

LIGAS Ti-Nb PROCESSADAS VIA METALURGIA DO PÓ PARA  
APLICAÇÃO COMO BIOMATERIAL

**ELIETE TOLEDO FERREIRA**

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY  
RIBEIRO – UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ  
NOVEMBRO DE 2013

# LIGAS Ti-Nb PROCESSADAS VIA METALURGIA DO PÓ PARA APLICAÇÃO COMO BIOMATERIAL

**ELIETE TOLEDO FERREIRA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais do Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para a obtenção do Título de mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. DSc Marcello Filgueira

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ  
NOVEMBRO 2013

## FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do **CCT / UENF**

**03/2014**

Ferreira, Eliete Toledo

Ligas Ti-Nb processadas via metalurgia do pó para aplicação como biomaterial / Eliete Toledo Ferreira. – Campos dos Goytacazes, 2013. xiii, 146 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) -- Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais Avançados. Campos dos Goytacazes, 2013.

Orientador: Marcello Figueira.

Área de concentração: Materiais de alta dureza.

Bibliografia: f. 118-129.

1. BIOMATERIAIS 2. TITÂNIO 3. POROSIDADE 4. METALURGIA DO PÓ 5. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia.

# LIGAS Ti-Nb PROCESSADAS VIA METALURGIA DO PÓ PARA APLICAÇÃO COMO BIOMATERIAL

**ELIETE TOLEDO FERREIRA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais do Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para a obtenção do Título de mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Aprovada em 06 de dezembro de 2013.

Comissão Examinadora:

---

Prof. Gilbert Silva (DSc Eng. Biomédica) UNIFEI

---

Prof<sup>a</sup>. Elaine Cristina Pereira (DSc. Eng. e Ciência dos Materiais) UENF

---

Prof. Eduardo Atem de Carvalho (PhD . Eng. Mecânica) UENF

---

Prof. Marcello Filgueira (DSc. Eng. e Ciência dos Materiais) UENF  
Orientador

*À minha família, pelo amor incondicional. Ao meu marido,  
namorado e amigo Adriano, pela confiança e aos meus  
sogros, por tanto carinho.*

## AGRADECIMENTOS

À Deus, que tornou tudo possível.

Ao professor e orientador Marcello Filgueira, pela paciência, por ser mestre e agir como tal no decorrer de todo o trabalho, instruindo e ensinando a cada passo, com total dedicação.

À Zulmira Alice Soares Guimarães. Por tão prontamente ajudar a mim e a todos os que chamam pelo seu nome. Por toda presteza, gentileza, dedicação no decorrer de todo o trabalho e por toda a psicologia.

Aos demais amigos e colegas do grupo de pesquisa, Adriano, Matheus, Valdenir, Rogério, Humberto, Cássio, Carla, Cristiane, Marcelle e Iury, pelo conhecimento compartilhado e por todos os momentos de descontração na salinha do pensamento.

Ao técnico e amigo Renan por tudo o que precisou ser concertado, pela disponibilidade, pela paciência durante todo o trabalho.

Aos técnicos Michel e Luciano da metalografia, pela atenção e boa vontade em ajudar sempre.

Ao técnico Rômulo pela disponibilidade, ajuda e paciência na condução dos ensaios de compressão.

Aos professores e funcionários do LAMAV, pelo apoio na realização dos ensaios e pelo incentivo diário.

A todos os colegas do LAMAV, pelos momentos de aprendizagem, diversão e cooperação, que de alguma forma me auxiliaram no decorrer deste trabalho.

De antemão agradeço aos membros da comissão examinadora por se disporem a colaborar decisivamente com este trabalho.

À minha Família por acreditar em mim, por oferecerem afeto.

Aos meus sogros, por me receberem com sorriso nos olhos.

Ao meu querido Adriano por me incentivar, me ouvir chorar e me fazer sorrir.

## Sumário

Lista de Ilustrações .....	III
Lista de Tabelas .....	V
Lista de Abreviaturas .....	VI
<b>1. INTRODUÇÃO</b>	
1.1 Generalidades .....	1
1.2 Objetivo Geral .....	2
1.3 Objetivos Específicos .....	2
1.4 Justificativa .....	2
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	
2.1 Breve histórico sobre a utilização do titânio .....	3
2.2 Propriedades do titânio e suas ligas .....	5
2.2.1 Resistência ao desgaste, corrosão e fadiga .....	7
2.2.2 Classificação das ligas de titânio .....	10
2.3 Processamento das ligas de titânio biomédicas - Metalurgia do pó.....	14
2.3.1 Características dos pós metálicos .....	15
2.3.2 Compactação .....	16
2.3.3 Sinterização .....	17
2.3.3.1 Sinterização no estado sólido .....	20
2.4 Utilização do nióbio como biomaterial .....	22
2.4.1 Nióbio – Propriedades .....	17
2.4.2 Influência do teor de nióbio no módulo de elasticidade do sistema Ti-Nb .....	24
2.5 Biocompatibilidade das ligas do sistema Ti-Nb .....	28
2.6 Classificação dos biomateriais quanto a resposta biológica .....	33
2.7 Osteointegração .....	35
2.7.1 Etapas do processo de osteointegração .....	36
2.7.2 Interação osso-implante .....	39
2.7.3 Osteointegração no interior dos poros de ligas biomédicas de titânio ...	41
2.8 Biomateriais para próteses de vértebras e discos intervertebrais .....	43
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS</b>	
3. 1 Materiais .....	46
3. 2 Métodos .....	46
3.2.1 Processamento das ligas .....	47

3.2.1.1	Misturas e Amostragem .....	48
3.2.1.2	Compactações.....	50
3.2.1.3	Sinterizações.....	50
3.2.2	Preparação metalográfica.....	51
3.2.3	Análises.....	52
3.2.3.1	Densificação .....	52
3.2.3.2	Porosidade.....	53
3.2.3.3	Análises: Estrutural e Microestrutural .....	54
3.2.4	Ensaio de desgaste por abrasão.....	55
3.2.5	Ensaio de compressão.....	56
3.2.6	Ensaio de dureza Vickers.....	57
3.2.7	Análise estatística .....	58
<b>4.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	
4.1	Análises.....	59
4.1.1	Análise química e morfológica dos pós de Ti e Nb .....	59
4.1.2	Densificação .....	63
4.1.3	Porosidade .....	65
4.1.4	Avaliação da Porosidade por Análise de Imagem .....	67
4.1.5	Análise microestrutural por microscopia óptica.....	72
4.1.6	Análise microestrutural: Microscopia confocal a laser e eletrônica de varredura .....	74
4.1.7	Análise química das amostras por EDS – Mapeamento.....	82
4.1.8	Análise química das amostras por EDS – Pontual.....	88
4.1.9	Análise por DRX – Identificação das fases presentes .....	91
4.2	Ensaio mecânico .....	100
4.2.1	Ensaio de compressão.....	100
4.2.2	Resistência ao desgaste por Abrasão.....	104
4.2.3	Ensaio de Dureza Vickers.....	107
<b>5.</b>	<b>ANÁLISE ESTATÍSTICA .....</b>	<b>114</b>
<b>6.</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>116</b>
<b>7.</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>117</b>
<b>8.</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>118</b>
<b>9.</b>	<b>ANEXOS .....</b>	<b>130</b>



## Lista de Ilustrações

Figura 1. Próteses de quadril “a”, joelho “b” (Lopez, 2008) e disco intervertebral “c” (de Souza, 2009) .....	1
Figura 2. Morfologia dos pós empregados na obtenção de peças via metalurgia do pó: a) esférica; b) arredondada; c) aglomerada; d) irregular; e) angular; f) com picos g) dendrítica e h) porosa. Adaptado de Knewitz (2009).....	16
Figura 3. Variação da porosidade de compactos de titânio puro em função do tamanho médio das partículas do pó (BRAGA et. al., 2007).....	19
Figura 4. MEV de compacto de titânio puro poroso pós-sinterização (Guimarães, 2012).....	20
Figura 5. Estágios da sinterização por fase sólida: a) Inicial b) Intermediário c) Final (Seeber, 2008).....	21
Figura 6. Diagrama de fases do sistema binário Ti-Nb. (ASTM, 1996).....	24
Figura 7. Módulo de elasticidade (E) das ligas biomédicas (Geetha, 2009).....	25
Figura 8. Evolução do módulo de elasticidade com o teor de Nb em ligas Ti-Nb (OZAKI et al., 2004).....	27
Figura 9. Relação entre porosidade e elasticidade em titânio poroso (Niinomi, 2008) .....	28
Figura 10. Ensaio de citotoxicidade celular das células viáveis após 24 horas em cultura (Cremasco et al., 2011).....	31
Figura 11. (A e B). Taxa de crescimento relativo (A) e relação de absorbância relativa (B) de cada grupo de discos (Miura et al., 2011).....	32
Figura. 12 (a) Amostra Ti-3Zr-2Sn-3Mo-25Nb, inserida por via subcutânea em coelho, após 12 semanas; (b) Implante após 6 semanas (400x); (c) Implante após 12 semanas (200x). (Sen Yu et al., 2011).....	33
Figura 13. Etapas da formação e reabsorção óssea (Bartl e Berta, 2004).....	37
Figura 14. Desenho esquemático das camadas de interação da prótese de quadril, (a) cementada e (b) filme poroso.....	39
Figura 15. (a e b) – Fotografias de tíbias seccionadas contendo o implante onde se observa neoformação óssea na região medular. (Machado, 2008).....	41
Figura 16 (a, b e c) – Imagem ao MEV da interface osso implante. Grupo controle (45 dias) em aumento de 10X (a), 20X (b) e 30X (c). (Machado, 2008).....	42

Figura 17. Coloração de azul de toluidina de implantes sem tratamento (período de 30 dias): íntimo contato na interface osso – implante e a presença de poros preenchidos por tecido ósseo. (Machado, 2008) .....	42
Figura 18. Tecidos ósseos: trabecular e cortical. (Serdeira, 1994).....	44
Figura 19. Vértebra lombar, com a estrutura do osso trabecular (adaptado de Souza, 2009) .....	44
Figura 20. Fluxograma dos procedimentos experimentais.....	47
Figura 21. Matrizes de compactação e seus componentes.....	50
Figura 22. Forno bp engenharia, acoplado à bomba de vácuo (Sala das Prensas-LAMAV-UENF).....	51
Figura 23 (A e B) Abrasímetro acoplado ao mandril para realização do ensaio e corpo de prova acoplado ao mandril.....	55
Figura 24. Corpos de prova processados para ensaio de compressão.....	56
Figura 25. Durômetro Shimadzu HMV e diagrama esquemático da impressão deixada pelo indentador.....	57
Figura 26. Mapeamento por área do pó de Nióbio por EDS: (a) pós de Nb 100x e (b) difratograma.....	59
Figura 27. Mapeamento por área do pó de Titânio por EDS: (a) pós de Ti 100x e (b) difratograma.....	59
Figura 28 (A e B) micrografias do pó de Nióbio: (A) 100X; (B) 500X.....	61
Figura 29 (A e B) micrografias do pó de Titânio: (A) 100X; (B) 500 X.....	62
Figura 30. Gráfico da densidade Bulk e densidades reais dos corpos de prova, antes e depois da sinterização.....	65
Figura 31. (A, B, C, D e E) - Imagens apresentando cores invertidas, utilizadas para análise pelo Image J, obtidas a partir de micrografias das amostras, aumentos de 100X: (A) Ti puro; (B) Ti20Nb; (C) Ti25%Nb; (D) Ti30%Nb; (E) Ti35%Nb. ....	68
Figura 32. Gráfico da variação de porosidade do Titânio e das ligas Ti(20,25,30,35)Nb, obtidos a partir do cálculo da porosidade total e da análise de imagens.....	69
Figura 33. Distribuição da porosidade nas amostras Ti puro, Ti(20,25,30,35)%Nb em função do tamanho de poro .....	70
Figura 34 (A, B, C, D, E). (A) compacto de Ti; (B) Ti20Nb; (C) Ti25Nb; (D)Ti30Nb; (E) Ti35Nb. (200X).....	72

Figura 35. A Micrografia ao MEV 200X em Ti puro.....	74
Figura 36. A Micrografia ao MEV e detalhe da morfologia de superfície do compacto de Ti evidenciando a existência de estruturas em forma de degraus.....	75
Figura 37. Microscopia confocal do compacto de Ti (430X). Imagem 3D.....	76
Figura 38. (A e B). (A) 200X e (B) 700 X. Micrografias (MEV)- Liga Ti-20Nb.....	77
Figura 39. (A e B) Microscopia Confocal 3D em amostra Ti-20Nb (430X).....	77
Figura 40. (A e B). (A) 200X e (B) 600X. Micrografias MEV da liga Ti25Nb.....	78
Figura 41. (A e B) Microscopia Confocal 3D em amostra Ti25Nb (430X).....	78
Figura 42. (A e B): (A) 200X e (B) 600X MEV da liga Ti30Nb.....	79
Figura 43. (A e B). Microscopia Confocal 3D em amostra Ti30Nb (430X).....	79
Figura 44. (A e B). (A) 200X e (B) 600X Microscopia (MEV) da liga Ti35Nb.....	80
Figura 45 (A e B) Microscopia confocal 3D em amostra Ti35Nb (430X).....	80
Figura 46(A e B) EDS - Mapeamento do compacto de Ti: (A) mapa composicional; (B) Espectro.....	83
Figura 47 (A, B, C e D). EDS Mapeamento da amostra Ti20Nb: (A) região da amostra analisada em 100X; (B) Espectro; (C) mapa composicional revelando a distribuição de Nb pela amostra; (D) Mapa composicional da matriz de Ti.....	84
Figura 48 (A, B, C e D). EDS Mapeamento da amostra Ti25Nb: (A) região da amostra analisada em 100X; (B) Espectro; (C) mapa composicional revelando a distribuição de Nb pela amostra; (D) mapa composicional da matriz de Ti.....	85
Figura 49. (A, B, C e D) EDS Mapeamento da amostra Ti30Nb: (A) região da amostra analisada em 100X; (B) Espectro; (C) mapa composicional revelando a distribuição de Nb pela amostra; (D) Mapa composicional da matriz de Ti.....	86
Figura 50. (A, B, C e D) EDS Mapeamento da amostra Ti35Nb: (A) região da amostra analisada em 100X; (B) Espectro; (C) mapa composicional revelando a distribuição de Nb pela amostra; (D) Mapa composicional da matriz de Ti.....	87
Figura 51. (A, B, C e D); (A) Micrografia da região analisada em EDS pontual, análise em 3 pontos da amostra Ti25Nb,100X; (B) Espectro no ponto 1; (C) Espectro no ponto 2; (D) Espectro no ponto 3.....	89
Figura 53. (A, B, C e D) EDS, Espectros da análise pontual: (A) ponto 1 - grão Ti; (B) ponto 2 - grão Nb; (C) ponto 3 - grão de Ti (D) ponto 4 - grão de Ti.....	90
Figura 54 (A e B). MEV em amostra de Ti puro sinterizado: (A) 200X e (B) 500X.....	91
Figura 55. Difrátograma – Compacto de Ti.....	92

Figura 56 (A e B). MEV da amostra Ti20Nb, região 1: (A) 500X; (B) 800X. Evidenciando estruturas martensíticas.....	92
Figura 57. Difratoograma - Amostra Ti20Nb.....	93
Figura 58 (A e B). MEV da amostra Ti25Nb: (A) 300X e (B) 800X.....	94
Figura 59. Difratoograma - Amostra Ti25Nb .....	94
Figura 60 (A e B): MEV em amostras Ti30Nb: (A) 500X e (B) 800X.....	95
Figura 61. Difratoograma da liga Ti30Nb.....	96
Figura 62 (A e B): MEV em amostras Ti35NB em aumentos de 300x (A) e 800x (B).....	97
Figura 63. Difratoograma - Amostra Ti35Nb.....	97
Figura 64. Curvas tensão X deformação (3 amostras de Ti puro submetidas a ensaio de compressão).....	100
Figura 65. Curvas tensão X deformação (3 amostras de Ti20Nb submetidas a ensaio de compressão).....	100
Figura 66. Curvas tensão X deformação (3 amostras de Ti25Nb submetidas a ensaio de compressão).....	101
Figura 67. Curvas tensão X deformação (3 amostras de Ti30Nb submetidas a ensaio de compressão).....	101
Figura 68. Curvas tensão X deformação (3 amostras de Ti30Nb submetidas a ensaio de compressão).....	102
Figura 69. Evolução do módulo elástico em função da concentração de nióbio em ligas porosas.....	103
Figura 70. Intensidade do Desgaste linear dos corpos de prova, em função do teor de nióbio.....	105
Figura 71 (A e B): (A) Indentação titânio puro poroso ao microscópio Neophot, 450X; (B) microestrutura do titânio poroso ao microscópio confocal a laser 2.130X 3D....	107
Figura 72 (A e B): (A) Indentação em Ti20Nb ao microscópio Neophot, 450X; (B) microestrutura da liga Ti20 Nb ao microscópio confocal a laser 2.130X 3D.....	108
Figura 73 (A e B): (A) Indentação em Ti25Nb ao microscópio Neophot, 450X; (B) microestrutura da liga Ti25Nb ao microscópio confocal a laser 2.130X 3D.....	109
Figura 74 (A e B): (A) Indentação em Ti30Nb ao microscópio Neophot, 450X; (B) microestrutura da liga Ti30 Nb ao microscópio confocal a laser 2.130X 3D.....	110
Figura 75 (A e B): (A) Indentação em Ti35Nb ao microscópio Neophot, 450X; (B) microestrutura da liga Ti35Nb ao microscópio confocal a laser 2.130X 3D.....	111

## Lista de Tabelas

Tabela 01. Propriedades mecânicas básicas obtidas de amostras das ligas de Ti estudadas após tratamento térmico a 1.000°C por 1 hora, seguido de resfriamento ao forno até 850°C e resfriamento lento a temperatura ambiente (Aleixo, 2009). .....	10
Tabela 2. Propriedades físicas do Nióbio.....	22
Tabela 3. Composição química (% de massa) de ligas de titânio biomédicas (Cremasco et. al. 2011) .....	30
Tabela 04. Classificação dos biomateriais com base em sua interação com o tecido circundante (Geetha, 2009).....	34
Tabela 5. Pó de titânio – especificações.....	46
Tabela 6. Pó de nióbio – especificações.....	46
Tabela 7. Concentrações de titânio e nióbio.....	48
Tabela 8. Massas das amostras processadas – corpos de prova cilíndricos 5mm x 5 mm.....	49
Tabela 9. Massas das amostras processadas – corpos de prova cilíndricos 8 mm x 12 mm.....	49
Tabela 10. Amostras processadas para a realização de procedimentos experimentais. .....	52
Tabela 11. EDX – Composição química do pó de Nióbio.....	60
Tabela 12. EDX – Composição química do pó de Titânio.....	60
Tabela 13. Valores de densidade teórica dos compactos não sinterizados.....	63
Tabela 14. Valores de densidade teórica dos corpos de prova sinterizados.....	64
Tabela 15. Valores de porosidade teórica dos compactos sinterizados e não sinterizados.....	66
Tabela 16. Porosidade teórica e tamanho médio de poro dos sinterizados, obtidos com auxílio do programa de análise de imagens Image J.....	67
Tabela 17. Distribuição porosa – Tamanhos de poro.....	70
Tabela 18. Análise quantitativa de elementos em compacto de Ti – Via EDS mapeamento.....	83
Tabela 19. Análise quantitativa de elementos Ti20Nb - Via EDS mapeamento.....	84
Tabela 20. Análise quantitativa de elementos Ti25Nb - Via EDS mapeamento.....	85
Tabela 21. Análise quantitativa de elementos Ti30Nb - Via EDS mapeamento.....	86

Tabela 22. Análise quantitativa de elementos Ti35Nb.....	87
Tabela 23. Análise quantitativa (%) das fases detectadas.....	98
Tabela 24. Módulo E e Tensão Limite de Escoamento em Ti e Ti(20, 25, 30, 35%)Nb. .....	102
Tabela 25. Intensidade do desgaste linear – Ensaio de desgaste por abrasão.....	105
Tabela 26. Dureza Vickers.....	112

## Lista de Abreviaturas

A	Alongamento
AR	alongamento relativo
ASTM	Sociedade Americana para Análise e Padronização de Materiais
ABS	Absorbância
CCC	Rede cristalina cúbica de corpo centrado
CPS	Contagem por segundo
CVD	Deposição química a vapor
DRX	Difração de raios- x
E	Módulo de elasticidade
EDS	Espectrometria por Energia Dispersiva de Raio X
FBS	Meio de diferenciação celular
GPa	Giga pascal
HAP	Hidroxiapatita
HC	Rede cristalina hexagonal compacta
ISO	International Organization for standardization
JCPDS	Joint Committee for Powder Diffraction Standards
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MO	Microscopia óptica
MC	Microscopia confocal
MPa	Mega pascal
MTT	Metabolismo mitocondrial
PVD	Deposição física à vapor
TLM	Liga porosa Ti-3Zr-2Sn-3Mo-25Nb
Ticp	Titânio comercialmente puro
PPM	Partes por milhão
RA	Redução de área
RPM	Rotações por minuto
IDL	Intensidade de Desgaste Linear

## Resumo

As recorrentes cirurgias de revisão para substituição de próteses ortopédicas se devem, dentre outros fatores, a problemas como durabilidade e incompatibilidade biomecânica. Assim, torna-se imperativo o desenvolvimento de novas ligas cujas propriedades mecânicas prolonguem a vida útil das próteses, reduzindo a necessidade de cirurgias de revisão. Dentre os biomateriais utilizados as ligas de titânio são mais promissoras, devido, principalmente, às suas propriedades mecânicas e elevada biocompatibilidade. O presente trabalho visou processar e estudar ligas Ti-(20-25-30-35)%Nb (em peso) porosas, via metalurgia do pó. Os materiais de partida, pós de Nb e Ti, foram caracterizados por análises químicas e avaliação microestrutural, via EDX, MEV e EDS, e depois foram misturados manualmente. As amostras foram processadas por prensagem a frio sob pressão de 200 MPa e sinterizadas em forno tubular sob as condições: 1250°C/2 horas/vácuo de  $10^{-6}$  mbar. A caracterização microestrutural foi realizada via microscopias óptica, confocal e eletrônica de varredura. Dentre os aspectos microestruturais de interesse, foi dada ênfase à porosidade e formações de fases. A porosidade das ligas foi estudada a partir de cálculo da porosidade teórica e com auxílio de software de análise de imagens *Image J*, realizando a mensuração dos poros e quantificação da área porosa. Os ensaios de compressão foram aplicados para a determinação do limite de escoamento e do módulo elástico. Aspectos estruturais, bem como a determinação e quantificação das fases formadas após as sinterizações, foram estudados a partir de resultados de difração de raios-x. Os ensaios de abrasividade e dureza forneceram baixos valores de desgaste por abrasão e elevada dureza HV. Os resultados demonstraram a eficiência dos parâmetros de processamento empregados na obtenção das ligas que apresentaram: elevada porosidade (37%); baixo módulo de elasticidade (8 GPa); boa resistência ao desgaste por abrasão e aumento da dureza pela presença de fase  $\beta$  e precipitação martensítica.

Palavras-chave: Biomateriais; Titânio, Porosidade; Metalurgia do pó; Caracterização microestrutural.



## Abstract

The recurrent revision surgeries for the substitution of orthopedic prosthesis are due to, among other factors, problems such as durability and biomechanical incompatibility. Thus, it is imperative the development of new alloys whose mechanical properties extend the life cycle of the prostheses, reducing the need of revision surgery. Among all of the biomaterials utilized, titanium alloys are most promising, due to its mechanical properties and high biocompatibility. The present work aims to process and study Ti-(20-25-30-35)%Nb (in weight) porous alloys, by powder metallurgy. The raw materials, Nb and Ti powder, were characterized through chemical analysis and microstructural evaluation, by means of EDX, SEM and EDS, and then manually mixed. The samples were processed by cold pressing under the pressure of 200 MPa and sintered in a tubular oven at: 1250°C/2 hours/vacuum of  $10^{-6}$  mbar. Microstructural characterization was carried out by confocal microscopy and scanning electron microscopy. Among the microstructural features of interest, emphasis was given to porosity and phase formation. The porosity of the alloys was studied by the calculus of theoretical porosity with the help of image analysis software *Image J*, performing the measurement of the pores and the quantification of the porous area. Compression tests were carried out in order to determine the yield value and Young's modulus. Structural aspects, as well as the determination and quantification of phases formed after sintering, were studied through X ray diffraction. Abrasion and hardness tests showed low values of wear by abrasion and high HV hardness. The results showed the efficiency of processing parameters employed in the production of alloys that presented: high porosity (37%); low Young's modulus (8 GPa); good resistance to abrasion and the increase of hardness due to the presence of  $\beta$  phase and martensitic precipitation.

Keywords: Biomaterials; Titanium; Porosity; Powder Metallurgy; Microstructural characterization

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1 Generalidades

Biomateriais são usados em dispositivos médicos para implantes no corpo humano de forma temporária ou permanente. A seleção desses materiais baseia-se primordialmente na aplicação a que se destinam.

O termo biomaterial foi definido na Conferência do Instituto Brasileiro de Desenvolvimento de Consenso em Saúde de 1982, como sendo qualquer substância (outra que não droga) ou combinação de substâncias, sintética ou natural em origem, que possa ser utilizada por um período de tempo, completa ou parcialmente como parte de um sistema que trate, aumente ou substitua qualquer tecido, órgão ou função do corpo (Helmus e Tweden, 1995).

Dispositivos permanentemente implantados, como é o caso dos implantes com aplicação ortopédica, devem, além de ser isentos de produzir qualquer resposta biológica adversa, permitir uma boa osteointegração.

A figura 1 exhibe próteses de articulações. Em “a” e “b” o material empregado é o aço 316 L e em “c” titânio puro.

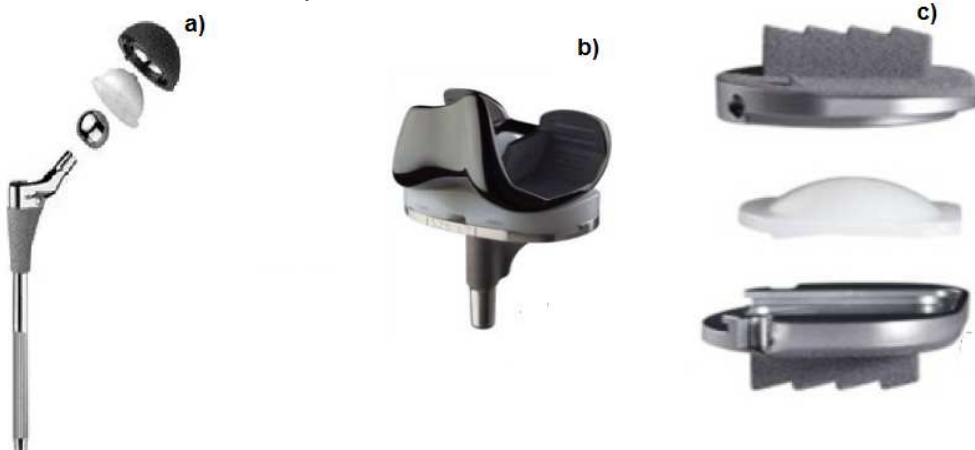


Figura 1. Próteses: femoral “a”; joelho “b” (Lopez, 2008) e disco intervertebral “c” (de Souza, 2009)

O titânio vem sendo cada vez mais utilizado na obtenção de ligas para fabricação de próteses ortopédicas, pois possibilita a fabricação de biomateriais metálicos osteointegráveis, isentos de elementos tóxicos e de respostas alérgicas, além de sua elevada resistência mecânica e à corrosão (de Souza, 2009).

---

## 1.2 Objetivo geral

O presente trabalho tem como objetivo geral, processar e caracterizar ligas de Ti (20-25-30-35Nb)% via metalurgia do pó, realizando ensaios mecânico e estudos estruturais e microestruturais.

## 1.3 Objetivos específicos:

- Avaliar a porosidade das ligas Ti-(20-25-30-35)%Nb, processadas via metalurgia do pó;
- Realizar análise microestrutural;
- Investigar o endurecimento do Ti mediante adições no teor de Nb;
- Analisar a resistência à compressão e módulo elástico das ligas porosas do sistema Ti-Nb;
- Avaliar a resistência ao desgaste abrasivo;

## 1.4 Justificativa

O progressivo aumento da expectativa de vida da população, e o crescente número de acidentes traumáticos, tem aumentado a demanda por cirurgias de implantação de próteses ortopédicas e cirurgias de revisão para substituição destas. As recorrentes cirurgias de revisão se devem, dentre outros fatores, a problemas como durabilidade e incompatibilidade biomecânica.

Assim, torna-se imperativo o desenvolvimento de novas ligas cujas propriedades mecânicas prolonguem a vida útil das próteses, reduzindo a necessidade de cirurgias de revisão. Dentre todas as ligas utilizadas, as de titânio são as mais promissoras, devido, principalmente, as suas propriedades biomecânicas e a elevada biocompatibilidade.

As principais causas das cirurgias de revisão estão relacionadas ao elevado módulo de elasticidade das próteses e à formação de tecido fibroso entre a prótese

---

e o tecido ósseo, características inerentes à incompatibilidade biomecânica das próteses, o que resulta em perda óssea e soltura prematura do implante (Zhu et al., 2008).

Assim, com o objetivo da introdução de próteses definitivas, que apresentem propriedades mecânicas equiparadas às do osso cortical, este trabalho propõe o processamento e caracterização de ligas do sistema Ti-Nb, via metalurgia do pó, que apresentem, dentre outras características: reduzido módulo elástico; maior porosidade e melhoria das propriedades mecânicas, frente ao Ti puro, sem a necessidade de tratamentos térmicos posteriores à sinterização.

---

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Breve histórico sobre a utilização do titânio

O titânio tem sido amplamente utilizado desde o século XIX sob a forma de óxidos e na indústria de tintas como um pigmento. Posteriormente, com o processamento do  $TiO_2$ , o titânio metálico passou a ser frequentemente empregado em conexões de tubulações nas indústrias.

Entre 1965 e 1990 o chamado Projeto Titânio, foi desenvolvido com o intuito de reduzir o atraso da pesquisa brasileira em relação aos países mais desenvolvidos no que se referia à área de obtenção e processamento de metais. A importância do Projeto Titânio para o Brasil deve-se, ainda, à aquisição de larga experiência referente ao titânio, cujo conhecimento e domínio das técnicas de produção e transformação foram estratégicos para o processo de industrialização de um país, uma vez que o mesmo encontra vasta aplicação nas indústrias aeronáutica, naval, química e petroquímica (Cho et al., 2006).

Vale ressaltar que o Projeto Titânio propiciou, na época, o uso de equipamentos ainda não utilizados até então na metalurgia brasileira como, por exemplo, fornos a vácuo para trabalho à alta temperatura, equipamentos para fusão por indução a vácuo e refusão por escória, entre outros (Cho et al., 2006).

Com densidade aproximada de 55% da do aço, as ligas de titânio passaram a ser largamente utilizadas na indústria em componentes que operam sob carregamento e em temperaturas baixas a moderadamente altas. O rápido crescimento na utilização industrial do titânio se deveu, inicialmente, ao alto nível de resistência mecânica e resistência à corrosão. (Donachie, 1985).

Verificadas as propriedades físicas e mecânicas do titânio, estas se mostram superiores à de vários metais e ligas metálicas, de tal forma que as aplicações desse metal expandiram-se para fins estruturais, principalmente em situações que requeiram materiais que reúnam elevada resistência mecânica e baixo peso (Silva et al., 2006).

Em 1940, devido a conflitos militares, os implantes de materiais metálicos tiveram considerável expansão. Há relatos de que na década de 40 vários metais

---

foram utilizados em implantes em ratos, e observaram que não houve reação adversa no tecido ósseo. Os principais metais utilizados foram titânio, aço inoxidável e ligas de cobalto e cromo (Bothe et al., 1940).

O primeiro implante de biomaterial à base de titânio foi realizado em 1951 e envolvia o emprego desse metal, puro, na confecção de placas e parafusos usados na fixação de ossos fraturados (Leyens e Peters, 2004).

Por apresentar elevada resistência à corrosão em temperaturas abaixo de 590°C (Banerjee et al., 2004), baixa densidade, ótima estabilidade química e combinação de baixo módulo de elasticidade com boa osteointegração, o titânio passou a ser utilizado como biomaterial metálico de grande valia em implantes ósseos e na confecção de acessórios ortodônticos (Aleixo, 2009).

A utilização das ligas de titânio deve-se ao conjunto de propriedades atribuídas a este, no entanto, no desenvolvimento de ligas com alto grau de biocompatibilidade está a necessidade da obtenção de um material com módulo de elasticidade inferior aos valores das ligas tradicionais (tipo  $\alpha + \beta$ ). Assim, as ligas de titânio vêm sendo continuamente submetidas a várias modificações com relação a sua composição e propriedades, a fim de satisfazer as necessidades de melhoria de sua função e duração em implante no corpo humano (Watters et al., 2005).

## **2.2 Propriedades do titânio e suas ligas**

O titânio possui baixa densidade (aproximadamente 4,51g/cm<sup>3</sup>), que associada à sua elevada resistência mecânica, confere a este metal uma similaridade em relação aos duralumínios, além do possível ganho de resistência mecânica por meio de tratamentos térmicos ou com a adição de elementos na liga que mantenham sua baixa densidade. Seu alto ponto de fusão (1668°C) permite o desempenho de suas funções estruturais em altas temperaturas, sem perdas significativas em suas propriedades mecânicas. Outra característica importante é a capacidade de resistir a uma ampla variedade de agentes corrosivos, e de formar ligas com pseudo-elasticidade e efeito de memória de forma (Pinto, 2005).

---

As diferenças entre o titânio puro e os metais leves como magnésio e alumínio devem-se principalmente ao seu polimorfismo. Essa propriedade fornece uma gama de oportunidades para o desenvolvimento de novas ligas. Assim, torna-se possível trabalhar não só com a decomposição de soluções sólidas metaestáveis, mas também com as transformações alotrópicas, fases intermediárias e intermetálicas, que permitem a obtenção de diferentes microestruturas e propriedades (Couto e Knörich, 2004).

A resistência à corrosão, característica do titânio puro, se baseia na formação superficial de um filme protetor de óxido muito estável e aderente. É mais inerte que o alumínio e tem mostrado melhor resistência à corrosão (Couto e Knörich, 2004)..

O titânio é um elemento alotrópico que existe em mais de uma forma cristalográfica, possui bons níveis de soldabilidade e conformabilidade, porém, muito reativo em altas temperaturas. O oxigênio difunde no titânio e fragiliza o metal, por isso, requer uma atmosfera inerte para processamento (Watters et al., 2005).

Couto e Knörich (2004) salientam que à temperatura ambiente, o titânio apresenta estrutura hexagonal compacta (hcp), representada pela fase  $\alpha$ . Essa estrutura transforma-se em cúbica de corpo centrado (ccc), representada pela fase  $\beta$  a 883°C. Esta temperatura de transformação pode ser alterada através da adição de elementos de liga. Os elementos estabilizadores da fase alfa, dentre os quais se destacam Al, Sn, Ga, C, O, N, elevam essa temperatura, ao passo que elementos estabilizadores da fase beta, como V, Mo, Nb, Cu, Fe, Cr e Ta, diminuem a temperatura de transição.

A obtenção das fases presentes através de adições de elementos de liga e de tratamentos termomecânicos constitui a base para o desenvolvimento de diversas ligas com diferentes propriedades (Couto e Knörich, 2004).

Para aplicações ortopédicas, o Ti e suas ligas são fortemente recomendados, vez que a adequada equiparação mecânica entre o osso e o material de implante está na razão entre limite de escoamento e módulo de elasticidade. Este valor, para osso cortical humano, é igual a 0,67%, sendo somente equiparado pelas ligas de titânio. Outro fator importante é a boa resistência à fratura e ductilidade em níveis mais elevados que outros metais tradicionais (Pinto, 2005).

Pinto (2005) lembra que as transformações que ocorrem no Ti e suas ligas dependem da temperatura de trabalho, da taxa de resfriamento e microestrutura

---

inicial, e que o processo de transformação martensítica é adifusional, envolvendo movimento cooperativo de átomos que resultam em mudança microscópica dos cristais da rede. Assim, os efeitos da adição de elementos de liga, provocam mudanças nos parâmetros elásticos que podem afetar as condições sob as quais ocorrem transformações independentes da temperatura.

O efeito local do uso de elementos de liga inibe o movimento dos planos atômicos, reduzindo as distâncias sobre as quais as regiões atômicas podem cooperar, diminuindo a velocidade de transformação, provocando, assim, a competição entre os dois mecanismos que são a transformação martensítica ou nucleação com crescimento da fase (Pinto, 2005).

Couto e Knörich (2004) explica que a martensita induzida por deformação é formada através de aplicação de tensão em ligas do tipo  $\beta$  que passaram por tratamento de têmpera e são caracterizadas pelo seu baixo módulo de cisalhamento em situações atérmicas, a transformação martensítica da rede cristalina ccc responde, através da maclação, à tensão aplicada.

### **2. 2. 1 Resistência ao desgaste, corrosão e fadiga**

Geetha (2009) ressalta que a longevidade de um biomaterial é determinada principalmente por sua resistência à abrasão e desgaste. O desgaste do material resulta em afrouxamento do implante, as partículas do material que sofreu desgaste podem causar diversas reações no tecido em que se depositarem (Cremasco et al., 2011). Assim, o desenvolvimento de implantes com resistência a corrosão e ao desgaste é de primordial importância para a longevidade do material no sistema humano.

Segundo Azevedo (2007), a resistência do biomaterial ao desgaste e corrosão é importante na análise da biocompatibilidade, vez que estes fatores constituem a principal causa da liberação de íons metálicos citotóxicos e, considerando que o biomaterial estará em contato contínuo ou intermitente com fluidos humanos, não deve causar resposta biológica adversa. A alta resistência à corrosão resulta em pequena ou insignificante liberação de íons, sendo assim um requisito básico para implantes metálicos.



---

Para Aleixo (2009), a relevância dos estudos acerca do desgaste de materiais biológicos deve-se à resposta dos tecidos que circundam esses implantes aos fragmentos gerados durante o processo de desgaste. A resposta dos tecidos ao redor do implante é um mecanismo natural de defesa do corpo e os fragmentos resultantes, combinado com carregamentos cíclicos induzem respostas imediatas do sistema imunológico, ocasionando infecções. Os processos de coagulação do sangue, acúmulo de leucócitos e macrófagos contribuem para a alteração do pH daquela região, o que torna o meio agressivo às ligas metálicas. O resultado desse processo é um ambiente onde o material metálico estará sujeito à corrosão e desgaste.

Mudali et al., (2003) esclarece que a tolerância do corpo humano a elementos de liga está relacionada à quantidade de íons liberados no tecido adjacente ao implante, devido à especificidade biológica e função de cada um desses elementos. Ligas de Co-Cr possuem excelente resistência à corrosão, entretanto não são recomendadas para próteses de articulações, vez que suas propriedades de desgaste são inferiores às de outras ligas, por sofrerem endurecimento por trabalho a frio requerendo, assim, procedimentos especiais de fabricação.

Dentre todos os materiais metálicos, o titânio e suas ligas estão entre os mais resistentes à corrosão. Algumas ligas de titânio do tipo  $\alpha+\beta$  exibem alta resistência mecânica e elevada resistência à corrosão, como as ligas: Ti-6Al-4V, Ti-5Al-2,5Fe, Ti-6Al-7Nb (Kokubo et al., 2006).

Os mecanismos de desgaste das ligas são basicamente agrupados em duas categorias: desgaste abrasivo e desgaste de adesão. Segundo Niinomi (2008) e Niinomi (2003), a perda por desgaste das ligas de titânio biomédicas é menor em um simulador de um fluido corporal do que no ar.

A resistência ao desgaste de ligas de titânio biomédica é dependente do tipo de liga e sua microestrutura é alterada de acordo com as condições de teste. A resistência à corrosão em ligas de titânio deve-se à formação de um filme de proteção passiva (óxido). Quanto mais forte o filme passivo, melhor é a resistência à corrosão dos implantes. (Niinomi, 2008).

Analisando a resistência ao desgaste de próteses confeccionadas em titânio cp, Shimura et al., (2001) encontraram grande desgaste para peças confeccionadas em titânio puro. Resultados similares em estudos anteriores de Kawalec et al.,

---

(1995) haviam revelado maior desgaste para peças de titânio quando comparadas a peças confeccionadas em Co-Cr-Mn.

A inferior resistência ao desgaste do Ti cp quando comparado a outros materiais, sugere a necessidade de estudos buscando formas de se reduzir o desgaste do titânio, seja pela inserção de elementos de liga e/ou controle das etapas de processamento e tratamentos posteriores (Ohkubo et al., 2002). Comparando o Ti cp às ligas: Ti-6Al-7Nb e à Ti-6Al-4V, Ohkubo et al., (2002) relatam que a liga Ti-6Al-7Nb e a Ti-6Al-4V maior resistência ao desgaste frente ao Ti cp e atribuem estes resultados à diferença de dureza e ao processo de deformação associado com a microestrutura, uma vez que a estrutura cristalina é um fator que influencia a resistência ao desgaste (Ahmed, 1996).

Aleixo (2009) comenta que uma das principais desvantagens do Ti cp e das ligas de titânio  $\alpha$  refere-se ao elevado desgaste do titânio, o que não é ideal para aplicação como biomaterial em próteses de articulações. No entanto, ligas  $\alpha + \beta$  e ligas  $\beta$ , apresentam reduzido desgaste em relação ao Ti cp e ligas  $\alpha$ , o que pode ser alcançado por meio do controle da adição de elementos de liga como Nb (Ahmed, 1996).

Aleixo (2009) ressalta que além de superior biocompatibilidade, resistência ao desgaste e corrosão, e baixo módulo de elasticidade, as ligas utilizadas em implantes devem apresentar comportamento adequado em relação à fadiga.

A resistência à fadiga é uma das propriedades mais importantes para a mecânica de biomateriais estruturais, porque, em geral, biomateriais são utilizados sob condições de carregamento cíclico. A fadiga é um processo de alteração estrutural permanente, localizado e progressivo, que ocorre em um material solicitado com tensões e deformações cíclicas, em um ou mais pontos do material, que pode culminar em trincas ou fratura completa após um número de ciclos suficientemente grande (ASTM – E 1823-07).

Falhas causadas por fadiga e desgaste são identificadas como principais motivos de perda de implantes ortopédicos, reabsorção óssea e falha prematura do implante (Aleixo, 2009).

No caso do titânio e suas ligas, o fenômeno de fadiga também é reportado como uma das principais causas de falha, como por exemplo, em implantes dentários, armação de dentaduras removíveis, placas ortopédicas e parafusos.

Lin et al., (2002) sugerem que o aumento da resistência à tração pode levar ao aumento da resistência à iniciação e propagação de trinca por fadiga, que por sua vez causa o aumento da resistência à fadiga (Niinomi, 2008).

Aleixo (2009) estudou as propriedades mecânicas de ligas de titânio, submetendo-as a tratamento térmico, obteve os resultados expostos na tabela 01.

Tabela 01. Propriedades mecânicas básicas obtidas de amostras das ligas de Ti estudadas após tratamento térmico a 1.000°C por 1 hora, seguido de resfriamento ao forno até 850°C e resfriamento lento a temperatura ambiente (Aleixo, 2009).

Liga	$\sigma_t$ (MPa)	$\sigma_e$ (MPa)	$\Delta A$ (%)	RA (%)	E (GPa) tração	E (GPa) ultrasom	Dureza Vickers	$S_f$ (MPa)
Ti-25Nb-2Sn	930,9 ± 9,6	829,7 ± 9,2	3,7 ± 0,3	4,0 ± 1,8	74,5 ± 6,7	87,3	315,3 ± 11,7	258,4 ± 32,1
Ti-25Nb-4Sn	780,0 ± 9,4	731,2 ± 4,3	4,0 ± 0,8	4,5 ± 2,2	74,3 ± 4,6	81,0	266,9 ± 8,9	187,5 ± 19,1
Ti-25Nb-8Sn	716,5 ± 9,1	460,1 ± 6,9	6,4 ± 1,2	8,0 ± 1,1	59,0 ± 6,7	71,9	236,6 ± 2,3	167,5 ± 14,6
Ti-30Nb-2Sn	559,5 ± 5,3	318,4 ± 8,9	31,2 ± 9,4	41,4 ± 4,3	66,0 ± 6,8	69,2	253,9 ± 1,2	228,7 ± 21,6
Ti-30Nb-4Sn	656,5 ± 4,6	578,9 ± 9,3	18,1 ± 5,4	19,4 ± 5,7	69,1 ± 9,4	70,1	237,0 ± 13,7	180,9 ± 25,3
Ti-30Nb-8Sn	577,1 ± 7,2	567,4 ± 8,4	34,9 ± 7,4	48,0 ± 6,9	58,9 ± 6,9	72,3	186,6 ± 4,8	149,5 ± 15,8
Ti-35Nb-2Sn	622,5 ± 3,2	554,7 ± 6,7	16,1 ± 4,1	20,1 ± 3,4	69,8 ± 9,7	63,9	206,0 ± 3,9	200,5 ± 26,2
Ti-35Nb-4Sn	582,9 ± 3,0	515,8 ± 6,7	19,1 ± 4,6	30,0 ± 9,2	51,5 ± 6,7	67,5	181,9 ± 7,7	157,7 ± 18,0
Ti-35Nb-8Sn	468,0 ± 8,6	462,2 ± 9,0	31,0 ± 5,7	57,2 ± 3,8	68,3 ± 9,3	83,5	176,9 ± 4,9	160,4 ± 20,5

Ensaio de fadiga realizados por Aleixo (2009), mostraram que amostras das nove composições apresentaram limite de resistência à fadiga inferior ao da liga Ti-6Al-4V. Tais amostras foram submetidas a tratamentos térmicos que resultaram na precipitação da fase  $\alpha$  em matriz  $\beta$ .

### 2.2.2 Classificação das ligas de titânio

As ligas de titânio tem suas propriedades determinadas pela composição química e microestrutura, sendo classificadas em três principais grupos: ligas  $\alpha$ , ligas  $\beta$ , ligas  $\alpha + \beta$ , e os secundários: próximo a  $\alpha$  e próximo a  $\beta$ , que refletem a contribuição das fases  $\alpha$  e  $\beta$  na microestrutura (Leyens e Peters, 2004).

---

## Ligas $\alpha$

As ligas  $\alpha$  são aquelas que não permitem qualquer retenção de fase  $\beta$  à temperatura ambiente, mesmo na forma metaestável. A presença de elementos  $\alpha$  estabilizadores, como o carbono e oxigênio, elevam as linhas de transformação  $\alpha$  para  $\alpha+\beta$  e de  $\alpha+\beta$  para  $\beta$ , fazendo com que mesmo uma liga resfriada no campo  $\alpha+\beta$  permaneça termodinamicamente instável, transformando-se em  $\alpha$  à temperatura ambiente (Oliveira, 2007).

Entretanto, ligas de titânio  $\alpha$  e próximo a  $\alpha$  apresentam pouca forjabilidade e estreitas faixas de temperaturas de forjamento quando comparadas a ligas  $\alpha+\beta$  ou  $\beta$ , especialmente a temperaturas abaixo da temperatura de transformação. Essas ligas apresentam também baixa ductilidade, com uma forte tendência à formação de trincas internas e na superfície do metal. (Laheurte et al., 2005). Ligas de titânio  $\alpha$  que contenham Sn, Al ou Zr são preferenciais para aplicações tanto sob alta quanto a baixas temperaturas. (Patankar, 2004).

## Ligas $\alpha + \beta$

Ligas contendo maior quantidade de estabilizadores  $\beta$ , o que resulta em 10-30% de fase  $\beta$  na microestrutura, são conhecidos como ligas  $\alpha+\beta$ . Estas ligas são formuladas para que a fase  $\alpha$  (hexagonal compacta) e fase  $\beta$  (cúbica de corpo centrado) co-existam à temperatura ambiente com quantidade, em volume, de fase  $\beta$  entre 10 e 30%. Ligas com estabilizadores  $\beta$  ainda mais altos, onde fase  $\beta$  pode ser retida pelo resfriamento rápido são conhecidas como ligas  $\beta$  metaestáveis (Geetha, 2009).

A fase  $\beta$ , apesar de ser ccc, não apresenta maior ductilidade quando comparada à fase  $\alpha$ . Isto porque, a estrutura hexagonal permite maclação, criando planos de deslizamento, além dos planos basais. O Ti pode ainda ser endurecido por solução sólida e por processamento térmico abaixo de  $\beta$ -transus. Ele possui

---

grande resistência mecânica e aumenta a dureza quando envelhecido entre 450-650°C, onde ocorre nucleação de fase  $\alpha$  e transformação da fase  $\beta$ .

As principais vantagens são a maior capacidade de trabalho a frio, comparada às ligas  $\alpha$  e  $\beta$ , e maior capacidade de endurecimento, mesmo em peças espessas (Watters et al., 2005). As desvantagens são: maior densidade; menor resistência à fluência, e outra peculiaridade da liga é a precipitação martensítica a partir da fase metaestável quando trabalhada a frio (Laheurte et al., 2005).

### **Ligas $\beta$**

Possuem elevadas concentrações de solutos estabilizadores da fase  $\beta$ , apresentando somente esta fase em equilíbrio termodinâmico à temperatura ambiente, ou ainda, com cinética de crescimento de  $\alpha$  baixa, a ponto de não verificar-se a ocorrência de  $\alpha$  ou  $\alpha + \beta$ , predominando a fase  $\beta$  metaestável após tratamentos térmicos convencionais. Entretanto, os distintos tratamentos térmicos aplicados as ligas alteram suas microestruturas e propriedades mecânicas (Laheurte et al., 2005).

Assim, quando se encontram na condição recozida, as ligas  $\beta$  apresentam alta ductilidade, que é atribuída à estrutura CCC da fase  $\beta$  que, neste caso, pode ser facilmente retida a temperatura ambiente; quando solubilizadas as ligas  $\beta$  apresentam boa ductilidade, boa tenacidade e excelente conformabilidade, inadequadas para uso em temperaturas elevadas, uma vez que começam a precipitar a fase  $\alpha$ , sendo necessário, portanto, uma previa estabilização de fases ou tratamento de envelhecimento, para uso em altas temperaturas (Oliveira, 2007).

As ligas do tipo  $\beta$  são tratáveis termicamente por envelhecimento, o que pode levar à formação da fase  $\omega$  metaestável. Essas ligas podem ser temperadas ou, simplesmente, apresentar uma mistura estável de fases  $\alpha$  e  $\beta$ , com a fase  $\alpha$  precipitando-se no contorno de grão de  $\beta$ . A estabilidade da fase  $\beta$ , após têmpera das ligas de titânio do tipo  $\beta$ , está ligada a sua habilidade de transformar a fase  $\beta$  em martensita  $\alpha'$  sob deformação ou em fase  $\omega$  atérmica durante o processo de têmpera (Laheurte et al., 2005).

---

Enquanto o Nióbio é considerado um elemento  $\beta$ -estabilizador eficiente, sabe-se que o Sn, em ligas Ti-Nb-Sn, pode apresentar-se como elemento supressor da fase  $\omega$  (Matsumoto et al., 2007). Ligas de Ti contendo até 15% de Nb em peso e submetidas a resfriamento brusco, permitem obter estrutura essencialmente martensítica do tipo  $\alpha'$  (hexagonal compacta) acicular (Aleixo, 2009). É Nesta classe de ligas que se verificam os maiores níveis de resistência mecânica. Essas ligas têm boa conformabilidade, mas baixa soldabilidade, são frágeis em temperaturas criogênicas e não são indicadas para uso acima de 350° C, pois a fase  $\beta$  possui baixa resistência à fluência (Oliveira, 2007).

### Ligas $\omega$

A fase  $\omega$  ocorre a partir da instabilidade da fase  $\beta$ , decorrente do processo de resfriamento rápido, sendo um precipitado de estrutura hexagonal. Por vezes, apresenta-se como uma fase em transição da fase  $\beta$  para a fase  $\alpha$ , que pode ocorrer devido a tratamentos térmicos. Ela aparece em ligas com fase  $\beta$  metaestável, e pode levar à fragilização.

A fase  $\omega$  pode ocorrer como um precipitado da decomposição da fase  $\beta$  durante o envelhecimento em temperatura em torno de 400 °C. Também pode ser induzida por deformação nas ligas  $\beta$  metaestáveis, neste caso, a fase  $\omega$  é tida como uma estrutura intermediária na transformação induzida por deformação de  $\beta$  na martensita  $\alpha'$  (Oliveira, 2007).

No processo de seleção de novas ligas de titânio para aplicações cirúrgicas, a maioria delas pertence a  $\alpha + \beta$  ou  $\beta$  metaestável, devido ao seu baixo módulo de elasticidade e à presença de elementos biocompatíveis tais como: Mo Nb, Ta e Sn, que podem reduzir o módulo de elasticidade sem comprometer a resistência (Geetha, 2009).

---

### 2.3 Processamento das ligas de titânio biomédicas - Metalurgia do pó.

A metalurgia do pó tem demonstrado ser uma técnica eficiente na obtenção de ligas de titânio com porosidade controlada, uma vez que além de permitir o processamento deste metal ainda na fase sólida, permite o domínio do grau de consolidação do pó, através do controle dos parâmetros de processamento.

Conforme salienta Knewitz, 2009, a metalurgia do pó se distingue dos processos metalúrgicos convencionais por: permitir a obtenção de peças em grandes séries, tornando o processo mais competitivo, produzir componentes com características físicas e estruturais impossíveis de se obter por outro processo metalúrgico; utilizar pós metálicos e não-metálicos como matéria prima e pela ausência da fase líquida ou presença principal dessa durante o processo;

A possibilidade de controle exato na composição química desejada do produto final, a pureza dos produtos obtidos e a facilidade de automação do processo produtivo tornam a metalurgia do pó uma forte produtora de peças para praticamente todos os ramos da indústria (Moro e Auras, 2007). Compactos de titânio obtidos por esta técnica encontram vasta aplicação como materiais estruturais, tanto na indústria como na área biomédica, por apresentarem excelentes propriedades físico-químicas e mecânicas (Braga et. al., 2007).

Braga et al. (2007) explicam que a metalurgia do pó consiste em uma técnica utilizada para produzir compostos metálicos ou cerâmicos através da produção do pó, e de sua consolidação pela aplicação de pressão e calor sob temperaturas abaixo do ponto de fusão do constituinte principal. As etapas de processamento de um material metálico por esta técnica envolvem, entre outras, a moagem dos pós, bem como a conformação e sinterização de peças a partir dos mesmos.

Devido à alta reatividade química e baixa condutividade térmica que elevam os custos de processamento do titânio, a metalurgia do pó vem sendo introduzida como alternativa mais econômica e eficiente (Goia, 2013).

Outra característica interessante na rota de produção da metalurgia do pó é a porosidade do material obtido, o controle dos parâmetros de compactação e sinterização influenciam diretamente na porosidade final, o que pode ser indesejável para diversos materiais, no entanto, muito benéfico para outros, como para biomateriais osteointegráveis (Machado, 2008).

---

Os principais aspectos concernentes à obtenção do pó são: o tamanho médio das partículas do pó, morfologia; a composição química das referidas partículas e as microestruturas obtidas. Seguido da obtenção do pó, ocorre o processo de moagem. Por meio desse processo forças de impacto, atrito, cisalhamento e compressão vão atuar sobre as partículas metálicas maiores, promovendo a sua quebra, diminuindo o tamanho médio de partículas, por processos como microforjamento, fratura, aglomeração e desaglomeração. (Cho et al., 2006).

Após a moagem, segue-se a etapa de conformação, baseada na compactação ou prensagem do pó contido no interior de uma matriz rígida ou de um molde flexível através da aplicação de pressão (Bocanegra-Bernal et al., 2004).

### **2.3.1 Características dos pós metálicos.**

Como explica Knewitz (2009), as características dos pós empregados são de grande importância na obtenção de peças via metalurgia do pó, tendo em vista que a composição química, o tamanho, a densidade e a morfologia das partículas, provocaram diversas interferências nas etapas de processamento.

A escolha do tipo de material particulado depende do tipo a ser usado para conformação e sinterização depende do fator de forma da partícula, bem como sua rugosidade superficial, Pós não esféricos apresentam baixa escoabilidade, sendo por vezes, necessária a adição de lubrificantes para melhorar a compactação, com preenchimento uniforme da matriz (German, 1994).

Chiaverinni (2001) explica que a morfologia da partícula é determinada pelo processo de obtenção dos pós. Como a exemplo dos pós de formato esférico que são obtidos por a atomização – processo físico bastante disseminado, que consiste na quebra de um líquido em pequenas gotas com diâmetros menores que 150  $\mu\text{m}$ . (Cho, S. W. et. al., 2006). Um fluxo, perturbador, entra em processo de colisão com o metal fundido e da colisão entre estes, formam-se as gotículas que se transformam em pó por rápido resfriamento. Dependendo de que meio ou processo é utilizado para a produção das gotículas, a atomização pode ser classificada em: atomização gasosa, atomização em água, por centrifugação e a vácuo (N. A., Braga et. al., 2007).



Pós de formato irregular podem ser obtidos por hidretação metálica, neste processo, o metal é hidrogenado, moído e desidretado sob vácuo e altas temperaturas. A figura 2 expõe exemplos de formatos de pós obtidos por diferentes técnicas.

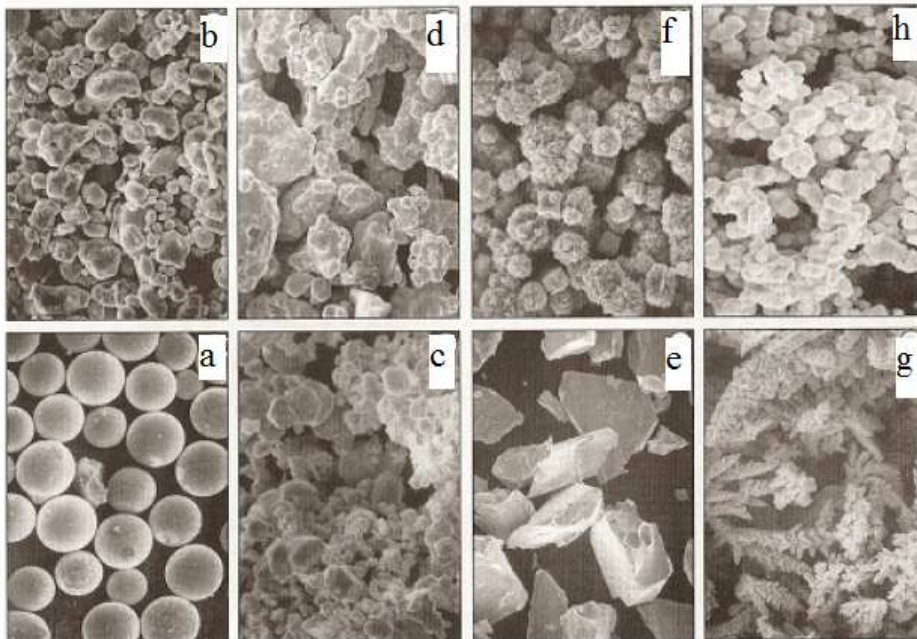


Figura 2. Morfologia dos pós empregados na obtenção de peças via metalurgia do pó: a) esférica; b) arredondada; c) aglomerada; d) irregular; e) angular; f) com picos g) dendrítica e h) porosa. Adaptado de Knewitz (2009).

### 2.3.2 Compactação

Braga et. al. (2007) discorrem sobre os dois tipos básicos de prensagem. A prensagem uniaxial e a isostática, discutindo as aplicações de ambas. Na prensagem uniaxial, a compactação do pó é realizada em uma matriz rígida, por aplicação de pressão na direção axial, através de punções rígidos. É utilizada para conformar peças que não apresentam relevo superficial na direção de prensagem. Na prensagem isostática, a compactação do pó se dá no interior de um molde flexível, sobre o qual atua um fluido pressurizado. Este procedimento assegura uma distribuição homogênea da pressão sobre a superfície do molde. É empregada na fabricação de peças com formato complexo que apresentam relevos em duas ou

---

mais direções, ou em peças que possuem uma de suas dimensões muito maior que as demais, como no caso de tubos e barras.

Bocanegra-Bernal et al., (2004) esclarecem que um aspecto importante a ser considerado é o domínio da forma e faixa granulométrica do pó, pois a compactação de pós com formatos irregulares, leva à obtenção de material mais poroso, devido a aspectos relacionados com a baixa fluidez e conseqüente baixo grau de preenchimento das cavidades do molde.

Cho et al., (2006) salientam que a compactação é uma etapa importantíssima na técnica da metalurgia do pó, contudo, a etapa seguinte, sinterização, é determinante das propriedades do material, uma vez que é através desta que são determinadas as microestruturas do material.

### **2.3.3 Sinterização**

A sinterização é um processo de consolidação por aquecimento. Neste processo as partículas do pó são unidas formando agregados de alta resistência mecânica (Cho et al., 2006). Como conseqüência, tem-se a diminuição da porosidade da peça e o aumento da densificação. A sinterização ocorre entre 1/2 a 2/3 da temperatura de fusão, o suficiente para causar difusão atômica ou fluxo viscoso. A força motriz para a sinterização é a redução da energia livre e da área superficial, obtida pela substituição de um pó solto (cujas superfícies têm alta energia) por um sólido ligado, cujos contornos de grão apresentam energia mais baixa.

A transferência de massa durante a sinterização se dá pelos seguintes mecanismos: escoamento viscoso ou plástico; difusão atômica que pode ocorrer não somente ao longo dos contornos de grão, ou entre as partículas, mas também no interior dos grãos; materiais voláteis evaporam nas superfícies convexas das partículas e se condensam nas superfícies côncavas de outras, devido aos diferenciais pressão-vapor e, a energia superficial do sólido no líquido é maior nas superfícies convexas que nas côncavas. Portanto, a sinterização na fase líquida provoca uma redução na energia superficial (Bocanegra-Bernal et al. 2004).

---

É comum o uso de alto vácuo durante a sinterização do titânio. Este procedimento é necessário devido à formação de uma camada de óxido superficial que, apesar de inicialmente ser dissolvida, pode surgir novamente devido a alta reatividade deste metal (Crolius et al., 2005).

Apesar do uso da sinterização a vácuo ser o método mais amplamente utilizado, pode-se, alternativamente, utilizar argônio purificado para a sinterização. A densificação em argônio é um pouco menor que no vácuo. O forno utilizado para a sinterização, além de permitir a entrada de gás inerte para experimentos nos quais a mesma é requerida, funciona com uma bomba de difusão gasosa, podendo-se estabelecer um conjunto de bombas que permita serem atingidos vácuo de até  $10^{-7}$  Torr a temperaturas de picos (Crolius et al., 2005).

Por serem altas as velocidades de difusão, a sinterização é geralmente feita a temperaturas maiores que  $880\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A microestrutura que surge após lento resfriamento em ligas de titânio é a beta transformada, a qual é considerada uma estrutura inferior àquelas obtidas por materiais trabalhados convencionalmente. Esta limitação não é significativa para peças obtidas a partir de titânio puro comercial, porque a tensão estática e a resistência à corrosão são mais importantes. Somente propriedades relacionadas à fadiga e à tenacidade à fratura são afetadas por esta microestrutura (Braga et al., 2007).

Braga et al., (2007) esclarecem que a sinterização de pré-formas permite, através do controle granulométrico e dos parâmetros de processamento do pó, obtenção de sinterizados com porosidades diversas, os quais demonstraram a dependência da porosidade em relação ao tamanho médio inicial das partículas do pó.

Existem variações da técnica convencional da metalurgia do pó, as quais podem ser utilizadas na produção de titânio metálico poroso, agregando detalhes como um maior grau de porosidade ou, ainda, um maior controle no formato e tipo de poros às estruturas obtidas (Braga et al., 2007).

A sinterização de pré-formas é importante, pois provê uma melhoria nas propriedades mecânicas dos compactos em relação à sinterização do pó livre, mas para se obter a porosidade desejada no metal faz-se, então, necessário trabalhar com as menores pressões de compactação possíveis. Pois quanto menor for a

pressão maior será a porosidade, existindo um limite, uma vez que não foi possível obter compactos para pressões inferiores a 50 MPa (Braga et al., 2007).

Com o propósito de obter compactos com porosidade controlada, Braga et al. (2007), submetem amostras de pó de Ti (com tamanho médio de partículas de 88, 177, 250, 350 e 590  $\mu\text{m}$ ) à prensagem uniaxial a 110 MPa e sinterização a 1200°C em vácuo de  $10^{-7}$  Torr. Os resultados encontrados são demonstrados na figura 02, por meio da qual se verifica a porosidade em função do tamanho médio das partículas do pó utilizado para a obtenção dos compactos. As porosidades variaram entre 35 e 40%, evidenciando que o aumento da porosidade é diretamente relacionado ao aumento do tamanho médio das partículas do pó.

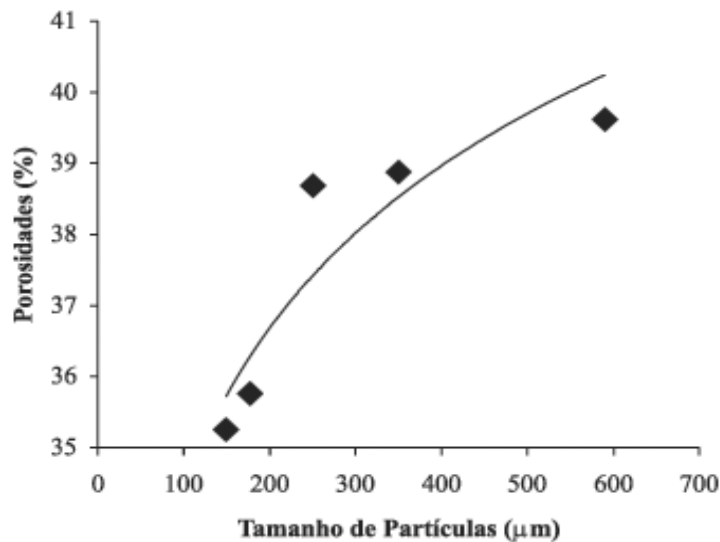


Figura 3. Variação da porosidade de compactos de titânio puro em função do tamanho médio das partículas do pó (BRAGA et. al., 2007).

A figura 03 exibe os poros em um compacto de titânio puro sinterizado por Guimarães (2012). A sinterização no estado sólido ocorreu a 1.250°C e os poros são de formato não-esféricos, apresentando extremidades pontiagudas em função da forma e do tamanho das partículas do pó. A formação deste tipo de poro é inerente à técnica da sinterização do pó. Também é possível perceber a porosidade não se concentra apenas na superfície do compacto, mas se propaga para o interior do mesmo.

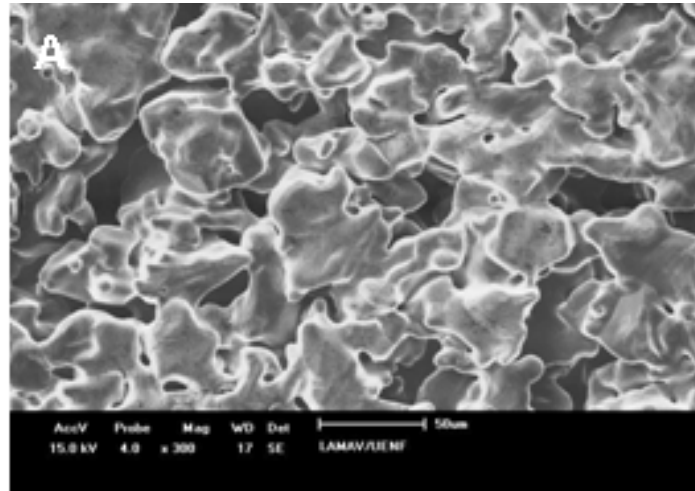


Figura 4. MEV de compacto de titânio puro poroso pós-sinterização (Guimarães, 2012).

### 2.3.3.1 Sinterização no estado sólido

As reações que ocorrem na sinterização no estado sólido são termicamente ativadas e algumas dessas reações ocorrem espontaneamente quando uma temperatura particular é atingida; outras reações ocorrem lentamente em um amplo intervalo de temperatura e somente entre as partículas em contato. Nesse caso, não só a temperatura, mas também o tamanho de partícula e a área de contato entre elas são muito importantes (Germam, 1994). A figura 5 ilustra a sinterização por fase sólida

Em geral as reações no estado sólido envolvem três processos subsequentes: o transporte de substâncias potencialmente reativas (íons) para as superfícies de contato dos componentes em reação, a própria reação entre os componentes em contato e o transporte dos produtos das reações para fora dos lugares onde ocorre a reação, ou seja, as reações dependem da taxa de transporte dos reagentes e produtos das reações. Por esse motivo, em geral, a difusão é o processo que determina as reações e suas velocidades (W. A. Kaysser, 1993).

Na sinterização por fase sólida, o material é transportado sem que haja qualquer tipo de líquido. Existem diversas formas de transporte de material nos quais o material é transportado para região de contato entre as partículas vizinhas e podem ocorrer por: fluxo viscoso; difusão atômica ou transporte de vapor. Outras

---

formas de transporte como o deslocamento de partículas inteiras com o deslizamento e rotação de partículas, podem apresentar ainda mais eficiência em relação aos demais (Savi, 2011).

Independente dos mecanismos envolvidos na sinterização, sempre obtém-se rigidez e densificação pelo aumento da área de contato entre as partículas e melhor empacotamento da matéria (Savi, 2011).

De acordo com Seeber (2008) a sinterização pode ser dividida em três estágios principais conforme observa-se na figura 5:

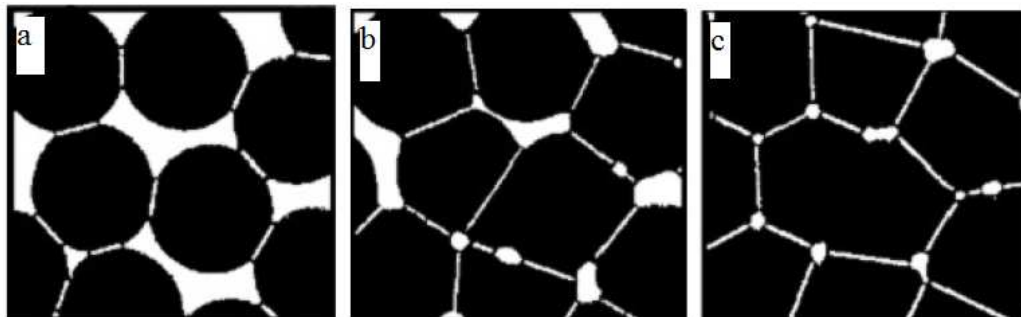


Figura 5. Estágios da sinterização por fase sólida: a) Inicial b) Intermediário c) Final (Seeber, 2008).

No estado inicial, os contatos entre as partículas iniciam a formação da continuidade da matéria e transforma em pontes sinterizadas, os pescoços, que atuam como micro soldas no contato entre partículas, porém mantendo a individualidade das partículas. (Savi, 2011). Durante este estágio ocorre aquecimento caracterizado pelo rápido alargamento dos contatos. De acordo com o modelo experimental o pescoço cresce obedecendo uma lei experimental do tempo Thümmeler e Oberacker, 1993).

No estado intermediário, ocorre crescimento da relação pescoço/raio da partícula, excedendo certo valor após um crescimento acentuado dos contatos de tal modo que as partículas começam a perder sua individualidade (Savi, 2011). Esse estágio é caracterizado pelo crescimento do grão e densificação do material. Além disso uma gradativa redução nos raios de curvatura dos poros faz com que formem-se redes de poros comunicantes ou interconectados ao longo do volume da peça. Os poros usualmente estão nos contornos de grão são interconectados entre si e com a superfície do material. Essa etapa é caracterizada como a que produz a maior

retração de volume do sinterizado e o crescimento do grão resulta em uma nova microestrutura (German e Bose, 1997).

No estágio final ocorre isolamento e arredondamento dos poros que sendo fechados perdem sua forma irregular, o que caracteriza uma densidade entre 90 e 95 % da densidade teórica. O aumento da continuidade da matéria desce o crescimento do pescoço até o coalescimento dos poros, acarreta o aparecimento de tensões ao longo do volume do material sinterizado. Muitas dessas tensões apresentam comportamento mais evidente durante o primeiro estágio da sinterização, pois é afetado diretamente pelo processo de compactação e está associado à área de contato existente entre as partículas no início do processo (Seeber, 2008)

## 2.4 Utilização do Nióbio como biomaterial

### 2.4.1 Nióbio - Propriedades

O nióbio é um metal refratário com elevado ponto de fusão e se destaca por apresentar características de supercondutividade a temperaturas inferiores a 264°C, baixa resistência à oxidação, densidade pouco superior à do ferro, e elevada resistência ao ataque químico por ácidos e metais líquidos (Luz et al., 2010).

Tabela 2. Propriedades físicas do Nióbio.

<b>Estado físico</b>	<b>Sólido</b>
Estrutura cristalina	Cúbica de corpo centrado
Cor e aparência	Cinza metálico
Ponto de fusão	2468° C
Ponto de ebulição	4744° C
Condutividade térmica	54,2 W/mK
Densidade	8.570g/cm <sup>3</sup>
Volume molar	10,83cm <sup>3</sup> /mol
<i>Capacidade calorífica</i>	24,62 J/molK

---

Luz et al., (2010) relatam que o Nióbio começou a ser amplamente utilizado por volta de 1950. Por estar entre os mais leves dos metais refratários, era utilizado principalmente em ligas Nb-Zr; Nb-Ta-Zr e Nb-Ti, para utilização nas indústrias espacial e nuclear. Posteriormente a Nb-Ti foi utilizada na fabricação de magnetos supercondutores em tomógrafos de ressonância magnética para diagnósticos por imagem.

Atualmente o sistema Ti-Nb tem sido frequentemente estudado para a produção de próteses ortopédicas. Hanada et al., (2005) destacam a relevância do estudo das ligas do sistema Ti-Nb utilizadas como biomateriais, a fim de se desenvolver ligas com mínima citotoxicidade e com módulo de elasticidade próximo ao do osso humano. O módulo de elasticidade nas ligas Ti-Nb depende, dentre outros fatores da concentração de Nb.

Dados do Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM) apontam o Brasil como autossuficiente na produção de nióbio, tendo atingido em 2007, 96,6% a produção mundial (Luz et al., 2010), tornando esse elemento de liga, interessante do ponto de vista comercial, posto que pode ajudar a redução nos custos de produção de ligas de titânio biomédicas.

O Nb é um elemento de liga do tipo beta-estabilizador muito eficiente. Na figura 6 está representado o diagrama de fases em equilíbrio do sistema Ti-Nb. Onde as fases sólidas no equilíbrio do sistema Ti-Nb são Cúbica de Corpo Centrado ( $\beta$ -Ti, Nb) em solução sólida, com solubilidade total em torno de 882°C; e Hexagonal Compacta ( $\alpha$ -Ti) em solução sólida a baixas temperaturas, com solubilidade restrita de Nb. (Luz, et al., 2010).



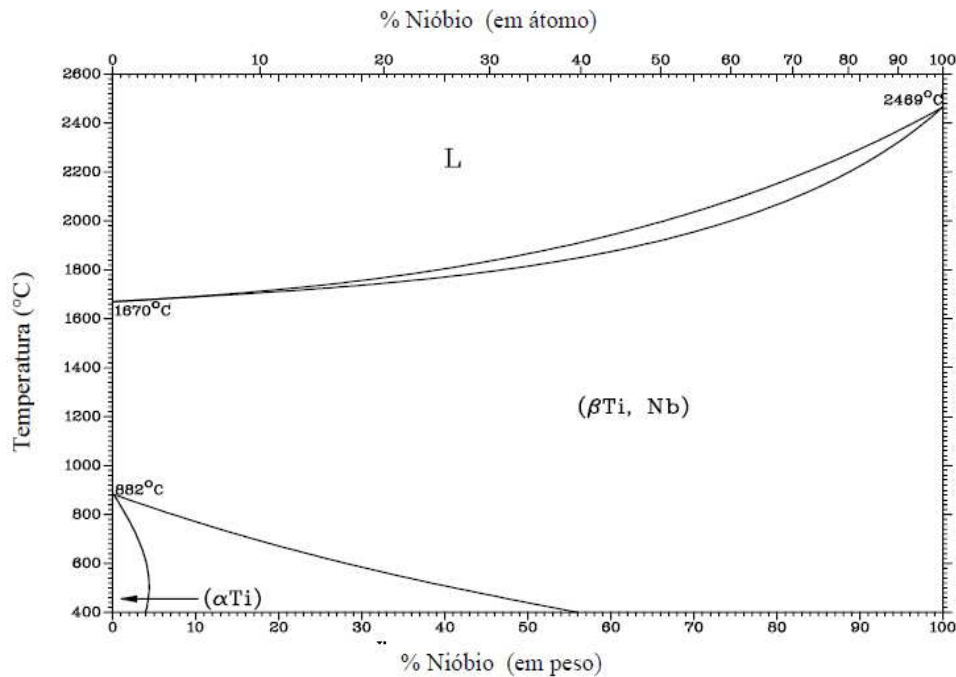


Figura 6. Diagrama de fases do sistema binário Ti-Nb. (ASTM, 1996).

O diagrama de fases Ti-Nb é isomorfo, não apresentando transformações congruentes ou reações invariantes. Observa-se que o aumento na concentração de nióbio provoca a redução da temperatura  $\beta$ -transus, indicando a característica estabilizadora do nióbio. Porém, conforme se aumenta a concentração de nióbio, é necessário aumentar também a temperatura de sinterização, devido ao elevado ponto de fusão desse metal (Casagrande, 2011).

#### 2.4.2 Influência do teor de nióbio no módulo de elasticidade do sistema Ti-Nb

Oliveira (2007) ressalta que desenvolvimento de ligas titânio que apresentem baixo módulo de elasticidade, deve-se à necessidade da obtenção de um novo material para aplicações em próteses ortopédicas.

O Titânio e suas ligas, a exemplo do Ti-6Al-4V, têm sido amplamente utilizados em biomateriais, por causa de suas melhores propriedades mecânicas e resistência à corrosão, quando comparados aos aços inoxidáveis e ligas de Co-Cr

(Taddei et al., 2004). No entanto, o módulo de elasticidade do Ti-6Al-4V (110 GPa) apresenta-se muito maior que o do osso cortical humano (10-30 GPa).

No implante, utilizando um material que apresenta módulo de elasticidade muito superior ao do osso humano, pode ocorrer perda óssea, soltura de material e falha prematura do implante (Zhu et al., 2008). Portanto, um requisito importante para biomateriais é a redução do módulo de elasticidade para valores mais próximos ao do osso da região do implante.

A figura 7 apresenta módulos de elasticidade das ligas utilizadas como biomateriais.

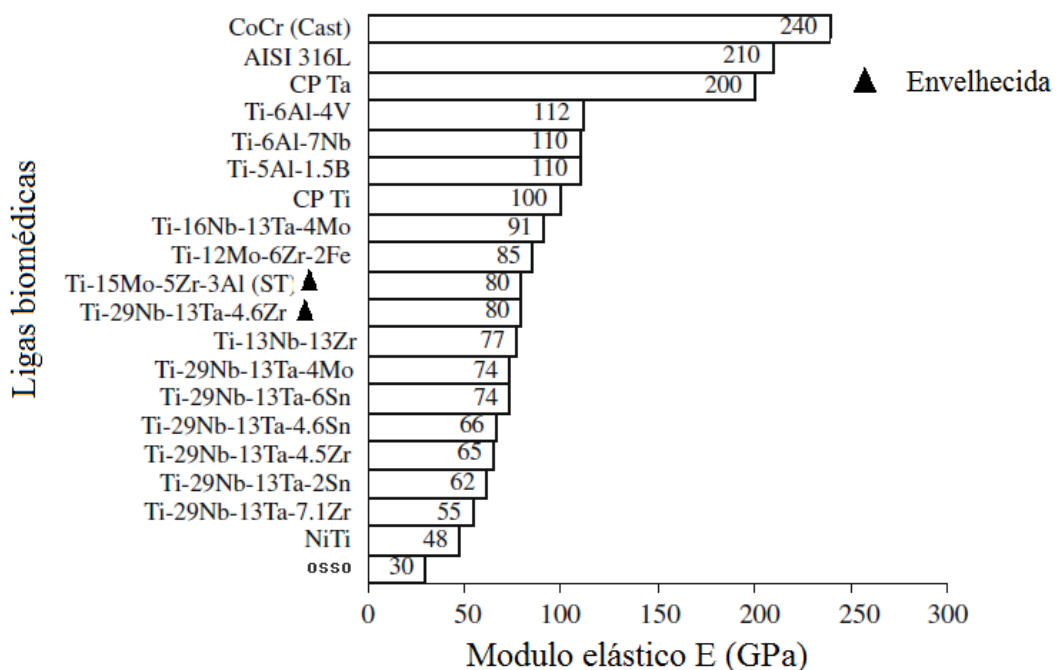


Figura 7. Módulo de elasticidade (E) das ligas biomédicas (Geetha, 2009).

Delvat et al., (2008), estudaram a citotoxicidade e biocompatibilidade dos metais puros e algumas ligas metálicas biomédicas. De acordo com seus relatórios, o cromo, níquel e cobalto, que podem causar problemas alérgicos, devem ser evitados em biomateriais. Ligas de Ti tipo  $\beta$  que contém os elementos Nb, Zr, Ta, Mo ou Sn, apresentam módulo de elasticidade menor e são materiais mais promissores para aplicações biomédicas (YF. Xu et al., 2011).

---

Na última década, novas ligas  $\beta$ , como o sistema Ti-Nb-Sn, têm sido desenvolvidas com reduzido módulo de elasticidade, (Matsumoto et al., 2007, Matsumoto et al., 2005 e OZAKI et al., 2004 ).

As ligas de titânio com os menores valores de módulo de elasticidade desenvolvidas para aplicações biomédicas são as do sistema Ti-Nb-Sn (Matsumoto et al., 2007). Porém, dificilmente encontram-se ligas de titânio com módulo de elasticidade inferior a 40 GPa.

Sabe-se que o comportamento de deformação de certas ligas de titânio do tipo  $\beta$  são significativamente anisotrópicos, isto é, dependem da orientação cristalina. Sendo o módulo de elasticidade dependente da orientação cristalográfica, algumas ligas de titânio do tipo  $\beta$  que crescem em orientações cristalinas bem definidas, podem apresentar módulo E inferior a 40 GPa (Matsumoto et al., 2007).

Segundo Hanada (2005), o módulo de elasticidade das ligas Ti-Nb-Sn tipo  $\beta$ , em temperatura ambiente, pode ser reduzido para cerca de 40 GPa, por meio da otimização da composição da liga. Este dado é bastante próximo ao módulo de elasticidade de ossos humanos (Takahashi et al., 2002).

Ozaki et al., (2004) citaram resultados que demonstram que ligas de Ti tipo  $\beta$  com reduzido módulo de elasticidade podem ser obtidas com acréscimo na quantidade de elemento de liga até o ponto de supressão da fase  $\omega$ , após a têmpera. Dessa forma, um terceiro elemento de liga escolhido para suprimir a precipitação da fase  $\omega$  favorece o desenvolvimento de novos materiais com baixos módulos de elasticidade.

Verifica-se na figura 8, que os menores valores de módulo de elasticidade se deslocam em direção a ligas com quantidades maiores de soluto, após envelhecimento, o que revela a influência da quantidade de Nb sobre o módulo de elasticidade das ligas do sistema Ti-Nb.

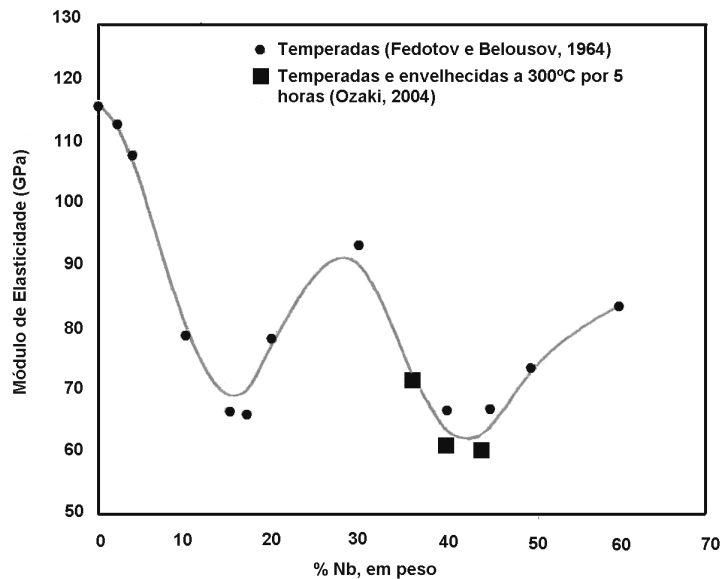


Figura 8. Evolução do módulo de elasticidade com o teor de Nb em ligas Ti-Nb (OZAKI et al., 2004).

Andrade (2011) enfatiza que, por ser o nióbio, dentre os metais considerados inertes, o principal estabilizador da fase  $\beta$  do titânio, quando acrescido ao titânio na faixa entre 10 e 20 % em peso, ou numa faixa alternativa entre 35 e 50%, produz ligas com módulo de elasticidade abaixo de 85 GPa.

Acredita-se, ainda, que a estabilização preferencial de uma estrutura cúbica de corpo centrado, proporciona uma maior quantidade de planos de deslizamento, logo a adição do nióbio, como estabilizador de fase  $\beta$ , atua decisivamente na redução do módulo de elasticidade (Kuroda et al., 1996; Wang X et al., 2009).

Santos (2006) obteve a liga Ti-35Nb pela mistura dos componentes na forma de hidretos, oriundos do processo de hidrogenação-desidrogenação e processados pela rota da metalurgia do pó, apresentando uma microestrutura bifásica com predominância de fase  $\beta$ . Foram realizados ensaios de flexão e tração onde se obteve valores do módulo elástico na faixa de 80 GPa e da resistência a tração de 600 MPa, caracterizando a liga como material potencial para aplicações biomédicas, onde se requer além das propriedades citadas, uma alta biocompatibilidade conseguida pela utilização dos elementos Ti e Nb. Concluiu-se que o nióbio age para estabilizar a fase  $\beta$  e na diminuição do módulo de elasticidade alcançando uma redução de, aproximadamente, 30% em relação às ligas tradicionais Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb utilizadas como implantes biomédicos.

Niinomi (2008) destacou que o módulo de elasticidade também pode ser controlado pela variação da taxa de porosidade, estabelecendo uma relação entre elasticidade e porosidade das ligas de titânio.

Na figura 9 verifica-se a relação entre o módulo de elasticidade e a porosidade de amostras de titânio, feitas de pó de titânio com diferentes tamanhos de partículas. Nota-se que em uma porosidade de aproximadamente 30%, o módulo de elasticidade é quase igual ao do osso cortical humano.

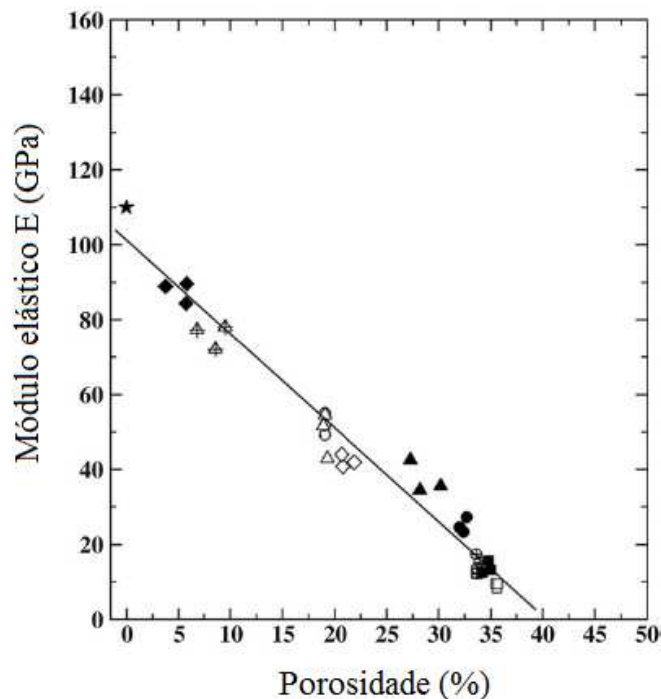


Figura 9. Relação entre porosidade e elasticidade em titânio poroso (Niinomi, 2008)

## 2.5 Biocompatibilidade das ligas do sistema Ti-Nb

Biomateriais são materiais artificiais ou naturais, utilizados na fabricação de estruturas ou implantes, para substituir estruturas biológicas perdidas ou comprometidas, visando restaurar sua forma e função. São utilizados em diferentes partes do corpo humano como válvulas artificiais no coração, stents em vasos sanguíneos, implantes de substituição em ombros, joelhos, quadris, cotovelos, orelhas e estruturas ortodônticas, melhorando, assim a qualidade de vida e longevidade dos seres humanos (Park e Bronzino, 2003).

---

Os biomateriais devem ser isentos de produzir resposta biológica adversa local ou sistêmica, ou seja, o material deve ser não tóxico, não carcinogênico, não-antigênico, e não-mutagênico, pois, infecções e biodegradação afetam dispositivos implantados permanentemente (Sen Yu et al., 2011).

Biomateriais utilizados para implantes ortopédicos, especialmente para aplicações de carga devem possuir resistência ao desgaste à corrosão e fadiga, excelente combinação de baixo módulo de elasticidade e alta resistência à corrosão no interior do corpo humano, excelente biocompatibilidade, e não deve apresentar citotoxicidade (Geetha, 2009).

A biocompatibilidade de um material para implante refere-se ainda a não incitação de quaisquer reações adversas ao organismo, tais como, inflamação ou tromboembolismo. Um biomaterial pode ser considerado de excelente biocompatibilidade quando favorece a formação de tecido na sua superfície, e se o estabelecimento de uma interface contínua for capaz de suportar cargas inerentes a região implantada (Sen Yu et al., 2011).

Entre os materiais metálicos utilizados em implantes, o titânio e suas ligas possuem propriedades que tornam seu desempenho superior ao de ligas Co-Cr e aços inoxidáveis, principalmente no que se refere a não toxicidade do titânio (Wen, et al., 2001). A Liga Ti-6Al-4V foi inicialmente desenvolvida para atender às demandas da indústria aeroespacial. Porém, devido às suas propriedades de interesse, tem sido aplicada no campo biomédico desde 1960, e assim como o Ticp estão entre os mais utilizados.

O uso de dispositivos metálicos para a substituição de partes danificadas do corpo humano requer não só a compatibilidade mecânica, mas também compatibilidade biológica, uma vez que o material estará em contato com fluidos corporais e deve, portanto, ser atóxico para as células (Afonso et al., 2007).

A influência dos agentes tóxicos derivados dos biomateriais, sobre as funções e viabilidade celular, pode ser caracterizada pela redução na adesão celular, alterações morfológicas, diminuição da proliferação e morte celular, devido à ausência de atividade metabólica, desintegração estrutural (membrana celular) e lise celular. A realização do teste *in vitro*, ISO 10993-5 (1993) não exclui a necessidade de se realizar outros estudos, no entanto, apresenta-se como alternativa importante

na seleção inicial entre materiais diferentes para aplicações médico-odontológicas (Bottino, 2005).

Segundo Xiong et al., (2010), as ligas de Ti-Nb podem ser mais biocompatíveis, apresentando menor citotoxicidade do que o titânio puro e ligas de titânio e níquel, e apresentaram melhores efeitos anti-corrosivos, sugerindo, desse modo, que as ligas de TiNb poderiam ser biomateriais mais promissores.

CreMASCO et al., (2011) realizaram testes de citotoxicidade direta (MMT) analisando os efeitos de elementos de liga sobre a resposta citotóxica de ligas de titânio, cujas composições encontram-se na tabela 03.

Tabela 3. Composição química (% de massa) de ligas de titânio biomédicas (CreMASCO et al., 2011).

Liga	Composição química por XRF
¶Ti -35Nb	¶Ti -34.3Nb
¶Ti -35Nb-7.5Ta	¶Ti -34.5Nb-7.9Ta
¶Ti -35Nb-4Sn	¶Ti -33.6Nb-4.3Sn
¶Ti -25Nb-8Sn	¶Ti -24.2Nb-8.4Sn
¶Ti -25Nb-15Zr	¶Ti -24.1Nb-14.2Zr
¶Ti -6Mo	¶Ti -5.8Mo
¶Ti -7.1Cu	¶Ti -7.4Cu
¶Ti -6Al-4V	¶Ti -6.5Al-4.6V
¶Ti -CP	¶Ti -0.16Fe-0.2O

Os ensaios de citotoxicidade apresentados por CreMASCO et al., (2011) apresentaram resultados semelhantes para todos os materiais, exceto para a liga Ti -7.1Cu, que apresentou valores de absorção de 50% menor do que o controle negativo nesse teste, e também fraca adesão celular.

CreMASCO et al., (2011) observaram, ainda, uma tendência de adesão celular aumentada para ligas do sistema Ti -35Nb. As ligas Ti -25Nb-8Sn e Ti -25Nb-15Zr exibiram o comportamento oposto em resposta a uma diminuição da quantidade de Nb, e um aumento da quantidade de Sn ou a adição de Zr.

Delvat et al., (2008), recentemente realizaram testes de cultura de células com base na adesão celular e densidade celular, e demonstraram a excelente citocompatibilidade em ligas do sistema Ti-Nb, conforme mostra figura 10.

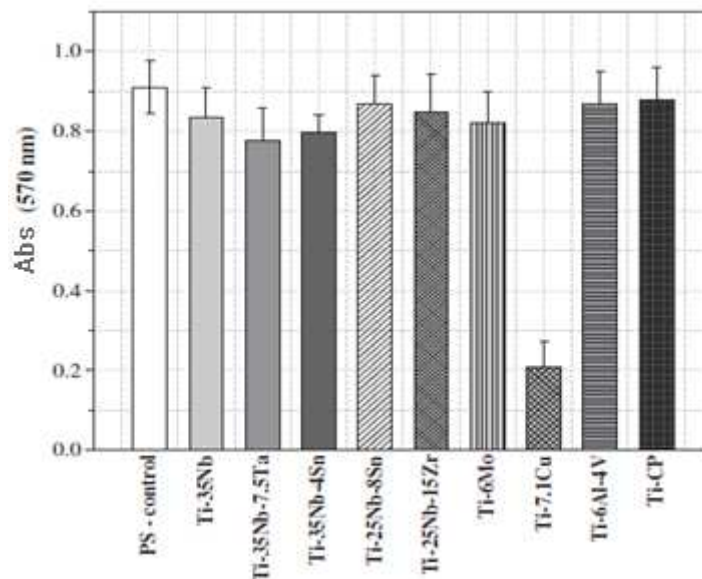


Figura 10. Ensaio de citotoxicidade celular das células viáveis após 24 horas em cultura (Cremasco et al., 2011).

Os resultados de Cremasco et al., (2011) foram conclusivos no sentido de que, com exceção a liga Ti - 7.1 Cu, composição Ti -7.4Cu, as ligas examinadas não causaram efeitos tóxicos, e mostram boa adesão celular, indicando citocompatibilidade *in vitro*. A presença de Cu em ligas de titânio provoca efeitos citotóxicos em células, isso possivelmente devido à liberação de íons, tornando-o inadequado para aplicações biomédicas.

Wang et al., (2010) avaliaram a citotoxicidade das ligas: Ti-Nb; Ti-Nb-Zr e Ti-Nb-Hf, em amostras com propriedades de memória de forma (stent vascular e fio ortodôntico) utilizando células L-929 de camundongos. Concluíram que tais ligas são altamente biocompatíveis, e que os materiais testados satisfazem os requisitos de hemocompatibilidade necessários aos implantes biomédicos.

Miura et al., (2011) realizaram avaliação de citotoxicidade em ligas do sistema Ti-Nb-Sn, e observam que não houve diferenças significativas na proliferação celular entre o controle e ligas Ti-Nb-Sn e Ti-6Al-4V, ou mesmo Ticip. Concluindo que a citotoxicidade da liga Ti-Nb-Sn é semelhante a da liga Ti-6Al-4V e Ticip já utilizados para aplicações biomédicas em seres humanos.

Os resultados obtidos por Miura et al., (2011) estão representados na figura 11 (A e B).



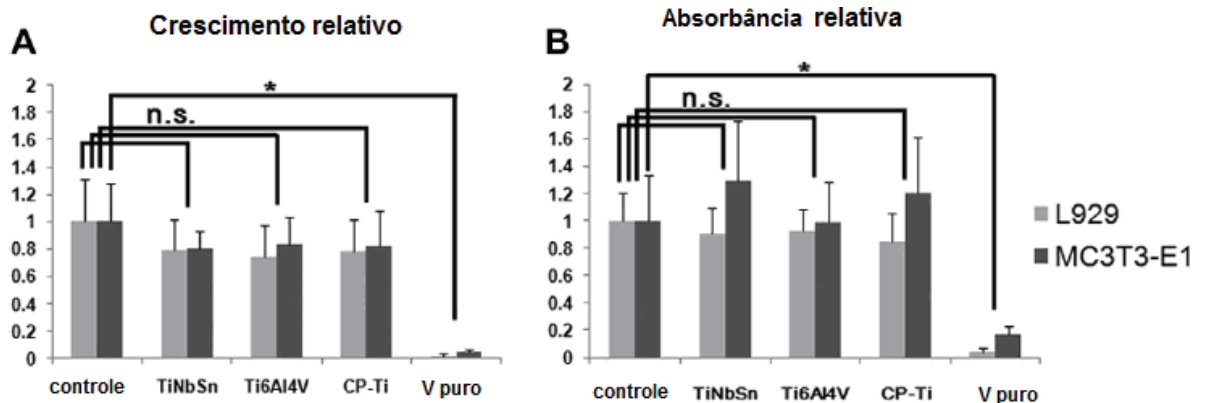


Figura 11. (A e B). Taxa de crescimento relativo (A) e relação de absorvância relativa (B) de cada grupo de discos (Miura et al., 2011).

Miura et al., (2011) explicam que tanto as células L929 quanto MC3T3-E1 proliferaram bem em discos feitos com ligas Ti-Nb-Sn, Ti-6Al-4V e Ticip, enquanto que apenas algumas células foram observadas em discos de vanádio puro. A taxa de crescimento relativo e a razão de absorvância relativa de cada linha de células em discos de vanádio puro foram significativamente inferiores aos do controle. Entretanto, não houve diferenças significativas entre a proliferação celular em cada um dos discos feitos das ligas: Ti-Nb-Sn; Ti-6Al-4V e Ticip. Este resultado sugere que o vanádio puro é citotóxico.

Em estudos posteriores realizados por Sen Yu et al., (2011), investigou-se a biocompatibilidade e osteocondução em ligas porosas Ti-3Zr-2Sn-3Mo-25Nb comparando-as à Ti-6Al-4V. Concluiu-se ue embora a liga Ti-6Al-4V possua propriedades mecânicas de resistência à corrosão ideais para aplicações como implantes, não apresenta biocompatibilidade e osteointegração excelentes se comparadas a porosa Ti-3Zr-2Sn-3Mo-25Nb. Além disso, os íons Al e V podem causar problemas de saúde, a longo prazo, tendo em vista o fato de serem elementos provavelmente citotóxicos.

Miura et al., (2011) esclarecem, ainda, que a liga Ti-25Nb-11Sn apresentou estabilidade e boa aposição do novo osso. Esta nova liga de Ti-Nb-Sn com baixo módulo de elasticidade é, portanto, bioinerte e possui boa compatibilidade com tecido ósseo.

Os resultados de testes realizados por Sen Yu et al., (2011), em implante por via subcutânea e em musculatura de coelhos (figura 10), revelaram que não havia depósito de resíduos da liga Ti-3Zr-2Sn-3Mo-25Nb (TLM), e não observou-se reação inflamatória.

Na figura 12 as imagens mostram a resposta do tecido aos implantes após a colocação subcutânea em musculatura.



Figura. 12 (a) Amostra Ti-3Zr-2Sn-3Mo-25Nb, inserida por via subcutânea em coelho, após 12 semanas; (b) Implante após 6 semanas (400x); (c) Implante após 12 semanas (200x). (Sen Yu et al., 2011).

Constatou-se que não houve prejuízo significativo para o tecido circundante (músculo, nervo e vasos sanguíneos), e nenhuma reação inflamatória considerável dos implantes subcutâneos de TLM nos tecidos moles adjacentes foi observada.

## 2. 6 Classificação dos biomateriais quanto à resposta biológica.

Otsuki et al., (2006) lembra que bioatividade é definida como a propriedade do material de desenvolver uma união direta, firme e forte com o tecido ósseo, observada primeiramente com as cerâmicas vítreas. Estudos *in vitro* demonstraram que esta propriedade é atribuída a materiais que têm a habilidade de formar na sua superfície, carbonato-hidroxiapatita ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_3(\text{OH})$ ), principal componente presente na fase mineral ou inorgânica do osso. A HA -  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  - apresenta alta bioatividade, biocompatibilidade e uma grande integração ao tecido ósseo vivo.

É imperativo que os materiais utilizados em implantes não apresentem toxidez, e não causem qualquer reação inflamatória ou alérgica no corpo humano. A

reação do corpo humano ao material do implante determina a biocompatibilidade desse material. Os dois principais fatores que influenciam a biocompatibilidade de um material são: a resposta do hospedeiro induzidas pelo material, e a degradação de materiais no ambiente corpo humano (Williams, 2008).

Williams (2008) ressalta que com o gradativo aumento da expectativa de vida da população humana, e com o propósito de evitar cirurgias de revisão por desgastes e falhas, os implantes devem servir por período mais longo, sendo indispensável o desenvolvimento de materiais adequados, que apresentem excelente biocompatibilidade e alta longevidade.

Materiais bioativos são preferidos por permitirem alta integração com o osso circundante. Quando os implantes são expostos a tecidos e fluidos humanos, diversas reações ocorrem entre o hospedeiro e o material de implante e estas reações são determinantes quanto à aceitabilidade destes materiais pelo corpo humano (Geetha, 2009). Verifica-se na tabela 04 a classificação de biomateriais com base na resposta do corpo humano.

Tabela 04. Classificação dos biomateriais com base em sua interação com o tecido circundante adaptado de Geetha (2009).

Classificação	Resposta	Exemplos	Efeito
Materiais Biotolerantes	Formação de cápsulas finas do tecido conjuntivo (0,1-10 mm) e a cápsula não adere à superfície do implante	Polimetil metacrilato, Ti, Co-Cr, etc.	Rejeição do implante, levando à insuficiência do implante.
Materiais bioativos	Formação de tecido ósseo ao redor do material de implante e fortemente integra-se com a superfície do implante	Biovidro, fosfato de cálcio sintético de hidroapatita (HAP).	Aceitação do implante que levam ao sucesso da implantação.
Materiais bioabsorvíveis	Substituído pelo tecido autólogo	Ácido polilático e poliglicólico polímeros e enxertos ósseos processados, composições de todos os extratos de tecidos ou proteínas e sistema de apoio estrutural.	Aceitação do implante que levam ao sucesso da implantação.
Materiais bioinertes	Menos suscetíveis a causar uma reação biológica adversa devido a sua	cerâmicas à base de carbono, alumina e zircônia	Estabilidade química em comparação com outros materiais.

---

Geetha (2009) explica que a biocompatibilidade dos metais e das ligas metálicas é baseada na formação de uma camada fina e aderente de óxido estável. Cada classe de material deve ter sua composição química bem controlada a fim de que não haja degradação da camada de óxido, nem das propriedades mecânicas do metal ou da liga metálica. O nióbio, tântalo e titânio são metais que adquirem bioatividade após tratamento de ativação de superfície do seu óxido.

O titânio possui uma combinação de alta resistência mecânica, alta resistência à corrosão eletroquímica e resposta biológica favorável. Além disso, titânio também é um metal bastante reativo, e em contato com PPM de O<sub>2</sub> ou água, forma óxido de titânio que pode ser TiO, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou TiO<sub>2</sub>, sendo este último o mais comum. O óxido de titânio forma uma película contínua e aderente que confere maior resistência à corrosão e, portanto, contribui significativamente para sua alta biocompatibilidade (Geetha, 2009).

Peng et al., (2006) esclarece que a superfície do titânio não é suficientemente bioativa para induzir o crescimento de tecido ósseo, e a boa fixação óssea leva normalmente vários meses. Modificações na superfície do implante podem aumentar a capacidade osteoindutora melhorando o controle das interações osso-implante, conseqüentemente, reduzindo o tempo para se obter a estabilidade.

Portanto, a bioatividade em titânio pode ser obtida por meio de tratamentos químicos e térmicos específicos, capazes de formar na sua superfície fosfatos de cálcio *in vitro*, como a hidroxiapatita Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH), que poderá se ligar diretamente ao osso quando implantado, sem perder suas propriedades mecânicas similares àquelas do tecido ósseo (Peng et al., 2006).

## 2.7 Osteointegração

A osteointegração é meta clínica das cirurgias de implante, e é definida como uma união anatômica e funcional direta entre o osso remodelado e a superfície do implante, sendo que a eficácia do implante depende essencialmente da bioatividade do material, ou seja, da sua capacidade de estabelecer uma interface mecanicamente sólida, sem a presença de tecido fibroso, com a completa união entre a superfície do material e o tecido ósseo (Machado, 2008).

---

Logo que o implante é fixado em um corpo, várias reações biológicas ocorrem em diversos estágios. Inicialmente, haverá uma adsorção de moléculas de água e proteínas (Machado, 2008). Caso o implante seja bem sucedido, e não provoque resposta inflamatória, de modo que o corpo não rejeite o implante, os processos que envolvem a osteointegração ocorrem normalmente. No entanto, a formação de tecido fibroso impede a osteointegração. (Geetha, 2009).

### **2. 7.1. Etapas do processo de osteointegração**

Os mecanismos pelos quais os implantes endósseos integram-se ao osso podem ser subdivididos em três fenômenos. O primeiro, denominado osseocondução, ocorre a partir da migração de células osteogênicas diferenciadas para a superfície do implante, por meio de um arcabouço de tecido conjuntivo temporário (malha de fibrina). A perfeita ancoragem deste arcabouço à superfície do implante ocorrerá de acordo com o padrão topográfico da superfície do implante (Machado, 2008).

Geetha (2009) esclarece que as questões relacionadas à biocompatibilidade são trombose, que envolve a coagulação do sangue e a adesão de plaquetas para a superfície do biomaterial, e o encapsulamento do tecido fibroso aos biomateriais.

Durante o reparo ósseo, o coágulo sangüíneo, as células e a matriz óssea agredidas, serão removidas por fagocitose. O periósteo e o endósteo, ao redor do leito cirúrgico preparado, respondem vigorosamente com a intensa proliferação de fibroblastos e células osteoprogenitoras, que formam um tecido celular ao redor do implante (Liu. X et al., 2004).

As primeiras fases da osteointegração estão diretamente relacionadas com a adesão e o espalhamento das células. A adesão depende de eventos que ocorrem a curto prazo, como as ligações físico-químicas entre as células e o material (forças iônicas, forcas de *Van der Walls*) e o espalhamento de células é resultante de eventos a longo prazo, envolvendo moléculas biológicas (Sen Yu et al.,2011).

O segundo estágio deste processo envolve o modelamento e o remodelamento induzido por estresse de espículas ósseas em trabeculado maduro. A presença de tecido ósseo dentro e ao redor dos implantes porosos é influenciada

pela distribuição de tensões, alterada devido à presença do dispositivo implantado. Enquanto o crescimento de tecido ósseo no interior dos poros depende do grau de porosidade da estrutura porosa do material, o processo de remodelamento é influenciado pelas propriedades mecânicas do material, principalmente pelo módulo elástico (Machado, 2008). A figura 13 ilustra esquematicamente as etapas de neoformação óssea.

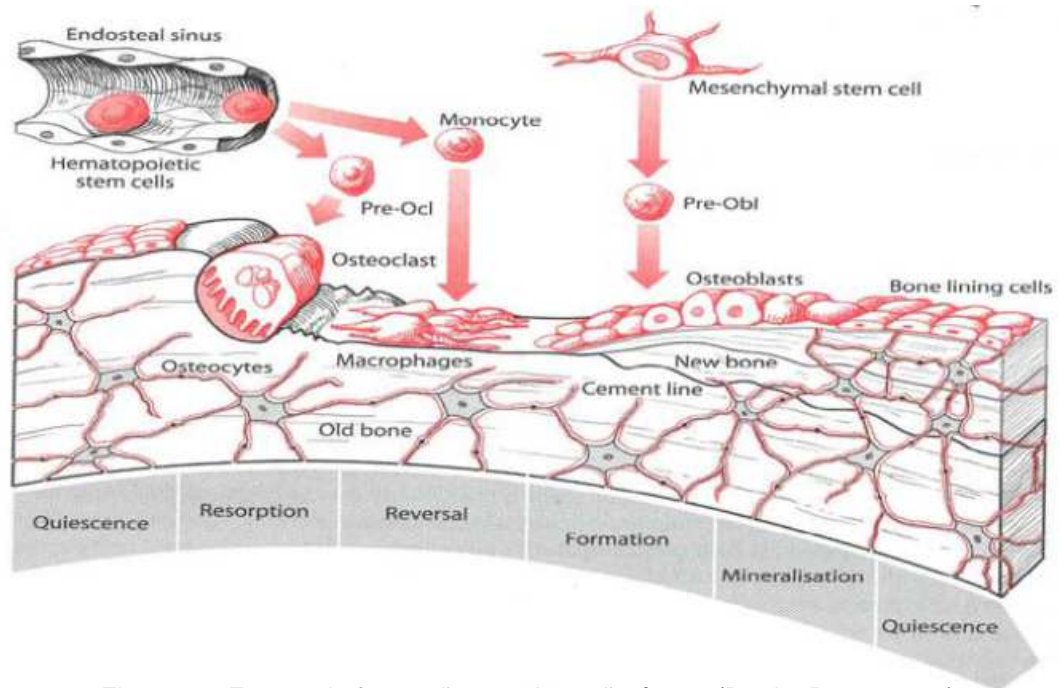


Figura 13. Etapas da formação e reabsorção óssea (Bartl e Berta, 2004).

Machado (2008) explica que após o implante ser exposto à matriz óssea e ao fluido extracelular, ocorre interação com a água e íons, e a partir desta reação inicial, há adsorção de proteínas. Posteriormente, proteínas de origem não-colagenosas e fatores de crescimento são ativados e liberados, vindos primeiramente da circulação sanguínea e fluidos teciduais, e tardiamente, da atividade celular da região, sendo responsáveis pela reparação. As células da medula óssea e do periósteo são atraídas para o local, onde se diferenciam em osteoblastos e se multiplicam, interagindo com o material inorgânico do implante.

Após uma semana, o tecido celular formado ao redor do implante, é transformado em tecido ósseo imaturo, pela mudança das células de tecido conjuntivo em osteoblastos, que iniciam a produção da matriz óssea ou osteóide. Íons cálcio e fosfato são utilizados na mineralização da matriz óssea. Esta série de

---

eventos leva ao sucesso da cicatrização óssea ao redor dos implantes cirúrgicos, desde que não ocorra, além de outros fatores, uma micromovimentação excessiva da interface osso-implante (Bottino, 2005).

Entende-se que superfícies rugosas ou porosas possam ajudar a promover o fenômeno da osseocondução, tanto por aumentar a área de superfície disponível para a adesão da malha de fibrina, como por promover características de superfície com as quais a fibrina poderá se envolver (Sen Yu et al., 2011).

A formação do osso novo, segundo fenômeno deste processo, resulta na mineralização da matriz interfacial, de maneira similar às linhas cementantes observadas no tecido ósseo natural, sendo depositadas sobre a superfície do implante. O terceiro fenômeno, o remodelamento ósseo, também irá ocorrer em locais específicos, criando uma interface osso-implante, compreendendo a formação do osso novo (Bottino, 2005).

Em síntese, a osteointegração desenvolve-se através de três estágios programados. Inicialmente é depositado um tecido ósseo imaturo, usualmente originado do tecido adjacente em direção a superfície do implante; o depósito de um tecido ósseo lamelar inicia-se a partir do segundo mês e, por fim, inicia-se o estágio de remodelação óssea com eventos simultâneos de reabsorção óssea pelos osteoclastos e de formação através dos osteoblastos. Os eventos deste último estágio se mantêm constantes ao longo da vida, sendo assim importantes para a longevidade do implante (Machado, 2008).

Como a interação de um material inorgânico com o sistema biológico ocorre inicialmente em nível molecular e, a partir desta, processam-se reações biológicas celulares entre lipídeos, açúcares, íons e proteína que recobrem o material implantado, a topografia, a densidade da carga e a composição química da superfície do implante vão determinar qual tipo de molécula vai adsorver, e de que forma será esta adesão. Geralmente o implante é separado do tecido ósseo por uma fina camada de material não mineral, e a osseointegração é atribuída a rugosidades da superfície e a presença de poros (Liu X et al., 2004).

Assim, no desenvolvimento da osseointegração, três estruturas precisam ser consideradas: a superfície óssea preexistente, o tecido ósseo neoformado na interface implante-osso e a superfície do implante (Schenk e Buser. D, 2000).

Estudos desenvolvidos por Machado (2008) constataram que o titânio comercialmente puro apresenta alto grau de biocompatibilidade, permitindo a reparação óssea sem a ocorrência de capsula fibrosa, ou seja, o contato direto com o osso, a osseointegração. Observou-se, ainda, que o tratamento biomimético da superfície do implante tem potencial de produzir recobrimentos de fosfato de cálcio sobre o titânio.

Machado (2008) concluiu que o tipo de modificação química de superfície pode promover melhor e mais rápida osseointegração pelo tecido ósseo adjacente. A osseointegração pode ser avaliada por meio de estudos *in vivo* em animais como ratos, coelhos, cabras, ovelhas, cães entre outros.

### 2.7.2 Interação osso-implante

Fini et al. (2003) explica que a superfície do implante, pelo seu íntimo contato celular, é a principal região associada com o processo da osteointegração. Na superfície do implante ocorre a diferenciação de células não osteogênicas em osteoblastos, com conseqüente proliferação e morfogênese óssea.

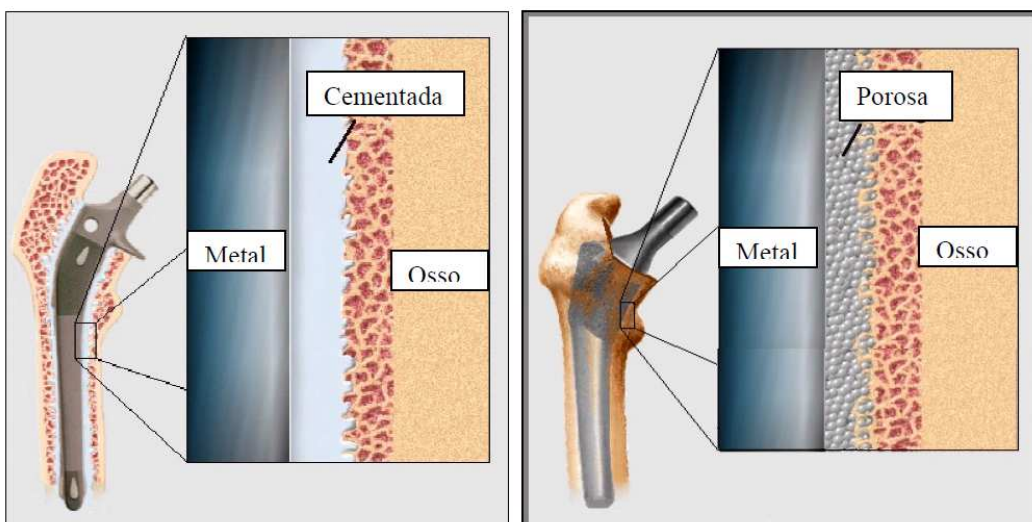


Figura 14. Desenho esquemático das camadas de interação da prótese de quadril, (a) cimentada e (b) filme poroso.

Como representado esquematicamente na figura 14, implantes com superfícies porosas promovem o crescimento ósseo em direção aos poros do



---

implante, de modo que se obtém uma aposição óssea mais forte e duradoura, aprimorando os processos de osteointegração (Albuquerque, 2010).

Bottino (2005) afirma que na superfície porosa, além da interação química do material com o osso, ocorre maior imbricamento mecânico destes, por meio da proliferação do tecido ósseo por dentro dos poros. Além disso, estes poros podem ainda receber diferentes tratamentos, visando aumentar o crescimento de tecido ósseo.

Bottino (2005) realizou estudo da osseointegração em liga porosa de Ti-13Nb-13Zr, comparando implantes cilíndricos porosos a implantes cilíndricos densos, quanto à quantidade e qualidade do tecido ósseo neoformado na interface osso-implante, e no interior dos poros. Nesse estudo, foram avaliadas duas diferentes topografias de superfícies de amostras de titânio puro grau 2, que após caracterização foram denominadas: superfícies rugosa e porosa. Suas avaliações foram realizadas por meio de análise histológica, histomorfométrica e teste mecânico de cisalhamento.

Os resultados mostraram que não houve diferença significativa entre os tipos de implante, com relação à qualidade deste tecido. Contudo, nos implantes porosos foi observada maior quantidade de tecido ósseo na interface do que nos implantes densos, sendo esta diferença estatisticamente significativa. Além disso, independente do tipo de implante avaliado, não foi observada interface fibrosa entre osso-implante no período de sacrifício de oito semanas, verificando-se, ainda, que aumento da proliferação do tecido ósseo foi proporcional ao tempo de sacrifício dos testes in vivo.

Quando se comparou a tensão aplicada para o deslocamento dos implantes, os implantes porosos analisados nos animais sacrificados oito semanas após a cirurgia, demonstraram maior adesão ao tecido ósseo do que os densos, verificando-se diferença estatisticamente significante (Bottino, 2005).

Diversos trabalhos indicam que sistema de implantes com superfície porosa pode fornecer melhores resultados para a integração osso-implante (Bottino, 2005).

### 2.7.3 Osteointegração no interior dos poros de ligas biomédicas de Titânio

Machado (2008) realizou testes *in vivo*, no qual implantes de ligas titânio poroso. Foram colocados bilateralmente na tíbia de 30 coelhos, com tempos de sacrifício variáveis. Observou que os animais apresentaram resultados pós-operatórios satisfatórios, sem qualquer evidência de inflamação ou infecção no sítio cirúrgico, e na avaliação clínica realizada, constatou-se que nenhum implante apresentou mobilidade.

Em análise macroscópica, verificou-se (figura 15) que todos os implantes, nos em tempos de sacrifício de 45 dias, exibiram crescimento ósseo ao redor de toda sua superfície em contato com a cortical da tíbia.

Observou-se, também, a neoformação óssea na região inferior de diversos implantes que estavam em contato com a porção cortical oposta. Em alguns implantes, em áreas sem qualquer contato, também é possível verificar neoformação óssea, na região da medula óssea, partindo da face interna da cortical lateral e inferior da tíbia em direção ao implante, formando uma trave de tecido ósseo, conforme se verifica na figura 15 (a e b).

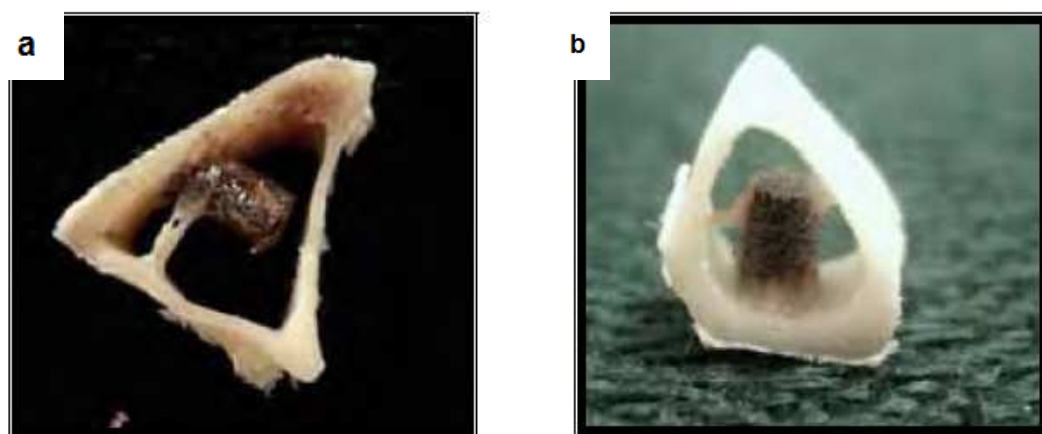


Figura 15. (a e b) – Fotografias de tíbias seccionadas contendo o implante onde se observa neoformação óssea na região medular. (Machado, 2008).

Para análise quantitativa de neoformação óssea na interface osso-implante, Machado (2008) realizou observações ao microscópio eletrônico de varredura

(MEV). O interior dos poros dos cortes obtidos dos implantes teste e controle foram analisados por meio do microscópio de luz com ocular de aumento de 10X e objetivas plana de 20X, sob um foco fixo.

Na figura 16 (a, b, c), imagens ao MEV, demonstraram neoformação óssea na superfície da interface osso-implante, no tempo de sacrifício de 45 dias. Observa-se crescimento ósseo também para o interior dos poros de diversos tamanhos, tanto periféricos quanto centrais, e ainda neoformação óssea a partir da região do endóstio da cortical da tíbia em direção ao implante. Há poros vazios nos quais ainda não ocorreu neoformação óssea.

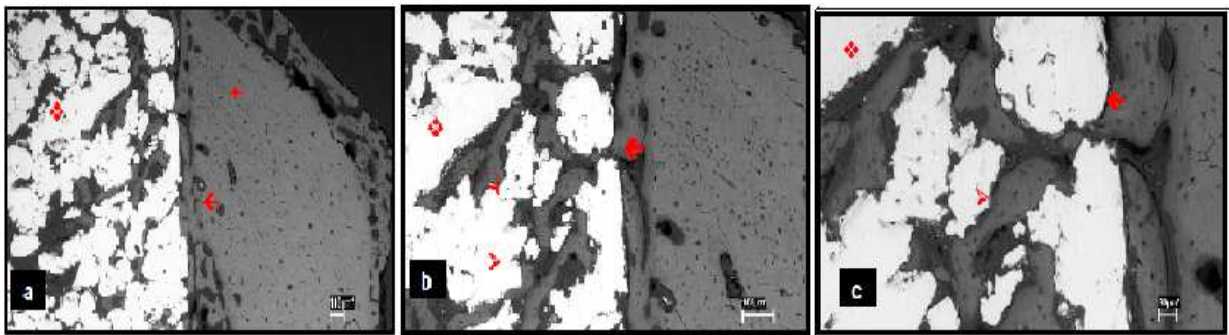


Figura 16 (a, b e c) – Imagem ao MEV da interface osso implante. Grupo controle (45 dias) em aumento de 10X (a), 20X (b) e 30X (c). (Machado, 2008).

Analisando a figura 17, nota-se que mesmo em liga de Ti porosa não submetida a tratamentos de superfície, houve significativa formação óssea, o que pode ser explicado devido à alta porosidade, que pode ser considerada como um fator benéfico por permitir adequado espaço para a adesão e proliferação do osso neoformado.

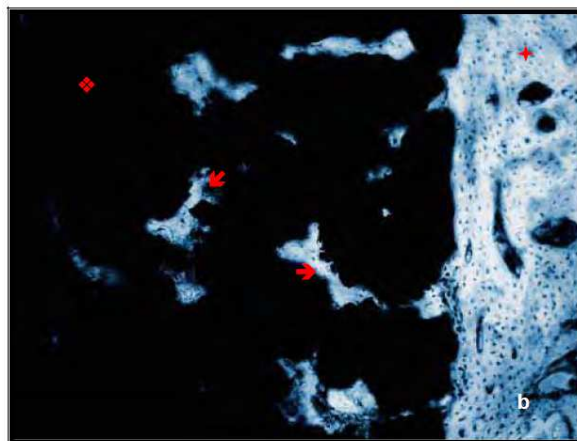


Figura 17. Coloração de azul de toluidina de implantes sem tratamento (período de 30 dias): íntimo contato na interface osso – implante e a presença de poros preenchidos por tecido ósseo. (Machado, 2008).

---

Os implantes com alta porosidade apresentam neoformação óssea em grande parte dos poros, periféricos e centrais. Este aspecto foi confirmado em estudos mais recentes (Sen Yu et al., 2011), nos quais implantes com alta porosidade apresentaram neoformação óssea em grande parte dos poros, periféricos e centrais.

Em recente estudo realizado por Sen Yu et al., (2011), investigou-se a biocompatibilidade e osteocondução em liga porosa Ti-3Zr-2Sn-3Mo-25Nb (TLM). Constatou-se que a superfície porosa oferece ambiente favorável com forte afinidade dos osteoblastos para o espalhamento e proliferação de células ósseas.

Em tecidos duros, a liga TLM com superfície modificada para a incorporação de filme ativo de fosfato de cálcio, apresentou melhor biocompatibilidade e osteocondução que a liga Ti-6Al-4V. A formação do novo osso ocorreu de forma extensiva sobre os implantes TLM, com otimização do contato osso-implante durante a cicatrização.

Os resultados de Sen Yu et al., (2011) sugerem que ligas de titânio porosas ou com tratamento de superfície, além de ter excelente resistência à corrosão tem excelente biocompatibilidade e osteocondução, promovendo melhor osteointegração por proliferação de células ósseas. Seus resultados demonstraram, ainda, que a incorporação de íons de Ca e P no óxido de superfície de ligas de titânio, estimula significativamente a diferenciação dos osteoblastos, melhorando a aposição óssea sobre a superfície do implante.

## **2. 8 Biomateriais para próteses de vértebras e discos intervertebrais**

Os tecidos ósseos são formados por hidroxiapatita que é o principal componente inorgânico dos ossos, constituindo cerca de 70% da massa óssea. Os demais constituintes são orgânicos: proteínas, proteoglicanos, colágeno e água.

A arquitetura do tecido ósseo varia de acordo com a região do esqueleto, podendo ser compacto (osso cortical) ou esponjoso (osso trabecular) (Silva, 2009). Observa-se na figura 18 a estrutura do osso trabecular.

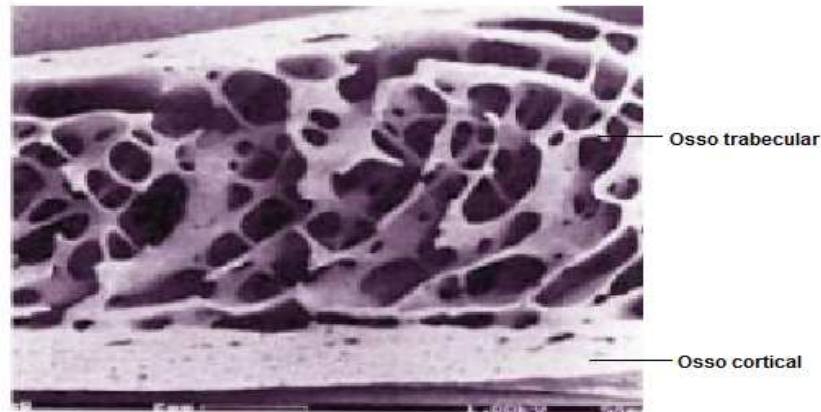


Figura 18. Tecidos ósseos: trabecular e cortical. (Serdeira, 1994).

Assim como há cirurgias ortopédicas de substituição de articulações com desgaste no quadril, joelhos e em outras partes do corpo, também é possível proceder, cirurgicamente, a substituição de discos com desgaste na parte inferior da coluna lombar e na coluna cervical. As doenças relacionadas à coluna vertebral humana têm recebido mais atenção nas últimas décadas, com o desenvolvimento de biomateriais rígidos, compatíveis como o aço inoxidável e as novas ligas de titânio (Souza, 2009).

A crescente demanda por cirurgias de inserção de discos intervertebrais (artroplastia total de discos) exige o estudo e a produção de materiais que apresentem características semelhantes ao do osso trabecular, vez os ossos da coluna vertebral são classificados como trabeculares, e possuem microestrutura altamente porosa, com elevada área superficial (Souza, 2009), como observado nas figuras 19.

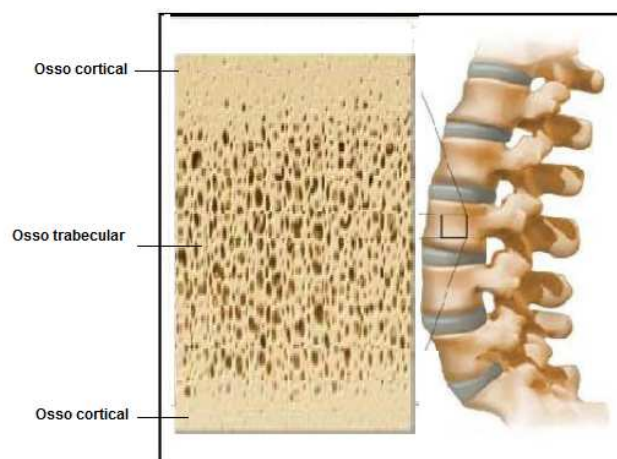


Figura 19. Vértebra lombar, com a estrutura do osso trabecular (adaptado de Souza, 2009)

---

Para implante de coluna, os materiais atualmente mais utilizados são as ligas de aço inox, conforme ASTM F136/F138, que nos últimos anos vem sendo substituída pelas ligas de titânio, como a liga Ti6Al14V (Zinger et al., 2005). Tal substituição deve-se a vários fatores como: a melhor visualização à ressonância magnética em ligas de titânio; melhor aderência ao tecido ósseo; baixo módulo de elasticidade, possibilitando melhor distribuição das cargas nas regiões adjacentes ao implante, reduzindo, dessa forma a dor no período inicial de recuperação dos pacientes (Chen et al., 2009, Cachinho e Correia, 2007).

Uma redução na rigidez do implante obtida pela substituição por novos materiais, de menor módulo de elasticidade e maior porosidade, melhora a redistribuição de tensão no tecido ósseo adjacente, minimizando o efeito de escudo na região de contato entre a prótese e a vértebra, prolongando o tempo de vida da prótese (Chen et al., 2009). Neste contexto, as novas ligas de titânio se destacam pela possibilidade de melhoria de suas propriedades, seja por meio da adição de elementos ou mesmo pelo controle das técnicas de produção. (Cachinho e Correia, 2007).

A vantagem de se produzir peças com porosidade controlada para utilização como biomateriais para discos intervertebrais deve-se à facilitação da osteointegração. (Souza, 2009).

Nesse sentido a metalurgia do pó tem se apresentado como uma excelente opção para a produção de biomateriais, pois essa técnica permite o controle da porosidade do material e redução do módulo E, além de possibilitar a fabricação de componentes com formas definitivas, dentro de tolerâncias, sem a necessidade de usinagem posterior, ou mesmo qualquer alteração de acabamento que, dependente de sua complexidade, diminuem o custo de fabricação. (Souza, 2009).

Diante da fundamentação apresentada, percebe-se que são poucos os trabalhos voltados ao processamento de ligas Ti-Nb obtidas via metalurgia do pó, visando porosidade. Havendo, assim, carência de informações a respeito dos aspectos estruturais e microestruturais dessas ligas. Além da análise da porosidade das ligas como parâmetro influente em determinadas propriedades de interesse, como por exemplo, o módulo E.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Materiais

Neste estudo foram utilizados pós de titânio e nióbio, cujas especificações seguem nas tabelas 5 e 6:

Tabela 5. Pó de titânio – Especificações. (Dados fornecidos pelo fabricante)

<b>Especificações do pó de Titânio utilizado nos experimentos</b>	
Formato	Irregular
Tamanho médio de partícula	100 $\mu\text{m}$
Grau	2
Densidade	4,51g/cm <sup>3</sup>
Fabricante	BRATS

Tabela 6. Pó de nióbio – Especificações. (Dados fornecidos pelo fabricante)

<b>Especificações do pó de Nióbio utilizado nos experimentos</b>	
Formato	Irregular
Tamanho médio de partícula	60 $\mu\text{m}$
Grau	Comercialmente puro
Densidade	8.57 g/cm <sup>3</sup>
Fabricante	EEL/USP

#### 3.2 Métodos

A metodologia empregada envolveu etapas de processamento de amostras das ligas de titânio com diferentes concentrações de nióbio, com as mesmas medidas de diâmetro e altura, e em iguais condições de compactação e sinterização.

A etapa seguinte consistiu em análise microestrutural das ligas por meio de microscopias óptica, confocal e eletrônica de varredura, precedida de análise química via Espectrometria por Energia Dispersiva (EDS) e Difração de raios-X (DRX).

Posteriormente, foram realizados ensaios mecânicos de dureza, compressão e abrasividade com o intuito de conhecer: a dureza Vickers; os módulos de elasticidade; limite de escoamento e resistência ao desgaste abrasivo das ligas.

Verificam-se no fluxograma da figura 20 as etapas procedimentais que incluem o processamento, análises e ensaios realizados.

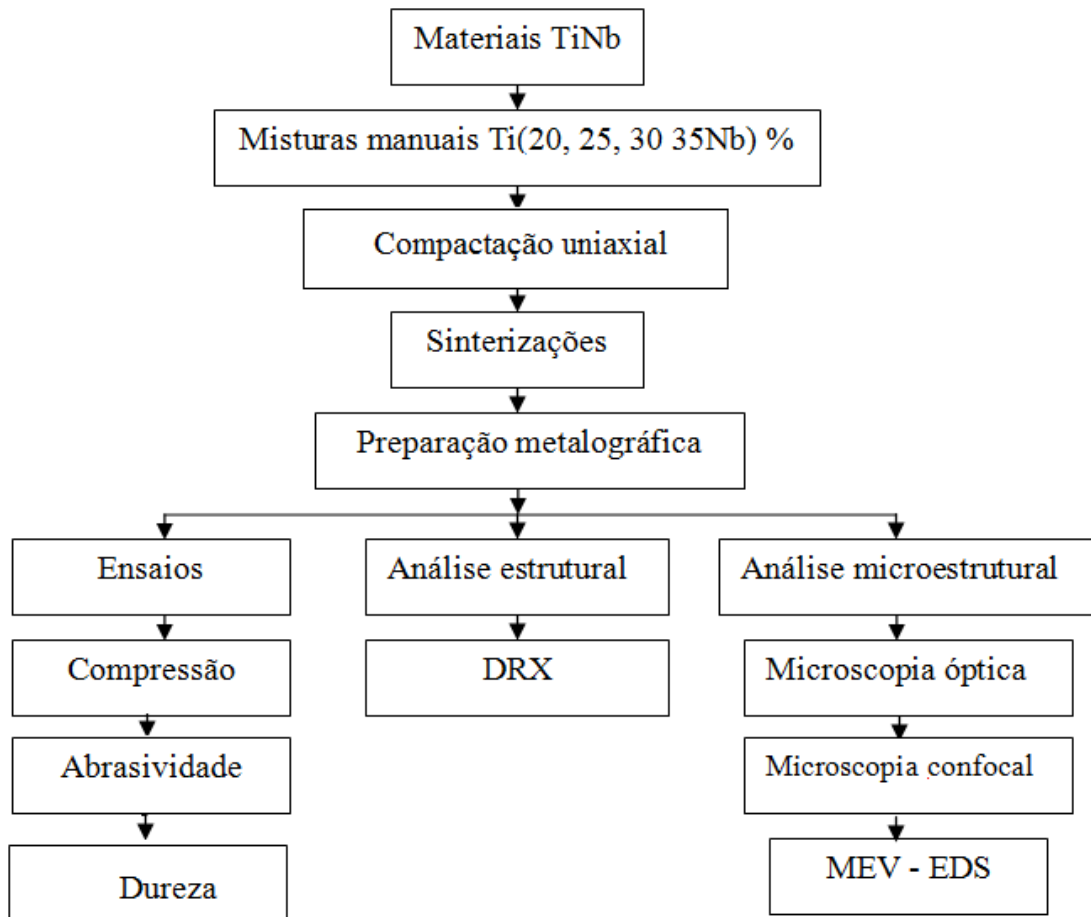


Figura 20. Fluxograma dos procedimentos experimentais.

### 3.2.1 Processamento das ligas

O processamento das ligas, via metalurgia do pó incluiu as etapas de pesagem dos pós em balança de precisão obtendo-se diferentes concentrações de nióbio, mistura manual dos pós, compactação, e sinterização.



### 3.2.1.1 Misturas e Amostragem

Os pós de Ti e Nb foram pesados em massa equivalente a amostra com dimensões de 5 mm de diâmetro por aproximadamente 5 mm de altura, para análises estruturais, microestruturais, ensaio de dureza e desgaste por abrasão. Para o ensaio de compressão foram processados corpos de prova com dimensões de 8 mm diâmetro por aproximadamente 12mm de altura, obedecendo a razão altura/diâmetro de 1:1,5, de acordo com norma ASTM E9-2000 para ensaios de compressão. As composições estão especificadas na tabela 7 e as frações mássicas das amostras, encontram-se na tabela 8.

Tabela 7. Concentrações de titânio e nióbio

<b>Amostra</b>	<b>Mistura</b>
1	Titânio puro
2	Titânio 20% nióbio
3	Titânio 25% nióbio
4	Titânio 30% nióbio
5	Titânio 35% nióbio

As densidades teóricas dos compósitos foram determinadas a partir da regra das misturas, representada pela equação 1, e o volume das amostras pela equação 2. Em seguida, determinada a massa total da mistura de acordo com a equação 3.

$$\rho_T = \frac{m_A + m_B}{\frac{m_A}{\rho_{TA}} + \frac{m_B}{\rho_{TB}}} \quad (\text{eq. 1})$$

Onde:  $\rho_T$  é a densidade teórica do compósito

$m_A$  = massa do elemento A (g)

$m_B$  = massa do elemento B (g)

$\rho_{TA}$  = densidade do elemento A ( $\text{g/cm}^3$ )

$\rho_{TB}$  = densidade do elemento B (g/cm<sup>3</sup>)

$$V = \pi \cdot d^2 \cdot h / 4 \quad (\text{eq.2})$$

Onde: V é o volume da amostra (cm<sup>3</sup>)

d é o diâmetro (cm)

h é a altura (cm)

$$m = \rho_T \cdot V \quad (\text{eq.3})$$

Onde: m é a massa total da amostra (g)

$\rho_T$  é a densidade teórica (g/cm<sup>3</sup>)

V é o volume (cm<sup>3</sup>)

Tabela 8. Massas das amostras processadas – corpos de prova cilíndricos 5 mm x 5 mm.

<b>Amostras</b>	<b>Titânio (g)</b>	<b>Nióbio (g)</b>
<b>Ti puro</b>	0,2951	----
<b>Ti-20%Nb</b>	0,2607	0,0652
<b>Ti-25%Nb</b>	0,2511	0,0837
<b>Ti-30%Nb</b>	0,2408	0,1031
<b>Ti-35%Nb</b>	0,2296	0,1236

Tabela 9. Massas das amostras processadas – corpos de prova cilíndricos 8 mm x 12 mm.

<b>Amostras</b>	<b>Titânio (g)</b>	<b>Nióbio (g)</b>
<b>Ti puro</b>	2,0555	----
<b>Ti-20%Nb</b>	1,8157	0,4539
<b>Ti-25%Nb</b>	1,7672	0,5891
<b>Ti-30%Nb</b>	1,6782	0,7191
<b>Ti-35%Nb</b>	1,6027	0,8630

---

Foram processadas 11 amostras de cada composição para ensaios mecânicos e análises microestruturais. A cânfora em pó foi utilizada a 2% em peso das misturas acima, visando maior aglomeração dos pós e lubrificação na etapa seguinte, a compactação.

### 3.2.1.2 Compactações

As amostras foram compactadas por prensagem uniaxial a frio, em matriz cilíndrica de aço. Para o ensaio de compressão foi utilizada matriz com orifício de 8 mm de diâmetro e para os demais ensaios e caracterizações, utilizou-se matriz com orifício de 5 mm de diâmetro. As prensagens foram feitas em prensa manual de 15 toneladas de capacidade. A pressão de compactação utilizada foi de 200 MPa. A figura 21 exibe as matrizes e seus componentes.

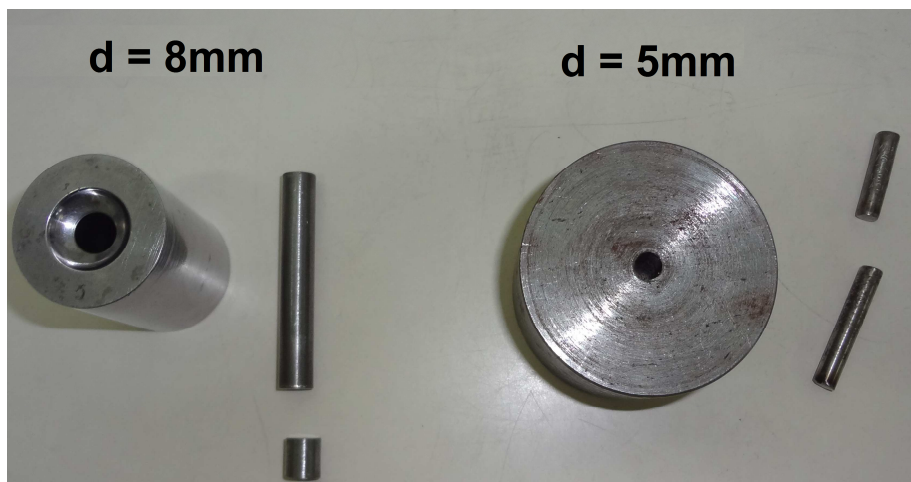


Figura 21. Matrizes de compactação e seus componentes.

### 3.2.1.3 Sinterizações

Os corpos verdes compactados foram sinterizados na condição preconizada por Doi et al., (2009) para utilização de Ti cp como biomaterial para implante de osso cortical da coluna vertebral.

---

As amostras foram sinterizadas à temperatura de 1250°C por 2 horas, sob vácuo de  $10^{-6}$  mbar, com taxa de aquecimento de 10° C/min, em forno bp engenharia, tiristorizado, de resistência tubular de SiC, e tubo interno de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, com bomba de alto vácuo da marca Adixen Packtel 1025 acoplada. Conforme se observa na figura 22.

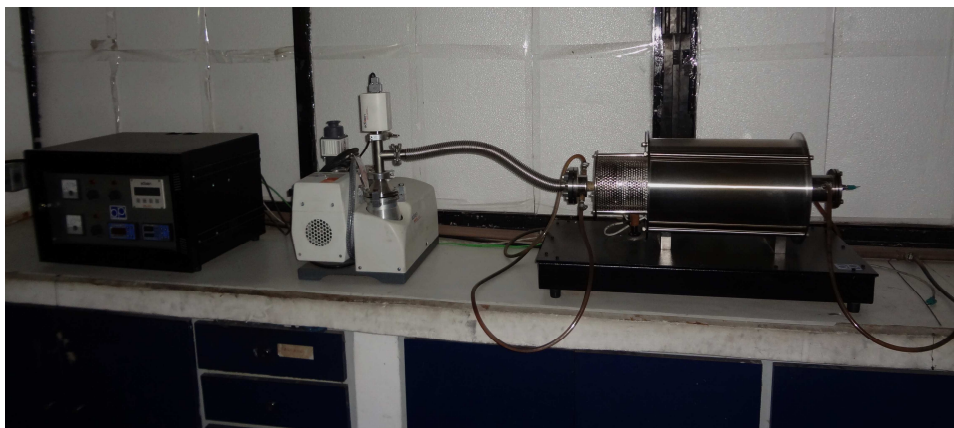


Figura 22. Forno bp engenharia, acoplado à bomba de vácuo (Sala das Prensas-LAMAV-UENF).

Utilizando os mesmos parâmetros de sinterização, Guimarães (2012) obteve porosidade entre 22% e 29% em compósitos de titânio, reduzido módulo elástico (9,1 GPa a 16,7 GPa) e constatou satisfatória proliferação e adesão celular no interior dos poros.

### 3.2.2 Preparação metalográfica

A preparação metalográfica foi realizada em várias amostras de acordo com o tipo de ensaio ou análise. As amostras processadas para caracterização por microscopia óptica, microscopia confocal, microscopia eletrônica de varredura, Espectrometria Dispersiva de Energia (EDS) pontual e mapeamento, e Difração de Raios-X DRX, foram preparadas obedecendo às seguintes etapas:

- Com exceção às amostras levadas ao DRX e MEV, todas as amostras foram embutidas em baquelite a fim de facilitar o manuseio nas demais etapas.
- As amostras foram lixadas em lixas de 400, 600, 1000 e 1200 mesh;

- Seguindo ao lixamento, as amostras foram polidas em alumina 1  $\mu\text{m}$ ;
- Posteriormente todas as amostras foram levadas ao ultrassom, em recipiente contendo água destilada e detergente para limpeza de resíduos;
- Secagem a frio das amostras.

Tabela 10. Amostras processadas para a realização de procedimentos experimentais

<b>Amostras processadas para ensaios e caracterizações</b>				
<b>Ensaio e análises</b>	<b>Amostras</b>	<b>Concentrações Nb</b>	<b>Dimensões (mm)</b>	<b>Preparação Metalográfica</b>
Densidade Porosidade	5	Ti puro ; Ti(20; 25;30; 35Nb)	5 x 5	limpeza (ultrassom)
MEV e MC	2	Ti puro ; Ti(20; 25;30; 35Nb)	5 x 5	lixamento, polimento e limpeza
MEV e MC	2	Ti puro ; Ti(20; 25;30; 35Nb)	5 x 5	limpeza (ultrassom)
DRX	1	Ti puro ; Ti(20; 25;30; 35Nb)	8 x 12	lixamento e limpeza
MO	2	Ti puro ; Ti(20; 25;30; 35Nb)	5 x 5	lixamento, polimento e limpeza
Ensaio de Dureza	3	Ti puro ; Ti(20; 25;30; 35Nb)	5 x 5	lixamento, polimento e limpeza
Ensaio de desgaste por abrasão	5	Ti puro ; Ti(20; 25;30; 35Nb)	5 x 5	limpeza (ultrassom)
Ensaio de Compressão	3	Ti puro ; Ti(20; 25;30; 35Nb)	8 x 12	limpeza (ultrassom)

O número total de amostras constante na tabela é superior ao número de amostras sinterizadas, pois amostras utilizadas em ensaios não destrutivos, foram, posteriormente reaproveitadas em ensaios destrutivos.

### 3.2.3 Análises

#### 3.2.3.1 Densificação

As medidas de densidade foram realizadas pela densidade Bulk, para o qual utilizou-se paquímetro digital Mitutoyo de resolução 0,001mm, e balança Scaltec de resolução 0,0001g.

---

O conceito de densidade representa o grau de compactação da matéria, indicando como determinada massa se distribui no espaço, sendo entendida como distribuição volumétrica da massa. A medida de densidade é um aspecto importante a ser analisado, pois com a densificação pode-se avaliar a efetividade da sinterização (Casagrande, 2011).

### 3.2.3.2. Porosidade

A partir dos valores de densidade encontrados para as amostras, foi possível calcular a porosidade, dada pela equação 4.

$$p^t = [1 - (Ds/Dt)] .100 \quad (\text{eq. 4})$$

Onde  $p^t$  = porosidade total

Ds = densidade do sinterizado

Dt = densidade teórica

O cálculo e a avaliação da porosidade das amostras deu-se também por meio de análise de imagem com auxílio do software Image J (2008), utilizando as imagens obtidas por MEV.

A mensuração da área porosa foi realizada com base nas micrografias, selecionando aleatoriamente, imagens de regiões, em aumentos de 100X e 200X de 3 amostras de cada composição. Uma vez selecionadas, as imagens foram invertidas, a fim de homogeneizar as tonalidades de cinza, variação decorrente da diferença nos tons de cinza dos metais utilizados. Desse modo, toda a escala de cinza foi convertida em preto (área densa), e os poros demarcados convertidos em branco (porosidade), proporcionando, assim, melhor delimitação da área porosa.

Precedendo a mensuração, estabeleceu-se a área, excluindo-se a barra de escala da figura. Posteriormente foi contabilizada toda área escura (preto), subtraindo-se o valor da área total selecionada. O percentual de porosidade foi obtido por meio da equação 5.

---

A figura 21 (A e B) exhibe regiões da amostra, em aumentos de 100X e 200X com cores invertidas (binarizadas). Exemplificam as imagens obtidas no processo, porém, com escalas.

$$\text{Porosidade (\%)} = \frac{(A_t - A_d) \times 100}{A_t} \quad \text{Eq. 5}$$

Onde:  $A_t$  = área total;  $A_d$  = área densa

Como o software Image J trabalha com a diferença de tonalidade entre os poros e a superfície dos corpos de prova, fornece valores em pixels que são automaticamente convertidos em  $\mu\text{m}$ . Desse modo, foi possível determinar o tamanho médio dos poros e observar a distribuição destes.

Goia (2008) e Souza (2009) realizaram análise de porosidade utilizando o este software e obtiveram resultados coerentes.

### 3.2.3.3 Análises: Estrutura e Microestrutural

Após preparadas metalograficamente, as amostras foram analisadas em microscópio óptico e MEV, Superscan/SS500-50 Shimadzu no Laboratório de Materiais Avançados da UENF, observando: a quantidade de poros, o tamanho dos poros, sua distribuição e interconectividade, bem como a formação dos pescoços interpartículas e formação de fases.

A Análise de elementos químicos por EDS, técnica não destrutiva, permitiu obter o mapa composicional da região observada, bem como elementos químicos em pontos isolados.

As amostras foram submetidas à difração de raios-X em difratômetro Shimadzu, que utilizou a radiação  $\text{CuK}\alpha$ , com filtro de níquel, a partir dos parâmetros seguintes: voltagem de 35 kV, corrente de 40 mA, ângulo  $2\theta$  variando de 25 a 90° com passo de 0,02° e tempo de 1 segundo. A análise por DRX teve por objetivo de observar as fases presentes nas amostras de diferentes concentrações de nióbio.

A partir dos resultados obtidos, e formados os difratogramas, os picos foram analisados utilizando-se fichas do JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction

Standards). A partir das quais, identificadas as fases presentes. A partir da intensidade dos picos, foi calculada a intensidade relativa e o quantitativo das fases presentes a partir da intensidade total dos picos.

### 3.2.4 Ensaios de desgaste por abrasão

Os ensaios comparativos de desgaste nas ligas Ti-Nb e titânio puro, foram realizados em abrasímetro modificado, marca arotec-Aropol, disponível no LAMAV/CCT/UENF. As amostras foram acopladas verticalmente sobre mandril um disco de granito, em suporte com fixador. Utilizou-se rotação de 100 RPM do disco de granito e empregada uma carga vertical de 475g, durante 10 minutos. Uma vez posicionada sobre o disco de granito, a amostra se manteve fixa em uma linha perimetral  $p = 471\text{mm}$ , com vazão de água de  $0,5\text{L/min}$ .

O material utilizado para o corte foi o granito cinza, com estrutura orientada, de granulometria variando entre 4 e 20 mm, petrograficamente classificado como biotita monzogranito, contendo 32% de quartzo, 31% de microlina micropertítico, 24,5% de plagioclásio, 11% de biotita e 2% de acessórios. Apresenta massa específica de  $2,67\text{g/cm}^3$ , absorção de água de 0,35% e porosidade total de 0,93%.

A figura 23 exibe o abrasímetro durante realização do ensaio e corpo de prova fixado ao mandril.

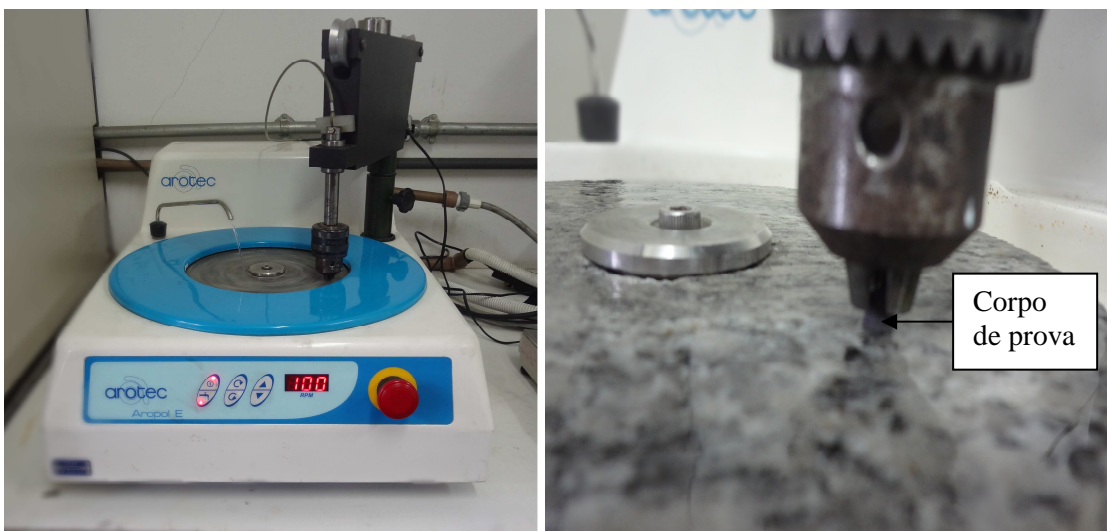


Figura 23 (A e B) Abrasímetro acoplado ao mandril para realização do ensaio e corpo de prova acoplado ao mandril.



---

Todas as amostras foram pesadas antes e depois de cada ensaio em balança digital Scaltec de precisão 0,0001 g, para medir a variação de massa ( $\Delta M$ ), e determinar a intensidade do desgaste linear (IDL) sofrido por cada amostra.

$$\Delta M = m_i - m_f \text{ (g)} \quad (\text{eq.5})$$

Onde:  $\Delta M$  é perda de massa em gramas;

$m_i$  é a massa inicial da amostra;

$m_f$  é a massa final da amostra.

$$IDL = \frac{\Delta M}{(t.v)} \text{ (mg/m)} \quad (\text{eq.6})$$

Onde:  $t$  é o tempo de duração do ensaio;

$v$  é a velocidade linear do corte.

### 3.2.5 Ensaio de compressão

Os Ensaio de compressão foram realizados de acordo com norma ASTM E9 -2000, em máquina de ensaios universal, da marca Instron, modelo 5582.

Foram registrados os resultados de tensão limite de escoamento (respectiva a deformação de 0,2%).

Para o ensaio de compressão foram confeccionados corpos de prova cilíndricos obedecendo a norma ASTM E9-2000 onde a razão altura/diâmetro deve ser de 1:1,5. As amostras utilizadas no ensaio apresentaram dimensões de: 8 mm de diâmetro e aproximados 12 mm de altura, conforme ilustra a figura 24.



Figura 24. Corpos de prova processados para ensaio de compressão.

Os módulos de elasticidade foram determinados a partir da região elástica do Ticp e das ligas Ti-Nb (20, 25, 30, 35% Nb).

### 3.2.6 Ensaios de Dureza Vickers

Para determinação da dureza Vickers (HV) das amostras processadas neste estudo foi empregando um durômetro Shimadzu HMV, que possui um microscópio óptico acoplado ao indentador, como mostrado na figura 25.

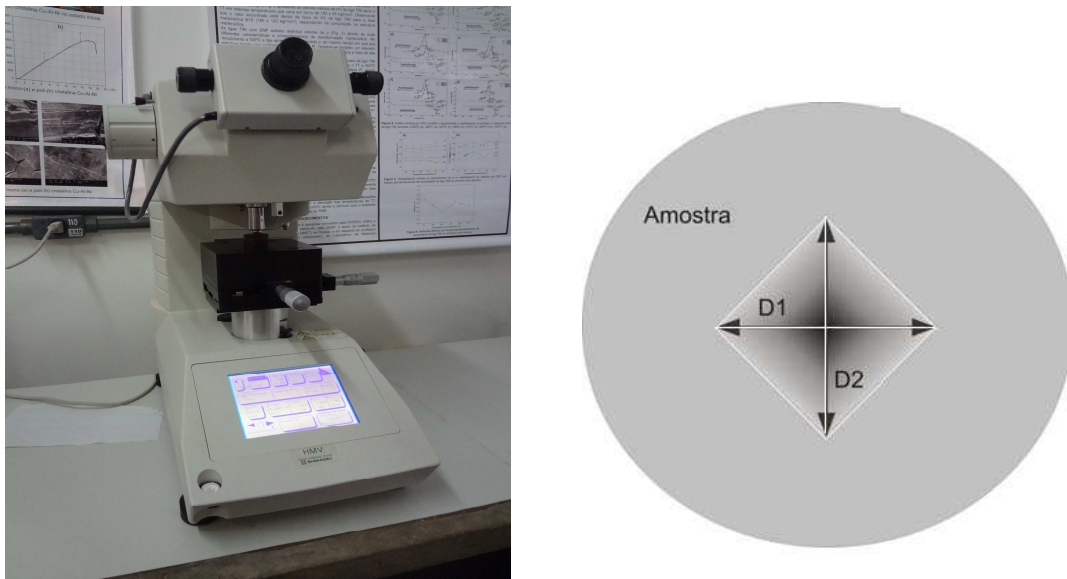


Figura 25. Durômetro Shimadzu HMV e diagrama esquemático da impressão deixada pelo indentador.

O indentador constitui-se de uma pirâmide de diamante com base quadrada e ângulo de  $136^\circ$  entre as faces opostas. A carga aplicada produz um losango, e a microdureza Vickers é determinada através da equação:

$$HV = \frac{1,8544 F}{D^2} \quad (\text{eq.7})$$

Onde D (em  $\mu\text{m}$ ) é a média dos comprimentos das diagonais D1 e D2 da impressão provocada pelo penetrador, e F é a carga aplicada (kgf). Foram

realizadas 11 indentações em cada amostra e aplicada carga de 1000 gf, por 15 segundos, obtendo-se média e desvio padrão.

### **3.2.7 Análise estatística**

Após cada procedimento experimental, foi realizada análise de variância. A Análise de Variância (ANOVA) é um procedimento utilizado para comparar médias amostrais. Neste estudo aplicou-se o teste de Tukey, com auxílio do software Assistat 7.7. O objetivo foi de determinar possíveis diferenças entre as médias, e se tais diferenças verificadas mostraram-se estatisticamente suficientes a ponto de serem consideradas. Desse modo, foi possível analisar criticamente os resultados obtidos nas análises e ensaios.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.

### 4. 1 Análises

#### 4.1.1 Análise química e morfológica dos pós de Ti e Nb.

Por se tratarem de pós utilizados no processamento de bioligas de titânio, deve-se analisar cuidadosamente a composição química destes pós, a fim de identificar possíveis contaminantes, cuja presença pode provocar reações citotóxicas, comprometendo seriamente a qualidade do biomaterial (Andrade, 2011 e Goia, 2013). As figuras 26 e 27, exibem micrografias dos pós de nióbio e titânio com os respectivos difratogramas.

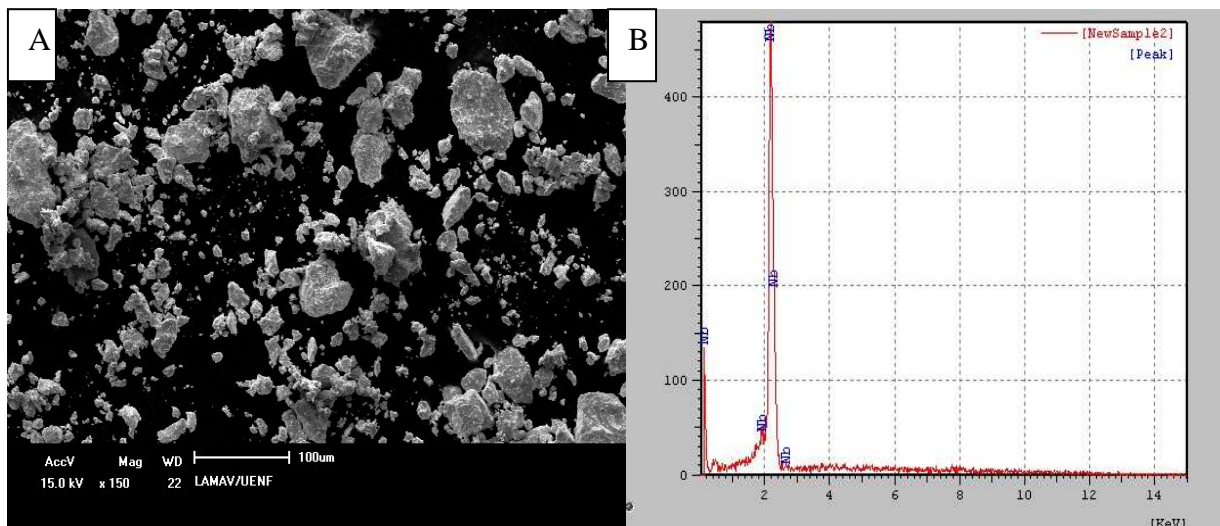


Figura 26. Mapeamento por área do pó de Nióbio por EDS: (a) pós de Nb 100x e (b) difratograma.

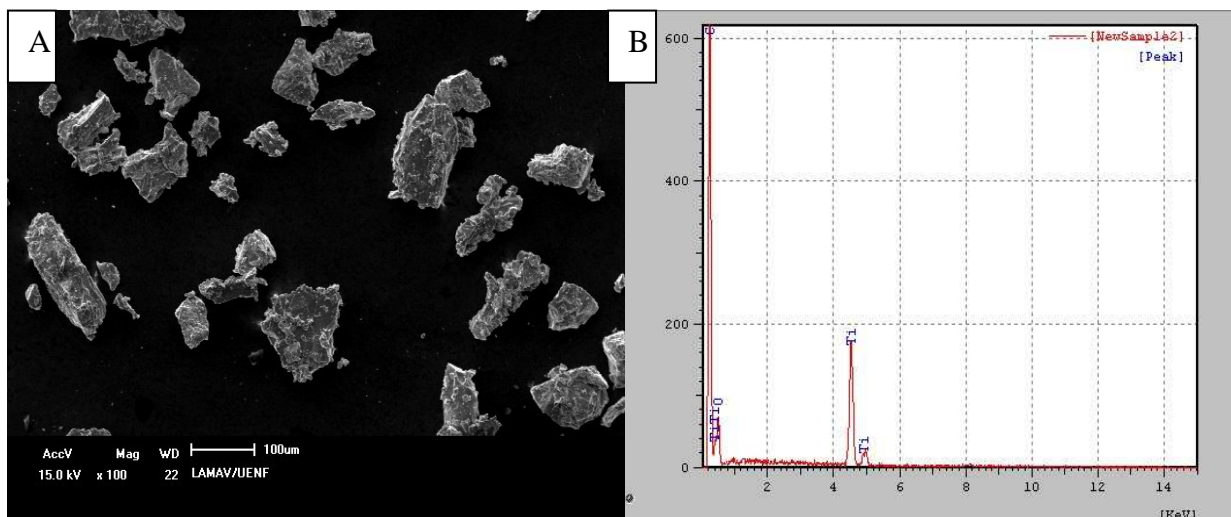


Figura 27. Mapeamento por área do pó de Titânio por EDS: (a) pós de Ti 100x e (b) difratograma.

Na análise química por EDS foram identificados apenas os elementos Nb e Ti, sendo encontrado oxigênio nos pós de Ti.

A análise química por EDX teve por objetivo identificar possíveis elementos químicos que não foram detectados por EDS nos pós de titânio e nióbio. O EDS foi realizado por mapeamento de uma determinada área ao MEV. Apenas os pós que estiverem dentro de uma determinada área são identificados. Ou seja, trata-se de uma análise química eficiente, porém restrita. Assim, elementos adicionais e impurezas em concentrações muito pequenas, inferiores a 0,4% podem não ser detectadas em razão da quantidade insuficiente de contaminante no campo de análise. No entanto, em EDX é possível detectar e identificar a presença de elementos químicos em concentrações inferiores a 0,04%.

Nas tabelas 11 e 12 estão discriminados os elementos presentes nos pós de Nb e Ti, com suas respectivas concentrações.

Tabela 11. EDX – Análise semi-quantitativa do pó de Nióbio.

<b>Elementos presentes</b>	<b>Concentração (%)</b>
Nb	99,78
cu	0,26
O	0,06

Tabela 12. EDX - Análise semi-quantitativa do pó de Titânio.

<b>Elementos presentes</b>	<b>Concentração (%)</b>
Ti	99,46
S	0,34
Fe	0,16
O	0,04

As concentrações de elementos contaminantes é superior ao permitido para pós com grau de pureza igual a 1. Porém está dentro das tolerâncias para o grau de pureza 2 (ASTM F67-06, 2011).

A adaptabilidade de um dado material à fabricação por metalurgia do pó depende das propriedades do pó utilizado. Tais propriedades incluem tamanho, granulometria, forma, teor de contaminantes, dentre outras características. Pós com

ampla faixa de distribuição granulométrica são apropriados, pois durante a compactação as partículas mais finas ocupam os espaços entre partículas maiores (Thummler e Oberacker, 1994).

As micrografias do pó de Nb utilizado para processar as amostras (figura 28 A e B) revelam que os grãos apresentam formato irregular e ampla faixa de distribuição granulométrica com tamanho de partícula variando entre 5  $\mu\text{m}$  e 95  $\mu\text{m}$ , sendo o tamanho médio de partícula de 66  $\mu\text{m}$ , ou seja, próximo do tamanho médio informado pelo fabricante (60  $\mu\text{m}$ ).

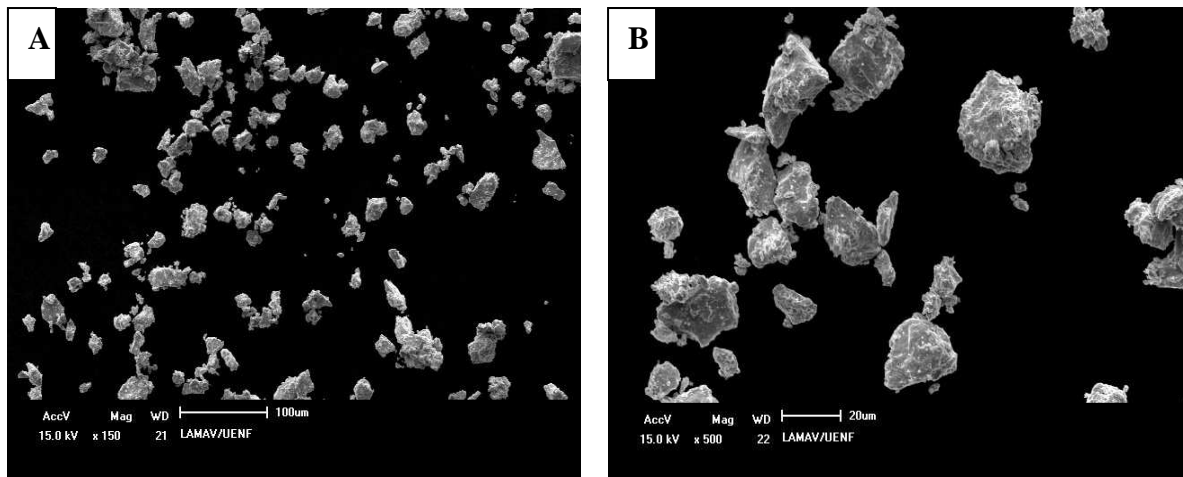


Figura 28 (A e B) micrografias do pó de Nióbio: (A) 100X; (B) 500X.

Observa-se nas fotomicrografias do pó de titânio (figura 29) que os grãos também apresentam formato irregular, porém apresentam uma faixa de distribuição granulométrica ainda mais ampla que a do nióbio, com tamanho de partícula variando entre 6  $\mu\text{m}$  e 143  $\mu\text{m}$ , sendo o tamanho médio de partícula de 98  $\mu\text{m}$ .

O valor de tamanho médio das partículas do pó de Ti é semelhante ao fornecido pelo fabricante (100  $\mu\text{m}$ ).

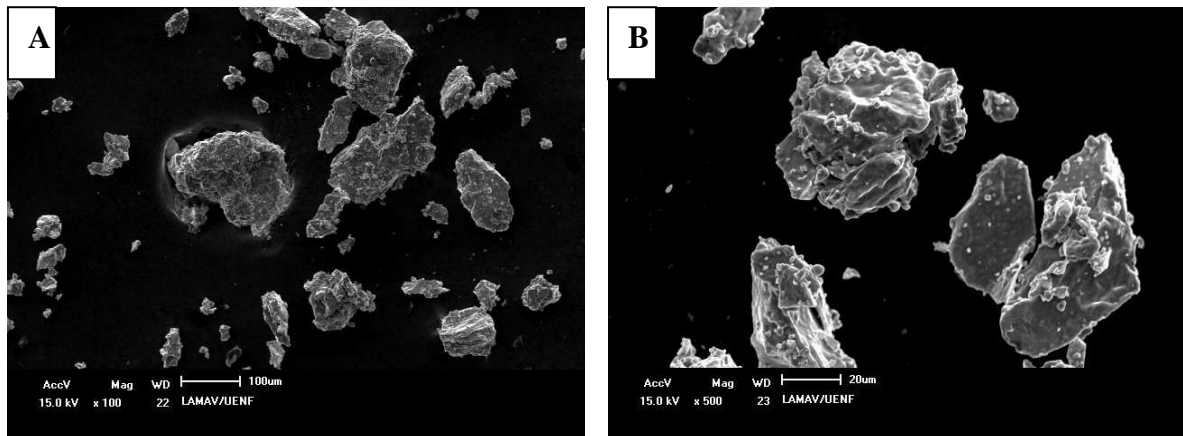


Figura 29 (A e B) micrografias do pó de Titânio: (A) 100X; (B) 500 X.

A granulometria dos pós interfere também na sinterização e no resultado final, podendo-se produzir materiais com porosidade elevada, em função do aumento do tamanho médio das partículas do pó. (Braga, 2007).

Utilizando pós de titânio grau 1, irregulares, com tamanho médio de partícula de 40  $\mu\text{m}$ , e pó de diamante, esféricos, com tamanho médio de partícula de 15 $\mu\text{m}$  e pressão de compactação de 100 MPa, Guimarães (2012) obteve compósitos com porosidade de 30%.

Os resultados obtidos em termos de porosidade, permitem relacionar as porosidades das amostras processadas neste estudo às características dos pós utilizados. A porosidade verificada nos corpos de prova do presente estudo foi superior a 32%, para o titânio puro e superior a 37% para ligas Ti-Nb.

O formato e o tamanho dos pós influenciam os parâmetros de compactação, como lembra Bocanegra-Bernal et. al. (2004). Neste estudo, utilizando-se pós irregulares e com tamanhos de partículas maiores não foi possível obter compactos com boa resistência mecânica, empregando pressão de compactação inferior a 200 MPa.

#### 4.1.2 Densificação

A partir das pesagens e medidas realizados, obteve-se os resultados de densidade teórica (Bulk), densidade real e relativa, que encontram-se na tabela 13.

Tabela 13. Valores de densidade teórica dos compactos não sinterizados.

<b>Amostras</b>	<b><math>\rho</math> teórica (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b><math>\rho</math> real (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b><math>\rho</math> relativa (%)</b>
<b>Ti puro</b>	4,51	2,89 ± 0,03	64,09
<b>Ti-20%Nb</b>	4,98	2,98 ± 0,03	59,84
<b>Ti-25%Nb</b>	5,12	3,06 ± 0,01	59,77
<b>Ti-30%Nb</b>	5,28	3,13 ± 0,01	59,28
<b>Ti-35%Nb</b>	5,45	3,22 ± 0,02	59,08

Observa-se que a densidade real dos corpos de prova mostrou-se inferior à densidade teórica. Isso se deve ao fato de que os corpos de prova exibiram elevada porosidade, resultante da via de processamento, metalurgia do pó, cuja alteração de parâmetros tais como: o tamanho médio de pó; morfologia do pó; tipo de prensagem e a pressão de compactação empregada permitiram a alteração de determinadas características, principalmente, o controle da porosidade (Sagawa et al, 1984; Ormerode, 1989).

Tanto a densidade teórica quanto a densidade real apresentaram acréscimos de acordo com o aumento da concentração de nióbio, o que se deve ao fato de que o nióbio possui densidade 8,57 g/cm<sup>3</sup>, muito superior à do titânio 4,51g/cm<sup>3</sup>. Assim na medida em que se aumentou a concentração de nióbio, elevou-se proporcionalmente a densidade dos corpos de prova. Tais densidades estão dispostas na tabela 14.

O gráfico da figura 30 expõe as densidades: teórica (Bulk), e densidades dos corpos de prova antes e depois da sinterização.



Tabela 14. Valores de densidade dos corpos de prova sinterizados.

<b>Amostras</b>	<b><math>\rho</math> teórica (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b><math>\rho</math> real (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b><math>\rho</math> relativa (%)</b>
<b>Ti puro</b>	4,51	3,05 ± 0,2	67,63
<b>Ti-20%Nb</b>	4,98	3,19 ± 0,2	64,05
<b>Ti-25%Nb</b>	5,12	3,25 ± 0,4	63,47
<b>Ti-30%Nb</b>	5,28	3,31 ± 0,1	62,68
<b>Ti-35%Nb</b>	5,45	3,40 ± 0,4	62,38

Após sinterização observa-se que houve acréscimo da densidade em todos os corpos de prova. Isso se deve ao fato de que, a sinterização conferiu às peças ligações definitivas entre as partículas que foram aproximadas durante a compactação, resultando em um corpo coeso com integridade estrutural. Esse aumento do contato entre as partículas resultou em redução da porosidade e retração volumétrica final da peça, culminando no aumento da densidade (German e Bose 1997).

Como observa-se no gráfico da figura 30, a densidade teórica é bastante superior à densidade reais, exibidas pelos dos corpos de prova antes de depois da sinterização. Tal diferença entre as densidades, evidencia a elevada porosidade das amostras, mesmo após a sinterização.

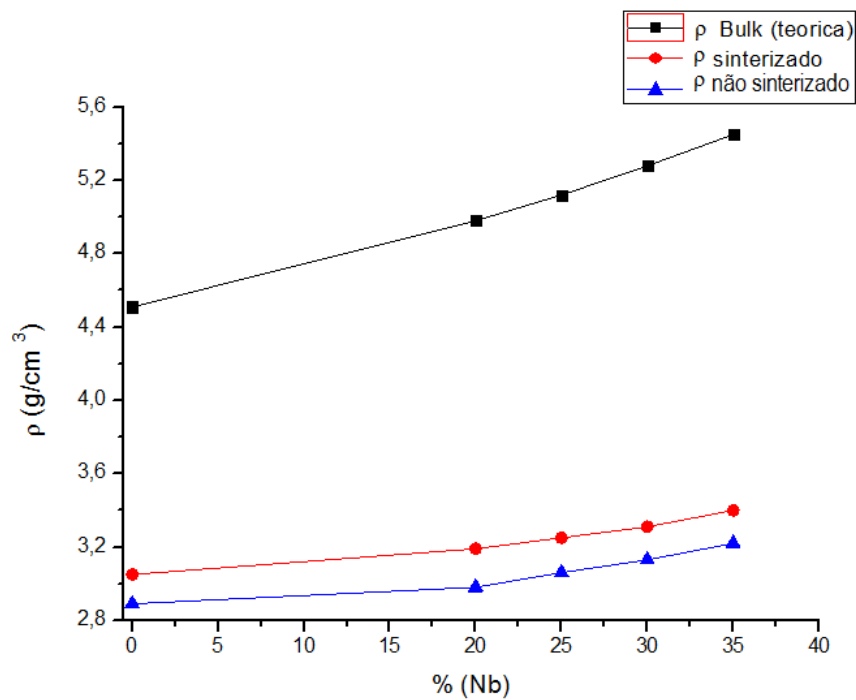


Figura 30. Gráfico da densidade Bulk e densidades reais dos corpos de prova, antes e depois da sinterização.

#### 4.1.3 Porosidade

A porosidade de um biomaterial para implantes ortopédicos é uma característica de extrema relevância, vez que um material poroso permite osteointegração, meta clínica das cirurgias de implante, aumentando a eficácia do implante, por estabelecer uma interface mecanicamente sólida entre o material do implante e o tecido ósseo (Goia, 2013).

No presente estudo, a porosidade foi calculada a partir dos valores de densidade encontrados para as amostras antes e depois da sinterização. Os valores de porosidade estão expostos na tabela 15.

Tabela 15. Valores de porosidade dos compactos sinterizados e não sinterizados.

Amostras	Porosidade	
	Não sinterizados (%)	Sinterizados (%)
Ti puro	35,91 ± 0,2	32,37 ± 0,2
Ti-20%Nb	40,16 ± 0,2	35,95 ± 0,2
Ti-25%Nb	40,23 ± 0,6	36,53 ± 0,6
Ti-30%Nb	40,72 ± 0,1	37,32 ± 0,1
Ti-35%Nb	40,92 ± 0,5	37,62 ± 0,5

Os corpos de prova sinterizados exibem menor porosidade que os não sinterizados, já que a sinterização promove a união das partículas pela formação de pescoços com redução da área, fechamento e diminuição do tamanho dos poros, características da sinterização por fase sólida (Chiaverini, 2001 e Knewitz, 2009).

A porosidade é fator essencial em biomateriais para implantes ortopédicos. Diversos estudos comprovam a eficácia do implante quando utilizados biomateriais com porosidade superior a 25% (Liu X 2004; Machado 2008; Albuquerque 2010; Goia 2013).

Observa-se que a porosidade média dos corpos de prova sinterizados neste estudo é superior a 32% para o compacto de Ti, e os valores aumentam para as ligas TiNb.

Sen Yu et al., (2011), estudaram ligas de Ti porosas, concluindo que os biomateriais que apresentam porosidade média aproximada de 30% favorecem o processo de osteointegração.

Goia (2013) realizou estudos *in vivo*, implantando biomateriais porosos em coelhos, e concluiu que biomateriais que exibem porosidades próximas a 40% apresentam melhor osteointegração. No entanto, Yoshimura (2005) adverte que porosidades superiores a 40% resultam em perdas significativas na resistência mecânica do material.

#### 4.1.4 Avaliação da Porosidade por Análise de Imagem

Com o propósito de avaliar quantitativa e qualitativamente a porosidade das amostras, foi empregada outra metodologia, a análise de imagem, utilizando o software Image J. Os resultados estão dispostos na tabela 16.

Tabela 16. Porosidade e tamanho médio de poro dos sinterizados, obtidos com auxílio do programa de análise de imagens Image J.

<b>Amostras</b>	<b>Porosidade (%)</b>	<b>Tamanho médio de poro</b>
<b>Ti puro</b>	33,3	37 $\mu\text{m}$
<b>Ti-20%Nb</b>	36,8	41 $\mu\text{m}$
<b>Ti-25%Nb</b>	37,7	65 $\mu\text{m}$
<b>Ti-30%Nb</b>	38,2	96 $\mu\text{m}$
<b>Ti-35%Nb</b>	38,9	99 $\mu\text{m}$

Com o propósito de reduzir a influência da heterogeneidade na distribuição de poros das amostras, foram utilizadas 3 imagens de regiões aleatórias das duas amostras de cada composição, com aumento de 100X.

Antes da mensuração foi necessário estabelecer a área, excluindo-se a escala das fotos para não interferir no resultado final.

Na figura 31 estão dispostas uma de cada três das imagens utilizadas para mensuração da área porosa do compacto de Ti e das ligas Ti(20, 25, 30 e 35%)Nb. As demais imagens encontram-se no anexo I.

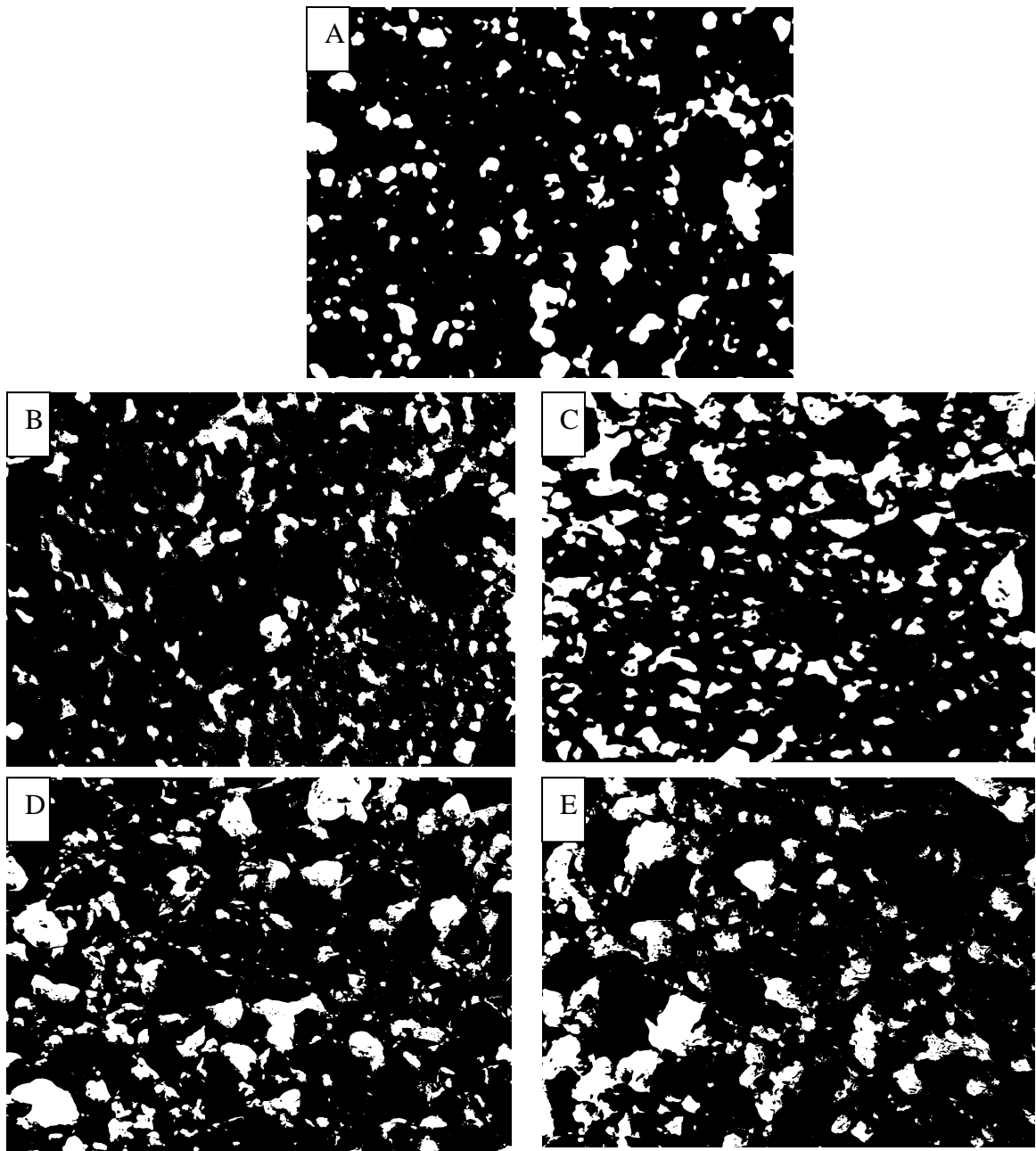


Figura 31. (A, B, C, D e E) - Imagens apresentando cores invertidas, utilizadas para análise pelo Image J, obtidas a partir de micrografias das amostras, aumentos de 100X: (A) Ti puro; (B) Ti20Nb; (C) Ti25Nb; (D) Ti30Nb; (E) Ti35Nb.

Analisando os resultados de porosidade obtidos pelos dois métodos. Observa-se que os dois resultados são similares entre si, conforme se observa no gráfico da figura 32, que reflete os valores de porosidade das ligas, obtidos a partir das duas metodologias.

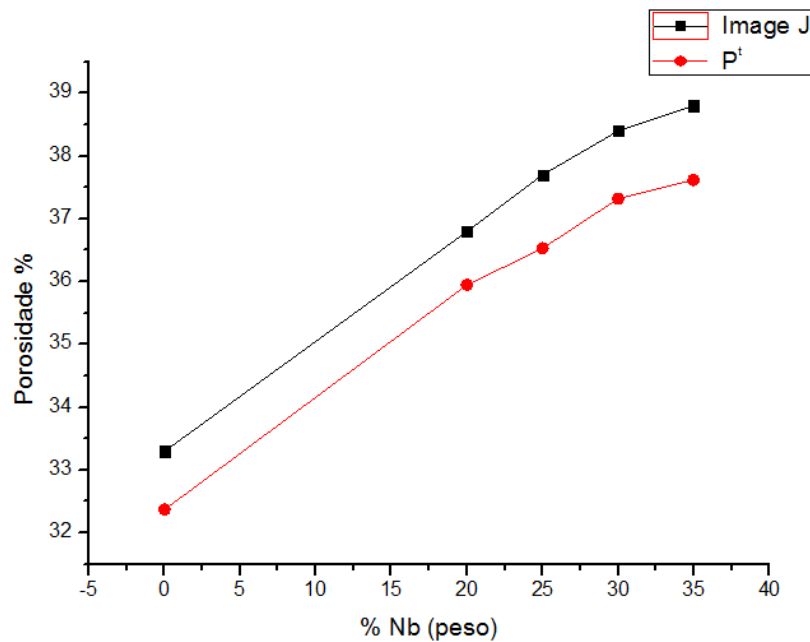


Figura 32. Gráfico da variação de porosidade do Titânio e das ligas Ti(20,25,30,35)Nb, obtidos a partir do cálculo da porosidade total e da análise de imagens.

Comparando os resultados de porosidade obtidos a partir da densidade das ligas, aos resultados de porosidade obtidos a partir do método de análise de imagem, verifica-se que o primeiro método exibe menores valores de porosidade em relação ao segundo. Essa variação pode ser explicada levando-se em consideração a distribuição heterogênea dos poros na superfície das amostras, interferindo nos resultados obtidos por análise de imagem.

A realização de análise estatística pelo método ANOVA, comparando os resultados de porosidade obtidos, revela que a variação observada é significativa.

Em relação aos tamanhos médios de poro medidos com auxílio do Software, houve grande variação entre os valores máximos e mínimos, revelando grandes desigualdades nas dimensões desses poros, resultando em desvio padrão muito elevado.

Foi realizada a contagem e medição dos poros relativamente pequenos, entre 5 e 10  $\mu\text{m}$ , e poros grandes, maiores que 70  $\mu\text{m}$ . Os intervalos estão disponíveis na tabela 17.

Tabela 17. Distribuição porosa – Tamanhos de poro.

Amostras	Tamanhos de poro ( $\mu\text{m}$ )	% [5 - 10 $\mu\text{m}$ ]	% [ > 70 $\mu\text{m}$ ]
Ti puro	5 – 102	68	12,1
Ti-20%Nb	5 – 115	43,31	19,2
Ti-25%Nb	5 – 133	28,31	38,4
Ti-30%Nb	5 – 141	40,5	47,3
Ti-35%Nb	5 – 148	37,3	49,8

A figura 33 exibe os resultados inerentes à distribuição porosa em função do tamanho dos poros, em amostras de todas as composições estudadas.

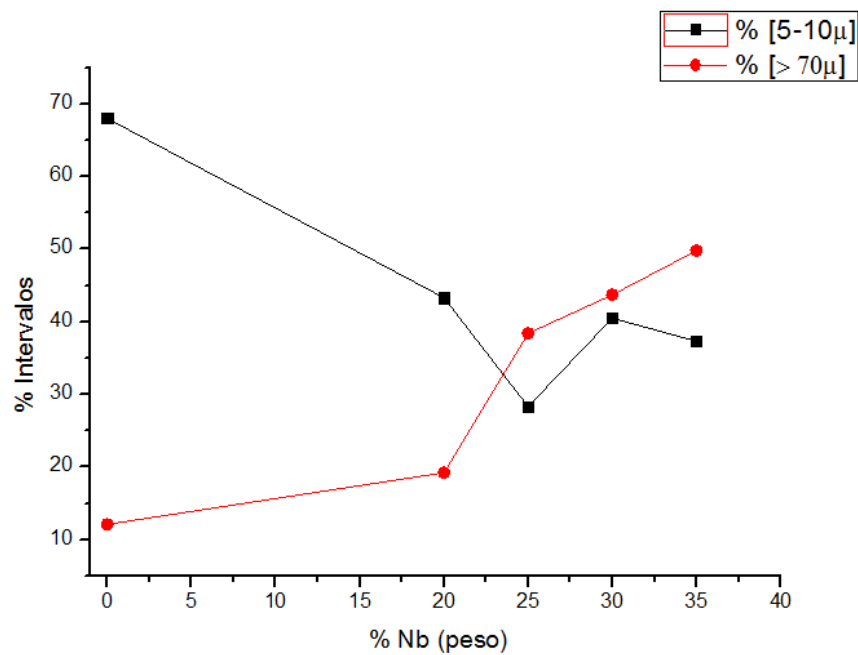


Figura 33. Distribuição da porosidade nas amostras Ti puro, Ti(20,25,30,35)%Nb em função do tamanho de poro.

Os resultados revelam que o titânio puro apresentou um número muito maior de poros pequenos em relação às ligas. Esses poros não são ideais para o

---

processo de osteointegração, vez que os melhores resultados de osteointegração são observados em materiais que exibem poros com tamanho superior a 10  $\mu\text{m}$  (Goia, 2008 e Machado, 2008).

Na medida em que nióbio é acrescido ao titânio, percebe-se aumento na quantidade de poros grandes, maiores que 70  $\mu\text{m}$ . O decréscimo na quantidade de poros pequenos, entre 5 e 10  $\mu\text{m}$ , não é inversamente proporcional ao aumento dos poros grandes nas ligas com maior concentração de Nb, pois em regiões periféricas da amostra onde a sinterização atuou mais intensamente, o tamanho dos poros é reduzido (Cho et al., 2006).

As ligas que exibiram os melhores resultados quanto ao tamanho dos poros foram as Ti30Nb e Ti35Nb. Estas ligas apresentaram boa porosidade e tamanhos de poro ideais para propiciar o processo de osteointegração, tão importantes para o sucesso dos implantes ortopédicos.

Para que ocorra o processo de osteointegração, essencial para o sucesso de biomaterial metálico, várias pesquisas revelam que o material poroso mostra-se promissor, em relação aos não porosos (Bottino, 2005; Machado, 2008; Andrade, 2011 e Miúra et al., 2011).

Entretanto, para que a osteointegração ocorra, além do material apresentar elevada porosidade é importante que tais poros permitam o desenvolvimento e diferenciação dos osteoblastos em seu interior. Portanto, poros maiores são desejáveis, posto que os osteoblastos humanos apresentam tamanhos na ordem de dezenas de microns, entre 20 e 100  $\mu\text{m}$  (Santos, 2006 e Martin, 2013).

Silva (2010) e Andrade (2011) defendem que mesmo os poros menores que 10  $\mu\text{m}$ , assim como a rugosidade das superfícies, são favoráveis ao processo de adesão celular por células osteogênicas.



#### 4.1.5 Análise microestrutural por microscopia óptica

A figura 34 exibe fotomicrografias dos corpos de prova sinterizados, ao MO Olympus, com aumento de 200X.

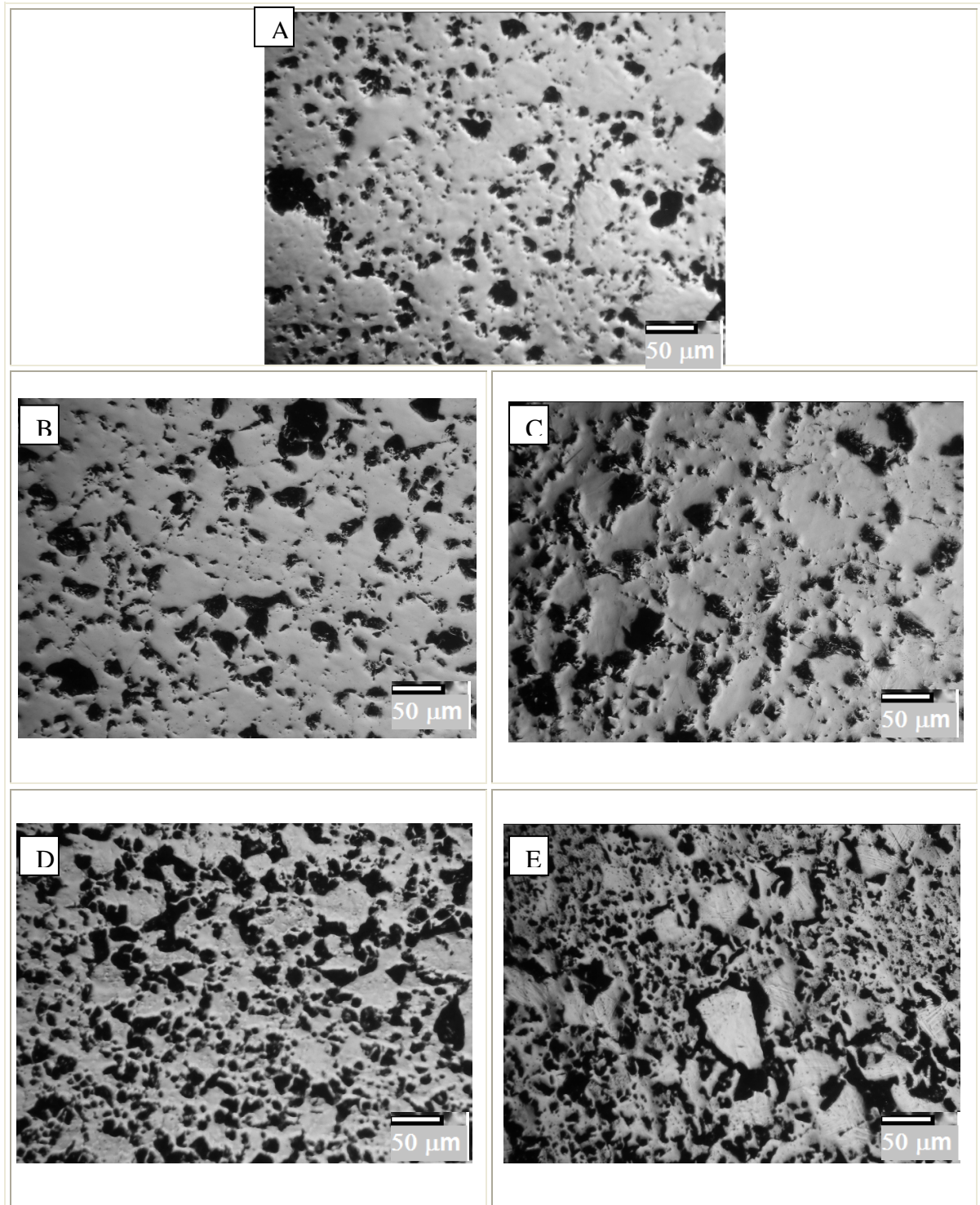


Figura 34 (A, B, C, D, E). (A) compacto de Ti; (B) Ti20Nb; (C) Ti25Nb; (D)Ti30Nb; (E) Ti35Nb. (200X).

---

Ao microscópio óptico Olympus em aumentos de 100X, 200X e 500X, foi possível observar na estrutura das amostras a distribuição dos poros e o tamanho destes, conforme se verifica na figura 32.

A figura 34 exhibe claras diferenças nos aspectos de densificação dos sinterizados, evidenciando que adições crescentes de Nb geram porosidades crescentes, o que está em plena concordância com os resultados obtidos a partir das medidas de densidade relativa e de porosidade residual.

No entanto, independente do aumento utilizado outras características de interesse não puderam ser efetivamente determinadas apenas pela observação ao referido microscópio

Dentre as características, não foi possível observar a microestrutura, como a presença de lamelas características da sinterização do titânio. Não foi possível observar a conectividade dos poros, e também não se pôde observar se tais poros propagam-se ou não para o interior da amostra.

Aliado às limitações da microscopia óptica está o fato de que as amostras foram lixadas e polidas. Dessa forma a superfície das amostras exibiu regularidade não sendo possível observar a formação e o alargamento de ligações entre as partículas durante o processo de sinterização.

Para observação de microestruturas não identificadas na microscopia óptica, fez-se análise microscópica por MEV pelo método de elétrons secundários e microscopia confocal a laser, em amostras de todas as composições, com e sem preparação metalográfica.

#### 4.1.6 Análise microestrutural: Microscopia confocal a laser e eletrônica de varredura

As microscopias eletrônica de varredura e confocal a laser em amostras não tratadas metalograficamente, permitiram melhor observação de diversas características de interesse. Na figura 35 é possível observar porosidade em compacto de Ti puro. Tais poros apresentam formato irregular e interconectividade.

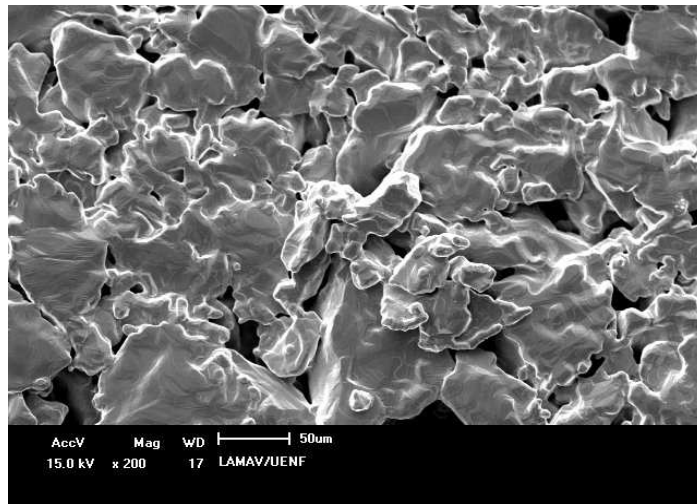


Figura 35. A Micrografia ao MEV 200X em Ti puro.

A Figura 36 apresenta a morfologia da superfície de um dos compactos de Ti. A imagem revela uma visão local da amostra, representada por planos inseridos numa estrutura aleatoriamente direcionada. A formação dessas estruturas pode ser atribuída ao escorregamento dos planos cristalográficos do titânio durante sinterização, resultantes dos mecanismos de transferência de massa no estado sólido (Braga, 2008).

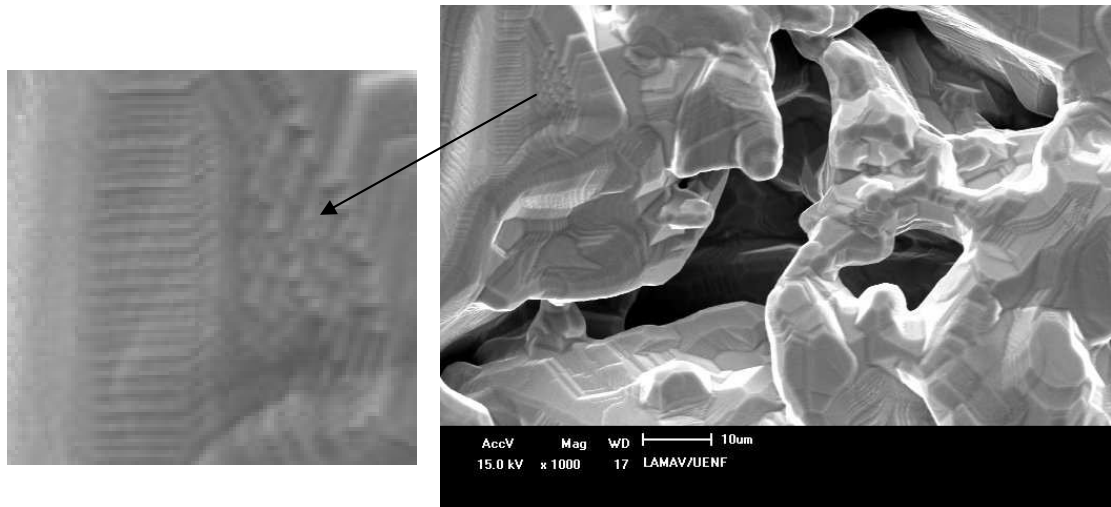


Figura 36. A Micrografia ao MEV e detalhe da morfologia de superfície do compacto de Ti evidenciando a existência de estruturas em forma de degraus.

Uma região com estrutura semelhante a degraus pode ser observada na figura 36. Essas estruturas são decorrentes do processo de propagação do material durante a sinterização e formam-se durante a contração de volume que normalmente ocorre em compactos no decorrer da sinterização no estado sólido. Em conjunto, tais estruturas conferem rugosidade à superfície do titânio sinterizado (Braga 2008).

A rugosidade interfere positivamente no desenvolvimento de células osteoblásticas durante os processos de reconhecimento e adesão celular, assegurando melhor estabilidade (Machado, 2008 e Silva, 2010).

A Figura 37 apresenta a topografia da amostra de titânio puro sem tratamento metalográfico, revelada em microscopia confocal a laser em 3 D, com aumento de 430X. Observa-se nas regiões em relevo a elevada rugosidade superficial. Em torno das áreas em relevo as depressões indicam poros que se propagam para o interior da amostra.

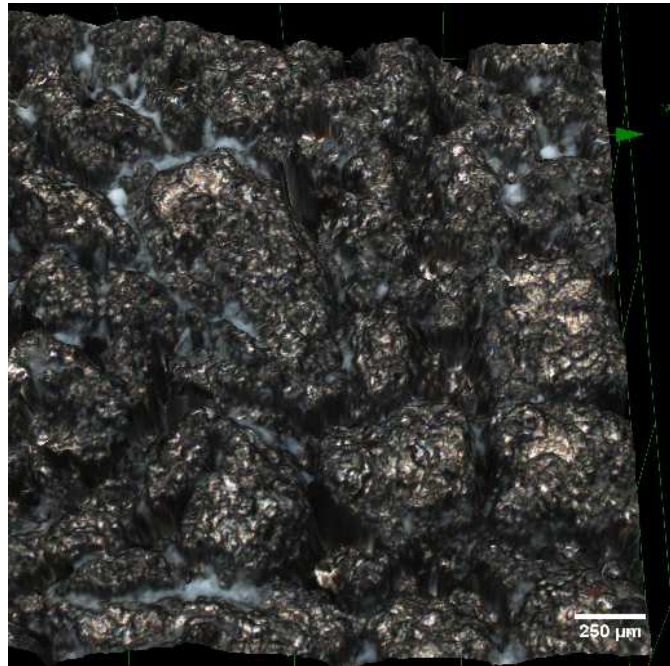


Figura 37. Microscopia confocal do compacto de Ti (430X). Imagem 3D.

Silva (2010) realizou estudo das características físico-químicas e biológicas pela adesão de osteoblastos em superfícies de titânio modificadas, analisando a proliferação e adesão celular de osteoblastos em superfícies lisas e rugosas de Ti. Seus resultados foram conclusivos, indicando que a microarquitetura de superfícies rugosas favorece a acomodação celular interferindo significativamente na morfologia das células.

Em superfícies rugosas, filopódios celulares crescem aderindo melhor à superfície, e aumentando sua proximidade umas com as outras, constatando a eficiência desse tipo de superfície no reconhecimento e adesão celular essenciais ao sucesso de implante de biomaterial.

Os compactos de titânio e as ligas analisadas no presente estudo exibiram além de elevada porosidade, rugosidade superficial.

As figuras 38 a 45 (A e B) exibem micrografias ao MEV e Microscópio confocal, microestruturas das ligas: Ti20Nb; Ti25Nb; Ti30Nb e Ti35Nb, processadas no presente estudo.

Figuras 38 e 39, microscopia eletrônica de varredura e Microscopia confocal a laser em amostras Ti-20Nb.

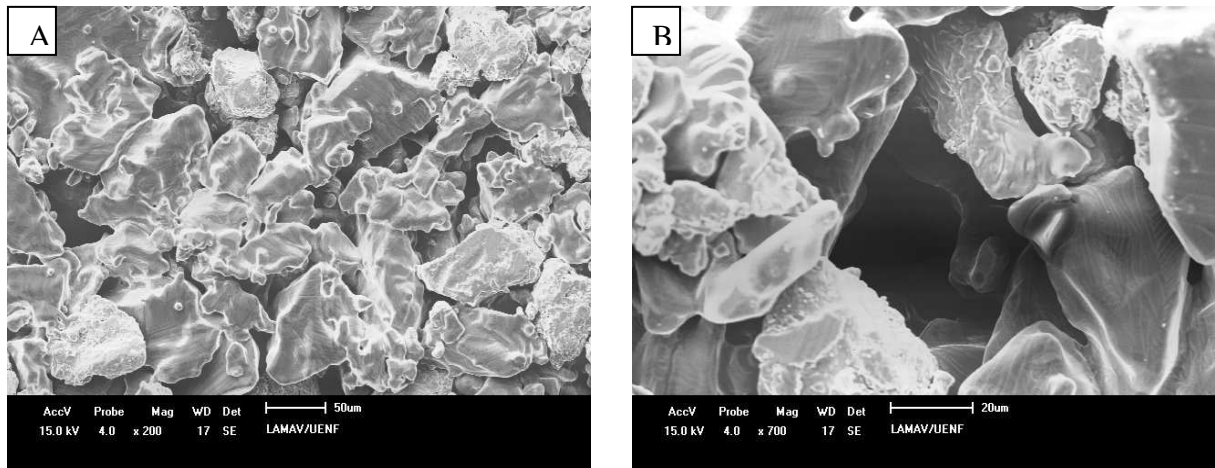


Figura 38 (A e B). (A) 200X e (B) 700 X. Micrografias (MEV)- Liga Ti-20Nb.

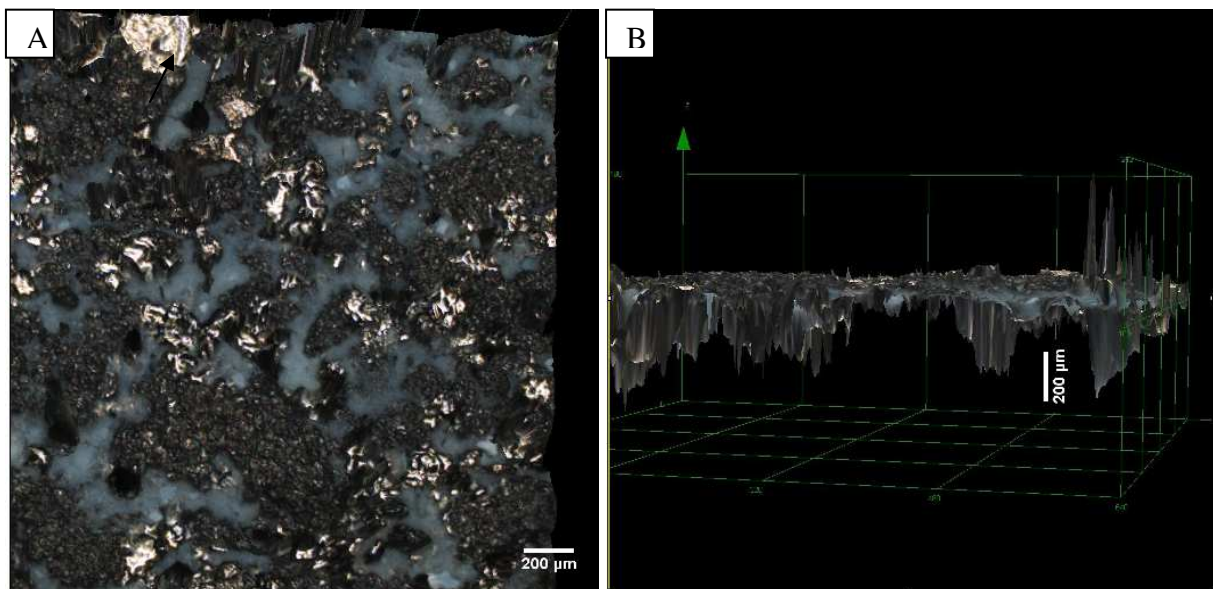


Figura 39 (A e B) Microscopia Confocal 3D em amostra Ti-20Nb (430X).

Figuras 40 e 41, microscopia eletrônica de varredura e Microscopia confocal a laser em amostras Ti-25Nb.

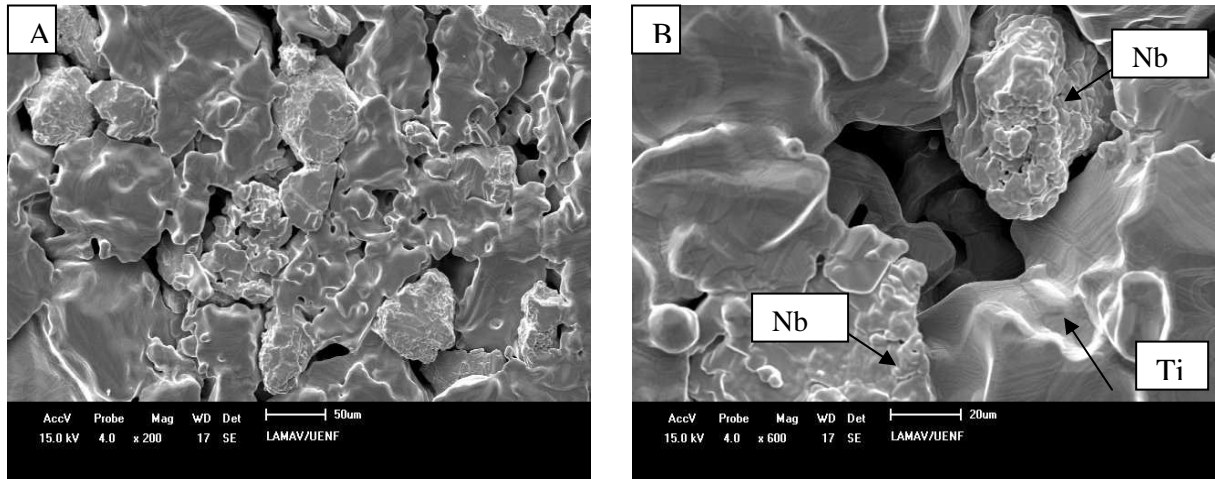


Figura 40 (A e B). (A) 200X e (B) 600X. Micrografias MEV da liga Ti25Nb.

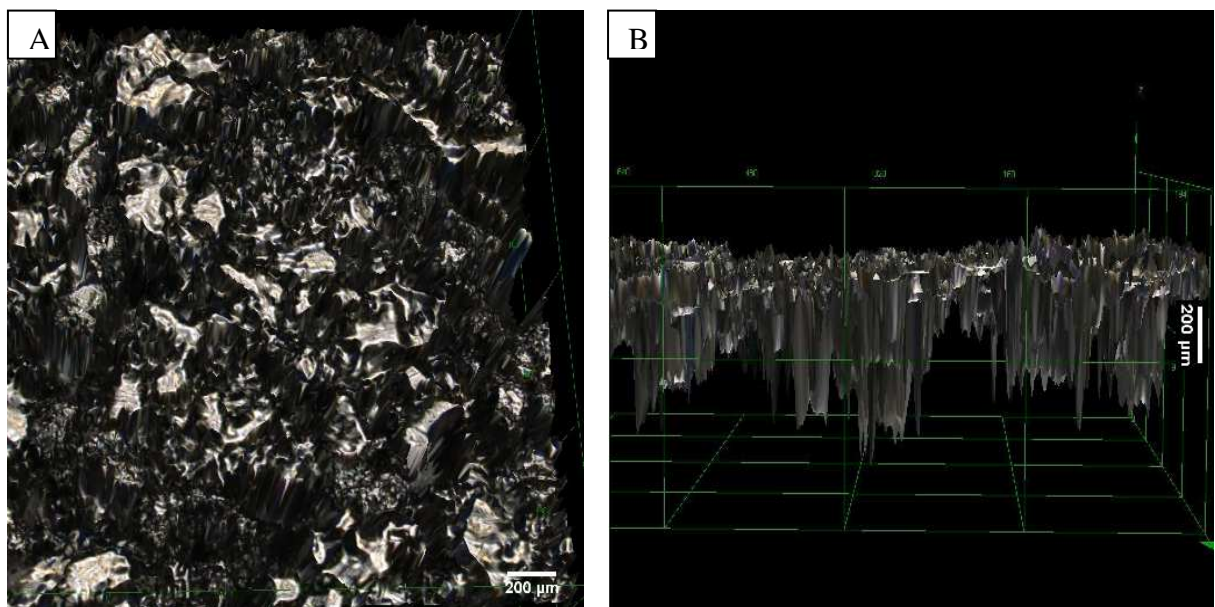


Figura 41. (A e B) Microscopia Confocal 3D em amostra Ti25Nb (430X).

Figuras 42 e 43, microscopia eletrônica de varredura e Microscopia confocal a laser em amostras Ti-30Nb.

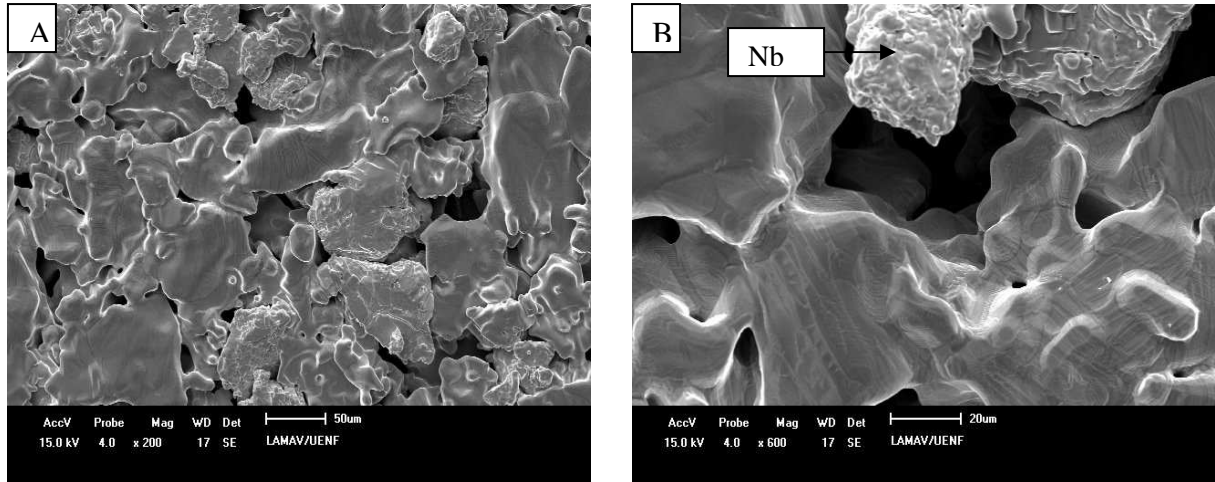


Figura 42 (A e B): (A) 200X e (B) 600X MEV da liga Ti30Nb.

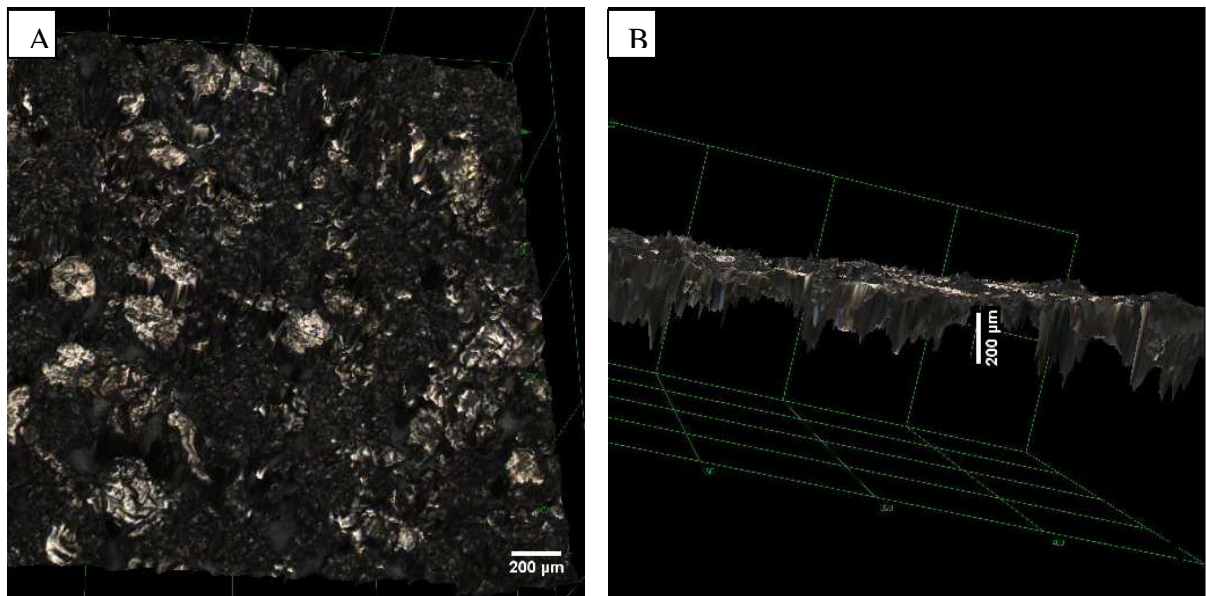


Figura 43 (A e B). Microscopia Confocal 3D em amostra Ti30Nb (430X).



Figuras 44 e 45, microscopia eletrônica de varredura e Microscopia confocal a laser em amostras Ti-30Nb.

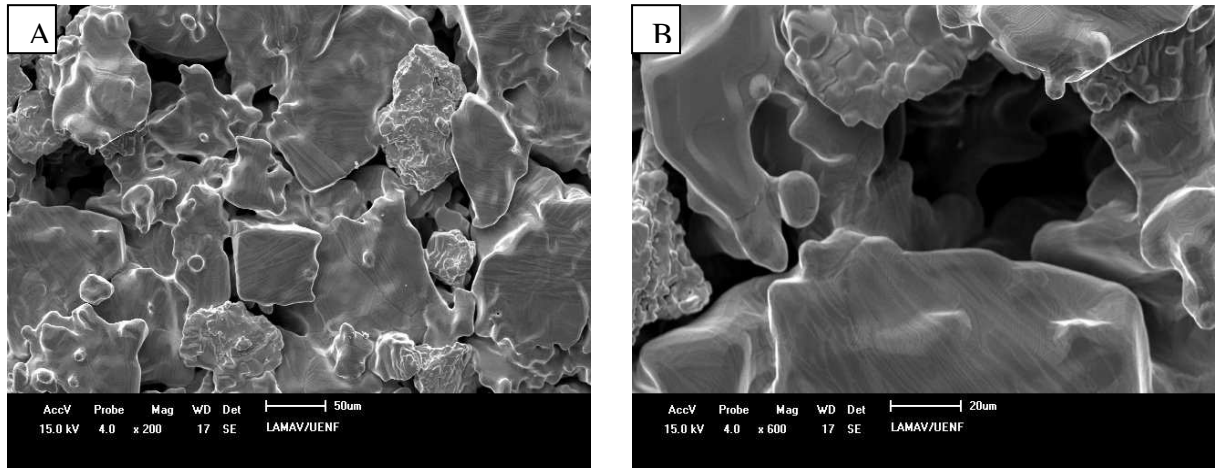


Figura 44. (A e B). (A) 200X e (B) 600X Microscopia (MEV) da liga Ti35Nb.

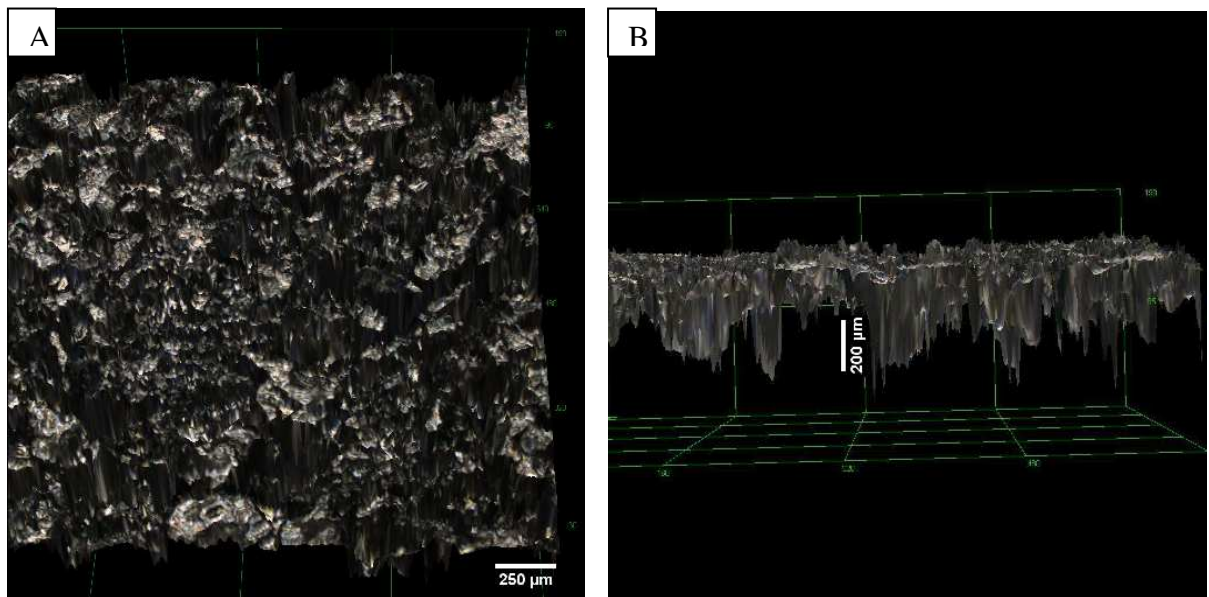


Figura 45 (A e B) Microscopia confocal 3D em amostra Ti35Nb (430X).

---

Analisando as figuras 38, 40, 42 e 44, micrografias ao MEV, microestruturas das ligas processadas no presente estudo, observa-se que:

I - Todas as amostras exibiram porosidade elevada, com grandes poros abertos que se propagam da superfície para o interior das amostras, estes poros exibem conexões com poros próximos. O que é interessante, pois em um biomaterial osteointegrável, permite o imbricamento perfeito entre o material da prótese e o osso (Bottino, 2005 e Goia, 2013);

II – Todas as amostras exibiram poros grandes, maiores que 70  $\mu\text{m}$ , a exemplo da figura 40 (B) que destaca um poro interconectado com abertura maior que 75  $\mu\text{m}$ ;

III – Pela formação de pescoços entre partículas Ti-Ti, observa-se a boa sinterização do titânio nas micrografias de todas as composições. O Nióbio, porém devido seu elevado ponto de fusão, não sofreu sinterização perceptível, sendo, no entanto, envolto por partículas de titânio sinterizadas;

IV – Em todas as micrografias pode-se observar que os grãos de Nb exibem aspecto grosseiro, e áspero, enquanto o Ti exhibe superfície mais lisa, devido à sinterização. Os grãos de Nb não sinterizados estão distribuídos de forma homogênea pelas amostras, revelando a eficiência da mistura manual para homogeneização. A identificação do Nb na matriz de Ti deu-se simultaneamente em análise química pontual por EDS, exposta em sequência, nos itens 4.1.7 e 4.1.8.

Explorando as figuras 39, 41, 43 e 45, micrografias confocais, revelando, em 3 dimensões, as microestruturas das ligas processadas no presente estudo, observa-se que:

I – Em 39, 41, 43 e 45 “A” são evidenciadas as topografias de superfície de todas as composições que exibiram, sem exceção, elevada rugosidade superficial, regiões em relevo e poros representados por depressões. Essa estrutura é importante para

---

permitir a adesão e o crescimento superficial e subsuperficial das células osteoblásticas.

II - As figuras 39, 41, 43 e 45 “B” em 3D, revelam a profundidade dos poros, comprovando que a porosidade observada não é apenas superficial, mas que há poros que se aprofundam mais de 200  $\mu\text{m}$  pelo interior da amostra, suficientes para o crescimento de células ósseas, otimizando assim os efeitos da osteointegração.

III - Comparando a micrografia 3D da Ti30Nb (figura 43-B) às demais amostras (39, 41 e 45 “B”), é possível perceber a menor profundidade dos poros nessa região. No entanto, não se pode afirmar que tal composição exhibe poros menos profundos. Isso porque dependendo da região da amostra, não apenas o tamanho dos poros varia, mas também, a sua distribuição e profundidade.

Por fim, o gradativo aumento da porosidade, com adições crescentes de Nb está relacionado, possivelmente, ao fato de que o nióbio não sofreu sinterização, o que restringiu o alargamento do contato entre as partículas, não permitiu o fechamento dos poros, conseqüentemente, elevando a porosidade total das amostras e aumentando o tamanho dos poros.

#### **4.1.7 Análise química das amostras por EDS - Mapeamento.**

A análise química, mapeamento por EDS revelou a distribuição de Ti e Nb nas ligas processadas neste estudo. Observa-se na figura 46 (B), mapeamento do compacto de titânio. Apenas Ti é revelado pois, embora o pó utilizado na obtenção do compacto apresente em sua composição os elementos: Enxofre, Ferro e Oxigênio, estes estavam presentes em concentração/área inferior ao mínimo necessário para detecção no respectivo dispositivo. Os parâmetros utilizados no mapeamento de todas as amostras encontram-se no anexo II.

## Ti puro

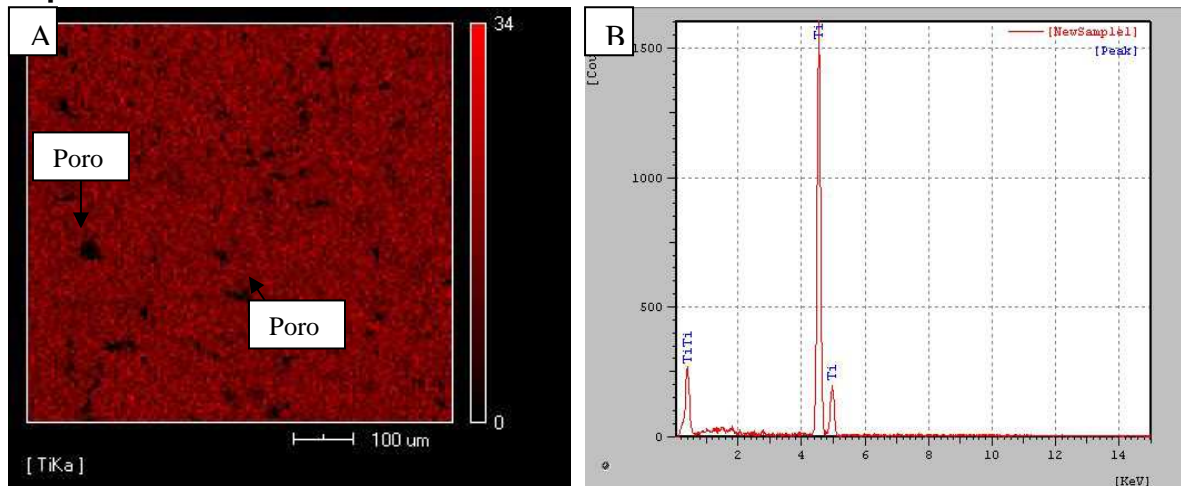


Figura 46(A e B) EDS - Mapeamento do compacto de Ti: (A) mapa composicional; (B) Espectro.

Observa-se, ainda, na figura 46 (A) que ilustra o mapa composicional do compacto de Ti, a presença de espaços não preenchidos. Estes espaços, onde não nenhum elemento foi detectado, correspondem aos poros presentes na amostra.

Tabela 18. Análise quantitativa de elementos em compacto de Ti – Via EDS mapeamento

Elemento	Peso (%)	AT%
<i>Ti</i>	100.000	1.48535

Nas ligas Ti(20,25,30,35%) Nb, a distribuição de nióbio na matriz de titânio pôde ser analisada por mapeamento via EDS das amostras e ficou constatada boa homogeneidade. A análise quantitativa de elementos revelou concentrações de Nb nas ligas Ti20Nb, Ti25Nb, Ti30Nb e Ti35Nb um pouco inferior à concentração da liga. Essa sutil diferença é verificada em pequenas regiões da amostra, vez que o mapeamento por EDS não analisa a amostra como um todo, mas sim a composição superficial de uma determinada área.

Entretanto, as concentrações de Nb nas regiões analisadas são muito próximas à concentração da amostra, constatando a homogeneização das misturas, como constatado nas figuras seguintes (47, 48, 49 e 50) e tabelas (19, 20, 21 e 22) de análise quantitativa, comprovando a eficiência da mistura manual no processamento das ligas estudadas.

O oxigênio presente nas ligas TiNb, devem-se, provavelmente à oxidação superficial ocorrida após preparação metalográfica.

### Ti20Nb

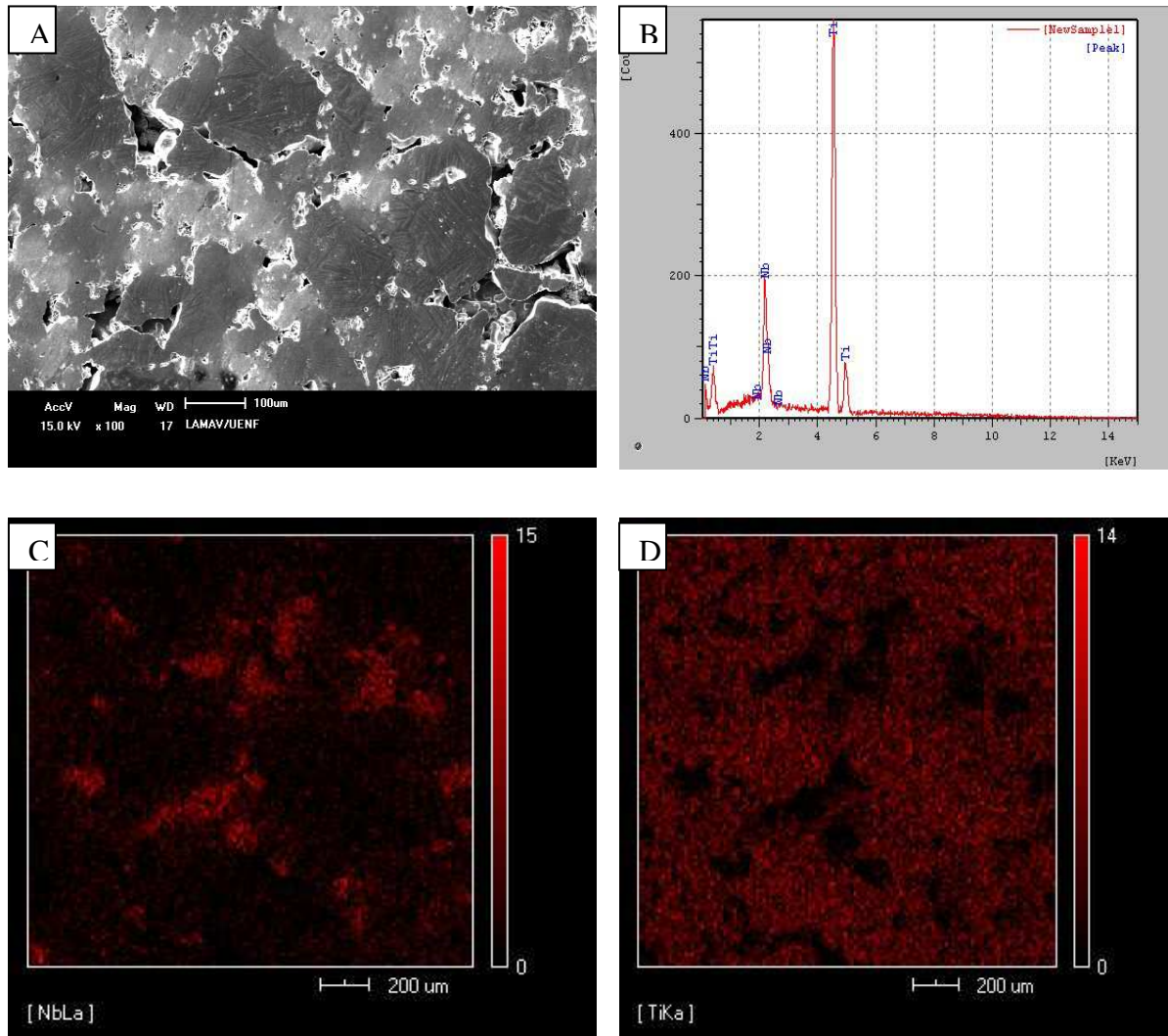


Figura 47 (A, B, C e D). EDS Mapeamento da amostra Ti20Nb: (A) região da amostra analisada em 100X; (B) Espectro; (C) mapa composicional revelando a distribuição de Nb pela amostra; (D) Mapa composicional da matriz de Ti.

Tabela 19. Análise quantitativa de elementos Ti20Nb - Via EDS mapeamento.

Elemento	Peso (%)	AT(%)
Ti	79.924	88.534
Nb	20.076	11.466
<i>Total</i>	100.000	100.000

## Ti25Nb

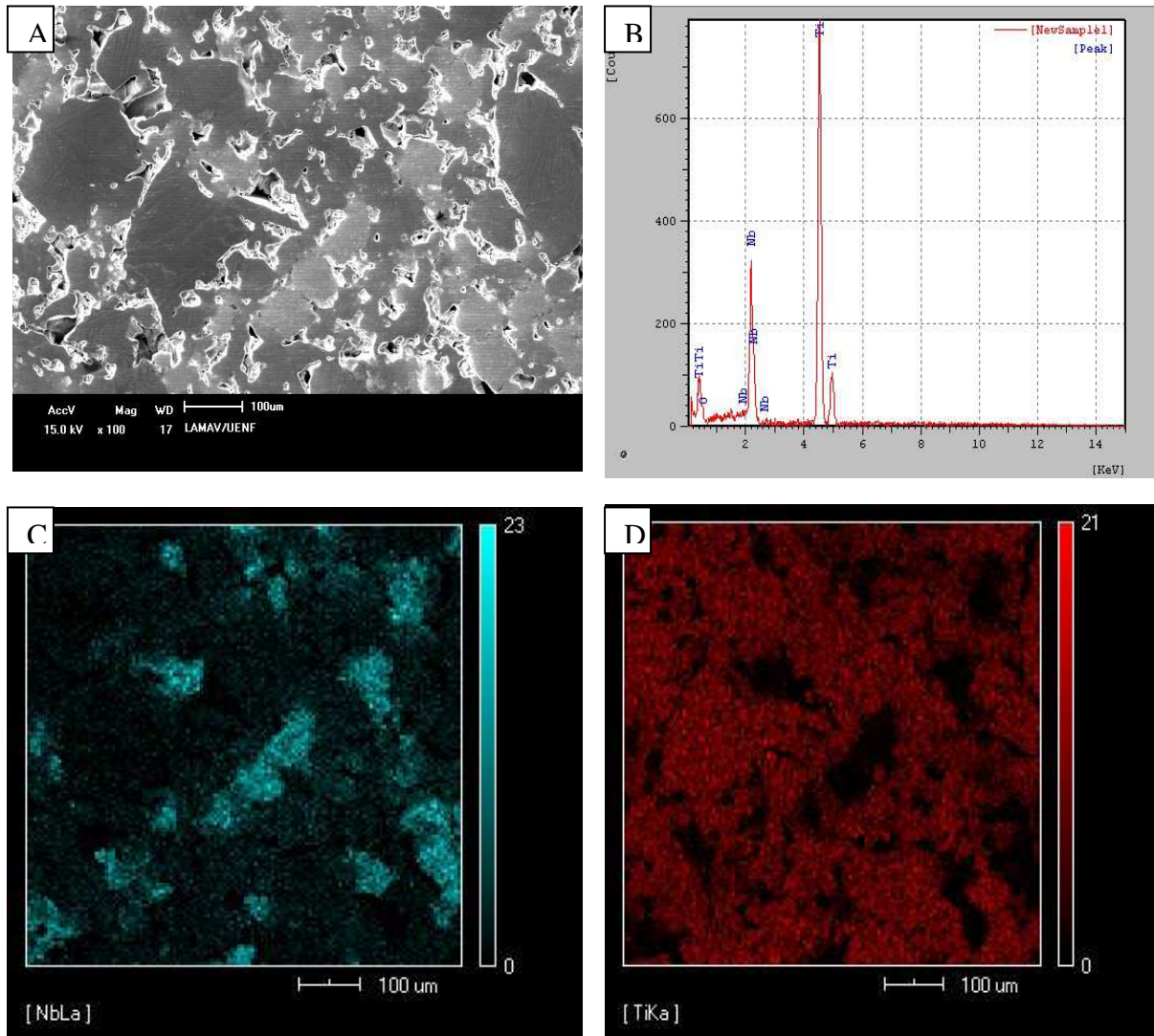


Figura 48 (A, B, C e D). EDS Mapeamento da amostra Ti25Nb: (A) região da amostra analisada em 100X; (B) Espectro; (C) mapa composicional revelando a distribuição de Nb pela amostra; (D) mapa composicional da matriz de Ti.

Tabela 20. Análise quantitativa de elementos Ti25Nb - Via EDS mapeamento

Elemento	Peso (%)	AT(%)
O	8.368	22.667
Ti	68.965	65.242
Nb	22.667	11.056
<i>Total</i>	100.000	100.000

## Ti30Nb

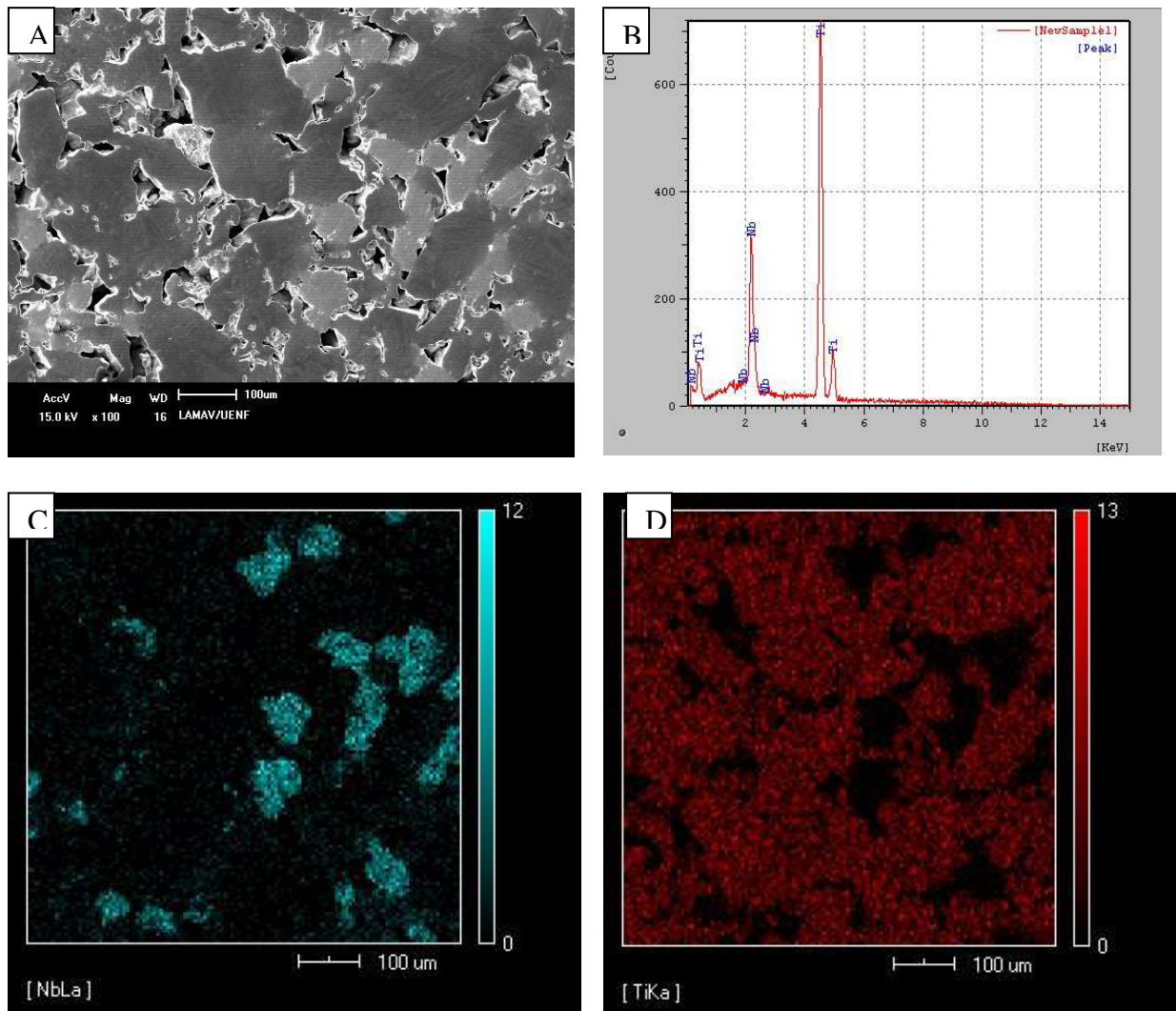


Figura 49. (A, B, C e D) EDS Mapeamento da amostra Ti30Nb: (A) região da amostra analisada em 100X; (B) Espectro; (C) mapa composicional revelando a distribuição de Nb pela amostra; (D) Mapa composicional da matriz de Ti.

Tabela 21. Análise quantitativa de elementos Ti30Nb - Via EDS mapeamento

Elemento	Peso (%)	AT(%)
Ti	71,163	80,883
Nb	28,837	19,117
<i>Total</i>	100.000	100.000

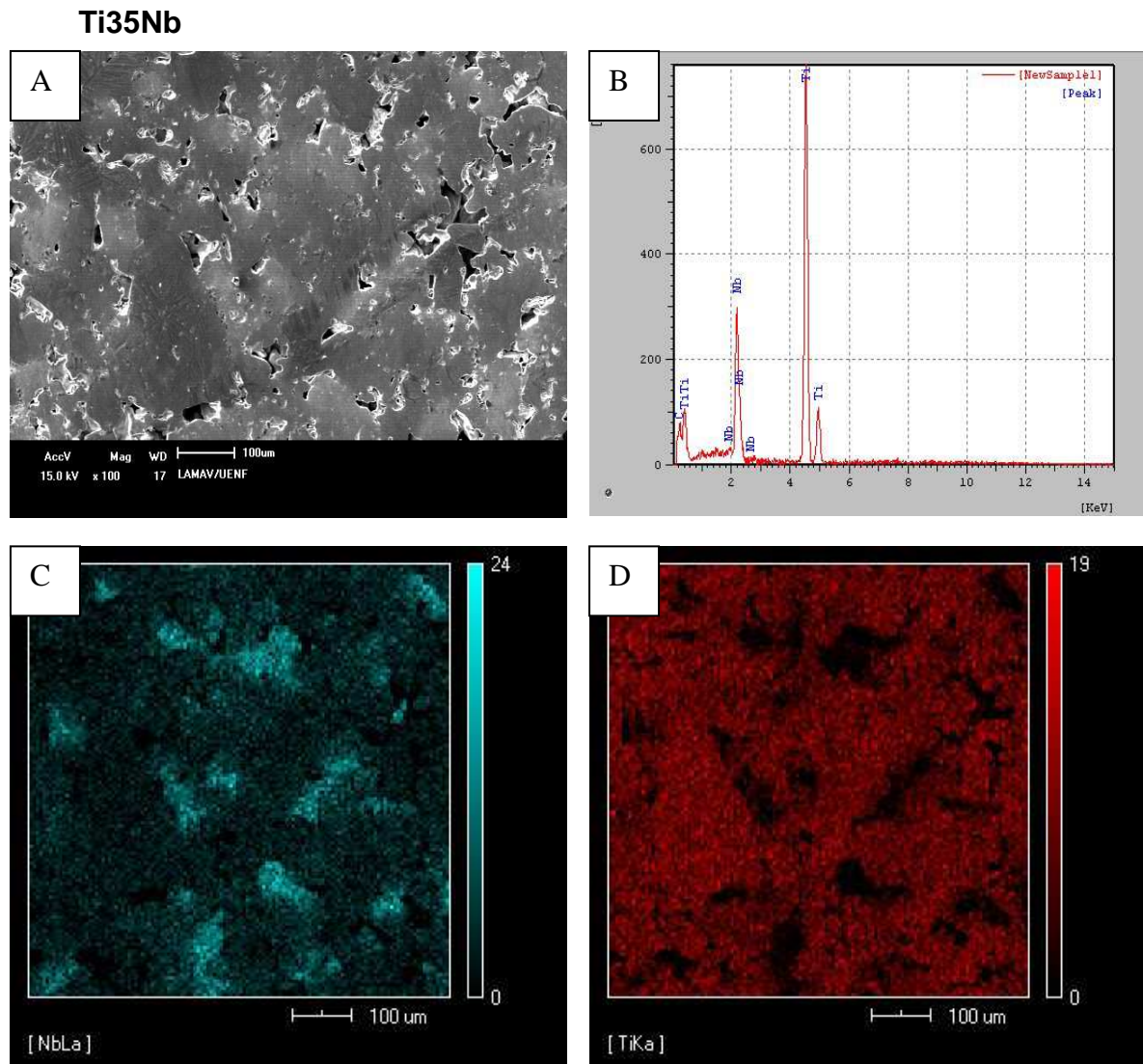


Figura 50. (A, B, C e D) EDS Mapeamento da amostra Ti35Nb: (A) região da amostra analisada em 100X; (B) Espectro; (C) mapa composicional revelando a distribuição de Nb pela amostra; (D) Mapa composicional da matriz de Ti.

Tabela 22. Análise quantitativa de elementos Ti35Nb

Elemento	Peso (%)	AT(%)
Ti	66,091	75,11
Nb	33,909	24,89
<i>Total</i>	100.000	100.000



#### 4.1.8 Análise química das amostras por EDS – Pontual

A análise química pontual por EDS feita em amostras com e sem tratamento metalográfico permitiu visualizar grãos de nióbio não sinterizados, envolvidos por titânio sinterizado. Neste processo as partículas do pó foram unidas, formando agregados entre o titânio e o nióbio, aumentando a resistência mecânica.

Na figura 51, análise química pontual por EDS em 3 pontos da amostra de Ti25Nb é possível identificar os grãos de Ti (ponto 1) em cinza escuro, e grãos de nióbio (pontos 2 e 3) em tons mais claros de cinza.

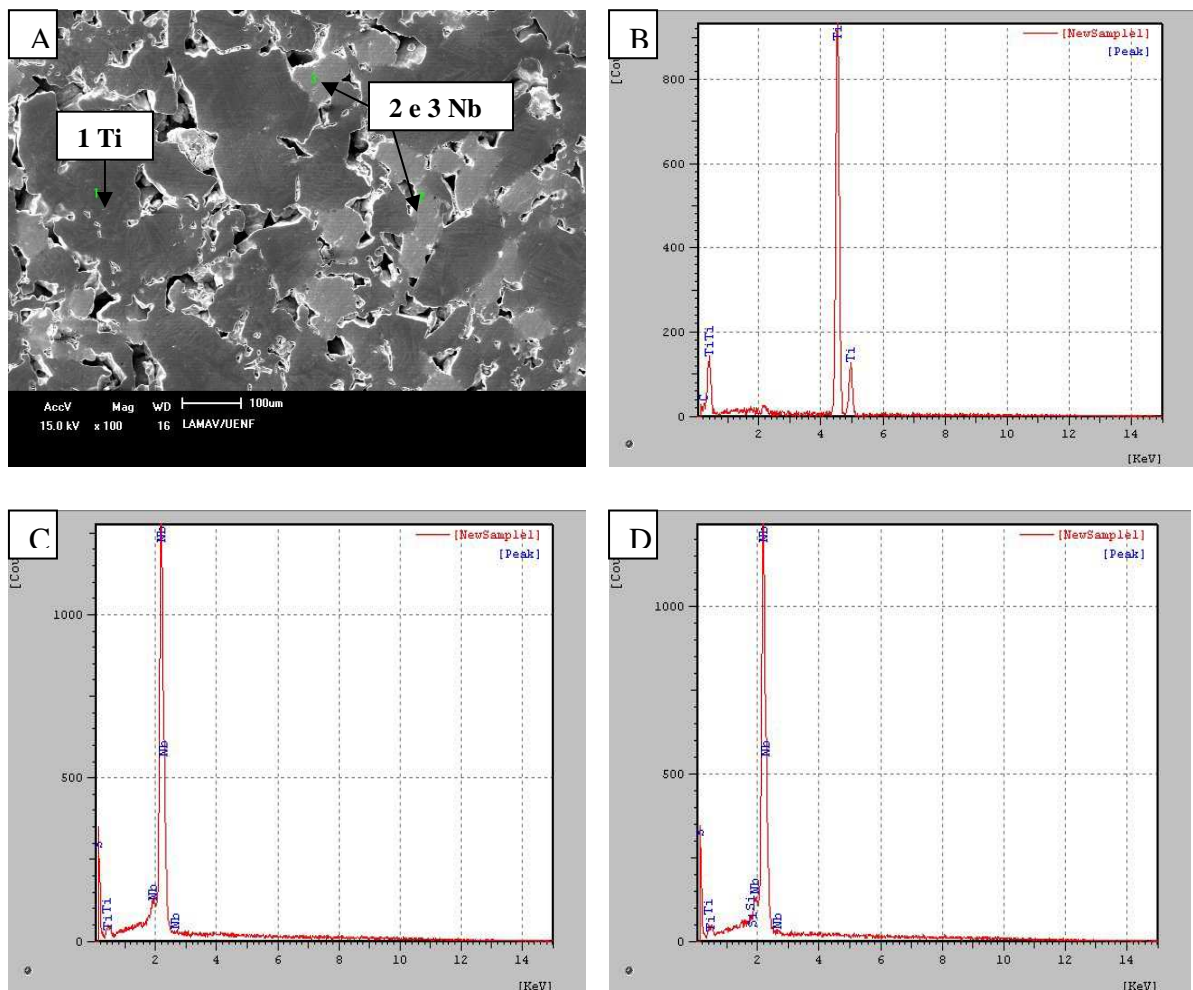


Figura 51. (A, B, C e D); (A) Micrografia da região analisada em EDS pontual, análise em 3 pontos da amostra Ti25Nb,100X; (B) Espectro no ponto 1; (C) Espectro no ponto 2; (D) Espectro no ponto 3.

A sinterização geralmente ocorre entre 70% e 80% da temperatura de fusão de um metal, (German e Bose, 1997). A temperatura de sinterização empregada neste estudo foi de 1.250°C, insuficiente para promover a sinterização do nióbio, devido ao seu elevado ponto de fusão, 2.468°C. No entanto, foi eficiente o bastante para promover sinterização por fase sólida do titânio.

Isso justifica o fato de que os espectros dos pontos 2 e 3 da figura 51 C e D, (pontos referentes à grãos de Nb), também conterem Ti, indicando que houve difusão de Ti em Nb, devido à solubilidade de ambos os metais, conforme diagrama de fases da figura 6.

Nota-se na figura 52 a formação pescoços, demonstrando o contato entre as partículas e a eficiência da sinterização, à temperatura e tempo empregados. Houve alargamento dos contatos interpartículas, unindo os grãos de titânio entre si, e às partículas de nióbio.

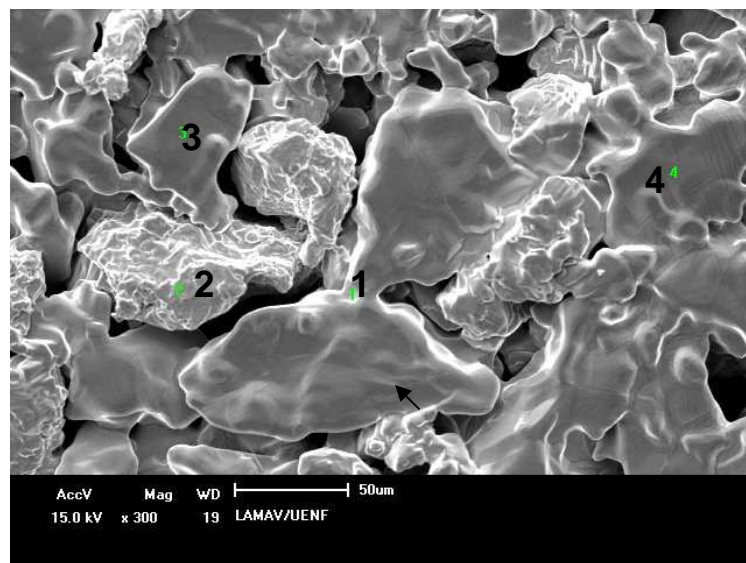


Figura 52. Imagem MEV - EDS pontual da liga Ti35Nb, 500 X, evidenciando a sinterização do Ti. As setas indicam formação de pescoços.

O titânio e o nióbio, apresentam alta reatividade ao oxigênio, principalmente o Ti, sendo o efeito intensificado quando submetidos a elevadas temperaturas, e quando o oxigênio difunde no metal, fragiliza-o. (Watters, 2005). Por isso, devem-se sinterizar os corpos de prova em atmosfera controlada, em argônio ou em alto

vácuo. No entanto, o controle inadequado da pressão na sinterização em argônio resulta em contaminação da amostra (Souza, 2009).

Neste estudo, as amostras foram sinterizadas em vácuo de  $10^{-6}$  mbar, tal procedimento foi eficiente, vez que as amostras não exibiram indícios de oxidação.

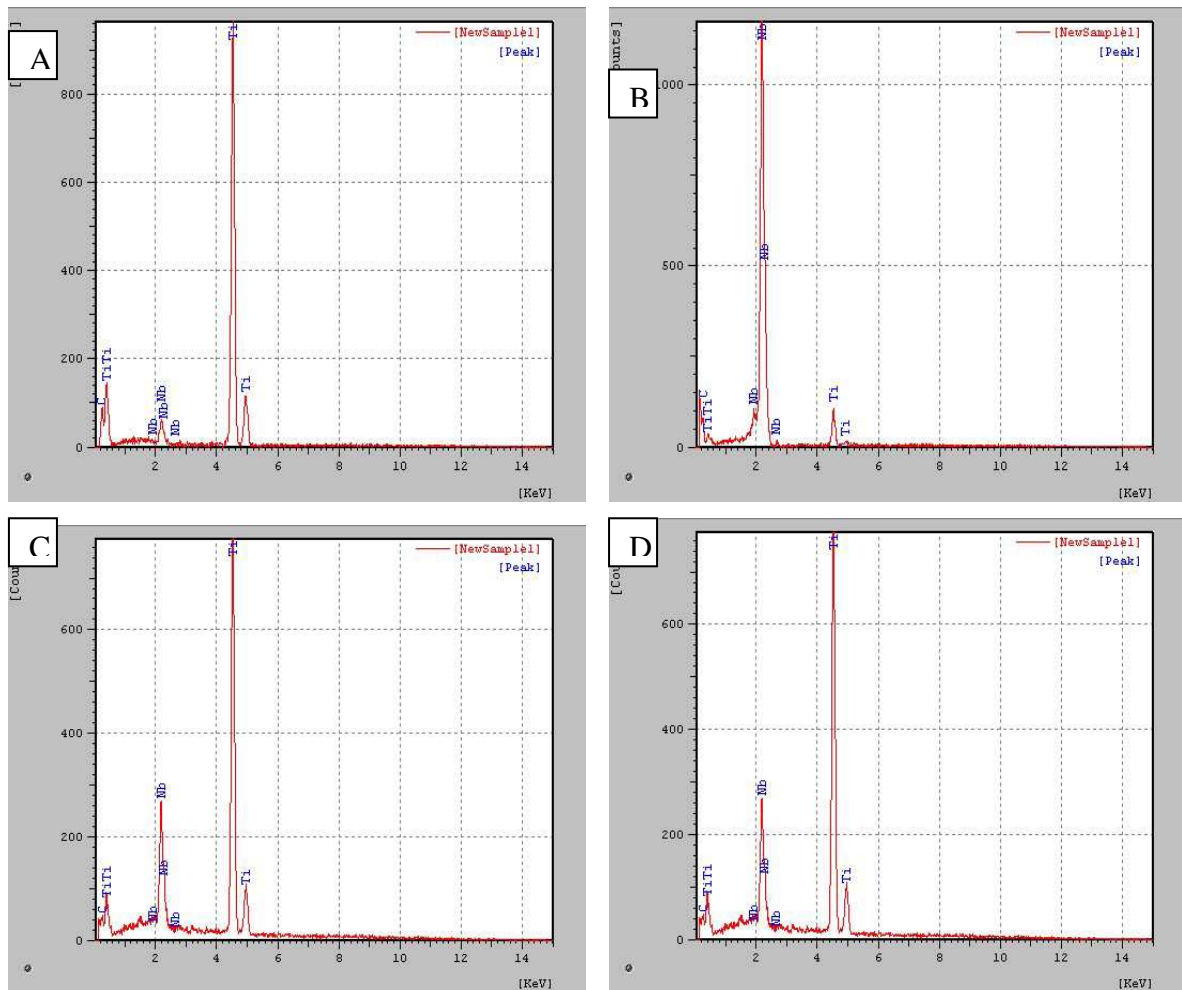


Figura 53. (A, B, C e D) EDS, Espectros da análise pontual: (A) ponto 1 - grão Ti; (B) ponto 2 - grão Nb; (C) ponto 3 - grão de Ti (D) ponto 4 - grão de Ti.

Em análise pontual, por EDS observa-se que, com exceção aos pontos 1 da Ti20Nb e ponto 1 da Ti25Nb, todos os demais pontos exibiram concentrações de nióbio e de titânio em um mesmo grão, conforme apontam os difratogramas da figura 53. Esse fato confirma a formação de solução sólida substitucional. O titânio é um metal de transição com uma camada de elétrons incompleta, o que permite a formação de solução sólida substitucional com elementos com diferença de raio atômico de até 20% (Aleixo, 2006).

Elementos como o nióbio, que possuem raio atômico dentro da faixa de 0,85 a 1,15 do raio atômico de titânio formam solução sólida substitucional com elevada solubilidade na rede cristalina do mesmo (Aleixo, 2006).

#### 4.1.9 Análise por DRX – Identificação das fases presentes

A análise de difração de raios X teve como meta principal analisar a microestrutura do compacto de Ti e de todas as ligas estudadas, uma vez que as propriedades mecânicas das ligas de titânio também podem ser influenciadas pela presença de compostos intermetálicos e transformação de fases (Mello, 2000).

Na figura 54, a microestrutura do Ti puro polido poroso, apresenta superfície lisa, característica das fases  $\alpha$  e  $\beta$ . Na figura 55 o difratograma confirma a presença apenas de fase  $\alpha$ .

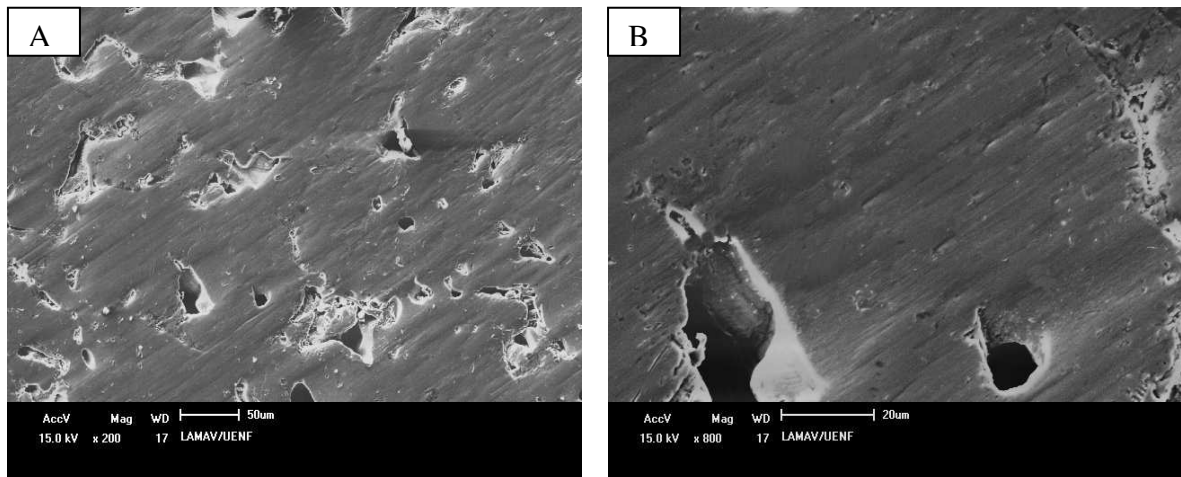


Figura 54 (A e B). MEV em amostra de Ti puro sinterizado: (A) 200X e (B) 500X.

O Titânio Ticp, em condições de equilíbrio, independente do grau de pureza não exibe transformação de fase, sendo este classificado apenas como  $Ti\alpha$ , de acordo com difratograma da amostra do compacto de Ti. Analisando o diagrama de fases Ti-Nb, em equilíbrio, vê-se que não há formação de compostos intermetálicos.

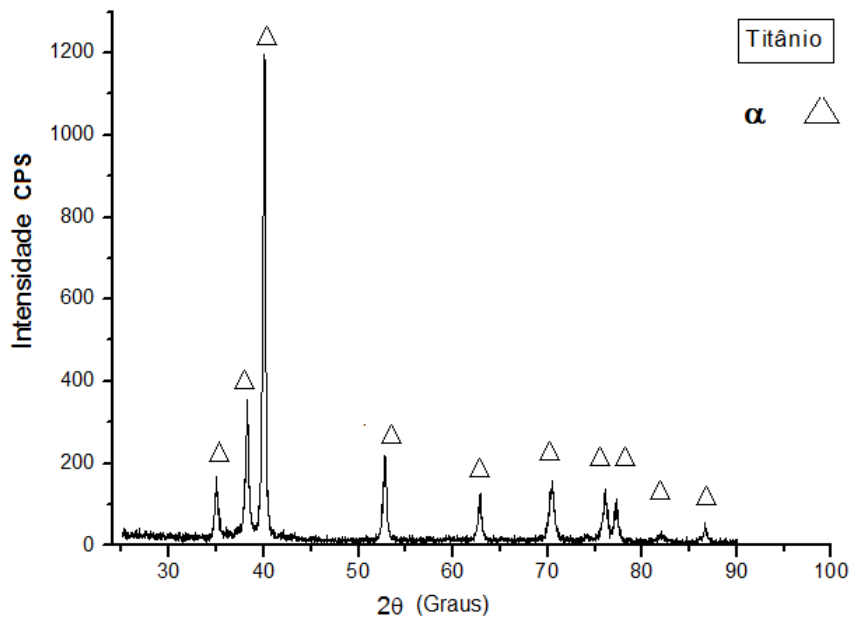


Figura 55. Difratoograma – Compacto de Ti.

Na figura 56, analisando a microestrutura da liga Ti20Nb, observa-se a presença linhas aciculares em diferentes direções. Estas estruturas são características de precipitações martensíticas do Ti revelada pelas fases  $\alpha''$  e  $\alpha'$ , em análise do DRX.

Mello (2004), Souza (2008), Aleixo (2006) e Aleixo (2009), explicam que a estrutura  $\alpha''$  se forma a partir da  $\alpha'$  resultante da transformação da fase  $\beta$ -metaestável. Isso ocorre quando a quantidade de  $\beta$ -estabilizadores é pequena.

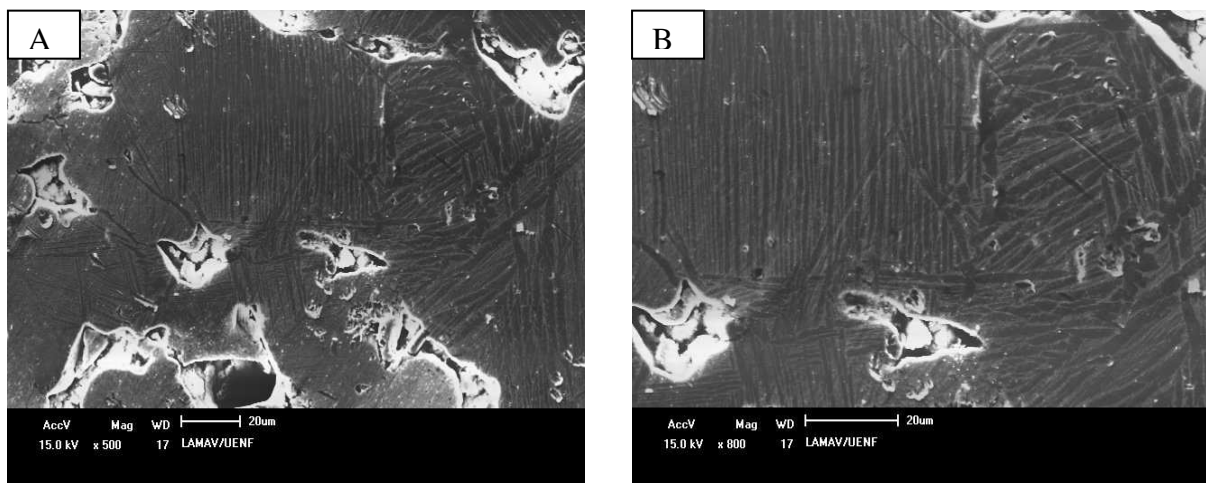


Figura 56 (A e B). MEV da amostra Ti20Nb, região 1: (A) 500X; (B) 800X. Evidenciando estruturas martensíticas.

As fases martensíticas são obtidas sob resfriamento rápido a partir do campo  $\beta$ , ou ainda pela falta de concentrações mais altas de elementos betagênicos para tornar a fase  $\beta$  metaestável, termodinamicamente mais estável do que a martensita (Lin et al., 1999). A constatação dos picos inerentes às fases  $\alpha'$  e  $\alpha''$  foi feita a partir de difratogramas de raios-X de ligas de titânio martensíticas. A figura 57 exhibe o difratograma da Ti20Nb.

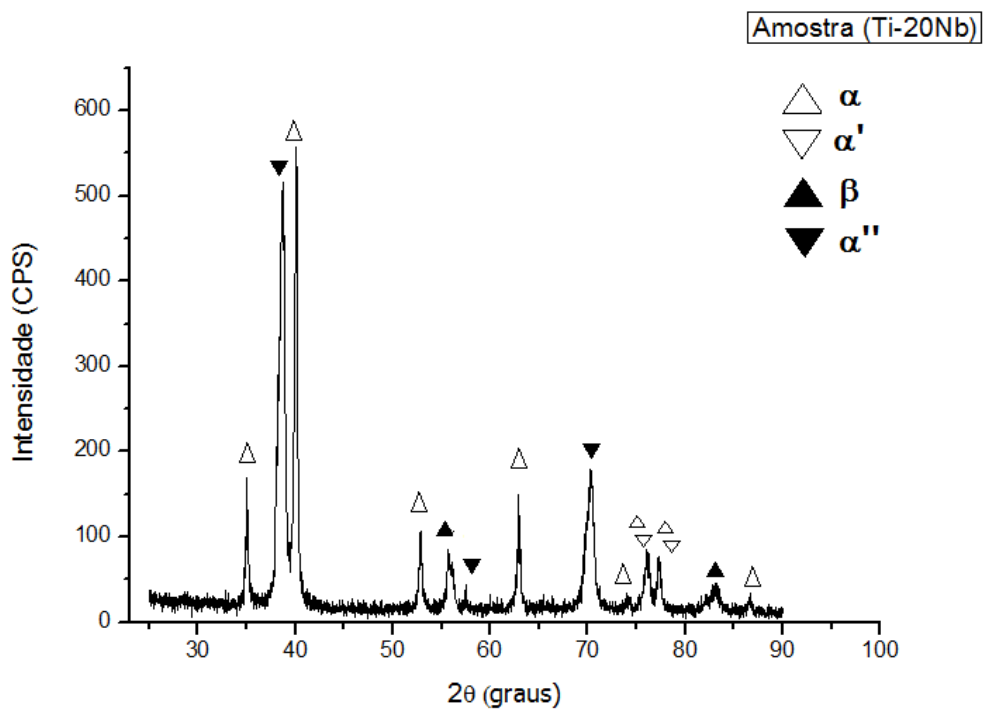


Figura 57. Difratograma - Amostra Ti20Nb.

Para ligas com baixos teores de nióbio ( $\square$ 15%Nb em peso), a transformação martensítica resulta na formação da fase  $\alpha'$  com estrutura hexagonal compacta e para maiores teores de Nb, forma-se martensita ortorrômbica  $\alpha''$ (Lin et al., 1999).

Na figura 58, a microestrutura da liga Ti25Nb, revela a presença de estruturas aciculares em diferentes direções. Característica da precipitação martensítica revelada, pelas fases  $\alpha''$  e  $\alpha'$  em análise do DRX e MEV.

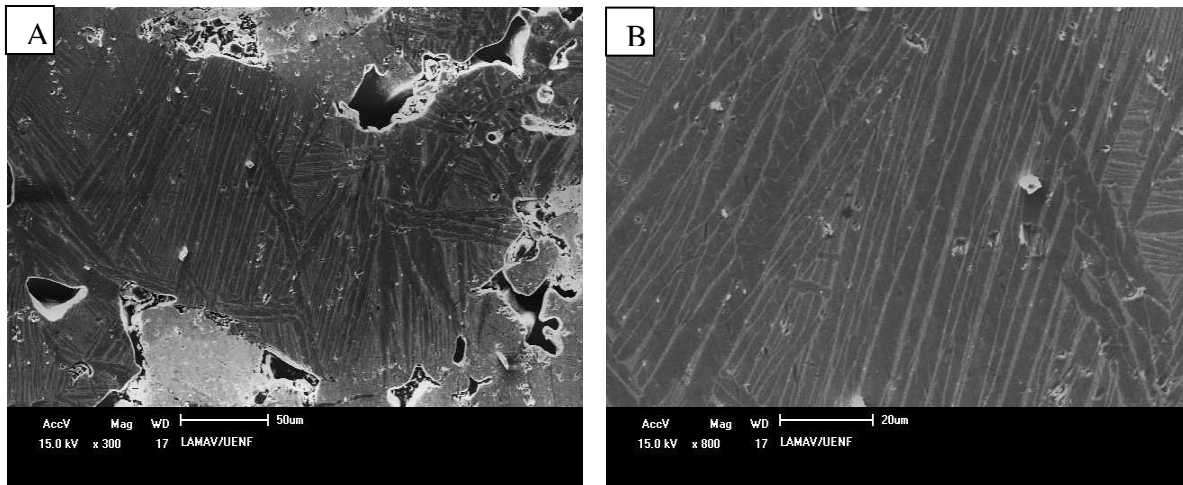


Figura 58 (A e B). MEV da amostra Ti25Nb: (A) 300X e (B) 800X.

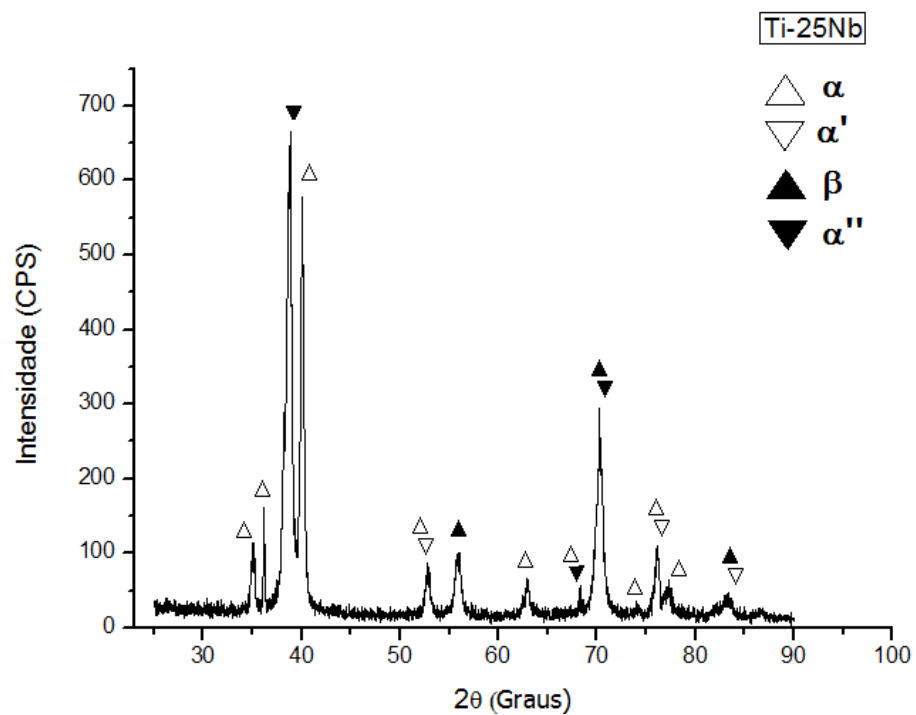


Figura 59. Difratoograma - Amostra Ti25Nb

Na figura 59, o difratograma da liga Ti-25Nb mostra que o teor de nióbio empregado permitiu melhor estabilização da fase  $\beta$ . Entretanto, alguns picos de baixa intensidade indicam também a presença da fase  $\alpha'$  e picos elevados de  $\alpha$ . De acordo com Lin t al., (1999), os picos da fase  $\alpha$  se confundem com os das martensitas ortorrômbica e hexagonal, mas principalmente aos da hexagonal.

A interpretação dos difratogramas obtidos com as ligas Ti20Nb e Ti25Nb envolvem nível de dificuldade bastante elevado, pois as estruturas cristalinas das fases  $\alpha$  e  $\alpha'$ , respectivamente, exibem picos de difração em ângulos muito próximos. Isso ocorre à medida que ambas as fases citadas apresentam estrutura cristalina hexagonal compacta, com parâmetros de rede com valores muito próximos. Diante desse obstáculo, a análise das fases presentes na microestrutura foi efetuada unindo-se a técnica de difração de raios-X e a microscopia eletrônica de varredura. Posteriormente os picos foram comparados aos de ligas essencialmente martensíticas.

A Ti30Nb exibiu distribuição da fase  $\alpha$ , apresentando intensa precipitação martensítica em grãos com tamanhos maiores. Tal fato pode estar associado ao crescimento de subgrãos, onde são formadas regiões com baixa densidade de discordâncias circundadas por sub-contornos ou contornos de baixo ângulo (Rios et al., 2005). Nesse caso, para grãos com tamanhos maiores, a precipitação ocorre simultaneamente nos contornos e no interior do grão. Na figura 60 observa-se a microestrutura da Ti30Nb.

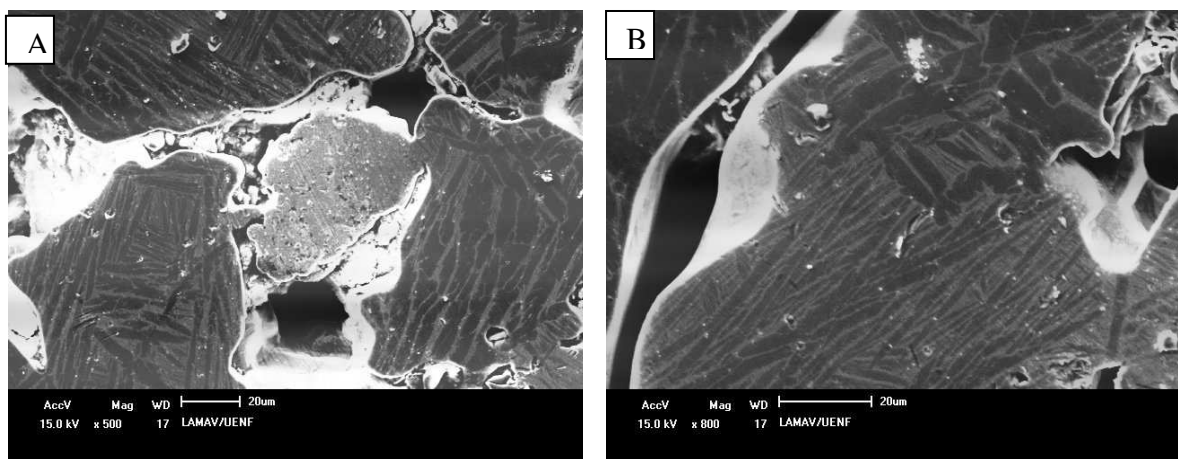


Figura 60 (A e B): MEV em amostras Ti30Nb: (A) 500X e (B) 800X.

A partir do difratograma, figura 61, percebe-se o aumento da fase  $\beta$ , em consequência do aumento da concentração de soluto em sua estrutura cristalina.



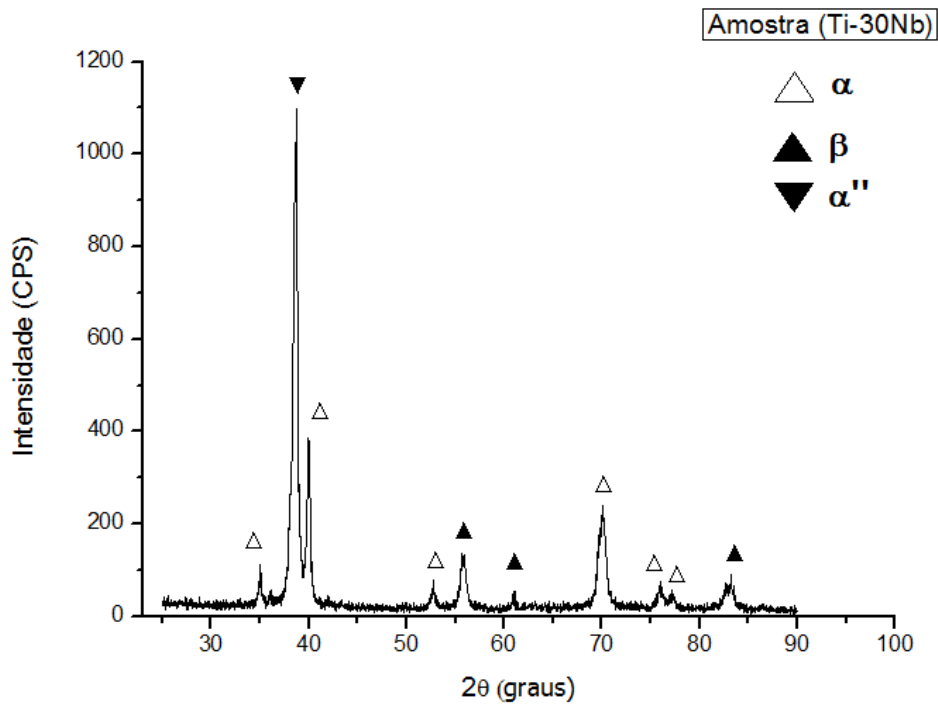


Figura 61. Difratoograma da liga Ti30Nb.

A Ti35Nb apresentou microestrutura representada pelas fases  $\alpha$ ,  $\beta$  e poucas regiões com martensita ortorrômbica  $\alpha''$ . A condição de resfriamento lento ao forno proporcionou formação das estruturas próximas do equilíbrio, caracterizada pela presença maior de fase  $\beta$ . Essa microestrutura é decorrente da presença de Nb na matriz do Ti, suficiente para promover uma estrutura bifásica  $\alpha + \beta$  após o resfriamento até temperatura ambiente (Souza, 2008).

A figura 62 exibe a microestrutura da Ti35Nb. Em "A" a presença de poucas estruturas aciculares, ausentes em outras regiões da mostra como exemplificado em região "B".

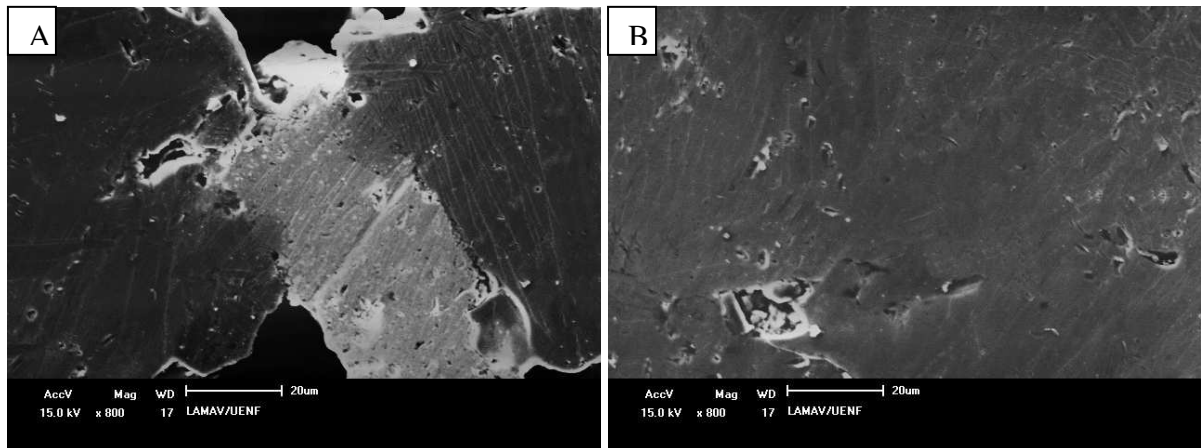


Figura 62 (A e B): MEV em amostras Ti35NB em aumentos de 300x(A) e 800x(B).

No difratograma da liga Ti35Nb, figura 63, nota-se a presença de picos das fases  $\alpha$  e  $\beta$  e um pico inerente à  $\alpha''$ . Essa liga apresenta em sua microestrutura grãos grandes de fase  $\beta$ , com precipitados de fase  $\alpha$ .

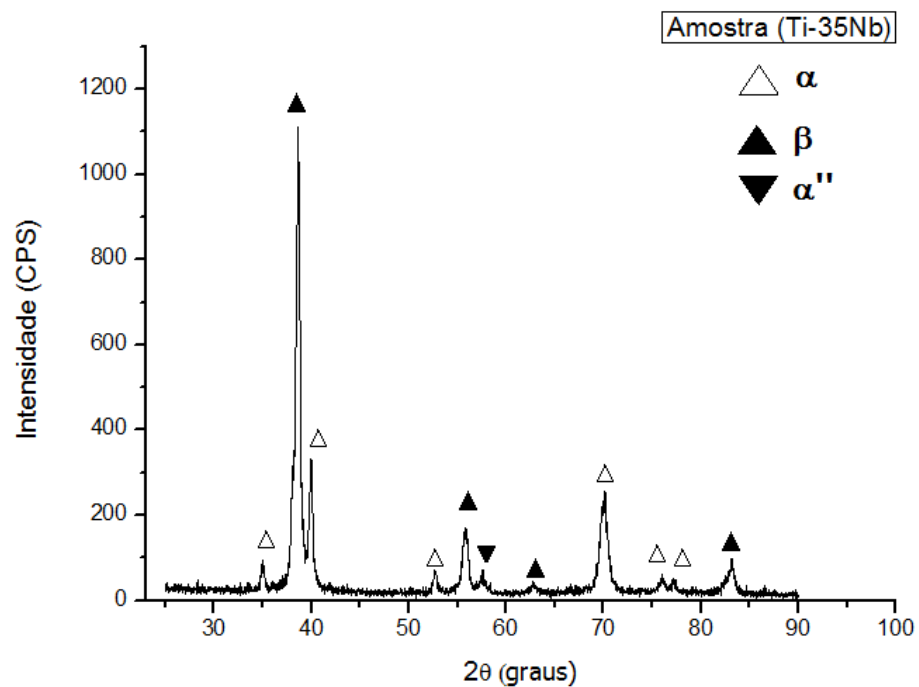


Figura 63. Difratograma - Amostra Ti35Nb.

Analisando os difratogramas das ligas Ti-35Nb, mostradas na figura e nota-se a presença de picos bem definidos da fase  $\beta$ , observou-se que além da existência da fase  $\beta$ , houve também sinais que indicam a precipitação da fase  $\alpha$ . Tais resultados indicam a alta estabilidade da fase  $\beta$ . Isso ocorre quando o teor de elementos  $\beta$ -estabilizadores é suficientemente elevado, a fase  $\beta$  não se transforma em martensita, o que resulta em uma liga constituída essencialmente pela fase  $\beta$ . Em condições de equilíbrio, as ligas  $\beta$ -mestaestáveis podem apresentar fração volumétrica de fase  $\alpha$  superior a 50%.

A tabela 23 expõe semi-quantitativamente as fases formadas, estimados a partir da intensidade total dos picos dos difratogramas de raios-X.

Tabela 23. Análise semi-quantitativa (%) das fases detectadas.

<b>Liga</b>	<b><math>\alpha</math> (%)</b>	<b><math>\alpha'</math> (%)</b>	<b><math>\alpha''</math> (%)</b>	<b><math>\beta</math> (%)</b>
<b>Titânio</b>	100	----	----	----
<b>Ti20Nb</b>	45,21	5,14	40,01	9,73
<b>Ti25Nb</b>	41,04	3,90	33,32	21,76
<b>Ti30Nb</b>	39,49	----	31,18	29,33
<b>Ti35Nb</b>	41,61	----	6,61	51,78

No presente estudo a taxa de resfriamento pós-sinterização foi lenta, resfriamento ao forno, sem intuito de provocar precipitação martensítica. A estrutura cristalina da martensita é determinada pelo conteúdo de elementos de liga. Pequenas quantidades de elementos betagênicos (menores que 15%) promovem a formação de  $\alpha'$  com estrutura hexagonal, enquanto que teores mais elevados geram uma martensita com estrutura ortorrômbica denominada  $\alpha''$  (Lee et al., 2002).

Esse fato explica a presença de pequenas concentrações de  $\alpha'$  nas ligas Ti20Nb e Ti25Nb, e a ausência dessa microestrutura em ligas Ti30Nb e Ti35Nb, cujas concentrações elevadas de nióbio não favoreceram a formação de  $\alpha'$ . No entanto, verificou-se a presença de martensita  $\alpha''$  em todas as ligas processadas neste estudo.

---

Conclui-se, que a presença de tais estruturas resulta das concentrações do  $\beta$ -estabilizador nióbio, em quantidade ainda insuficiente para promover completa estabilização da fase  $\beta$ , sob resfriamento lento, induziu a formação das martensitas  $\alpha'$  e  $\alpha''$  pelo processo de nucleação e crescimento difusional.

Esse processo ocorre quando ligas de titânio são resfriadas a taxas suficientemente baixas a partir do campo  $\beta$ , onde a fase  $\alpha$  nucleia preferencialmente nos contornos de grãos de  $\beta$ . Estas continuam a crescer no interior dos grãos da fase  $\beta$  como placas paralelas até encontrarem outras colônias de fase. (Niinomi, 1998).

Em ligas de titânio, a transformação martensítica não resulta em fragilização. Entretanto, ela pode aumentar levemente a resistência mecânica em relação à fase  $\alpha$  (Aleixo, 2006).

## 4.2 Ensaios Mecânicos

### 4.2.1 Ensaios de compressão

Os ensaios de compressão foram realizados de acordo com especificações da norma ASTM E9-2000. As curvas tensão X deformação geradas em cada ensaio foram agrupadas e podem ser observadas às figuras 64 a 68.

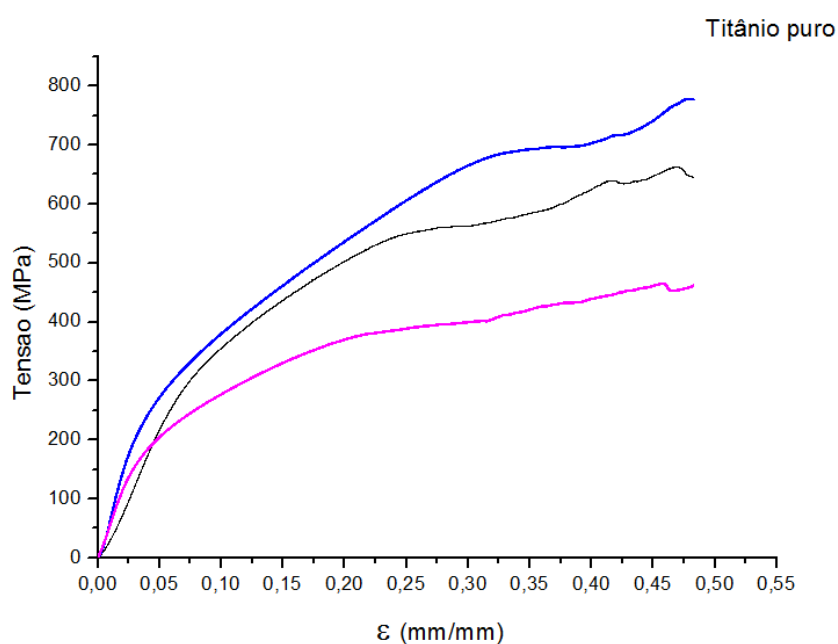


Figura 64. Curvas tensão X deformação (3 amostras de Ti puro submetidas a ensaio de compressão).

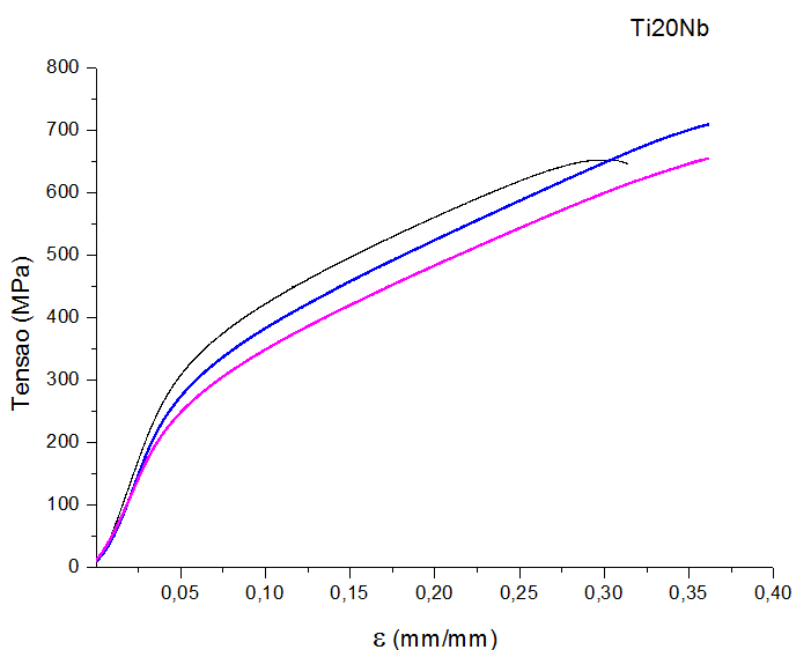


Figura 65. Curvas tensão X deformação (3 amostras de Ti20Nb submetidas a ensaio de compressão)

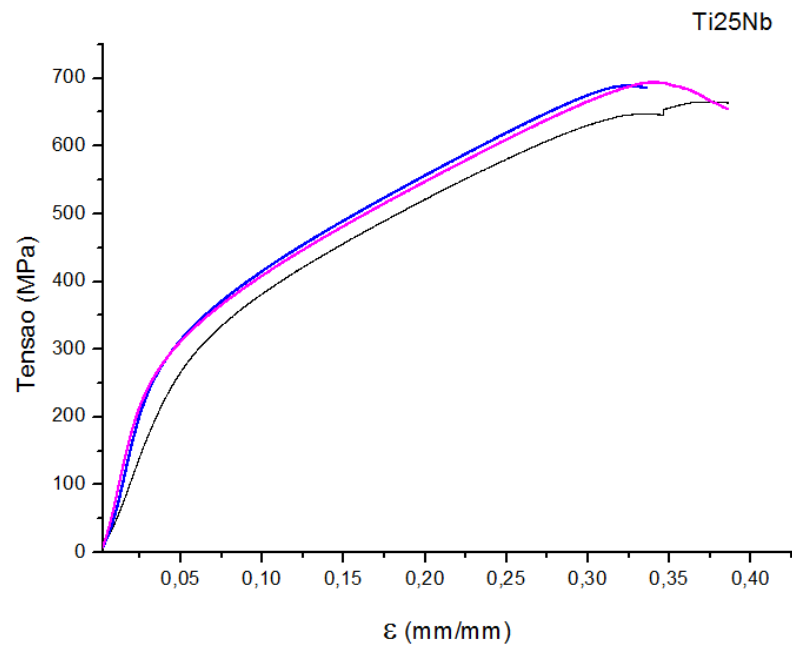


Figura 66. Curvas tensão X deformação (3 amostras de Ti25Nb submetidas a ensaio de compressão)

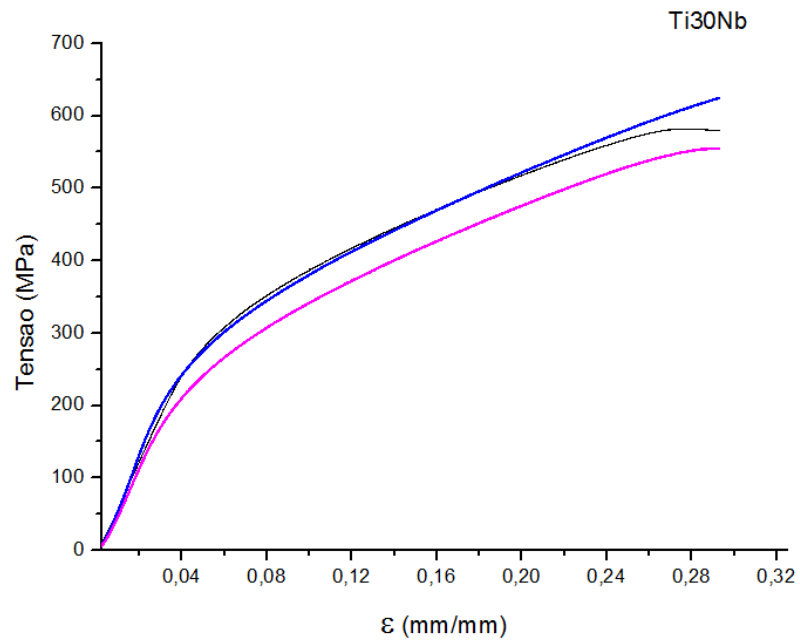


Figura 67. Curvas tensão X deformação (3 amostras de Ti30Nb submetidas a ensaio de compressão)

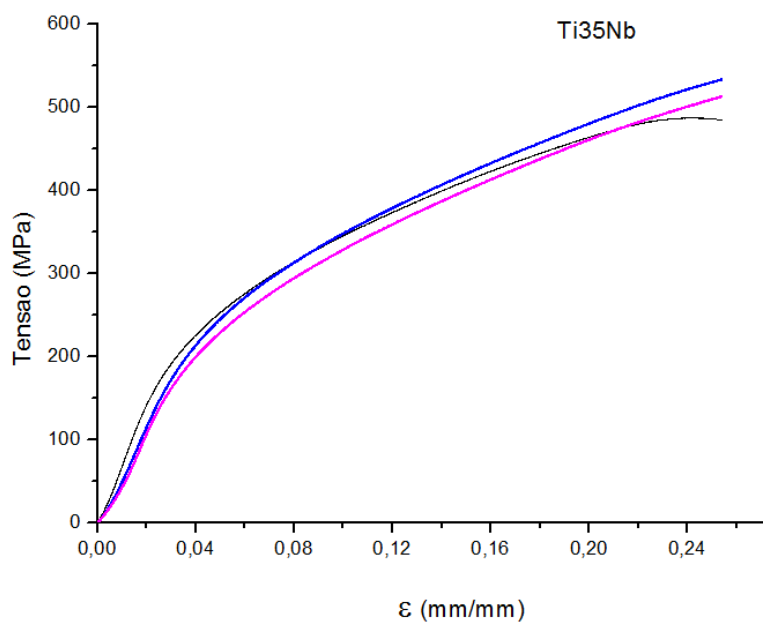


Figura 68. Curvas tensão X deformação (3 amostras de Ti30Nb submetidas a ensaio de compressão)

As curvas de cada ensaio encontram-se ampliadas no anexo III. Na tabela 24 estão dispostas as médias de módulo de elasticidade, tensão limite de escoamento e os seus respectivos desvios.

Tabela 24. Módulo Elástico e Tensão Limite de Escoamento em Ti e Ti(20, 25, 30, 35%)Nb

<b>Amostras</b>	<b>E GPa</b>	<b>Desvio</b>	<b><math>\sigma_e</math> MPa</b>	<b>Desvio</b>
<b>Ti puro</b>	6,8	0,41	205,02	47
<b>Ti-20%Nb</b>	7,4	0,20	207,33	21
<b>Ti-25%Nb</b>	8,2	0,18	222,67	12
<b>Ti-30%Nb</b>	7,7	0,50	198,33	32
<b>Ti-35%Nb</b>	6,4	0,17	163,01	6

Considerando-se a influência do teor de nióbio na resistência mecânica das ligas Ti-Nb, observa-se que houve alteração significativa no limite de escoamento. De modo geral, as ligas com maior teor de nióbio apresentaram uma redução desse parâmetro. Casagrande (2011) realizou ensaios de compressão em ligas Ti-Nb e

obteve menores valores de tensão limite de escoamento (55 MPa para ligas Ti30Nb e 75 MPa em ligas Ti35Nb) quando comparados com os resultados obtidos no presente estudo. Neste estudo, a liga Ti25Nb exibiu melhores resultados de limite de escoamento e módulo elástico. O compacto de Ti e As ligas Ti20Nb e Ti30Nb apresentaram elevado desvio em relação à média.

O gráfico da figura 69 exibe a evolução do módulo elástico em termos de concentração de nióbio.

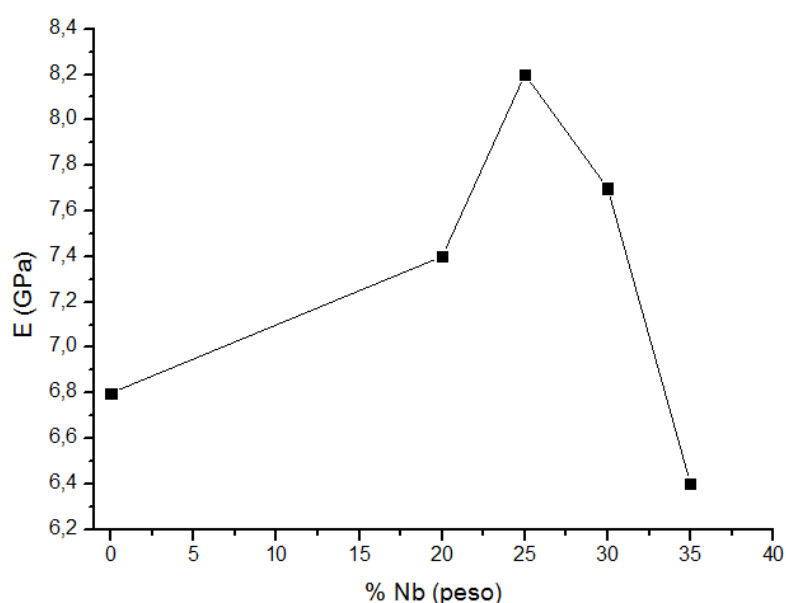


Figura 69. Evolução do módulo elástico em função da concentração de nióbio em ligas porosas.

Todos os corpos de prova exibiram módulo E muito inferiores ao do Titânio que é de 110 GPa. Essa redução no módulo E de todos os corpos de prova é decorrente da porosidade que reduz consideravelmente o módulo de elasticidade do Ti. Com o acréscimo de nióbio, houve variação dessa propriedade. Tal variação está em consonância com resultados apresentados por Niinomi (2003) e Ozaki (2004) que estudaram a oscilação no módulo E em ligas TiNb em função da concentração de nióbio.

De acordo com Ninomi e colaboradores (1999), essa oscilação no modulo E está associada à percentagem em volume de fase  $\beta$ . A fase  $\beta$  exibe estrutura CCC, que é menos compacta que a estrutura HC da fase  $\alpha$ .



---

Souza (2008) enfatiza que na estrutura CCC, a distância média entre átomos é inferior ao estrutura HC, e tal fato leva à previsão de que as forças de atração e repulsão entre átomos terão intensidade inferior, o que leva a um módulo de elasticidade também inferior em ligas  $\beta$ .

Em ensaios de compressão, Casagrande (2011) obteve módulos E inferiores aos resultados encontrados neste estudo, e ainda menores em relação ao módulo elástico do osso humano, justificando que os baixos valores de E encontrados deviam-se principalmente à porosidade das ligas obtidas via metalurgia do pó.

Niinomi (2008), Doi e colaboradores (2009), estabeleceram relação entre a porosidade o módulo de elasticidade em ligas de titânio, concluindo que módulo E decai significativamente com o aumento da porosidade em ligas Ti.

Neste estudo os módulos elásticos das ligas processadas foram influenciados não apenas pela porosidade elevada das amostras, mas também pelos teores de nióbio. Dentre as ligas submetidas ao ensaio de compressão, a Ti25Nb e Ti35Nb exibiram menor variância, revelando resultados estatisticamente mais confiáveis.

#### **4.2.2 Resistência ao desgaste por abrasão**

A resistência ao desgaste por abrasão é uma característica extremamente importante na indicação da longevidade dos biomateriais. Ribeiro e colaboradores (2009) realizaram ensaios de desgaste abrasivo em Ti puro em Ligas Ti6A4IV e constataram que sem revestimento ou tratamento superficial, ambos apresentavam desgaste elevado.

Neste estudo, os resultados dos ensaios de desgaste por abrasão revelam que as ligas Ti-Nb apresentam resistência ao desgaste abrasivo superior ao Ti puro.

A figura 70 expõe índices de desgaste linear nos quais observa-se decréscimo do desgaste à medida em que se aumenta as concentrações de nióbio.

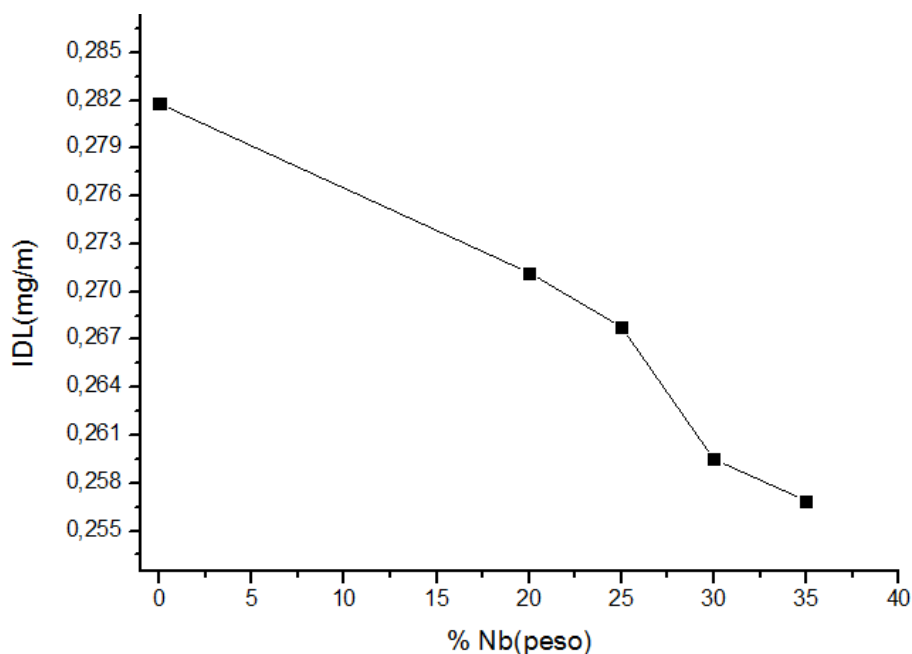


Figura 70. Intensidade do Desgaste linear dos corpos de prova, em função do teor de nióbio.

Na tabela 25, encontram-se os índices de desgaste obtidos no ensaio e os respectivos desvios.

Tabela 25. Intensidade do desgaste linear – Ensaio de desgaste por abrasão.

<b>Amostras</b>	<b>IDL(mg/m)</b>	<b>Desvio <math>\pm</math></b>
<b>Ti puro</b>	0,2818	0,0005
<b>Ti-20%Nb</b>	0,2712	0,0006
<b>Ti-25%Nb</b>	0,2678	0,0003
<b>Ti-30%Nb</b>	0,2595	0,0002
<b>Ti-35%Nb</b>	0,2569	0,0005

Essa característica deve-se às propriedades intrínsecas das fases  $\beta$  e  $\alpha'$  formadas nas ligas Ti-Nb. De acordo com Souza (2008) a presença de fase  $\beta$  e

estruturas martensíticas em ligas de Ti confere notável melhoria de suas propriedades mecânicas e físicas, dentre elas a dureza e a resistência ao desgaste (Mello, 2009).

Os resultados de desgaste por abrasão obtidos no presente estudo podem ser equiparáveis aos de Guimarães (2012), que processou compósitos de titânio e diamante, e utilizando mesma metodologia e mesmos parâmetros de ensaio utilizados neste trabalho, obteve resultados satisfatórios de resistência ao desgaste abrasivo (0,30 mg/m).

O ensaio de desgaste abrasivo foi realizado em 05 corpos de prova de cada composição. Em análise de variância os resultados exibiram variações não significativas ( $\geq 0,003$ ).

### 4.2.3 Ensaios de Dureza Vickers

Para realização do ensaio de dureza, foram feitas 11 indentações em amostras de cada composição, seguido de microscopia óptica e confocal.

A figura 71 (A e B) evidencia região do Ti puro sinterizado, com indentação ao microscópio óptico Neophot e microestrutura observada em microscopia confocal.

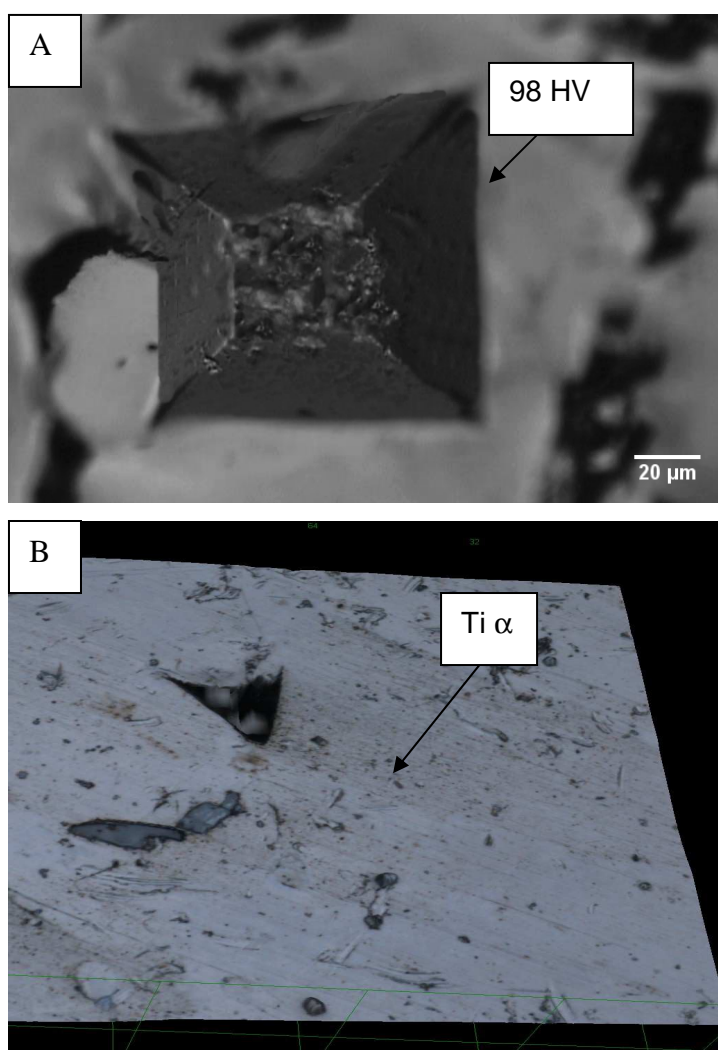


Figura 71 (A e B): (A) Indentação titânio puro poroso ao microscópio Neophot, 450X; (B) microestrutura do titânio poroso ao microscópio confocal a laser 2.130X 3D.

A figura 72 (A e B) exibe micrografias da liga Ti20Nb, com indentação ao microscópio Neophot (A), onde o valor de dureza da região resulta da microestrutura observada em microscopia confocal (B).

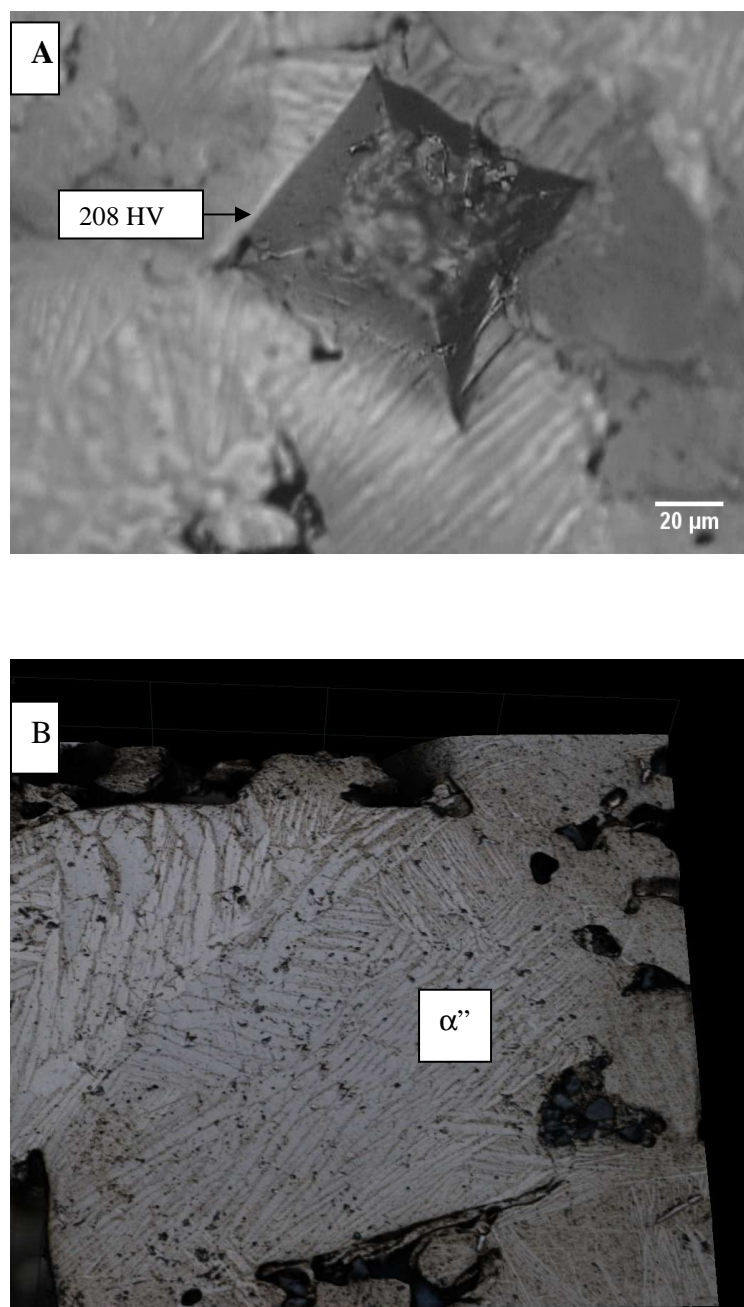


Figura 72 (A e B): (A) Indentação em Ti20Nb ao microscópio Neophot, 450X; (B) microestrutura da liga Ti20 Nb ao microscópio confocal a laser 2.130X 3D.

A figura 73 (A e B) mostra micrografias da liga Ti25Nb. (A) Indentação ao microscópio Neophot que reflete a dureza da região decorrente da microestrutura observada em microscopia confocal, região lisa 1 e martensítica 2 (B).

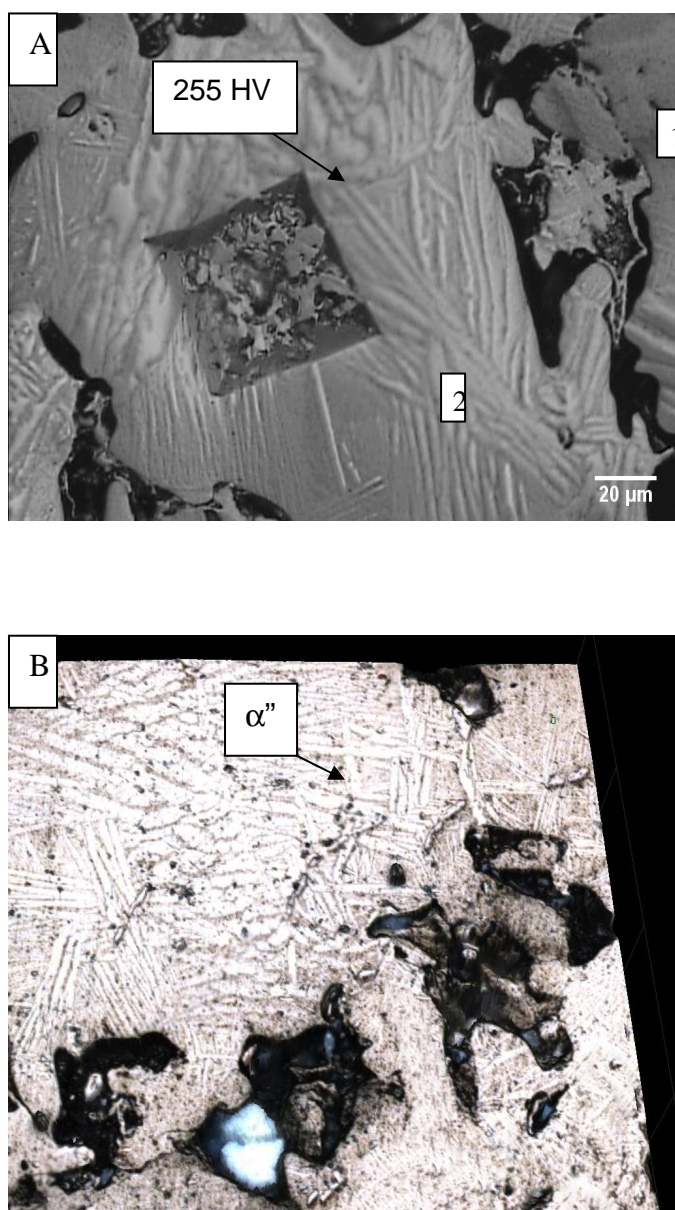


Figura 73 (A e B): (A) Indentação em Ti25Nb ao microscópio Neophot, 450X; (B) microestrutura da liga Ti25Nb ao microscópio confocal a laser 2.130X 3D.

A figura 74 (A e B) exibe micrografias da liga Ti30Nb: (A) região da indentação e respectiva dureza ao microscópio Neophot; microestrutura observada em microscopia confocal (B).

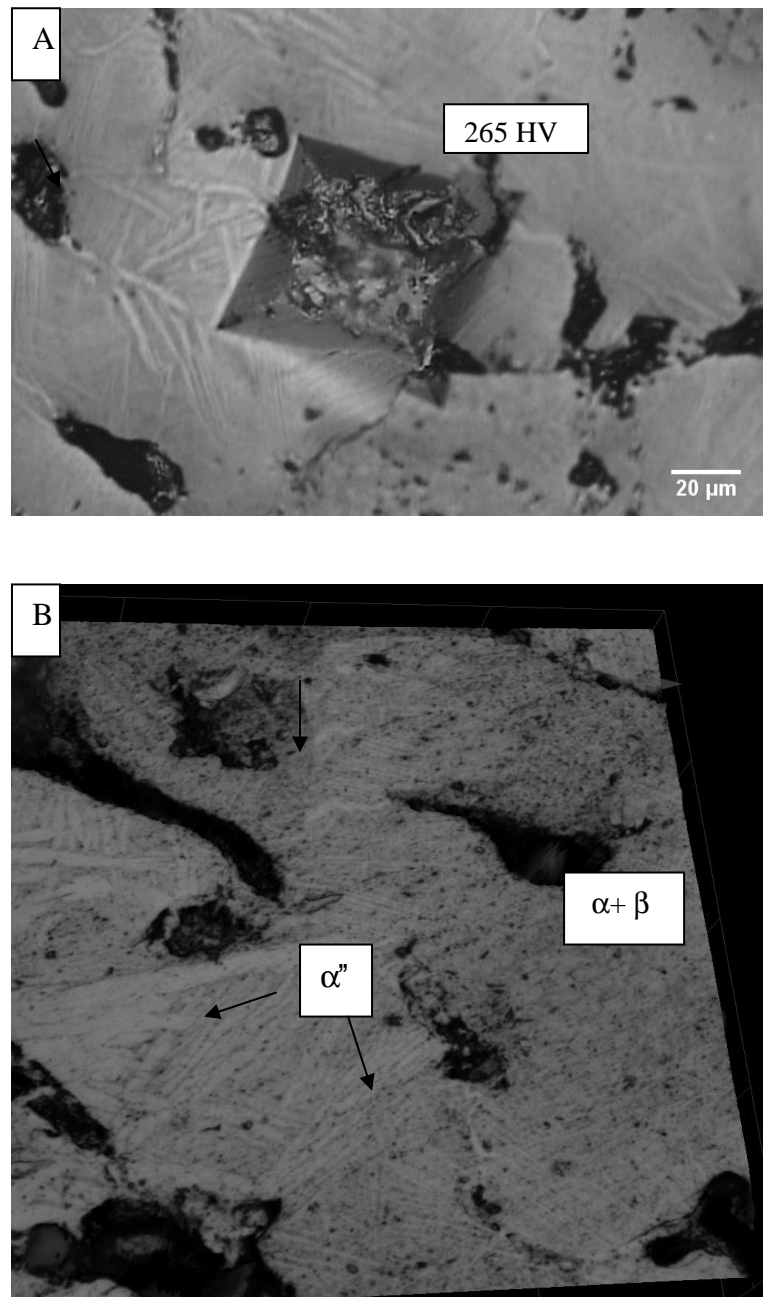


Figura 74 (A e B): (A) Indentação em Ti30Nb ao microscópio Neophot, 450X; (B) microestrutura da liga Ti30 Nb ao microscópio confocal a laser 2.130X 3D.

A figura 75 (A e B) mostra micrografias da liga Ti35Nb: (A) região da indentação e respectiva dureza ao microscópio Neophot; microestrutura observada em microscopia confocal (B)

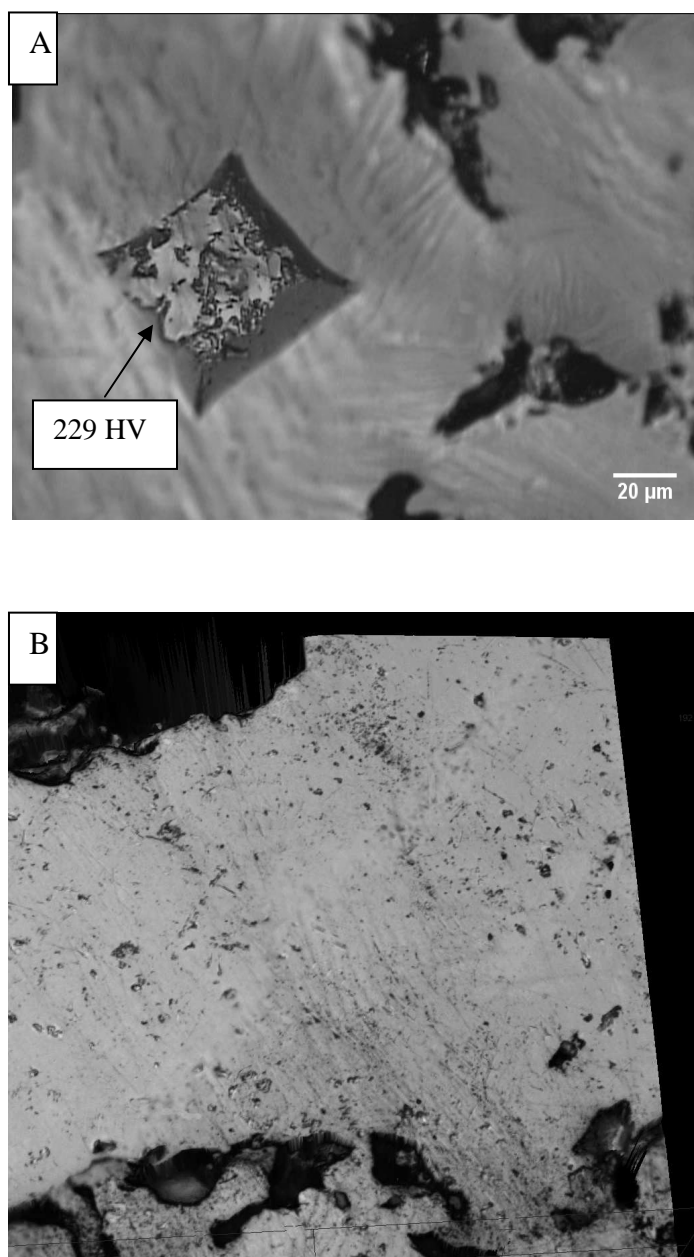


Figura 75 (A e B): (A) Indentação em Ti35Nb ao microscópio Neophot, 450X; (B) microestrutura da liga Ti35Nb ao microscópio confocal a laser 2.130X 3D.

A dificuldade de observação de estruturas aciculares na micrografia da liga Ti35Nb reside no fato de que, nessa liga tal estrutura se faz presente em quantidade muito pequena, de modo que os picos inerentes às fases  $\alpha'$  e  $\alpha''$  não foram identificados em análise de DRX.



Os corpos de prova de Ti puro poroso, com tratamento metalográfico, exibiram microestrutura regular, não sendo possível identificar a fase  $\alpha$  partir de análise de micrografias, mas unicamente pela Difratomia de RaiosX.

A tabela 26 exhibe as médias de dureza HV obtidos e seus respectivos desvios.

Tabela 26. Dureza Vickers.

<b>Amostras</b>	<b>HV (kgf/mm<sup>3</sup>)</b>	<b>Desvio <math>\pm</math> (kgf/mm<sup>3</sup>)</b>
<b>Ti puro</b>	112	9,6
<b>Ti-20%Nb</b>	232,36	21,5
<b>Ti-25%Nb</b>	257,55	22,7
<b>Ti-30%Nb</b>	263,19	21,2
<b>Ti-35%Nb</b>	227,55	15,8

Souza (2008) e Aleixo (2006) estudaram ligas Ti-Nb, concluindo que Ti  $\alpha$  apresenta dureza muito inferior às ligas  $\alpha + \beta$ ,  $\beta$  e as martensíticas  $\alpha'$  e  $\alpha''$ .

Os Compactos porosos de titânio processados neste estudo exibiram dureza média de 112 HV. De acordo com ASTM F-67, ISO 5832-2, a dureza Vickers do titânio é de 60 HV. Essa dureza pode ser alterada de acordo com método de processamento e tratamentos térmicos diversos que alteram a microestrutura.

Guimarães (2012) produziu compactos porosos de titânio com dureza de 145 HV, porém, com variância significativa, diretamente influenciada pela elevada porosidade do material. Segundo Yoshimura e colaboradores (2005), as propriedades mecânicas dos materiais são prejudicadas com o aumento da porosidade. Materiais porosos que exibem porosidades superiores a 40% apresentam perdas significativas em suas propriedades mecânicas.

As ligas TiNb processadas neste estudo exibiram valores de dureza superiores a 200 HV. Observa-se nas figuras 72 A e 73 A, micrografias das indentações em microscopia óptica e microscopia confocal da amostra,

---

evidenciando a presença de estruturas aciculares finas e grossas. Indentações em regiões que exibem tais estruturas revelam os maiores valores de dureza.

Os valores de dureza nas ligas estudadas diferiram de acordo com as regiões indentadas. Em regiões onde havia maior volume de estruturas aciculares finas exibiram durezas maiores que as demais regiões.

Martins (2007), Lee e colaboradores (2002), Souza (2008) e Mello (2004) estudaram as características das fases do sistema Ti-Nb e afirmam que a dureza das ligas evoluem de acordo com a seqüência:  $\omega > \alpha' > \alpha'' > \beta > \alpha$ . Assim, ligas constituídas por fases diferentes apresentam diferentes resultados de dureza.

No presente estudo verificou-se que a dureza das ligas Ti30Nb foi superior às demais, seguido da liga Ti25Nb. Nessas ligas constatou-se por DRX, as maiores quantidades de fases martensíticas. A presença dessas estruturas influenciou significativamente a dureza das ligas.

A liga Ti20Nb exibiu menores concentrações de martensita ortorrômbica  $\alpha''$  e conseqüentemente menor dureza. No entanto, a liga Ti35Nb exibiu dureza ainda menor, devido a ausência de estruturas martensíticas devido a estabilização da fase  $\beta$ . A fase  $\beta$  apresenta maior dureza que a fase  $\alpha$ , porém menor que as  $\alpha'$  e  $\alpha''$ .

Os valores de dureza encontrados apresentaram grandes desvios em relação às médias. Esses desvios devem-se ao fato de que as regiões indentadas apresentaram valores de dureza que, embora divergissem da média, revelaram-se coerentes com a microestrutura dessas regiões.

Por fim, analisando as propriedades das ligas estudadas, observa-se que: o limite de escoamento exibido pelas ligas do presente estudo é equiparado ao limite de compressão máxima do osso humano (193 MPa), (SANADA, 2007). As ligas Ti-Nb exibiram valor de E dentro dos limites verificados para o osso cortical humano (4 – 30 GPa) (Black. 1998).

A porosidade elevada apresentada pelas ligas também é compatível com a porosidade óssea (entre 10% e 68% de acordo com Goia, 2013). Esse conjunto de propriedades físico-mecânicas similares às do osso humano, possibilita afirmar que as ligas porosas Ti-Nb estudadas no presente, possuem características equiparáveis às do osso humano. O que é essencial para o sucesso de um biomaterial para implantes ortopédicos.

---

## 5. ANÁLISE ESTATÍSTICA

Aplicando o teste Tukey ao nível de 5% de probabilidade, obtiveram-se os seguintes resultados. O quadro de dados de todas as análises, encontram-se no anexo IV.

I - Cálculos de densidade Bulk dos compactos não sinterizados - Todas as médias seguidas diferem estatisticamente entre si, diferença significativa. Exibindo diferença mínima significativa de 0.04102.

II - Cálculos de densidade Bulk dos compactos sinterizados - As médias de densidade das ligas Ti25Nb e Ti30Nb, não diferem estatisticamente entre si, porém as médias de densidade do Ticp, Ti20Nb e Ti35Nb exibiram diferença significativa mínima de 0.06874.

III - Porosidade média dos compactos não sinterizados - As porosidades médias diferiram estatisticamente entre si, com exceção às ligas Ti20Nb e Ti25Nb que apresentam diferença não significativa;

IV – Porosidade dos compactos pós-sinterização - A única amostra que apresentou médias estatisticamente diferente de todas as demais foi o Ticp. A Ti20Nb e a Ti30Nb não apresentaram diferença significativa entre si e significativa entre as demais. A Ti25Nb e a Ti35Nb exibiram resultados estatisticamente semelhantes entre si, e diferente dos demais.

V – Tamanho de poro - Apenas as ligas Ti30Nb e Ti35Nb exibiram diferenças significativas entre si. As demais ligas apresentaram resultados estatisticamente diferentes.

VI – Ensaio de compressão - Todas as médias relativas à tensão limite de escoamento das ligas estudadas apresentaram semelhanças estatísticas entre si, portanto a diferença entre nenhuma delas é significativa o bastante para dividi-las em resultados distintos.

VII – Ensaio de compressão - As médias relativas aos módulos de elasticidade exibiram o seguinte comportamento: A liga Ti35Nb exibiu resultados estatisticamente semelhantes à Ticp e diferentes das demais; As ligas Ti20Nb e Ti25Nb exibiram resultados com diferença significativa entre si, porém ambas as médias próximas à Ti30Nb.

VIII – Ensaio de Abrasão - Nenhuma das médias de intensidade do desgaste linear das ligas submetidas ao ensaio exibiu diferença significativa, de modo que as médias não variaram entre os grupos de amostras.

IX - Ensaio de Dureza – Apenas o Ti puro exibiu variância em relação às demais médias, com diferença significativa. As demais revelaram-se estatisticamente similares.

---

## 6. CONCLUSÕES

- a) O controle dos parâmetros na metalurgia do pó, possibilita a obtenção de ligas com boa porosidade, entre 32 e 37%, valores estes considerados ideais para proporcionar boa osteointegração em ligas biomédicas, sem contudo comprometer significativamente as propriedades mecânicas do material.
- b) Não houve aglomeração das partículas de Nb após compactação e sinterização das amostras, demonstrando a eficiência da mistura manual na produção de ligas homogêneas.
- c) O tamanho e a profundidade dos poros revelaram-se satisfatórios nas ligas de maior concentração de nióbio. Esses fatores são essenciais em ligas para implantes ortopédicos, pois o sucesso da osteointegração depende do desenvolvimento dos osteoblastos no interior dos poros.
- d) A temperatura de sinterização empregada foi eficiente para formar material coeso com boa resistência mecânica, sem prejuízos à porosidade. A temperatura de 1250°C, juntamente com a adição de  $\beta$ -estabilizador permitiu a obtenção de ligas com maiores teores de fase  $\beta$ , destacada como melhor classe de ligas para biomateriais por reunir boas propriedades mecânicas.
- e) As propriedades físicas e mecânicas das ligas, como: resistência ao desgaste por abrasão e dureza, revelaram-se satisfatórios. O aumento da porosidade interfere significativamente no decréscimo do módulo E. Porém, os valor de E encontrado para as ligas são próximos aos do osso cortical humano. Mesmo em resfriamento lento, a adição de nióbio ao Ti permitiu a precipitação martensítica. Fato que contribuiu para o aumento da dureza e da tensão limite de escoamento.

---

## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os resultados obtidos ao longo do presente trabalho permitem vislumbrar diversos estudos que complementarão o conhecimento acerca das ligas de Ti-Nb para aplicação como biomateriais. Destes estudos, podem ser citados:

- a) A verificação da porosidade em porosímetro de mercúrio, a fim de se constatar e complementar informações relativas à presença de porosidade aberta nas ligas do sistema Ti-Nb;
- b) Realização de estudos de análise da fratura, a fim de identificar a natureza das fraturas observadas nos ensaios de compressão das ligas Ti-Nb;
- c) Ensaios de proliferação celular para verificar a adesão dos osteoblastos na superfície da liga, assim como o crescimento celular no interior das ligas do sistema Ti-Nb;
- d) Realizar ensaios de fadiga de baixo ciclo;
- e) Realizar testes *in vitro* para avaliação da genotoxicidade das ligas estudadas;

---

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abe Y., Kobubo T., Yamamuro T., (1990). Apatite coatings on ceramics, metals and polymers utilising a biological process. *J Mater Sci Mater Med.* Nov; 1 (4): 233-8.

Afonso C. R. M., G.T. Aleixo, A.J. (2007). Ramirez, R. Caram, Influence of cooling rate on microstructure of Ti-Nb alloy for orthopedic implants *Mater. Sci. Eng. C.* 27 – 908-13.

Ahmed, T., Rack, H. J., (1996). Martensitic transformations in Ti-(16-26at%)Nb alloys. *Journal of materials Science*, v. 31 pp. 4267-4276.

Albuquerque G. C., (2010). Avaliação Histológica e Histomorfométrica ee Implantes Osteointegráveis de Titânio com Superfície Anodizada e Revestida por Ca E P., Dissertação, USP, Ribeirão Preto/SP.

Aleixo, G T., (2006). Estabilidade e metaestabilidade de fases em ligas Ti-Nb / Giorgia Taicol Aleixo. Dissertação. Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica. Campinas, SP.

Aleixo, G. T., (2009). Obtenção, caracterização microestrutural e mecânica de ligas Ti-Nb-Sn aplicadas em implantes ortopédicos. Tese. Campinas, SP.

Andrade, Dennia Perez de, (2011). Biocompatibilidade *in vitro* em amostras porosas de titânio-35nióbio submetidas a tratamento biomimético. Tese. São José dos Campos/SP.

ASTM E9 – ASTM, (2000). Standard test methods of compression testing of metallic materials at roon temperature. American Society for test and materials, 10p.

ASTM, E 1823-07. (2007). Standard Terminology Relating to Fatigue and Fracture testing, American Society for test and materials, 8p.

---

ASTM F 67-06 (1992) –Standard Specification for Unalloyed Titanium, for Surgical Implant Applications. Disponível em: <http://www.astm.org/Standards/F67.htm>. Acesso: 12 de abril de 2013.

Azevedo C. R. F., (2003). Characterization of metallic piercings. *Eng. Failure Annual*, v. 10, p. 255-263.

Banerjee R., Nag, S., Stechschulte, J., Fraser, H. L., (2004). Strengthening mechanisms in Ti-Nb-Zr-Ta and Ti-Mo-Zr-Fe orthopedics alloys. *Biomaterials*, v.25, pp.3413-3419.

Barrabés P. M., Sevilla, J. A., Planell, F. J., Gil. (2007). Propriedades mecânicas da liga Titânio-níquel – espumas para ortopedia reconstrutiva. *Ciência e Engenharia dos materiais*. ETSEIB. Barcellona.

Bartl R., Berta F., (2004). Bone a fascinating organ, In *Osteoporosis – Diagnosis – prevention and therapy*, Springer Verlag.

Bocanegra-Bernal, M. H.; *J. Mater. Sci* , (2004), 39, 6399.

Bottino, M. C. M., (2005). Estudo da osteointegração da liga Ti-13Nb-13Zr obtida por metalurgia do pó com diferentes graus de porosidade. Dissertação, IPEN. USP/SP.,.

Bothe, R.T., Beaton, K.E., & Davenport, H. A., (1940). Reaction of bone to multiple metallic implants. with *International Abstracts of Surgery*, 71, 598.

Black J., (1998). Hastings G.W. *Handbook biomaterials properties*. London U.K Champan and Hall;.

Braga N. A., Ferreira, N. G., Alves Airo C. A., (2007). Obteção de titânio metálico com porosidade controlada por metalurgia do pó. Dissertação. 12228-904, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, Divisão de Materiais, Instituto de Aeronáutica e Espaço, Centro Técnico Aeroespacial, São José dos Campos – SP, Brasil.



---

Braga<sup>1</sup> N. A.; M. R. Baldan<sup>1</sup>; N. G. Ferreira<sup>1</sup>; C. A. A. Cairo<sup>2</sup>; F. Piorino Neto<sup>2</sup>; (2008); INPE, Laboratório Associado de Sensores e Materiais, 12.227-010, São José dos Campos, SP 2 CTA, Divisão de Materiais, São José dos Campos, SP.

Cachinho, S. C. P., Correia, R. N., (2007). Titanium porous scaffolds from precursor powders: rheological optimization of TiH<sub>2</sub> slurries. *Powder Technology*, v. 178, n. 2, p. 109-113.

Casagrande, Joeci. (2011). Estudo das Propriedades mecânicas da Liga Ti-Nb sinterizada para aplicação na área biomédica, Tese, UFRS, Porto Alegre/RGS.

Chen, X. B., Y. Li. Cang, P. D. Hodgson e C. Wen. The importance of particle size in porous titanium and no porous counterparts for surface energy and its impact on apatite formation. *Acta Biomaterialia*, February, 2009: v. 5 p. 2290 – 2302.

Chiaverini, V. (2001). Metalurgia do pó. Associação Brasileira de metalurgia e materiais. São Paulo/SP.

Couto A., C. G. Knörich., (2004). Caracterização Microestrutural e Mecânica do titânio puro e da liga Ti-6Al-4V utilizada em aplicação biomédica, IPEN-CNEN/SP., São Paulo, SP.

Cremasco A.; Messias, A D ; Esposito AR , Duek E A R , Caram R. (2011). Efeitos de elementos de liga sobre a resposta citotóxica de ligas de titânio, USP-SP, Centro de Ciências Médicas e Biológicas, Sorocaba, SP, 18030-230.

Cho, S. W.; Shim, G.; Park, J. S., (2006). *Met. Mater. Int.* Necking mechanisms on porous metallic glass and W compacts. *Mater.Int.*, Vol. 17, No. 6 12, 51.

---

Crolius R. W., (2005). Obtenção de titânio metálico com porosidade controlada por metalurgia do pó. *Am. Ceram. Soc. v.30 n.2, American Ceramic Society. Bull.*, 84, 9.

Delvat E., Gordin, D.M., Gloriant, T., Duval, J.L., Nagel, M. D., (2008). Microstructure, mechanical properties and cytocompatibility of stable beta Ti–Mo–Ta sintered alloys. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 1, 345–351.

Doi, K., Matsushita, T., Kokubo, T., (2009). Mechanical Properties of Porous Titanium and its Alloys Fabricated by Powder Sintering for Medical Use. 17th Plansee Seminar, vol 3 GT 10/1.

Donachie, M. J., *Metals Handbook*, (1985), 9ª edição, v.3, ASM International, Ohio.

Fini M, Savarino L, Aldini NN, Martini L, Giavaresi G, Rizzi G, (2003). Biomechanical and histomorphometric investigations on two morphologically differing titanium surfaces with and without fluorhidroxyapatite coating: an experimental study in sheep tibiae. *Biomaterials*. Aug.;24:3183-92.

Franco R. de L., Chiesa R., Beloti M. M, de Oliveira P. T, Rosa A. L., (2009). Human Osteoblastic Cell Response To a Ca- And P-Enriched Titanium Surface Obtained By Anodization. *J Biomed Mater Res A.*; 88 (4):841-8.

Geetha M., (2009). Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopedics implants – A review/ *Progress in Materials Science* 54 397– 425.

German R. M. e A. Bose, (1997). *Injection Molding Of Metals And Ceramics Metal Powder Industry*.

German, R. M., (1994), *Powder Metalurgy Science*. Editora Metal Powder Industries Federation, New Jersey, 2ª edição.

---

Giannona S., Firkowska I., Rojas-Chapana J., Giersig M., (2007). Vertically Aligned Carbon Nanotubes As Cytocompatible Material For Enhanced Adhesion And Proliferation Of Osteoblasts-Like Cells. *J. Nanosc. And Nanotec.*; 7; 1679-1683.

Goia, T. S., (2008). Avaliação *in vivo* e *in vitro* de ligas porosas de Ti13Nb13Zn obtidas por metalurgia do pó. Dissertação. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares da USP. p 103 , São Paulo/SP.

Goia, T. S., (2013). Implantes Porosos à Base de Titânio, Avaliação *in vivo* e *in vitro*, Tese, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares da USP. São Paulo/SP.

Guimarães, Z. A. S., (2012). Compósitos de titânio e diamante para uso como biomateriais, Dissertação, UENF, Campos dos Goytacazes-RJ.

Hanada, S., Matsumoto, H., Watanabe, S., (2005). Mechanical compatibility of titanium implants in hard tissues. *Int. Congr. Ser.* 1284, 239–247.

Hanawa, T., (2001). Metallic biomaterials in body fluid and their surface modification. In: Niinomi, M., et al. (Eds.), *Structural Biomaterials for the 21st Century*. TMS, pp. 145–156.

Helmus, M. N. Tweden K., (1995). Materials selection: In *Encyclopedic Handbook of Biomaterials and Bioengineering*, part a vol. 1, 27-56.

Henriques, V. A. R., (2005). Metalurgia do Titânio e suas ligas. *Metalurgia e Materiais*, 61,559:515.

Hornez J. C., F. Chai, F. Monchau, N. Blanchemain, M. Descamps, H.F. Hildebrand., (2007). Biological and physico-chemical assessment of hydroxyapatite (HA) with different porosity, *Proceedings on Symposium J S Vol. 24, Issue 5, Pages 505–509*urface Functionalization of Biomaterial,

---

Kawalec JS, Brown SA, Payer JH, Merritt K., (1995). Mixed-metal fretting corrosion of Ti6Al4V and wrought cobalt alloy. *J Biomed Mater Res.* 29 (7), 867-73.

Kneuwitz, F. L., (2009). Estudo comparatio das amostras NiTi produzidas por metalurgia do pó. Dissertação. Porto Alegre. UFRGS.

Kokubo T., H. Takadama., (2006). How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity *Biomaterials* 27 2907–2915.

Kuroda D, Niinomi M, Morinaga M, Kato Y, Yashiro T., (1998). Design and mechanical properties of new  $\beta$  type titanium alloys for implant materials. *Materials Science and Engineering: A.* Fev;243( 1- 2):244-249.

Laheurte, P., Eberhardt, A., Philippe, M. J., (2005). Influence of microstructure on the pseudoelasticity of a metastable beta titanium alloy. *Materials Science and Engineering.*

Lee, C. M.; Ju, C. P.; Chern Lin, J. H., (2002). Structure and Properties of Titanium-25Niobium-x Iron Alloys, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, v. 13, pp. 695-700.

Leyens, C., Peters, M., (2004). Titanium and Titanium Alloys – Fundamentals and Applications. DLR – German Aerospace Center – Institute of Materials Research, Wiley-VCH, Köln, Germany, p. 379,.

Lin, F., Hsu, Y., Lin, S., Sun, J., (2002). “The effect of Ca/P, concentration and temperature of simulated body fluid on the growth of hydroxyapatite coating on alkalitreated 316L stainless steel”, *Biomaterials*, v. 23, n. 19,p. 4029-4038,

Liu X, Chu PK, Ding C., (2004). Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. *Mater Sci. Eng. Jan.*;47:49-121.

---

López, A. A. (2008). Estudio Del Quitosano Como Biomaterial Portador De Rbmp-2: Sarrollo, Caracterización Y Aplicabilidad En Regeneración De Tejido Óseo., Tese. Universidad Complutense De Madrid Facultad De Ciencias Biológicas, Departamento De Bioquímica Y Biología Molecular I,.

Luz, A. H. Mufarrej, M. P. & Silva, W. C. (2010). Minério de nióbio. Dissertação de mestrado, Belém/PA.

Machado A. C. P., (2008). Biocompatibilidade *in vivo* de implantes de titânio submetidos ao processo biomimético, Tese. UNESP. São Jose dos Campos/SP.

Maliska A. M., (2012) Microscopia Eletrônica de Varredura. Apostila online. Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC. [http://www.materiais.ufsc.br/lcm/web-MEV/MEV\\_Apostila.pdf](http://www.materiais.ufsc.br/lcm/web-MEV/MEV_Apostila.pdf), site acessado em 01/ 07/2012. 98p.

Martin, V. Z., (2013). Adesão bacteriana sobre superficie de implantes e seus componentes. Dissertação - Victor Zacharias Martin. – Piracicaba/SP.

Matusmoto, H.,Watanabe, S., Hanada, S. (2005). Beta TiNbSn alloys with low Young's modulus and high strength. Mater. Trans. 46, 1070 –1078.

Meyers, Mare André e Chawla, Krishan Kuma. (2008). Mechanical behavior of materials, 2ª edição.

Mello, G. M. R., (2000). Efeito de elementos betagênicos na estabilidade de fases e propriedades de ligas de titânio para implantes ortopédicos / Gisela Martinelli Rocha Mello. Dissertação, Campinas, SP: [137 p.].

Miura K., Yamada N., Hanada S., Jung T., Itoi E., (2011). The bone tissue compatibility of a new Ti–Nb–Sn alloy with a low Young's modulus/ Acta Biomaterialia 7 2320–2326.

---

Moro, N., e Auras, A. P., (2007) Processos de Fabricação – Metalurgia do pó e o futuro da indústria. Florianópolis. Centro Federal de Educação Tecnológica de Santa Catarina.

Mudali, U. K., Sridhar, T. M., Raj, B., (2003). Corrosion of Bio Implants. *Sadhana*, v.28, pp.601-637,

Niinomi, M. (1998). Mechanical properties of biomedical titanium alloys. *Materials Science and Engineering A*, v. 243, pp. 231-236.

Niinomi, M; Kuroda, D.; Fukunaga, K.; Morinaga, M.; Kato, Y.; Yashiro, T.; Suzuki, A., (1999). Corrosion wear fracture of new  $\beta$  type biomedical titanium alloys, *Materials Science and Engineering A*, v. 263, pp. 193-199.

Niinomi M., (2003). Recent research and development in titanium alloys for biomedical applications and healthcare goods, *Science and Technology of Advanced Materials* 4, 445–454.

Niinomi M., (2008). Biocompatibilidades mecânicas de ligas de titânio para aplicação biomédica, Department of Biomaterial Science, Institute for Materials Research, Tohoku University, 211, Katahira, Aobaku, Sendai, 9808577, Japan,

Ohkubo C, Shimura I, Aoki T, Hanatani S, Hosoi T, Hattori M, Oda Y, Okabe T. (2002). In vitro wear assessment of titanium alloy teeth. *J Prosthodont.*; 11 (4), 263-9.

Oliveira, H S de., (2007). Efeito do teor de nióbio e da taxa de resfriamento sobre a microestrutura e resistência à corrosão de ligas Ti-Nb Universidade Estadual de Campinas - Departamento de Engenharia de Materiais, Campinas, SP.

---

Otsuki B, Takemoto M, Fujibayashi S, Neo M, Kokubo T, Nakamura T., (2006). Pore throat size and connectivity determine bone and tissue ingrowth into porous implants: three-dimensional micro-CT based structural analyses of porous bioactive titanium implants. *Biomaterials* Dec.; 27(35):5892-900.

Ozaki, T., Matsumoto, H., Watanabe, S., (2004). Beta Ti alloys with low Young's modulus. Steinemann, S.G.. *Metal implants and surface reactions. Mater. Trans.* 45, 2776–2779.

Park J. B, Bronzino J. D., (2003). *Biomaterials: principles and applications.* Editors Boca Rator, F. L: CRC Press;. p. 1–241.

Patankar S. N., F. H., (2004). (Sam) Froes, *Metall. Mater. Trans. A* 35 3009 – 3012.

Peng P, Kumar S, Voelcker NH, Szili E, Smart RS, Griesser H. J., (2006). Thin calcium phosphate coatings on titanium by electrochemical deposition in modified simulated body fluid. *J Biomed Mater Res.*; 76(A):347-55.

Pinto, Gilberto Ribeiro Riguetti, (2005). *Caracterização de ligas a base de titânio com adição de Nb, Zr e Pd, para Finalidades Biomédicas, Dissertação.* Rio de Janeiro - (COPPE/UFRJ, Engenharia Metalúrgica e de Materiais).

Ribeiro, R F; Almeida B J R de; Faria, A C L; Macedo, A P M; Rodrigues R C S., (2009). Evaluation of Wear Resistance Of CP Ti Opposing Several Restorative Materials, *Robrac*, 18 (47), ISSN 1981 – 3708.

Rios, P. R.; Siciliano Jr, F.; Sandim, H. R. Z.; Plaut, R. L.; Padilha, A. F. (2005). Nucleation and Growth during Recrystallization, *Materials Research*, v. 8, pp. 225-238,.

Sanada. J. T., (2007). *Avaliação da resistência e módulo de elasticidade do osso mineralizado e desmineralizado pelos testes de microtração.* Dissertação, USP. Bauru/SP.

---

Santos D. R., (2006). Obtenção da liga Ti-35Nb por metalurgia do pó para utilização em próteses ortopédicas. Tese. Guaratinguetá: Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, UNESP - Univ Estadual Paulista;

Sargeant A., Goswami T., (2006). Hip implants: Paper V. Physiological effects. Mater Des; Vol 27, Issue 4, pages: 287–307. Department of Biological Sciences, Ohio Northern University, USA. Department of Mechanical Engineering, Ohio Northern University, Ada, OH 45810, USA.

Savi, J. R., (2011). Efeito da adição de Nb, Mo, Cr e Ti na microestrutura do metal duro Wc-6Co, Porto Alegre, Dissertação, Universidade Federal do Rio Grande do sul,.

Seeber, A., (2008). Estudo da sinterização do titânio puro em descarga elétrica luminescente em regime anormal. Florianópolis. Tese. Centro Tecnológico, Programa de Pós-graduação em Ciência e engenharia dos materiais. Universidade Federal de Santa Catarina.

Sen Yu, Zhentao Yu, Gui Wang, Jianye Han, Xiqun Ma, Matthew S. Dargusch. (2011). Biocompatibility and osteoconduction of active porous calcium-phosphate films on a novel Ti-3Zr-2Sn-3Mo-25Nb biomedical alloy, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 85, China.

Schenk R. K., Buser D., (2000). Osseointegration: a reality. Periodontol. June;17:22-35

Shimura I. (2001). In vitro study evaluating the relative wear resistance of CP titanium and artificial teeth materials. Tsurumi U Dent J.; 27, 45-58.

Silva, A. M. H., Alves, J. M., da Silva, O. L., Silva Junior, N. F., Gazziro, M., Pereira, J. C. (2009). Análise Microestrutural Óssea Trabecular Utilizando Microtomografia Tridimensional. Tese. Programa Pós-Graduação Interunidades Bioengenharia - EESC, USP, São Carlos, SP/Brasil.



---

Silva J. S. P., (2010). Estudo das características físico-químicas e biológicas pela adesão de osteoblastos em superfícies de titânio modificadas pela nitratação em plasma, São Paulo-SP, Tese, Faculdade de Medicina da USP. Departamento de ortopedia e traumatologia.

Silva M. M., N. J. da Silva., Gomes, A. A. C., Reis, R. P. B., C. J. de Araújo, M. A. dos Santos., (2006). 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.

Souza, A. R. B. de., (2009). Desenvolvimento de uma nova prótese para substituição de disco da coluna vertebral lombossacra através da metalurgia do pó, Tese, PPGEM, UFRGS.

Souza, S. A. S. de A., (2008). Transformações de Fases e Correlações Microestrutura/ Propriedades de Ligas Biocompatíveis dos Sistemas Ti-Nb e Ti-Nb-Ta, Tese. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 167 p.

Steinemann, S. G., (1996). Metal implants and surface reactions. *Injury* 27, SC16–SC22.

Taddei, E. B., Henriques, V.A.R., Silva, C. R. M., Cairo, C. A. A., (2004). Production of new titanium alloy for orthopedic implants. *Mater. Sci. Eng. C24*, 683–687.

Takahashi, E., Sakurai, T., Watanabe, S., Masahashi, N., Hanada, S., (2002). Effect of heat treatment and Sn content on superelasticity in biocompatible TiNbSn alloys. *Mater. Trans.* 43, 2978–2983.

Thummler, F., e R. Oberacker., (1994). *An Introduction to Powder Metallurgy*. Maney Publishing,

Wang X, Li Y, Xiong J, Hodgson P. D., Wen C., (2009). Porous TiNbZr alloys scaffolds for biomedical applications. *Acta Biomaterialia.*, Jun;5:3616-3624.

---

W. A. Kaysser, (1993). Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry volume A 22, VCH Publishers, Weinheim 118.

Watters E. P. J., Spedding PL, Duffy JM, Spedding R. L., (2005). Chem Eng J; 112:137– 44.

Wen, C. E., Mabuchi, M., Yamada, Y., Shimojima, K., Chino, Y., Asahina. T. (2001). *Scr. Mater.* 45, 1147.

WILLIAMS DF. *Biomaterials* (2008). 29:2941– 53.

Xiong J, Li Y, Hodgson PD, Wen C. (2010). In vitro osteoblast-like cell proliferation on nano-hydroxyapatite coatings with different morphologies on a titanium-niobium shape memory alloy. *J Biomed Mater Res A*. Dec;95(3):766-73.

Y.F. Xu, D.Q. Yi, H.Q. Liu, B. Wang, F.L. Yang. (2011). Age-hardening behavior, microstructural evolution and grain growth kinetics of isothermal  $\beta$  phase of Ti–Nb–Ta–Zr–Fe alloy for biomedical applications, China,.

*Yoshimura, H. N., Molisani, A. L., Siqueira, G. R., de Camargo, A. C., Narita, N. E., Cesar, P. F., Goldenstein, H.* (2005). Efeito da porosidade nas propriedades mecânicas de uma alumina de elevada pureza. *Cerâmica*, 51: 239-251.

Zhang, W., Zhu, Z., Cheng C. Y. (2011). A literature review of titanium metallurgical processes. *Hydrometallurgy*.03372:1-12

Zinger O., Zhao G, Schwartz Z, Simpson J, Wieland M, Landolt D. (2005). Differential regulation of osteoblasts by substrate microstructural features. *Biomaterials*. May; 26:1837-47.

Zhu, S.L., Wang, X.M., Xie, G.Q., Qin, F.X., Yoshimura, M. (2008). A. Inoue. Formation of Ti-based bulk glassy alloy/hydroxyapatite composite. *Scripta Mater.* 58, 287–290.

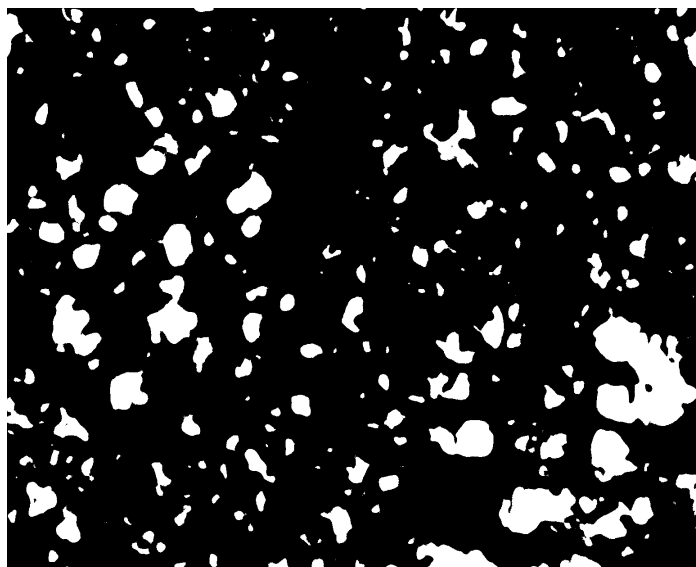
---

## 8. ANEXOS

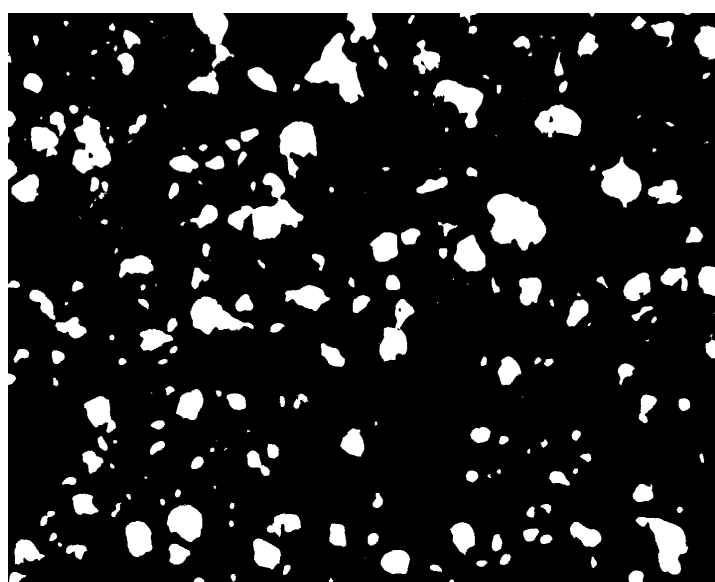
### Anexo I

Imagens utilizadas para análise de imagens no Image J. Aumentos de 200X

#### Compacto Ti



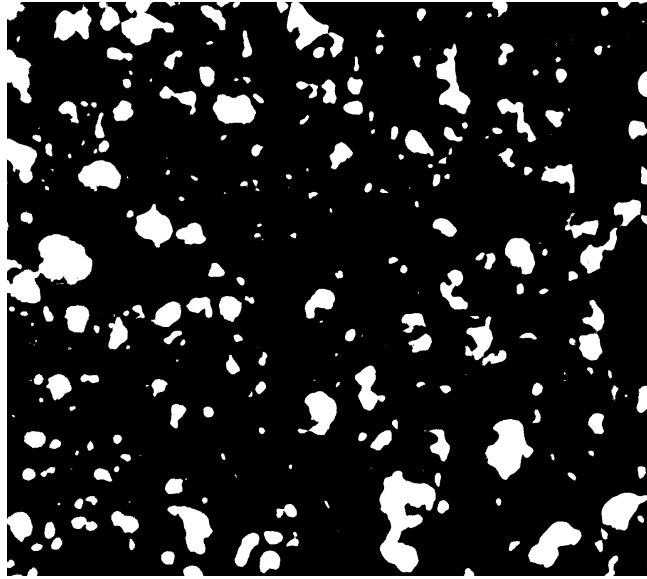
Compacto de Ti - região 1



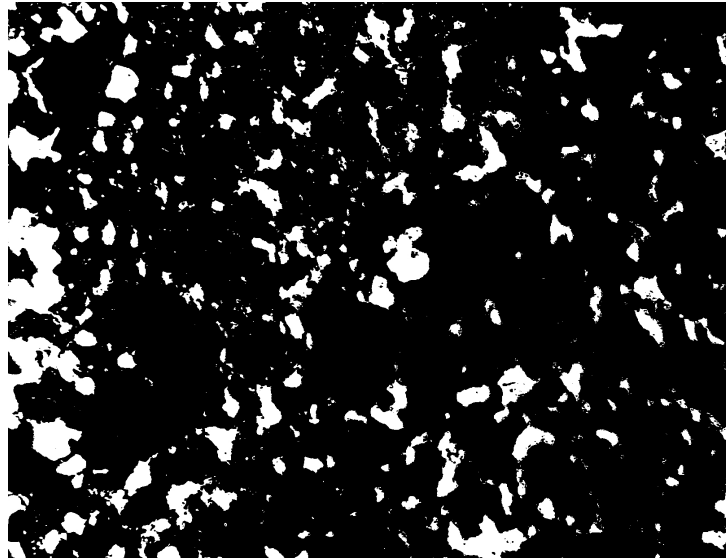
Compacto de Titânio - região 2

---

Ti20Nb



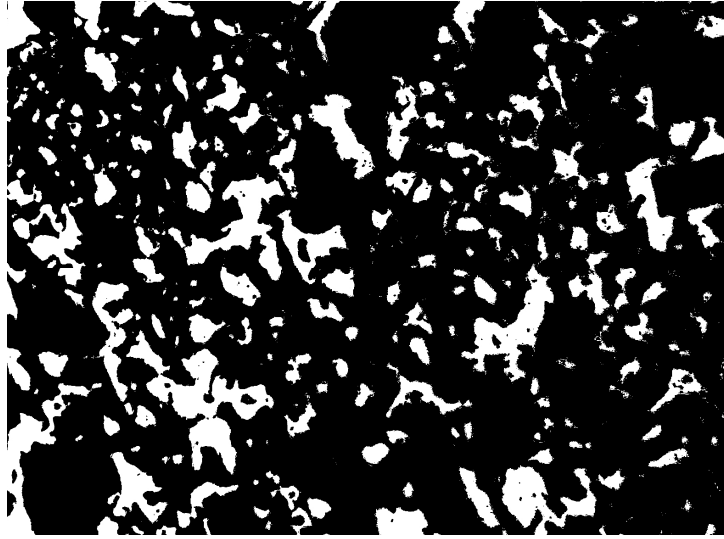
Ti 20Nb- região 1



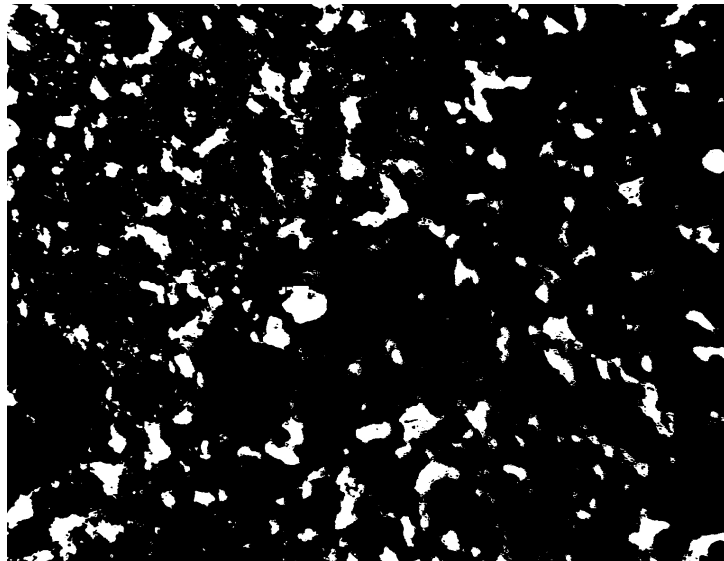
Ti20Nb - região 2

---

Ti25Nb

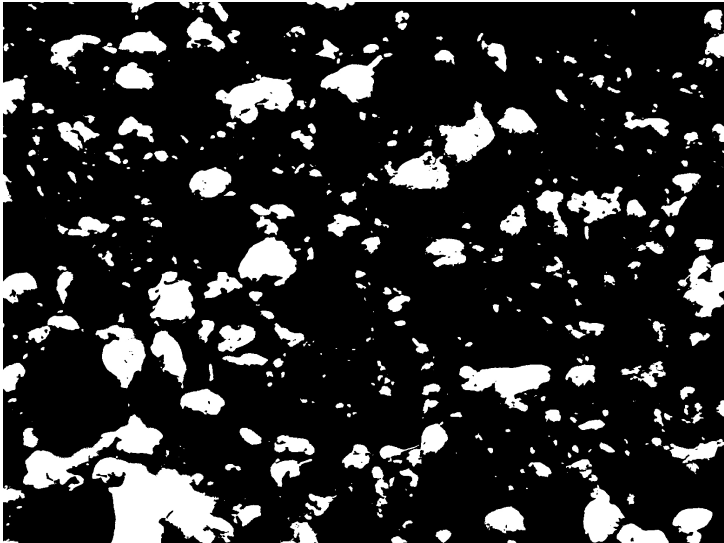


TiNb25 – região 1

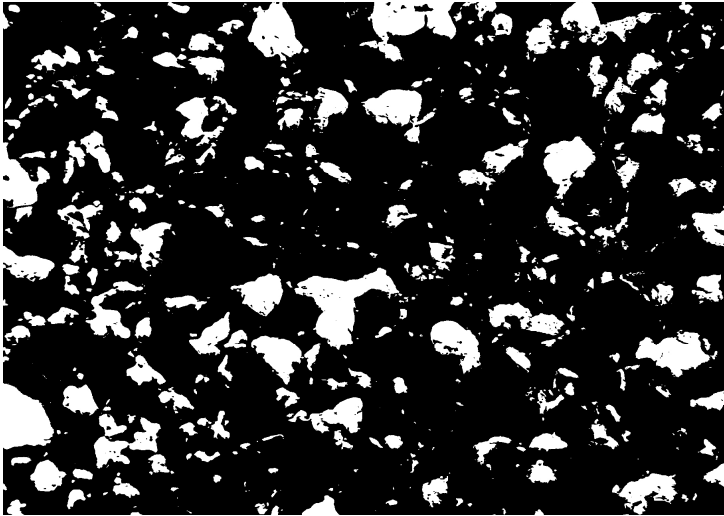


Ti20Nb – região 2

Ti30Nb

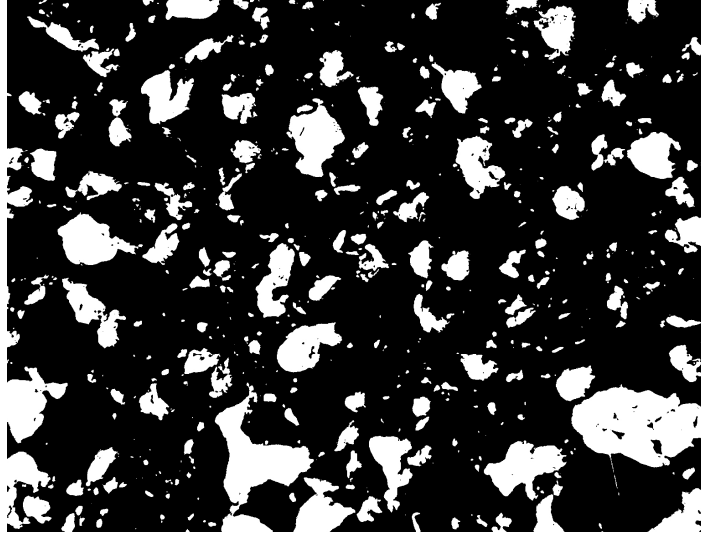


Ti30Nb - Região 1

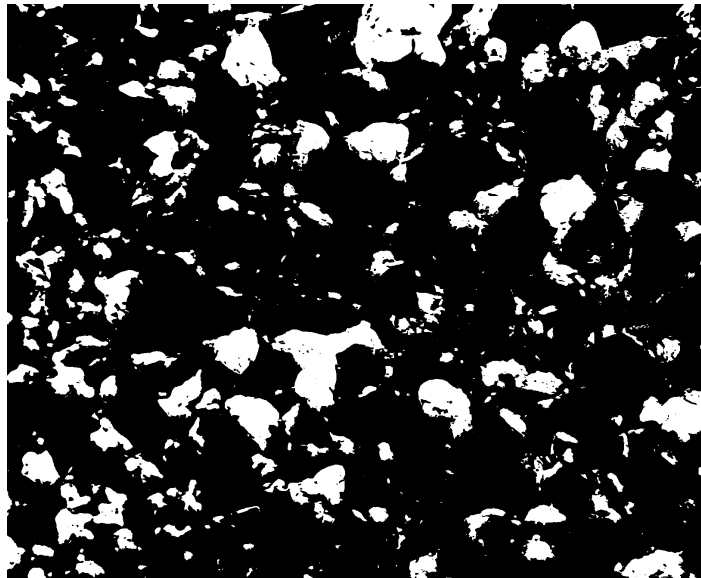


Ti30Nb – região 2

Ti35Nb



Ti35Nb – região 1



Ti35Nb – região 2

---

## Anexo II

### Parâmetros de realização do EDS

File Name :EDS map.  
Group :E9  
Sample Name :EDS mapeamento  
Comment liga:

=====  
Analysis Condition  
=====

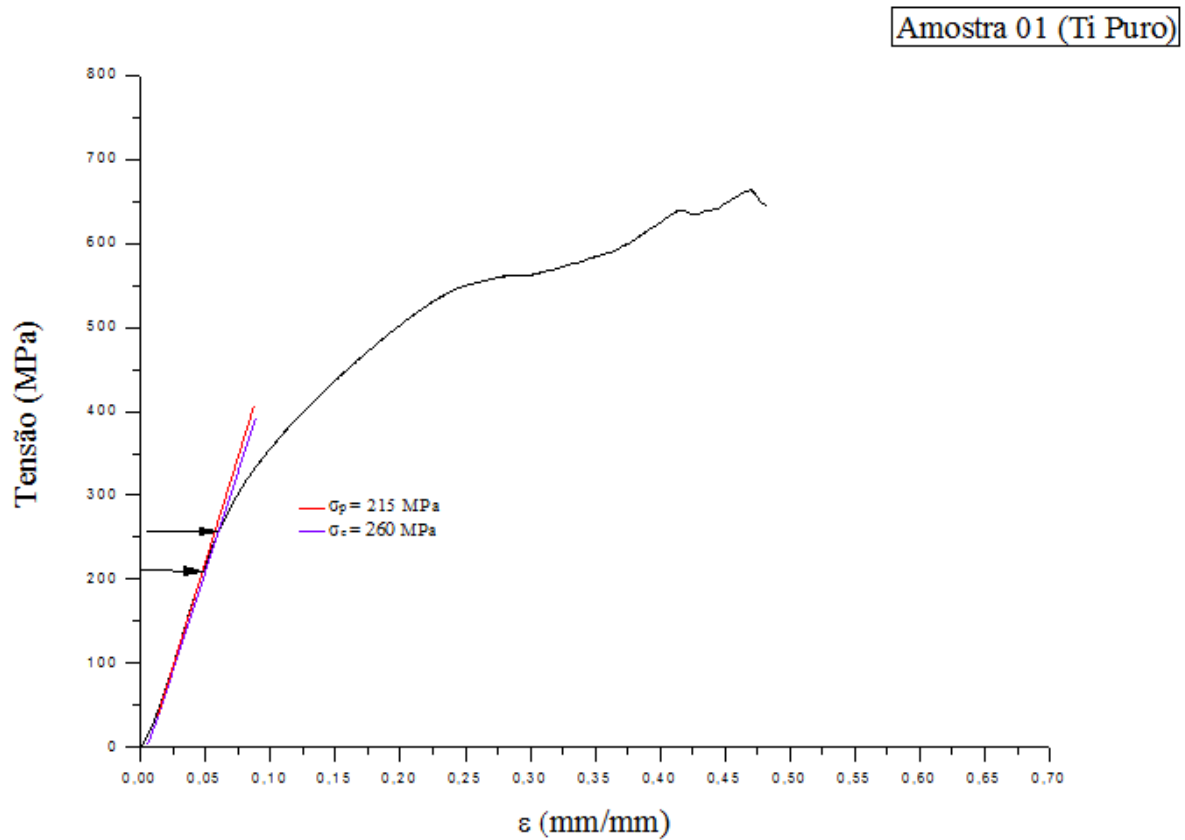
Measurement Date :2013-07-22 13:50:49  
Analysis Time :Live(60sec)  
Resolution :10eV/Ch  
Shaping Time :10usec  
Gain :158  
Offset :113  
Bias Voltage :ON  
MCA Memory :Clear  
Acc Voltage :15.00kV  
Current :0.07nA  
Take-off Angle :35.0deg  
Working Distance :16.9mm  
Stage Angle :0.0deg

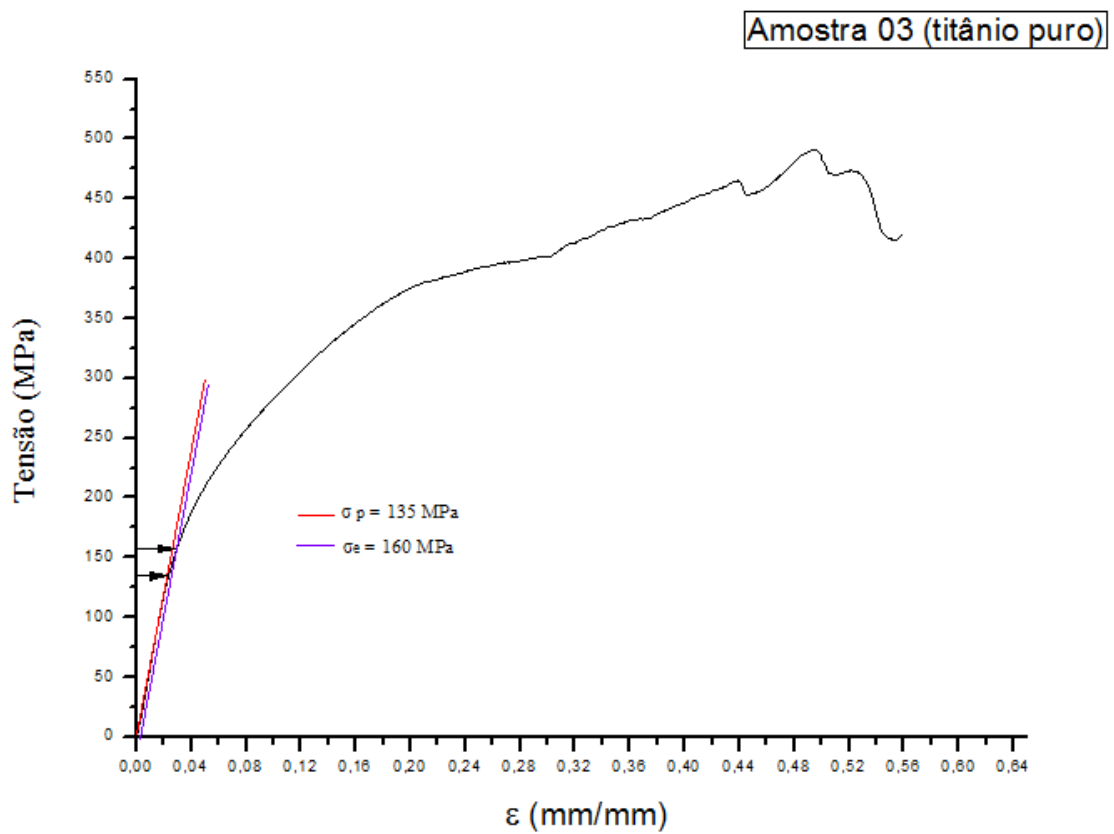
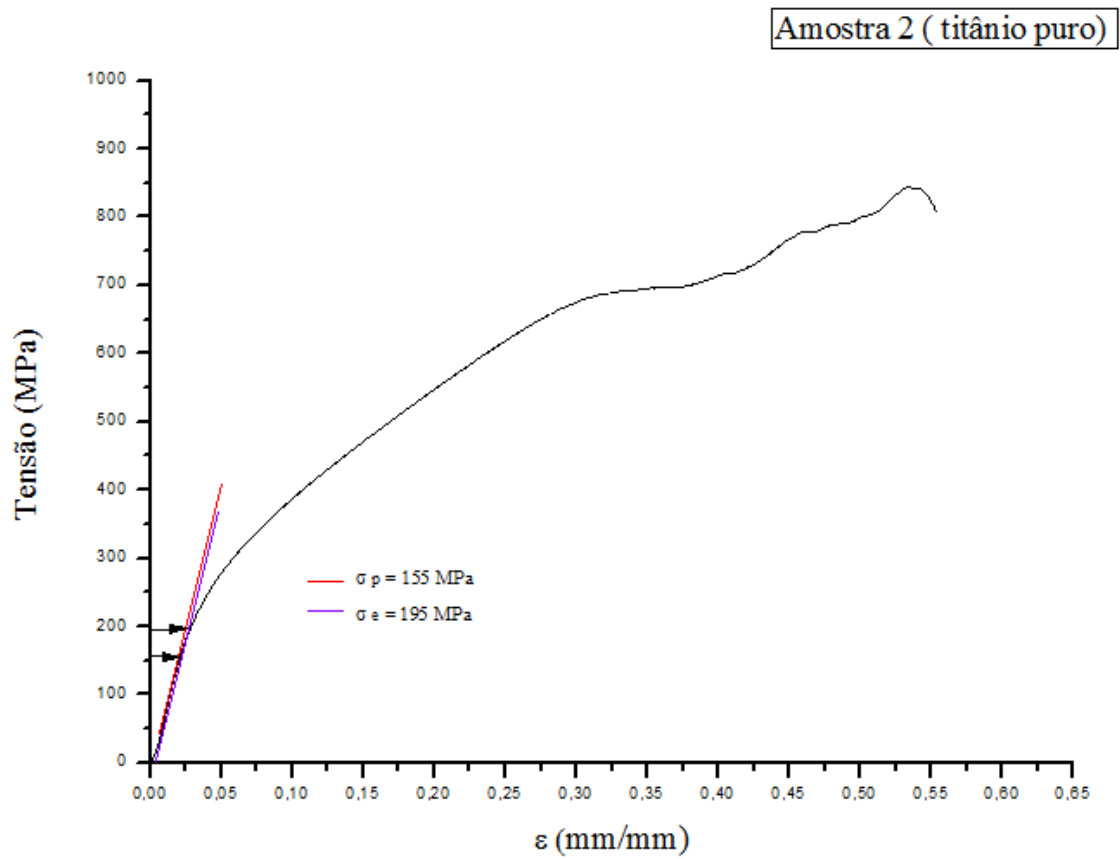
=====  
Quantitative Condition  
=====

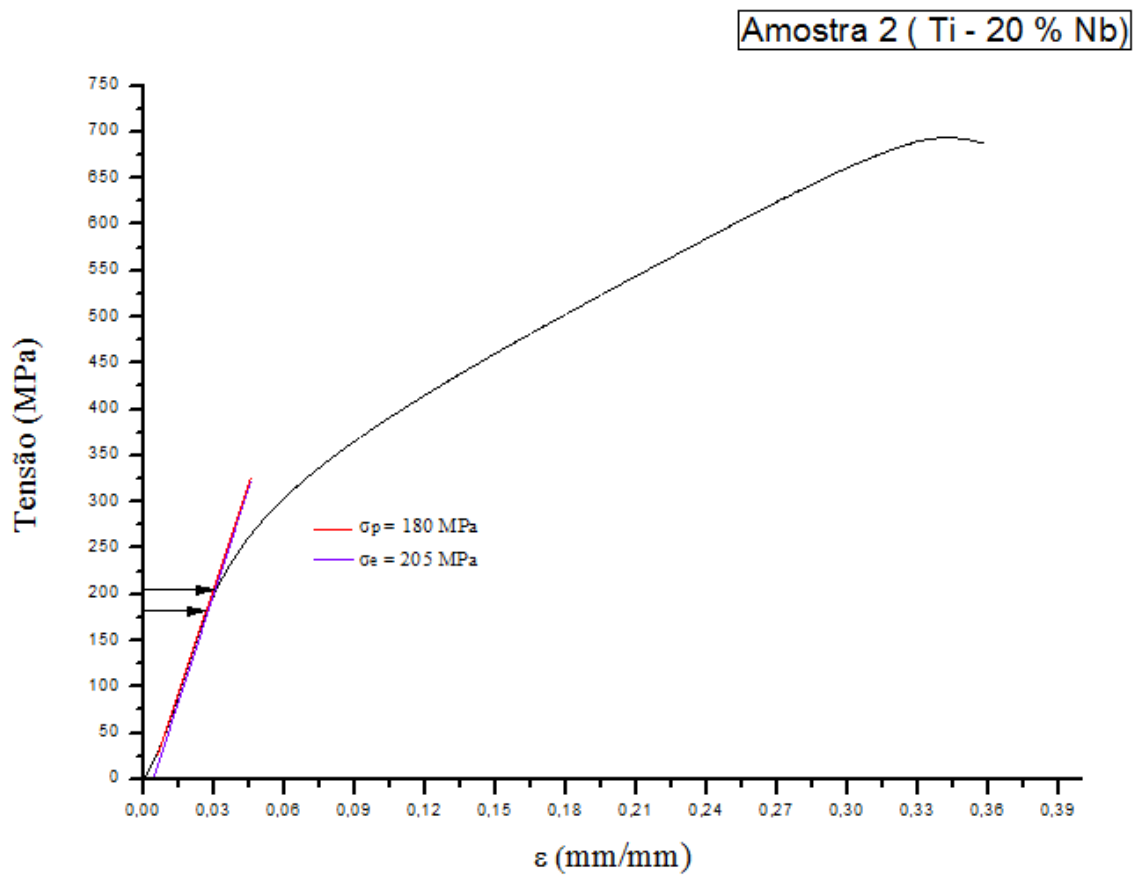
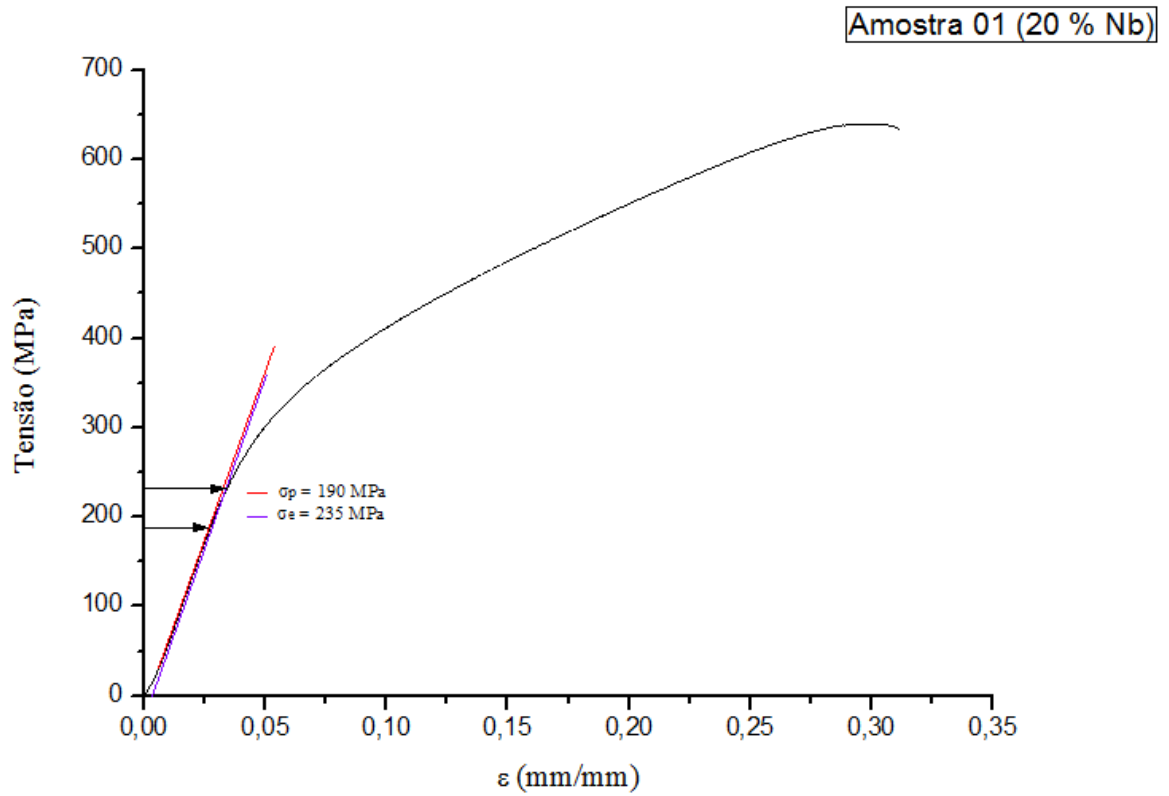
Correction Method:ZAF  
Correction Model :Atomic Number Correction Mode [Philibert-Tixier]  
:Absorption Correction Mode [Philibert]  
:Characteristic X-Ray - Fluorescent Excitation  
Correction Mode [Reed]  
:Continuous X-Ray - Fluorescent Excitation  
Correction Mode [Springer]  
:Calculation Method of Mean Ionization Potential J  
[J=11.5Z]

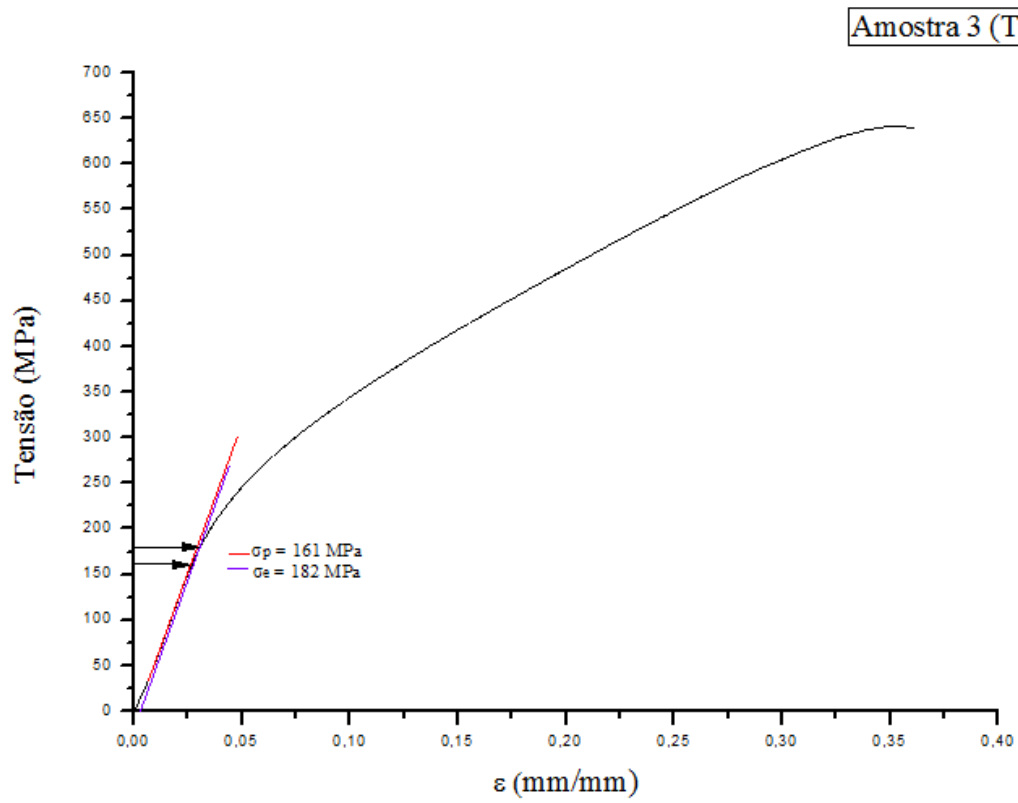
Oxidation Number :---  
Presence or Absence of Crystal Water :--  
Acc Voltage :15.00kV  
Specimen Current :0.07nA  
Take-off Angle :35.0deg  
Working Distance :16.9000mm  
Stage Angle :0.0deg



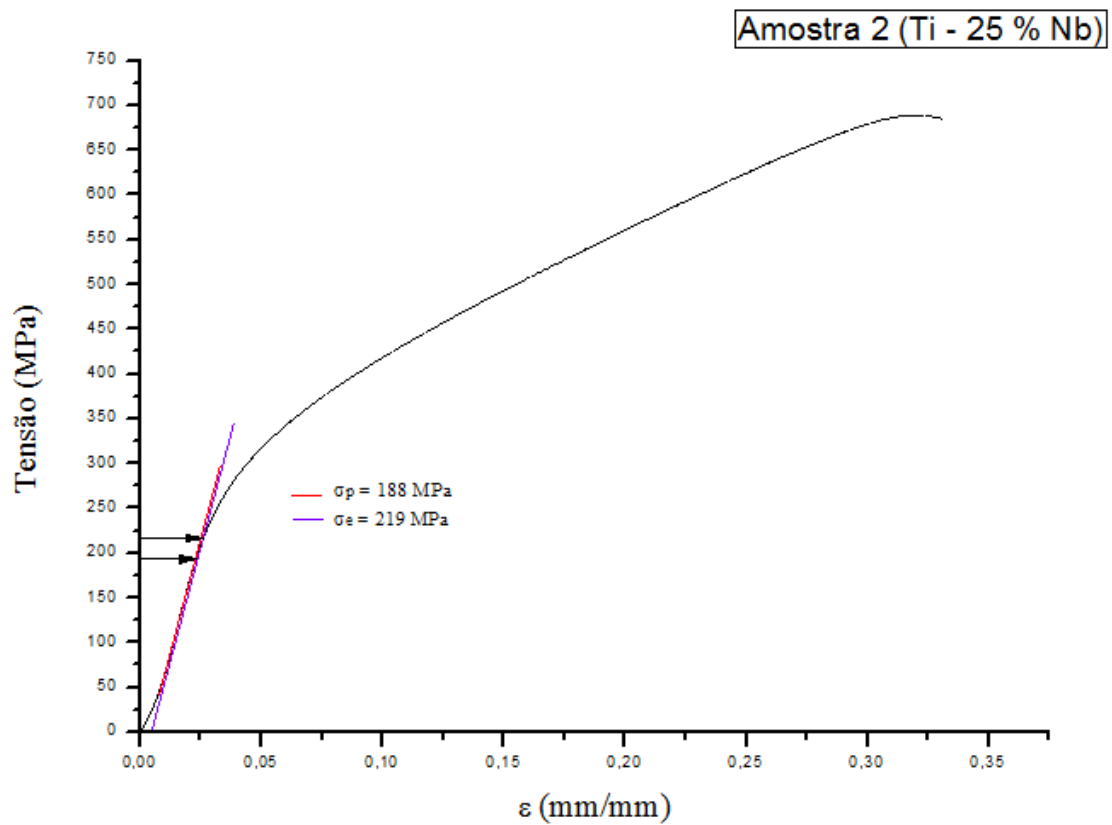
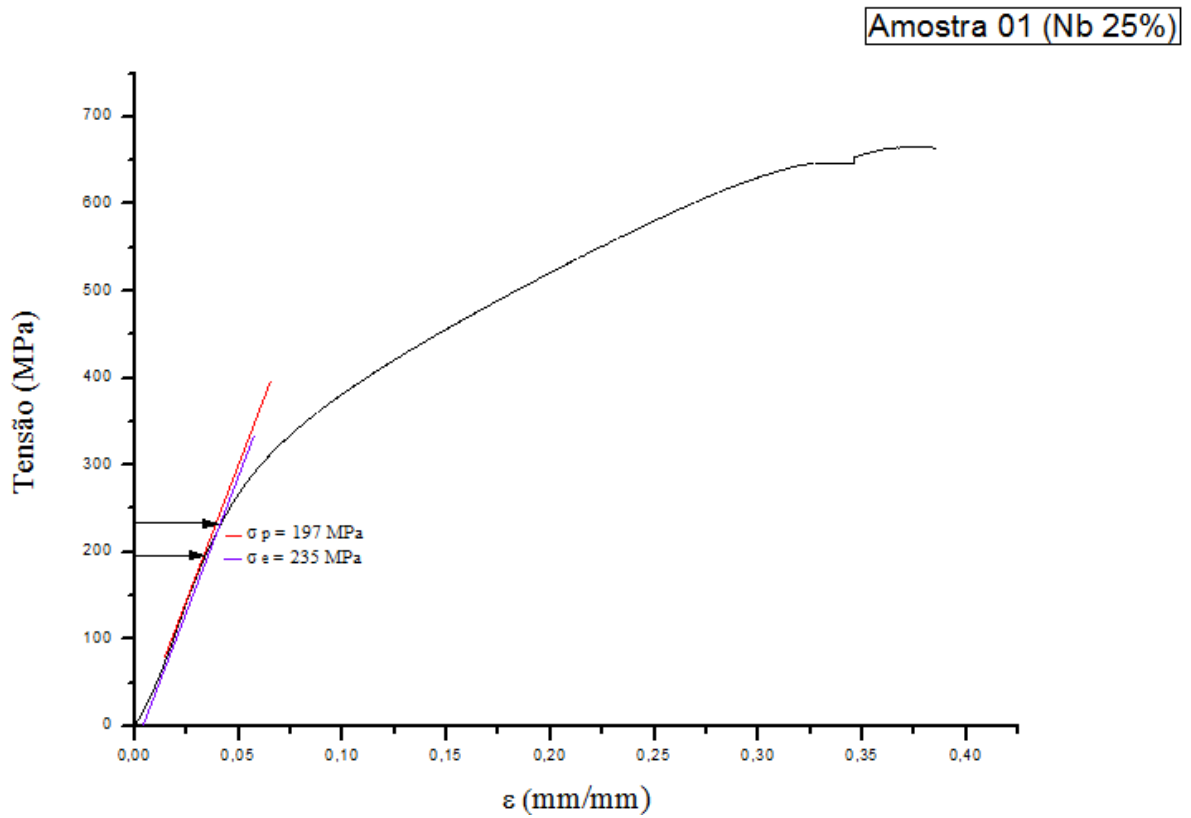
**Anexo III****Resultados dos Ensaio de Compressão****Compactos de Ti**

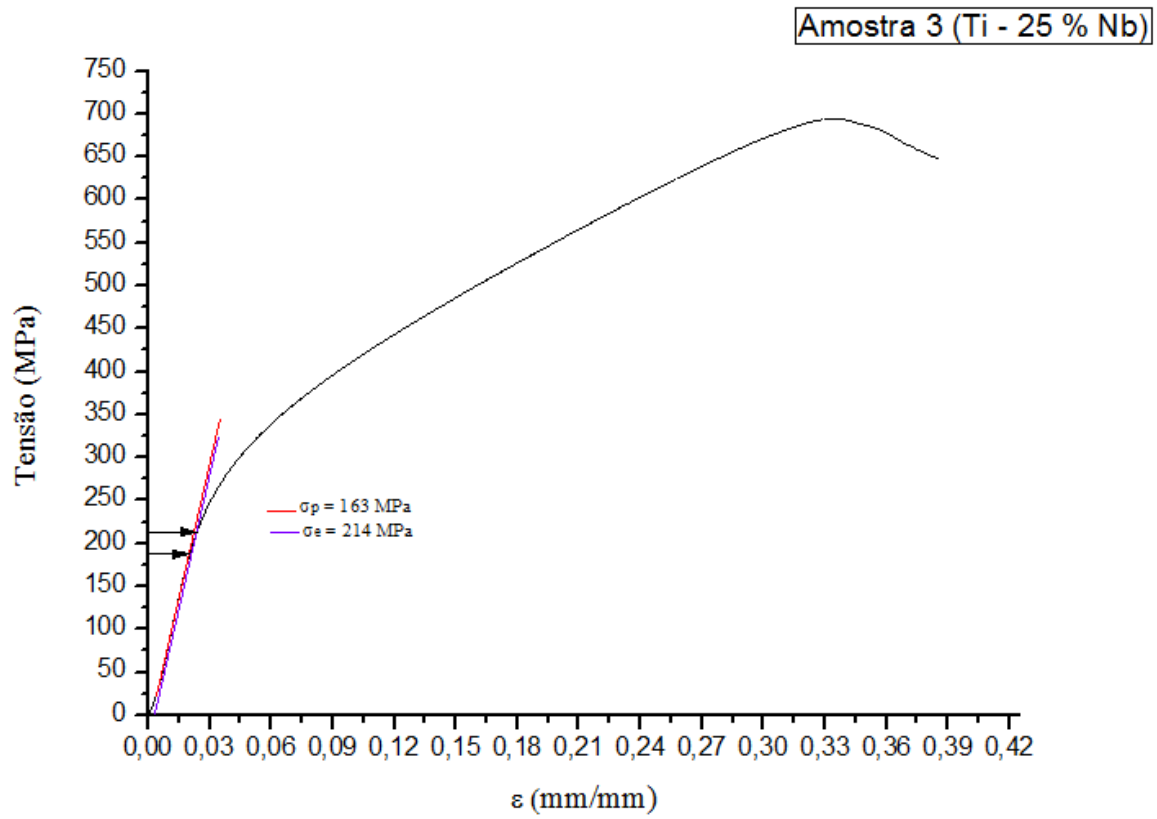






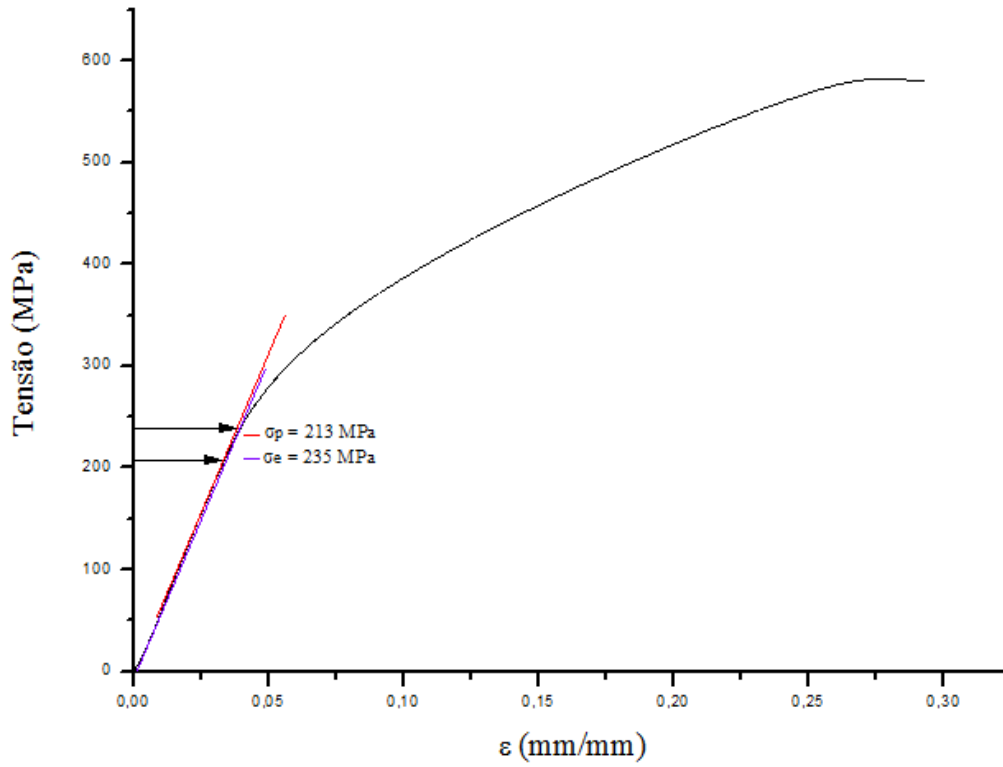
## Ti25Nb



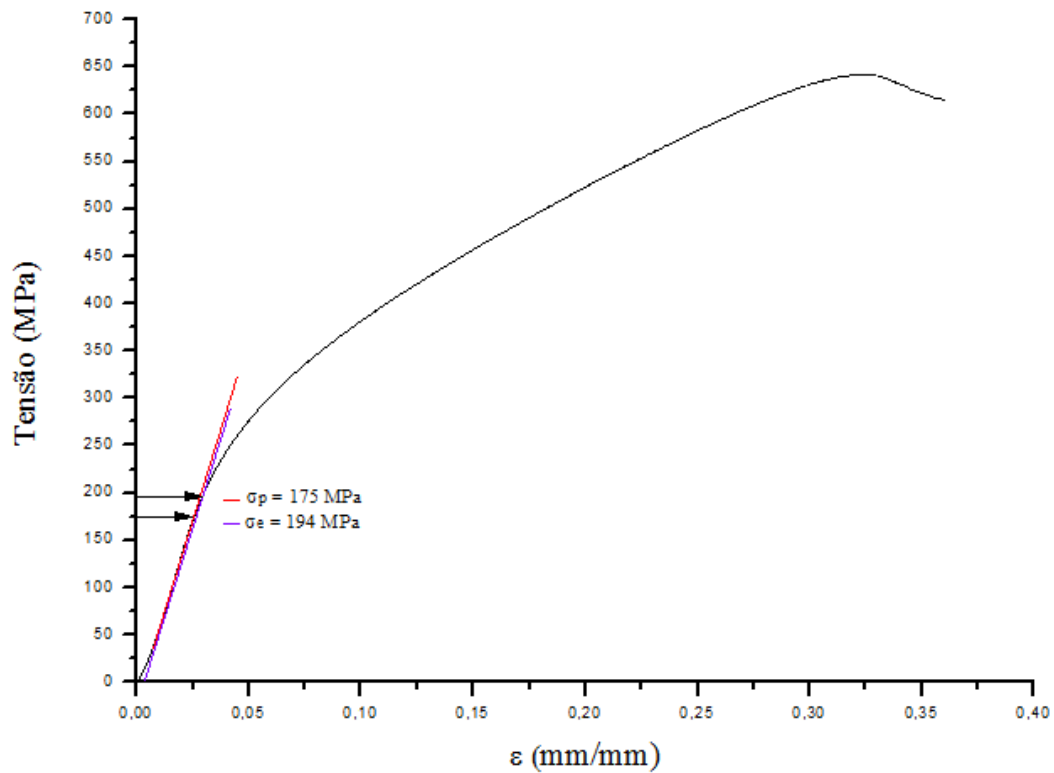


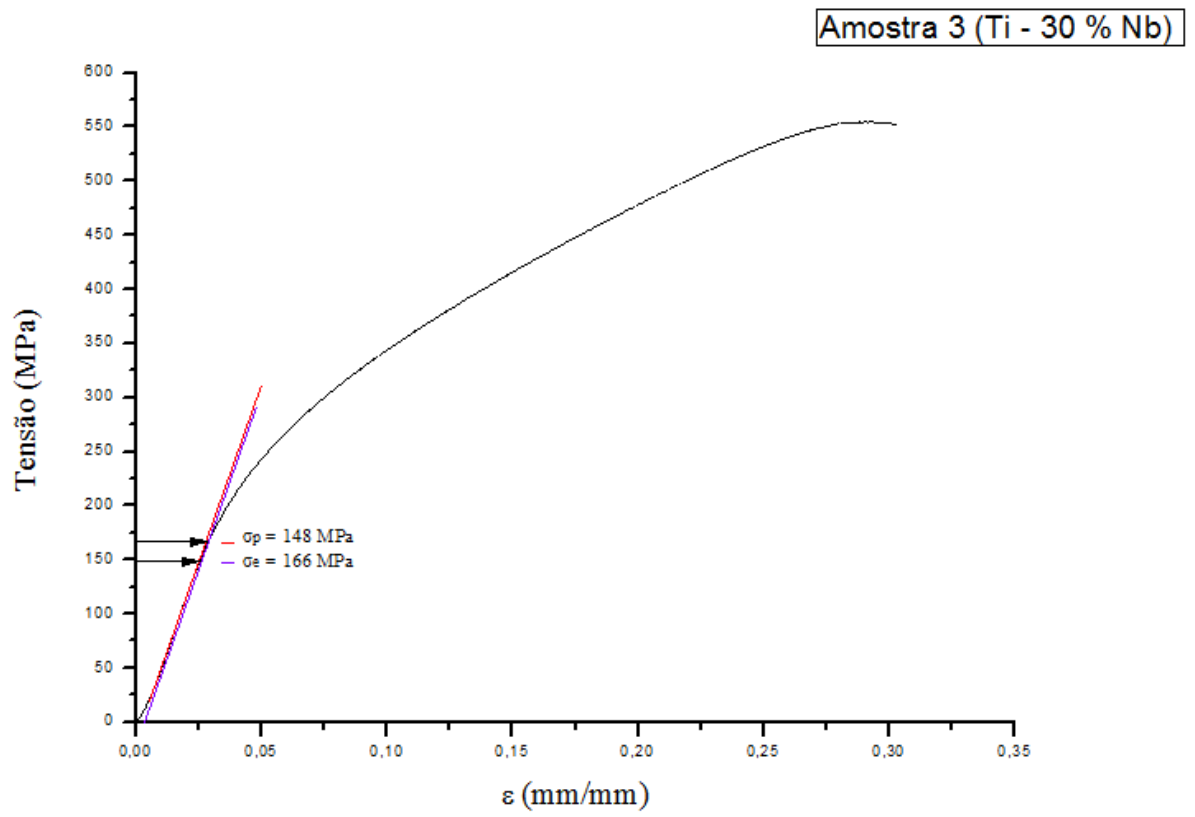
## Ti30Nb

Amostra 01 (30% Nb)



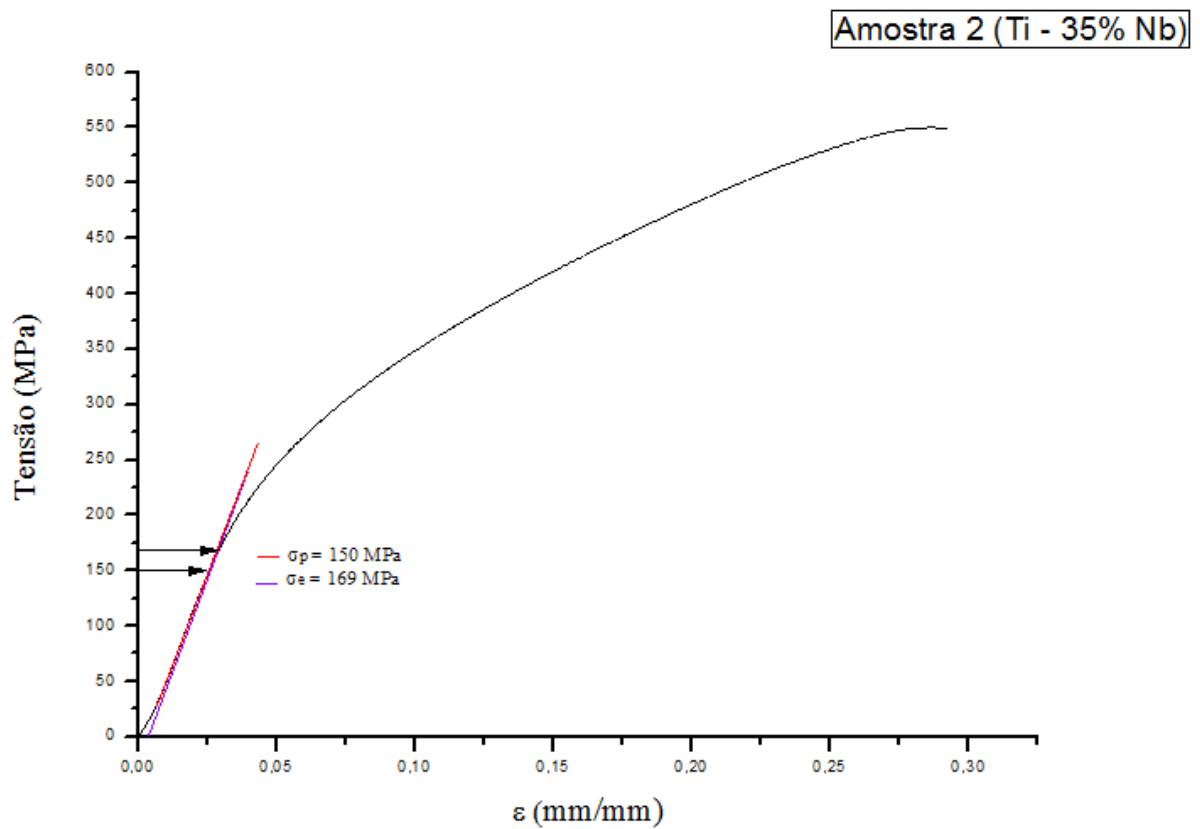
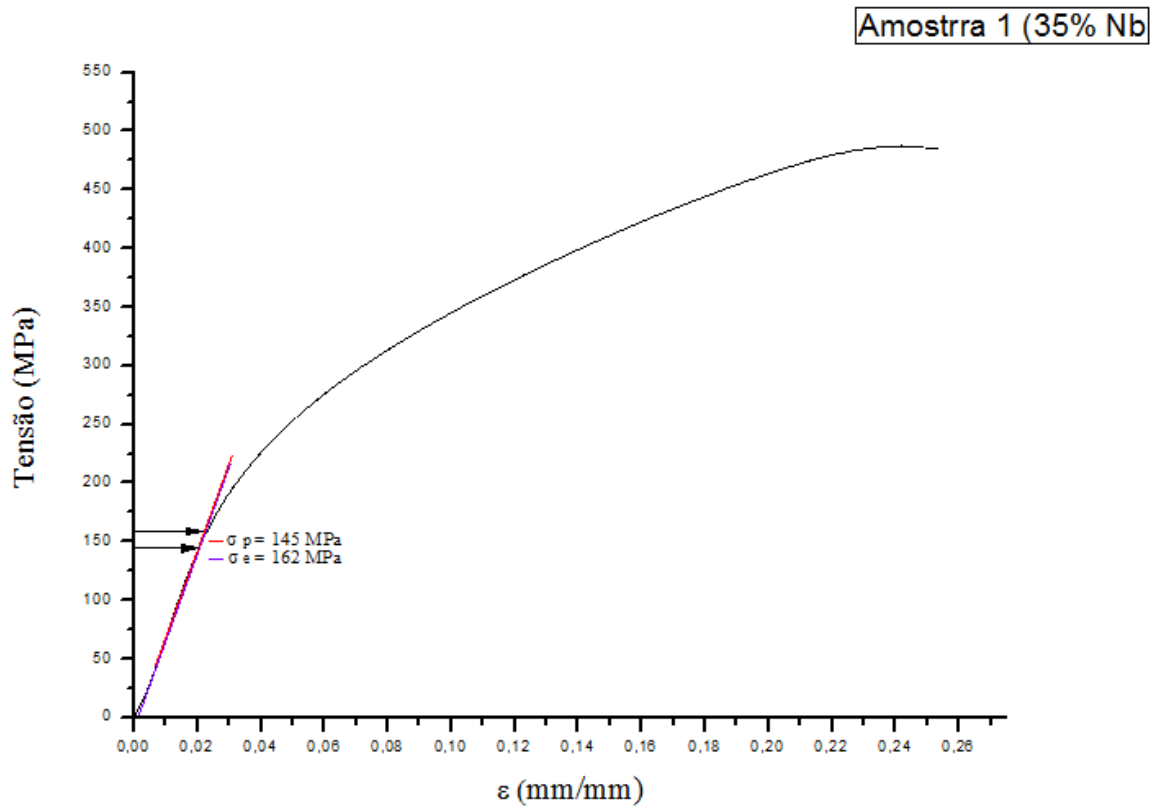
Amostra 2 (Ti - 30 % Nb)

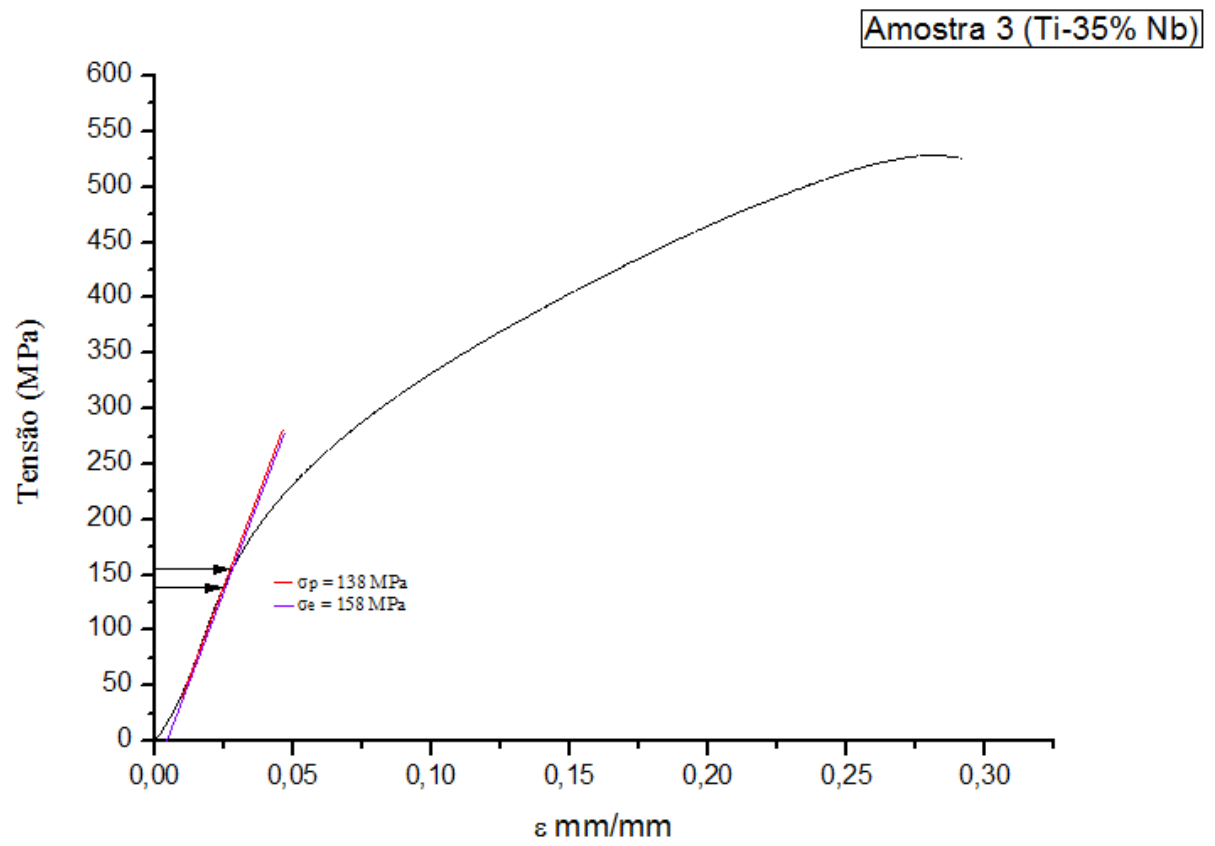






## Ti35Nb





## Anexo IV

Dados da Análise estatística:

<b>Ensaio/Análise</b>	<b>GL</b>	<b>DMS</b>	<b>MG</b>	<b>CV%</b>	<b>F</b>	<b>F crít</b>	<b>PM</b>
Densidade dos corpos de prova não sinterizados	4	0.04102	3.05480	0,71	182.940	4.4307	3.05500
Densidade dos corpos de prova sinterizados:	4	0.06874	3.25600	1.11	85.6012	4.4307	3.2550
Porosidade dos compactos não sinterizado	4	0.08378	39.59400	0,11	1107.14	4.4307	38.43000
Porosidade dos compactos pós-sinterização:	4	3.78362	35.55560	5.61	4.9383	4.4307	42.50000
Tamanho de poro	4	3.91368	67.52000	3.06	1017.54	4.4307	68.50000
Tensão limite de escoamento	4	104.85860	206.06667	18.91	0.2075	0.113	210.00000
Módulo E	4	0.53809	7.30000	2.74	38.25	5.9943	7.30000
Desgaste Abrasivo	4	0.19346	0.25158	40.55	2.8661	2.2885	0.25985
Dureza	4	80.66515	211.55273	31.58	6.2698	3.7207	174.50000

GL - Graus de liberdade

DMS - Diferença mínima significativa

MG - Média Geral

CV - coeficiente de variação

F - Estatística do teste F

Fcrit - F crítico

PM - Ponto médio