

**DESENVOLVIMENTO DA BIO-LIGA Ti-15Mo-4Sn SINTERIZADA**

**HUMBERTO BARRONCAS CORREA**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE**

**UENF**

**CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ**

**JUNHO DE 2015**

# DESENVOLVIMENTO DA BIO-LIGA Ti-15Mo-4Sn SINTERIZADA

HUMBERTO BARRONCAS CORREA

Tese apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais do Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense, como parte das exigências para a obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Marcello Filgueira

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

JUNHO DE 2015

## FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do **CCT / UENF**

**57/2015**

Correa, Humberto Barroncas

Desenvolvimento da bio-liga Ti-15Mo-4Sn sinterizada / Humberto Barroncas Correa. – Campos dos Goytacazes, 2015.

xxii, 150 f. : il.

Tese (Doutorado 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, 2015.

Orientador: Marcello Filgueira.

Área de concentração: Materiais de alta dureza.

Bibliografia: f. 135-150.

1. BIOMATERIAL 2. POROSIDADE 3. METALURGIA DO PÓ 4. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais Avançados II. Título

CDD 669.957322

# DESENVOLVIMENTO DA BIO-LIGA Ti-15Mo-4Sn SINTERIZADA

**HUMBERTO BARRONCAS CORREA**

Tese de Doutorado submetida ao corpo docente do Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Aprovada em 12 de junho de 2015.

COMISSÃO EXAMINADORA:



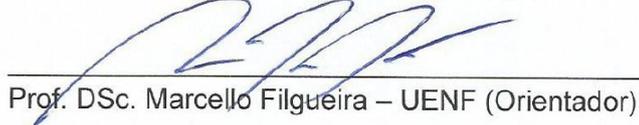
Prof. DSc. Juan Manuel Pardal - UFF



Prof. Ph.D. Elói Alves da Silva Filho - UFES



Prof. DSc. Marcelo Gomes da Silva - UENF



Prof. DSc. Marcello Filgueira – UENF (Orientador)

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

Junho – 2015

*Aos meus familiares, pelo incentivo incondicional. À minha esposa, Zilda, uma dedicatória especial, pela colaboração, atenção, apoio e paciência, em todos os momentos. Com ela, compartilho a minha vitória.*

## AGRADECIMENTOS

Ao Pai Celestial, que tudo sabe, tudo rege e tudo vê, por me conceder esta vitória.

Ao professor e orientador Marcello Filgueira, pela paciência, pela atenção, compreensão, pelo equilíbrio na condução das atividades, no decorrer de todo o trabalho, acompanhando, instruindo e ensinando a cada passo, com total dedicação.

Ao professor Eduardo Atem, pela atenção, dedicação, durante as aulas e o empenho na execução das atividades dos ensaios de compressão dos corpos de prova, enfim, pela solicitude demonstrada sempre.

Aos demais professores do LAMAV, ao técnico e amigo Renan e aos técnicos Michel e Sílvio pela dedicação, apoio e cooperação nas atividades de laboratório.

À Zulmira Alice Soares Guimarães, por ter estado sempre pronta a colaborar, comigo e com todos do programa, enfim, por toda a presteza, gentileza, dedicação no decorrer de todo o trabalho.

Aos demais amigos e colegas do grupo de pesquisa, Adriano, Eliete, Matheus, Valdenir, Rogério, Cássio, Carla, Cristiane, Marcelle, Iury e Mateus Amaral, pelo conhecimento compartilhado e pelas conversas, leves e descontraídas, na salinha do pensamento.

Ao Instituto Federal do Espírito Santo - Campus Vitória, onde sou professor, agradecimentos ao Diretor Geral Ricardo Paiva, à nossa prestativa colega Nildes Campos e à Coordenação de Mecânica.

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

Ao sobrinho Renan e aos colegas Rogério Bolzan e Rogério Vicentini, pela fundamental ajuda na preparação deste trabalho.

Aos meus pais (*in memoriam*), por toda a dedicação, em vida.

À minha esposa Zilda, pela solicitude, em todos os momentos.

## Sumário

Lista de figuras .....	XI
Lista de tabelas .....	XVI
Lista de Abreviaturas.....	XIX
Resumo .....	XXIII
Abstract.....	XXIV
CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO .....	12
1.1 Histórico.....	12
1.2 Alguns aspectos técnicos dos implantes em geral. ....	13
1.3 Objetivos .....	16
1.3.1 Objetivo geral .....	16
1.3.2 Objetivos específicos .....	16
1.4 Justificativa.....	17
1.5 Ineditismo .....	23
CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	24
2.1 Considerações gerais sobre materiais compósitos .....	24
2.2 Liga Ti-Mo-Sn.....	28
2.2.1 Titânio.....	28
2.2.1.1 Aspectos gerais .....	28
2.2.2 Molibdênio .....	34
2.2.3 Estanho .....	36

2.2.4. Resumo de pontos importantes sobre os elementos químicos componentes da liga Ti-15Mo-4Sn para aplicação como biomateriais em próteses. ....	39
2.2.5 Titânio e suas ligas utilizadas como biomaterial para implantes cirúrgicos. ....	41
2.2.5.1 Aspectos da liga Ti-6Al-4V, primeira geração de implantes. ....	41
2.2.5.2 Aspectos importantes das Ligas Ti-Mo.....	41
2.2.5.3 Resumo de pontos importantes sobre ligas (Ti-6Al-4V (primeira fase)), ligas de titânio-molibdênio e ligas de titânio-molibdênio-estanho utilizadas como biomateriais em próteses / outras aplicações. ....	51
2.3 Considerações sobre técnicas de sinterização (Metalurgia do Pó). ....	53
2.3.1 Preparação de titânio puro poroso para aplicações médicas. ....	53
2.3.2 Preparação de ligas titânio-níquel porosas para aplicações médicas. ....	53
2.3.3 Preparação de ligas porosas de Ti-15Mo utilizando pós de TiH <sub>2</sub> e Mo.....	54
2.3.4 Preparação de compósitos titânio-diamante para uso como biomateriais.....	55
2.4 Considerações sobre o osso-implante (coluna vertebral).....	55
2.5 As divisões funcionais da coluna vertebral. ....	59
2.6 Considerações acerca dos esforços (cargas) sobre a coluna vertebral. ....	59
2.6.1 Pequenas noções sobre biomecânica.....	59
2.6.2 Limites de peso para levantamento.....	64
2.6.3 Esforços de compressão que causam a ruptura da vértebra. ....	65
2.7 Considerações complementares sobre a coluna vertebral.....	66
CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS.....	67
3.1 Materiais.....	67
3.1.1 Descrição geral.....	67

3.2 Métodos.....	68
3.2.1 Misturas e amostragem.....	68
3.2.2 Compactações e sinterizações.....	70
3.2.3 Caracterização dos corpos de prova.....	72
3.2.3.1 Cálculo da densidade.....	72
3.2.3.2 Determinação da porosidade.....	73
3.2.3.3 Preparação metalográfica.....	73
3.2.3.4 Microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	74
3.2.3.5 Microscopia de varredura confocal.....	74
3.2.3.6 Análise estrutural – difratometria por raios X.....	75
3.2.3.7 Ensaio de dureza Vickers (HV).....	75
3.2.3.8 Ensaio de microdureza Vickers (HV).....	76
3.2.3.9 Ensaio de compressão monotônica (ASTM E9-09, 2000).....	76
3.2.3.10 Ensaio de abrasão - avaliação do desgaste por abrasão.....	78
3.2.4 Ensaio de análise térmica.....	80
CAPÍTULO 4- RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	82
4.1 Análises.....	82
4.1.1 Análise química e morfológica dos pós de Ti, Mo e Sn.....	82
4.1.2 Densificação.....	85
4.1.2.1 Corpos de prova não sinterizados (a verde).....	85
4.1.2.2 Corpos de prova sinterizados.....	86

4.1.3 Porosidade (através da densidade teórica e das densidades dos corpos verdes e sinterizados).....	87
4.1.4 Análise microestrutural (amostras sem tratamento metalográfico).....	89
4.1.5 Análise química das amostras por EDS (amostras com tratamento metalográfico) – pontual (1200 <sup>0</sup> C, 1250 <sup>0</sup> C e 1300 <sup>0</sup> C). ....	94
4.1.6 Análise química das amostras por EDS – mapeamento (amostras com tratamento metalográfico) (1200 <sup>0</sup> C, 1250 <sup>0</sup> C e 1300 <sup>0</sup> C).....	104
4.1.7 Análise por DRX – identificação das fases presentes. ....	108
4.2 Ensaio mecânicos.....	114
4.2.1 Ensaio de compressão. ....	114
4.2.2 Resistência ao desgaste por abrasão. ....	118
4.2.3 Ensaio de dureza Vickers e microdureza Vickers (amostras polidas). ....	120
4.3 Ensaio térmico (análise térmica). ....	127
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES. ....	131
CAPÍTULO 6 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS. ....	134
CAPÍTULO 7 – REFERÊNCIAS. ....	135

## Lista de figuras

Figura 1. Diagrama de fases Ti-Mo. ....	22
Figura 2. Diagrama de fases Mo-Sn. ....	22
Figura 3. Implantes de joelho e femoral. ....	25
Figura 4. Diferentes modos de falha dos implantes artroplásticos .....	28
Figura 5. Pedra de rutilo (mineral que imita diamante)-fonte mineral para obtenção do titânio. ....	29
Figura 6. Estrutura cristalina e transformações de fase do Ti puro (Guimarães, 2012). ..	32
Figura 7. Molibdenita, principal minério para obtenção do molibdênio (Theodore et al., 2005). ....	36
Figura 8. Minério cassiterita, fonte principal para obtenção do estanho (Brocchi, 2013). ....	38
Figura 9. MEV de um implante de osso rodeado por tecido em contato com a superfície da liga Ti-60Mo, e espessura relativamente contínua da camada de tecido em maior ampliação. (Delvat et al., 2008). ....	48
Figura 10. Distinção entre dois tecidos ósseos: trabecular e o compacto ou cortical (Serdeira, 1994). ....	56
Figura 11. Estrutura e divisões da coluna vertebral (Buja et al., 2007). ....	57
Figura 12. Disco intervertebral (Buja et al., 2007). ....	58
Figura 13. As divisões funcionais da coluna vertebral (Kapandji, 2000). ....	58
Figura 14. Dinâmica Inversa (PET EEFE-USP, 2013). ....	61
Figura 15. Diagrama de forças de ação, reação, distâncias (braços de alavanca), na vértebra L5/S1, durante o levantamento de uma carga, segundo Cálculo das Forças Internas na Coluna Lombar pela técnica da Dinâmica Inversa, (La Torre et al., 2008). ....	62

Figura 16. Gráfico da força na articulação na vértebra L5/S1(em torno de 3.500 N(350 kgf)), durante o levantamento de uma carga, conforme o Cálculo das Forças Internas na Coluna Lombar pela técnica da Dinâmica Inversa (La torre at al., 2008). .....	63
Figura 17. Esforços sobre o terceiro disco lombar, para diversas posições do corpo, para uma pessoa de 70 kgf (Knoplich, 1982). .....	64
Figura 18. Ruptura da vértebra sob esforços de compressão axial.....	65
Figura 19. Corpos de prova (09 mm x 14 mm) e (05 mm x 05 mm). .....	69
Figura 20. Prensa manual de 11 toneladas de capacidade.....	71
Figura 21. Forno de sinterização. ....	71
Figura 22. Forno de sinterização e corpos de prova.....	72
Figura 23. Balança de precisão Scaltec de resolução 0,0001g.....	72
Figura 24. Máquina de ensaios de compressão monotônica.....	77
Figura 25. Máquina de ensaios de compressão monotônica e corpo de prova.....	77
Figura 26. Máquina de ensaio de abrasão. ....	78
Figura 27. Mapeamento por área do pó de titânio por EDS: (A) pós de Ti 100X e (B) espectro de EDS. ....	82
Figura 28. Mapeamento por área do pó de molibdênio por EDS:( A) pós de Mo,1000X e (B) espectro de EDS.....	82
Figura 29. Mapeamento por área do pó de estanho por EDS: (A) pós de Sn 1000X e (B) espectro de EDS. ....	83
Figura 30. Micrografias do pó de titânio: (A) 100X; (B) 270 X. ....	84
Figura 31. Micrografias do pó de molibdênio: (A) 1000X; (B) 700X.....	84
Figura 32. Micrografias do pó de estanho: (A) 1000X e (B) 300X. ....	85

Figura 33. (A e B), Ti-15Mo-4Sn, 1200 <sup>0</sup> C. Micrografias usando MEV 200X e 500X, respectivamente. ....	90
Figura 34. (A e B), Ti-15Mo-4Sn, 1200 <sup>0</sup> C, microscopia confocal 3D, evidenciando a rugosidade superficial e a profundidade do poro.....	90
Figura 35. (A e B), Ti-15Mo-4Sn 1250 <sup>0</sup> C, micrografias obtidas usando MEV 100X e 200X.....	90
Figura 36. (A e B), Ti-15Mo4Sn, 1250 <sup>0</sup> C, microscopia confocal 3D, evidenciando a rugosidade superficial e a profundidade do poro.....	91
Figura 37. (A e B), Ti-15Mo-4Sn, 1300 <sup>0</sup> C, micrografias usando MEV 800X e 400X. ...	91
Figura 38. (A e B), Ti-15Mo-4Sn 1300 <sup>0</sup> C, microscopia confocal 3D, evidenciando a rugosidade superficial e a profundidade do poro.....	91
Figura 39. Ti-15Mo-4Sn, 1200 <sup>0</sup> C-EDS 2, BSE, 4 pontos, em regiões distintas.....	95
Figura 40. ( A ), 1200 <sup>0</sup> C-EDS 2, ponto 1 e ( B ) 1200 <sup>0</sup> C-EDS 2, ponto 2. ....	95
Figura 41. ( A ) 1200 <sup>0</sup> C-EDS 2, ponto 3 e ( B ) 1200 <sup>0</sup> C-EDS 2, ponto 4. ....	96
Figura 42. Ti-15Mo-4Sn, 1250 <sup>0</sup> C-EDS 1, BSE, 5 pontos, em regiões distintas.....	98
Figura 43. (A) 1250 <sup>0</sup> C-EDS 1, ponto 1 e (B) 1250 <sup>0</sup> C-EDS 1, ponto 2. ....	98
Figura 44. ( A ) 1250 <sup>0</sup> C-EDS 1, ponto 3 e ( B ) 1250 <sup>0</sup> C-EDS 1, ponto 4. ....	99
Figura 45, 1250 <sup>0</sup> C-EDS 1, ponto 5.....	100
Figura 46. Ti-15Mo-4Sn, 1300 <sup>0</sup> C-EDS 1, BSE, 4 pontos, em regiões distintas.....	101
Figura 47. (A) 1300 <sup>0</sup> C, EDS1, ponto 1 e (B) 1300 <sup>0</sup> C, EDS1, ponto 2.....	101
Figura 48. (A) 1300 <sup>0</sup> C, EDS1, ponto 3 e (B), 1300 <sup>0</sup> C, EDS1, ponto 4.....	102
Figura 49. Ti-15Mo-4Sn, 1200 <sup>0</sup> C, mapa composicional 1. ....	105
Figura 50. Ti-15Mo-4Sn, 1200 <sup>0</sup> C, mapa composicional 1(quantitativo).....	105

Figura 51. Ti-15Mo-4Sn, 1200 <sup>o</sup> C, mapa composicional 1, micrografia MEV. ....	106
Figura 52. Ti-15Mo-4Sn, 1250 <sup>o</sup> C, mapa composicional 2. ....	106
Figura 53. Ti-15Mo-4Sn, 1250 <sup>o</sup> C, mapa composicional 2(quantitativo).....	106
Figura 54. Ti-15Mo-4Sn, 1250 <sup>o</sup> C, mapa composicional 2, micrografia MEV. ....	107
Figura 55. Ti-15Mo-4Sn, 1300 <sup>o</sup> C, mapa composicional 3. ....	107
Figura 56. Ti-15Mo-4Sn, 1300 <sup>o</sup> C, mapa composicional 3(quantitativo).....	107
Figura 57. Ti-15Mo-4Sn, 1300 <sup>o</sup> C, mapa composicional 3, micrografia MEV .....	108
Figura 58. 1200 <sup>o</sup> C, microestrutura de Ti-15Mo-4Sn, linhas aciculares, aumento 450X. .....	108
Figura 59. 1200 <sup>o</sup> C, DRX Ti-15Mo-4Sn. ....	109
Figura 60. 1250 <sup>o</sup> C, microestrutura de Ti-15Mo-4Sn, linhas aciculares, aumento 350X. .....	110
Figura 61. 1250 <sup>o</sup> C, DRX Ti-15Mo-4Sn. ....	111
Figura 62. 1300 <sup>o</sup> C, microestrutura de Ti-15Mo-4Sn, linhas aciculares, aumento 400X. .....	111
Figura 63. 1300 <sup>o</sup> C, DRX Ti-15Mo-4Sn,. ....	112
Figura 64. Ti-15Mo-4Sn, gráfico tensão X deformação, 1200 <sup>o</sup> C. ....	115
Figura 65. Ti-15Mo-4Sn, gráfico tensão X deformação, 1250 <sup>o</sup> C. ....	115
Figura 66. Ti-15Mo-4Sn, gráfico tensão X deformação, 1300 <sup>o</sup> C. ....	116
Figura 67. Ti-15Mo-4Sn, 1200 <sup>o</sup> C (A), (200X), dureza, meio, 1 indentação(136 HV) e 1200 <sup>o</sup> C (B), (450X), dureza (188 HV) e microdureza (413 HV), 2 indentações.....	123
Figura 68. BSE, Ti-15Mo-4Sn, 1200 <sup>o</sup> C, (450X), dureza e microdureza (mesma marca figura 67B). ....	123

Figura 69. Ti-15Mo-4Sn, 1200 <sup>0</sup> C, (350X), extremidade da amostra, (133 HV), dureza, 1 indentação.....	123
Figura 70. Ti-15Mo-4Sn, 1250 <sup>0</sup> C, (350X), (179 HV), dureza, extremidade da amostra. ....	124
Figura 71. BSE, Ti-15Mo-4Sn, 1250 <sup>0</sup> C, (350X), (179 HV), dureza, extremidade da amostra (mesma marca da figura 70).....	124
Figura 72. Ti-15Mo-4Sn, 1250 <sup>0</sup> C, (50X), (303 HV), dureza.....	125
Figura 73. Ti-15Mo-4Sn, 1300 <sup>0</sup> C, A (400X), dureza; 1300 <sup>0</sup> C, B, BSE(400X), dureza. (obs: B é mesma marca da foto A).....	125
Figura 74. Ti-15Mo-4Sn, 1300 <sup>0</sup> C, (50X), dureza. ....	126
Figura 75. Ti-15Mo-4Sn, primeiro teste, DSC / TGA, aquecimento, até 1200 <sup>0</sup> C, com análise.....	128
Figura 76. Ti-15Mo-4Sn, segundo teste, DSC, aquecimento, até 300 <sup>0</sup> C, com análise, seguido de resfriamento, também com análise, até -80 <sup>0</sup> C; (obs.: houve aq. prévio). ....	129
Figura 77. Ti-15Mo-4Sn, terceiro teste, DSC, aquecimento, até 300 <sup>0</sup> C, com análise, seguido de resfriamento, também com análise, até -80 <sup>0</sup> C; (obs.: nova amostra, não houve aquecimento prévio). ....	130

## Lista de tabelas

Tabela 1. Limites de composição química de ligas Ti-12Mo-6Zr-2Fe (TMZF TM) (Wang, 1996). .....	18
Tabela 2. Minerais de titânio e suas composições (Zhang et al., 2011). .....	30
Tabela 3. Principais propriedades do titânio (Callister, 2002). .....	32
Tabela 4. Concentrações máximas, (% em peso) permitida de impurezas em Ti- CP, para utilização como biomaterial (Norma ASTM F 67-06). .....	33
Tabela 5. Obtenção do titânio e do estanho (Brocchi, 2013). .....	33
Tabela 6. Obtenção do molibdênio (Brocchi, 2013). .....	34
Tabela 7. Principais propriedades do molibdênio, Brocchi, (2013), Theodore et al., (2005), Callister, (2008). .....	38
Tabela 8. Principais propriedades do estanho, Lima (2009), Callister (2008). .....	39
Tabela 9. Propriedades mecânicas típicas de vários metais e ligas trabalhadas em um estado recozido (Callister, 2008). .....	42
Tabela 10. Propriedades mecânicas de ligas de Ti-aplicação biomédica (Niinomi, 1998). .....	45
Tabela 11. Fases e estrutura cristalina de Ti e ligas Ti-Mo ( Ho et al., 1999). .....	46
Tabela 12. Propriedades mecânicas de Ligas Ti-Mo, fundidas (Freitas, 2005). .....	46
Tabela 13. Análise de dados da tabela 10 (Niinomi, 1998). .....	47
Tabela 14. Corrosão eletroquímica, p/ Ti-10Mo, Ti-6Al-4V em eletrólitos, pH 7 (neutro), em função da densidade de corrente (microamperes/área) (Enokibara et al., 2013). .....	50
Tabela 15. Corrosão eletroquímica p/ Ti-10Mo, Ti-6Al-4V em eletrólitos, pH 4 (ácido), em função da densidade de corrente (microamperes/área) (Enokibara et al., 2013). .....	51

Tabela 16. Propriedades mecânicas do osso (Silva, 2013).....	66
Tabela 17. Pó de titânio – especificações. ....	67
Tabela 18. Pó de molibdênio – especificações.....	67
Tabela 19. Pó de estanho – especificações. ....	68
Tabela 20. Quantidades utilizadas para os dois tipos de amostras processadas.....	70
Tabela 21. Valores de densidade dos corpos de prova não sinterizados.....	85
Tabela 22. Valores de densidade dos corpos de prova sinterizados (9 mm x 14 mm)....	86
Tabela 23. Valores de densidade dos corpos de prova sinterizados (5 mm x 5 mm).....	87
Tabela 24. Valores de porosidade dos compactos sinterizados e não sinterizados. ....	89
Tabela 25. Confocal, Ti-15Mo-4Sn: rugosidade. ....	92
Tabela 26. 1200 <sup>0</sup> C, EDS2, ponto 1, quantitativo. ....	95
Tabela 27. 1200 <sup>0</sup> C, EDS 2, ponto 2, quantitativo. ....	96
Tabela 28. 1200 <sup>0</sup> C, EDS 2, ponto 3, quantitativo. ....	96
Tabela 29. 1200 <sup>0</sup> C, EDS 2, ponto 4, quantitativo. ....	97
Tabela 30. 1250 <sup>0</sup> C, EDS 1, ponto 1, quantitativo. ....	98
Tabela 31. 1250 <sup>0</sup> C, EDS 1, ponto 2, quantitativo. ....	99
Tabela 32. 1250 <sup>0</sup> C, EDS 1, ponto 3, quantitativo. ....	99
Tabela 33. 1250 <sup>0</sup> C, EDS 1, ponto 4, quantitativo. ....	100
Tabela 34. 1250 <sup>0</sup> C, EDS 1, ponto 5, quantitativo. ....	100
Tabela 35. 1300 <sup>0</sup> C, EDS 1, ponto 1, quantitativo. ....	102
Tabela 36. 1300 <sup>0</sup> C, EDS 1, ponto 2, quantitativo. ....	102
Tabela 37. 1300 <sup>0</sup> C, EDS 1, ponto 3, quantitativo. ....	103

Tabela 38. 1300 <sup>0</sup> C, EDS 1, ponto 4, quantitativo. ....	103
Tabela 39. Análise quantitativa das fases detectadas pelo DRX.....	113
Tabela 40. Relação entre quantitativos de fases, ( $\alpha'+\alpha''+\beta$ ) e $\alpha$ . ....	114
Tabela 41. Ensaio de compressão: módulo elástico e escoamento. ....	116
Tabela 42. Índice de desgaste linear. ....	119
Tabela 43. Ti-15Mo-4Sn. Evolução da dureza Vickers ( $HV = 1,854P_d/d_1^2$ ) carga $P_d=2$ kg, $t=10$ s, $d_1$ em mm). ....	122
Tabela 44. Ti-15Mo-4Sn, Evolução da microdureza Vickers ( $HV = 1,854P_d/d_1^2$ ) carga $P_d=0,025$ kg ou $P=0,1$ kg, $t=10$ s, $d_1$ em mm). ....	122

## Lista de Abreviaturas

A	Alongamento
A <sub>1</sub>	Designação do corpo de prova de 9mm X 14mm
A <sub>2</sub>	Designação do corpo de prova de 5mm X 5mm
Al	Alongamento relativo
ASTM	American Society for Testing Materials
BSE	Elétrons retroespalhados
CCC	Rede cristalina cúbica de corpo centrado
CVD	Chemical Vapor Deposition
<i>D</i>	Diâmetro da amostra
d <sub>1</sub>	medida da diagonal do indentador, na medição de dureza e microdureza Vickers
DSC	Differential Scanning Calorimetry
DTG	Derivative Termogravimetry
DRX	Difração de raios- X
DTTA	Desgaste Total do Teste de Abrasão
E	Módulo de elasticidade
EDS	Energy-Dispersive Spectroscopy
EDXS	Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy (ou EDX)
EMG	Eletromiografia
GPa	Giga Pascal
HC	Rede cristalina hexagonal compacta

HV	Dureza Vickers
h	Altura da amostra
ISO	International Organization for Standardization
IDL	Índice de Desgaste Linear
IDLR	Índice de Desgaste Linear Relativo
JCPDS	Joint Committee for Powder Diffraction Standards
LRT	Limite de resistência à tração
LAMAV	Laboratório de Materiais Avançados
MET	Microscopia Eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de varredura
MO	Microscopia Óptica
MC	Microscopia Confocal
MPa	Mega Pascal
$m_i$	massa inicial
$m_f$	massa final
$m_A$	massa do elemento A
$m_B$	massa do elemento B
$m_C$	massa do elemento C
$m_T$	massa total da amostra
N	valor de RPM
$P$	Porosidade da amostra

$P_d$	força peso, na medição de dureza e microdureza Vickers
PVD	Physical Vapor Deposition
$p$	perímetro
R	sobrecarga
Ra	rugosidade
RA	Redução de Área
RPM	Rotações Por Minuto
SE	(ver)
TiCP	Titânio Comercialmente Puro
TG	Termogravimetry
TGA	Termogravimetry Analysis
$t$	tempo
$v$	velocidade linear
$V$	volume da amostra
$\Delta m$	variação de massa
$\sigma_e$	Tensão de escoamento
$\sigma_{RC}$	Tensão de ruptura por compressão
$\alpha$	fase alfa
$\beta$	fase beta
$\alpha'$	fase alfa linha
$\alpha''$	fase alfa duas linhas

$\omega$	fase ômega
$\rho_T$	densidade teórica da liga
$\rho_{TA}$	densidade teórica do elemento A
$\rho_{TB}$	densidade teórica do elemento B
$\rho_{TC}$	densidade teórica do elemento C
$\rho$	densidade da amostra sinterizada

## Resumo

Neste trabalho, foi processada uma liga porosa, Ti-15Mo-4Sn, através da metalurgia do pó, para obtenção de uma liga biomecanicamente compatível, para implante em coluna vertebral. Primeiro, pós de titânio, molibdênio e estanho foram misturados em proporções adequadas e submetidos a três testes, com um calorímetro de varredura diferencial. Em seguida, os materiais da liga biomédica, pós de Ti, Mo e Sn, foram caracterizados por avaliação química e microestrutural, através de EDS e MEV, e depois foram misturados. As amostras foram processadas por moldagem a frio, sob uma pressão de 100 MPa e sinterizadas num forno tubular, usando três temperaturas, 1200 °C, 1250 °C e 1300 °C, durante 2 horas, numa atmosfera de vácuo de  $10^{-4}$  Pa. A caracterização microestrutural foi realizada por microscopia óptica, microscopia confocal de varredura e microscopia eletrônica de varredura. Os ensaios de compressão foram aplicados para determinar a resistência ao escoamento e o módulo de elasticidade. As características estruturais, as fases formadas, após a sinterização, estudadas por difração de raios-X, enfim, tudo mostrou resultados que demonstraram a eficácia dos parâmetros de processamento utilizados na fabricação da liga. Estes resultados foram, na temperatura de 1300°C: porosidade elevada (27,24%), boa resistência mecânica, definida pelo valor da tensão de escoamento (305 MPa), baixo valor de módulo elástico (8,11 GPa), baixo valor de desgaste por abrasão (0,002 mg / m, 25% e 0,942 mg), rugosidade adequada (11,789  $\mu$ m), valores de dureza / microdureza aumentados, (255 HV / 684 HV, respectivamente), devido à existência da fase  $\beta$  e à precipitação das fases martensíticas  $\alpha'$  e  $\alpha''$ . Assim, os resultados mostraram a aplicabilidade da liga como biomaterial.

Palavras-chave: biomaterial; porosidade; metalurgia do pó; caracterização microestrutural.

## Abstract

On this work, a porous alloy, Ti-15Mo-4Sn, was processed by powder metallurgy to obtain a compatible biomechanically alloy, to use in spine implants. First, powders of titanium, molybdenum and tin were mixed in appropriate proportions and submitted to three tests, with a differential scanning calorimeter. Then, the materials of biomedical alloy powders, Ti, Mo and Sn, were characterized by chemical and microstructural evaluation through EDS and SEM, and then they were mixed. The samples were processed by cold pressing at a pressure of 100 MPa and sintered in a tube furnace using three different temperatures, 1200°C, 1250°C and 1300°C, for 2 hours in a vacuum atmosphere of  $10^{-4}$  Pa. Microstructural characterization was performed by light microscopy, scanning confocal microscopy and scanning electron microscopy. The compression tests were applied to determine the yield strength and the modulus of elasticity. The structural features, the phases formed after sintering, that were studied by means of X-ray diffraction, finally, everything presented results that demonstrated the effectiveness of the processing parameters used on alloy manufacturing. These results were, at the temperature 1300°C: high porosity (27,24%), good mechanical strength, defined by the yield stress value (305 MPa), low value for elastic modulus(8,11 GPa), low abrasion value(0,002mg/ m, 25% and 0,942 mg), suitable roughness (11,789 microns), increased hardness and microhardness values (255 HV / 684 HV, respectively), due to the existence of  $\beta$  phase and the martensitic phase precipitation,  $\alpha'$  and  $\alpha''$ . Thus, the results showed the alloy applicability as a biomaterial.

Keywords: biomaterial; porosity; powder metallurgy; microstructural characterization.

## CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

### 1.1 Histórico

Nas últimas décadas, em face da melhora das condições de vida das populações da Terra, conseguida graças ao avanço da ciência e da tecnologia, aconteceu uma consequente melhora na saúde dos seres humanos. Por essa razão, as populações vêm crescendo e a expectativa de vida aumentou.

Como o tempo de vida vem mudando, há uma tendência para o recrudescimento da frequência dos atendimentos médicos com a finalidade do restabelecimento da saúde das pessoas. No campo da saúde, pode-se destacar múltiplos problemas na estrutura óssea das pessoas, que vêm preocupando os cientistas, dia após dia, não só pelo enfraquecimento natural das células ósseas (osteoblastos), mas, também, pelas mutilações causadas pelo crescimento do número de acidentes nos transportes em geral e acidentes de trabalho. Pernas, braços, maxilares, dentes, etc, vêm sendo substituídos por componentes artificiais. Uma especialidade da medicina vem se desenvolvendo, a cada dia, mais e mais. Trata-se da Ortopedia.

Este desenvolvimento, cada vez mais crescente, da Ortopedia, traz, vinculado, o desenvolvimento paralelo dos biomateriais. Segundo Silva, (2013), o termo **“biomaterial”** foi definido na Conferência do Instituto Nacional de Desenvolvimento de Consenso em Saúde, em 1982, como: **“qualquer substância (outra que não droga), ou combinação de substâncias, sintética ou natural em origem, que possa ser usada 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”**.

Pelas razões mencionadas, há um incentivo para o desenvolvimento dos biomateriais, pela necessidade da redução de cirurgias de revisão dos implantes danificados. (Vallet, 2010), (Alonso, 1996), (Venâncio, 2005), (Guimarães, 2012). O mercado nacional de implantes ortopédicos tem aumentado, sendo estimado em US\$64 milhões-ano. Em 1999, era de US\$4,4 bilhões no mundo. No Brasil, estima-se que sejam realizados, em média, 24 mil implantes de prótese total, de quadril, por ano. Esses números expressam, muito bem, a importância dos implantes em nossos

dias e, principalmente, a necessidade imperiosa da continuação da pesquisa nessa área (Henriques, 2005).

A título de se dar mais uma rápida idéia da quantidade de implantes nas últimas décadas e da importância da continuação das pesquisas, apresenta-se uma breve descrição, “ipsis literis”, do que ocorre nos Estados Unidos da América: “o envelhecimento contínuo da população dos EUA trouxe, consigo, uma necessidade cada vez maior de materiais especificamente adaptados para aplicação como biomateriais”. Por exemplo, projeta-se que cerca de 272.000 artroplastias totais de quadril vão ser realizadas, anualmente, até 2030 (Rack et al., 2006).

Além disso, das 152.000 artroplastias totais de quadril realizadas em 2000, aproximadamente, 12,8% envolveram revisões de próteses da anca anterior. O fato de que haja um percentual tão elevado de substituição da anca, realizado, a cada ano, explica-se pelo número de cirurgias de revisão, que, embora preocupante, não é surpreendente, quando a expectativa de vida do implante em relação à expectativa de vida do paciente é considerada. Consistentemente, mais de 30% daqueles que exigem substituição total do quadril têm sido abaixo da idade de 65 anos e mesmo aqueles com idade acima de 65 anos têm agora uma expectativa de vida de 17,9 anos a mais (Rack et al., 2006).

Ainda, os pacientes do sexo feminino, que compõem a maioria dos que receberam próteses da anca total, têm uma expectativa de vida de 19,2 anos na idade de 65 anos. Com uma longevidade dos implantes normais de 12 a 15 anos, a maioria das pessoas que recebem implantes de quadril na idade de 65 anos vai exigir, pelo menos, uma cirurgia de revisão (Rack et al., 2006).

## **1.2 Alguns aspectos técnicos dos implantes em geral.**

No desenvolvimento dos implantes, os médicos e os cientistas, em geral, têm se deparado com problemas. Os ossos têm, dentre as suas propriedades mecânicas, uma considerada muito importante, chamada de módulo de elasticidade, ou módulo de Young, cujo símbolo é E, e o seu valor correspondente está compreendido entre 10 e 30 GPa, o qual dá, aos mesmos, a adequada resistência (Rho et al, 1997), (Breme, 1989), (Guimarães, 2012). Além disso, são extremamente leves. Em caso

de danos, precisam ser substituídos por materiais artificiais (biomateriais), que sejam igualmente leves e resistentes, e, além disso, que sejam biocompatíveis com os osteoblastos, naturais (Geetha et al., 2004), (Guimarães, 2012).

O termo **“biocompatibilidade”** foi redefinido em 1987, como: **“a habilidade de um material em desempenhar com uma resposta tecidual apropriada em uma aplicação específica”** (Silva, 2013).

Essa biocompatibilidade dos materiais artificiais é definida dentro das premissas seguintes: módulos de elasticidade E com valores próximos ao E do osso, porosidades adequadas, para poderem estabelecer junções boas com as células ósseas, naturais, as quais são estabelecidas através do abraçamento da prótese artificial por meio da expansão de ramificações das referidas células e utilização sem risco de infecções.

Até nossos dias, com o desenvolvimento das pesquisas, os materiais mais utilizados nas próteses têm sido os aços inoxidáveis, ligas à base de cobalto (Co) e o titânio (Ti) e suas ligas. Neste grupo, destacam-se o titânio e suas ligas, por causa de suas excelentes propriedades, quais sejam: baixo módulo de elasticidade, baixa densidade, alta resistência mecânica e à corrosão e biocompatibilidades superiores, quando comparadas ao aço inoxidável austenítico e ligas de cromo-cobalto (Geetha et al., 2004), (Guimarães, 2012).

Considerando que o valor de E (módulo elástico) do Ti (102 GPa) é um valor mais elevado que o E do osso cortical humano (10 a 30 GPa), há diferença de rigidez entre ambos e, por isso, a carga não será transferida de forma apropriada a este último, gerando tensões que podem cisalhar a interface osso-implante e causar o consequente afrouxamento do implante (Rho et al., 1997), (Breme, 1989), (Guimarães, 2012).

Por isso, apesar do titânio comercialmente puro (TiCP) oferecer melhor resistência à corrosão e melhor tolerância do tecido que o aço inoxidável, a sua resistência, comparativamente mais baixa e propriedades anti-desgaste desfavoráveis, faz com que seu uso seja restrito a certas aplicações, tais como em casos de marca-passos, válvulas cardíacas, gaiolas e dispositivos de reconstrução (Wang, 1996).

Vem, daí, o constante esforço na busca contínua de ligas de titânio, como a proposta deste trabalho (Ti-15Mo-4Sn), em cujas amostras, após os testes, possam ser obtidos valores de E menores, para se melhorar a redistribuição de tensão no tecido ósseo adjacente, e se prolongar a vida útil da prótese.

Dentro do enfoque do prolongamento da vida útil da prótese, tem-se desenvolvido ligas de titânio com menores módulos de elasticidade e isentas de elementos com potencial tóxico, tais como Ti-35Nb-5Ta-7Zr (E=55GPa), (Long,1998) e, mais recentemente, Ti-35Nb-4Sn (E=40GPa) (Niinomi, 2008), (Guimarães, 2012), com valores próximos ao E do osso humano.

As ligas de titânio preferidas para aplicações ortopédicas deverão ter, portanto, baixo módulo de elasticidade, excelente resistência mecânica, resistência à corrosão, conformabilidade, porosidade adequada e nenhum elemento potencial tóxico.

Ligas de titânio beta geralmente podem ser processadas para níveis mais elevados de resistência e apresentam melhores propriedades nos entalhes (menores efeitos de concentração de tensão) e melhor tenacidade que as ligas alfa-beta. Pelo projeto, elas contêm elementos de liga, tais como molibdênio (que é objeto deste trabalho), zircônio, nióbio, tântalo, ferro e podem apresentar um módulo de elasticidade menor que a liga Ti-6Al-4V(primeira geração de ligas de Ti desenvolvida nos EUA(1954)) (Wang,1996), (Cui et al., 2001), (Geetha et al., 2001), (Nag et al., 2005), (Guimarães, 2012).

Com relação ao molibdênio, o mesmo também tem sido objeto de pesquisas. A liga Ti-12Mo-6Zr-2Fe (TMZF TM), por exemplo, foi desenvolvida por Howmedica Inc. e foi aprovada. A composição química da liga TMZF é dada na Tabela 1. A liga TMZF TM é uma liga beta metaestável (Wang, 1996).

Tem-se verificada uma redução da força de cisalhamento e do módulo de elasticidade dos materiais metálicos ao torná-los porosos. Com isso, diminui-se os danos aos tecidos adjacentes ao implante, promove-se a interligação osso-implante, aumentando a fixação óssea e prolongando a sua duração (Oh et al., 2003), (Guimarães, 2012).

Há um grande desafio no uso das ligas de titânio, o qual é a redução do coeficiente de atrito, que ainda se apresenta muito alto, com baixa resistência ao desgaste, pela baixa dureza e baixa resistência ao cisalhamento de sua camada superficial de óxido. Quando isso for conseguido, se terá, aliado ao valor de E, já mais próximo ao E do osso humano, uma maior resistência ao desgaste, o que se traduz na obtenção de durezas mais elevadas (Long et al.,1998), (Semilitsch, 1987), (Guimarães, 2012). Os cientistas têm trabalhado no sentido da redução do atrito e de aumentar a resistência ao impacto, como, por exemplo, nos métodos de revestimentos cerâmicos superficiais (PVD e CVD), ou plasma. PVD e CVD significam, respectivamente, deposição de vapor física e deposição de vapor química. O problema é o custo elevado (Reinhold, 1999). Vê-se, assim, claramente, a importância e a necessidade da continuação dos trabalhos técnicos de pesquisa na área de ortopedia.

### **1.3 Objetivos**

#### **1.3.1 Objetivo geral**

Processamento e caracterização de liga Ti-Mo(15%)-Sn(4%), via metalurgia do pó, para a obtenção de materiais adequados à utilização em implantes ósseos de coluna vertebral. Quando fabricados, por terceiros, deverão permitir, não só o restabelecimento da mobilidade perdida dos pacientes nos implantes tradicionais, como também reduzir, ao máximo, as cirurgias de revisão. Dentro deste último enfoque, visa-se, também, a diminuição de despesas, as quais oneram os cofres públicos, bem como procura-se evitar o desgaste físico e emocional causado ao paciente por eventual falha do dispositivo (Souza, 2009).

#### **1.3.2 Objetivos específicos**

- Análise estrutural (DRX-Difratometria de Raio X), (EDS-Espectrometria de Energia Dispersiva).
- Análise microestrutural (MEV-Microscopia Eletrônica de Varredura), (EDS-Espectrometria de Energia Dispersiva).
- Análise térmica.

- Análise de propriedades mecânicas:

- Dureza Vickers(2-30 kgf).
- Micro-dureza Vickers(80 gf).
- Resistência à compressão ( $\sigma_e$ ,  $\sigma_{RC}$ ,  $E$ ).
- Resistência à abrasão (IDL-Índice de desgaste Linear, IDLR-Índice de Desgaste Linear Relativo, DTTA-Desgaste Total do Teste de Abrasão).

#### **1.4 Justificativa**

Embora a tabela 1, da Howmedica Inc. (TMZF TM), (Wang, 1996), apresente um valor máximo para a composição química do molibdênio de 13% em peso, é importante se buscar a utilização de uma composição com 15% de molibdênio e 4% de estanho, uma vez que o valor de 13% de Mo foi conseguido antes de 1996, e, conforme tabela 10, (Niinomi,1998), há outras ligas Ti-15Mo, com ou sem adição de componentes adicionais, sendo pesquisadas.

Tabela 1. Limites de composição química de ligas Ti-12Mo-6Zr-2Fe (TMZF TM) (Wang, 1996).

Elemento %	Peso Elemento(min) %	Peso Elemento(máx)
Molibdênio	10,0	13,0
Zircônio	5,0	7,0
Ferro	1,5	2,5
Oxigênio	0,08	0,28
Carbono	0,00	0,05
Nitrogênio	0,00	0,05
Hidrogênio	0,00	0,020

Conforme será apresentado nos itens 2.2.4, 2.2.5, 2.7, 4.1.3 e 4.2, muitas das ligas de Ti já pesquisadas com a utilização do molibdênio, com ou sem o estanho, incluindo a liga com 15% de molibdênio, são:

- mais leves que uma similar de aço (componente de maior proporção na liga) pois o Ti, que o substitui, é mais leve que esse (cerca de 40%), mantendo-se o molibdênio e/ou estanho com seus valores na composição inalterados;
- mais resistentes que as ligas de alumínio;
- similares ao osso humano, em termos de resistência máxima à compressão monotônica, com valores iguais ou superiores aos do osso humano e, além disso, apresentando, também, a porosidade adequada;
- do tipo  $\beta$ (ideal) e  $\alpha+\beta$ , (figuras 1 e 2), dependendo da temperatura, apresentando valores de E mais próximos aos do osso humano (entre 10 e 30 GPa);

entretanto, apesar de, no processamento das ligas, neste trabalho, não ser utilizado tratamento térmico, embora o molibdênio seja um estabilizador da fase  $\beta$ , houve a expectativa de se encontrar, em proporções adequadas, além desta fase  $\beta$ , fases  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha''$  e a ausência da fase  $\omega$ ; as fases  $\beta$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$  e  $\alpha''$  precisam se formar em proporções convenientes em ligas de titânio usadas como biomateriais; as fases  $\alpha'$ ,  $\alpha''$  e  $\omega$  são ditas fases metaestáveis, chamadas fases martensitas, as quais precisam estar com seus quantitativos devidamente definidos e controlados; uma atenção especial deve ser dada à fase  $\omega$ , principalmente, uma vez que ela pode levar a uma liga de fragilidade excessiva, à perda de ductilidade e de resistência à fadiga (Y. Ohmatsu et al., 2001); existem dois tipos de fases martensitas  $\omega$ : atérmicas e isotérmicas, a primeira, que é formada por têmpera e a segunda, que é formada por envelhecimento e resfriamento lento (a liga Ti-15Mo-4Sn, foi resfriada lentamente); por outro lado, as fases de martensita Ti  $\alpha''$  e  $\omega$  têm as suas temperaturas de transformação de martensita diminuídas pela presença de uma percentagem substancial de Sn e, conseqüentemente, os seus quantitativos (Kim et al., 2005), (Abdel-Hady et al., 2007); a liga Ti-15Mo-4Sn tem 4% de Sn; estudos recentes demonstraram que a adição de pequenas quantidades de Sn e também de Zr em ligas  $\beta$  metaestáveis permite a supressão de fases metaestáveis formadas durante o resfriamento rápido, como as fases martensíticas,  $\alpha''$  e  $\omega$  e, assim, a estabilização das mesmas (Hao et al., 2006), (Wang et al., 2007); há um outro fator que contribui com a supressão de fases metaestáveis: a temperatura do processo de fabricação; Yong-Hua Li et al., (2009), estudando a sinterização de liga Ti-Mo porosa, partindo de pós TiH<sub>2</sub> e Mo, mostraram, através dos padrões de difração de raios X, que uma liga porosa Ti-15Mo, sinterizada a 1100°C, é quase totalmente composta por fase  $\beta$  (as temperaturas de sinterização da liga Ti-15Mo-4Sn, deste estudo, são 1200°C, 1250°C e 1300°C); as fases  $\alpha'$ ,  $\alpha''$ , que foram apresentadas em DRX, a 850°C e 1000°C, respectivamente, tinham desaparecido, a 1100°C, quando a temperatura foi aumentada, chegando a este último valor; esperou-se, apesar do que foi encontrado por Yong-Hua Li et al., (2009), em função da falta de homogeneidade em algumas regiões da liga, além de  $\alpha$  e  $\beta$ , o aparecimento de  $\alpha'$ ,  $\alpha''$ , e ausência de  $\omega$  com o aumento da temperatura (1200°C, 1250°C e 1300°C) e isto realmente ocorreu, conforme os resultados apresentados em 4.1.7, os quais

foram benéficos, aumentando a resistência mecânica, sem, contudo, prejudicar a obtenção de um módulo elástico adequado, compatível com o do osso (item 4.2, tabela 41); além disso, o módulo de elasticidade de ligas  $\alpha$ -Ti é muito elevado em comparação com o de ligas Ti- $\beta$ ; as ligas Ti- $\beta$  permitem maior transferência de carga do implante artificial para o osso natural; recentemente, as ligas  $\beta$ -Ti com elementos não-tóxicos, tais como Nb, Zr, Ta, Sn e Mo passaram a ser o foco do estudo de biomateriais, devido ao seu baixo módulo de elasticidade e boa biocompatibilidade (Lin et al., 2007), (Kuroda et al., 1998); baixo módulo de elasticidade significa diminuição da blindagem de tensão; a blindagem de tensão poderia causar o afrouxamento da prótese e deve ser evitada (Gordin et al., 2005), (Bedi Rajwant et al., 2009); atualmente, o problema da blindagem de tensão tem recebido muita atenção no caso de implantes feitos de materiais metálicos (Niinomi et al., 2002); blindagem de tensão é a transferência não homogênea da tensão entre o implante e o osso; a tensão é predominantemente transferida através do implante porque o módulo de Young do implante feito de materiais metálicos é geralmente muito mais elevado do que o do osso; isto leva a absorção óssea, o que resulta no afrouxamento do implante ou fratura do osso após a remoção do implante; portanto, biomateriais metálicos com um módulo de elasticidade semelhante ao do osso, isto é, biomateriais metálicos de baixo módulo, são necessários; na literatura, poucas informações podem ser obtidas a respeito do sistema Ti-Mo-Sn; no entanto, a mesma informação pode ser extraída a partir da análise dos sistemas Ti-Mo e Mo-Sn, os quais não mostram reações congruentes e invariantes, como pode ser visto nas figuras 1 e 2; os estudos acerca de ligas Ti-Mo têm aumentado substancialmente; pesquisas tem sido desenvolvidas, a fim de utilizá-las como biomateriais em implantes corporais em geral; no que diz respeito às aplicações biomédicas, uma liga Ti-15Mo, tipo  $\beta$ , recozida, foi pesquisada e apresentou módulo de elasticidade (78 GPa), superior ao do osso cortical, boas propriedades mecânicas e biocompatibilidade (Niinomi, 1998).

A liga Ti-15Mo-4Sn objeto deste estudo, foi desenvolvida, por meio da metalurgia do pó, para aplicação como biomaterial, especificamente para uso em implantes de ossos de coluna vertebral; a percentagem, 15% de Mo, foi escolhida pelo fato das ligas Ti-Mo, com a composição percentual em peso do Mo entre 10-20%,

apresentarem estrutura cúbica de corpo centrado (ccc),  $\beta$ -Ti, que diminuem a temperatura de transformação  $\beta$  (Ho et al., 1999); isto contribui para a obtenção de módulo elástico compatível com o do osso cortical humano. Neste trabalho, conforme já comentado, buscou-se a obtenção de uma liga  $\beta$ , ou  $\alpha+\beta$ , com percentuais adequados destas e de  $\alpha'$ ,  $\alpha''$ , ausência de  $\omega$  e a porosidade adequada. Estas ligas ainda são pouco pesquisadas, especialmente com relação a dados microestruturais.

Conforme Souza, (2009), foram buscados resultados que viessem a contribuir no desenvolvimento de uma nova liga para uso como biomaterial, com desempenho satisfatório. Visou-se, ainda, contribuir na diminuição da atual necessidade de cirurgias de revisão para correção das próteses implantadas, em função do aumento do tempo de vida das populações.

A microestrutura, acima descrita, está diretamente relacionada com os resultados das propriedades mecânicas, visto que o módulo elástico, tensão de escoamento, dureza, microdureza e a resistência ao desgaste por abrasão, verificados nesta pesquisa, dependem, fortemente, da microestrutura. Além disso, propriedades, como a porosidade e a densidade, contribuem, de forma decisiva para os resultados.

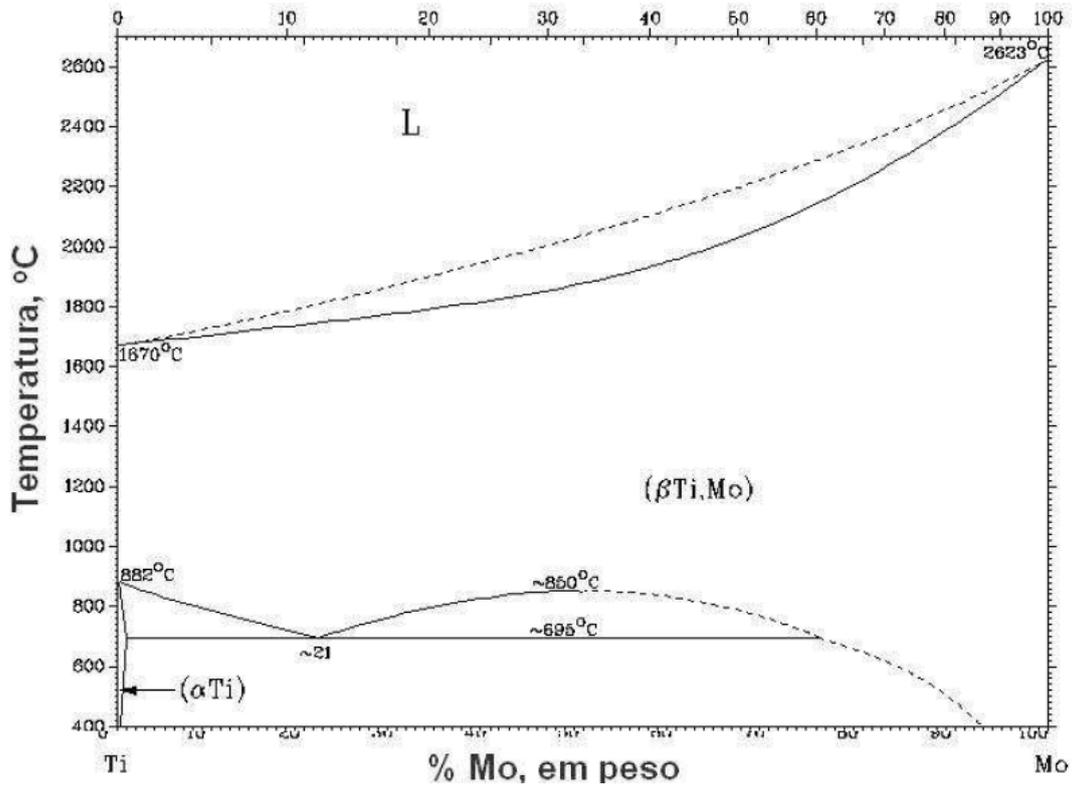


Figura 1. Diagrama de fases Ti-Mo.

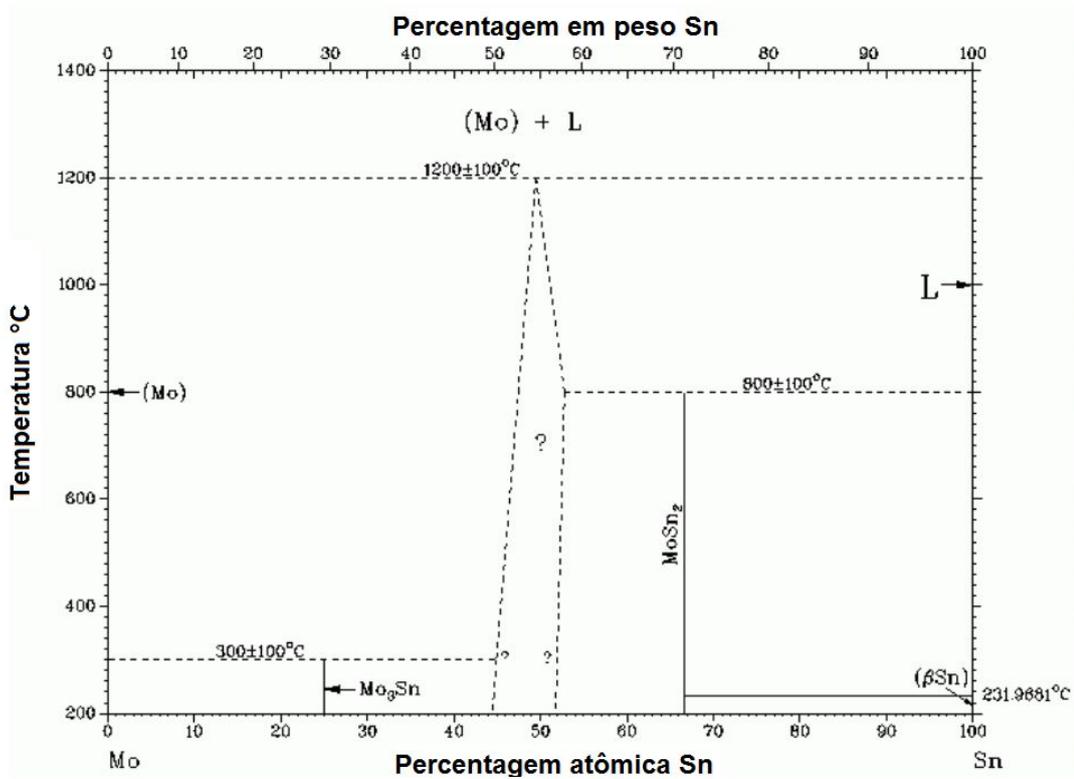


Figura 2. Diagrama de fases Mo-Sn.

## **1.5 Ineditismo**

Algumas ligas, à base de titânio, ainda têm uma participação inexpressiva no mercado de ligas para aplicações como biomateriais. As razões para isso são diversas e incluem o custo elevado e a falta de dados para projetos de aplicação destas ligas. Conforme Li et al., (2009), referência mais recente, há pouca literatura sobre a liga de titânio-molibdênio porosa. A faixa de porosidade, entre 35 e 40%, e o tamanho de poro pequeno da liga Ti-Mo porosa preparada por Kolobov et al., (2005), podem restringir suas aplicações potenciais. É imperativo fabricar ligas de titânio-molibdênio porosas, com largas faixas de porosidade, tamanho de poro e propriedades mecânicas. Assim, diante do exposto, o caráter de ineditismo desta pesquisa ficou bem acentuado, pois este trabalho pretendeu acrescentar dados para aplicação em projetos de biomateriais, com base no processamento de uma liga de titânio onde se utilizaram, inclusive, os percentuais inéditos, em peso, dos materiais.

## **CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

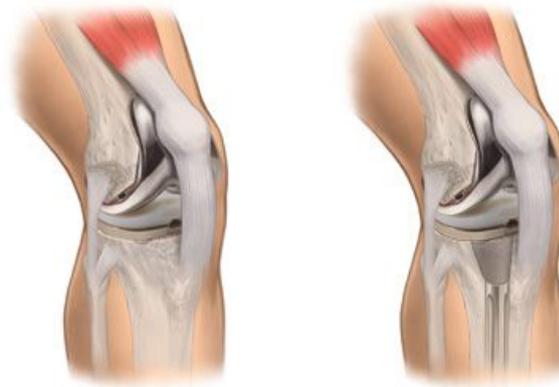
### **2.1 Considerações gerais sobre materiais compósitos**

Ao longo dos anos, os cientistas têm se empenhado no sentido de desenvolverem materiais e produtos, cada vez mais leves, mais baratos e mais resistentes, para atenderem às necessidades dos mercados militar, espacial e aeronáutico, prioritariamente. Na busca de uma redução, cada vez maior, do consumo de combustíveis dos veículos movidos por motores de combustão interna, por exemplo, os materiais precisavam apresentar propriedades especiais, tais como uma resistência mecânica elevada, aliada a um baixo peso, complementadas por outras, igualmente importantes. Tais materiais, inicialmente utilizados puros, podem ser chamados de compósitos naturais. Os mesmos passaram a ser fabricados, também, em mistura com outros materiais, com o objetivo do atendimento das diferentes necessidades de projeto e podem ser chamados de compósitos não naturais (ligas).

Segundo Chawla, (1987), Guimarães, (2012), muitos materiais, não naturais, foram sendo desenvolvidos, paralelamente, ao lado dos naturais, principalmente na década de 60. Segundo Bonfield et al., (1981), Guimarães, (2012), na ocasião em que o compósito hidroxiapatita-polietileno foi testado, para utilização em implantes ósseos, os compósitos passaram a ser conhecidos como materiais alternativos para utilização como biomateriais (figura 3).

São muitas as vantagens que tornam os materiais compósitos alvos dos intensos estudos em torno de biomateriais. Segundo Thomazi, (2006), Moreira, (2008/2009), Guimarães, (2012), dentre essas vantagens, pode-se citar:

- possibilidade de combinações diversas de massas e volumes das partes constitutivas dos compósitos para atingir requisitos específicos;
- podem ser obtidos biomateriais com alta rigidez, embora com baixo peso específico, que permitam a fabricação de peças cada vez mais leves e mais resistentes;



Comparação de próteses de joelho (Artroplastia Total de Joelho)

Figura 3. Implantes de joelho e femoral.

- podem ser obtidos biomateriais que consigam resistir a temperaturas extremamente elevadas e isso pode conduzir a custos mais baixos durante o ciclo de vida útil do componente.

Dentro do salientado nos três itens descritos e outros mais pormenorizados, inerentes ao projeto, deve ser especificado o biomaterial. Conforme Silva, (2013), devem ser seguidos alguns critérios que permitam um bom resultado, de acordo com a aplicação específica a que o biomaterial se destina. Por exemplo, para o caso de equipamentos (dispositivos) que fiquem em contato com o sangue, temos:

- componentes de dispositivos extracorpóreos que removem e retornam o sangue do corpo;
- dispositivos que são inseridos em um vaso sanguíneo;
- dispositivos que ficam permanentemente implantados.

De acordo com as aplicações a que se destinam, é preciso, ainda, considerar o tipo de biomaterial que seja mais adequado, conforme especificado nos três itens acima. Tem-se, por exemplo, aplicações em tecidos moles (implantes de seios e faciais) e na ortopedia, onde se pode ter elementos tais como próteses de juntas e implantes de dentes, parafusos e pinos. Além disso, devem ser absolutamente não tóxicos, não carcinogênicos, não antigênicos, não mutagênicos e não trombogênicos (aplicações sanguíneas).

Assim, com relação ao tipo de biomaterial, podem ser:

- polímeros sintéticos;
- metais;
- cerâmicas;
- macromoléculas naturais (biopolímeros).

Ainda segundo Silva, (2013), para a obtenção de resultados satisfatórios em uma cirurgia de implante, pode-se citar os elementos responsáveis:

- seleção do material do implante;
- propriedades mecânicas do recobrimento;
- mecanismo de ligação do tecido ao implante, o estado superficial do material e/ou recobrimento e a adesão do recobrimento ao implante;
- tamanho, forma e distribuição da porosidade superficial;
- viabilidade e propriedades mecânicas do tecido circunvizinho;
- estabilidade inicial e estímulo ao tecido que está se formando;
- propriedades elásticas do substrato e do tecido;
- tipo de carregamento;
- geometria do implante;

- resposta biológica do material, associada com a posição na tabela periódica e com o peso atômico; por exemplo, os elementos do grupo IV (Si, Ti, Zr e Sn) e grupo VI (Cr, Mo, e W) não apresentam toxicidade nem irritação; no caso do titânio, por exemplo, pelo fato do mesmo ser facilmente ionizável, ele é tolerável porque ocorre a formação de um filme estável de óxido; quanto mais a estrutura molecular de um material se assemelhar ao tecido hospedeiro mais facilmente ele será absorvido pelo organismo; ainda, o óxido de titânio está em equilíbrio dinâmico com o tecido ósseo e a ligação desse óxido com o tecido é do tipo bioreativa e não bioativa; o termo **“bioreativo”**, para metais, **“significa que eles ficam no limite entre os materiais bioinertes e os bioativos”**; materiais **“bioinertes são materiais menos suscetíveis a causar uma reação biológica adversa, devido à sua estabilidade química em comparação com outros materiais”**; materiais **“bioativos são aqueles que têm a propriedade de formar tecido sobre a superfície de um biomaterial e estabelecer uma interface capaz de suportar cargas funcionais”**. A interface Ti-osso produz uma ligação química, situando o titânio entre os materiais bioinertes e os bioativos. Essa bioreatividade faz com que, em contato com o soro sanguíneo, o óxido de titânio sofra uma série de reações. Uma oxidação adicional ocorre, envolvendo a difusão de átomos do metal para a interface óxido / biolíquido.

Diante de tudo o que foi comentado por Silva, (2013), sobre os elementos responsáveis para a obtenção de resultados satisfatórios em uma cirurgia de implante, é oportuno ser observada a importância da osteointegração. Segundo ele, **“a osteointegração é a ligação direta, estrutural e funcional entre osso ordenado e vivo e a superfície de um implante sujeito a cargas funcionais”**.

A liga Ti-15Mo-4Sn, objeto do presente estudo, apresentou osteointegração, conforme conclusões, capítulo 4, itens i, j, m.

Segundo Silva, (2013), quando a interface em questão é a de uma liga de titânio, outras espécies envolvidas devem ser consideradas. Por exemplo, no caso da liga Ti-6Al-4V, estudos indicam a presença de  $Al_2O_3$  na camada externa do óxido dessa liga. Estudos termodinâmicos indicam que, em meio aquoso com baixas concentrações de Ca e P, como é o soro humano, o alumínio é instável, tendendo a se dissolver.

A seguir, uma figura (figura 4) com falhas de implantes, para chamar a atenção da importância de um bom projeto de biomaterial:

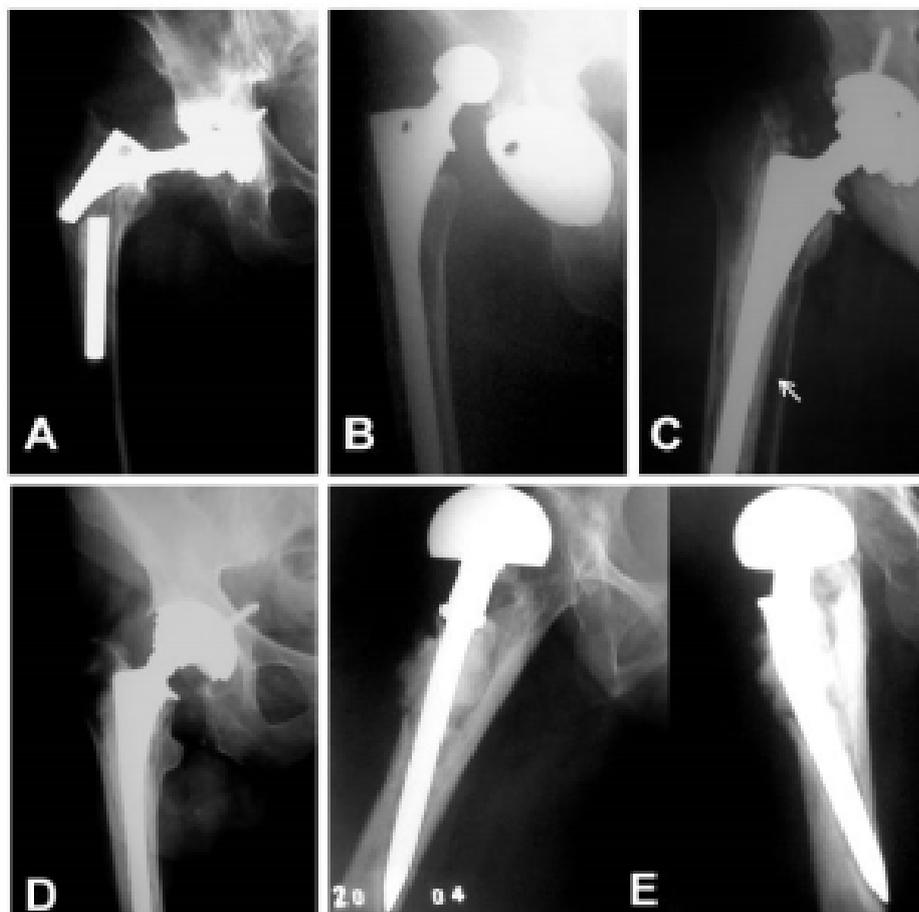


Figura 4. Diferentes modos de falha dos implantes artroplásticos

(A): ruptura; (B):desacoplamento(fixação protética); (C): soltura de haste femoral cimentada(seta); (D): desgaste do polietileno acetabular; (E): desgaste do implante femoral, com violação do invólucro ósseo. (Mecanismos de Falhas Assépticas dos Implantes Artroplásticos de Quadril.

## 2.2 Liga Ti-Mo-Sn.

### 2.2.1 Titânio

#### 2.2.1.1 Aspectos gerais

O titânio (Ti) é um elemento comum na crosta terrestre, com grandes reservas de minério em todos os continentes, onde se destacam os seguintes pontos:

- descoberta:1794( inglês William McGregor);
- isolamento:1887 (Lars Frederik Nilson e Sven Otto Petterson);
- o mineral com maior porcentagem de titânio é a ilmenita (91% da demanda mundial por minérios de titânio com produção de 5,19 milhões de toneladas em 2009 (tabela 2), Zhang et al.,( 2011));
- principais minerais que contém titânio: rutilo, ilmenita e leucoxênio(figura 5);



Figura 5. Pedra de rutilo (mineral que imita diamante)-fonte mineral para obtenção do titânio.

- apresenta duas formas alotrópicas em equilíbrio termodinâmico; em baixas temperaturas tem uma estrutura cristalina hexagonal compacta (HC), constituindo a fase matriz denominada  $\alpha$ , enquanto que acima de 883°C tem uma estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), denominada  $\beta$ , (ver a figura 6); a temperatura de transformação de  $\alpha$  para  $\beta$  de titânio puro aumenta ou diminui em função da natureza dos elementos de liga;
- os elementos de liga, tais como Alumínio (Al), oxigênio (O), nitrogênio (N) entre outros, que tendem a estabilizar a fase  $\alpha$  são chamados de alfa estabilizadores; a adição desses elementos aumenta a temperatura de transição para beta, enquanto os elementos que estabilizam a fase  $\beta$  são conhecidos como beta estabilizadores Vanádio (V), Molibdênio (Mo), Nióbio (Nb), Ferro (Fe), Cr, entre outros; a adição destes elementos diminui a temperatura de transição para  $\beta$  (Geetha et al., 2009);

- o Ti é um importante metal estrutural e, conforme comentado, anteriormente, é largamente utilizado na aviação, indústria aeroespacial e química, construção naval, próteses ortopédicas e outros materiais biológicos devido às propriedades mecânicas associadas à sua biocompatibilidade; a tabela 3 apresenta as principais propriedades físicas e químicas do titânio comercialmente puro TiCP;

Tabela 2. Minerais de titânio e suas composições (Zhang et al., 2011).

Mineral	Composição	Conteúdo de TiO <sub>2</sub>
Rutilo	TiO <sub>2</sub>	95%
Anatásio	TiO <sub>2</sub>	95%
Broquita	TiO <sub>2</sub>	95%
Ilmenita	FeOTiO <sub>2</sub>	40-65%
Leucoxênio	FeO <sub>3</sub> .nTiO <sub>2</sub>	>65%
Arizonita	FeO <sub>3</sub> nTiO <sub>2</sub> mH <sub>2</sub> O	–
Perovskita	CaTiO <sub>3</sub>	–
Geikielite	MgTiO <sub>3</sub>	–
Titanita ou Esfênio	CaTiSiO <sub>5</sub>	–
Magnetita Titanífera	(FeTi) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–

- para o TiCP, utilizado na fabricação de implantes, estão representados, na tabela 4, os teores dos elementos nitrogênio, carbono, hidrogênio, ferro, oxigênio e titânio admitidos para os diferentes graus de classificação do Ti; é um metal de transição do grupo IVB, conforme comentado em 2.1, não apresentando, portanto,

junto com os outros elementos do grupo IV e, também, com os elementos do grupo VI, toxicidade nem irritação, sendo, portanto, biocompatível (Geetha et al., 2004);

- Gotlieb e Leventhal, em 1951, estão entre os primeiros pesquisadores a verificar que o Ti é um material para aplicações biomédicas devido a propriedades como resistência à corrosão, biocompatibilidade e boa capacidade para osteointegração (Niznick, 2000);
- Os limites toleráveis de contaminantes, são estabelecidos, segundo a ASTM, para o TiCP (comercialmente puro) (ASTM F 67-06, 2006);
- o TiCP é considerado o melhor material para a confecção de implantes do ponto de vista tecidual, em implantes dentais e como revestimento de ligas de Ti (Brown et al., 1996);
- o TiCP não é adequado a implantes sujeitos a grandes solicitações pela sua baixa resistência mecânica (Brown et al., 1996);
- a biocompatibilidade do titânio está associada ao  $TiO_2$ , que é a camada de óxido mais estável, e em maior quantidade naturalmente formada sobre a superfície de Ti, pela sua reação com o oxigênio à temperatura ambiente; funciona como uma barreira impedindo que íons metálicos oriundos do interior do metal sejam liberados para o meio, e previne a corrosão do metal, contribuindo para sua biocompatibilidade;

A produção comercial do titânio é rigidamente controlada pela ASTM, que, estabelece normas específicas para os graus de contaminação do titânio e para suas ligas, conforme já comentado (tabela 4). São apresentadas, também, mais duas tabelas, de números 5 e 6, onde aparecem alguns minerais de onde são obtidos diferentes metais, dentre eles o titânio, o molibdênio e o estanho, os quais compõem a liga Ti-15Mo-4Sn, objeto deste trabalho (Brocchi, 2013).

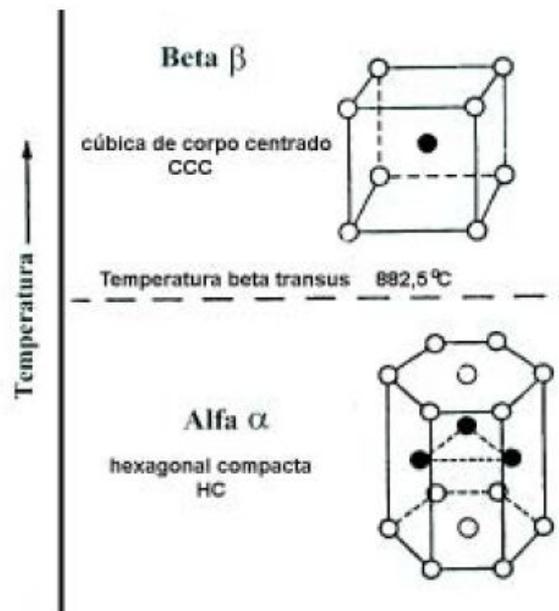


Figura 6. Estrutura cristalina e transformações de fase do Ti puro (Guimarães, 2012).

Tabela 3. Principais propriedades do titânio (Callister, 2002).

Propriedades	Dados para o Titânio puro
Número atômico	22
Peso atômico	47,9
Ponto de fusão	1668 ± 10°C
Ponto de Ebulição	3260°C
Coeficiente de Poisson	0,34
Dureza	70-74 HB
Resistência à tração	520 MPa
Módulo de Elasticidade	107 GPa
Limite de escoamento	450 MPa
Módulo de cisalhamento	45 GPa
Massa específica	4,51 g/cm <sup>3</sup>

Tabela 4. Concentrações máximas, (% em peso) permitida de impurezas em Ti- CP, para utilização como biomaterial (Norma ASTM F 67-06).

.Ti CP	Elemento (% máximo de impureza)					
	N	C	H	Fe	O	Ti
<b>Grau 1</b>	0,03	0,08	0,015	0,20	0,18	Balanço
<b>Grau 2</b>	0,03	0,08	0,015	0,30	0,25	Balanço
<b>Grau 3</b>	0,05	0,08	0,015	0,30	0,35	Balanço
<b>Grau 4</b>	0,05	0,08	0,015	0,50	0,40	Balanço

Tabela 5. Obtenção do titânio e do estanho (Brocchi, 2013).

Metais Oxidados	
Mineral	Fórmula molecular
Hematita	$Fe_2O_3$
Magnetita	$Fe_3O_4$
Bauxita	$Al_2 O_3$
Rutilo	$TiO_2$
Cassiterita	$SnO_2$

## 2.2.2 Molibdênio

Informações gerais:

- o molibdênio é obtido do minério chamado de molibdenita (figura 7), cuja fórmula molecular é  $\text{MoS}_2$ ; o molibdênio é um beta estabilizador do titânio;
- o molibdênio é um metal de transição externa de alto potencial redutivo, ou seja, é muito difícil de oxidar (resistente à corrosão), é sólido, apresenta coloração branco-prateada e brilhante nas condições ambiente e, é um dos poucos elementos de transição externa reconhecidos como essenciais para o funcionamento do organismo humano; seu símbolo químico é Mo;
- por possuir boas propriedades (tabela 7), é utilizado em ligas metálicas para aumento da resistência e suas características elétricas o classificam como um bom condutor de eletricidade e de calor;
- o molibdênio não ocorre livre na natureza; seu principal minério é a molibdenita (tabela 6), mas também é encontrado em outros minérios como a powellita -  $\text{Ca}(\text{MoW})\text{O}_4$  ou  $\text{CaMoO}_4$ , pois o Tungstênio pode ou não estar presente na composição - e a wulfenita (molibdato de chumbo) ( $\text{PbMoO}_4$ );
- o molibdênio é bastante escasso na crosta terrestre, e os Estados Unidos são o maior produtor deste, com quase 50% da produção mundial;

Tabela 6. Obtenção do molibdênio (Brocchi, 2013).

Metais sulfetados	
Mineral	Fórmula molecular
Pirita	$\text{FeS}_2$
Calcopirita	$\text{CuFeS}_2$
Galena	$\text{PbS}$
Molibdenita	$\text{MoS}_2$
Esfarelita	$\text{ZnS}$

- o molibdênio pode ser encontrado, também, como subproduto da mineração do cobre e do tungstênio: nesses casos, sua concentração raramente chega a 0,5% do mineral extraído.

Aplicações :

- ligas metálicas de alta resistência mecânica e à corrosão;
- catalisador na indústria petroquímica (para remoção de enxofre);
- fabricação de pigmentos alaranjados;
- lubrificante resistente a elevadas temperaturas ( $\text{MoS}_2$ );
- produção de telas do tipo TFT (Thin-Film Transistor – Transistor de Tela Fina);
- camadas condutivas de alguns tipos de transistores;
- filamentos de componentes elétricos;
- peças de aeronaves, automóveis e de uso nuclear;
- biomateriais, diversas ligas.



Figura 7. Molibdenita, principal minério para obtenção do molibdênio (Theodore et al., 2005).

### 2.2.3 Estanho

Informações gerais:

- o estanho, metal conhecido desde os primórdios das civilizações, é um elemento químico (antes, um semimetal) da família 4 A, mesma do carbono, é sólido, resistente à corrosão, inerte ao oxigênio em condições ambiente e apresenta coloração branco-metálica com brilho característico e seu símbolo químico é Sn;
- como todos os metais, é maleável, porém pouco dúctil; é difícil ser disposto em forma de tubos maciços; possui os estados de oxidação +2 e +4 como os mais comuns, é bom condutor de eletricidade e de calor; um fato interessante deste metal é que a uma temperatura de 3,72K (-269,43°C) se transforma num supercondutor;
- o estanho é bastante resistente a meios corrosivos naturais (como o ar ambiente ou a água do mar), mas pode ser atacado quando exposto a ácidos fortes, sais não-metálicos (sais ácidos) e bases fortes;
- é o melhor dos metais para ser fundido, pois sua temperatura de fusão é relativamente baixa em comparação aos outros, 232°C (tabela 8) e a aparência

esbranquiçada brilhante só é obtida quando o estanho está a uma temperatura maior que 13,2°C;

- a base da cadeia produtiva da indústria do estanho é a matéria prima mineral, contida no concentrado de cassiterita; as maiores reservas de cassiterita brasileiras (92 %) estão localizadas nos estados do Amazonas e Rondônia; a cassiterita é o principal minério de estanho explorado no mundo e o único produzido comercialmente no Brasil; a fórmula química do cristal puro de cassiterita é  $\text{SnO}_2$ , (tabela 5), (figura 8), com 78,6 % de estanho e 21,4 % de oxigênio; por ser metálico, é necessário uma reação onde haja o “roubo” do oxigênio, tal como:  
 $\text{SnO}_2 + \text{X} = \text{Sn} + \text{XO}_2$ .

Formas alotrópicas:

- estanho branco (ou  $\beta$ ), que possui uma estrutura cristalina de corpo centrado, à temperatura ambiente, maior que 13,2°C (pouco dúctil);
- estanho cinza (ou  $\alpha$ ), que possui uma estrutura cristalina semelhante à do diamante (cúbica), a temperaturas abaixo de 13,2°C (frágil). No inverno da Rússia, em 1850, por conta da fragilidade deste, os botões de Sn dos soldados se desmancharam.

Aplicações:

- galvanoplastia;
- componente de ligas metálicas;
- solda macia (estanho e chumbo);
- sais para fabricação de espelhos, papel, remédio e fungicidas;
- fabricação de molas;
- produção de lâminas finas para acondicionamento de vários produtos;
- artigos decorativos;
- biomateriais, diversas ligas.

Tabela 7. Principais propriedades do molibdênio, Brocchi, (2013), Theodore et al., (2005), Callister, (2008).

Propriedades	Dados para o molibdênio puro
Número atômico	42
Peso atômico	95,94
Ponto de fusão	2617° C
Ponto de Ebulição	4639 °C
Coefficiente de Poisson	0,32
Dureza	160-185 HB
Resistência à tração	630 MPa
Módulo de Elasticidade	320 GPa
Limite de escoamento	500 MPa
Módulo de cisalhamento	-
Massa específica	10,22 g/cm <sup>3</sup>



Figura 8. Minério cassiterita, fonte principal para obtenção do estanho (Brocchi, 2013).

Tabela 8. Principais propriedades do estanho, Lima (2009), Callister (2008).

<b>Propriedades</b>	<b>Dados para o estanho puro</b>
Número atômico	50
Peso atômico	118,71
Ponto de fusão	232°C
Ponto de Ebulição	2602°C
Coefficiente de Poisson	0,33
Dureza	-
Resistência à tração	-
Módulo de Elasticidade	44,3 GPa
Limite de escoamento	11 MPa
Módulo de cisalhamento	-
Massa específica	7,17 g/cm <sup>3</sup>

#### **2.2.4. Resumo de pontos importantes sobre os elementos químicos componentes da liga Ti-15Mo-4Sn para aplicação como biomateriais em próteses.**

- O titânio comercialmente puro não é adequado para implantes com grandes solicitações, por ter baixa resistência mecânica.

- Peso específico: 10.220 kg/m<sup>3</sup>(molibdênio), estanho (7.170 kg/m<sup>3</sup>), (titânio (4.510 kg/m<sup>3</sup>) <(7.850 kg/m<sup>3</sup>(aço)). O titânio, apresenta um peso específico inferior ao do aço, e, em consequência, permite a produção de ligas mais leves que as deste último, segundo Callister, (2002), Brocchi, (2013), Callister, (2008),Theodore et al., (2005), Lima, (2009).

- Módulo de elasticidade: Titânio: (E=107 GPa), molibdênio (E=320 GPa), estanho (E=44,3 GPa), aço (E=193-207GPa), segundo Callister, (2002), Brocchi, (2013), Callister, (2008),Theodore et al., (2005), Lima, (2009).

O elemento de maior proporção na liga, o titânio, apresenta um valor para o módulo de elasticidade inferior ao do aço, o que é um fator muito importante. Como as proporções do molibdênio, principalmente, e do estanho, na liga, são baixas, 15% e 4%, respectivamente, a liga resultante (Ti-15Mo-4Sn) é mais leve que uma similar de aço. Isto, aliado ao módulo de elasticidade inferior ao de uma liga deste último, a torna mais adequada para o uso como biomateriais, especificamente em implantes ósseos de coluna vertebral (peso específico mais baixo e módulo de elasticidade mais próximo ao do osso humano (10 a 30 GPa)), segundo Rho, (1997), Breme et al., (1989), Guimarães, (2012).

- O molibdênio (dureza entre 160 e 185 HB) pode ser utilizado junto com o titânio (dureza entre 70 e 74 HB) para endurecê-lo (tabelas 3 e 7) e torná-lo resistente à corrosão e o estanho pode ser utilizado junto com o titânio, também, para torná-lo resistente à corrosão.

- O molibdênio pode ser utilizado junto com o titânio para melhorar a sua resistência na liga, como, por exemplo, no Ti-15Mo (tabela 10), onde a tensão de escoamento é  $\sigma_e = 544MPa$ . A tensão de escoamento do titânio puro,  $\sigma_e = 170MPa$  (tabela 10), é inferior à do aço, a qual é  $\sigma_e = 180MPa$  (tabela 9). Ainda, conforme a tabela 9, verifica-se que o molibdênio (metal) apresenta uma tensão de escoamento e LRT elevados ( $\sigma_e = 565MPa$ ,  $LRT = 655MPa$ ).

- O molibdênio é o único metal da segunda série de transição cuja essencialidade é reconhecida do ponto de vista biológico (grupo VI), apresentando biocompatibilidade, junto com o titânio e o estanho (grupo IV).
- O estanho forma ligas facilmente com outros metais, é não-tóxico, é altamente resistente à corrosão, é um metal branco, à temperatura ambiente (beta), o que é desejável em biomateriais, e é resistente à fadiga.

## **2.2.5 Titânio e suas ligas utilizadas como biomaterial para implantes cirúrgicos.**

### **2.2.5.1 Aspectos da liga Ti-6Al-4V, primeira geração de implantes.**

Em 1954, nos Estados Unidos, foi desenvolvida, com sucesso, a primeira liga de Ti, Ti-6Al-4V, originalmente desenvolvida para aplicações aeroespaciais e conduzida à indústria biomédica devido à sua biocompatibilidade, alta resistência mecânica e resistência à corrosão. Entretanto, nesta liga, embora se tenha um limite de resistência à fratura cerca de 6 vezes maior que o TiCP, foram constatados problemas pela utilização a longo prazo, devido à liberação de íons de alumínio e vanádio decorrentes do desgaste da prótese. Tais íons exibiram toxicidade nos tecidos e existe uma associação dos mesmos a problemas de saúde, tais como a doença de Alzheimer, neuropatia e osteomalácia, (Cui et al., 2001), (Geetha et al., 2001), (Nag et al., 2005). Em face dessas ocorrências, os cientistas passaram a pesquisar novas ligas para implantes ortopédicos que não apresentassem elementos citotóxicos e, também, buscando a diminuição de E, para possível melhoramento da distribuição de tensão no tecido adjacente ao osso. Ligas, como de Mo, Zr, Nb, Sn e Ta foram e continuam sendo pesquisadas até a atualidade (Long et al., 1998), (tabela 10, Niinomi, 1998).

### **2.2.5.2 Aspectos importantes das Ligas Ti-Mo**

- A liga Ti-15Mo, do tipo  $\beta$ , metaestável, foi desenvolvida, por volta de 1950, para a indústria química, (tabela 10), (Niinomi, 1998). Algumas décadas depois, a liga Ti-15Mo, devido às suas propriedades mecânicas associadas à biocompatibilidade,

foi inserida como material para utilização em implantes cirúrgicos, com padrões definidos (ASTM F 2066), (Marquardt et al., 2005).

- Foi analisada a liga Ti-Mo, com o teor de 3 a 20%p de molibdênio, quanto às fases presentes, estrutura cristalina, em função do teor de Mo e propriedades mecânicas (dureza, módulo de elasticidade e resistência à flexão). Os resultados, quanto às fases e microestrutura são apresentados, para TiCP e para ligas de 3 a 20% de Mo, na tabela 11 (Ho et al., 1999). Na liga objeto deste trabalho, Ti-15Mo-4Sn, pela adição do estanho, em quantidades pequenas (4%), tem-se um melhoramento, tanto na resistência à corrosão, quanto na formação de fase  $\beta$ , na mesma, o que é muito importante para a utilização desta como biomaterial, (Xiaopeng Wang et al., 2013).

Tabela 9. Propriedades mecânicas típicas de vários metais e ligas trabalhadas em um estado recozido (Callister, 2008).

Liga metálica	T.de esc. (MPa) ( $\sigma_e$ )	LRT (MPa)	Ductilidade(%) (AL /50 mm)
Alumínio	35	90	40
Cobre	69	200	45
Brass (70%Cu-30%Zn)	75	300	68
Ferro	130	262	45
Níquel	138	480	40
Aço (1020)	180	380	25
Titânio (grau 3)	450	520	25
Molibdênio	565	655	35

- Foram analisadas informações importantes, contidas na tabela 10, com o auxílio de dados resumidos, contidos na tabela 13, com o objetivo de ressaltar alguns dados da liga Ti-15Mo, que contém a porcentagem em peso do Mo da liga objeto deste trabalho (Ti-15Mo-4Sn), como segue:

-a liga Ti-15Mo, trabalhada (recozimento) é a liga mais dúctil, uma vez que a sua RA é a mais elevada (82%) e, como se espera de ligas  $\beta$ , a mesma apresenta um E baixo, o segundo mais baixo das tabelas 10 e 13 (78 GPa), e mais próximo do E do osso cortical humano (10 a 30 GPa); o valor de E, mais baixo, apresentado na tabela 10, é 55 GPa, entretanto, a liga correspondente não contém Mo e, além disso, o valor de sua RA é 68%, inferior ao da liga Ti-15Mo (82%), confirmando, assim, a maior ductilidade e um excelente valor de E da liga Ti-15Mo, dentre todas as ligas da citada tabela e, assim, boa utilização como biomaterial;

-apenas como uma confirmação do que foi dito sobre a ductilidade da liga Ti-15Mo, vê-se, na tabela 13, que a maior diferença percentual entre o LRT e a tensão de escoamento é o valor da liga Ti-15Mo (60,67%); isto também é um indicativo da maior ductilidade desta liga, entre todas as ligas das tabelas 10 e 13; os valores apresentados, nas tabelas 10 e 13, de LRT e escoamento, para a liga Ti-15Mo, trabalhada (recozimento), apesar de não serem os mais elevados (874 MPa e 544 MPa, respectivamente), são valores mais compatíveis para uso em próteses, pelo segundo valor de E mais baixo e a maior ductilidade apresentados.

Apresenta-se, a seguir, mais comparações, entre as tabelas 10, 11 e 12. Freitas, (2005), tabela 12, apresenta, para a liga Ti-15Mo, um valor de E de 70 GPa, inferior ao valor de E apresentado na tabela 10, 78 GPa, (10,3% menor que este último valor) (Ninomi, 1998). Ambos os valores apresentados são adequados em implantes. Analisando-se, especificamente, os valores apresentados nas tabelas 10,11 e 12, para a liga Ti-15Mo, conclui-se que a mesma é mais adequada que as outras, para aplicação como biomaterial. A citada liga possui valor de %Mo e E mais compatíveis, tendo em vista que, segundo a tabela 11, 15% está compreendido entre 10 e 20 %, onde a fase do Ti é totalmente  $\beta$ , e, segundo a tabela 12, apresenta o segundo valor de E mais baixo (70 GPa) (o que é desejável em próteses de biomateriais), junto com a liga Ti-6Mo. Além disso, a liga Ti-15Mo, segundo a tabela

10, além do valor de E (78 GPa), próximo ao apresentado na tabela 12 (70 GPa), apresenta um maior valor para a ductilidade (82%), dentre todas as ligas constantes da tabela 10.

Obs 1 - a liga Ti-10Mo também é de fase  $\beta$  (10 a 20 % Mo, tabela 11), mas o valor de E é maior (97 GPa), (tabela 12), mais distante do E do osso cortical (10-30 GPa).

Obs 2 - a liga Ti-6Mo tem o mesmo módulo E que a liga Ti-15Mo, 70 GPa, (tabela 12), porém apresenta fases  $\alpha'$  e  $\alpha''$  (tabela 11), que precisam ser bem definidas e controladas para uma boa utilização nas ligas aplicadas como biomateriais.

Obs 3 - a liga Ti-7,5Mo tem o módulo E mais baixo, 55 GPa (tabela 12), inferior ao da liga Ti-15Mo, porém apresenta a fase  $\alpha''$  (tabela 11), que precisa ser bem definida e controlada para uma boa utilização nas ligas aplicadas como biomateriais.

- Foram investigadas a microestrutura, a porosidade residual, as propriedades mecânicas e a citocompatibilidade das ligas Ti-Mo, Ti-Ta-Mo, desenvolvidas via metalurgia do pó e os resultados mostram que soluções sólidas homogêneas foram obtidas com baixa taxa de porosidade residual para as ligas Ti-20Mo, Ti-40Mo, Ti-20Mo-10Ta, Ti-20Mo-20Ta e Ti-20Mo-30Ta; a liga Ti-60Mo apresentou também uma solução sólida homogênea, mas porosidade muito maior e foi avaliada em cerca de 26% a 28% das amostras. Os testes de compressão mostraram que a liga sinterizada é muito dúctil em comparação com a liga Ti-6Al-4V. Camadas contínuas de tecido eram claramente visíveis em cada superfície das amostras tratadas, indicando excelente citocompatibilidade, como representado na imagem abaixo (fig 9). A liga Ti-60Mo teve maior adesão celular devido à sua porosidade relativamente alta. Esta adesão celular é altamente desejável nos implantes (Delvat et al., 2008).

Tabela 10. Propriedades mecânicas de ligas deTi-aplicação biomédica (Niinomi, 1998).

Liga	(LRT)(Tração) (Mpa)	( $\sigma_e$ ) (MPa)	AL(%)	RA (%)	Módulos E (GPa)	Tipo de estrutura
Ti Puro grau 1	240	170	24	30	102,7	$\alpha$
Ti Puro grau 2	345	275	20	30	102,7	$\alpha$
Ti Puro grau 3	450	380	18	30	103,4	$\alpha$
Ti Puro grau 4	550	485	15	25	104,1	$\alpha$
Ti-6Al-4V ELI(moinho, recozido)	860-965	795-875	10-15	25-47	101-110	$\alpha+\beta$
Ti-6Al-4V (recozido)	895-930	825-869	6-10	20-25	110-114	$\alpha+\beta$
Ti-6Al-7Nb	900-1050	880-950	8,1-15	25-45	114	$\alpha+\beta$
Ti-5Al-2,5Fe	1020	895	15	35	112	$\alpha+\beta$
Ti-5Al-1,5Fe	925-1080	820-930	15-17,0	36-45	110	$\alpha+\beta$
Ti-15Sn-4Nb-2Ta-0,2Pd	860	790	21	64	89	$\alpha+\beta$
Ti-15Sn-4Nb-2Ta-0,2Pd	1109	1020	10	39	103	$\alpha+\beta$
Ti-15Zr-4Nb-4Ta-0,2Pd	715	693	28	67	94	$\alpha+\beta$
Ti-15Zr-4Nb-4Ta-0,2Pd	919	806	18	72	99	B
Ti-13Nb-13Zr (envelhecido)	973-1037	836-908	10-16	27-53	79-84	$\beta$
TMZF (Ti-12Mo-6Zr- 2Fe) (recozido)	1060-1100	1000-1060	18-22	64-73	74-85	$\beta$
Ti-15Mo (recozido)	874	544	21	82	78	$\beta$
Tiadyne 1610 (envelhecido)	851	736	10	-	81	$\beta$
Ti-15Mo-5Zr-3Al(ST)	852	838	25	48	80	$\beta$
Ti-15Mo-5Zr-3Al (envelhecido)	1060-1100	1000-1060	18-22	64-73	-	$\beta$
(Ti-15Mo-2,8Nb-0,2Si-	979-999	945-987	16-18	60	83	$\beta$
Ti-35,3Nb-5,1Ta-7,1Zr	596,7	547,1	19	68	55	$\beta$
Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr	911	864	13,2	-	80	$\beta$

Tabela 11. Fases e estrutura cristalina de Ti e ligas Ti-Mo ( Ho et al., 1999).

<b>%p Mo</b>	<b>Fase</b>	<b>Estrutura cristalina</b>
Ti CP.	$\alpha'$	Hexagonal
3-5	$\alpha'$	Hexagonal
6	$\alpha' / \alpha''$	Hexagonal / Ortorrômico
7,5	$\alpha''$	Ortorrômico
9	$\alpha'' / \beta$	Ortorrômico / ccc
10-20	$\beta$	CCC

Tabela 12. Propriedades mecânicas de Ligas Ti-Mo, fundidas (Freitas, 2005).

<b>Liga</b>	<b>Microdureza (HV 200g)</b>	<b>Módulo elástico (GPa)</b>
Ti-6Mo	270	70
Ti-7,5Mo	365	55
Ti-9Mo	320	78
Ti-10Mo	347	97
Ti-12,5Mo	348	84
Ti-15Mo	310	70
Ti-17Mo	310	78
Ti-20Mo	305	86

Tabela 13. Análise de dados da tabela 10 (Niinomi, 1998).

Liga	Tensão (LRT) (MPa) (Tração)	$\sigma_e$ (MPa)	Diferença (%) entre LRT e $\sigma_e$ $\left(\frac{LRT - \sigma_e}{\sigma_e}\right) \times 100$	Elongação(%) $Al = \left(\frac{l_f - l_0}{l_0}\right) \times 100$	Redução (área)(%) $RA = \left(\frac{A_0 - A_f}{A_0}\right) \times 100$	Módulo E (GPa)	Tipo de estrutura
TiCP1	240	170	41,18	24	30	102,7	$\alpha$
Ti-6Al-4V	860-965	795-875	8,18-10,29	10-15	25-47	101-110	$\alpha+\beta$
Ti-15Mo	874	544	60,67(maior ductilidade)	21	82(maior ductilidade)	78	$\beta$
Outras ligas da tabela 10	Valores superiores ao de Ti-15Mo(874) exceto para: Ti-15Mo-5Zr-3Al(ST); Ti-15Mo-4Nb-2Ta-0,2Pd(rec); Ti-15Zr-4Nb-2Ta-0,2Pd(rec); Ti-15Mo-5Zr-3Al(env) (18-22); Ti-15Mo-5Zr-3Al(ST) (25).	Valores superiores ao de Ti-15Mo exceto para: (544), Ti CP (2, 3,4).	Valores inferiores ao de Ti-15Mo(60,67).	Valores inferiores aos de Ti-15Mo (21), exceto para: Ti CP1; Ti-15Sn-4Nb-2Ta-0,2Pd(rec)(21); Ti-15Zr-4Nb-4Ta-0,2Pd(rec) (28); TMZF(Ti-12Mo-6Zr-2Fe)(rec) (18-22); Ti-15Mo-5Zr-3Al(env) (18-22); Ti-15Mo-5Zr-3Al(ST) (25).	Valores inferiores ao de Ti-15Mo (82).	Valores superiores aos de Ti-15Mo exceto para: Ti-35,3Nb-5,1Ta-7,1Zr (55).	$\alpha+\beta$ , para ligas de: Ti, Al, Nb; Ti, Al,Fe; Ti, Zr,Nb,TaPd(rec); Ti, Sn,Nb, Ta, Pd (rec); Ti, Sn, Nb, Ta Pd(env).  $\beta$ , para o restante das ligas.

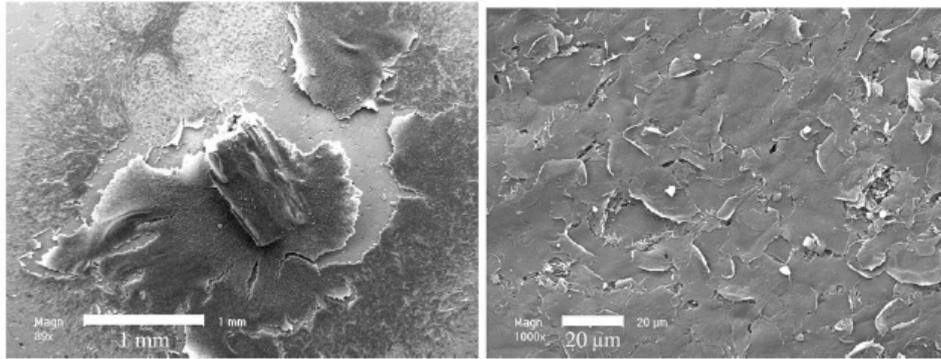


Figura 9. MEV de um implante de osso rodeado por tecido em contato com a superfície da liga Ti-60Mo, e espessura relativamente contínua da camada de tecido em maior ampliação. (Delvat et al., 2008).

- Foram investigadas a microestrutura e as propriedades mecânicas de ligas Ti-Mo-Si do tipo  $\beta$ , nas composições em fração atômica de Ti-10Mo-0,5Si, Ti-10Mo-1,25Si, Ti-10-Mo-1,50Si, Ti-10Mo-1,75Si, fundidas em forno de fusão a arco não consumível em vácuo, em temperatura maior que 3.000°C. O tempo de fusão foi 80s para cada amostra. Os resultados mostraram que Ti-10Mo-1,25Si exibiu a maior tensão compressiva e a tensão resultante entre as amostras, com módulo de elasticidade de 26,458 GPa. Ligas com composições acima de 1,25Si exibiram alta tensão compressiva e alta tensão de escoamento, mas a tensão de fratura diminuiu linearmente. Através dos resultados, o trabalho concluiu que a adição de Si pode melhorar a combinação de propriedades da liga Ti-10Mo para aplicações biomédicas (Li et al., 2011);
- Segundo Enokibara et al., (2013), foi feita uma caracterização superficial e análise de corrosão das ligas Ti-6Al-4V e Ti-10Mo, para uso dental, em meios fluoretados (neutros e ácidos). Tal estudo visou uma simulação da corrosão eletroquímica das ligas no ambiente bucal, conforme tabelas 14 e 15. Observou-se que a liga Ti-10Mo apresentou taxas de corrosão anual inferiores às correspondentes da liga Ti-6Al-4V. De acordo com os dados apresentados nas citadas tabelas, foram obtidos valores médios das taxas de corrosão anual X inferiores, para a liga Ti-10Mo, às taxas anuais Y da liga Ti-6Al-4V, tanto em meios neutros quanto em meios ácidos (ver valores abaixo):

tabela 14 (meios fluoretados neutros):

valor médio da taxa de corrosão anual para a liga Ti-10Mo (Equação 1):ano

$X=10,73 \mu\text{m/ano.}$

valor médio da taxa de corrosão anual para a liga Ti-6Al-4V (Equação 2):

$Y=13,68 \mu\text{m/ano.}$

valores, em porcentagem, a mais, de desgaste anual (Z) da liga Ti-6Al-4V em relação à liga Ti-10Mo (Equação 3):

$Z=27,49 \text{ %/ano.}$

tabela 15 (meios fluoretados ácidos):

valor médio da taxa de corrosão anual para a liga Ti-10Mo (Equação 4):

$X=28,38 \text{ %/ano.}$

valor médio da taxa de corrosão anual para a liga Ti-6Al-4V (Equação 5):

$Y=36,53 \mu\text{m/ano.}$

valores, em porcentagem, a mais, de desgaste anual (Z) da liga Ti-6Al-4V em relação à liga Ti-10Mo (Equação 6):

$Z=28,72 \text{ %/ano.}$

Os valores de X (Ti-10Mo) e Y(Ti-6Al-4V) aumentaram, para meios ácidos, mas a diferença relativa percentual  $((Y-X) / X)*100$  permaneceu quase inalterada.

- Segundo Sutou et al., (2006), foram estudadas as propriedades mecânicas da liga Ti-6Mo-4Sn SMAs (ligas com memória de forma), principalmente através de testes de tração cíclicos, em sua aplicação como fio-guia, em catéteres e vasos sanguíneos. Foi concluído que a liga possui boa trabalhabilidade, um módulo de elasticidade de 77 GPa, uma resistência à tração elevada, de 1698 MPa, quando tratado termicamente a 823 K. Estes valores decrescem com o aumento da temperatura de tratamento térmico, até 1273 K. A 1073 K, a liga mostrou-se com boa superelasticidade. Através do DRX e MEV, verificou-se que a fase simples,  $\beta$ , foi obtida no tratamento térmico dos fios a 1073 K. Foram observadas, também, que a dureza do fio guia cai com o aumento da temperatura a 1273 K e a diminuição do

módulo de elasticidade a 40 GPa, estabilizando o valor de dureza em torno de 280 HV. A liga Ti-6Mo-4Sn foi preparada através de fusão por indução em cadinho a frio. Estes estudos foram feitos como uma alternativa para obtenção de liga substituta às ligas Ti-Ni SMAs (ligas com memória de forma). A razão é que, embora estas últimas sejam amplamente utilizadas em dispositivos médicos, a toxicidade e hipersensibilidade do Ni tem sido problemática. Com isso, espera-se que uma nova classe de fios-guia, à base de titânio e isentas de níquel, possuindo propriedades mecânicas escalonadas ao longo do comprimento, possam ser desenvolvidas.

Tabela 14. Corrosão eletroquímica, p/ Ti-10Mo, Ti-6Al-4V em eletrólitos, pH 7 (neutro), em função da densidade de corrente(microampères/área) (Enokibara et al., 2013).

Eletrólitos	Ti-10Mo			Ti-6Al-4V			Diferença de desgaste (Ti-6Al-4V)-(Ti-10Mo) $((Y-X)/X) \times 100$
	Densidade de corrente de corrosão ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	Taxa corrosão ( $\mu\text{m}/\text{ano}$ )	Taxa média de corrosão anual ( $\mu\text{m}/\text{ano}$ ) (X)	Densidade de corrente de corrosão ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	Taxa corrosão ( $\mu\text{m}/\text{ano}$ )	Taxa média de corrosão anual ( $\mu\text{m}/\text{ano}$ ) (Y)	
Soro fisiológico	0,246	2,088		0,288	2,445		
Soro fisiológico + 0,1% NaF	0,976	8,270		1,154	9,776		
Soro fisiológico + 0,5% NaF	1,508	12,777		2,374	20,111		
Soro fisiológico + 1,0% NaF	2,502	21,195	10,73	3,637	30,811	13,68	27,49
Saliva artificial	0,160	1,355		0,165	1,400		
Saliva Artificial + 0,1%NaF	0,457	3,874		0,751	6,369		
Sal. Artificial + 0,5%NaF	1,401	11,873		1,984	16,807		
Sal. Artificial+1,0%NaF	2,879	24,391		2,560	21,685		

Tabela 15. Corrosão eletroquímica p/ Ti-10Mo, Ti-6Al-4V em eletrólitos, pH 4 (ácido), em função da densidade de corrente (microamperes/área) (Enokibara et al., 2013).

Eletrólitos	Ti-6Al-4V			Ti-10Mo		Diferença de desgaste (Ti-6Al-4V)-(Ti-10Mo) $((Y-X)/X) \times 100$
	Densidade de corrente de corrosão ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	Taxa corrosão ( $\mu\text{m}/\text{ano}$ )	Taxa média de corrosão anual ( $\mu\text{m}/\text{ano}$ ) (Y)	Densidade de corrente de corrosão ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	Taxa corrosão ( $\mu\text{m}/\text{ano}$ )	
Soro fisiológico	1,694	1,160		1,280	0,878	
Soro fisiológico + 1,0% de NaF	107,21	73,580	36,53	103,820	71,293	28,38
Saliva Artificial	2,539	1,742		1,410	0,967	
Soro fisiológico +1,0% NaF	101,50	69,650		58,83	40,373	

### 2.2.5.3 Resumo de pontos importantes sobre ligas (Ti-6Al-4V (primeira fase)), ligas de titânio-molibdênio e ligas de titânio-molibdênio-estanho utilizadas como biomateriais em próteses / outras aplicações.

- Passou-se a pesquisar novas ligas para implantes ortopédicos, que não apresentassem elementos citotóxicos, em face do aparecimento de problemas de saúde na utilização, a longo prazo, da liga Ti-6Al-4V, apesar da citada liga apresentar “aparente” biocompatibilidade.
- As ligas de titânio-molibdênio, conforme tabela 10, apresentam módulos de elasticidade E inferiores aos da liga Ti-6Al-4V e, também, inferiores aos valores de E das outras ligas titânio-alumínio-outro componente e titânio comercialmente puro, o que é fundamental nas aplicações em implantes. Além disso, conforme a citada

tabela, o tipo de liga obtido (titânio-molibdênio) é o  $\beta$ , o que é desejável em implantes.

- As ligas de titânio-molibdênio, que têm sido pesquisadas, apresentam boas propriedades mecânicas, tais como resistência às solicitações mecânicas de tração, boa ductilidade, conforme tabela 10, principalmente a liga Ti-15Mo e resistência à corrosão, conforme tabelas 14 e 15, para a liga Ti-10Mo.
- A liga Ti-6Mo-4Sn, pesquisada para uso como fio guia em catéteres e vasos sanguíneos, em substituição às ligas de Ti-Ni, em face da toxicidade e hipersensibilidade do Ni, apresenta valores de E e de resistência à tração expressivos. Os mesmos variam entre 77 e 39,5 GPa e 1698 e 875 MPa, respectivamente, para uma variação de temperatura, correspondente, entre 823 K e 1273 K.
- Em face da aplicação da liga deste trabalho, Ti-15Mo-4Sn, ser em implantes ósseos de coluna vertebral, buscou-se a porosidade adequada, sem comprometer a resistência mecânica, para a obtenção do E adequado, compatível com o do osso cortical humano (10-30GPa).
- Os testes de compressão mostraram que a liga sinterizada Ti-60Mo, segundo Delvat et al., (2008), apresentou uma solução sólida homogênea, com porosidade muito maior que as outras ligas de Ti-Mo analisadas, sendo muito dúctil em comparação com a liga Ti-6Al-4V. Apresentou, também, excelente citocompatibilidade (fig 9) e maior adesão celular devido à sua porosidade relativamente alta, o que é altamente desejável em implantes.
- Segundo Li et al., (2011), com a adição de silício, entre as ligas analisadas, Ti-10Mo-0,5Si, Ti-10Mo-1,25Si, Ti-10-Mo-1,50Si e Ti-10Mo-1,75Si, a liga Ti-10Mo-1,25Si apresentou um módulo de elasticidade de 26,458 GPa, compatível com o E do osso cortical humano (entre 10 e 30 GPa), o que é altamente desejável em implantes.

## **2.3 Considerações sobre técnicas de sinterização (Metalurgia do Pó).**

### **2.3.1 Preparação de titânio puro poroso para aplicações médicas.**

Um bom material de implante deve ter boa permeabilidade e resistência. Para o crescimento do tecido ósseo dentro dos poros e a conectividade dos macroporos, o material deve ter, pelo menos, 55% de porosidade (Esen et al., 2007),(Bram et al., 2006). O “**space holder**” garante a porosidade.

Neste trabalho foi utilizado pó de titânio disponível comercialmente (Atlantic Equipment Engineers), com pureza de 99,9%, com tamanho de grão médio de 45 µm e morfologia irregular. Para produzir titânio poroso, foi utilizado o método “**space holder**”, segundo Ishizaki et al., (1998). Neste processo, o pó de titânio fino foi misturado com a substância “**space holder**”(espaçador) e submetida a um pressão de 200 MPa, à temperatura ambiente. O “**space holder**” foi removido através de tratamento térmico à 100°C por 10 h e o titânio remanescente foi sinterizado à 1120°C, por 7 horas em um forno a vácuo. Após a sinterização, a pureza do titânio poroso é considerada sendo mantida acima de 99%. O pó bicarbonato de amônia, NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> (Sigma-Aldrich), com 99% de pureza foi utilizado como o material “**space holder**”, entre 500 e 800 µm. O material espaçador foi escolhido de tal maneira que se decompõe, completamente, em baixa temperatura. A razão em peso escolhida, do “**space holder**” para o titânio foi de 60%-40%, para obter a porosidade desejada (60%), densidade relativa de 0,4. O titânio com 60% de porosidade foi escolhido, não somente porque permite o crescimento do osso para dentro dos poros, mas, também, porque apresenta resistência e tenacidade apropriadas para aplicações biomédicas. (Kashef et al., 2010).

### **2.3.2 Preparação de ligas titânio-níquel porosas para aplicações médicas.**

Nesse estudo, um pó pré-ligado, esférico, de titânio e níquel (Ti-50,8% at Ni, 99,9% de pureza, da National GmbH & Co., KG, Berlin, Germany), foi utilizado como matéria prima para a produção de TiNi poroso, para evitar a formação de intermetálicos secundários durante o processamento. A sinterização convencional, com a técnica do “**space holder**”(espaçador), foi aplicada para o processamento de ligas porosas. Nelas, um pó de magnésio esférico de tamanho de grão médio de

450  $\mu\text{m}$  (99,82% de pureza, Tang Shan Wei Hao Magnesium Powder Co, Ltd., Tangshan, Hebei Province, China) foi usado como o “**space holder**”. O magnésio foi utilizado devido à sua alta afinidade com o oxigênio, conduzindo ao impedimento da oxidação do titânio, um problema grande no processamento de ligas de titânio. A porosidade das amostras foi ajustada entre 44-64 % vol, através da variação da quantidade de magnésio adicionado ao pó de TiNi. Como a dimensão dos pós de magnésio determina a dimensão de poro final a ser obtida, o pó de magnésio foi selecionado na faixa de 250-600  $\mu\text{m}$ , o qual é conveniente para aplicações biomédicas. Os pós de TiNi e magnésio foram misturados na presença de 5% em peso de solução de álcool polivinílico (2,5% em peso de PVA + água destilada), utilizada como aglutinante, antes da compactação através de prensa hidráulica, a uma pressão de 400 MPa. Os compactados, tendo um diâmetro de 10 mm foram sinterizados a 1200 °C, por 2 horas em uma atmosfera de argônio de alta pureza, para evitar a oxidação do titânio, altamente reativo. A uma temperatura maior que 650 °C, a taxa de remoção de oxigênio da câmara é aumentada e há uma separação gradual do TiNi, até a evaporação total do magnésio. As porosidades obtidas de 49%, 58% e 64% em volume, as quais são apropriadas para aplicações em implantes em termos de propriedades mecânicas, foram as selecionadas neste estudo (Nakas et al., 2011).

### 2.3.3 Preparação de ligas porosas de Ti-15Mo utilizando pós de TiH<sub>2</sub> e Mo.

Pós comerciais de TiH<sub>2</sub> e Mo (tamanho de grão médio de 14  $\mu\text{m}$  e 24  $\mu\text{m}$ , respectivamente), foram misturados e combinados por 24 horas, de acordo com a composição nominal de pós Ti -15% p Mo. O NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>, utilizado como “**space holder**”(espaçador) (tamanho de 106  $\mu\text{m}$ ), foi misturado com os pós metálicos (com conteúdo 0, 12,5, 25,0 e 37,5 % em peso, respectivamente, para regular e controlar as características de poro e as propriedades mecânicas da liga porosa Ti-15Mo. Os pós misturados foram prensados a frio, em corpos verdes, com um tamanho de diâmetro 10 mm X 18 mm de altura, a uma pressão de 100 MPa. Em seguida, eles foram colocados em um forno, em vácuo e aquecidos a 473K, por 2 horas, para decompor o “**space holder**”, e sinterizados a 1123, 1273, 1373K, por 4 horas, respectivamente, e, então, resfriados a ar. A decomposição do hidrogênio dos pós

de  $TiH_2$  pode se tornar uma atmosfera de proteção durante a sinterização do pó, (Bertheville et al., 2004). A liga sinterizada Ti-15%Mo foi cortada em amostras com um tamanho de diâmetro de 10mm X 14,5mm de altura. As porosidades obtidas foram: 7,9%, 29,7%, 43,2% e 62,5 %, com tamanhos de poro médio de 12  $\mu m$ , 145  $\mu m$ , 162  $\mu m$  e 191  $\mu m$ , correspondentes, respectivamente, às porcentagens de 0;12,5;25,0 e 37,5% em peso de  $NH_4HCO_3$  adicionadas (Li et al., 2009).

#### **2.3.4 Preparação de compósitos titânio-diamante para uso como biomateriais.**

Foi utilizada a sinterização convencional, com um outro “**space holder**”, a cânfora, na preparação de corpos de prova titânio-diamante, de 5 mm de diâmetro por 4 mm de altura. A metalurgia do pó foi utilizada em três fases. Primeiramente, foi feita a mistura de pós metálicos e/ou elementos de liga (Ti com tamanho médio de partícula de 40  $\mu m$ , alta pureza (99,99%), (MERCK), e pó de Diamante série Micron + MDA M 0,25, alta pureza, formato esférico, com tamanho médio de partícula de 0,25 $\mu m$ , (Element Six) e a cânfora, utilizada, também, como lubrificante, de forma homogênea. Em seguida, foi feita a compactação ou moldagem, a 100 MPa, que consiste na aplicação de pressão sobre a mistura, no interior de matrizes com o formato do produto final desejado, originando a chamada peça verde. Finalmente, foi feita a sinterização, que é a aplicação de calor abaixo do ponto de fusão, realizada em fornos em vácuo, com ciclo, temperatura e tempos específicos para cada tipo de pó (1250°C, por 2 horas). Os corpos de prova utilizados foram de Ti puro, Ti com 2% de diamante, Ti com 5% de diamante, Ti com 10% de diamante. Foram obtidas, respectivamente, porosidades de 22, 29, 26 e 30% e valores de E respectivos de 7,6; 3,8; 5 e 8,4 GPa, semelhantes ao E do osso humano e tensões limite de escoamento respectivas de 210, 210, 175 e 92 MPa (Guimarães, 2012).

#### **2.4 Considerações sobre o osso-implante (coluna vertebral).**

- Segundo Doblaré et al., (2004), sob o ponto de vista macroscópico, os tecidos ósseos são porosos, não homogêneos e anisotrópicos. Faz-se distinção entre dois tecidos ósseos, o trabecular e o compacto ou cortical. O primeiro possui de 50 a 95% de porosidade com poros de cerca de 200  $\mu m$ . É encontrado em ossos

cúbicos, lisos e no final dos grandes ossos O segundo pode ser encontrado com porosidade entre 5 e 10% e poros com tamanhos próximos a 50  $\mu\text{m}$  ( Ver figura 10).

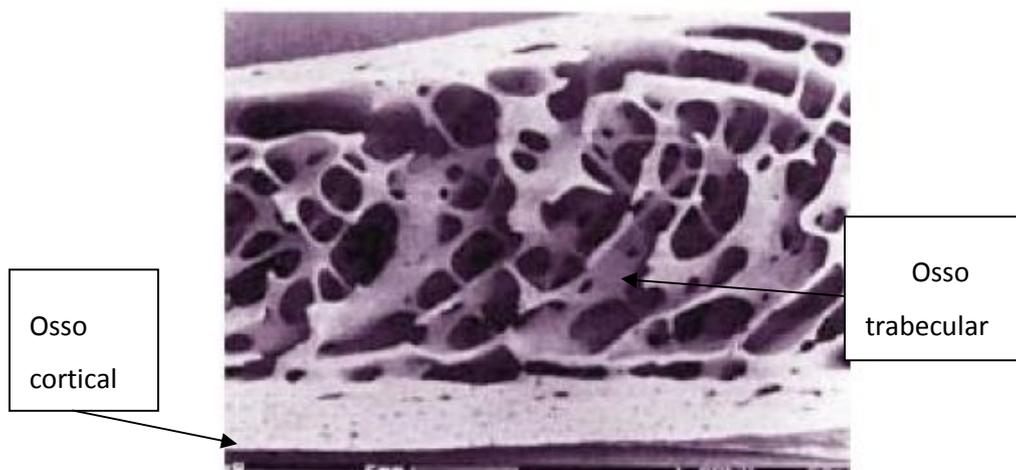


Figura 10. Distinção entre dois tecidos ósseos: trabecular e o compacto ou cortical (Serdeira, 1994).

- Segundo Frymoyer, (1991), a coluna vertebral é uma estrutura óssea que combina excelente mobilidade e rigidez, além de permitir o amortecimento de cargas. Possui 24 vértebras móveis, posicionadas umas sobre as outras, apoiadas no osso sacro (bacia). Quando vista de perfil, pode ser dividida, de acordo com as curvaturas, ao longo do comprimento, em: cervical, torácica e lombar. A coluna cervical tem como principal função os movimentos de flexo-extensão e rotação lateral do pescoço. A coluna lombar permite a aproximação do tronco ao chão e a coluna torácica possui a menor mobilidade de todas. Portanto, devido à mobilidade e maiores cargas, os problemas de desarranjos funcionais são mais frequentes na parte cervical e lombar do que na torácica.
- Segundo Moreira et al., (2003), Aparício et al., (2000), os tecidos ósseos são, estruturalmente, formados por hidroxiapatita. Este é o principal componente orgânico dos ossos,  $(\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2)$ , o qual constitui 70% da massa óssea. Há, também, colágeno, proteoglicanos, proteínas sem colágeno, e água.
- Segundo Frymoyer, (1991), Netter, (1987), a coluna vertebral é composta por 33 vértebras, das quais 24 se unem para formar uma coluna flexível. De cima para baixo, C1 a C7, cervicais, T1 a T12, torácicas, L1 a L5, lombares, S1 a S5, 1 sacral e 4 coccígeas. As vértebras sacrais e coccígeas são chamadas de vértebras falsas

porque no adulto são fundidas para formar o sacro e o cóccix. As demais vértebras, cervicais, torácicas e lombares são denominadas verdadeiras porque permanecem distintas por toda a vida (ver figura 11). A estrutura que tem a função de amortecer cargas e pressões ao longo da coluna vertebral é o disco intervertebral, conforme mostrado na figura 12. Os discos intervertebrais são compostos de duas estruturas principais: o núcleo pulposos e o anel fibroso. O núcleo pulposos é o responsável pelo amortecimento de cargas. O anel fibroso tem função estrutural no disco (ver figura 12).

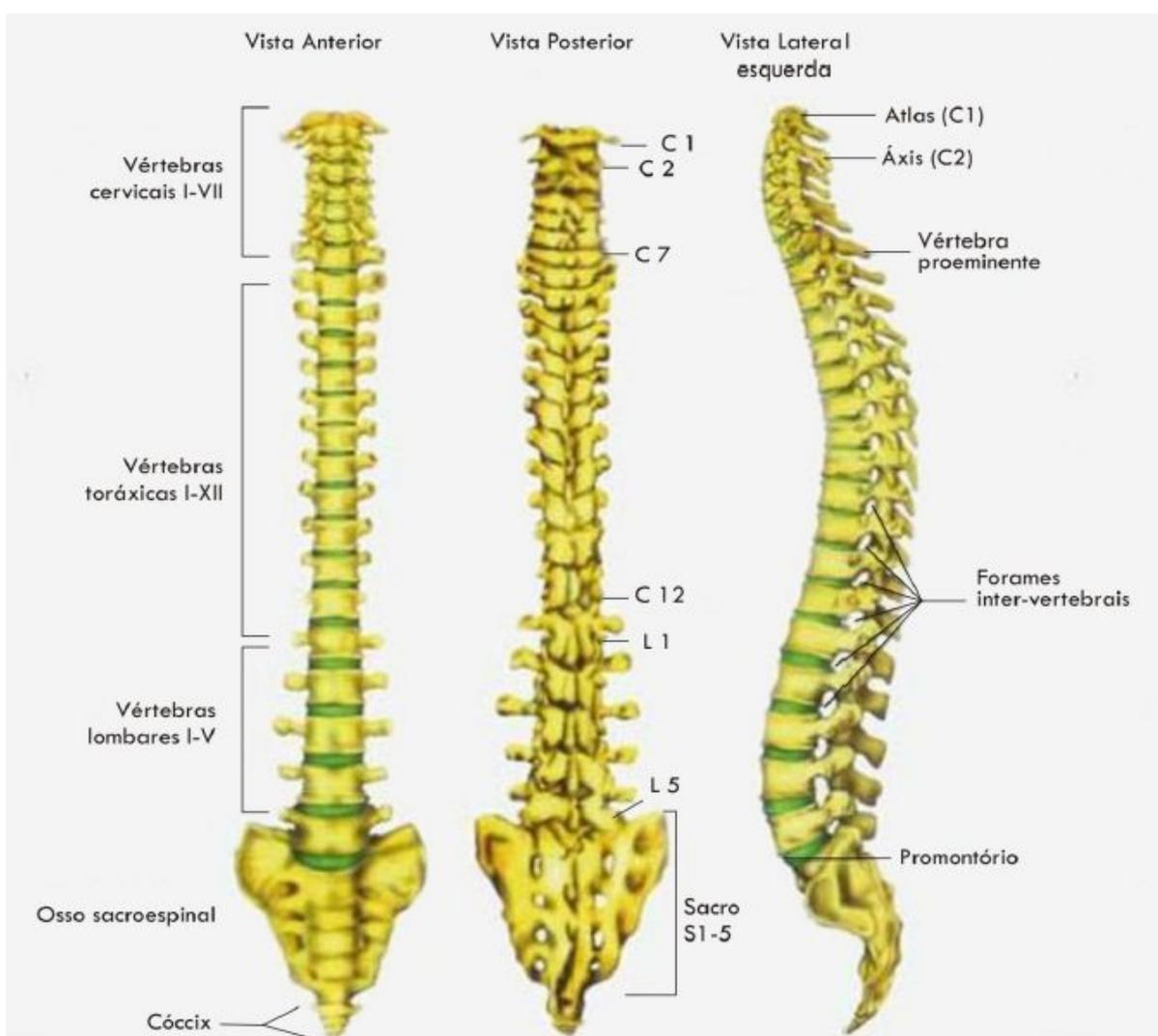


Figura 11. Estrutura e divisões da coluna vertebral (Buja et al., 2007).

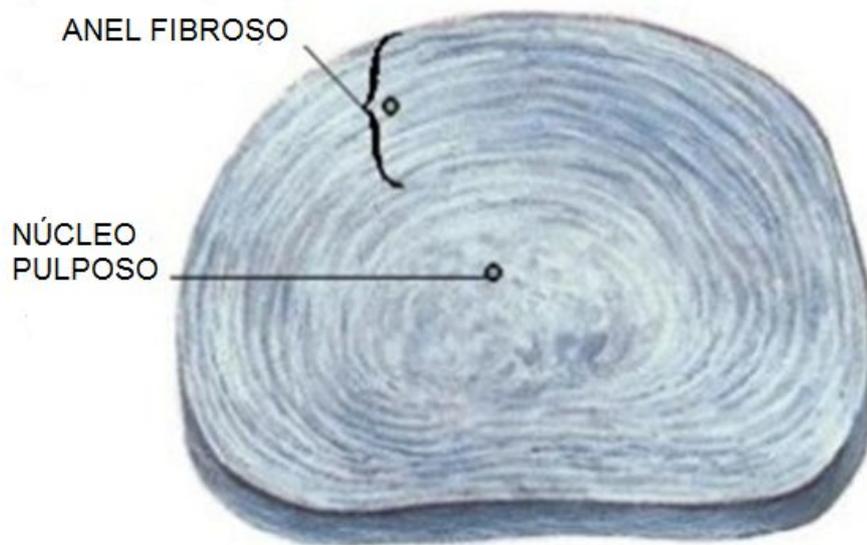


Figura 12. Disco intervertebral (Buja et al., 2007).

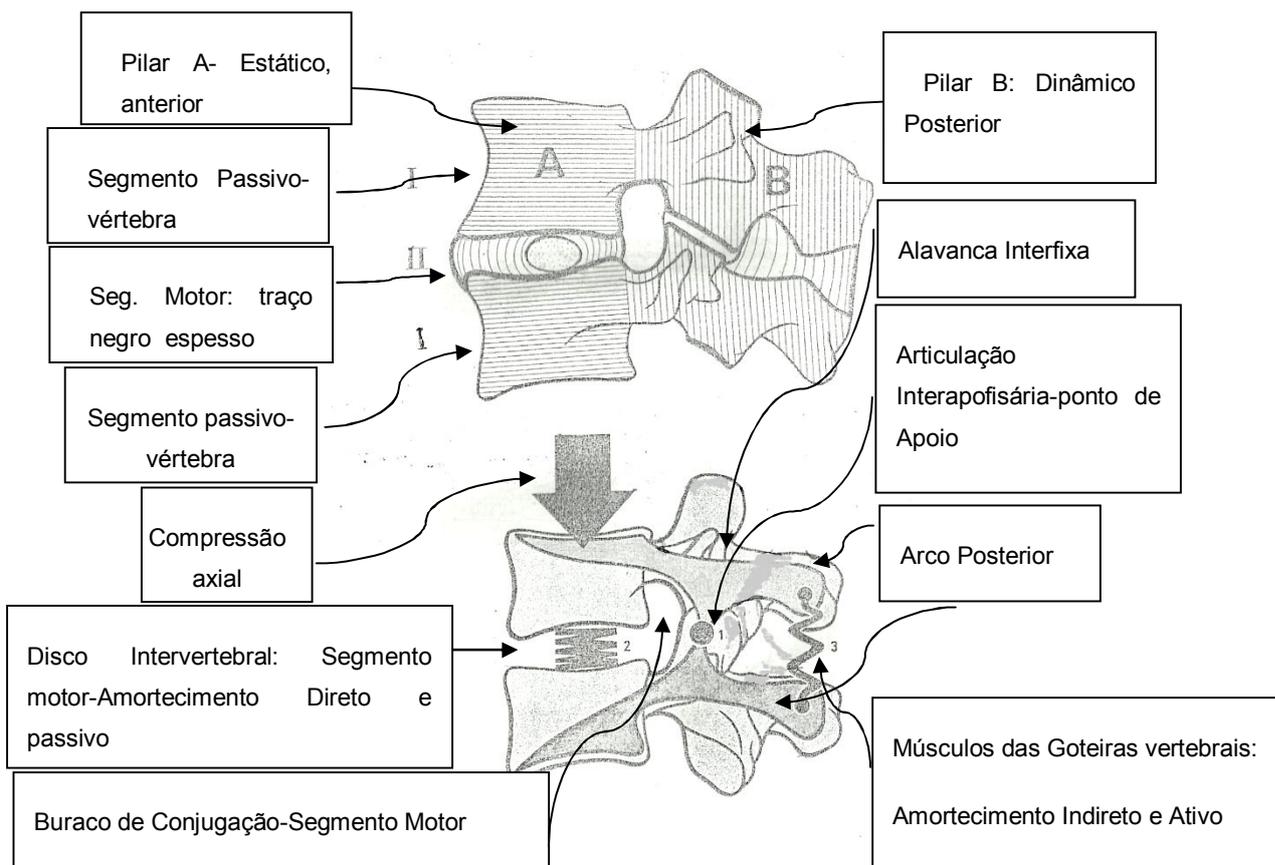


Figura 13. As divisões funcionais da coluna vertebral (Kapandji, 2000).

## **2.5 As divisões funcionais da coluna vertebral.**

Segundo Kapandji, (2000), de uma maneira resumida, são apresentados os principais elementos funcionais da coluna vertebral, através da descrição de uma das várias componentes do conjunto, a vértebra, que é uma alavanca interfixa, e trabalha como tal. Há a carga, gerando, neste exemplo, uma compressão axial. A carga produz um momento motor, igual ao produto da mesma pelo braço motor, distância entre o disco intervertebral e a articulação interapofisária (ponto de apoio). A força de reação, produzida pelos músculos das goteiras vertebrais, gera um momento resistente, igual ao produto da mesma pela distância entre os arcos posteriores e a articulação interapofisária (ponto de apoio). Para que se tenha o equilíbrio, o momento motor, produzido pela carga, deverá ser igual ao momento resistente, produzido pela força de reação, fornecida pelos músculos das goteiras vertebrais.

O disco Intervertebral, do segmento motor, é o responsável pelo amortecimento direto e passivo (sem controle cerebral) da força axial, enquanto que os músculos das goteiras vertebrais, da parte ou segmento resistente, são os responsáveis pelo amortecimento indireto e ativo (com controle cerebral).

## **2.6 Considerações acerca dos esforços (cargas) sobre a coluna vertebral.**

### **2.6.1 Pequenas noções sobre biomecânica.**

Segundo PET EEFÉ-USP, 2013, **“Biomecânica é uma ciência interdisciplinar que descreve e analisa o movimento humano e de animais, se utilizando de aplicações mecânicas, considerando as propriedades do sistema biológico. Estuda as forças internas e externas e seus efeitos nas estruturas biológicas. Seu objetivo é a análise física do movimento dos sistemas biológicos, levando em consideração as particularidades fisiológicas e anatômicas bem definidas”**.

Segundo La Torre et al., (2008), Granata et al., (1995), o cálculo das forças e dos momentos internos, gerados no corpo humano, durante a tarefa de levantar objetos do solo tem sido um dos grandes desafios da Bio-mecânica. A atividade do levantamento de objetos vem sendo consistentemente abordada, como um fator de

risco, que pode precipitar o processo de degeneração do disco intervertebral e o desenvolvimento da dor lombar, segundo La Torre et al., (2008), Dolan et al.,(1998), Jager et al., (1999), Burdorf, (2000), Kingma et al., (2001), Wilke et al., (1999), Wilke et al., (2001), Ferguson et al., (2004) e Adams et al., (2005). A tarefa de levantar objetos do solo é um movimento complexo. A relativa contribuição de cada elemento desse sistema tem importância decisiva na performance do levantamento, conforme La Torre et al., (2008) e Simon et al.,(1997). Entretanto, mesmo com a adequada escolha dos mecanismos corporais, durante a atividade, existe uma alteração potencial das estruturas posteriores da coluna vertebral, em virtude das forças de compressão e torção resultantes do próprio levantamento. Durante o levantamento, ocorre uma sobrecarga na articulação intervertebral L5/S1. A técnica de levantamento utilizada afeta tanto a cinemática quanto a cinética da coluna vertebral, conforme La Torre et al., (2008) e Kingma et al., (2004). Lesões na coluna vertebral podem ocorrer quando forças, dentro de parâmetros normais, são aplicadas em tecidos anormalmente fracos, ou quando forças elevadas, fora dos parâmetros de normalidade, são aplicadas em tecidos normais, La Torre et al., (2008) e Adams et al., (2005). Segundo NIOSH, em L5/S1, ocorrem 85 a 95% de herniações e, por essa razão, há o maior direcionamento dos estudos neste ponto. Por tudo isso, há a necessidade de compreender e mensurar os diferentes tipos de forças, sejam elas resultantes musculares (FM) ou resultantes articulares (FA). As mesmas atuam em sentidos e direções variadas, com diversas magnitudes e frequências, no sistema músculo-esquelético, durante a tarefa de levantar objetos do solo. A compreensão e mensuração das forças passa a ser preponderante, uma vez que essas forças podem gerar disfunções músculo-esqueléticas.

No entanto, em virtude da natureza invasiva e dependência de recursos tecnológicos avançados, esses estudos de mensuração direta não são encontrados em larga escala, sendo considerados impróprios para avaliação de situações do cotidiano, fora do ambiente do laboratório de pesquisas, segundo La Torre et al., (2008), Dalla Vecchia et al.,(1997) e Dalla Vecchia et al., (1999). Dessa forma, o desenvolvimento de estudos que utilizem técnicas não invasivas na avaliação da sobrecarga mecânica durante a atividade de levantamento parece ser uma alternativa interessante. A técnica da “**dinâmica inversa**” consiste em um método não invasivo,

tradicionalmente utilizado, para quantificar as forças e os momentos internos geradores dos movimentos, conforme La Torre et al., (2008), Dalla Vecchia et al.,(1997), Dalla Vecchia et al., (1999), Amadio, (2000), Amadio et al., (2000), Amadio, (2002), Loss et al., (2002), Soares et al., (2004) e Loss et al., (2006). A solução inversa do problema parte da determinação experimental da posição dos segmentos e da diferenciação numérica para a obtenção das variáveis cinemáticas (velocidade e aceleração). Há, também, a mensuração das forças externas e a determinação dos parâmetros antropométricos, conforme La Torre et al., (2008) e Loss et al., (2006). A seguir, um diagrama e definições elucidativas da técnica da dinâmica inversa (figuras 14, 15 e 16), para uma melhor compreensão dos estudos citados.

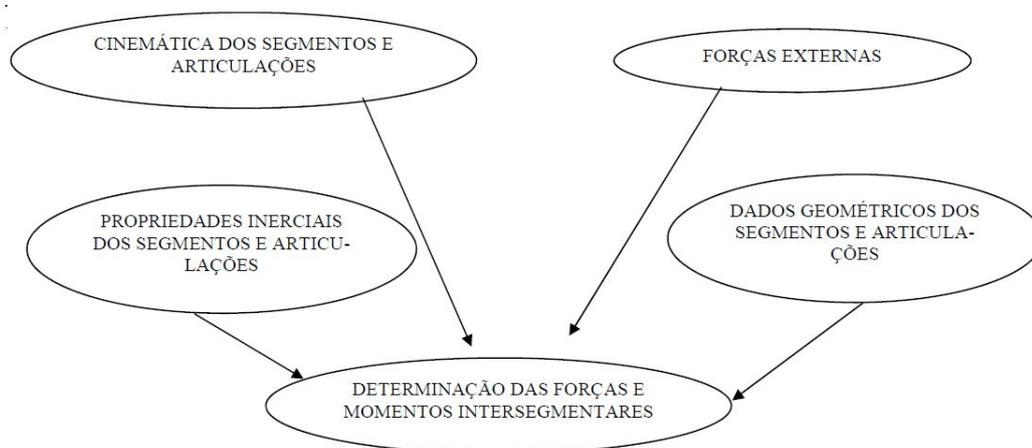


Figura 14. Dinâmica Inversa (PET EEFE-USP, 2013).

Definições, dentro da utilização da técnica da Dinâmica Inversa (PET EEFE-USP, 2013):

- Cinemetria (Cinematografia, Opto eletrônico, Câmeras digitais): determina como o movimento foi realizado, através de deslocamento, velocidade e aceleração (cinemática dos segmentos e articulações).
- Dinamometria: determina força de reação do solo, pressão e forças internas (tração ligamentar, compressões articulares, compressões de discos, torções ósseas) (forças externas).

- Eletromiografia (EMG): determina músculos ativos, intensidade e duração da ação muscular e coordenação muscular, através do estudo da atividade muscular, a partir do estímulo elétrico e da somatória dos potenciais de ação.
- Antropometria: determina peso, centro de massa, centro de gravidade, centro de volume (dados geométricos) e propriedades inerciais.

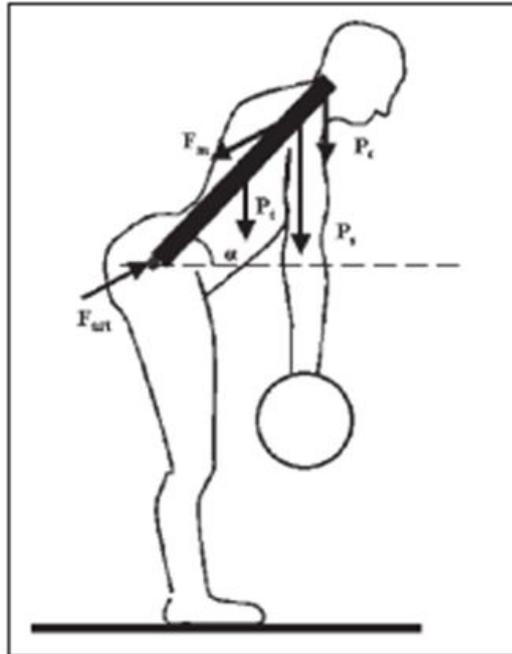


Figura 15. Diagrama de forças de ação, reação, distâncias (braços de alavanca), na vértebra L5/S1, durante o levantamento de uma carga, segundo Cálculo das Forças Internas na Coluna Lombar pela técnica da Dinâmica Inversa, (La Torre et al., 2008).

Com o dado do gráfico ( Figura 16 ), tem-se, dividindo o valor 350 kg, que é o valor da força na articulação da vértebra L5/S1, por 68 kg, que é o valor do peso de uma pessoa considerado por La Torre et al., (2008) :

$$n = \frac{350}{68} = 5,147 \text{ ( Equação 7 ) (número de vezes em que a força em L5/S1(350 kg) é}$$

maior que a força peso da pessoa (68 kg), para uma carga de elevação de 17 kg (25% de 68 kg), a uma inclinação  $\alpha$ , da coluna, de  $45^\circ$ ).

Segundo Santa Maria, (2001), foram determinadas as forças atuantes, durante os movimentos de flexão/extensão da coluna vertebral, de maneira precisa, utilizando-se de medições simultâneas, com procedimentos de Cinemetria, Ressonância

Magnética e Antropometria. Com a região lombar da coluna vertebral a 45° com a horizontal, com um indivíduo elevando uma carga igual a 20% do seu peso e, com o uso do programa ou software MATLAB, determinou-se que a sobrecarga R gerada na coluna vertebral, em L5/S1 é de 5,17 vezes o peso do corpo.

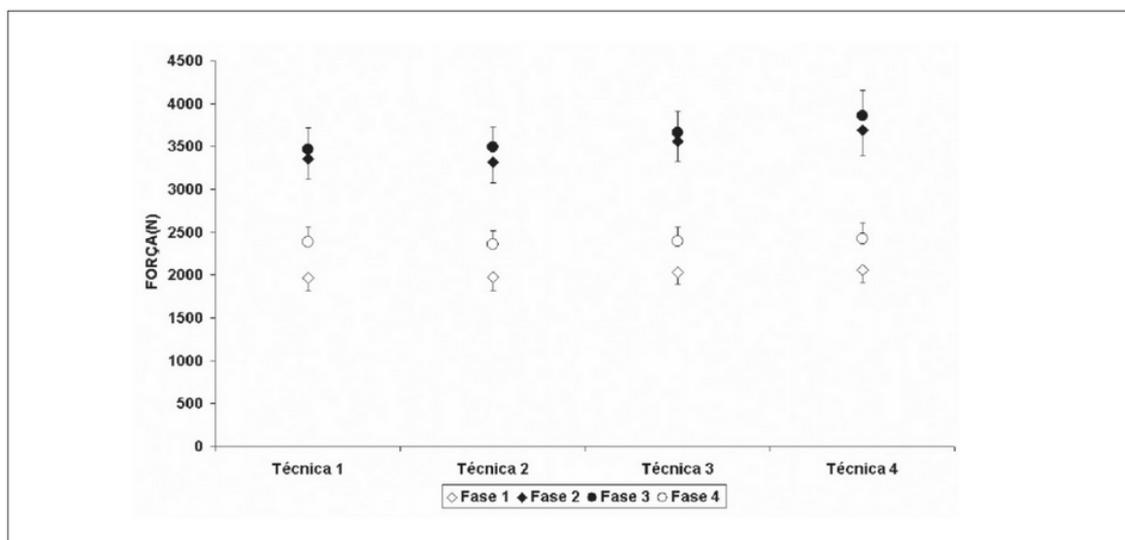


Figura 16. Gráfico da força na articulação na vértebra L5/S1(em torno de 3.500 N(350 kgf)), durante o levantamento de uma carga, conforme o Cálculo das Forças Internas na Coluna Lombar pela técnica da Dinâmica Inversa (La torre et al., 2008).

Segundo Pequini, (2000), (figura 17), tem-se uma figura com gráfico de esforços sobre o terceiro disco lombar, para diversas posições do corpo. Dr Nachemson colocou um aparelho especial de medir pressão dentro do núcleo pulposo do disco e verificou que, conforme a posição do corpo, ou seja, a postura, essas pressões internas são muito variáveis. Na pessoa deitada de barriga para cima, o disco suporta um peso de 25 Kgf (se for uma pessoa de 70 kgf); se ela virar de lado, esse peso sobe para 75 Kgf; se ficar em pé, para 100 kgf, etc. Portanto, quanto mais inadequada a postura maior será o desgaste dos discos.

Estas considerações, conforme La Torre et al., (2008), Santa Maria, (2001) e Pequini, (2000), servem para mostrar que a sobrecarga no disco intervertebral é alta nos levantamentos de cargas, mesmo para pequenos valores das mesmas.

### 2.6.2 Limites de peso para levantamento.

Segundo Santa Maria, (2001), de acordo com a FUNDACENTRO (1982), para um operário brasileiro, os limites de peso, que podem ser levantados, sem causar problemas à saúde, são: para adultos de 18 a 35 anos, homens, 40 kgf, mulheres, 20 kgf; de 16 a 18 anos, homens, 16 kgf, mulheres 8 kgf; menos de 16 anos, é proibido o levantamento de carga. Recomenda-se, para as mulheres, 50% dos valores máximos de levantamento de peso indicados para os homens. Aos jovens, de 16 a 18 anos, recomenda-se que executem, ocasionalmente, o levantamento de, no máximo, 40% do peso destinado aos adultos. O levantamento de peso para pessoas idosas deve ser evitado, pois seus ossos são frágeis e sua força muscular é pequena (FUNDACENTRO, 1991).

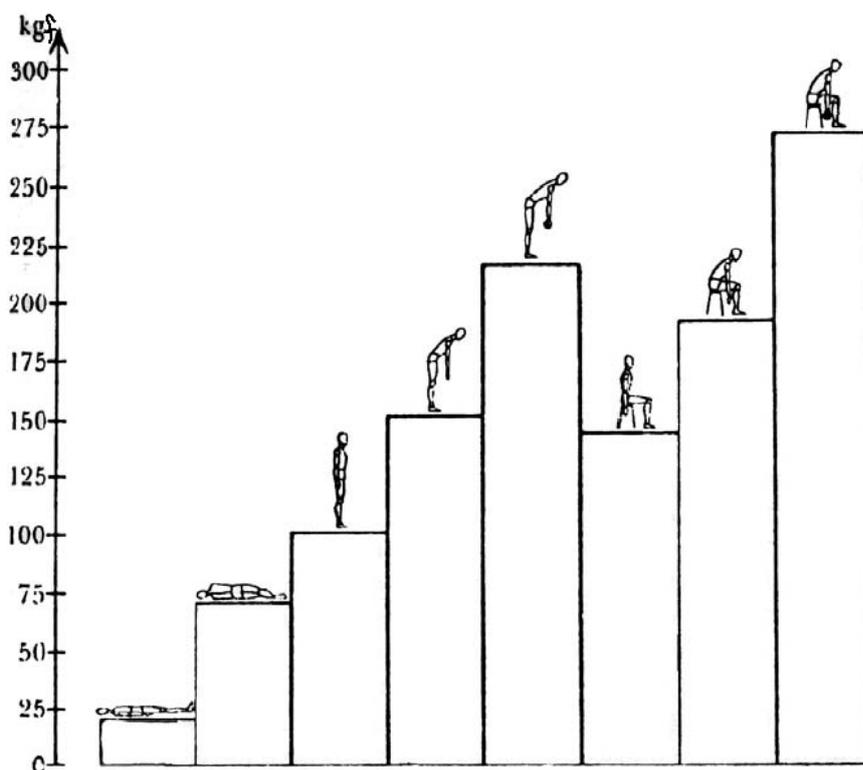


Figura 17. Esforços sobre o terceiro disco lombar, para diversas posições do corpo, para uma pessoa de 70 kgf (Knoplich, 1982).

### 2.6.3 Esforços de compressão que causam a ruptura da vértebra.

No entrecruzamento de três sistemas trabeculares, existe um local de menor resistência, especificamente um triângulo, o que explica a fratura cuneiforme da vértebra. O início do esmagamento na vértebra da coluna vertebral ocorre quando a mesma é submetida a uma carga de 600 kgf e o esmagamento total se dá com 800 kgf de carga (Kapandji, 2000).

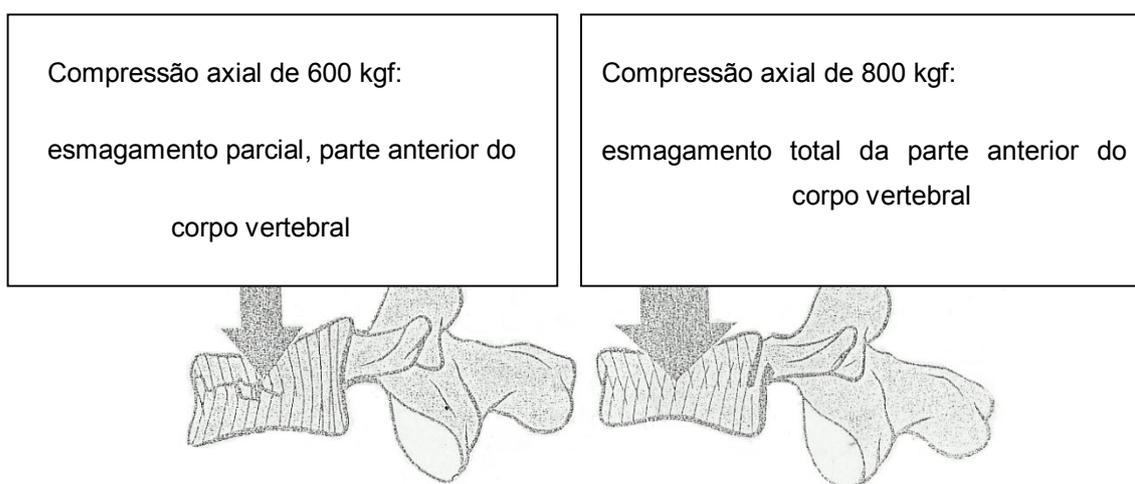


Figura 18. Ruptura da vértebra sob esforços de compressão axial.

Devido à frequência de lesões do dorso, com suas subsequentes repercussões econômicas, a mecânica da coluna vertebral tem sido estudada intensamente. Em Souza, (2009), comenta-se que alguns autores, procurando quantificar as forças normalmente encontradas sobre a coluna vertebral, usaram modelos biomecânicos, um com forças compressivas de 10.000 N sobre L5, outro com 4.250 N de compressão (Haer et al., 2001). Kumar e Davis, em modelos dinâmicos, sugeriram forças compressivas máximas de 7.000 N. Normalmente, os levantamentos dinâmicos podem ser considerados duas vezes mais estressantes que sustentações estáticas, para a mesma resistência (Kumar, 1999), (Davis,1984).

## 2.7 Considerações complementares sobre a coluna vertebral.

O primeiro tecido a entrar em contato com o implante é o sangue. O coágulo sofrerá uma série de eventos biológicos que terminarão na formação de tecido ósseo ao redor do implante. O implante entrará em contato com porcentagens variáveis de osso cortical, osso trabecular e medula óssea. Essa característica aponta para o fato de haver, na verdade, várias interfaces com o implante (Silva, 2013). Com base nesta revisão bibliográfica, onde os principais conceitos teóricos relativos a esta pesquisa foram expostos, destacou-se, em primeiro lugar, a importância dos biomateriais no mundo moderno, justificado de forma quase imediata. Foi apresentada uma comparação entre as propriedades físicas e mecânicas dos implantes, com as mesmas propriedades dos ossos, bem como foram apresentadas as principais características e propriedades de outras ligas pesquisadas. Assim, esta pesquisa (liga de Ti-15Mo-4Sn) situou-se, dentro do estado da arte apresentado nesta revisão, num patamar de propriedades. Estas são: uma liga  $\alpha + \beta$ , baixa densidade, módulo elástico próximo ao do osso da coluna vertebral (vértebras lombares), definido, também, em função do volume de poros desejado para o sucesso do implante, dureza compatível, resistência ao desgaste (abrasão), etc. Através da comparação das características da liga desta pesquisa com as características de outras ligas para uso com a mesma finalidade, presume-se que a proposta deste trabalho irá apresentar resultados satisfatórios para uso como biomateriais (valores compatíveis com os valores da tabela 16).

Tabela 16. Propriedades mecânicas do osso (Silva, 2013).

Propriedades mecânicas	Longitudinal	Transversal
Lim. Res. à Compressão (MPa)	70-280	53
Lim.Res. à Tração (MPa)	70-160	50-53
Módulo de Young (GPa)	11-21	5-13
Microdureza (VPN)	30-60	-
Tenacidade à fratura ( $MPa\sqrt{m}$ )	2-5	8

## CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS.

### 3.1 Materiais.

#### 3.1.1 Descrição geral.

Neste estudo foram utilizados, na preparação dos corpos de prova, para o processo de sinterização, para os diversos testes, procedimentos e ensaios, pós de Ti, Mo e Sn, todos de alta pureza, de formato irregular, fabricados pela BRATS SINTERING FILTERS, SPECIAL METAL POWDERS, como descritos nas tabelas 17, 18 e 19. Também foi utilizada a cânfora em pó, na proporção de 2%, com o objetivo de permitir uma boa aglomeração, lubrificação e atuação, de forma secundária, como detentora de espaço ou espaçador (**space holder**), para contribuir com o aumento da porosidade.

Tabela 17. Pó de titânio – especificações.

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

Tabela 18. Pó de molibdênio – especificações.

Especificações do pó de Molibdênio utilizado nos experimentos	
Formato	Irregular e esponjoso
Tamanho médio de partícula	3,5 $\mu\text{m}$
Grau	cp
Densidade	10,28 g/cm <sup>3</sup>
Fabricante	EEL / USP

Tabela 19. Pó de estanho – especificações.

Especificações do pó de Estanho utilizado nos experimentos	
Formato	Irregular
Tamanho médio de partícula	45 $\mu\text{m}$
Densidade	7,27g/cm <sup>3</sup>
Fabricante	BRATS

### 3.2 Métodos.

#### 3.2.1 Misturas e amostragem.

Os pós de Ti, Mo, Sn e cânfora foram misturados, onde o processo consiste em adicionar uma quantidade específica dos elementos de pó do metal base ,T, a elementos de liga, Mo, Sn e lubrificante (cânfora), misturados de forma homogênea. As amostras possuem a seguinte composição:

- Ti -15%Mo - 4%Sn (ver tabelas 10, 11 e 12, pag.43 e 44).

As amostras tiveram tamanhos diferentes, de acordo com o ensaio que foi realizado: para os ensaios de compressão e abrasão tiveram as dimensões de 09 mm de diâmetro por 14 mm de altura (A1) e para os demais ensaios tiveram as dimensões de 05 mm de diâmetro por 05 mm de altura (A2) (Figura 19).

As amostras foram separadas da seguinte forma: 02 (duas) amostras para ensaio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), 01(uma) para ensaio de raio X (DRX), 03 (três) para ensaios de dureza e microdureza, 05 (cinco) para ensaio de compressão e 05 (cinco) para o ensaio de abrasão. Assim, tem-se um total de 60 amostras para as três diferentes temperaturas de sinterização (12 amostras de reserva). As densidades teóricas das amostras, objeto deste trabalho, foram determinadas a partir da regra das misturas, segundo Callister Jr., (2002), representada pela equação 8.

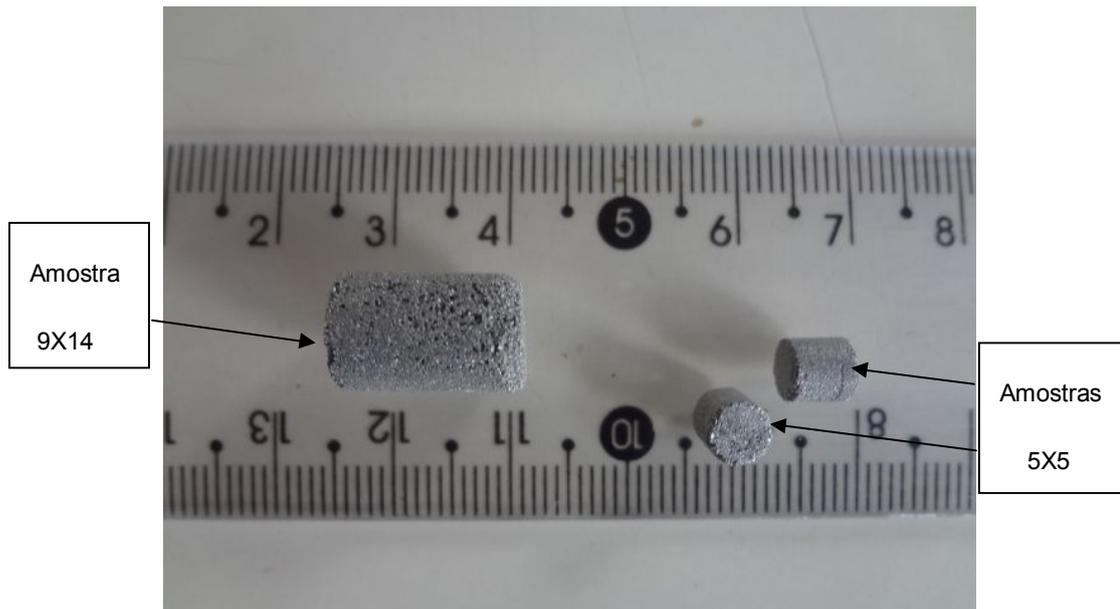


Figura 19. Corpos de prova (09 mm x 14 mm) e (05 mm x 05 mm).

Os volumes das amostras foram determinados pela equação 9 e, em seguida, foi possível determinar a massa total para cada amostra de acordo com a equação 10.

$$\rho_T = \frac{m_A + m_B + m_C}{\frac{m_A}{\rho_{TA}} + \frac{m_B}{\rho_{TB}} + \frac{m_C}{\rho_{TC}}} \quad (\text{Equação 8})$$

onde:

$\rho_T$  é a densidade teórica da liga

$m_A$  é a massa do elemento A

$m_B$  é a massa do elemento B

$m_C$  é a massa do elemento C

$\rho_{TA}$  é a densidade teórica do elemento A

$\rho_{TB}$  é a densidade teórica do elemento B

$\rho_{TC}$  é a densidade teórica do elemento C

$$V = \frac{\pi D^2 h}{4} \quad (\text{Equação 9})$$

onde: V, volume da amostra

D, diâmetro da amostra

h, altura da amostra

$$m_T = \rho_T \times V \quad (\text{Equação 10})$$

onde:

$m_T$ , massa total da amostra

$\rho_T$ , densidade teórica (dada pela equação 8)

V, volume da amostra

As massas de cada constituinte das amostras obtidas neste estudo encontram-se assinaladas na tabela 20.

Tabela 20. Quantidades utilizadas para os dois tipos de amostras processadas.

Amostras	Composição	A1-Corpo de prova1 $\phi= 9\text{mm} \times h= 14 \text{ mm}$		
		A2-Corpo de prova 2 $\phi= 5\text{mm} \times h= 5 \text{ mm}$		
		Massa Ti (g)	Massa Mo (g)	Massa Sn (g)
A1 e A2	Ti -15%Mo - 4%Sn	46,50	8,61	2,3

### 3.2.2 Compactações e sinterizações.

As amostras foram submetidas a compactações, por prensagem uniaxial, em matrizes cilíndricas de aço 4340, com orifício de diâmetro de 9 mm, para o corpo de prova 1(amostra A1, de 9mm X 14mm) e diâmetro de 5 mm, para o corpo de prova 2 (amostra A2, de 5mm X 5mm), em prensa manual de 11 toneladas de capacidade, à

pressão de compactação de 100 MPa, de acordo com condição preconizada por Guimarães, (2012), como mostrado na figura 20.



Figura 20. Prensa manual de 11 toneladas de capacidade.

Após a compactação, os corpos foram sinterizados a 1200°C, 1250°C e 1300°C, por 2 horas, sob vácuo de  $10^{-6}$  mbar, em forno BP engenharia, tiristorizado, de resistência tubular de SiC, e tubo interno de  $Al_2O_3$ , com bomba de alto vácuo da marca Adixen Packtel 1025 acoplada, de acordo com as figuras 21 e 22.



Figura 21. Forno de sinterização.

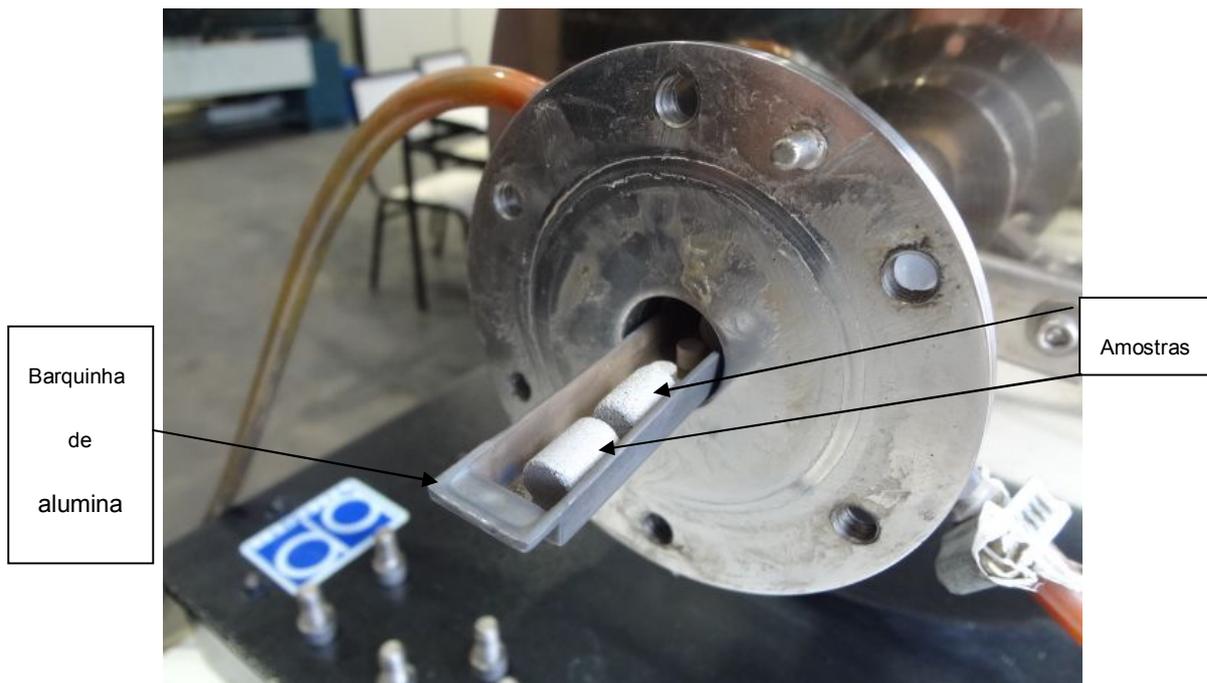


Figura 22. Forno de sinterização e corpos de prova.

### 3.2.3 Caracterização dos corpos de prova.

#### 3.2.3.1 Cálculo da densidade.

As medidas de densidade nas amostras sinterizadas foram realizadas pelo método geométrico, segundo Callister, (2002), para o qual foram utilizados um paquímetro digital Mitutoyo de resolução 0,001mm, e uma balança Scaltec de resolução 0,0001g (figura 23) (Ferreira, 2013).



Figura 23. Balança de precisão Scaltec de resolução 0,0001g.

### 3.2.3.2 Determinação da porosidade.

A porosidade das ligas sinterizadas, a qual exerce influência sobre as propriedades mecânicas e biológicas dos materiais para implantes na interface osso-implante, significa a fração do volume de poro em relação ao volume total e foi determinada pela equação 11, segundo Li et al., (2009).

$$P = \left( 1 - \frac{\rho}{\rho_T} \right) \times 100 \quad \text{(Equação 11)}$$

Onde: P, porosidade da amostra após sinterização

$\rho$ , densidade da amostra sinterizada

$\rho_T$ , densidade teórica da liga (dada pela equação 8)

### 3.2.3.3 Preparação metalográfica.

As amostras foram submetidas a embutimento à quente em baquelite para facilitar o manuseio durante as etapas de lixamento e polimento.

O embutimento das amostras cilíndricas, de 5mm x 5mm, foi feito com a altura do cilindro paralela ao disco de baquelite, gerando um retângulo, após o lixamento. As amostras foram lixadas, manualmente, sob fluxo constante de água, na sequência de lixas de 100, 220, 400, 600 e 1200 de granulometria, alternando o sentido da amostra em 90° a cada troca de lixa, o que promove a eliminação dos riscos da etapa anterior, garantindo maior planificação da superfície.

Em seguida, efetuou-se o polimento das amostras, utilizando-se o equipamento AROTEC, com disco rotativo, pressionando-as sobre um pano fixado em superfície plana, utilizando como substância abrasiva a alumina em solução aquosa (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), de granulometria 3µm e, finalmente, foi realizado o ataque químico, com solução, composta de 10% de HF, 5% de HNO<sub>3</sub> e 85% de H<sub>2</sub>O, destilada para uma melhor revelação da microestrutura, preconizada por Ferreira (2013).

Cada etapa da preparação metalográfica foi observada em microscópio Olympus, em iluminação por campo claro, após limpeza da amostra com água e secagem em ar frio.

#### **3.2.3.4 Microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura (MEV).**

Após o polimento, as amostras foram observadas em Microscópio Óptico Neophot-32 e fotografadas por sistema computadorizado, a partir de vídeo-câmera acoplada ao microscópio. Além da microestrutura, foram obtidas imagens das indentações produzidas pelo ensaio de dureza e microdureza Vickers (HV) em diferentes aumentos, de acordo com condição preconizada por Guimarães, 2012.

As amostras, ainda sem tratamento metalográfico, foram analisadas por MEV, em microscópio Superscan/SS500-50 Shimadzu, por SE e por BSE. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada, em primeiro lugar, para determinar a distribuição dos grãos. Após o processo de compactação e de sinterização, também foram investigadas as seguintes características: grau de sinterização, microestrutura das amostras, porosidade, tamanho, forma de poros e interconectividade dos poros.

Após a preparação metalográfica, as amostras foram verificadas novamente por MEV e realizada análise dos elementos químicos por EDS (Espectroscopia de Energia Dispersiva). Além da microestrutura, foram também obtidas imagens das indentações produzidas pelo ensaio de dureza e microdureza Vickers (HV) em diferentes aumentos.

A análise por EDS é uma técnica não destrutiva, que permite obter o mapa composicional da região em observação, bem como elementos químicos em pontos isolados, de acordo com a necessidade do observador.

#### **3.2.3.5 Microscopia de varredura confocal.**

A microscopia de varredura confocal representa um dos mais importantes avanços da microscopia de luz, já desenvolvida, principalmente, porque é uma técnica capaz de visualizar em profundidade. No microscópio confocal, todas as estruturas fora de foco são eliminadas na formação da imagem, deixando a imagem com melhor definição e profundidade do campo em relação à microscopia óptica convencional.

Outra vantagem sobre a microscopia óptica convencional é a capacidade que o confocal tem de realizar imagens em seções ópticas para amostras com maior espessura, possibilitando a posterior sobreposição destas imagens para a formação de uma imagem em 3D (LaCTAD, 2014).

As amostras, com e sem tratamento metalográfico, foram analisadas em microscópio confocal. A microscopia confocal foi utilizada para avaliar a efetividade da sinterização e o aspecto superficial do compacto sinterizado, com destaque para a determinação da rugosidade superficial, profundidade e tipo de poro.

### **3.2.3.6 Análise estrutural – difratometria por raios X.**

As análises foram realizadas em um difratômetro Shimadzu, que utiliza a radiação  $\text{CuK}\alpha$ , com filtro de níquel. Os parâmetros utilizados foram: 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 observar as fases presentes nas amostras sinterizadas em três diferentes temperaturas. A partir dos resultados obtidos, e formados os difratogramas, os picos foram analisados utilizando-se fichas do JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Standards). Depois de identificadas as fases presentes e através da análise da intensidade dos picos, foram calculados a intensidade relativa e o quantitativo das fases presentes, a partir da intensidade total dos picos.

### **3.2.3.7 Ensaio de dureza Vickers (HV).**

Um dos métodos para a avaliação da resistência mecânica da liga é a utilização do ensaio de dureza Vickers. A dureza Vickers (HV) das amostras processadas neste estudo foi determinada por ensaio em durômetro SHIMADZU HMV, com carga de 2 kgf, durante 10s, utilizando 3 amostras por temperatura, três temperaturas, 1200 °C, 1250 °C e 1300 °C, com 3 indentações para cada amostra. A norma utilizada foi a ASTM E-140. A equação utilizada foi  $HV = 1,854P_d / d_1^2$  (equação 12), onde:

$P_d$ , força peso, de 2kg, aplicada durante 10s;

$d_1$ , em mm, diagonal da base da pirâmide do indentador, após a penetração na amostra;

1,854, constante de transformações.

### **3.2.3.8 Ensaio de microdureza Vickers (HV).**

Muitas das aplicações da dureza Vickers estão voltadas para o ensaio de microdureza, com o objetivo de medir a dureza dos micro-constituintes. Foi, portanto, registrada a dureza do material em nível microscópico. O termo “teste da microdureza”, usualmente, se refere às indentações estáticas provocadas por cargas menores que 1kgf.

A microdureza Vickers (HV) das amostras processadas neste estudo foi determinada por ensaio em durômetro SHIMADZU HMV, com carga de 25 gf, ou 100 gf, durante 10s, utilizando 3 amostras por temperatura, três temperaturas, 1200 °C, 1250 °C e 1300 °C, com 3 indentações para cada amostra (mesmas amostras da dureza). Utilizou-se a norma ASTM E-384.

A equação utilizada foi  $HV = 1,854P_d / d_1^2$ , onde:

$P_d$ , força peso, de 0,025 kg, ou 0,1 kg, aplicada durante 10s;

$d_1$ , em mm, diagonal da base da pirâmide do indentador, após a penetração na amostra;

1,854, constante de transformações.

### **3.2.3.9 Ensaio de compressão monotônica (ASTM E9-09, 2000).**

Os ensaios de compressão (figuras 24 e 25), foram realizados em máquina de ensaios universal, da marca Instron, modelo 5582, a uma velocidade de 1mm/min (taxa de carregamento), conforme figura 24. Foram registrados os resultados da tensão limite de escoamento (respectiva à deformação de 0,2%), e o módulo de elasticidade das amostras, que foram obtidos a partir de curvas tensão-deformação.



Figura 24. Máquina de ensaios de compressão monotônica.

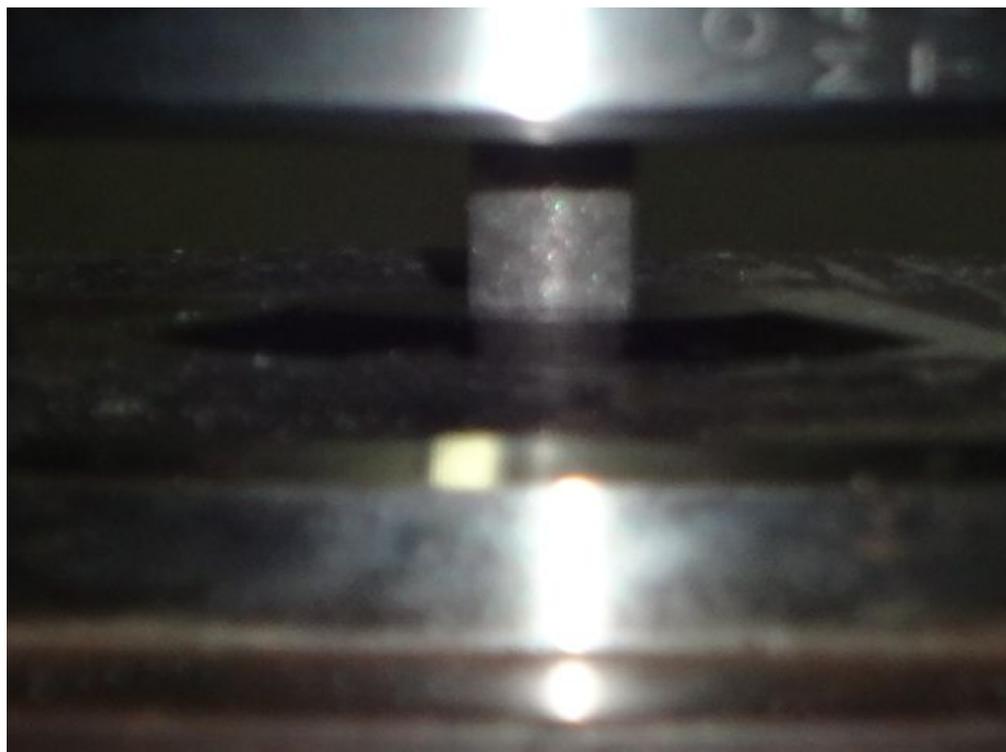


Figura 25. Máquina de ensaios de compressão monotônica e corpo de prova.

Os resultados dos ensaios de compressão foram importantes para determinar os valores do limite de escoamento, módulo de elasticidade e também para avaliar a resposta mecânica das amostras porosas sob carga de compressão monotônica. Trata-se de avaliar o comportamento mecânico das

amostras, em termos de ductilidade, pelo valor de E, comparando-se o E do implante com o E do osso. Valores de E do implante menores ou, no máximo, iguais ao E do osso, possibilitam uma absorção de carga pelo implante, na interface osso-implante e conseqüentes menores valores de tensão. Especialmente para aplicações biomédicas, a resposta do material de implante tem que ser considerada com cuidado para evitar o chamado "efeito de blindagem de tensão".

Isto corresponde, essencialmente, à reabsorção da carga pelo osso, na interface osso-implante do osso e o conseqüente afrouxamento do implante, devido à diferença (incompatibilidade) entre os módulos de elasticidade do material do implante e o do osso. Este é, geralmente, o caso para materiais de implante muito mais duros do que o osso, conforme preconizado por Guimarães (2012).

#### **3.2.3.10 Ensaio de abrasão - avaliação do desgaste por abrasão**

Os ensaios comparativos do desgaste nas ligas Ti-15Mo-4Sn, nas temperaturas já mencionadas, foram realizados num abrasímetro modificado, marca Arotec-Aropol E, conforme figura 26. As amostras foram acopladas ao mandril, verticalmente a um disco de granito, em suporte com fixador. Foi utilizada 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 foi mantida fixa em uma linha perimetral,  $r = 471\text{mm}$ , sob vazão de água de 0,5 l/min.

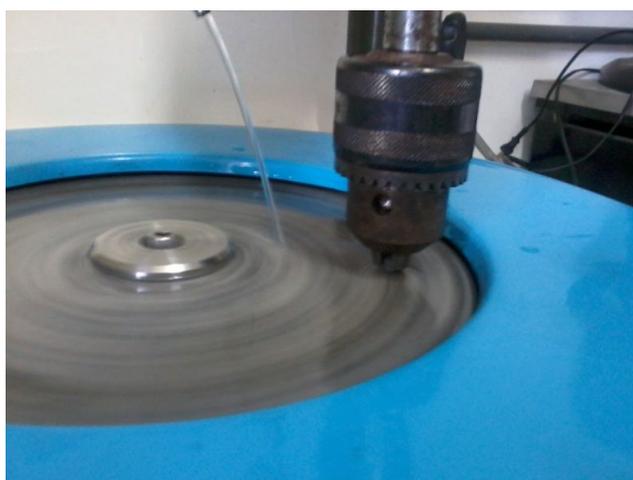


Figura 26. Máquina de ensaio de abrasão.

O material para corte foi o granito cinza, com estrutura orientada, de granulometria grossa, variando de 4 a 20 mm, petrograficamente classificado como biotita monzogranito, contendo 32% de quartzo, 31% de microlinamicopertítico, 24% de plagioclásio, 11% de biotita e 2% de acessórios.

O material, acima descrito, apresenta massa específica de 2,67g/cm<sup>3</sup>, absorção de água de 0,35% e porosidade total de 0,93%. Foi, então, utilizado um disco deste granito com 220 mm de diâmetro, com altura de 1,5 cm.

O ensaio de abrasão fornece uma medida da intensidade do desgaste linear (IDL, IDLR e DTTA), sofrido por cada amostra, determinado pelas equações 13, 14, 15 e 16.

$$\Delta M = m_i - m_f, \text{ (mg)}. \quad \text{(Equação 13)}$$

Onde:

$\Delta M$  é perda de massa em miligramas;

$m_i$  é a massa inicial da amostra;

$m_f$  é a massa final da amostra.

$$IDL = \Delta M / (t.v), \text{ (mg/m)} \quad \text{(Equação 14)}$$

Onde:

t é o tempo de duração do ensaio (s);

v é a velocidade linear do teste (m/s).

Perda de massa relativa ao maior valor de desgaste.

$$IDLR = \frac{IDL}{IDL_{1200^\circ C}} \times 100 \quad \text{(Equação 15)}$$

Onde:

IDL é a perda de massa por unidade de comprimento (mg/m);

IDL<sub>1200</sub> é a perda de massa máxima por unidade de comprimento(mg/m);

Perda de massa total no teste de abrasão.

$$DTTA = p \times N \times t \times IDL \quad (\text{Equação 16})$$

Onde:

p é o perímetro da circunferência, no teste, de 0,471 m;

N é a rotação do disco de granito (100 rpm);

t é o tempo de ensaio (10min);

IDL é a perda de massa por unidade de comprimento.

### 3.2.4 Ensaios de análise térmica

As técnicas de análise térmica utilizadas neste trabalho foram: TGA (análise termogravimétrica), DTG (termogravimetria derivada), e DSC (calorimetria exploratória diferencial) de fluxo de calor. O pó, para análise, com a quantidade total de 1g, foi misturado, com as seguintes proporções: 0,81g Ti, 0,15g Mo e 0,04g Sn. Uma vez misturados, a amostra foi analisada, no equipamento de marca e modelo Instruments TA, SDT Q 600. A massa da amostra variou de 4 a 35mg. As experiências foram realizadas sob um fluxo de argônio (alta pureza, 99,99%), com cadinho de alumina para a amostra e para a referência (vazio). A taxa de aquecimento e de resfriamento foi de 5°C / min.

É importante e necessária a obtenção de informações em temperaturas diferentes, baixas e elevadas. Três testes foram realizados:

- 1) aquecimento até 1200°C, com análise térmica, utilizando as técnicas DSC, TGA e DTG, com o resfriamento sem análise;
- 2) aquecimento da mesma amostra do item 1 até 300°C, seguido de resfriamento até -80°C, ambos com análise térmica, utilizando, somente, DSC;
- 3) aquecimento de uma nova amostra até 300°C, seguido de resfriamento até -80°C, ambos com análise térmica, utilizando, somente, (DSC).

Os eventos endotérmicos e exotérmicos, ocorridos, foram destacados e analisados. Essas condições foram escolhidas em face das limitações operacionais do instrumento TA SDT Q 600. No aquecimento, até 1200°C, foi possível, na análise térmica, obter informações sobre o aquecimento, em si, e, também, sobre a termogravimetria (DSC e TGA, respectivamente). No aquecimento, a 300°C, foi possível, à temperatura mais baixa, obter informações sobre o aquecimento, somente (Haines, P.J.,1995).

## CAPÍTULO 4- RESULTADOS E DISCUSSÕES.

### 4.1 Análises.

#### 4.1.1 Análise química e morfológica dos pós de Ti, Mo e Sn.

Por se tratarem de pós que, neste trabalho, foram utilizados no processamento de liga que será aplicada como biomaterial, deve-se analisar a composição química dos mesmos, a fim de identificar possíveis contaminantes, cuja presença pode provocar reações citotóxicas, comprometendo, seriamente, a qualidade do biomaterial Ferreira, (2013); Andrade, (2011); Goia, (2013). As figuras 27, 28, e 29, exibem micrografias dos pós de titânio, molibdênio e estanho com os respectivos espectros de EDS.

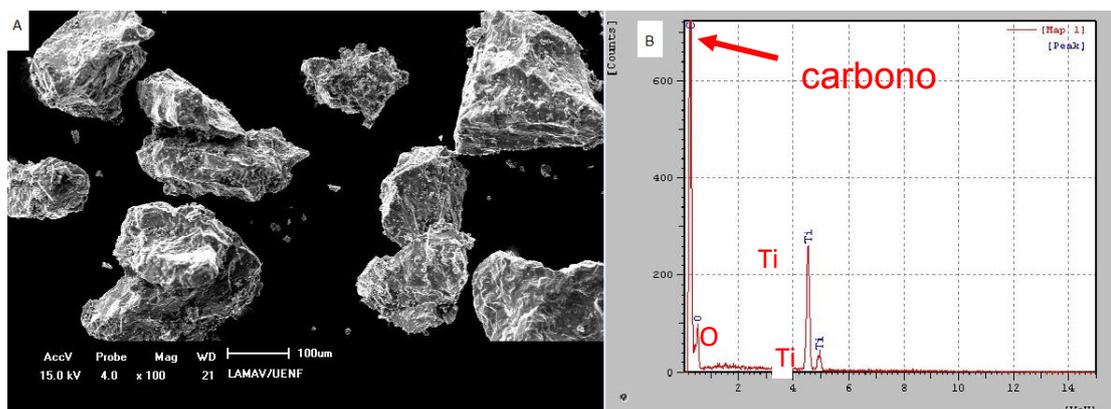


Figura 27. Mapeamento por área do pó de titânio por EDS: (A) pós de Ti 100X e (B) espectro de EDS.

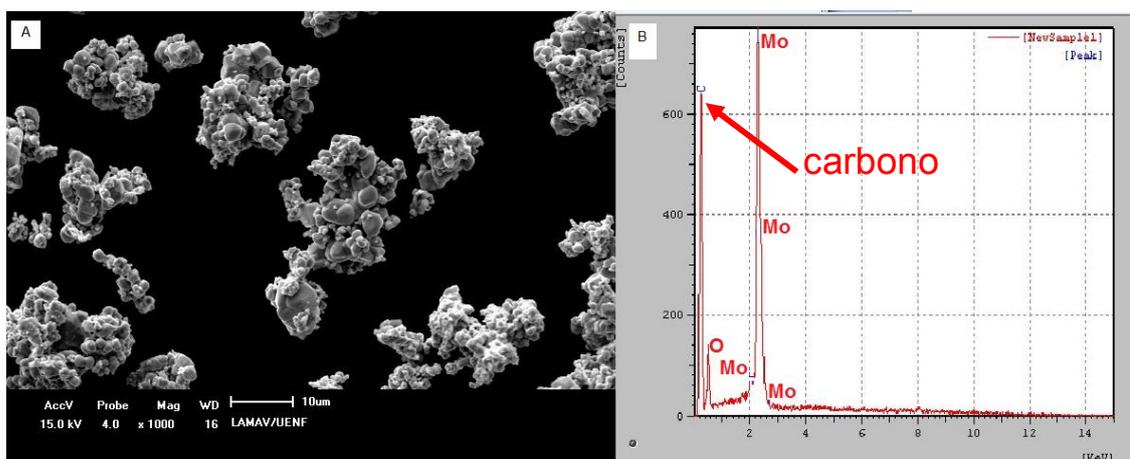


Figura 28. Mapeamento por área do pó de molibdênio por EDS: (A) pós de Mo, 1000X e (B) espectro de EDS.

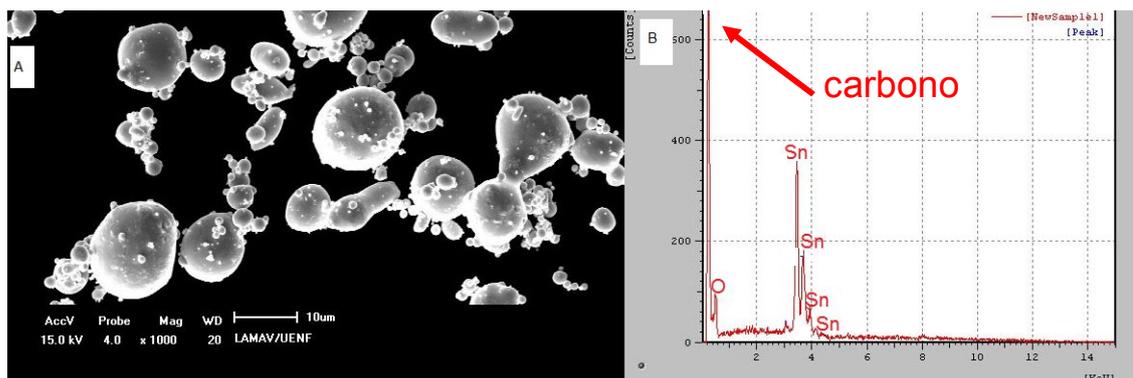


Figura 29. Mapeamento por área do pó de estanho por EDS: (A) pós de Sn 1000X e (B) espectro de EDS.

Na análise química por EDS foram identificados apenas os elementos Mo, Ti e Sn, sendo encontrado oxigênio nos pós. O EDS foi realizado por mapeamento de uma determinada área da amostra. Apenas as partículas que estão dentro de uma determinada área são identificadas, ou seja, trata-se de uma análise química eficiente, apesar de restrita.

Observação: o carbono presente no espectro de EDS, nas três figuras 27, 28 e 29 é devido à fita colocada no porta-amostra do MEV para a realização do ensaio.

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).

Observa-se nas fotomicrografias do pó de titânio (figura 30) que as partículas também apresentam formato irregular, com tamanho de partícula variando entre 6 μm e 143 μm, sendo o tamanho médio de partícula de 98 μm. O valor do tamanho médio das partículas do pó de Ti é semelhante ao fornecido pelo fabricante (100 μm).

As micrografias do pó de Mo utilizado para processar as amostras (fig 31, A e B) revelam que as partículas apresentam formato esponjoso e ampla faixa de distribuição granulométrica, com tamanho de partícula variando entre 5 μm e 50 μm,

sendo o tamanho médio, aproximado, de partícula, 20  $\mu\text{m}$ ; (obs.dado fornecido pelo fabricante: 3,5  $\mu\text{m}$ ).

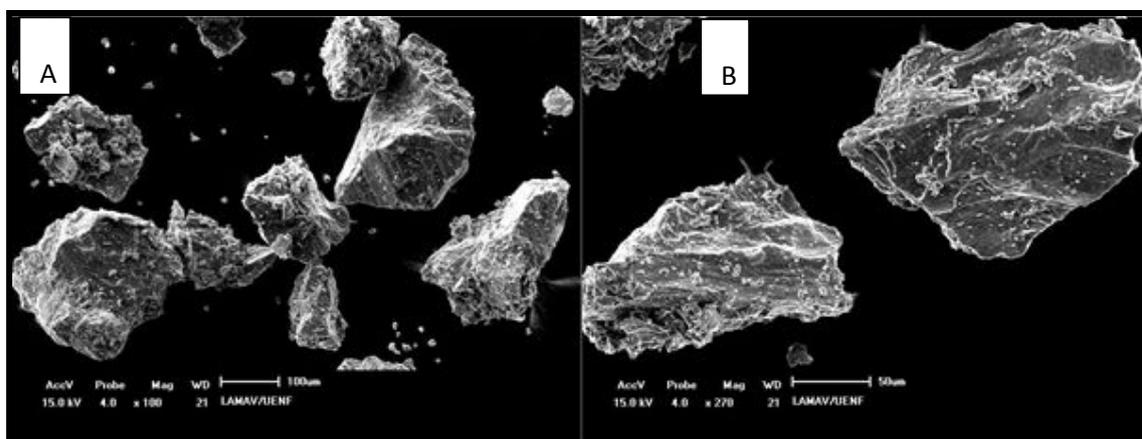


Figura 30. Micrografias do pó de titânio: (A) 100X; (B) 270 X.

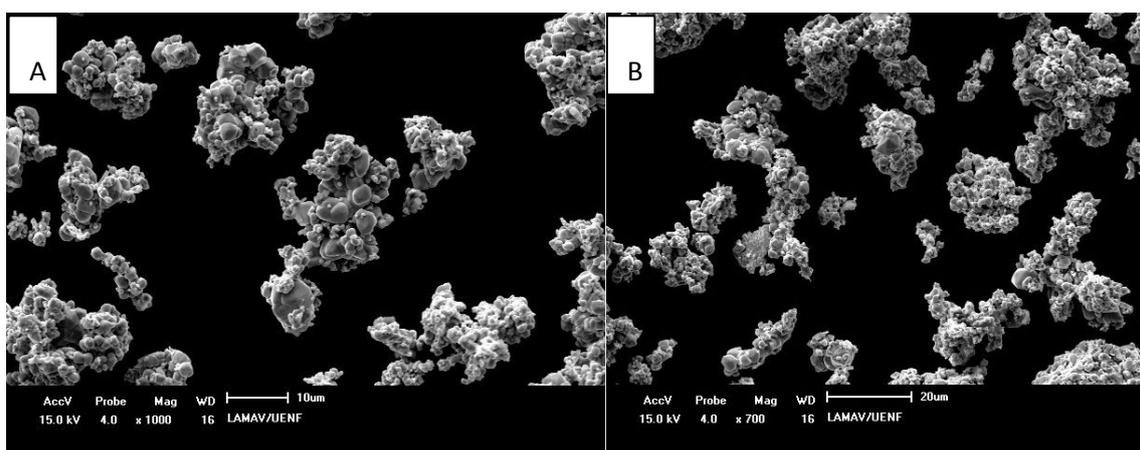


Figura 31. Micrografias do pó de molibdênio: (A) 1000X; (B) 700X.

Na figura 32, se apresentam pós de estanho obtidos pelo processo de atomização com gás, onde as partículas apresentam formato muito próximos ao de esferas. O tamanho médio observado das partículas foi de 13,34  $\mu\text{m}$ , com uma faixa de distribuição granulométrica mais uniforme e menor que a do titânio e do molibdênio utilizados neste trabalho.

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). Os resultados obtidos em

termos de porosidade permitem relacionar as porosidades das amostras processadas neste estudo às características, o formato e o tamanho dos pós.

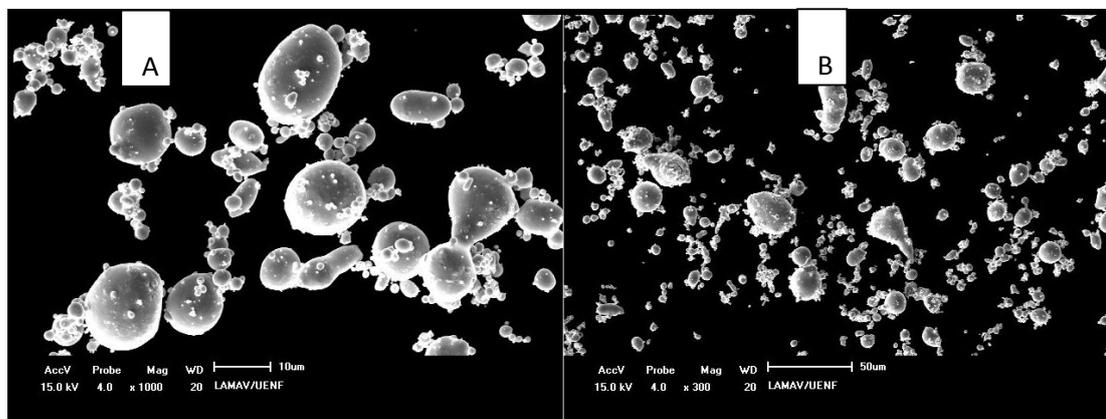


Figura 32. Micrografias do pó de estanho: (A) 1000X e (B) 300X.

#### 4.1.2 Densificação.

##### 4.1.2.1 Corpos de prova não sinterizados (a verde).

A partir das pesagens e medidas realizadas, obtiveram-se os resultados de densidade teórica (volumétrica), densidade real (corpos verdes) e relativa, que se encontram na tabela 21.

Tabela 21. Valores de densidade dos corpos de prova não sinterizados.

Amostra	Dimensões do corpo de prova	$\rho$ teórica (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho$ real (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho$ relativa (%)
Ti-15Mo-4Sn	(9mm x 14mm)	5,003	3,320 ± 0,010	66,360 ± 0,199
Ti-15Mo-4Sn	(5,0mm x 5,0mm)	5,003	3,530 ± 0,010	70,557 ± 0,199

Observa-se que as densidades reais dos corpos de prova (corpos verdes) mostraram-se inferiores 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 e morfologia do pó, o tipo de prensagem e a pressão de compactação empregada permitiram a alteração de determinadas características, principalmente o controle da porosidade.

#### 4.1.2.2 Corpos de prova sinterizados.

As densidades dos corpos sinterizados estão dispostas nas tabelas 22 e 23, a seguir, para as temperaturas de sinterização de 1200°C, 1250°C e 1300°C.

Tabela 22. Valores de densidade dos corpos de prova sinterizados (9 mm x 14 mm).

	1200°C	1250°C	1300°C
Amostras	Ti-15Mo-4Sn	Ti-15Mo-4Sn	Ti-15Mo-4Sn
Dimensões do corpo de prova	(9 mm x 14 mm)	(9 mm x 14 mm)	(9 mm x 14 mm)
$\rho$ teórica (g/cm <sup>3</sup> )	5,003	5,003	5,003
$\rho$ real (g/cm <sup>3</sup> )	3,360 ± 0,060	3,498 ± 0,070	3,640 ± 0,070
$\rho$ relativa (%)	67,159 ± 1,199	69,918 ± 1,399	72,756 ± 1,399

Após a sinterização, observa-se que houve acréscimo da densidade em todos os corpos de prova, relativas aos corpos não sinterizados, com os valores maiores na

temperatura de 1300 °C. Isso se deve ao fato de que a sinterização conferiu, às peças, ligações definitivas entre as partículas, as quais sofreram interferência 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).

Tabela 23. Valores de densidade dos corpos de prova sinterizados (5 mm x 5 mm).

	1200°C	1250°C	1300°C
Amostras	Ti-15Mo-4Sn	Ti-15Mo-4Sn	Ti-15Mo-4Sn
Dimensões do corpo de prova	(5 mm x 5 mm)	(5 mm x 5 mm)	(5 mm x 5 mm)
$\rho$ teórica (g/cm <sup>3</sup> )	5,003	5,003	5,003
$\rho$ real (g/cm <sup>3</sup> )	3,770 ± 0,180	3,850 ± 0,150	4,000 ± 0,130
$\rho$ relativa (%)	75,354 ± 3,597	76,953 ± 2,998	79,952 ± 2,598

#### 4.1.3 Porosidade (através da densidade teórica e das densidades dos corpos verdes e sinterizados).

A porosidade de um biomaterial para implantes ortopédicos é uma característica de extrema relevância, uma vez que um material poroso permite osteointegração, meta

clínica das cirurgias de implante, aumentando a eficácia do mesmo, por estabelecer uma interface mecanicamente sólida entre o material do implante e o tecido ósseo (Goia, 2013). A porosidade foi calculada a partir dos valores de densidade encontrados para as amostras antes e depois da sinterização. Para a porosidade, foram feitos os cálculos, apenas, para os corpos de prova 9 mm X 14 mm, tendo em vista que, para os ensaios de compressão monotônica, foram estes os corpos de prova utilizados. A porosidade verificada nos corpos de prova deste estudo apresentou os valores 33,64%, 32,84%, 30,08% e 27,24% (não sinterizados e sinterizados), para as respectivas temperaturas de 1200°C, 1250°C e 1300°C. Nas temperaturas de sinterização de 1200°C e 1250°C, foram obtidos os valores mais altos de porosidade, com pequenas variações de valores. Na temperatura de sinterização de 1300°C, entretanto, observou-se uma maior redução de valores, em relação às duas temperaturas anteriores. Isto se deve a uma maior formação de pescoços, no processo de sinterização, na temperatura de 1300°C, o que diminuiu a porosidade.

Os valores de porosidade estão expostos na tabela 24. 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; 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., et al., 2004; Machado, 2008; Albuquerque, 2010; Goia, 2013). Pelo que afirmam estes autores, conclui-se que os valores obtidos para a porosidade foram adequados, tendo em vista que o valor mais baixo encontrado (27,24%), neste trabalho ainda é superior a 25% de porosidade.

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 et al., (2005) advertem que porosidades superiores a 40% resultam em perdas significativas na resistência mecânica do material.

#### 4.1.4 Análise microestrutural (amostras sem tratamento metalográfico).

As microscopias eletrônicas de varredura (MEV) e confocal em amostras não tratadas metalograficamente, permitiram melhor observação de diversas características de interesse. Nas figuras 33-38, (A e B), a seguir, observa-se a liga Ti-15Mo-4Sn, com poros, que são espaços vazios entre as partículas de Ti, Mo e Sn onde não se formaram os pescoços que garantem a ligação estrutural promovida pelo processo de sinterização, de formato irregular e interconectividade, nas temperaturas de 1200°C, 1250°C e 1300°C. Na tabela 25, são apresentados os valores para as medidas de rugosidade Ra e desvio, que foram obtidos utilizando o confocal, nas temperaturas de 1200°C, 1250°C e 1300°C.

Tabela 24. Valores de porosidade dos compactos sinterizados e não sinterizados.

Liga não sinterizada		Liga sinterizada Ti-15Mo-4Sn (9X14) (S)				
Ti-15Mo-4Sn (9X14) (NS)		1200 °C	1250 °C	1300 °C		
Porosidade NS(%)	Porosidade S(%)	Porosidade Relativa (S/NS)*100	Porosidade S(%)	Porosidade Relativa (S/NS)*100	Porosidade S(%)	Porosidade Relativa (S/NS)*100
33,64 ± 0,13	32,84 ± 1,18	97,62	30,08 ± 0,3	89,42	27,24 ± 1,28	81

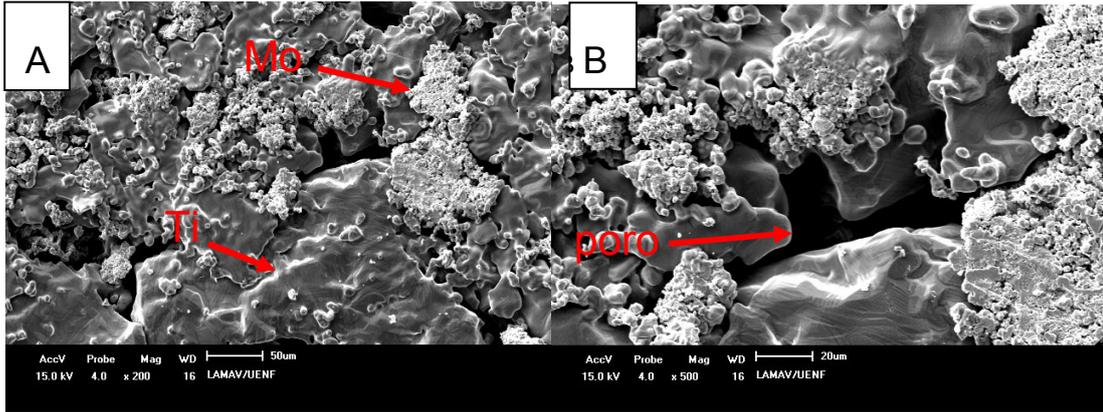


Figura 33. (A e B), Ti-15Mo-4Sn, 1200°C. Micrografias usando MEV 200X e 500X, respectivamente.

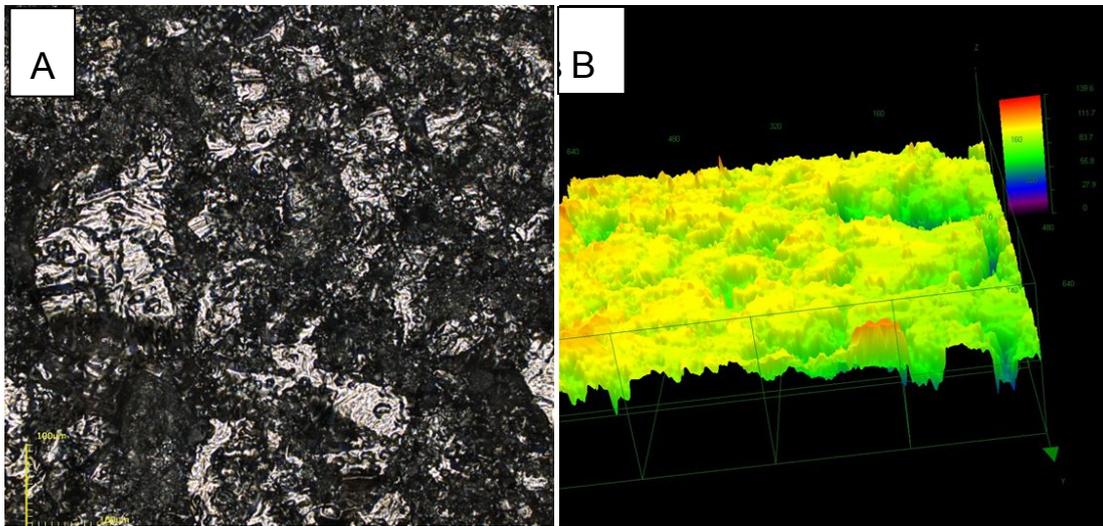


Figura 34. (A e B), Ti-15Mo-4Sn, 1200°C, microscopia confocal 3D, evidenciando a rugosidade superficial e a profundidade do poro.

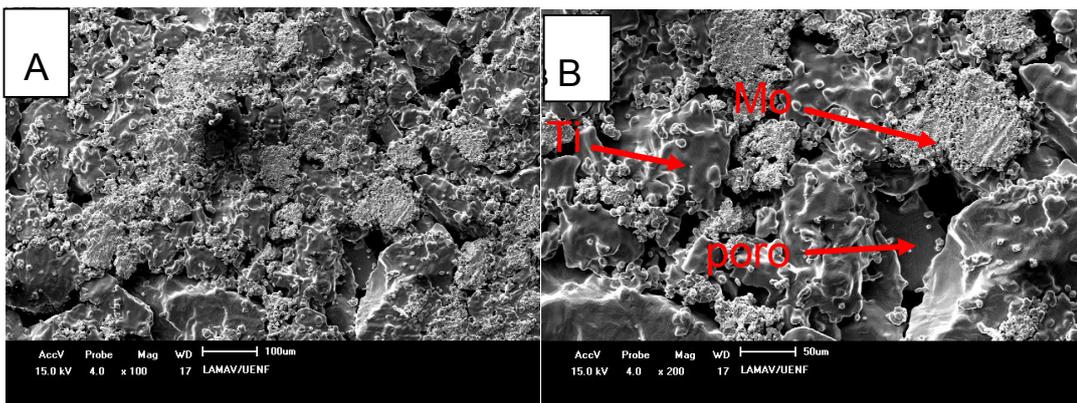


Figura 35. (A e B), Ti-15Mo-4Sn 1250°C, micrografias obtidas usando MEV 100X e 200X.

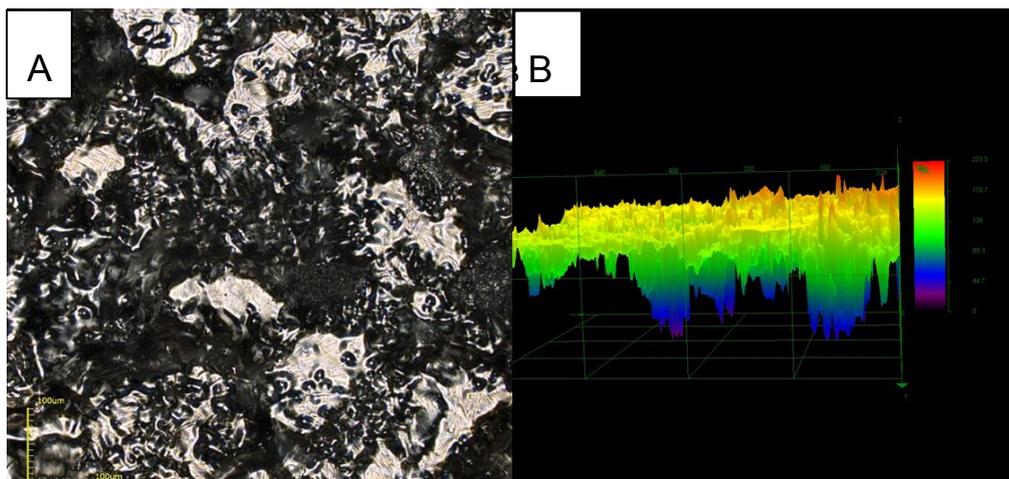


Figura 36. (A e B), Ti-15Mo4Sn, 1250°C, microscopia confocal 3D, evidenciando a rugosidade superficial e a profundidade do poro.

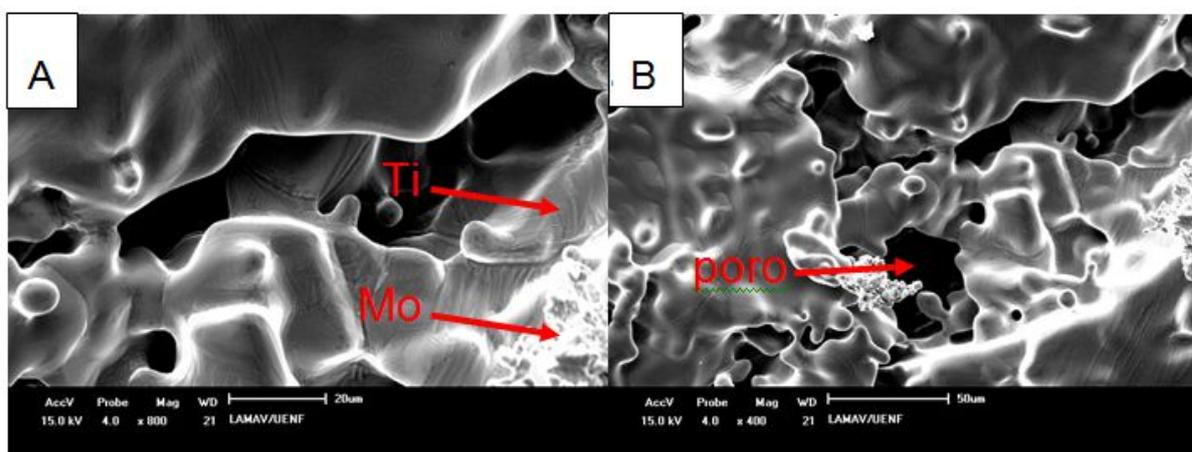


Figura 37. (A e B), Ti-15Mo-4Sn, 1300°C, micrografias usando MEV 800X e 400X.

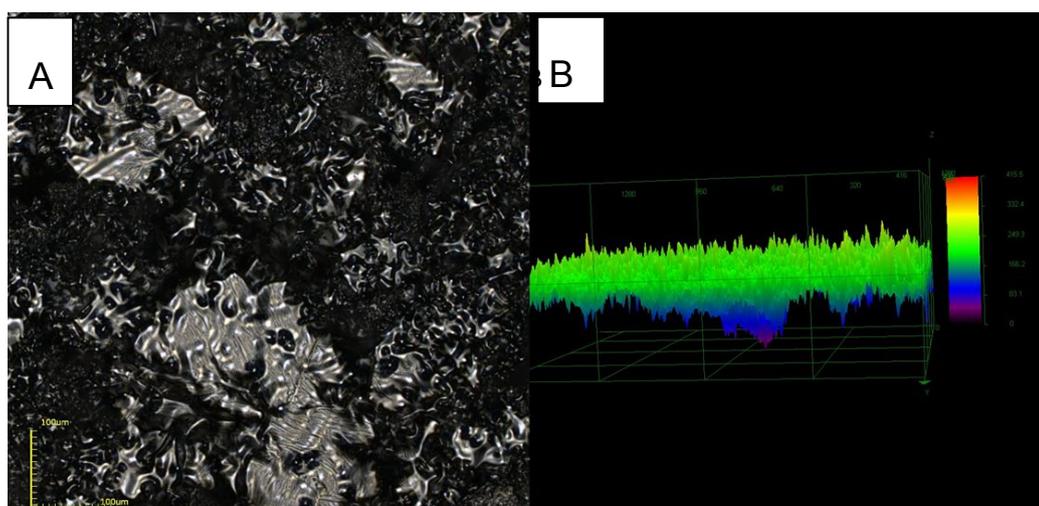


Figura 38. (A e B), Ti-15Mo-4Sn 1300°C, microscopia confocal 3D, evidenciando a rugosidade superficial e a profundidade do poro.

Tabela 25. Confocal, Ti-15Mo-4Sn: rugosidade.

Temperatura (°C)	Ra (µm)
1200	5,629 ± 1,322
1250	9,979 ± 3,546
1300	11,789 ± 1,432

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). As Figuras 33-38 apresentam a topografia da amostra de Ti-15Mo-4Sn, sem tratamento metalográfico, revelada em microscopia do MEV e microscopia confocal em 3D (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. 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. (Ferreira, 2013).

A rugosidade pode ser bem observada, também, nas figuras do MEV, com os tamanhos em escalas adequadas. A seguir, algumas observações gerais.

I- Observa-se, nas figuras de microscopia confocal que, nas três temperaturas, a liga Ti-15Mo-4Sn apresenta rugosidade crescente, 5,629  $\mu\text{m}$ , 9,979  $\mu\text{m}$  e 11,789  $\mu\text{m}$ , com o aumento da temperatura, cujos valores foram, respectivamente, 1200°C, 1250°C e 1300°C.

II- São evidenciadas as topografias de superfície nas figuras 3D, 34, 36 e 38, para as três temperaturas, 1200°C, 1250°C e 1300°C, 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.

III- Nas três temperaturas, além de ser constatada boa porosidade, foram observados grandes poros abertos que se propagam da superfície para o interior das amostras e conexões, com poros próximos (conforme item VI) (interconectividade), o que é interessante, pois, em um biomaterial osteointegrável, isto permite o imbricamento perfeito entre o material da prótese e o osso (Bottino, (2005) e Goia, (2013));

IV- Pela formação de pescoços entre partículas Ti-Ti, observa-se a boa sinterização do titânio nas micrografias da liga. O molibdênio, porém, devido ao seu elevado ponto de fusão, não sofreu sinterização perceptível, sendo, no entanto, envolto por partículas de titânio sinterizadas;

V- Em todas as micrografias, pode-se observar que os grãos de Mo exibem aspecto grosseiro e áspero enquanto o Ti exhibe superfície mais lisa, devido à sinterização.

As partículas de Mo, não sinterizadas, estão distribuídas, de forma homogênea, pelas amostras, revelando a eficiência da mistura para homogeneização. As identificações do Mo e do Sn na matriz de Ti deu-se, simultaneamente, em análise química pontual e mapeamento, por EDS, exposta em sequência, nos itens 4.1.5 e 4.1.6.

VI- Complementando o que foi dito em III, as figuras 34, 36 e 38, em 3D, revelam a profundidade crescente dos poros, com a temperatura, com valores de 120  $\mu\text{m}$ , 200  $\mu\text{m}$  e 230  $\mu\text{m}$  (melhor valor), para as temperaturas de 1200°C, 1250°C e 1300°C,

respectivamente, comprovando que a porosidade observada não é apenas superficial, mas que há poros que se aprofundam mais de 200  $\mu\text{m}$  e se interconectam pelo interior da amostra, suficientes para o crescimento de células ósseas, otimizando, assim, os efeitos da osteointegração.

VII- Nas figuras 33, 35 e 37, A e B, estão salientadas, com setas vermelhas, as presenças de Ti e Mo. Ressalta-se, aqui, que ocorre a interdifusão,  $\text{Ti} \rightarrow \text{Mo}$  e  $\text{Mo} \rightarrow \text{Ti}$ .

#### **4.1.5 Análise química das amostras por EDS (amostras com tratamento metalográfico) – pontual (1200°C, 1250°C e 1300°C).**

A análise química pontual, por EDS, objetivou a determinação de detalhes microestruturais, de forma quantitativa, através de valores percentuais em peso, tomando-se por base a escolha dos melhores pontos de análise que permitissem uma compreensão dos resultados obtidos, em termos de dureza, módulo de elasticidade, tensão de escoamento, entre outros. Tais resultados foram conclusivos na determinação da aplicabilidade da liga Ti-15Mo-4Sn como biomaterial. Neste estudo, foram analisadas três temperaturas de sinterização: 1200 °C, 1250°C e 1300°C. Utilizaram-se, sempre, as figuras do MEV, principais, do tipo elétron retro-espalhado, onde os melhores pontos de análise foram marcados, com o intuito principal de se ter uma melhor visão dos detalhes microestruturais e, assim, ser possível a obtenção das informações mais importantes.

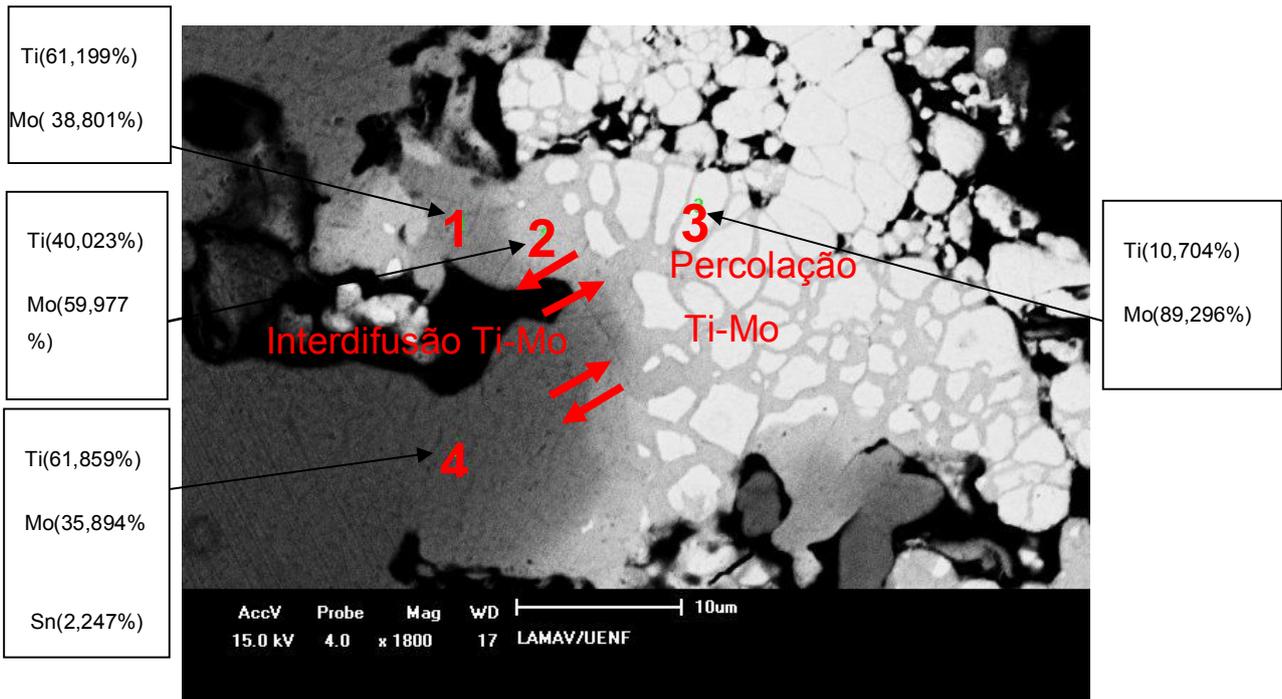


Figura 39. Ti-15Mo-4Sn, 1200°C-EDS 2, BSE, 4 pontos, em regiões distintas.

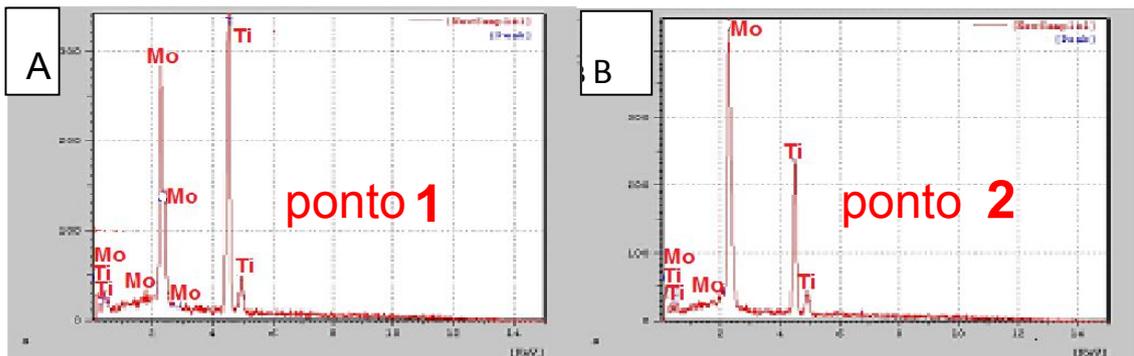


Figura 40. ( A ), 1200°C-EDS 2, ponto 1 e ( B ) 1200°C-EDS 2, ponto 2.

Tabela 26.1200°C, EDS2, ponto 1, quantitativo.

Elemento	Peso(%)	AT(%)
Ti	61,199	75,956
Mo	38,801	24,044
<b>Total</b>	<b>100,000</b>	<b>100,000</b>

Tabela 27. 1200°C, EDS 2, ponto 2, quantitativo.

Elemento	Peso(%)	AT(%)
Ti	40,023	57.202
Mo	59,977	42.798
<b>Total</b>	<b>100,000</b>	<b>100,000</b>

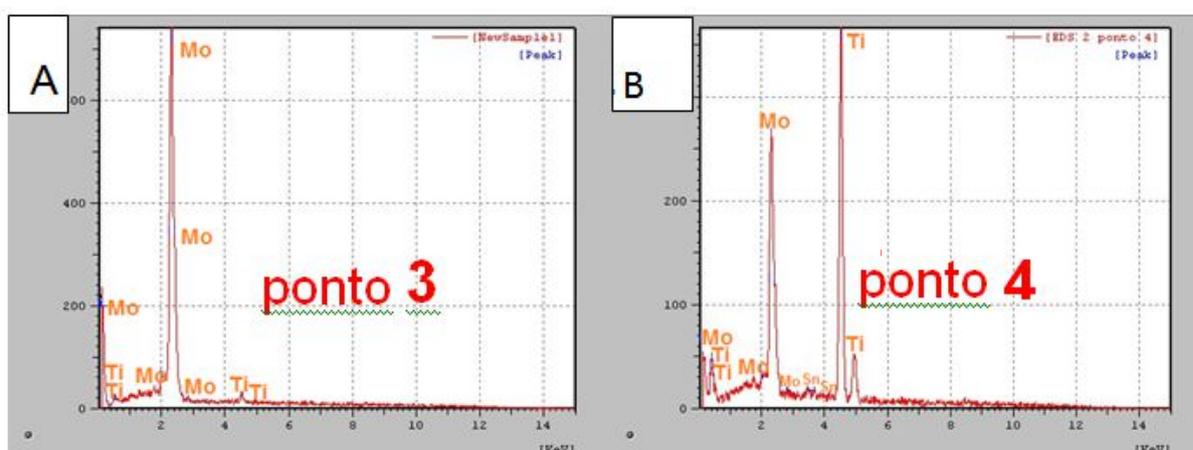


Figura 41. (A) 1200°C-EDS 2, ponto 3 e (B) 1200°C-EDS 2, ponto 4.

Tabela 28. 1200°C, EDS 2, ponto 3, quantitativo.

Elemento	Peso(%)	AT(%)
Ti	10,704	19.362
Mo	89,296	80.638
<b>Total</b>	<b>100,000</b>	<b>100,000</b>

Tabela 29. 1200°C, EDS 2, ponto 4, quantitativo.

<b>Elemento</b>	<b>Peso(%)</b>	<b>AT(%)</b>
<b>Ti</b>	61,859	76,665
<b>Mo</b>	35,894	22,211
<b>Sn</b>	2,247	1,124
<b>Total</b>	100,000	100,000

Na tabela 26, verifica-se que, na região do ponto 1, tem-se uma composição de Ti (61,199%) e Mo (38,801%) e ausência de Sn. Tem-se, aí, as fases  $\alpha$ (predominante) e  $\beta$ . Na região do ponto 2, tabela 27, tem-se uma composição de Ti (40,023%) e Mo(59,977%) e também a ausência de Sn. Tem-se, aí, as fases  $\alpha$  e  $\beta$ (predominante). Entre as regiões dos pontos 1 e 2, acontece a interdifusão Ti-Mo. Na região do ponto 3, tabela 28, tem-se, similarmente a 1 e 2, uma composição de Ti(10,704%), Mo(89,296%) e ausência de Sn. Tem-se, aí, as fases  $\alpha$  e  $\beta$ (predominante). Em 3, acontece uma difusão do Ti para dentro do Mo. Na região 3 há percolações, que são de Ti ao redor dos grãos de Mo e isto foi facilitado pela fusão do Sn. Na região do ponto 4, tabela 29, tem-se uma composição de Ti(61,859%), Mo(35,894%) e Sn(2,247%). Também, na região de 4, ocorre a interdifusão Ti-Mo. Tem-se, aí, as fases  $\alpha$ (predominante) e  $\beta$ . É interessante e oportuno salientar que só foi detectado 2,247% de Sn em 4, provavelmente porque este deve ter evaporado.

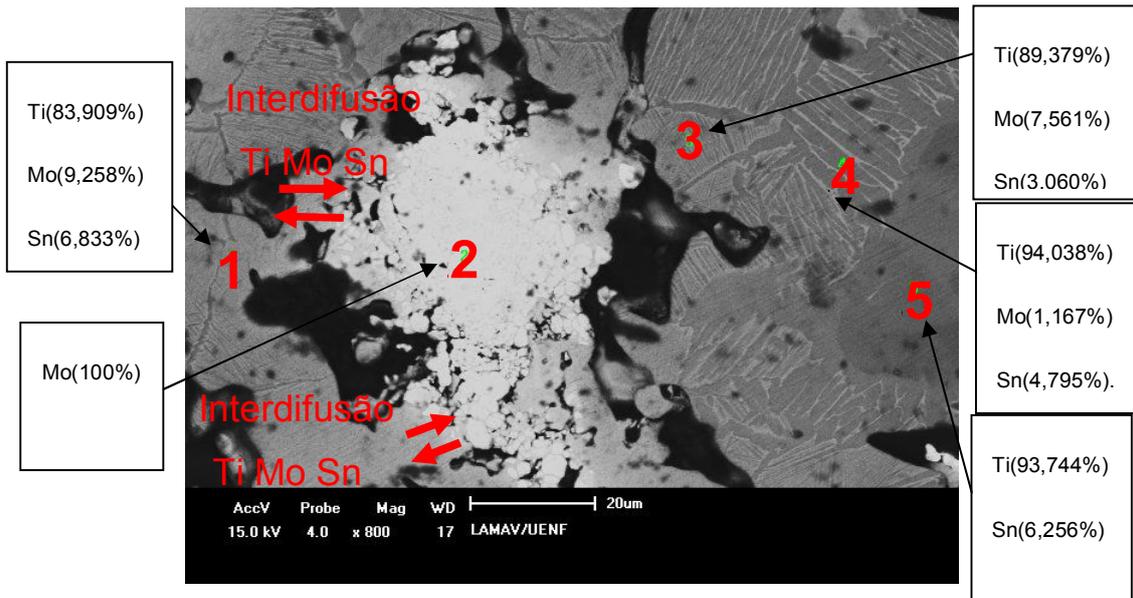


Figura 42. Ti-15Mo-4Sn, 1250°C-EDS 1, BSE, 5 pontos, em regiões distintas.

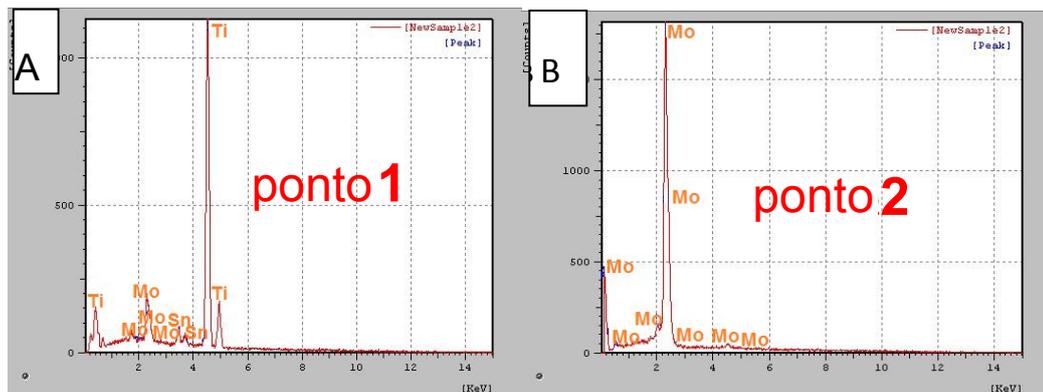


Figura 43. (A) 1250°C-EDS 1, ponto 1 e (B) 1250°C-EDS 1, ponto 2.

Tabela 30. 1250°C, EDS 1, ponto 1, quantitativo.

Elemento	Peso(%)	AT(%)
Ti	83,909	91,915
Mo	9,258	5,064
Sn	6,833	3,021
<b>Total</b>	<b>100,000</b>	<b>100,000</b>

Tabela 31. 1250°C, EDS 1, ponto 2, quantitativo.

Elemento	Peso(%)	AT(%)
Mo	100,000	100,000
Total	100,000	100,000

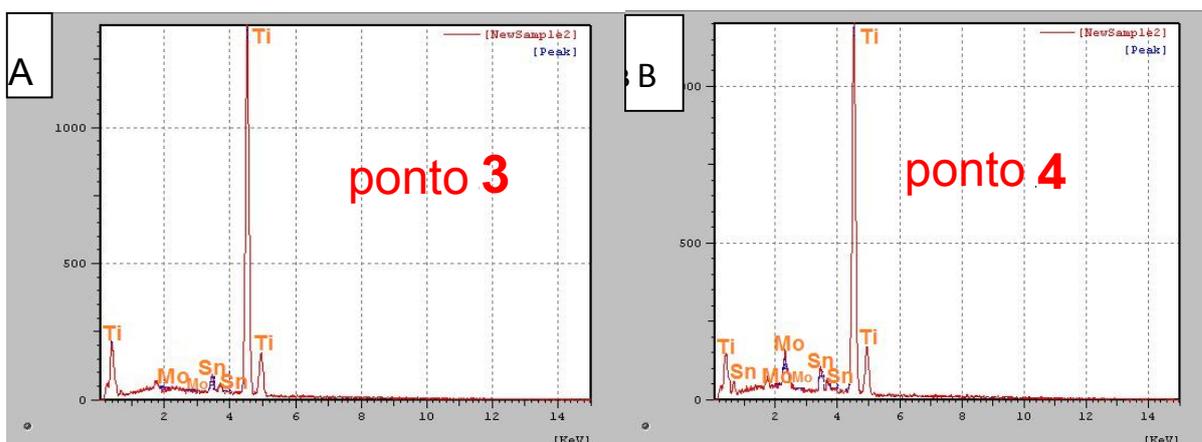


Figura 44. ( A ) 1250°C-EDS 1, ponto 3 e ( B ) 1250°C-EDS 1, ponto 4.

Tabela 32. 1250°C, EDS 1, ponto 3, quantitativo.

Elemento	Peso(%)	AT(%)
Ti	89,379	94,692
Mo	7,561	4,000
Sn	3,060	1,308
Total	100,000	100,000

Tabela 33. 1250°C, EDS 1, ponto 4, quantitativo.

Elemento	Peso(%)	AT(%)
Ti	94,038	97,393
Mo	1,167	0,603
Sn	4,795	2,004
<b>Total</b>	<b>100,000</b>	<b>100,000</b>

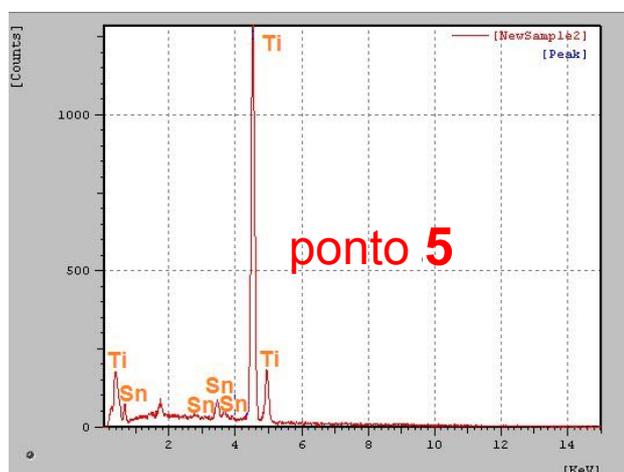


Figura 45, 1250°C-EDS 1, ponto 5

Tabela 34. 1250°C, EDS 1, ponto 5, quantitativo.

Elemento	Peso(%)	AT(%)
Ti	93,744	97,377
Sn	6,256	2,623
<b>Total</b>	<b>100,000</b>	<b>100,000</b>

Na tabela 30, verifica-se que, na região do ponto 1, tem-se uma composição de Ti(83,909%), Mo(9,258%) e Sn(6,833%). Pela maior quantidade de Ti e Sn, acima

de 5%, prevalece a fase  $\alpha$  (Nouri, A. et al., 2010) e menor quantidade de  $\beta$ . Na região do ponto 2, tabela 31, tem-se uma composição de Mo(100%), fase  $\beta$ . Entre as regiões dos pontos 1 e 2 ocorre a interdifusão Ti, Mo e Sn. Na região do ponto 3, tabela 32, tem-se uma composição de Ti(89,379%), Mo(7,561%) e Sn(3,060%). Tem-se, aí, as fases  $\alpha$ ,  $\alpha'$  (pelo Sn menor que 5% e pela quantidade insuficiente do elemento betagênico Mo) e  $\beta$ . Na região do ponto 4, tabela 33, tem-se uma composição de Ti(94,038%), Mo(1,167%) e Sn(4,795%). Tem-se, aí, as fases  $\alpha$ ,  $\alpha'$  (pelo Sn menor que 5% e pela quantidade insuficiente do elemento betagênico Mo) e  $\beta$ . Na região do ponto 5, tabela 34, tem-se uma composição de Ti(93,744%), Sn(6,256%) e ausência de Mo. Tem-se, aí, as fases  $\alpha$  (predominante) e  $\beta$ .

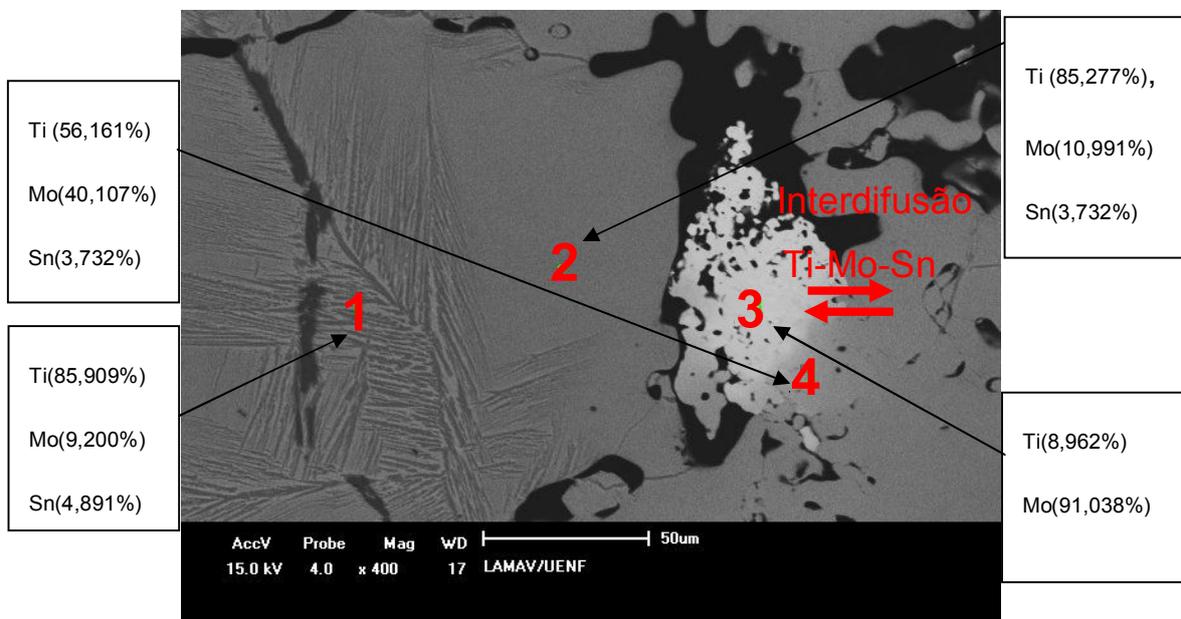


Figura 46. Ti-15Mo-4Sn, 1300°C-EDS 1, BSE, 4 pontos, em regiões distintas.

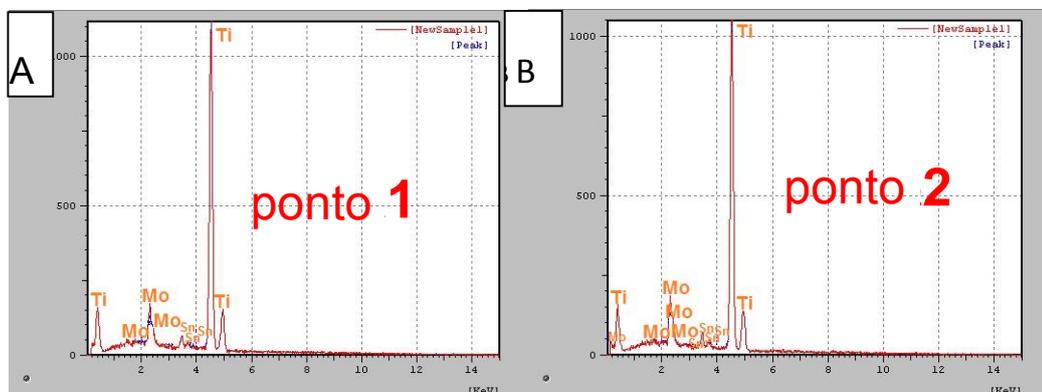


Figura 47. (A) 1300°C, EDS1, ponto 1 e (B) 1300°C, EDS1, ponto 2.

Tabela 35. 1300°C, EDS 1, ponto 1, quantitativo.

Elemento	Peso(%)	AT(%)
Ti	85,909	92,899
Mo	9,200	4,967
Sn	4,891	2,134
<b>Total</b>	<b>100,000</b>	<b>100,000</b>

Tabela 36. 1300°C, EDS 1, ponto 2, quantitativo.

Elemento	Peso(%)	AT(%)
Ti	85,277	92,421
Mo	10,991	5,947
Sn	3,732	1,632
<b>Total</b>	<b>100,000</b>	<b>100,000</b>

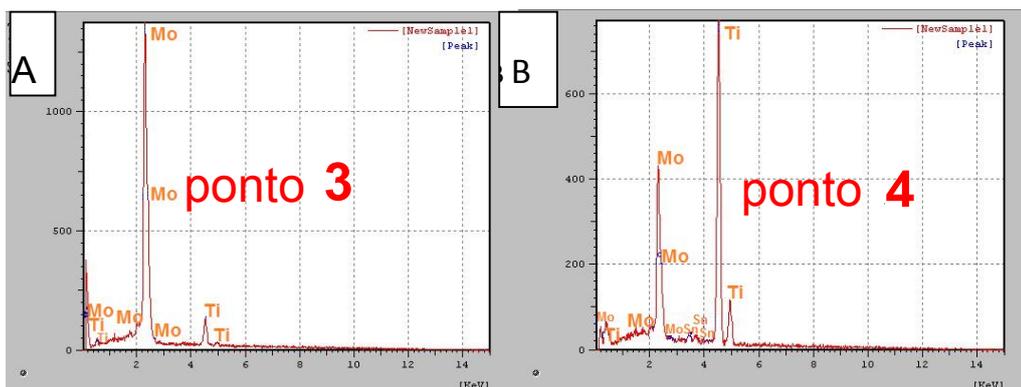


Figura 48. (A) 1300°C, EDS1, ponto 3 e (B), 1300°C, EDS1, ponto 4.

Tabela 37. 1300°C, EDS 1, ponto 3, quantitativo.

<b>Elemento</b>	<b>Peso(%)</b>	<b>AT(%)</b>
<b>Ti</b>	8,962	16,470
<b>Mo</b>	91,038	83,530
<b>Total</b>	100,000	100,000

Tabela 38. 1300°C, EDS 1, ponto 4, quantitativo.

<b>Elemento</b>	<b>Peso(%)</b>	<b>AT(%)</b>
<b>Ti</b>	56,161	60,866
<b>Mo</b>	40,107	37,502
<b>Sn</b>	3,732	1,632
<b>Total</b>	100,000	100,000

Na tabela 35, na região do ponto 1, tem-se uma composição de Ti(85,909%), Mo(9,200%) e Sn(4,891%). Tem-se, aí, as fases  $\alpha$ ,  $\alpha'$  (pelo Sn menor que 5% e pela quantidade insuficiente do elemento betagênico Mo) e  $\beta$ . Na região do ponto 2, tabela 36, tem-se uma composição de Ti (85,277%), Mo(10,991%) e Sn(3,732%). Tem-se, aí, as fases  $\alpha$ ,  $\alpha''$  (pelo Sn menor que 5% e pela quantidade ainda insuficiente do elemento betagênico Mo, porém superior à do ponto 1(9,200%)) e  $\beta$ . Na região do ponto 3, tabela 37, tem-se uma composição de Ti(8,962%), Mo(91,038%) e ausência de Sn. Tem-se, aí, as fases  $\alpha$  e  $\beta$  (predominante, pela quantidade de Mo, superior). Na região do ponto 4, tabela 38, tem-se uma composição de Ti (56,161%), Mo(40,107%) e Sn(3,732%). Tem-se, aí, as fases  $\alpha$  (predominante, pela quantidade de Ti, superior) e  $\beta$ . Na região entre os pontos 3 e 4 ocorre a interdifusão Ti, Mo, Sn.

#### **4.1.6 Análise química das amostras por EDS – mapeamento (amostras com tratamento metalográfico) (1200°C, 1250°C e 1300°C).**

Esta análise teve objetivos, principais, similares aos apresentados na análise química das amostras por EDS. Objetivou-se, também, a determinação de pormenores importantes, como a interdifusão titânio-molibdênio, juntamente com a segregação do estanho. Esta segregação é um elemento facilitador da interdifusão, a qual é fundamental para a obtenção de boas propriedades mecânicas. Estas são a dureza, o módulo de elasticidade, a tensão de escoamento, etc, essenciais para a obtenção da liga T-15Mo-4Sn que preencha os requisitos básicos de utilização como biomaterial, tais como boa resistência mecânica, aliada à porosidade adequada, que iniba o “stress shielding” (blindagem de tensão). Foram utilizadas as temperaturas de 1200°C, 1250°C e 1300°C. Vê-se uma distribuição uniforme de Ti, Mo e Sn ao longo de toda a figura 49. Acontece a segregação do estanho entre as partículas de Ti e Mo, favorecendo a interdifusão Ti-Mo, já que o Sn fundiu, na temperatura de sinterização empregada. Explica-se a interdifusão devido à solubilidade de ambos os metais. Há, também, a presença de poros, com tamanho máximo, na figura 51, de 40 µm. O Ti e o Sn difundiram para dentro das partículas de Mo. A 1200°C houve uma porosidade maior, em função do tamanho de poro maior (item 4.1.3, tabela 24).

Vê-se uma distribuição uniforme de Ti, concentrada de Mo e pouco Sn ao longo de toda a figura 52. Acontece a segregação do estanho entre as partículas de Ti e Mo, favorecendo a interdifusão Ti-Mo, já que o Sn fundiu, na temperatura de sinterização empregada. Explica-se a interdifusão devido à solubilidade de ambos os metais. Houve formação de martensita (figura 54), na difusão do molibdênio para dentro do titânio. Há, também, a presença de poros, com tamanho máximo, aproximado, na figura, de 16 µm. O Ti e o Sn difundiram mais, para dentro dos grãos de Mo. Verificou-se que há uma diminuição da porosidade, em função do fechamento de poros, na temperatura de 1250°C (item 4.1.3, tabela 24).

Vê-se uma distribuição mais uniforme de Ti, menos concentrada de Mo que na temperatura de 1250°C e pouco Sn ao longo de toda a figura 55. Explica-se a interdifusão devido à solubilidade de ambos os metais. Houve formação de

martensita (figura 57), na difusão do molibdênio para dentro do titânio. Há, também, a presença de poros, com tamanho máximo, aproximado, na figura, de 11  $\mu\text{m}$ , menor que os tamanhos de poro encontrados nas temperaturas de sinterização de 1200°C (40  $\mu\text{m}$ ) e 1250°C (16  $\mu\text{m}$ ). Houve maior difusão dos elementos Ti e Sn para dentro dos grãos Mo do que a 1200°C e 1250°C. A 1300°C houve a menor porosidade, em função do menor tamanho de poro (item 4.1.3, tabela 24)

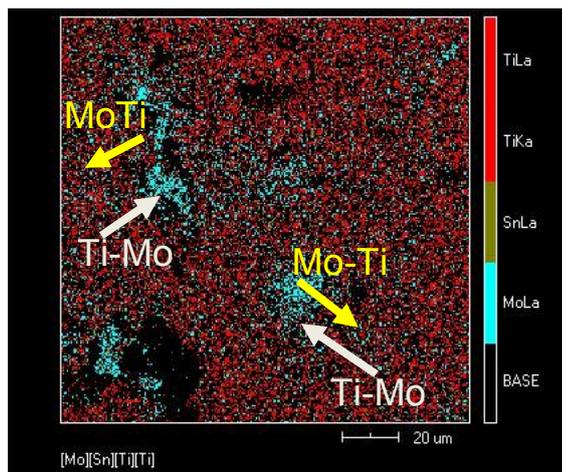


Figura 49. Ti-15Mo-4Sn, 1200°C, mapa composicional 1.

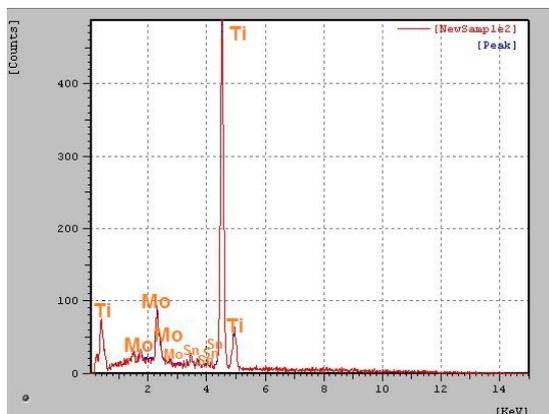


Figura 50. Ti-15Mo-4Sn, 1200°C, mapa composicional 1(quantitativo).

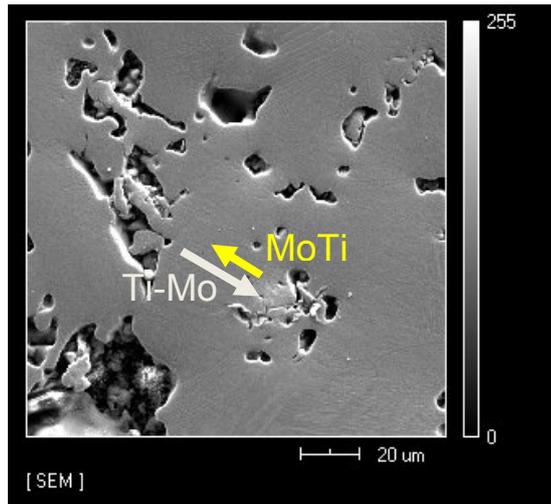


Figura 51. Ti-15Mo-4Sn, 1200°C, mapa composicional 1, micrografia MEV.

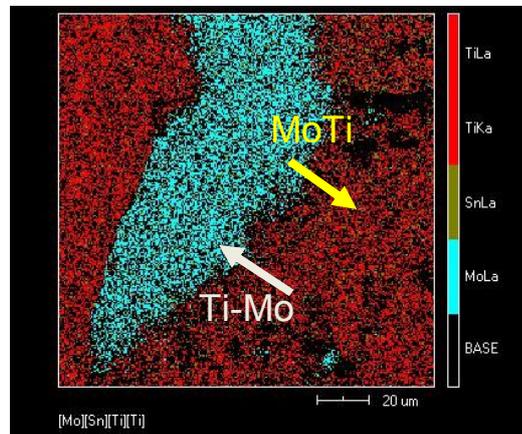


Figura 52. Ti-15Mo-4Sn, 1250°C, mapa composicional 2.

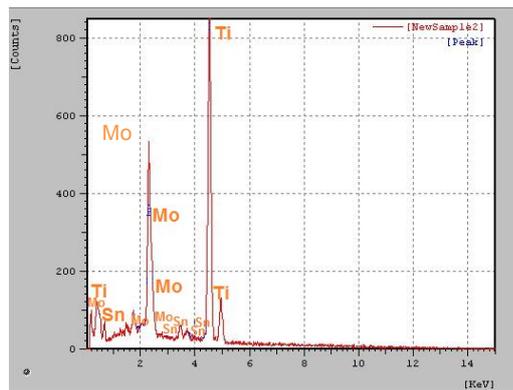


Figura 53. Ti-15Mo-4Sn, 1250°C, mapa composicional 2(quantitativo).

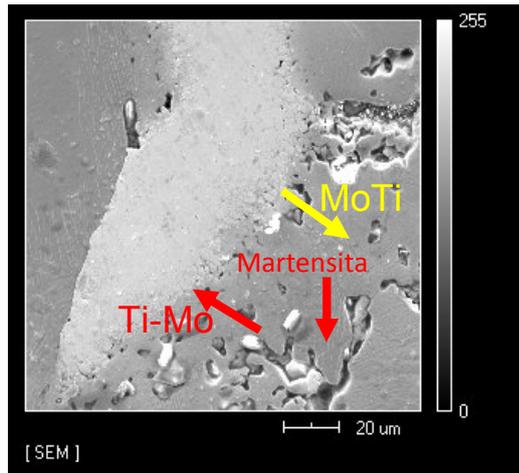


Figura 54. Ti-15Mo-4Sn, 1250°C, mapa composicional 2, micrografia MEV.

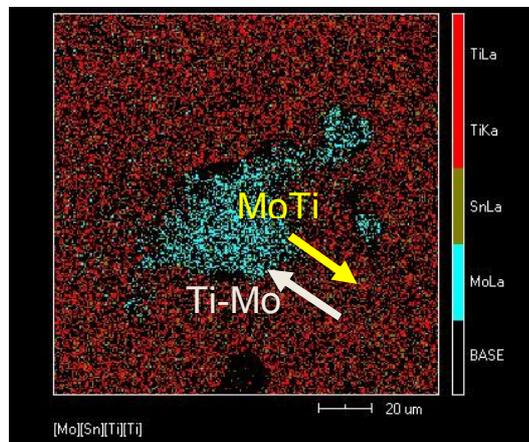


Figura 55. Ti-15Mo-4Sn, 1300°C, mapa composicional 3.

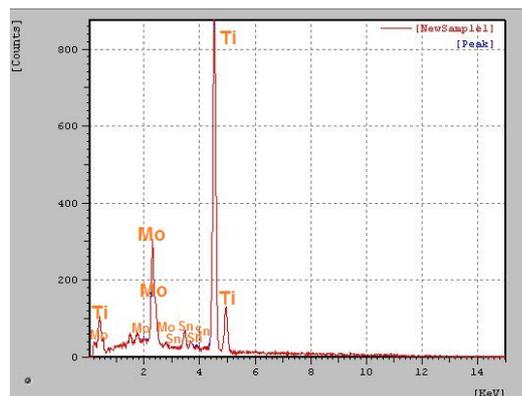


Figura 56. Ti-15Mo-4Sn, 1300°C, mapa composicional 3(quantitativo).

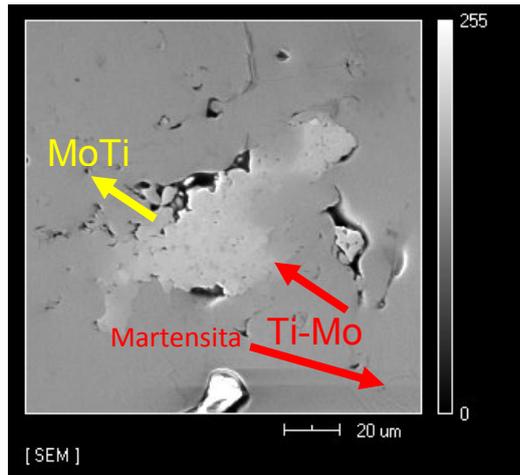


Figura 57. Ti-15Mo-4Sn, 1300°C, mapa composicional 3, micrografia MEV

#### 4.1.7 Análise por DRX – identificação das fases presentes.

A análise de difração de raios X teve como meta principal analisar a microestrutura da liga Ti-15Mo-4Sn estudada, uma vez que as propriedades mecânicas da referida liga também podem ser influenciadas pela presença de compostos intermetálicos e transformação de fases (Mello, 2000).

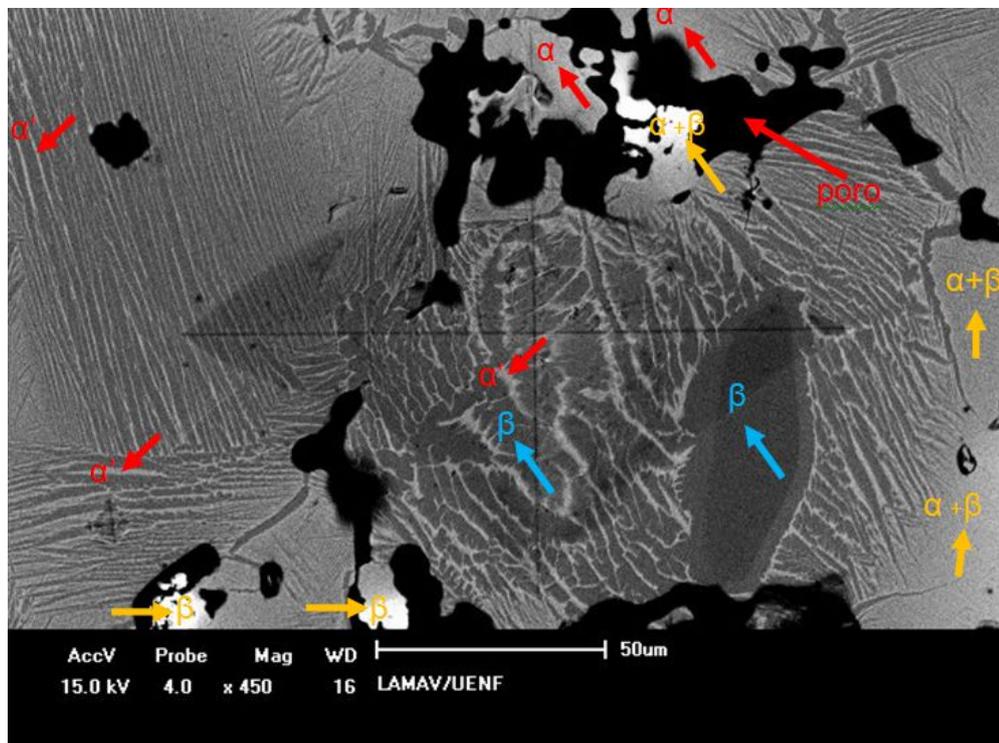


Figura 58. 1200°C, microestrutura de Ti-15Mo-4Sn, linhas aciculares, aumento 450X.

Na figura 58, analisando a microestrutura da liga Ti-15Mo-4Sn, observa-se a presença de linhas aciculares em diferentes direções. Estas estruturas são características de precipitações martensíticas do Ti revelada pela fase  $\alpha'$ , em análise do DRX (figura 59). Há, também, poros.

O Titânio TiCP, em condições de equilíbrio, independente do grau de pureza não exibe transformação de fase, sendo este classificado apenas como Ti  $\alpha$ .

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.

O quantitativo de Sn interfere na formação da fase  $\alpha$ . Pequenas quantidades de Sn, inferiores a 5%, favorecem, diretamente, a transformação de  $\alpha$  em  $\beta$  e, indiretamente, o aparecimento de  $\alpha'$  e  $\alpha''$  (% pequena), em função de quantidade também pequena de Mo, insuficiente para formação de  $\beta$ . Além disso, diminui ou faz desaparecer a fase  $\omega$ , indesejável. (Kim et al., 2005) (Abdel-Hady et al., 2007).

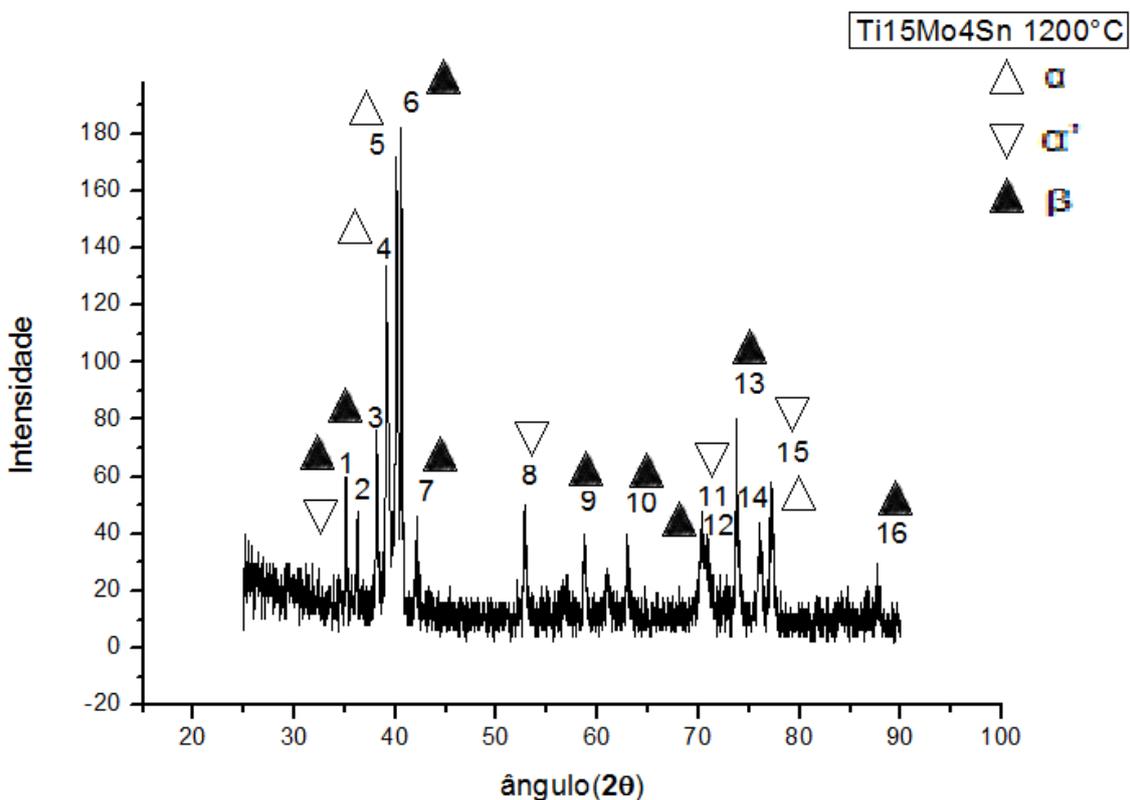


Figura 59. 1200°C, DRX Ti-15Mo-4Sn.

A constatação dos picos inerentes às fases  $\alpha'$  e  $\alpha''$ (1300°C) foi feita a partir de difratogramas de raios-X de ligas de titânio martensíticas.

Na figura 59, são vistos alguns picos de baixa intensidade que indicam a presença das fases  $\alpha'$ ,  $\alpha$  e  $\beta$  e há, também, picos elevados de  $\alpha$  e  $\beta$ .

Nas figuras do DRX, para as temperaturas de 1250°C e 1300°C, observou-se uma diminuição de  $\alpha$  e  $\beta$  e um crescimento da fase  $\alpha'$  e a presença da fase  $\alpha''$  somente na temperatura de 1300°C. No presente estudo, a taxa de resfriamento pós-sinterização foi lenta, dentro do forno. A estrutura cristalina da martensita é determinada pelo conteúdo de elementos de liga. Pequenas quantidades de elementos betagênicos promovem a formação de  $\alpha'$  com estrutura hexagonal, enquanto que teores um pouco mais elevados geram uma martensita com estrutura ortorrômbica denominada  $\alpha''$  (Lee et al., 2002).

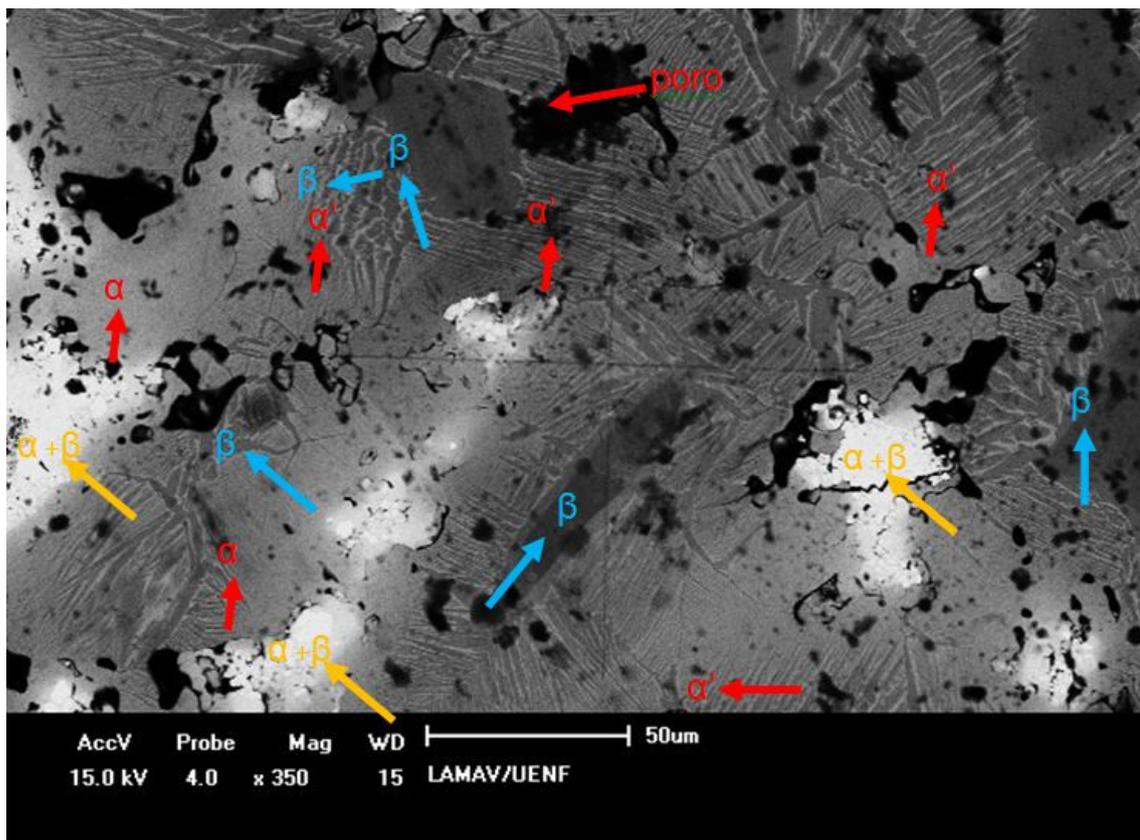


Figura 60. 1250°C, microestrutura de Ti-15Mo-4Sn, linhas aciculares, aumento 350X.

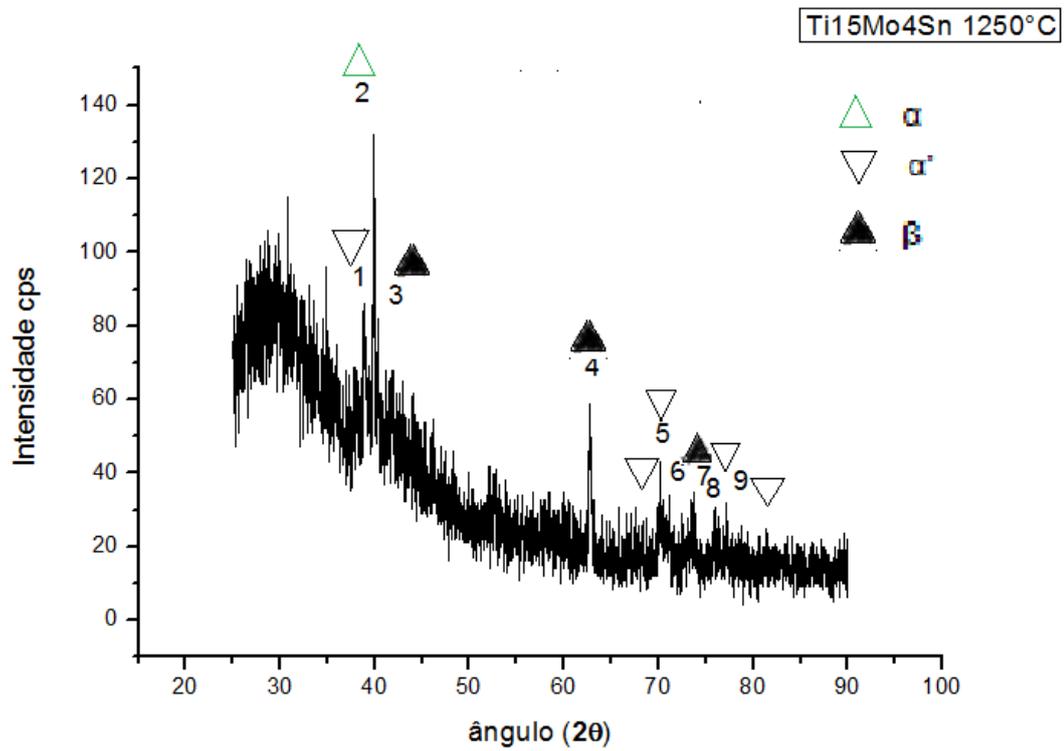


Figura 61. 1250°C, DRX Ti-15Mo-4Sn.

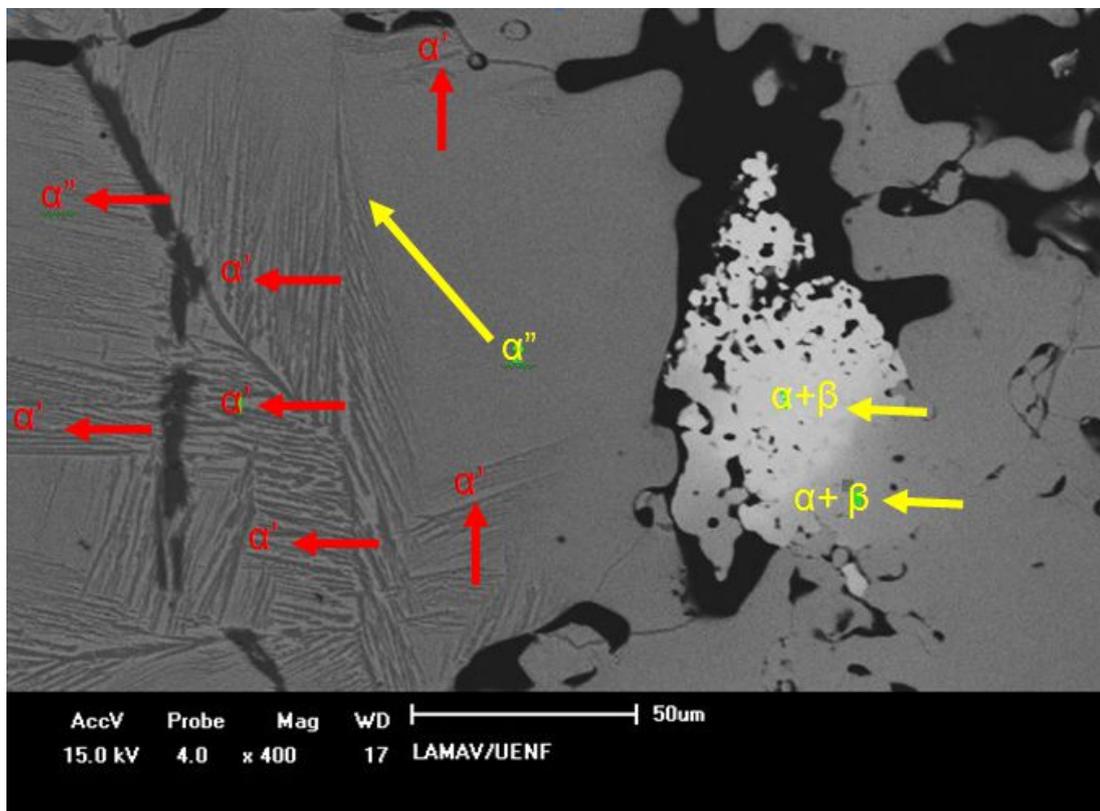


Figura 62. 1300°C, microestrutura de Ti-15Mo-4Sn, linhas aciculares, aumento 400X.

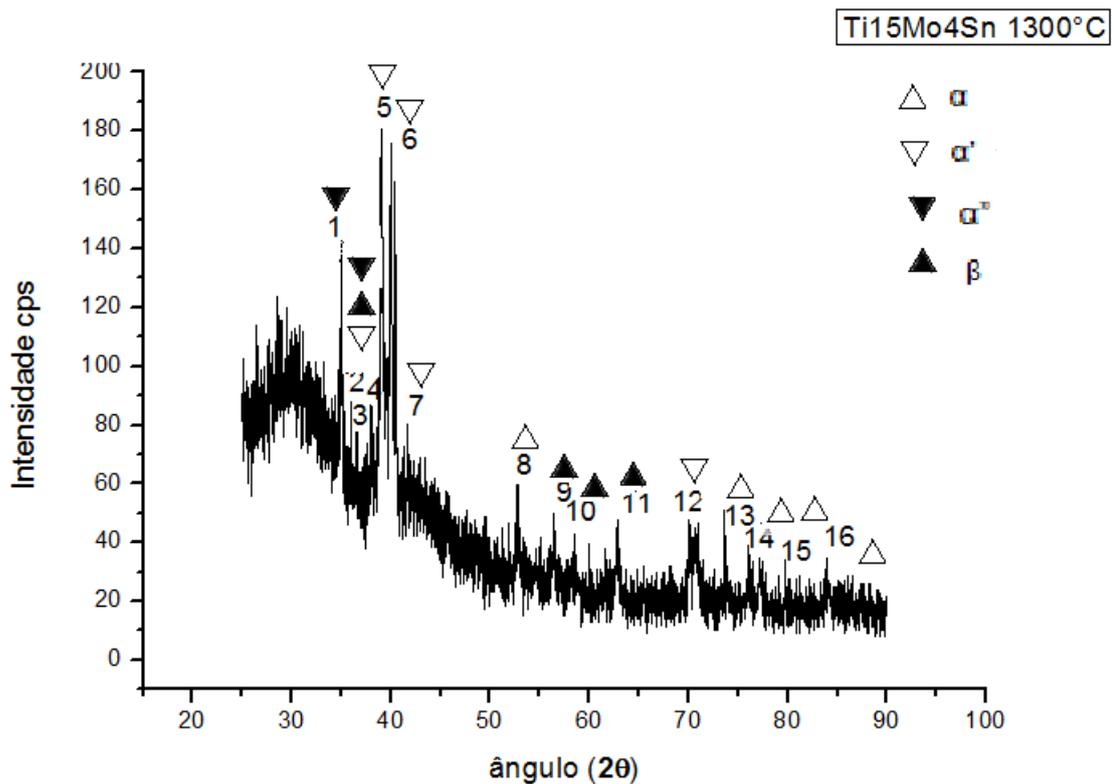


Figura 63. 1300°C, DRX Ti-15Mo-4Sn,.

Conclui-se que o estabilizador molibdênio, em quantidade insuficiente para promover a 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). 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.

Conforme se pode observar em 4.2.3, através de exemplos, tais como as figuras 67 (A e B) e 68 (BSE), há diferentes valores de dureza (188 HV( $\alpha'$ )) e microdureza (413

HV( $\alpha'$ )). Assim, infere-se, conforme comentado, a seguir, na página 114, que, em ordem decrescente de dureza, a dureza de  $\alpha'$  é a maior, a de  $\alpha$  é a menor e as intermediárias, na mesma ordem, são as de  $\alpha''$  e  $\beta$ . Este aumento de dureza, na liga Ti-15Mo-4Sn, provocado pela presença de  $\alpha'$  e  $\alpha''$  não é prejudicial, no sentido de causar um aumento demasiado no valor de E (rigidez), afastando-o dos valores para o osso, uma vez que, como os exemplos, citados, mostram, nas medições de dureza, efetuadas, muitos poros são atingidos pelo indentador, facilitando a sua penetração, mesmo com a presença do elemento mais duro (Mo). Assim, não são atingidos valores mais elevados, inadequados, como na figura 67B (valor relativamente baixo, 188HV). Esta presença de poros, que é definida como porosidade, conforme 4.1.3, apesar de diminuída com a temperatura, cujos valores foram 1200°C, 1250°C e 1300°C, apresentou, mesmo nesta última temperatura, um valor adequado (27,24%), conforme Liu, X. et al.,(2004), Machado, (2008), Albuquerque, (2010), Goia, (2013). Este aumento de dureza, não prejudicial, se confirma pelos valores de E e de resistência (tensão de escoamento), obtidos e apresentados na tabela 41. A seguir, a tabela 39, com os quantitativos das fases apresentadas nos gráficos de DRX, a 1200°C, 1250°C e 1300°C (figuras 59, 61 e 63, respectivamente).

Tabela 39. Análise quantitativa das fases detectadas pelo DRX.

Liga	Temperatura (°C)	$\alpha$ (%)	$\alpha'$ (%)	$\alpha''$ (%)	$\beta$ (%)
Ti-15Mo-4Sn	1200	30,42	17,73	-	51,85
	1250	24,63	42,49	-	32,88
	1300	17,77	46,34	18,31	17,58

Através dos dados da tabela 39, verifica-se que há uma diminuição das fases  $\alpha$ (12,65%) e  $\beta$ (34,27%) e um aumento da fase  $\alpha'$ (28,61%), entre as temperaturas de

1200°C e 1300°C e o aparecimento da fase  $\alpha''$ (18,31%), na temperatura de 1300°C. Em escala decrescente de dureza, tem-se: dureza de  $\alpha'$  > dureza de  $\alpha''$  > dureza de  $\beta$  > dureza de  $\alpha$ . Verifica-se, através da análise da tabela 40, que os quantitativos somados das fases,  $\alpha'$   $\alpha''$  e  $\beta$  são maiores que os de  $\alpha$ , sendo que esta relação aumenta com o aumento de temperatura, entre 1200°C e 1300°C.

Esta relação, crescente, entre os quantitativos ( $\alpha'+\alpha''$ ) e  $\beta$ , sugere um aumento de dureza com a temperatura, com melhores valores para a temperatura de 1300°C. Isto realmente ocorre, conforme apresentado no item 4.2.3.

Foi possível, assim, com o auxílio da análise de DRX, através da tabela 40, inferir, de maneira indireta, sem a medida da dureza, que a mesma aumentou com a temperatura.

Tabela 40. Relação entre quantitativos de fases, ( $\alpha'+\alpha''+\beta$ ) e  $\alpha$ .

Liga	Temperatura (°C)	( $\alpha' + \alpha'' + \beta$ ) (%)	$\alpha$ (%)	$\left(\frac{\alpha' + \alpha'' + \beta}{\alpha}\right) \times 100$
Ti-15Mo-4Sn	1200	69,58	30,42	228,73
	1250	75,37	24,63	306,00
	1300	82,23	17,77	462,74

## 4.2 Ensaio mecânicos.

### 4.2.1 Ensaio de compressão.

Os ensaios de compressão foram realizados de acordo com especificações da norma ASTM E9-2000. Foram feitos ensaios para as temperaturas de 1200°C, 1250°C e 1300°C. As curvas tensão X deformação, geradas em cada ensaio, podem ser observadas nas figuras 64, 65 e 66.

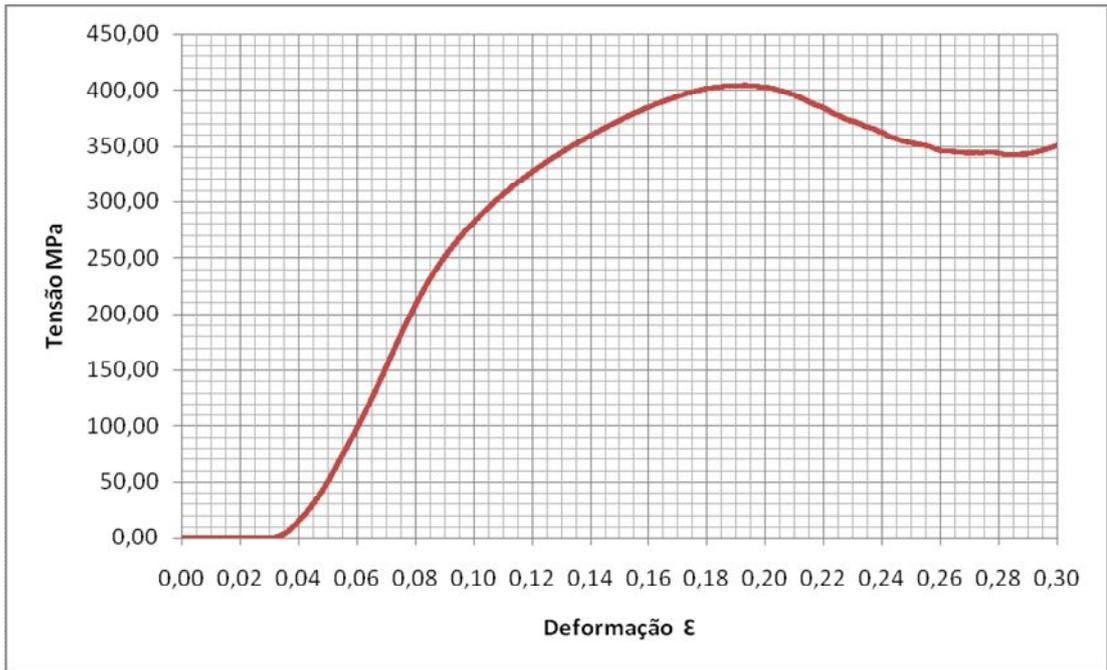


Figura 64. Ti-15Mo-4Sn, gráfico tensão X deformação, 1200°C.

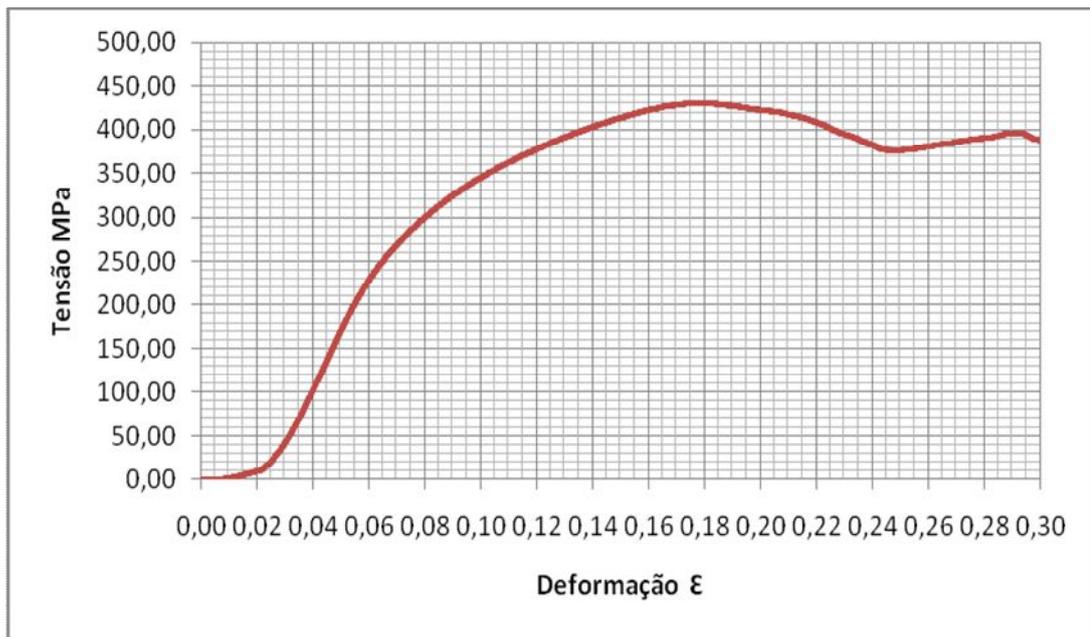


Figura 65. Ti-15Mo-4Sn, gráfico tensão X deformação, 1250°C.

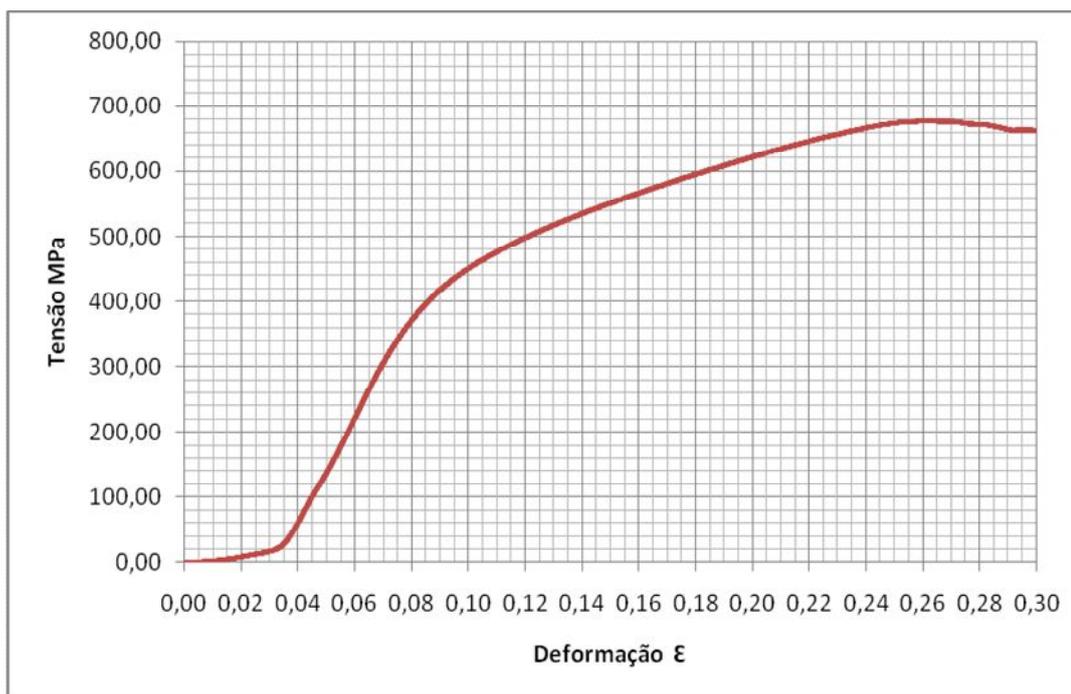


Figura 66. Ti-15Mo-4Sn, gráfico tensão X deformação, 1300°C.

A seguir, é apresentada a tabela 41, onde constam os valores das temperaturas utilizadas, os módulos elásticos e a tensão limite de escoamento para o ensaio de compressão.

Tabela 41. Ensaio de compressão: módulo elástico e escoamento.

Liga	Temperatura (°C)	Mód. Elástico(E)(GPa)	Tensão de Escoamento( $\sigma_e$ ) (MPa)
Ti-15Mo-4Sn	1200	$5,13 \pm 0,31$	$152 \pm 41,73$
	1250	$6,55 \pm 0,99$	$170 \pm 35,45$
	1300	$8,11 \pm 0,97$	$305 \pm 34,31$

Todos os corpos de prova da liga Ti-15Mo-4Sn exibiram módulos E muito inferiores ao do Titânio puro, que é de 102,7 GPa (tabela 10, Ninomi, 1998). Essa redução no módulo E, em todos os corpos de prova da liga, é decorrente da porosidade, conforme apresentado em 4.1.3, que reduz, consideravelmente, o módulo de elasticidade da liga Ti-15Mo-4Sn. Ainda, de acordo com a tabela 41, na temperatura de sinterização de 1300°C, foi obtido um valor de 305 MPa para a tensão de escoamento da liga Ti-15Mo-4Sn, o qual é superior ao valor para o titânio CP, grau 1, que é de 170 MPa (tabela 10, Ninomi, 1998). Deve-se levar em consideração que, pelo fato da resistência do TiCP ser, comparativamente, mais baixa e ele ter propriedades anti-desgaste desfavoráveis, o seu uso é restrito a certas aplicações, tais como em marca-passos, válvulas cardíacas, gaiolas e dispositivos de reconstrução (Wang,1996). Assim, quando comparada ao titânio puro CP, grau 1, dentre as três ligas apresentadas na tabela 41, tem-se uma aplicação mais adequada da liga sinterizada, a 1300°C, como biomaterial (implantes), em termos de porosidade, módulo elástico e resistência mecânica. Isso é verdade, considerando-se, ainda, que o valor apresentado para o TiCP, na tabela 10, é para o metal sem porosidade, e se o mesmo a possuísse, o valor de resistência (escoamento), seria inferior a todos os valores apresentados na tabela 41, para a liga Ti-15Mo-4Sn. Conforme trabalho de Yong-Hua Li et al, (2009), pesquisando a liga Ti-15Mo, sinterizada, com porosidade variada, houve similaridades da mesma em relação ao osso humano, em termos de porosidade (29,7-62,5%), módulo elástico(4,6-25,6 GPa), escoamento e tensão de ruptura (82,2-360,1 MPa), após a adição de NaHCO<sub>3</sub> (space holder). Segundo os resultados e conclusões destes pesquisadores, a liga Ti-15Mo mostrou-se adequada para utilização em implantes.

O limite de compressão máxima do osso humano é 193 MPa, (SANADA, 2007). Analisando-se os valores do limite de escoamento da tabela 41, verifica-se que os dois primeiros valores, apresentados, 152 MPa e 170 MPa, são, respectivamente, 78,76% e 88,08% do valor 193 MPa. Entretanto, o terceiro valor, 305 MPa é 158,03% deste valor, e isto constitui uma razão a mais para a escolha da liga, sinterizada a 1300 °C, para aplicação mais adequada, como biomaterial, em implantes.

A oscilação no módulo 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 à da 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 alguns 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 e o módulo de elasticidade em ligas de titânio, concluindo que módulo E decai, significativamente, com o aumento da porosidade em ligas de Ti. Diante disto, limita-se a temperatura de sinterização a 1300°C, face ao valor de  $\sigma_e$ , superior ao limite de ruptura por compressão do osso, aliado a módulo elástico otimizado,  $E=8,11$  GPa, para amostras de Ti-15Mo-4Sn, sinterizadas a essa temperatura. Conforme salientado em 4.1.7, este módulo elástico otimizado, inferior ao do osso humano, está, também, associado a valores maiores de dureza, apresentados no item 4.2.3.

#### **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 e em ligas Ti-6Al-4V e constataram que, sem revestimento ou tratamento superficial, ambos apresentavam desgaste elevado. No presente estudo, realizaram-se ensaios de abrasão na liga Ti-15Mo-4Sn, cujos resultados são apresentados na tabela 42, para as amostras sinterizadas nas temperaturas de 1200°C, 1250°C e 1300°C.

Tabela 42. Índice de desgaste linear.

Liga	Temperatura (°C)	IDL=( $\Delta M/tv$ )(mg/m)	IDL relativo ao maior valor de desgaste (%)	Desgaste total no teste de abrasão (mg)
			$IDL R = \frac{IDL}{IDL_{1200^{\circ}C}} \times 100$	$DTTA = p \times N \times t \times IDL$
	1200 °C	0,008 ± 0,000	100	3,768
Ti-15Mo-	1250 °C	0,005 ± 0,004	62,5	2,355
4Sn	1300 °C	0,002 ± 0,001	25	0,942

De acordo com Souza (2008), a presença de fase  $\beta$  e 106 estruturas martensíticas em ligas de Ti conferem notável melhoria de suas propriedades mecânicas e físicas, dentre elas a dureza e a resistência ao desgaste (Mello, 2000). De acordo com os dados apresentados na tabela 42, observou-se uma diminuição do desgaste com o aumento da temperatura de sinterização, de 1200°C a 1300°C (menor desgaste). Salienta-se, aqui, que foram apresentados, na citada tabela, além do IDL (mg/m), um índice percentual, IDLR, relativo ao maior desgaste, o qual ocorreu na temperatura de 1200°C, e um desgaste total, DTTA (Desgaste Total no Teste de Abrasão), sofrido pelo corpo de prova, no teste de abrasão. O IDLR é obtido dividindo-se, para cada temperatura, o IDLx100 pelo valor do IDL na temperatura de 1200°C. O DTTA é a multiplicação de quatro valores, o perímetro p (0,471m), a rotação N (100 RPM), o tempo do ensaio t (10 min) e o IDL (mg/m, para cada temperatura). Esses valores, apresentados nas colunas “IDL relativo ao maior valor de desgaste (%)” e “desgaste total no teste de abrasão” (mg) significam, respectivamente, que:

-o desgaste mais elevado ocorreu na temperatura de 1200 °C(IDLR=100%) e o valor total, de desgaste, mais elevado (DTTA), no teste (10 min), foi 3,768 mg;

-o desgaste ocorrido na temperatura de 1250°C (IDLR=62,5%), foi 62,5% do desgaste a 1200°C, ou seja, a 1250°C, o IDL foi 37,5% menor que o valor a 1200°C e, além disso, o valor total, de desgaste (DTTA), no teste (10 min), foi 2,355 mg;

-o desgaste ocorrido na temperatura de 1300°C (IDLR=25%) foi 25% do desgaste a 1200°C, ou seja, a 1300°C o IDL foi 75% menor que o valor a 1200 °C e, além disso, o valor total, de desgaste (DTTA), mínimo, no teste (10 min), foi 0,942 mg.

Conforme ensaios de DRX, item 4.1.7, percebe-se, com o aumento de temperatura, de 1200°C a 1300°C, menor quantidade de fase  $\beta / \alpha$  e também maior quantidade de martensita  $\alpha'$  e  $\alpha''$ , as quais contribuem, mais, para o aumento da dureza / microdureza, com a temperatura, e a consequente diminuição do desgaste, com menores valores de desgaste para a temperatura de 1300°C. Os dados, crescentes, de dureza / microdureza com a temperatura, de 1200°C a 1300°C, se confirmam no item 4.2.3.

#### **4.2.3 Ensaios de dureza Vickers e microdureza Vickers (amostras polidas).**

A dureza foi medida em 03 amostras, para cada temperatura (1200°C, 1250°C e 1300°C). Para cada amostra, foram efetuadas três medidas (indentações), na amostra cilíndrica correspondente, na área da face do retângulo formado, após o lixamento ao longo da altura do cilindro, em 3 pontos: próximo à extremidade (lado menor do retângulo), no meio e próximo à extremidade (outro lado menor do retângulo). Os valores médios e desvios são apresentados na tabela 43.

A microdureza, feita depois de concluir a dureza, foi medida em 03 amostras (as mesmas da dureza), para cada temperatura. Foram efetuadas 03 indentações, aleatórias, por amostra, ao longo do mencionado retângulo da dureza. Os valores médios e desvios são apresentados na tabela 44.

A tabela 43 apresenta valores de dureza aumentando, com o aumento de temperatura, entre 1200°C e 1300°C. Há razões para isto ocorrer. Com o aumento de temperatura, há uma melhor formação de pescoços, com a consequente diminuição de porosidade, pela melhor sinterização, ou seja, o corpo fica mais compacto, mais duro, mais resistente. Aliado a isso, há uma contribuição adicional

ao aumento da dureza, pela maior presença de martensita, principalmente da grosseira ( $\alpha'$ ), com o aumento de temperatura, conforme item 4.1.7 (análise por DRX, tabela 39). Em termos percentuais, há um aumento de 44,74% na dureza, nas amostras testadas, de 1200°C a 1250°C, (variação de 50°C na temperatura de sinterização). Entre 1200°C e 1300°C há um aumento de 67,76 % na dureza (variação de 100 °C na temperatura de sinterização). O melhor valor da dureza, 255 HV, tabela 43, foi obtido na temperatura de 1300°C.

De maneira similar, a tabela 44 apresenta valores de microdureza também aumentando, com o aumento de temperatura, entre 1200°C e 1300°C. De maneira análoga, também existem motivos para tal. Com o aumento de temperatura, há uma contribuição ao aumento da microdureza, pela maior presença de martensita, principalmente da grosseira ( $\alpha'$ ), conforme item 4.1.7 (análise por DRX, tabela 39). Em termos percentuais, há um aumento de 15,79 % na microdureza, nas amostras testadas, de 1200°C a 1250°C, (variação de 50°C na temperatura de sinterização). Entre 1200°C e 1300°C há um aumento de 18,75% na microdureza (variação de 100 °C na temperatura de sinterização). O melhor valor da microdureza, 684 HV, tabela 44, foi obtido na temperatura de 1300°C.

É interessante salientar que, conforme as tabelas 43 e 44, a dureza sempre têm, associados, valores numéricos inferiores aos valores numéricos da microdureza. Isto pode ser justificado. Na dureza, são tomados valores ao longo de toda a amostra e certamente, as marcas do indentador (pirâmide), na mesma, poderão conter superfícies sólidas e espaços vazios (poros). Os poros facilitam a penetração do indentador, o qual produz marcas de dimensões  $d_1$  maiores, que correspondem a valores menores para a dureza (figuras 67-74). Na microdureza, nos pontos escolhidos, não se tem a presença de poros e, em consequência, a superfície de teste, mais sólida, oferece maior resistência à penetração do indentador, o qual produz marcas de dimensões  $d_1$  menores, que correspondem a valores maiores para a microdureza (figuras 67B, 68). Nas figuras mencionadas, que são exemplos, procurou-se apresentar os componentes da liga Ti-15Mo-4Sn, presença de poros, fases martensíticas presentes e os valores de dureza / microdureza.

A seguir, as figuras exemplos, com medidas de dureza e microdureza, apresentação de componentes, poros, etc. Para facilitar a observação e a obtenção de melhores resultados, foram utilizadas figuras, tanto do MEV normal quanto do MEV com elétron retro-espalhado, com diferentes tipos de aumentos.

Tabela 43. Ti-15Mo-4Sn. Evolução da dureza Vickers ( $HV = 1,854P_d/d_1^2$ ) carga  $P_d=2$  kg,  $t=10s$ ,  $d_1$  em mm).

Temperatura	Estrutura	Dureza (HV)	Posição
1200 °C	Matriz de titânio, poros, martensita grosseira	$152 \pm 31$	Extremidades e meio
1250 °C	Matriz de titânio, poros, martensita grosseira	$220 \pm 72$	Extremidades e meio
1300 °C	Matriz de titânio, poros, martensitas fina e grosseira	$255 \pm 70$	Extremidades e meio

Tabela 44. Ti-15Mo-4Sn, Evolução da microdureza Vickers ( $HV = 1,854P_d/d_1^2$ ) carga  $P_d=0,025$  kg ou  $P=0,1$  kg,  $t=10s$ ,  $d_1$  em mm).

Temperatura	Estrutura	Dureza (HV)
1200 °C	Martensita grosseira	$576 \pm 105$
1250 °C	Martensita grosseira	$667 \pm 134$
1300 °C	Martensitas fina, grosseira, matriz de titânio	$684 \pm 180$

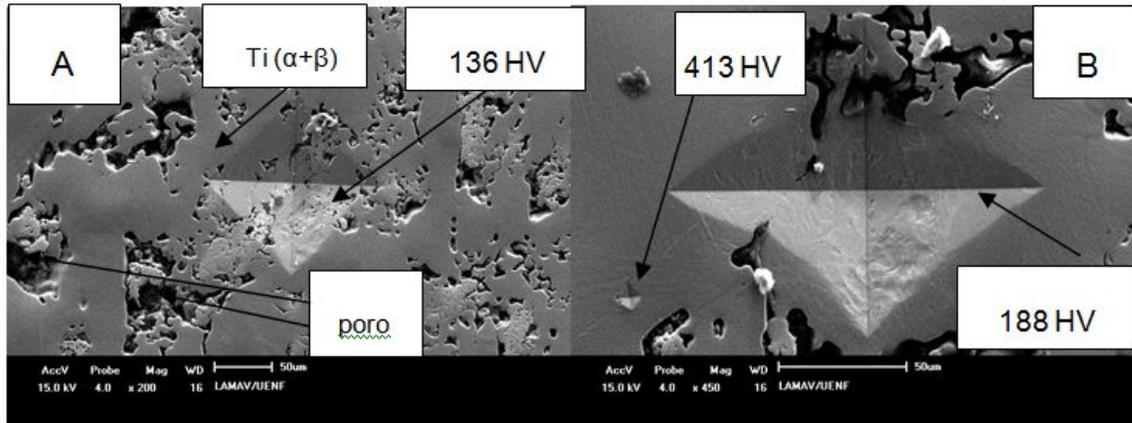


Figura 67. Ti-15Mo-4Sn, 1200°C (A), (200X), dureza, meio, 1 indentação(136 HV) e 1200°C (B), (450X), dureza (188 HV) e microdureza (413 HV), 2 indentações.

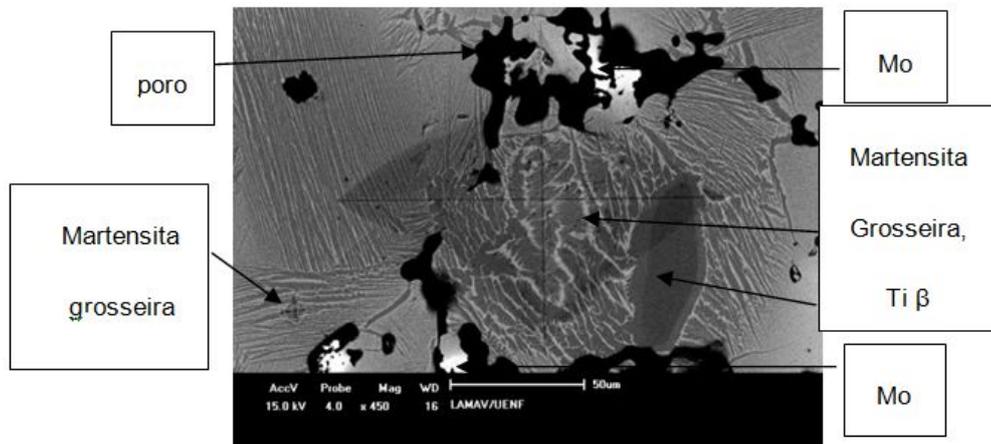


Figura 68. BSE, Ti-15Mo-4Sn, 1200°C, (450X), dureza e microdureza (mesma marca figura 67B).

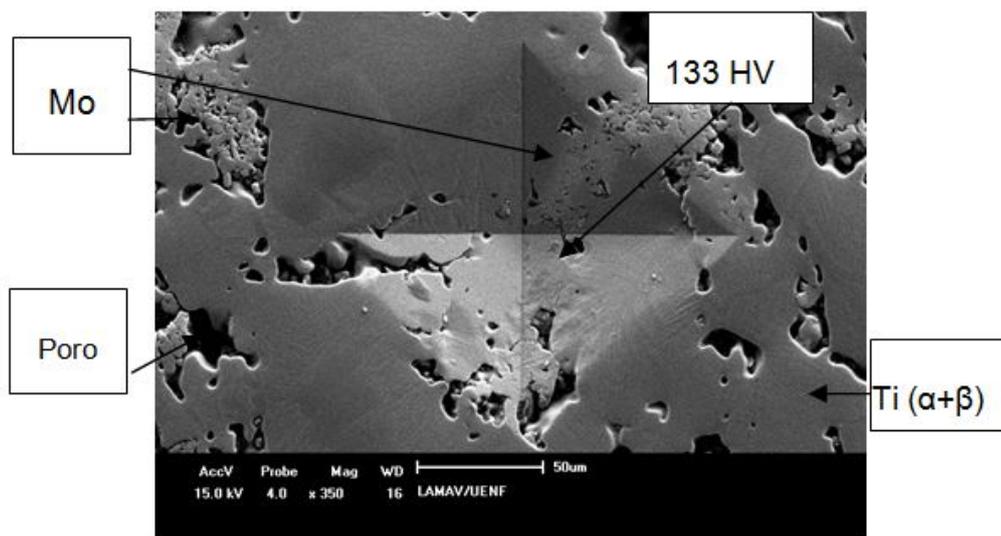


Figura 69. Ti-15Mo-4Sn, 1200°C, (350X), extremidade da amostra, (133 HV), dureza, 1 indentação.

Figura 67 A, 1200°C, (200X), dureza, 136 HV e Figura 69, (350X), dureza, 133 HV: material mole, com resquícios de molibdênio, provável martensita fina e presença de poros, que o amolece; figura 67 B, 1200°C, (450X) e figura 68, BSE (450X), 1200°C, dureza e microdureza: apesar da presença da martensita grosseira, há, apenas, na marca maior, resquícios de molibdênio e muitos poros, que amolecem o material (dureza de 188 HV), enquanto que a marca menor, de dureza mais elevada (413 HV, microdureza), provavelmente, apresenta mais molibdênio, martensita grosseira e poucos poros ou a inexistência deles.

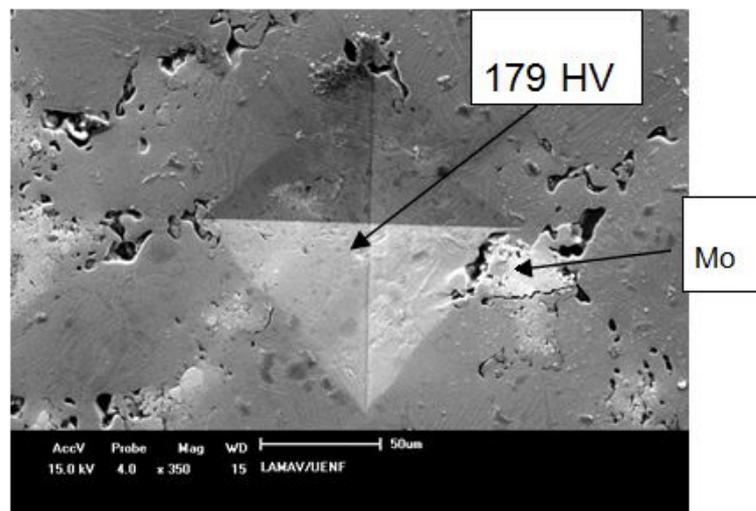


Figura 70. Ti-15Mo-4Sn, 1250°C, (350X), (179 HV), dureza, extremidade da amostra.

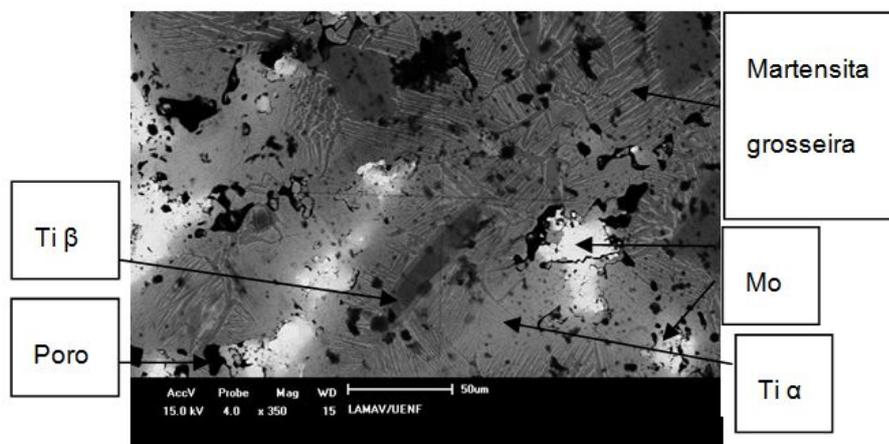


Figura 71. BSE, Ti-15Mo-4Sn, 1250°C, (350X), (179 HV), dureza, extremidade da amostra (mesma marca da figura 70).

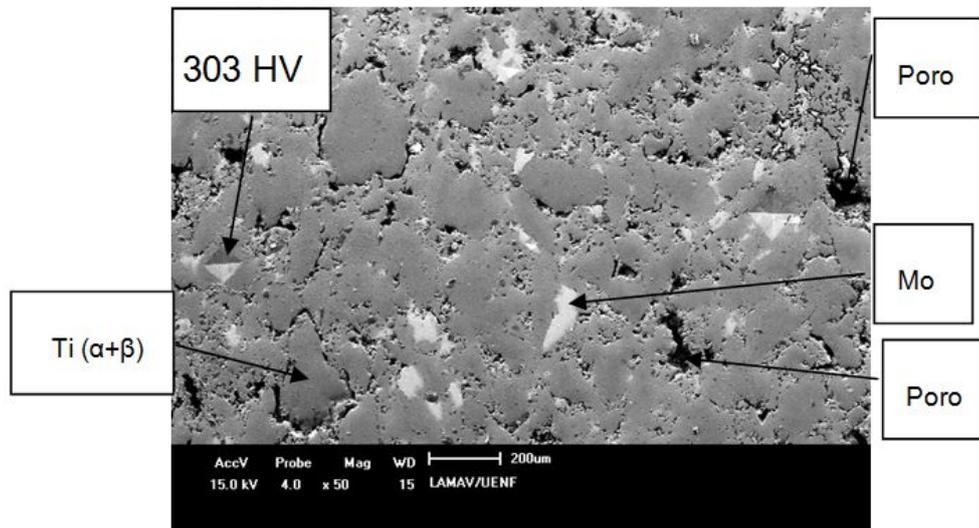


Figura 72. Ti-15Mo-4Sn, 1250°C, (50X), (303 HV), dureza.

Na figura 72, 1250°C, (50X), a indentação maior, da direita, é a mesma das figuras 70 e 71, BSE (350X), 1250°C. Na figura 71, BSE (350X), 1250°C, percebem-se poros, traços de martensitas fina, grosseira e de molibdênio. Na figura 72, 1250°C, (50X), dureza, a indentação menor (esquerda), apresenta-se mais dura (303 HV) que a maior, da direita, enquanto que esta, conforme mencionado (com traços de martensita e de molibdênio, além de poros, que amolecem o material), apresenta-se mais mole, com 179 HV. É provável a existência de maior quantidade de molibdênio, martensita grosseira, menor volume de poros ou a inexistência destes, na marca de 303 HV.

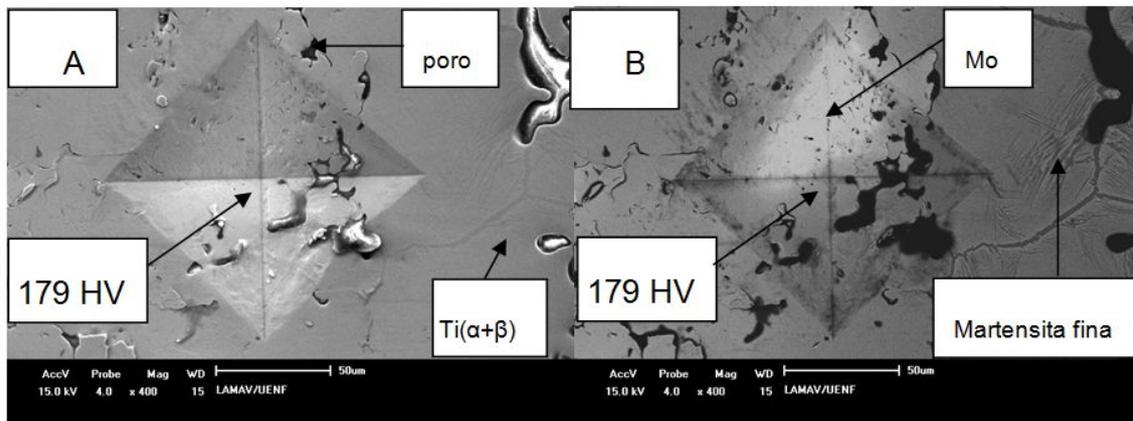


Figura 73. Ti-15Mo-4Sn, 1300°C, A (400X), dureza; 1300°C, B, BSE(400X), dureza. (obs: B é mesma marca da foto A).

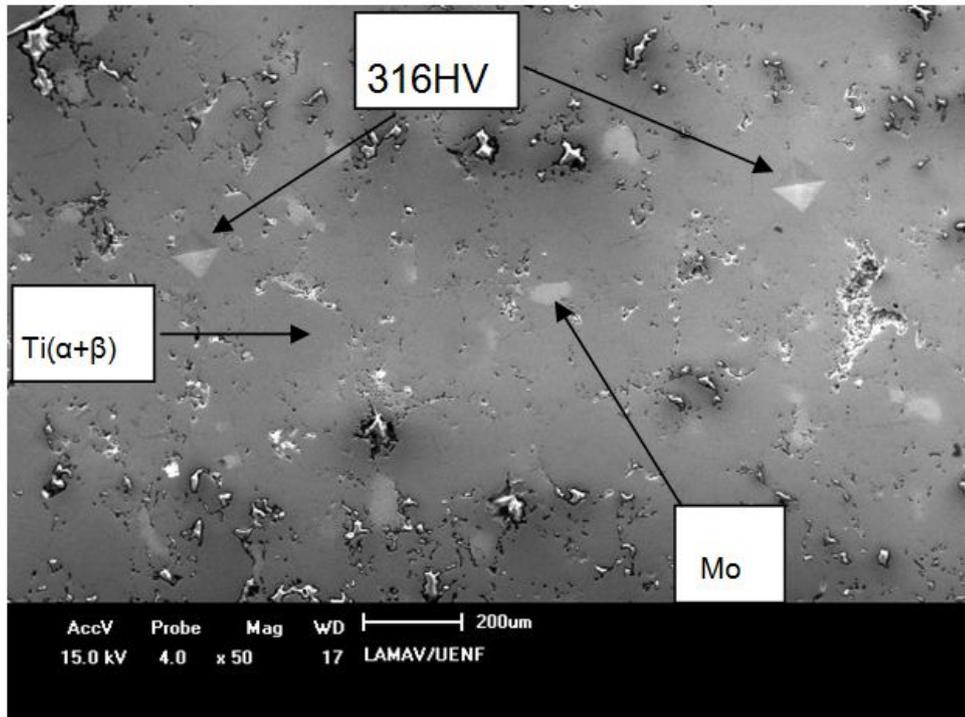


Figura 74. Ti-15Mo-4Sn, 1300°C, (50X), dureza.

Figura 73 A (400X), e B BSE(400X), 1300 °C, dureza, constituem região com poros, que enfraquecem o material, a qual apresenta matriz de Ti e molibdênio (mais concentrado, na região da diagonal vertical, superior, que a endurece), mas o balanço poros X matriz de Ti X molibdênio conduziu a uma dureza mais baixa,(179 HV); figura 74 (50X), 1300°C, dureza: marcas semelhantes à da figura 72, 1250°C, (50X), (esquerda), a qual apresentou dureza de 303 HV; a provável existência de maior quantidade de molibdênio e martensita grosseira / fina, menor volume de poros ou a inexistência destes, endureceram mais a amostra e as duas marcas da figura 74 apresentaram dureza de 316HV.

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, tais como resistência à compressão, medida através da tensão de escoamento, que sofre diminuição acentuada e resistência ao desgaste por abrasão, que sofre aumento.

A porosidade apresentada pela liga Ti-15Mo-4Sn é compatível com a porosidade óssea. A 1300°C, a liga apresentou uma porosidade de 27,24%, inferior a 40%, compatível, portanto, com a advertência de Yoshimura e colaboradores (2005), e está situada entre os limites da porosidade óssea (10%-68%), de acordo com Goia, (2013). Através da observação das figuras exemplos, pode-se perceber regiões duras, regiões moles, presença de poros, que puderam contribuir, em última análise, para a adequação da liga Ti-15Mo-4Sn, no uso como biomaterial.

#### **4.3 Ensaio térmico (análise térmica).**

Primeiro teste: aquecimento até 1200°C, com análise térmica, seguido de resfriamento, no interior do forno, sem análise térmica (DSC-TGA-DTG), (figura 75). Corresponde a aquecimento, até 1200°C, com análise, a uma taxa de 5°C/min.

DSC: 229°C-pico endotérmico, (A no gráfico) o qual corresponde à fusão do estanho; 650°C até 733,33°C, faixa da temperatura de transição de fase do Ti, com 675°C sendo o pico endotérmico da mudança Ti ( $\alpha \rightarrow \beta$ ) (B, no gráfico), semelhantes aos estudados na literatura disponível (Wang XJ, Li YC, Xiong JY et al., 2009, e Choubey A. et al, 2004, Haines, 1995).

A temperatura de transição de fase do Ti está diminuída (a temperatura do Ti CP é em torno de 882°C), e esta diminuição acontece pela presença do Mo na liga, desde que a porcentagem do Sn não seja elevada.

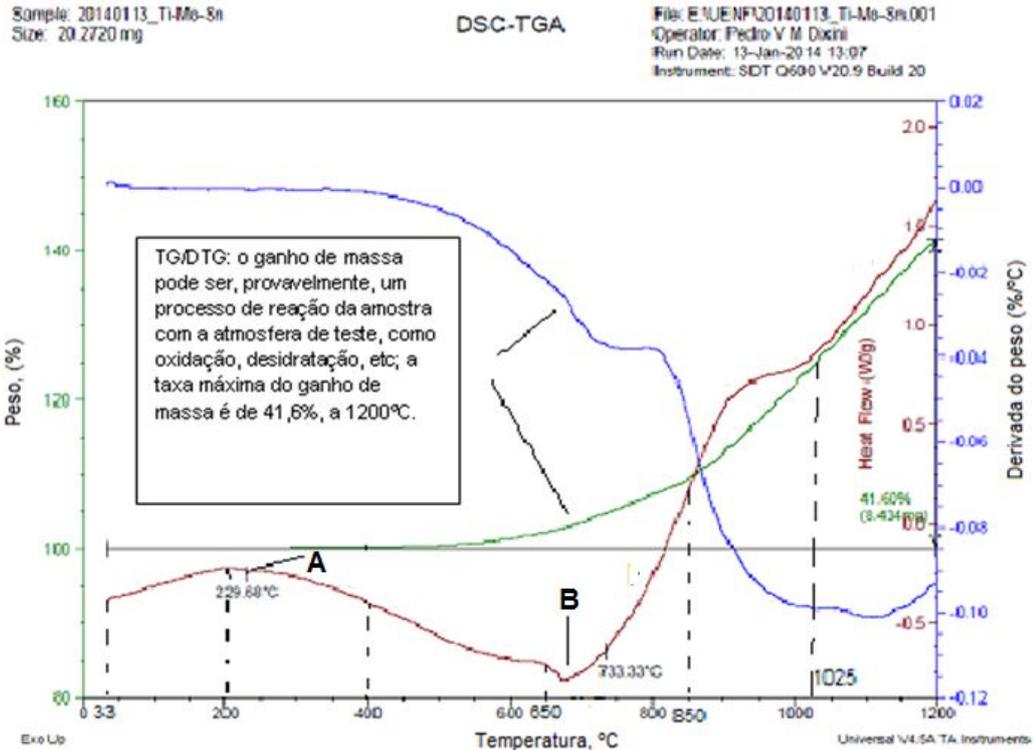


Figura 75. Ti-15Mo-4Sn, primeiro teste, DSC / TGA, aquecimento, até 1200°C, com análise.

De acordo com Xiaopeng Wang et al, (2013), uma porcentagem de 2,5% (em peso) de Sn na liga Ti-35 Nb-2,5Sn / 15HA possibilita uma total transformação da fase  $\alpha$ -Ti na fase  $\beta$ -Ti, durante o processo de fabricação; quando o conteúdo de Sn aumenta até 10% (em peso), a transformação de fase, de  $\alpha$ -Ti para  $\beta$ -Ti é diminuída). De acordo com a pesquisa de Nouri, A. et al., (2010), o Sn pode tornar a fase  $\alpha$ -Ti estável, porque o Sn é um elemento  $\alpha$ -estabilizador). É observada uma uniformidade na linha base, até 400°C;

TG/DTG: a uma temperatura maior que 400°C, foi detectada uma mudança na linha base (início de ganho de massa)

O máximo valor de ganho de massa foi, aproximadamente, 41,6%, na temperatura 1200°C, devido a um provável processo de reação da amostra com a atmosfera de teste, como oxidação, desidratação, etc.

Segundo teste: no DSC, houve o aquecimento, da mesma amostra, do primeiro teste, até 300°C, seguido de resfriamento, até -80°C, ambos com análise térmica

(figura 76). Não foram observadas mudanças significativas na linha base. Pelo fato da amostra, deste teste, conforme já comentado, haver sido aquecida, previamente, a 1200°C, seguido de resfriamento, os eventos, esperados, provavelmente, não aconteceram. No aquecimento, a 229°C, uma pequena alteração na linha base, quase imperceptível, provavelmente, é um indicativo da fusão do estanho. No resfriamento, a linha base se manteve, praticamente, estável, com pequenas alterações elucidativas, talvez de transições de segunda ordem, como, por exemplo, transição de capacidade calorífica.

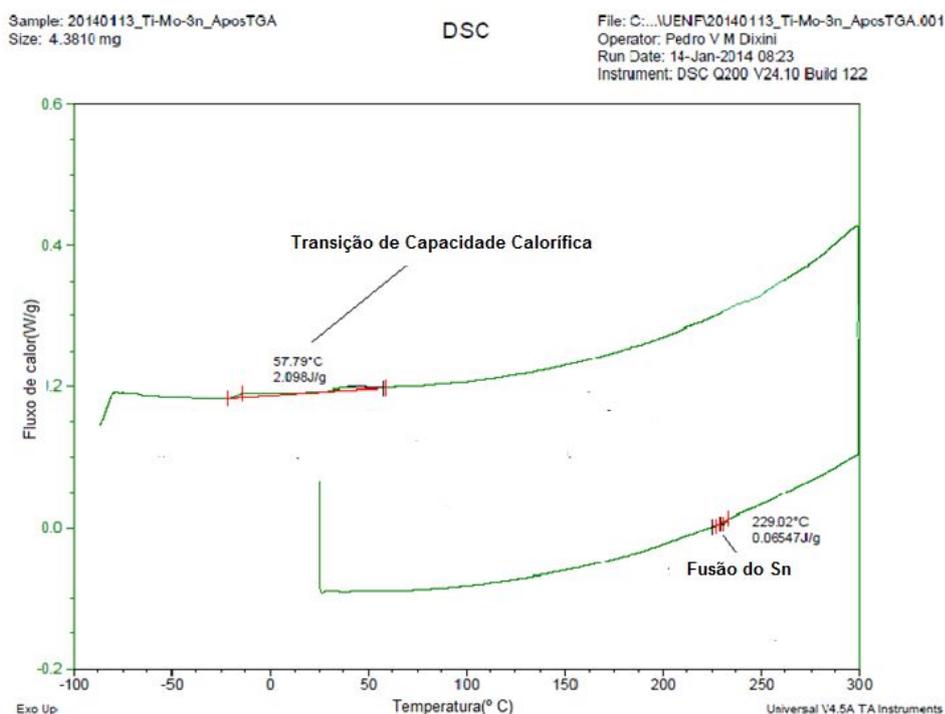


Figura 76. Ti-15Mo-4Sn, segundo teste, DSC, aquecimento, até 300°C, com análise, seguido de resfriamento, também com análise, até -80°C; (obs.: houve aq. prévio).

Terceiro teste: aquecimento de uma nova amostra, até 300°C, seguido de resfriamento, até -80°C, ambos com análise térmica (DSC) (figura 77).

O aquecimento, até 300°C, foi feito com análise, seguido de resfriamento, também com análise, até -80°C, ambos com a mesma taxa de 5°C / min;

DSC: de 0°C a 230°C – no aquecimento, foi observado um pico endotérmico, o qual denota a fusão do estanho (230°C); de 300°C a -80°C, no resfriamento, um pico exotérmico foi detectado, o qual indica a cristalização do estanho (solidificação),

(142,53°C) e, neste mesmo intervalo (resfriamento), especificamente, a partir de 60°C, até -80°C, as variações na linha base, indicam, assim como no teste anterior, transição de capacidade calorífica.

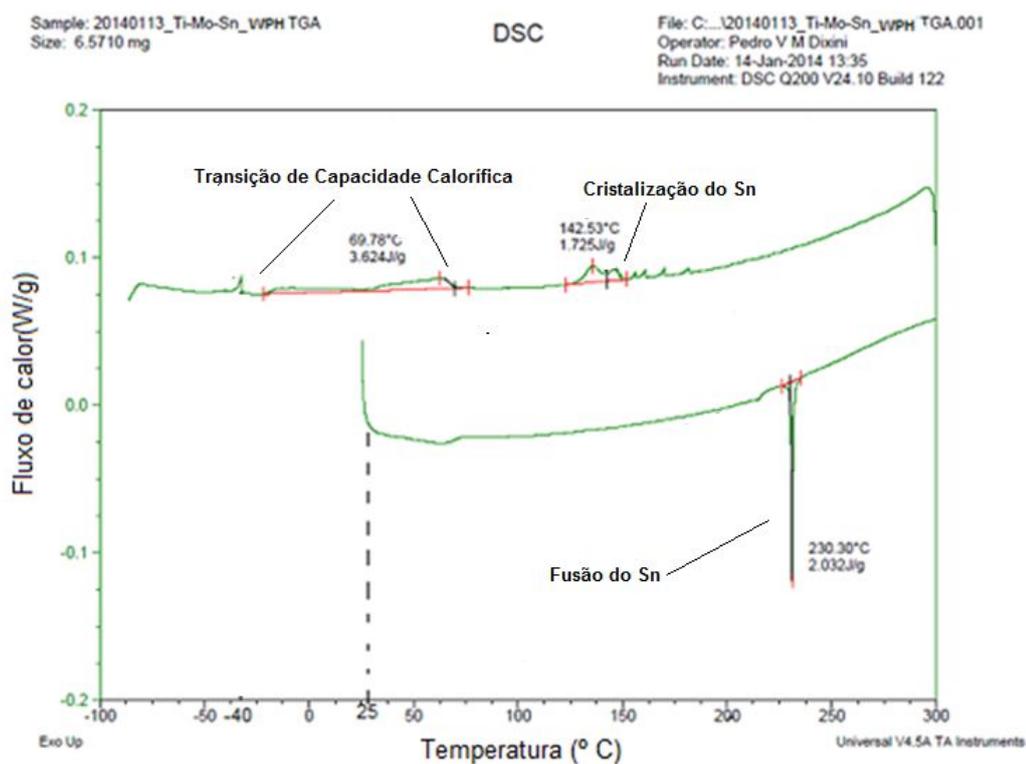


Figura 77. Ti-15Mo-4Sn, terceiro teste, DSC, aquecimento, até 300°C, com análise, seguido de resfriamento, também com análise, até -80°C; (obs.: nova amostra, não houve aquecimento prévio).

Observação: no terceiro teste, a nova amostra não foi previamente aquecida até 1200°C.

## CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES.

a) A liga Ti-15Mo-4Sn possui o elemento Mo, o qual é um elemento fortemente  $\beta$  estabilizador. Além disso, apesar do Sn ser um elemento  $\alpha$ -estabilizador, como o conteúdo de estanho na liga Ti-15Mo-4Sn não é elevado (4%) (Xiaopeng Wang et al., 2013), tem-se, conforme os resultados obtidos no item 4.1.7 (análise por DRX, tabela 39, 1300°C), uma liga que é uma mistura das fases  $\alpha, \beta, \alpha', \alpha''$ , cujos valores são os melhores quantitativos das fases, na temperatura de 1300°C, conforme item d). Além do que já foi comentado sobre o estanho (elemento  $\alpha$  estabilizador), a proporção de 4% do Sn, presente na liga, contribuiu para a eliminação da fase indesejável  $\omega$ , que poderia fragilizar a mesma.

b) Na análise térmica, foram observadas, no TG/DTG, da liga Ti-15Mo-4Sn, uma linha base uniforme, até 400°C, e, no DSC, a temperatura de fusão do estanho (229,68°C) e a diminuição na temperatura de transição do Ti ( $\alpha \rightarrow \beta$ ), (de 882°C para 675°C), entre outros, com valores bem definidos, o que é um bom indicativo da estabilidade térmica da liga Ti-15Mo-4Sn. Aliás, essa diminuição na temperatura de transição Ti ( $\alpha \rightarrow \beta$ ), (de 882°C para 675°C), vem contribuir como elemento indicativo de que a liga Ti-15Mo-4Sn é adequada para uso em implantes (osteointegração).

c). Salienta-se, aqui, o fato do Sn proteger a liga contra o desgaste por corrosão.

d) Na temperatura de 1300°C, as proporções obtidas das fases  $\alpha(17,77\%) + \beta(17,58\%) + \alpha'(46,34\%) + \alpha''(18,31\%)$ , permitiram a obtenção dos melhores resultados combinados, em termos de dureza, 255 HV, microdureza, 684 HV, porosidade, 27,24% (conseguida, também, pela presença de 2% de cânfora, que se evapora, na sinterização), os quais conduziram a liga aos melhores valores, combinados, de tensão de escoamento, 305 MPa e módulo elástico, 8,11 GPa. Analisando-se as propriedades da liga estudada, observa-se que o limite de escoamento exibido pela liga do presente estudo (tabela 41) apresenta dois valores inferiores ao limite de compressão máxima do osso humano (193 MPa), (SANADA, 2007). Nas temperaturas de sinterização de 1200°C e 1250°C, os valores 152 MPa e 170 MPa são, na citada tabela, respectivamente, 78,75 % e 88,08% de 193 MPa, mas, na temperatura de 1300°C, o valor apresentado, 305 MPa, é 58,03% superior

ao mesmo. Assim, a temperatura de sinterização de 1300°C apresenta-se mais adequada, na obtenção da liga Ti-15Mo-4Sn, para uso em próteses de coluna, pois, com a mesma, tem-se uma liga com boa resistência mecânica, biocompatibilidade e boa osteointegração (porosidade superior a 25%, conforme Liu, X., 2004; Machado 2008; Albuquerque, 2010; Goia, 2013).

Observação: O módulo elástico da liga Ti-15Mo-4Sn (8,11 GPa) é compatível com o do osso humano.

e) O baixo módulo de elasticidade apresentado pela liga Ti-15Mo-4Sn, 8,11 GPa, na temperatura de sinterização de 1300°C, pela proximidade do valor do osso humano, que se situa entre 10 e 30 GPa, evita o fenômeno conhecido como “stress shielding” (blindagem da tensão), o qual significa uma transferência não homogênea da tensão entre o implante e o osso, capaz de levar ao afrouxamento do implante ou fratura do osso.

f) Os melhores resultados, combinados, em termos de dureza, 255 HV, microdureza, 684 HV, porosidade, 27,24%, na temperatura de 1300°C, também conduziram à obtenção do menor valor do Índice de Desgaste Linear (IDL), (desgaste por abrasão), na citada temperatura (IDL=0,002 mg/m), correspondente a IDLR=25% do valor a 1200°C (100%). Observação: o IDL a 1300°C foi 75% menor que o valor do IDL a 1200°C e o valor do DTTA=0,942 mg (Desgaste Total no Teste de Abrasão), em 10 min, foi o mais baixo, na citada temperatura.

g) Mesmo em resfriamento lento, a adição de molibdênio ao Ti permitiu a precipitação martensítica. Este fato contribuiu para o aumento da dureza e da tensão limite de escoamento.

h) Houve pouca aglomeração das partículas de Mo após compactação e sinterização das amostras, demonstrando a eficiência da mistura na produção das ligas.

i) A profundidade crescente dos poros, com a temperatura (1200°C, 1250°C, 1300°C, nas figuras 34, 36, 38, todas 3D), com valores 120 µm, 200 µm e 230 µm, respectivamente, mostrou que há poros que se aprofundam mais de 200 µm e se

interconectam, o suficiente, para o crescimento das células ósseas, otimizando a osteointegração, na temperatura de 1300°C.

j) A crescente rugosidade com a temperatura (1200°C, 1250°C, 1300°C), nas figuras 34, 36, 38, com valores 5,629  $\mu\text{m}$ , 9,979  $\mu\text{m}$  e 11,789  $\mu\text{m}$ , respectivamente, com melhor valor para a temperatura de 1300°C, mostrou uma estrutura importante e necessária, que permite, a 1300°C, a melhor adesão e o melhor crescimento superficial e subsuperficial das células osteoblásticas.

l) Os resultados obtidos, em termos de porosidade, estiveram diretamente relacionados, neste estudo, às características, ao formato e ao tamanho dos pós.

m) Todas as referências, constantes da revisão bibliográfica deste trabalho, apresentaram as ligas com titânio  $\beta$  como as melhores para utilização como biomaterial. Entretanto, uma liga totalmente  $\beta$  não foi conseguida, mas sim, uma liga  $\alpha + \beta, \alpha', \alpha''$ . Apesar disso, na temperatura de 1300°C, conforme já comentado em itens anteriores, conseguiu-se valores de dureza, rugosidade, profundidade de poros, porosidade, também adequados, os quais conduziram a uma liga Ti-15Mo-4Sn com bons resultados em termos de resistência mecânica, módulo elástico, desgaste, osteointegração, tornando a liga adequada para uso como biomaterial.

## **CAPÍTULO 6 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.**

- a) Realizar testes *in vitro* para avaliação da genotoxicidade da liga estudada;
- b) Realizar ensaio de fadiga de baixo ciclo;
- c) Realizar ensaios de corrosão eletroquímica em eletrólitos pH 7 (neutro) e pH 4 (ácido), conforme Enokibara et al., (2013).
- d) Utilizar método de Rietveld para uma avaliação mais precisa dos quantitativos das fases.
- e) Estudar nova liga, aumentando o percentual de molibdênio, passando-o a 20%, diminuir o percentual de titânio, passando-o a 76%, mantendo a composição do Sn aproximadamente constante, em 4%.

## CAPÍTULO 7 – REFERÊNCIAS.

- Abdel-Hady M, Fuwa H, Hinoshita K, Kimura H, Shinzato Y, Morinaga M., (2007). **Phase stability change with Zr content in  $\beta$ -type Ti-Nb alloys.** *Scripta Mater*;57:1000–3.
- Adams, M.A, Dolan, P., (2005). **Spine biomechanics.** *Journal of Biomechanics*, v.38, n.10, p 1972-1983.
- Albuquerque G. C., (2010). **Avaliação Histológica e Histomorfométrica e 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.
- Alonso, J.E.,(1996), **“The Management of complex orthopedic injuries”.** *Surg Clin North Am.*76(4):879-903
- Amadio A.C., Baumann, W., (2000). **Aspects of the methodology to determine the internal forces of the locomotor system.** *Brazilian Journal of Biomechanics*, ano1, n.1, p 7-14.;
- Amadio, A.C., (2000), **Metodologia biomecânica para o estudo das forças internas ao aparelho locomotor: importância e aplicações no movimento humano.** In Amadio, A.C., Barbanti, V.(Orgs). *A Biomecânica do movimento humano e suas relações interdisciplinares.* São Paulo: Estação Liberdade,2000, p 45-70.

Amadio, A.C., (2002). **Características metodológicas da biomecânica aplicadas à análise do movimento humano**. In Barbanti, V. et al (Orgs). *Esporte e atividade física: interação entre rendimento e qualidade de vida*. São Paulo: Manole, 2002, p 27-49.

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

Aparício, M., Ginebra, C., Planell, M., e Ontanon, J.A.,(2000). **“Structure and Mechanical Properties of Cortical Bone”**. *Structural Biological Materials*.

ASTM E9-09 (2000)- **Standard Test Methods of Compression Testing of Metallic Material at Room Temperature**; <http://www.astm.org/Standards/E9.htm>, em 10/3/2013, página mantida pela ASTM.

ASTM F 67-06 (2006) **Standard Specification for Unalloyed Titanium, for Surgical Implant Applications** <http://www.astm.org/Standards/F67.htm>, em 21/4/2013, página mantida pela ASTM.

ASTM F 2066 13e1 (2013). **Standard Specification for Wrought Titanium-15 Molybdenum Alloy for Surgical Implant Applications (UNSR58150)**, ASTM International, West Conshohocken, PA, [www.astm.org](http://www.astm.org).

ASTM E140-12be1, (2012), **Standard Hardness Conversion Tables for Metals Relationship Among Brinell Hardness, Vickers Hardness, Rockwell Hardness, Superficial Hardness, Knoop Hardness, Scleroscope Hardness, and Leeb Hardness**, ASTM International, West Conshohocken, PA, [www.astm.org](http://www.astm.org)

ASTM E384-11e1,(2011),**Standard Test Method for Knoop and Vickers Hardness of Materials**, ASTM International, West Conshohocken, PA, [www.astm.org](http://www.astm.org)

Bedi Rajwant S, Beving Derek E, Zanello Laura P, Yan Yushan (2009);. **Biocompatibility of corrosion-resistant zeolite coatings for titanium alloy implants**. *Acta Biomater* 5:3265– biomedical 71.

Bertheville, B., Neudenberger, M., Bidaux, J.E.,(2004). ***Materials Science and Engineering*** A 384, 143p.

Bonfield W., Wang, M. Joseph, R., (1981) **Hydroxyapatite reinforced polyethylene—a mechanically compatible implant material for bone replacement**. *Biomaterials*, 2(3):185-6.

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.,.

Bram, M., Schiefer, H., Bogdanski, D., Koller, M., Buchkremer, H.P., Stover, D. (2006). **Metal Powder** Rep. 61, p 26-31.

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.

Breme, H. J. (1989): **Titanium and titanium alloys, biomaterials of preference**, *Mem. Etud. Sci. Rev. Met.*, pp. 625–637.

Brocchi, Eduardo de Albuquerque. (2013). **“Os metais: origem e principais processos de obtenção”**.(SL\_os\_metais,BY-NO-SA), em <http://creativecommons.org.br>, <http://creativecommons.org/licenses/by- / sa 3.0/br/legalcode>, em 21/4/2013, página mantida pela CREATIVE COMMONS.

Brown, S.A., Lemons, J.E. (1996): **”Medical applications of titanium and its alloys-The material and biological issues”**. ASTM publications. 04-012720-54.

Buja, L. M., R. Gerard e F. Krueger, (2007), **Atlas de Patologia Humana de Netter**. Artmed Biociências.

Burdorf, A.,(2000). **Work-related musculoskeletal disorders**. National Academy. *The Annals of Occupational Hygiene*, v.44, n.3, p 237.

Callister Jr., W.D.,(2002). **Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução**, 5 ed, Rio de Janeiro: LTC, 589 p.

Callister Jr., W.D.,(2008). *Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução*, 7 ed, Rio de Janeiro: LTC, 705 p.

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

Chawla, K. K. (1987). **Composite Materials : Science and Engineering**, New York, Spring Verlag, *Materials Research and Engineering*, ed. B.Ilchner, N.J.Grant). p.3.

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

Choubey A, Balasubramaniam R, Basu B., (2004). **Effect of replacement of V by Nb and Fe on the electrochemical and corrosion behavior of Ti–6Al–4V in simulated physiological environment.** *J Alloys Compd*;381:288–94.

Cui, C. et al. (2001):**Titanium alloy production Technology, market prospects and industry development.** *Materials and Design* 32: p 1684-1691.

Dalla Vecchia, E; Duarte, M; Amadio, A.C. (1997). **Proposta de um modelo metodológico para a determinação de forças internas do aparelho locomotor humano** In: *Congresso Brasileiro de Biomecânica, Campinas, anais....Campinas: s.ed., 1997, p 189-194.*

Dalla Vecchia, E; Duarte, M; Serrão, J.C. et al., (1999). **Aspectos metodológicos para a determinação de cargas internas no segmento inferior humano.** In: *Congresso Brasileiro de Biomecânica, Florianópolis, anais....Florianópolis: s.ed., 1999, p 269-274.*

Davis, P.R. (1984) **“Industrial Back Pain in Europe”.** *Ergonomics: an international journal devoted to the scientific.* Society Ergonomics.

Delvat, E., Gordin, D.M., Gloriant, T., Duval, J.L., Nagel, M.D. et al. (2008): **Microstructure, mechanical properties and cytocompatibility of stable beta Ti-Mo-Ta sintered alloys.** *Journal of the Mechanicals Behaviour of Biomedical Materials*, vol1, issue 4, October, France p:345 -351

Doblaré, M., Gómez M. J. (2004), **“Modelling bone tissue fracture and healing: a review”.** *Engineering Fracture Mechanics*: v.71. P.1809-1840.

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

Dolan, P et al.,(1998). **Measuring Inertial Forces acting on the lumbar spine during lifting.** *In: Conference of the ESB.* Toulouse. Anois...Toulouse: s. ed., p120.

Enokibara F., Canale, L.C.F., Rollo, J.M.D.A., Nascente, P.A.P. (2013). **Caracterização Superficial e Análise de Corrosão Das Ligas Ti-6Al-4V e Ti-10Mo Em Meios Fluoretados.** *Pesquisa e Tecnologia Minerva, Minerva - 5(1): p 85-95.*

Esen, Z., Bor, S., (2007). **Scripta Mater**, 56, p 341-344

Ferguson, S.A., Marras, W.S., Burr, D.L., et al., (2004). **Differences in motor recruitment and resulting kinematics between low back pain patients and asymptomatic participants during lifting exertions.** *Clinical of Biomechanics*, v.19, n.10.

Ferreira, E.T., (2013). **Ligas Ti-Nb processadas via metalurgia do pó, para aplicação como biomaterial** / Eliete Toledo Ferreira-Campos dos Goytacazes, RJ Brasil. xiii, 146f.:il

Freitas, M. C. R. S. (2005) **“Caracterização da liga Ti-15Mo após tratamento termomecânico”.** Dissertação de Mestrado. Taubaté, SP. Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Taubaté. 57p.

Frymoyer, J.M. (1991), **The Adult Spine-Principles and Practice**-New York: Rave Press, 2 ed,

Geetha M., Singh, A.K., Gogia, A.K., Asokamani, R.J. (2004). **Alloys Compd.** 384:131–51.

Geetha M., Singh, A.K., Muraleedharan, K., Gogia, A.K., Asokamani, R. (2001). **Effect of thermomechanical processing in microstructure of a Ti-13Nb-13Zr alloy.** *Journal of Alloys and Compounds*, V-329, n.1-2, p 264-271.

Geetha, M., singh, A.K., Asokamani, R., Gogia, A.K. (2009). **Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review.** *Progress in Materials Science*, v. 54, p. 397-425.

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

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.

Gordin DM, Gloriant T, Nemtoi G, Chelariu R, Aelenei N, Guillou A, et al., (2005). **Synthesis, structure and electrochemical behavior of alfa-beta Ti–12Mo–5Ta alloy as new biomaterial.** *Mater Lett*; 59:2936–41.

Granata, K.P., Marras, W.S. (1995). **An A.M.G-assisted model of trunk bading during free dynamic lifting.** *Journal of Biomechanics*, v 28, n11, p 1309-1317.

Guimarães, Z. A. S., (2012). **Compósitos Titânio-Diamante Para Uso Como Biomateriais,** dissertação de mestrado. Campos dos Goytacazes- RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense-UENF, 107 p

Haer, R.T, A.W. Yeung, D.M. Ottavianno E , Merola A. A. (2001). **“The inverse effects of load transfer and load sharing of axial compressive stiffness”.** *The Spine Journal*: 324-330.

Haines, P.J., (1995). **Thermal methods of analysis principles, applications and problems**, 543.57/H153t(159621/99), London: Blackie Academic.

Henriques, V.A.R., (2005). “**Materials Science Forum** “. 498-499:55-60.

Ho, W.F., Ju, C. P., Chern Lin, J. H. (1999) **Structure and properties of cast binary Ti-Mo Alloys**, 20: 2115-2122.

Ishizaki, K., Komarneni, S., Nanko, M., (1998). **Porous Materials, Process Technology and Applications**, *Kluwer Academic Publishers*, Dordrecht, The Netherlands.

Jager; M. Luttmann, A.(1999). **Critical survey on the biomechanical criterion. The Niosh method for the design and evaluation of manual lifting tasks.** *International Journal of Industrial Ergonomics*, v.23, n.4, p 331-337.

Kapandji, I. A.(2000). **Fisiologia articular, volume 3. Esquemas comentados de mecânica humana** / A. I. Kapandji. Desenhos originais do autor. Tradução da 5.ed. original de Editorial Médica Panamericana S.A. Revisão científica e supervisão por Soraya Pacheco da Costa. São Paulo-Panamericana. Rio de Janeiro- Guanabara Koogan.

Kashef, S., Asgari, A., Hilditch, T.B., Yan, W., Goel, V.K., Hodgson, P.D. (2010). **Fatigue crack growth behavior of titanium foams for medical applications.** *Materials Science and Engineering A* 528, p 1602-1607

Kim JI, Kim HY, Hosoda H, Miyazaki S.,(2005). **Shape memory characteristics of Ti 22Nb–(2–8)Zr (at%) biomedical alloys.** *Mater Sci Eng A*;403: 334–9.

Kingma, I., Baten, C.T.M., Dolan, P., et al., (2001). **Lumber loading during lifting, a comparative study of three measurement techniques.** *Journal of Electromyography and Kinesiology*, v.11, n.5, p 337-345.

Kingma, I; Van Dieen, J.H., ( 2004). **Lifting over an obstacle: effects of one-hand lifting and hand support on trunk kinematics and low back loading.** *Journal of Biomechanics*, v.37, n.2, p 249-255.

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

Kolobov, Y.R., Ivanov, M.B., Itin, V.I., (2005). **Advanced Materials Process.** 163 (7) 68p.

Kumar, S.(1999). **Biomechanics in Ergonomics.** Vol 9, Philadelphia, PA:Taylor & Francis Group.

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.

La Torre, M., Pasini, M., Araújo, L.D., Candotti, C.T., Loss, J.F.(2008). **Cálculo das Forças Internas na Coluna Lombar pela técnica da Dinâmica Inversa.** *Revista Brasileira de Ciências do Esporte*, v29, n2 UFRGS, p 27- 43.

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.

Li, C., Zhan , Y., Jiang, W. (2011).  **$\beta$ -type Ti-Mo-Si ternary alloys designed for biomedical applications.** *Materials and Design*, doi:10.1016/j.matdes.08.012.

Li, Y.H., Chen, R.B., Qi, G.X., Wang, Z.T., Deng, Z.Y.(2009). **Powder sintering of porous Ti-15Mo alloy from TiH<sub>2</sub> and Mo powders.** *Journal of alloys and compounds*, 485, China, 07-June, p 215-218.

Lin DJ, Chuang CC, Lin JHC, Lee JW, Ju CP, Yin HS, et al.,(2007). **Biomaterial** 28:2582–9.

Lima, J. M. G. de, (2009). **Ministério da Minas e Energia”, “Banco Mundial. Produto 18, minério de estanho, relatório técnico 27, P18\_RT27\_Perfil\_da\_Mineração\_do\_Estanho,** J Mendo Consultoria, p 3-30

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.

Long, M., Rack, H. J. (1998): **Titanium alloys in total joint replacement- a materials science perspective.** *Biomaterials*, 19:1621-1639.

Loss J.F., Soares, D.P., Canero, J.P.T., Aldabe, D., Ribeiro, D.C., Oliveira, L.G. de,(2006). **O uso da dinâmica inversa em situações envolvendo cadeia cinética aberta.** *Revista Brasileira de Biomecânica*, v.7, n.12, p 23-32.

Loss, J.F., Cervieri, A., Soares, D., Scarrone F., Zaro, M., A., Bogert, A. J. V. D. et al.,(2002). **Cálculo de forças e momentos articulares resultantes pelo método da dinâmica inversa.** *Revista Brasileira de Ciências do Esporte, Campinas*, Maio, v.23, n.3, p 93-104.

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

Marquardt, B., Shetty, R., (2005) **“Beta titanium alloy processed for high strength orthopedic applications”**. *Journal of ASTM International*, 2(9)1-12.

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.].

Moreira, A. M.(2008/2009) ***Materiais compósitos Materiais de construção I, primeiro semestre. Instituto politécnico de tomar.*** Departamento de engenharia civil.

[www.estt.ipt.pt/download/disciplina/2932\\_Compositos\\_MC1.pdf](http://www.estt.ipt.pt/download/disciplina/2932_Compositos_MC1.pdf). 23/07/2013.

Moreira, A.S.B., Pastoreli, M.T., Damasceno, L.F.H., e Defino, H.L.A. (2003). **“Estudo experimental da influência das dimensões dos.”** *Acta Ortop Bras* 11(3): P 240-250.

Nag S., Banerjee, R., Fraser, H.L. (2005): **Microstructural evolution and strenghtening mechanisms in Ti-Nb-Zr-Ta, Ti-Mo-Zr-Fe and Ti-15Mo biocompatible alloys.** *Mater Sci Eng C25*: 357-62.

Nakas, G., I., Dericioglu, A.F., Bor, S.(2011). **Fatigue behavior of TiNi foams processed by the magnesium space holder technique.** *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* 4. Turkey, 3 July, p. 2017-2023

Netter, H.F., (1987). ***The ciba collections of medical ilustration. Musculo skeletal system. Part 1: Anatomy, physiology and metabolic disorders***, vol 8.

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

Niinomi M, Hattori T, Morikawa K, Kasuga T, Suzuki A, Fukui H, et al. (2002). **Development of low rigidity  $\beta$ -type titanium alloy for biomedical applications**. *Mater Trans*; 43:2970–7.

Niinomi, M. (2008), Mechanical biocompatibilities of titanium alloys for biomedical applications. *J. Mech Behav Biomed Mater*, 1:30-42.

Niznick, G.A. (2000): **"Achieving osseointegration in soft bone: the search for improved"**. *Oral health*, 90:27-32 results.

Nouri A, Hodgson P.D., Wen C.E., (2010). **Effect of process control agent on the porous structure and mechanical properties of a biomedical Ti–Sn–Nb alloy produced by powder metallurgy**. *Acta Biomater*; 6:1630–9

Oh, I. H., Nomura, N., Masahashi, N., et al., (2003): **Mechanical Properties of Porous Titanium Compacts Prepared by Powder Sintering**. *Scripta Materialia*, 491: 197-2002.

Pequini, S.M., (2000). **A evolução tecnológica da bicicleta e suas implicações ergonômicas para a máquina humana: problemas da coluna vertebral X bicicletas dos tipos Speed e Mountain Bike**, (USP), cap 6, p 11.

Rack, H.J., Qazi J.I. (2006). **Science Direct-Titanium alloys for biomedical applications"**. *Materials Science and Engineering C* 26 1269 - 1277

Reinhold, E. (1999).**"EB-PVD process management for highly productive zircônia thermal barrier coating of turbine blades"**. *Surface and Coatings Technology*, 120-121:77-83.

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.

Rho, J.Y., Tsui, T.Y., Pharr, G. M. (1997): **“Elastic properties of human cortical and trabecular lamellar bone measured by an indentation”**. *Biomaterials*, 18:1325-30.

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

Santa Maria, A. S. L., (2001). Dissertação, USP. Bauru/SP. **Aspectos Metodológicos Para A Determinação De Cargas Internas Na Coluna Vertebral**. Dissertação de mestrado, Programa de pós Graduação interunidades: Escola de Engenharia de São Carlos, Faculdade de Medicina de Ribeirão Preto, Instituto de Química de São Carlos, USP, 77 p.

Semilitsch, M. (1987): **Titanium alloys for hip joint replacements**. *Clinical Materials*, 2(1):1-13.

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 biomedic**

Serdeira, A.,(1994). Dissertação de mestrado, São Paulo: Escola Paulista de Medicina.

Serdeira, A. (1994). **Estudo mecânico de implantação para fixação do segmento lombossacro da coluna vertebral**. Dissertação de mestrado, São Paulo: Escola Paulista de Medicina.

Silva, M.H.P. da, (2013). **Apostila de biomateriais**. Em: [www.mesonpi.cat.cbpf.br/e2006/posgraduacao/pdf\\_p3/Apostila Biomateriais. pdf](http://www.mesonpi.cat.cbpf.br/e2006/posgraduacao/pdf_p3/Apostila%20Biomateriais.pdf). em: 13/05/2013. 80 p.

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.

Simon, M.H; Brogmus, G.E.; Courtney, T.K. (1997). **Low back pain (LBP) and lifting technique-a review**. *International Journal of Industrial Ergonomics*, v.19, n.1, p 59-74.

Soares, P.D., Vellado, D., Rocha, E.K. et al., (2004). **Dinâmica inversa no ciclismo: adaptações metodológicas**. *Revista Brasileira de Biomecânica*, ano 5, n.9, p 29-35.

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.

Souza, Alexandre R. B. de (2009). **Desenvolvimento de uma prótese para substituição de disco da coluna vertebral lombossacra através da metalurgia do pó**. Tese de doutorado. Porto Alegre, Rio Grande do Sul. 107 p.

Sutou, Y., Yamauchi, K., Takagi, T., Maeshima, T., Nishida, M. (2006) **Mechanical properties of Ti-6at%Mo-4at%Sn alloy wires and their application to medical guidewire**. *Materials Science and Engineering A* 438-440,1097-1100

Theodore L. Brown, H. EUGENE LeMay, BRUCE E. Bursten,(2005). **Química: A ciência central**, São Paulo – SP: Editora Prentice-Hall, 9ª Edição. 992 págs.

Thomazi, C. T. de C. L. (2006). **Comportamento mecânico de dutos metálicos reparados com materiais compósitos**. Tese Mestrado. Brasília,DF. Universidade de Brasília, 147 p.

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

Universidade de São Paulo (PET EEFUEUSP), (2013). **Fundamentos de Biomecânica, São Paulo, 73 p**

Vallet–Regi M., (2010). **“Evolution of Bioceramics within the Field of Biomaterials”**, *Comptes Rendus Chimie*, 13(1): 174-185.

Venâncio, V. S. da (2005). **“Estudo das biocaracterísticas dos filmes DLC e DLC- Si”**. Dissertação de mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais- Rio de Janeiro-Rj, Universidade Federal do Rio de Janeiro-UFRJ, 97 p.

Wang, K. EUA, (1996).**The use of titanium for medical applications in the USA**. *Materials Science of Engineering A* 213, p 134-137.

Wang, B., Liu, Z. Gao, Y. Zhang, S., Wang, X. (2007) **Journal of the University, of Science and Technology Beijing**, vol. 14, p. 335-340.

Wang XJ, Li YC, Xiong JY, Hodgson Peter D, Wen Cui'e, (2009). **Porous TiNbZr alloy scaffolds for biomedical applications**. *Acta Biomater*; 5:3616–24.

Wilke, H.J., Neef, P., Caimi, M., Hoogland, T., Claes, L.E.(1999). **New in vivo measurements of pressures in the intervertebral disc in daily life**. *Spine*, v.24, n.8, p 755-762.

Wilke, H.J., Neef, P., Hinz, B., Seidel, H., Claes, L.E.,( 2001). **Intradiscal pressure together with anthropometric data-a data set for the validation of models**. *Clinical Biomechanics*, v.16, n.1, p 111-126.

Xiaopeng Wang, Yuyong Chen, Lijuan Xu, Zhiguang Liu, Kee-Do Woo, (2013). **Effects of Sn content on the microstructure, mechanical properties and biocompatibility of Ti–Nb Sn/hydroxyapatite biocomposites synthesized by powder metallurgy**, *Materials and Design* 49 511–519.

Yong-Hua, Li, Rui-Bo, Chen, Guang–Xia Qi, Zhong-Tang, Wang, Zi-Yu, Deng, (2009). **Powder sintering of porous Ti-15Mo alloy from TiH<sub>2</sub> and Mo powders**. (*Journal of Alloys and Compounds(Elsevier)*), journal homepage: [www.elsevier.com/locate/jallcom](http://www.elsevier.com/locate/jallcom).

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.

Y. Ohmatsu, H. Osoda, S. Miyazaki, (2001). **Proceedings for the Fourth Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM4)**: the Japan Institute of Metals, Sendai, pp1627-1629.

Zhang, W., Zhu, Z., Cheng, C., Y.,(2011): **“A literature review of titanium metallurgical processes”**. *Hydrometallurgy*. Australia. Vol 108, issues 3-4, July, p 177-188.