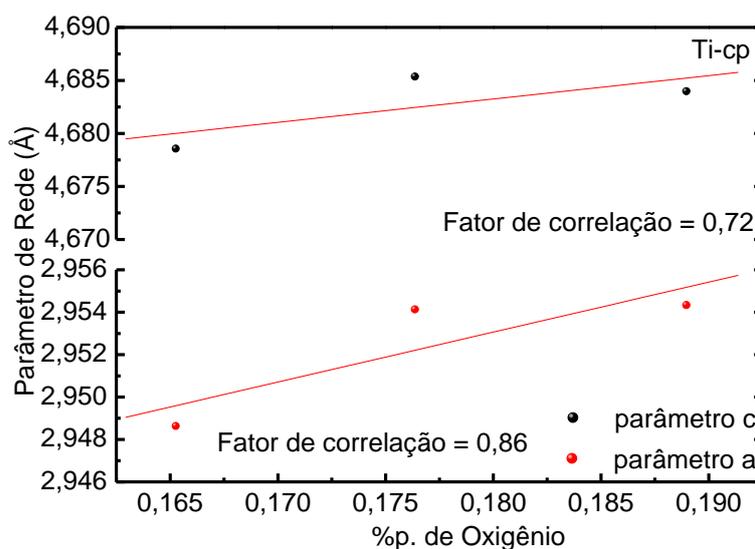


Figura 56 - Parâmetro de rede em função do teor de oxigênio para a amostra de Ti-cp utilizada neste trabalho.

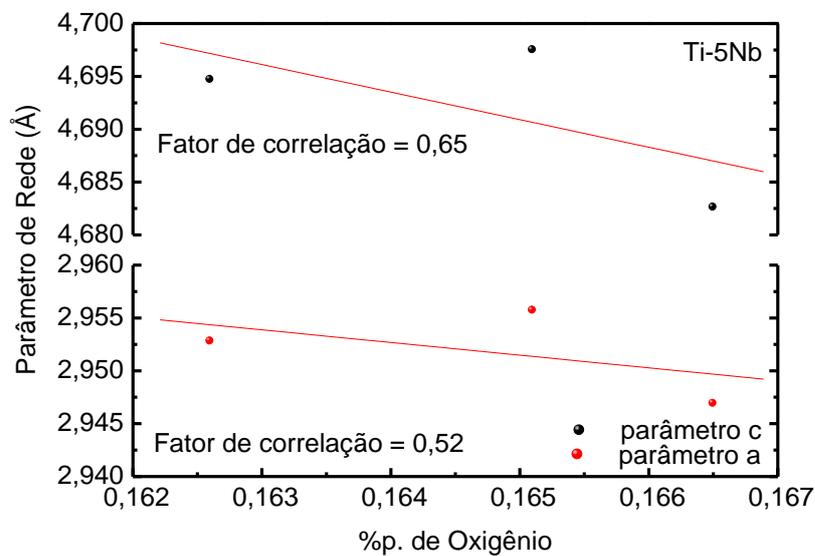


Figura 57 - Parâmetro de rede em função do teor de oxigênio para a amostra da liga Ti-5%pNb utilizada neste trabalho

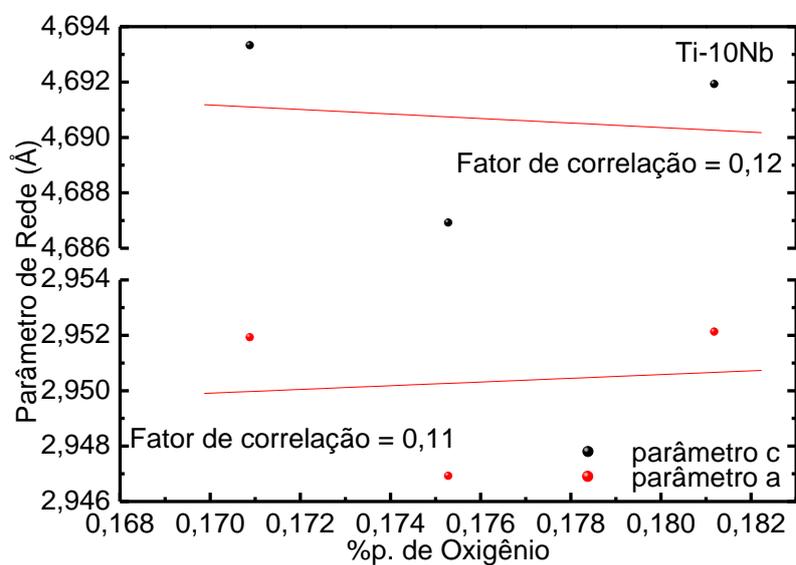


Figura 58 - Parâmetro de rede em função do teor de oxigênio para a amostra da liga Ti-10%pNb utilizada neste trabalho.

Observa-se que há uma tendência no aumento dos parâmetros de rede a e c das amostras Ti-cp conforme se aumenta a concentração de oxigênio. Uma cela unitária da

estrutura cristalina CCC possui três sítios octaedrais, enquanto uma estrutura cristalina HC possui um por átomo. O sítio intersticial octahedral de uma cela HC possui mais espaço do que o mesmo sítio octaedral para uma cela CCC, de tal maneira que a solubilidade de oxigênio e nitrogênio, por exemplo, é maior na fase α [58]. Assim, a entrada de oxigênio intersticial é facilitada e promove distorções na rede que fazem com que os valores dos parâmetros de rede aumentem. Para as amostras da liga Ti-5Nb, observa-se uma leve tendência de diminuição do parâmetro de rede com o aumento da concentração de oxigênio e para as amostras da liga Ti-10Nb os valores dos parâmetros de rede em função da concentração de oxigênio estão muito dispersos inviabilizando uma correlação parâmetros de rede/concentração de oxigênio. Isto se deve ao fato da introdução destes elementos promoverem uma distorção na rede, conforme discutido anteriormente.

Os valores de dureza para as amostras de Ti-cp e das ligas Ti-5%pNb e Ti-10%pNb em função da concentração de oxigênio, são apresentados nas Figuras 59 a 61, respectivamente.

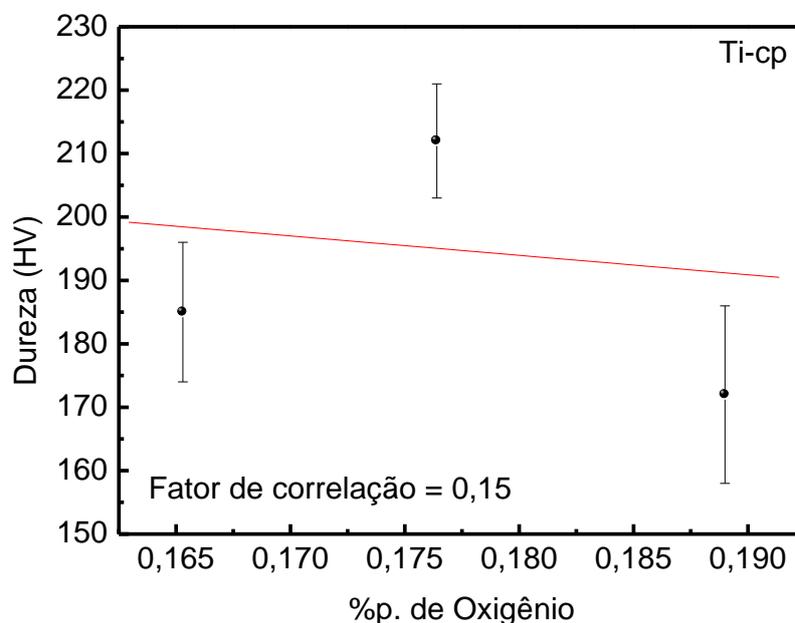


Figura 59 - Dureza em função da concentração de oxigênio para a amostra de Ti-cp utilizada neste trabalho.

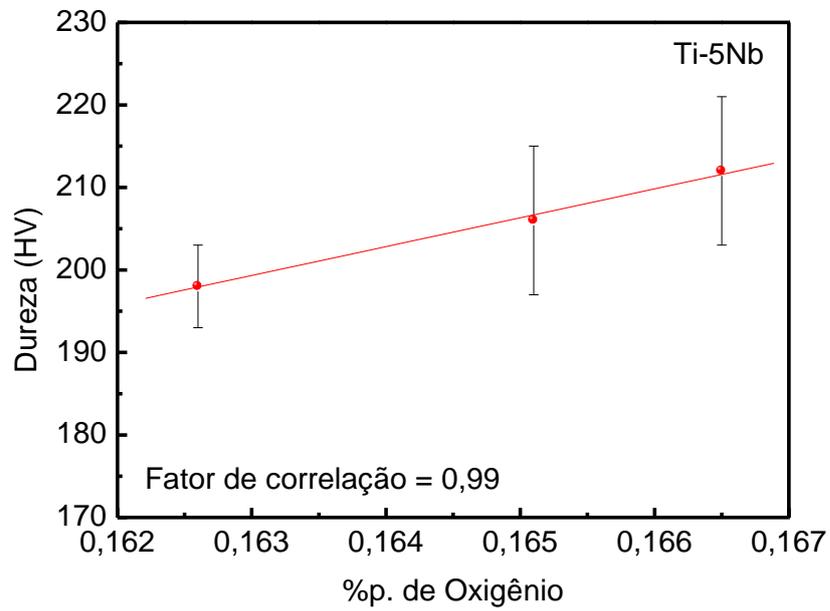


Figura 60 - Dureza em função da concentração de oxigênio para as amostras da liga Ti-5%pNb utilizadas neste trabalho.

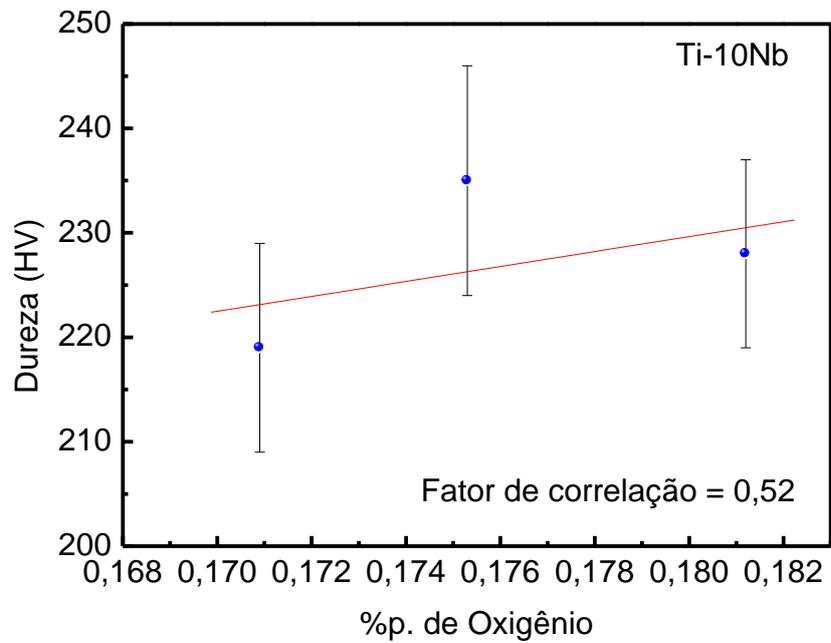


Figura 61 - Dureza em função da concentração de oxigênio para as amostras da liga Ti-10%pNb utilizadas neste trabalho

Para as amostras de Ti-cp, o fator de correlação da regressão linear de 0,15 indica que a dispersão dos pontos impossibilita neste caso uma correlação dureza/concentração de oxigênio. Para as amostras Ti-5Nb a concentração de oxigênio influencia diretamente os valores de dureza. O fator de correlação da regressão linear é de 0,99. Para as amostras de Ti-10Nb, observa-se uma tendência de aumento da dureza com o aumento da concentração de oxigênio.

Do ponto de vista conceitual, não existem diferenças nos mecanismos de endurecimento provocados por elementos substitucionais e intersticiais. Tais mecanismos são associados às ligações químicas existentes entre estes elementos e a matriz metálica. Do ponto de vista quantitativo, a energia das ligações covalentes e a difusividade dos elementos intersticiais são os principais responsáveis pelo acréscimo na dureza da liga. Em ligas de titânio, o aumento da concentração de oxigênio promove uma diminuição da ductibilidade e conseqüente aumento dos valores de dureza [25]. Além disso, as diferentes condições de processamento contribuem para o aumento da dureza. Os valores de dureza das amostras na condição após dopagem com oxigênio são maiores que os valores encontrados para as amostras na condição após tratamento térmico, visto que as taxas de resfriamento foram diferentes. Para amostras com resfriamento lento os valores de dureza são menores que para as amostras submetidas a resfriamento rápido, no caso, as amostras após dopagem com oxigênio.

As Figuras 62 a 64 mostram as micrografias para as amostras de Ti-cp e das ligas Ti-5%pNb e Ti-10%pNb, utilizadas neste trabalho, em função do teor de oxigênio.

Pode-se observar, no caso do Ti-cp, que as micrografias obtidas estão em acordo com resultados obtidos anteriormente [33] e que são características da fase α do titânio, não observando uma variação microestrutural significativa para os teores de oxigênio estudados.

Já para o caso das ligas Ti-5%pNb, as micrografias obtidas apresentam a presença de agulhas, que são características de amostras que foram aquecidas acima da temperatura de transição de fases e resfriadas lentamente até o campo ($\alpha+\beta$). O aumento dos teores de oxigênio reduz a tenacidade do material, mesmo bem abaixo dos limites de solubilidade desse

elemento intersticial (como é o caso em questão), pois favorece a formação de estruturas aciculares (as chamadas estruturas de Widmanstätten) [14]. Observa-se na Figura 63, uma disposição das agulhas de forma mais irregular devido às tensões geradas no processo de forjamento rotativo a quente (parte a), que depois se distribuem de forma mais homogênea nas condições seguintes, que foram submetidas a tratamentos térmicos. Os resultados para as amostras da liga Ti-10%pNb apresentam-se de maneira bastante análoga ao caso das amostras Ti-5%pNb, com agulhas características da fase ($\alpha+\beta$).

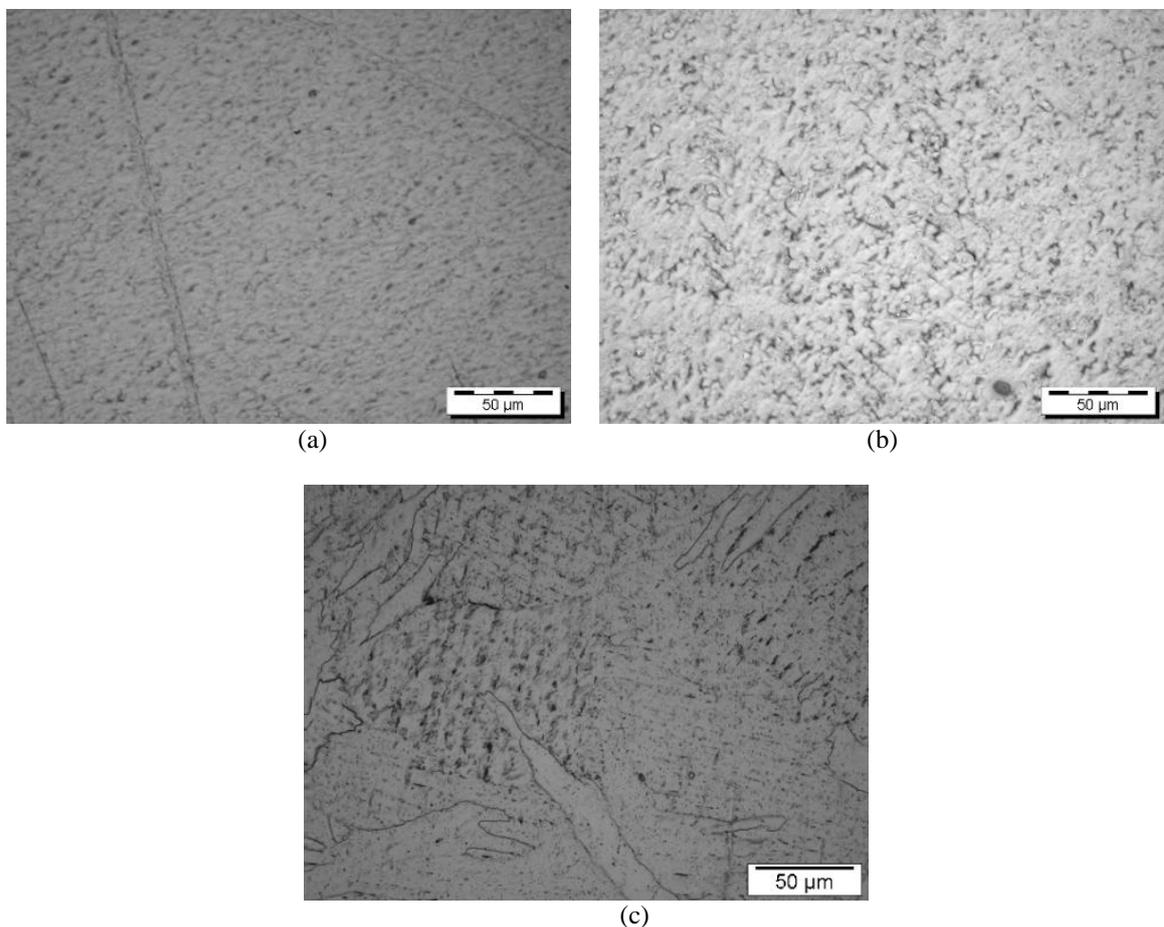


Figura 62 – Micrografias para as amostras de Ti-cp utilizadas neste trabalho, contendo 0,165 (a), 0,176 (b) e 0,189 (c) % em peso de oxigênio.

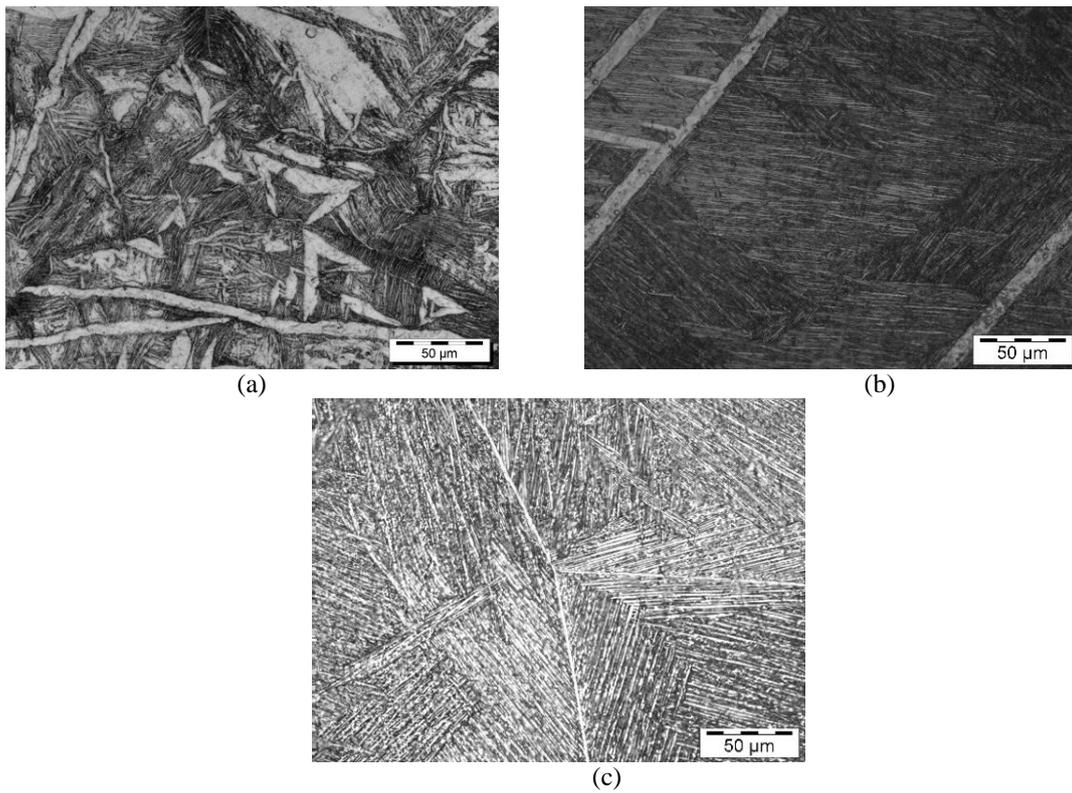


Figura 63 – Micrografias para as amostras de Ti-5Nb utilizadas neste trabalho, contendo 0,163 (a), 0,165 (b) e 0,167 (c) % em peso de oxigênio

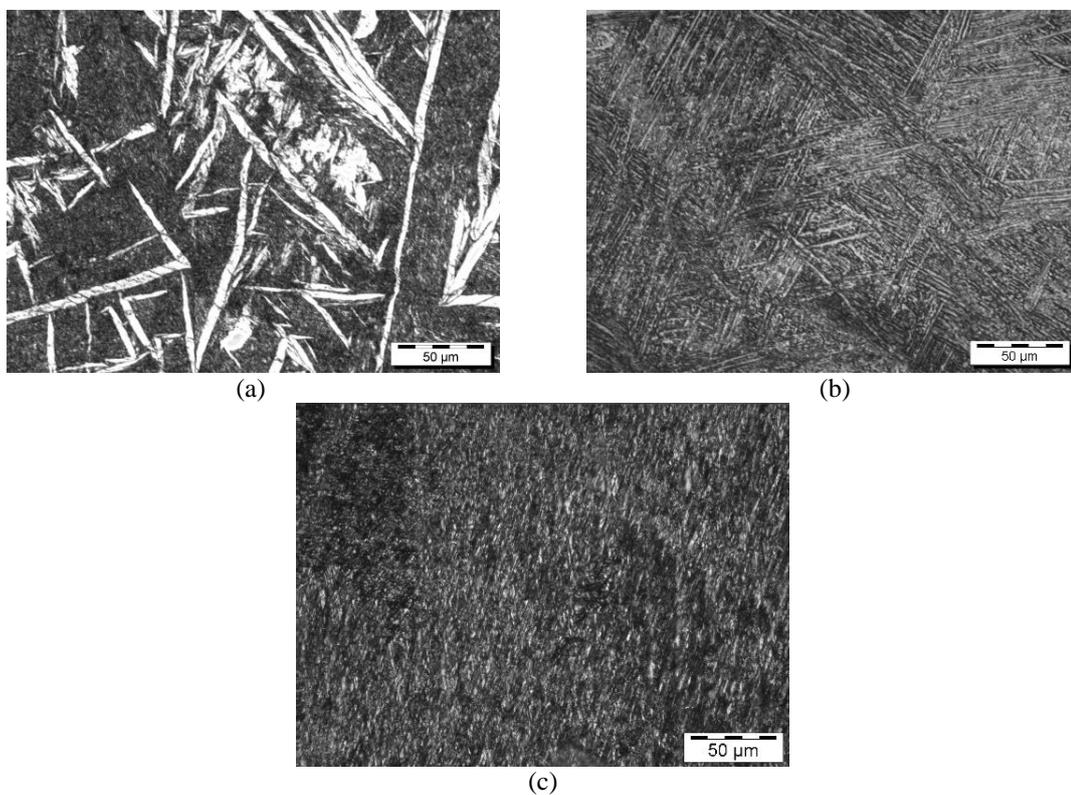


Figura 64 - Micrografias para as amostras de Ti-10Nb utilizadas neste trabalho, contendo 0,171 (a), 0,175 (b) e 0,181 (c) % em peso de oxigênio.

A Figura 65 mostra os valores obtidos experimentalmente para o módulo de elasticidade dinâmico em função da temperatura e a Figura 66 mostra o módulo de elasticidade em função da concentração de oxigênio, das amostras de Ti-cp utilizadas neste trabalho. Observa-se uma diminuição do módulo de elasticidade quando se aumenta a concentração de oxigênio nas amostras.

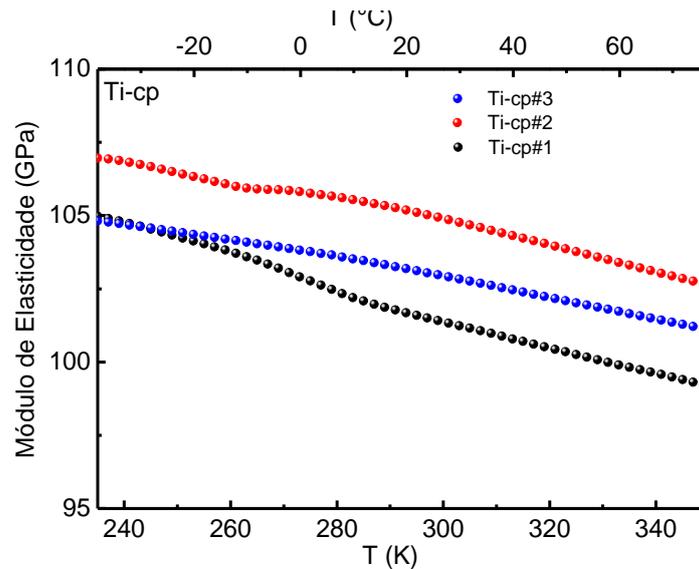


Figura 65 – Módulo de elasticidade dinâmico para as amostras de Ti-cp utilizadas neste trabalho.

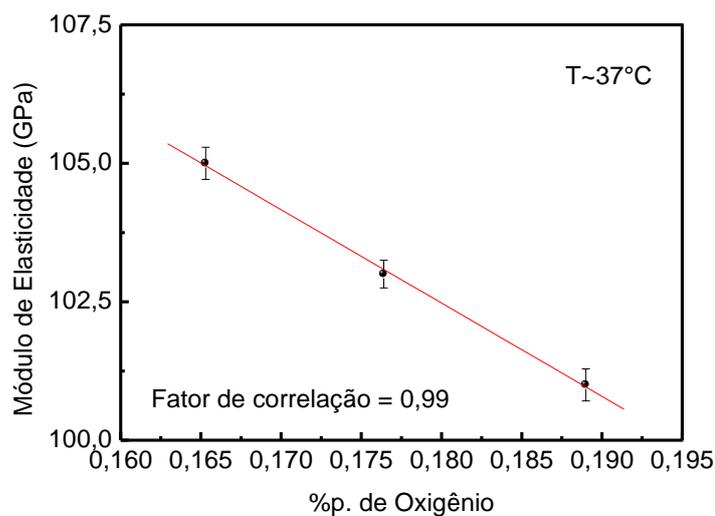


Figura 66 – Módulo de elasticidade em função da concentração de oxigênio para as amostras de Ti-cp utilizadas neste trabalho.

O módulo de elasticidade do titânio e suas ligas é fortemente influenciado pelas fases constituintes da liga e sua estabilidade, além da quantidade de intersticiais presentes no material. Estudos teóricos recentes mostram que nióbio, zircônio, molibdênio e tântalo são os elementos mais adequados para diminuir o módulo de elasticidade de ligas de titânio, sem afetar a resistência do material [14]. A Figura 49 mostrou claramente este comportamento. A introdução de elementos intersticiais reforça este comportamento. Niemeyer [72] verificou que ligas de Ti-13Nb-13Zr na fase α apresentaram diminuição do módulo de elasticidade conforme aumentou-se a concentração de oxigênio intersticial nas amostras.

As Figuras 67 e 68 mostram os valores obtidos experimentalmente para o módulo de elasticidade dinâmico para as amostras Ti-5%pNb e Ti-10%pNb, utilizadas neste trabalho.

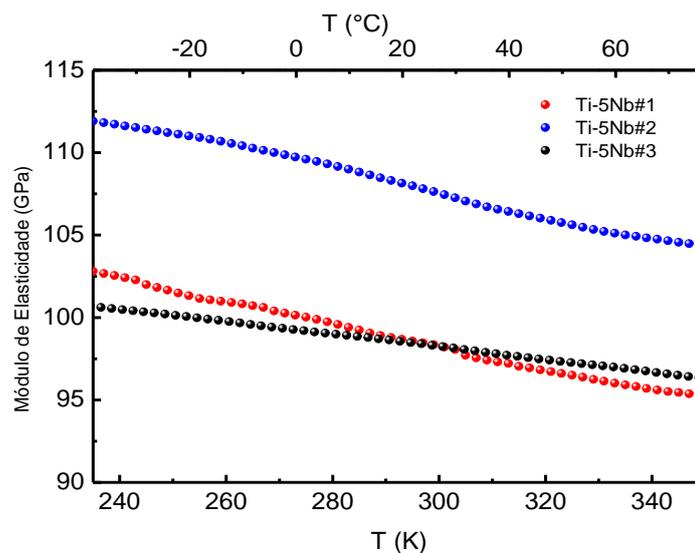


Figura 67 – Módulo de elasticidade dinâmico para as amostras da liga Ti-5%pNb utilizadas neste trabalho.

Observa-se que o módulo de elasticidade da amostra Ti-5Nb aumentou após o tratamento térmico de homogeneização. Com a dopagem de oxigênio os valores do módulo de elasticidade sofrem um decréscimo. Comportamento idêntico é observado para as amostras Ti-10%pNb.

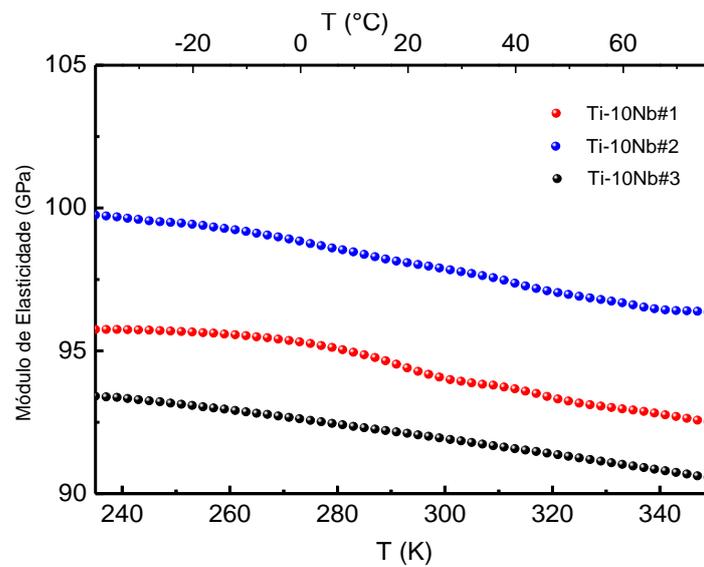


Figura 68 – Módulo de elasticidade dinâmico para as amostras da liga Ti-10%pNb utilizadas neste trabalho.

As Figuras 69 e 70 mostram o comportamento do módulo de elasticidade em função da concentração de oxigênio para as amostras das ligas Ti-5%pNb e Ti-10%pNb, respectivamente.

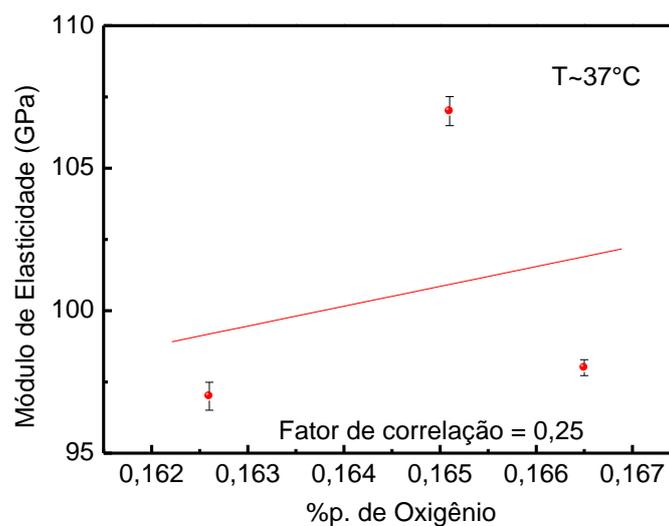


Figura 69– Módulo de elasticidade em função do teor de oxigênio para as amostras da liga Ti-5%pNb utilizadas neste trabalho.

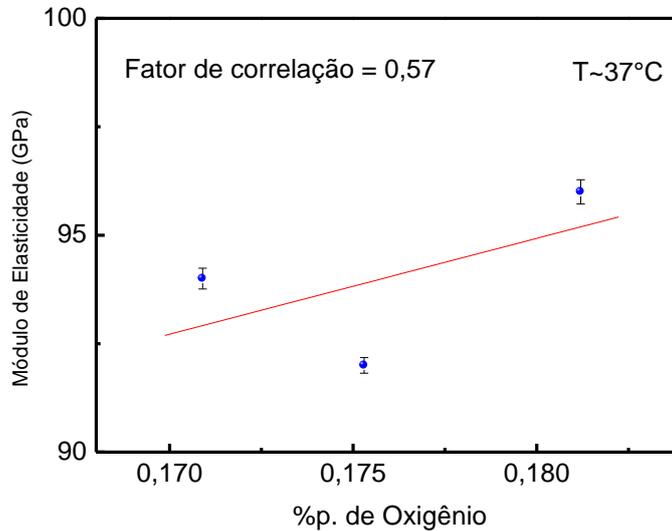


Figura 70 – Módulo de elasticidade em função do teor de oxigênio para as amostras da liga Ti-10%pNb utilizadas neste trabalho

No entanto, em ambos os casos, o comportamento do módulo de elasticidade em função da concentração de oxigênio sugere um acréscimo nos valores do módulo conforme se aumenta o teor de oxigênio das amostras, porém, há uma dispersão significativa nos resultados. Este espalhamento grande nos resultados é devido ao fato de que os elementos intersticiais geram um campo de tensão elástica em torno deles, o qual influencia de maneira significativa a estabilidade da fase, bem como o endurecimento da solução sólida [73]. Estes mesmos autores sugerem que o módulo de elasticidade de ligas Ti-Nb-O diminuem com o aumento de oxigênio e depois tendem a crescer após atingir um valor mínimo, o que pode estar ocorrendo com os resultados obtidos neste trabalho.

IV.6. Biocompatibilidade

Foram realizados testes de citotoxicidade direta nas amostras Ti-5Nb e Ti-10Nb. Como controle positivo foi utilizado fenol e como controle negativo a própria placa de cultura. O tempo utilizado foi de 72 horas.

Os testes de citotoxicidade direta para as amostras Ti-cp#1, Ti-5Nb#1 e Ti-10Nb#1 são mostrados na Figura 71.

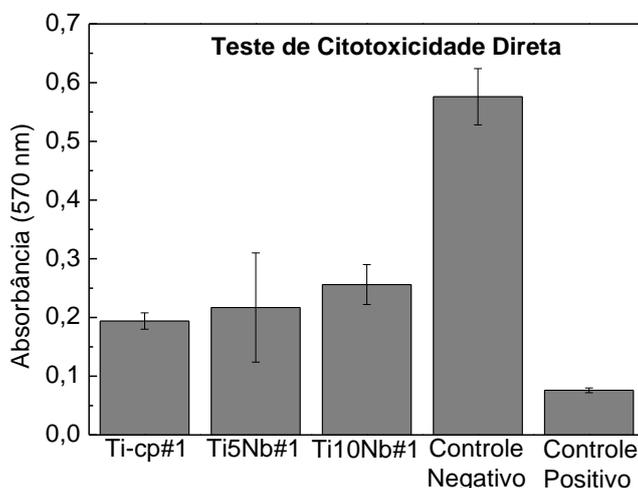


Figura 71 – Teste de Citotoxicidade Direta para as amostras Ti-cp#1, Ti-5Nb#1 e Ti-10Nb#1

Analisando a Figura 71, observa-se que todas as amostras estudadas estão acima do controle positivo, indicando que não possuem efeitos citotóxicos, isto é, são biocompatíveis. Considerando-se também a excelente biocompatibilidade do Ti-cp, material comercialmente utilizado na área biomédica, pode-se observar que as ligas de Ti-Nb apresentam excelente biocompatibilidade, pois aproximam-se mais do controle negativo que a amostra de Ti-cp. Observa-se que a presença de nióbio não diminui a biocompatibilidade e no caso da amostra Ti-10Nb#1, os valores obtidos mostram melhoria essa propriedade, conforme mostrado por Shapira e colaboradores [42].

A Figura 72 mostra as micrografias obtidas por MEV do crescimento celular na superfície das amostras.

Observa-se que os fibroblastos apresentaram morfologia prolongada e liberação do citoplasma celular, sugerindo uma boa fixação dos materiais. Percebe-se que as células na superfície das amostras estão planas e aderidas ao material, sem sinais de degeneração celular, indicando que o material não é tóxico e permite a proliferação celular em sua superfície, requisito importante na aplicação como biomaterial. A Figura 72 apresenta micrografias muito parecidas com as publicadas por DONATO e colaboradores [74].

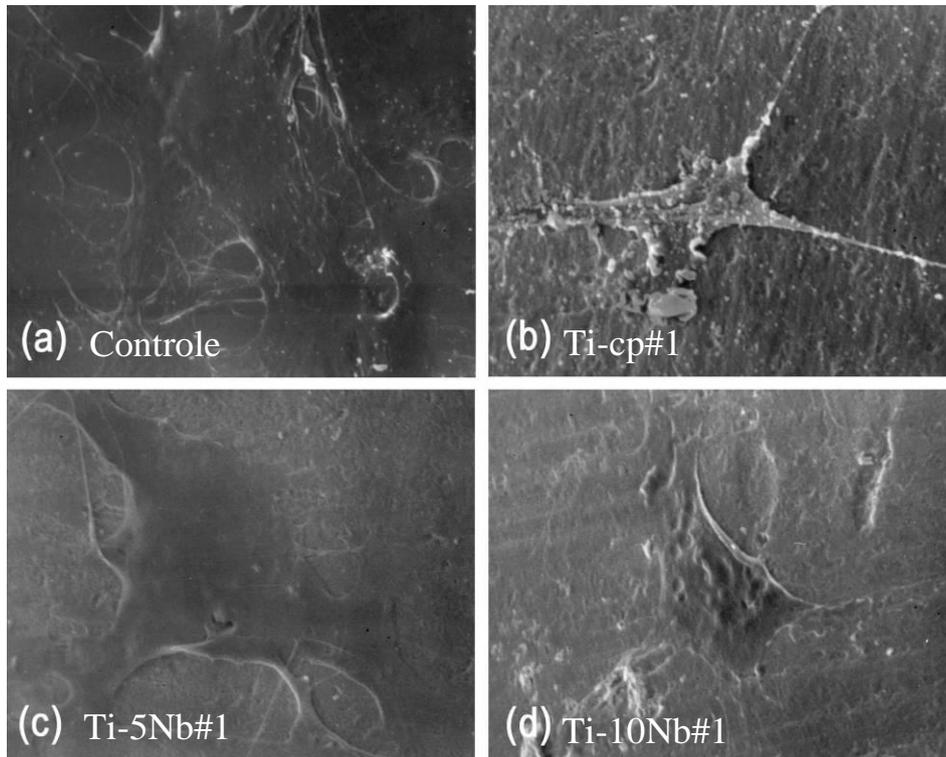


Figura 72 – Micrografias do crescimento celular na superfície das amostras Ti-cp#1, Ti-5Nb#1 e Ti-10Nb#1.

V. Conclusões

Amostras de ligas a base de titânio, com 5% e 10% em peso de nióbio foram preparadas por fusão em um forno à arco-voltaico com atmosfera controlada de argônio e caracterizadas por meio de análise química quantitativa, análise de teor de oxigênio, medidas de densidade, difração de raios X, microscopia óptica, dureza Vickers, espectroscopia mecânica e biocompatibilidade.

Foi possível concluir que:

- a estequiometria das amostras, obtida por análise química quantitativa, foi respeitada, dentro de uma precisão de 3%;
- as medidas de densidade mostraram-se próximas aos valores teóricos, uma tendência de aumento da densidade com a concentração de oxigênio e uma forte influência do teor de nióbio na densidade das ligas estudadas;
- os difratogramas de raios X apresentaram picos referentes a uma estrutura do tipo HC, referentes à fase α do titânio, conforme mostrado na literatura, não sofrendo influência significativa da quantidade de oxigênio. No caso das amostras na condição após dopagem com oxigênio, a taxa de resfriamento utilizada no processo permite o surgimento da fase α' , entretanto, como os parâmetros de rede são muito semelhantes a identificação direta dessa fase não é possível através desta técnica;
- no caso das amostras de Ti-cp existe uma tendência de aumento dos parâmetros de rede com a concentração de oxigênio e no caso das ligas, uma tendência no aumento do parâmetro c e diminuição do parâmetro a com o aumento da quantidade de nióbio na liga;
- as micrografias apresentam estruturas em forma de agulhas, conforme mostrado na literatura, referentes à fase α do titânio;
- os valores de dureza indicam uma tendência de aumento da com a concentrações de oxigênio e de nióbio na liga;

- as medidas de espectroscopia mecânica não apresentaram estruturas de relaxação por reorientação induzida por tensão de átomos de elementos intersticiais em torno de átomos que compõem a liga, em função do alto fator de empacotamento que dificulta a difusão de elementos intersticiais;
- o módulo de elasticidade para as amostras de Ti-cp indicam uma diminuição nos valores do módulo de elasticidade com o aumento da concentração de oxigênio;
- os testes de citotoxicidade indicam que as ligas Ti-5%pNb e Ti-10%pNb são biocompatíveis.

VI. Sugestões para trabalhos futuros

Neste trabalho foi realizada a caracterização de algumas propriedades físicas de ligas Ti-5%pNb e Ti-10%pNb em função da concentração de oxigênio.

Como sugestões para trabalhos futuros, podem ser citados:

- Estudo de outras propriedades, como resistência à tração, fadiga;
- Variação da concentração de nióbio;
- Testes biológicos in vivo;
- Estudos sobre as transformações de fase em função de tratamentos termomecânicos;
- Estudo da influência do nitrogênio nas propriedades mecânicas e biocompatibilidade da liga.

VII. Referências

- [1] INTERNATIONAL LIVING MAGAZINE WEBSITE Disponível em <<http://www.internationalliving.com/Internal-Components/Further-Resources/quality-of-life-2010>> último acesso em 5 de fevereiro de 2010.
- [2] INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br>> último acesso em 5 de fevereiro de 2010.
- [3] REGISTRO NACIONAL DE ACIDENTES E ESTATÍSTICAS DE TRÂNSITO Disponível em: <<http://www2.cidades.gov.br/renaest> > último acesso em 5 de fevereiro de 2010.
- [4] BANCO DE DADOS DO SISTEMA ÚNICO DE SAÚDE Disponível em: <<http://www.datasus.gov.br>> último acesso em 5 de fevereiro de 2010.
- [5] AGENCIA DE NOTÍCIAS DO SENADO FEDERAL Disponível em: <<http://www.senado.gov.br/Agencia>> último acesso em 5 de fevereiro de 2010.
- [6] HUEBSCH, N; MOONEY, D.J.; Inspiration and application in the evolution of biomaterials. **Nature**, v.462, p. 426-432, 2009.
- [7] SILVER, F.; DOILLON, C. **Biocompatibility: Interactions and Implantable Materials 1**, VCR, New York, 1989.
- [8] SCHNEIDER, S.G. **Obtenção e Caracterização da Liga Ti-13Nb-13Zr para Aplicação Como Biomaterial**, Tese de Doutorado (Ciências – Tecnologia Nuclear – Aplicações), IPEN, São Paulo, 2001.
- [9] RATNER, B. D.; HIFFMAN, A. S.; SCHOEN, F. J.; LEMONS, J. E. **An Introduction to Materials in Medicine**. San Diego: Academic Press, 1996.
- [10] LONG, M.; RACK, H. J. Titanium alloys in total joint replacement - a materials science perspective. **Biomaterials**, v19, p.1621-1639. 1998.
- [11] GEETHA, M.; SINGH, A. K.; MURALEEDHARAN, K.; GOGIA, A. K.; ASOKAMANI, R. Effect of thermomechanical processing on microstructure of a Ti– 13Nb– 13Zr alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v.329, p.264-271, 2001.
- [12] SILVA, H. M., SCHNEIDER, S. G., SCHNEIDER, S., MOURA NETO, C. **Anais do XVI Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, p. 366-376, 2004.

- [13] HELMUS, M.N.; GIBBONS, D.F.; CEBON, D.; Biocompatibility: Meeting a Key Functional Requirement of Next-Generation Medical Devices. **Toxicologic Pathology**, Vol. 36, No. 1, p. 70-80, 2008.
- [14] GEETHA, M.; SINGH, A.K.; ASOKAMANI, R.; GOGIA, A.K. Ti based biomaterial, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review. **Progress in Materials Science**, v. 54, p. 397–425, 2009.
- [15] STEINEMANN, S.G. **Evaluation of Biomaterials**, Willey, New York (USA), 1980.
- [16] LAING, P. G., FERGUSON JR., A. B., HODGE, E. S. Tissue reaction in rabbit muscle exposed to metallic implants. **Journal of Biomedical Materials Research**, v.1, p.135-49, 1967.
- [17] McLACHLAN, D.R.C. et al., in: B. SARKAR (Ed.), **Biological Aspects of Metals and Metal-Related Diseases**, Raven Press, New York (USA), 1983.
- [18] SILVA, H. M.; SCHNEIDER, S. G.; MOURA NETO, C. Study of nontoxic aluminum and vanadium-free titanium alloys for biomedical applications. **Materials Science & Engineering C**, v. 24, p. 679-682, 2004.
- [19] OKAZAKI, Y.; GOTOHB, E. Comparison of metal release from various metallic biomaterials in vitro. **Biomaterials**, v. 26, p. 11-12, 2005.
- [20] LÜTJERING, G.; WILLIAMS, J. C. **Titanium – Engineering Materials and Processes**, Springer, New York, 2003.
- [21] TITANIUM TECHNOLOGIES LLC Disponível em:
<<http://www.titaniumllc.com>> último acesso em 5 de fevereiro de 2010.
- [22] POLEMAR, I.J. **Light Alloys - Metallurgy of the Light Metals**, 3rd Edition, Arnould, Great Britain, 1995.
- [23] DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL Disponível em:
<<http://www.dnpm.gov.br>>. último acesso 5 de fevereiro de 2010.
- [24] NOGUEIRA, R. A. **Efeito do Oxigênio nas Propriedades Anelásticas da Liga Ti10Mo para Aplicação Biomédica**. 2008. Dissertação de Mestrado (Ciência e Tecnologia de Materiais). UNESP, Bauru, 2008.
- [25] COLLINGS, E.W. **The Physical Metallurgy of Titanium Alloys**, ASM, Ohio, USA, 1984.
- [26] JAFEE, R.I.; PROMISEL, N.E. **The Science, Technology and Application of Titanium**, Pergamon Press, London, 1970.

- [27] AHMED, T.; LONG, M.; SILVESTRI, J.; RUIZ, C.; RACK, H. J. A new low modulus, biocompatible titanium alloy. Presented at the **8th World Titanium Conference**. Birmingham, UK, October 1995.
- [28] SONG, Y.; XU, D. S.; YANG, R.; LI, D.; WU, W. T.; GUO, Z. X. Theoretical study of the effects of alloying elements on the strength and modulus of β -type biotitanium alloys. **Materials Science & Engineering A**, v.260, p.269-274, 1999.
- [29] LINDE, D.R. **Handbook of Chemistry and Physics**, 80th Edition 1999-2000, CRC Press, 1999.
- [30] PEACOCK, D. **Materials World** v.12, p.696-698, 1996
- [31] WANG, K. The use of titanium for medical application in the USA. **Materials Science and Engineering A**, v. 213, p.134-137, 1996
- [32] LEYENS, C.; PETERS, M. **Titanium and Titanium Alloys – Fundamentals and Applications**, Wiley-VCH, Köln, 2003
- [33] BOYER, R.; WELSCH, G.; COLLINGS, E.G. **Materials Properties Handbook: Titanium Alloys**, ASM, USA, 2003
- [34] DONACHIE, M.J. **Titanium - A Technical Guide**, ASM, Ohio, 1988
- [35] GENTIL, V. **Corrosão e proteção dos metais**. Ed. Rio de Janeiro: Livros técnicos e científicos, 3a ed., Rio de Janeiro, p. 345, 1996
- [36] ANSELME, K.; Osteoblast adhesion on biomaterials. **Biomaterials**, v.21, p.667-681, 2000.
- [37] LÜTJERING, G.; Influence of processing on microstructure and mechanical properties of (α + β) titanium alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 243, p. 32-45, 1998.
- [38] ALMEIDA, L. H. **Efeito dos Elementos Intersticiais nas Propriedades Anelásticas da Liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta para Aplicações Biomédicas**. 2008. Tese de Doutorado (Ciência e Tecnologia de Materiais). UNESP, Bauru, 2008.
- [39] MURRAY, J.L., **American Society of Metals**, Metal Park, Ohio, p.345, 1987.
- [40] SOUZA, S.A.S.A. **Transformações de Fases e Correlações Microestrutura/Propriedades de Ligas Biocompatíveis dos Sistemas Ti-Nb e Ti-Nb-Ta**. 2008. Tese de Doutorado (Engenharia Mecânica). UNICAMP, Campinas, 2008.
- [41] COMPANHIA BRASILEIRA DE METALURGIA Disponível em <<http://www.cbmm.com.br>>. último acesso em 5 de fevereiro de 2010.

- [42] SHAPIRA, L.; KLINGER, A.; TADIR, A.; WILENSKY, A.; HALABI, A. Effect of a niobium-containing titanium alloy on osteoblast behavior in culture. **Clinical Oral Implants Research**, v. 20, p. 578-582, 2009.
- [43] LEE, C.M.; JU, C.P.; CHERN LIN, J.H. Structure-property relationship of cast Ti-Nb alloys. **Journal of Oral Rehabilitation**, v. 29, p. 314-322, 2002.
- [44] SILVA, H.M.; SCHNEIDER, S.G.; MOURA NETO, C. Study of nontoxic aluminum and vanadium-free titanium alloys for biomedical applications. **Materials Science and Engineering C**, v. 24, p. 679-682, 2004
- [45] CREMASCO, A. **Propriedades Mecânicas e Resistência à Corrosão de Ligas Ti-35Nb Aplicadas como Biomaterial**, 2008 Dissertação de Mestrado (Engenharia Mecânica) UNICAMP, Campinas, 2008.
- [46] AFONSO, C.R.M.; ALEIXO, G.T.; RAMIREZ, A.J.; CARAM, R. Influence of cooling rate on microstructure of Ti-Nb alloy for orthopedic implants. **Materials Science and Engineering C**, v. 27, p. 908-913, 2007.
- [47] METIKOŠ-HUKOVIC, M.; KWOKAL, A.; PILJAC, J. The influence of niobium and vanadium on passivity of titanium-based implants in physiological solution. **Biomaterials**, v. 24, p.3765–3775, 2003.
- [48] WANG, Y.B; ZHENG, Y.F Corrosion behaviour and biocompatibility evaluation of low modulus Ti–16Nb shape memory alloy as potential biomaterial. **Materials Letters**, V. 63, p.1293–1295, 2009.
- [49] FUXING, Y.; LIMING, Y.; PING, D.; IWASAKI, S. Anisotropy of Snoek relaxation in highly textured Ti-Nb-O β -Ti alloy. **Journal of Applied Physics**, v. 104, 2008.
- [50] FUXING, Y.; LIMING, Y.; PING, D. Modeling and control of the high damping behavior in Ti-Nb-O alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 521-522, p. 372-375, 2009.
- [51] SOARES, G.A., **Fórum de Biotecnologia: Biomateriais**, Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, Rio de Janeiro, 2005.
- [52] CANTELLI, R. The roots and the future of mechanical spectroscopy. **Materials Science and Engineering A**, v. 442, p. 5-20, 2006.
- [53] NOWICK, A. S.; BERRY, B. S. **Anelastic Relaxation in Crystalline Solids**, Academic Press, New York, 1972.

- [54] SCHALLER, R.; FANTOZZI, G; GREMAUD, G. **Mechanical Spectroscopy Q⁻¹ 2001**, TTP, Switzerland, 2001.
- [55] AVILLEZ, R. R. Termodinâmica dos Sistemas metal-gás In: **Gases em Metais e Ligas – Fundamentos e aplicações na engenharia**, EDC, Rio de Janeiro, 1994.
- [56] FROMM, E.; HÖRZ, G. Hydrogen, nitrogen, oxygen and carbon in metals. **International Metals Research**, n. 5-6, p. 259-311, 1980.
- [57] VAN VLACK, L. H. **Princípios de Ciência e Tecnologia dos Materiais**, Campus, Rio de Janeiro, 1984.
- [58] ASKELAND, D. R.; PHULÉ, P. P. **The Science and Engineering of Materials**, 4ª Edição, Brooks/Cole-Thomson Learning, Califórnia, 2003.
- [59] PARK, J., LAKES, R.S., **Biomaterials – A Introduction**, 3rd Edition, Springer, USA, 2007.
- [60] AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, disponível em <<http://www.anvisa.gov.br>> último acesso em 5 de fevereiro de 2010.
- [61] TAKAMORI, E. R. **Estudo *in vitro* da Citotoxicidade do Osso Bovino Misto Quimicamente Tratado**. Dissertação (Biologia), UNICAMP, Campinas, 2004.
- [62] ROGERO, S.O.; LUGAO, A.B. ; IKEDA, T.I.; CRUZ, A.S. . Teste *in vitro* de citotoxicidade: Estudo comparativo entre duas metodologias. **Materials Research**, v.6, n.3, p.317-320, 2003.
- [63] ISO 10993-5, 1992 (E). Biological evaluation of medical devices - Part 5 - Tests for cytotoxicity: *in vitro* methods.
- [64] CIAPETTI, G.; GRANCHI, D.; VERRI, E.; SAVARINO, L.; CAVEDAGNA, D.; PIZZOFERRATO, A. Application of a combination of neutral red and amido black staining for rapid, reliable cytotoxicity testing of biomaterials. **Biomaterials**, v. 17, p. 1259-1264, 1996.
- [65] Instruction Manual, Density Determination Kit, Ohaus Corporation.
- [66] HALLIDAY, D.; RESNICK, R. MERRIL, J. **Fundamentos de Física 2**, LTC Editora, 7ª edição, Rio de Janeiro, 2006.
- [67] CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction**, Addison-Wesley Publishing Company Inc., Amsterdam, 1978.
- [68] VANDER VOORT, G.F., **Metallography: principles and practice**, McGraw-Hill, New York, 1984.

- [69] SOUZA, S.A., **Ensaio Mecânicos de Materiais Metálicos – Fundamentos Teóricos e Práticos**, Edgar Blücher Ltda., 1982.
- [70] PINTÃO, C.A.F.; ALMEIDA, L.H.; GRANDINI, C.R., Medida do Momento de Inércia de um Pêndulo de Torção para Estudo de Relaxações Anelásticas. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 25, n. 4, p. 189-192, 2006.
- [71] NIEMEYER, T.C., GRANDINI, C.R., SCHNEIDER, S.G., Low-Frequency High-Temperature Internal Friction in Ti-13Nb-13Zr Alloy. **Key Engineering Materials**, v. 319, p. 103-108, 2006.
- [72] NIEMEYER, T.C. **Efeito de Elementos Intersticiais nas Propriedades Físicas e Biocompatibilidade da Liga Ti-13Nb-13Zr**, 2008. Tese de Doutorado (Ciência e Tecnologia de Materiais). UNESP, Bauru, 2008.
- [73] MATSUMOTO, H.; WATANABE, S.; MASAHASHI, N.; HANADA, S., Composition Dependence of Young's Modulus in Ti-V, Ti-Nb, and Ti-V-Sn Alloys. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 37A, p. 3239-3249, 2006
- [74] DONATO, T.A.G.; ALMEIDA, L.H.; NOGUEIRA, R.A.; NIEMEYER, T.C.; GRANDINI, C.R.; CARAM, .; SCHNEIDER, S.G.; SANTOS JR.; A.R.S. Cytotoxicity study of some Ti alloys used as biomaterial. **Materials Science and Engineering C**, vol. 29, p. 1365-1369, 2009