

LIGAS Ti-Sn PROCESSADAS VIA METALURGIA DO PÓ

ADRIANO SILVA VIEIRA

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY
RIBEIRO – UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
DEZEMBRO DE 2013

LIGAS Ti-Sn PROCESSADAS VIA METALURGIA DO PÓ

ADRIANO SILVA VIEIRA

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

Orientador: Prof. DSc Marcello Filgueira

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
DEZEMBRO 2013

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do CCT / UENF

04/2014

Vieira, Adriano Silva

Ligas Ti-Sn processadas via metalurgia do pó / Adriano Silva
Vieira. – Campos dos Goytacazes, 2014.

xv, 115 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos
Materiais) -- Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy
Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de
Materiais Avançados. Campos dos Goytacazes, 2014.

Orientador: Marcello Figueira.

Área de concentração: Materiais de alta dureza.

Bibliografia: f. 91-105.

1. LIGAS TI-SN 2. METALURGIA DO PÓ 3. MÓDULO
DE ELASTICIDADE 4. DUREZA 5. POROSIDADE I.
Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro.
Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório Materiais

LIGAS Ti-Sn PROCESSADAS VIA METALURGIA DO PÓ

ADRIANO SILVA VIEIRA

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

Aprovada em 06/12/2013

Comissão Examinadora:

Prof. Elaine Cristina Pereira (Doutora, Engenharia e Ciências dos Materiais) - UENF

Prof. Gilbert Silva (Doutor, Engenharia Biomédica) - UNIFEI

Prof. José Nilson França de Holanda (Doutor, Engenharia de Materiais) - UENF

Prof. Marcello Filgueira – (Doutor, Engenharia e Ciências dos Materiais) - UENF

DEDICATÓRIA

*À minha família, pelo amor incondicional. A minha esposa,
namorada e amiga Eliete, pela confiança, apoio,
compreensão e por tanto carinho.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, que tornou tudo possível.

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

À Zulmira Alice Soares Guimarães pela amizade, presteza e dedicação.

Aos demais amigos e colegas do grupo de pesquisa, Matheus, Valdenir, Cássio, Rogério, Humberto e Carla pelo conhecimento compartilhado.

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

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

Aos colegas do LAMAV, que participaram direta ou indiretamente nos momentos de aprendizagem, diversão, cooperação e que de alguma forma me auxiliaram no decorrer deste trabalho.

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

A todos meus amigos e companheiros de trabalho que participam e participaram da minha caminhada até o momento.

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

A minha querida Eliete por me incentivar, me ouvir e me fazer sorrir.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	IV
LISTA DE TABELAS.....	VIII
RESUMO.....	X
ABSTRACT.....	XI
1. INTRODUÇÃO	
1.1 Generalidades.....	1
1.2 Objetivo Geral.....	2
1.3 Objetivos Específicos.....	2
1.4 Justificativa.....	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	
2.1 Biomateriais – Introdução.....	5
2.2 Evolução dos biomateriais.....	6
2.3 Necessidade de próteses e implantes.....	7
2.4 Alguns critérios e propriedades para a seleção de biomateriais.....	9
2.5 Ligas metálicas utilizadas como biomateriais – introdução.....	11
2.6 Titânio e a Corrosão.....	13
2.6.1 Titânio.....	14
2.6.2 Comportamento do Titânio Frente à Corrosão.....	16
2.7 Introdução sobre as ligas de Titânio.....	18
2.8 Processamento das ligas de titânio biomédicas via metalurgia do pó.....	19
2.8.1 Mistura e Homogeneização.....	20
2.8.2 Compactação.....	21
2.8.3 Sinterização.....	22
2.9 Classificação das ligas de Titânio.....	25
2.9.1 Ligas α	26
2.9.2 Ligas near- α	27
2.9.3 Ligas β	28
2.9.4 Ligas near- β	30
2.9.5 Ligas $\alpha+\beta$	30
2.9.6 Ligas ω	31
2.10 Estudo da porosidade em ligas de titânio.....	32

2.11 Algumas ligas de titânio utilizadas como biomateriais.....	33
2.11.1 Liga Ti-6Al-4V.....	34
2.11.2 Ligas Ti-XNb.....	36
2.11.3 Ligas Ti-XSn.....	40

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais.....	44
3.2 Métodos.....	44
3.2.1 Processamento das ligas.....	46
3.2.1.1 Misturas e Amostragem	46
3.2.1.2 Compactações.....	47
3.2.1.3 Sinterizações.....	48
3.2.2 Preparação metalográfica.....	48
3.2.3 Caracterização.....	49
3.2.3.1 Densificação	49
3.2.3.2 Porosidade.....	49
3.2.3.3 Análise Microestrutural	50
3.2.3.4 Análise Estrutural.....	50
3.2.3.5 Ensaio de Abrasão.....	50
3.2.3.6 Ensaio de compressão.....	50
3.2.3.7 Ensaio de dureza.....	52

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterizações dos Pós.....	53
4.1.1 Análise química dos Pós.....	53
4.1.2 Análise Qualitativa e Quantitativa dos Pós.....	55
4.2 Caracterização Qualitativa e Quantitativa das amostras.....	56
4.2.1 Análise por Microscopia Óptica.....	56
4.2.2 Análise Microestrutural por Microscopia óptica confocal.....	57
4.2.3 Densificação.....	62
4.2.4 Porosidade.....	64
4.2.5 Porosidade obtidas via análise de imagens.....	65
4.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	69
4.2.7 Distribuição do Ti e Sn nas Amostras via EDS – Mapeamento.....	72
4.2.8 Análise estrutural por DRX.....	76

4.3 Ensaaios de compressão.....	79
4.4 Ensaaios de dureza Vickers.....	82
4.5 Ensaaios de Desgaste por Abrasão.....	85
5 Conclusão.....	88
6 Sugestões para trabalhos futuros.....	90
7 Referências Bibliográficas.....	91
8 Anexos.....	106

Lista de Figuras

Figura 1. (a) Parte de implante dentário de titânio com revestimento poroso (Serson Implant/Brasil, 2012); (b) Implante dentário de liga Ti-6Al-4V com revestimento poroso na raiz, fabricado via metalurgia do pó (Deporter et.al., 1996).....	1
Figura 2. Aplicações dos biomateriais (Adaptada de Sokei, 2007).....	5
Figura 3. Evolução dos biomateriais (Souza,2009 adaptado de Murugan, 2005)	7
Figura 4. Algumas propriedades dos materiais que estão relacionadas à biocompatibilidade (Spencer e Textor, 2007).....	10
Figura 5. (a) Placas metálicas, roscadas e parafusos usados na fixação do osso; (b) Radiografia e resultado do implante colocado na tíbia de um paciente totalmente recuperado; (c) Implantes metálicos dos segmentos metálicos da coluna vertebral (Enderle et al., 2005).....	12
Figura 6. Estrutura cristalográfica do titânio CP (Jachinoski e silva, 2005).....	14
Figura 7. Comparação de densidade de alguns metais (Leyens e Peters, 2003).....	14
Figura 8. Principais razões para cirurgias de revisão de artroplastia total de quadril (Geetha, 2009).....	19
Figura 9. Esquema do processo de metalurgia do pó (adaptado de Guimarães, 2012).....	20
Figura 10. MEV das superfícies dos materiais: A- Ti; B- Ti-2%D; C- Ti-5%D; D- Ti-10%D com aumento de 300x (Guimarães, 2012).....	24
Figura 11. Diagrama do estado de equilíbrio do titânio com elementos de liga α -estabilizadores (Al, O, N, C) (Collings, 1984; Donachie Junior, 2000; Leyens e Peters, 2003).....	27
Figura 12. Microestrutura obtida por microscopia eletrônica de varredura mostrando (a) lamelas da fase α (Banerjee, 2007), (Lütjering e Williams, 2003).....	27
Figura 13. Tipos de diagramas do estado de equilíbrio do titânio com elementos de liga: a) β -estabilizadores isomórficos (V,Nb,Mo,Ta,Re); b) β -estabilizadores eutetóides (Cr,Mn,Fe,Co,Ni,Cu,Pd,Ag,Pt, Au); (Collings, 1984; Donachie Junior, 2000; Leyens e Peters, 2003).....	28
Figura 14. (a) Micrografia óptica e (b) difratograma de raios-X da liga Ti-35Nb-0,25O após resfriamento em água (De La Cruz, 2011).....	29

Figura 15. Micrografia óptica e (b) DRX da liga Ti-35Nb após resfriamento em forno (De La Cruz, 2011).....	31
Figura 16. (a) Imagem da liga Ti-6Al-4V obtida por MEV e (b) DRX desta liga (adaptado de Chikarakara, et.al., 2012).....	34
Figura 17. Diagrama de fases pseudobinário para a liga Ti-6Al-4V (Chikarakara, et. al., 2012).....	34
Figura 18. Curva Tensão x Deformação da liga Ti-6Al-4V em ensaio de tração <i>in situ</i> (Bridier <i>et al.</i> , 2005).....	35
Figura 19. Curvas de escoamento obtidas em testes de compressão a quente para velocidades de deformação de 0,001; 0,1 e 10 s^{-1} (a) 815 °C, (b) 900 °C e (c) 955 °C (Semiatin <i>et. al.</i> , 1999).....	36
Figura 20. Diagrama de fases no equilíbrio do sistema binário Ti-Nb (ASM International, 1996).....	37
Figura 21. Variação do Módulo de Elasticidade com o aumento da concentração de Nb para diferentes taxas de resfriamento e tratamentos térmicos. (a) Amostras resfriadas em água e envelhecidas (Ozaki, et. al., 2004); (b) Amostras resfriadas no forno (Hon et. al., 2003).....	39
Figura 22. Microestrutura da liga Ti-30Nb a) resfriada no forno b) DRX desta liga resfriada no forno; c) Resfriada em água e d) DRX da liga resfriada em água (De La Cruz, 2011).....	40
Figura 23. Diagrama de fase Ti – Sn (InfoMet, 2012).....	41
Figura 24. Módulo de flexão (GPa) das ligas de titânio encontradas por Hsu, et al (2009).....	42
Figura 25. DRX das ligas de Ti – Sn (Hsu, et. al., 2009).....	43
Figura 26. Fluxograma dos procedimentos experimentais.....	45
Figura 27. Matrizes de aço 4340 utilizadas para confecção dos corpos de prova.....	47
Figura 28. Figura 28: Forno da marca BP engenharia, Tiristorizado, de resistência tubular de SiC, e tubo interno de Al ₂ O ₃ acoplado a uma bomba de alto vácuo da marca Adixem Packtel 1025.....	48
Figura 29. Abrasímetro (figura 29a) acoplado ao mandril (figura 29b) para realização do ensaio e disco de granito.....	51
Figura 30. EDS dos pós de Sn.....	53

Figura 31. EDS do pó de Ti.....	53
Figura 32. Micrografias dos pós de titânio com aumentos de a) 150x e b) 500x.....	55
Figura 33. Micrografias dos pós de estanho com aumentos de a) 150x e b) 500x.....	56
Figura 34. Micrografia óptica das amostras a) Ti-puro; b) Ti-1Sn; c) Ti-4Sn; d) Ti-8Sn	57
Figura 35. Microscopia óptica confocal 3D, topografia de superfície do titânio puro, poroso (430X).....	58
Figura 36. Microscopia óptica confocal 3D exibindo a profundidade dos poros em Ti puro (430X).....	58
Figura 37. Microscopia óptica confocal 3D, da superfície da liga porosa Ti1Sn. (430X).....	59
Figura 38. Microscopia óptica confocal 3D exibindo a profundidade dos poros da liga Ti1Sn. (430X).....	59
Figura 39. Microscopia óptica confocal 3D, da superfície da liga porosa Ti4(430X).....	60
Figura 40. Microscopia óptica confocal 3D exibindo a profundidade dos poros da liga Ti4Sn (430X).....	60
Figura 41. Microscopia óptica confocal 3D, da superfície da liga porosa Ti-8Sn (430X).....	61
Figura 42. Microscopia óptica confocal 3D exibindo a profundidade dos poros da liga Ti-8Sn. (430X).....	61
Figura 43. (A, B, C, D) Micrografias binarizadas utilizadas nas análises de imagem.....	65
Figura 44. Porosidade por imagem X porosidade pelo método M/V.....	66
Figura 45. Distribuição dos tamanhos de poros $\leq 10 \mu\text{m}$ e $\geq 70 \mu\text{m}$ em função da concentração de estanho.....	67
Figura 46. a, b e c: a) Superfície do Ti-Puro, b) Morfologia da superfície do Ti-Puro e c) Ampliação das bandas de escorregamento do Ti-Puro.....	69
Figura 47. Liga de titânio contendo 1% de Sn em peso.....	70
Figura 48. Liga de titânio contendo 4% de Sn em peso.....	71
Figura 49. Liga de titânio contendo 8% de Sn em peso.....	72
Figura 50. a) Região da amostra de Ti-Puro onde foram realizadas as análises; b) Difratograma; c) Mapeamento.....	72

Figura 51. a) Região da amostra de Ti-1Sn onde foram realizadas as análises; b) Difrátograma; c) Mapeamento.....	73
Figura 52. a) Região da amostra de Ti-4Sn onde foram realizadas as análises; b) Difrátograma; c) Mapeamento.....	74
Figura 53. a) Região da amostra de Ti-8Sn onde foram realizadas as análises; b) Difrátograma; c) Mapeamento.....	75
Figura 54. Difrátograma do Ti-Puro.....	76
Figura 55. Difrátograma do Ti-1Sn.....	77
Figura 56. Difrátograma do Ti-4Sn.....	77
Figura 57. Difrátograma do Ti-8Sn.....	78
Figura 58. Limites de proporcionalidade e escoamento do compacto de Ti e das ligas Ti-Sn estudadas.....	79
Figura 59. Evolução do módulo elástico em função da concentração de Sn.....	80
Figura 60 (a, b,c e d). Indentações realizadas nas amostras (a) compacto de Ti-Puro; (b) Ti-1Sn; (c)Ti-4Sn; (d)Ti-8Sn.....	82
Figura 61. Dureza x Porosidade das ligas do sistema Ti-Sn.....	83
Figura 62. Intensidade do desgaste linear pela concentração de Sn.....	85
Figura 63. IDL X dureza HV do compacto de Ti e ligas Ti-Sn estudadas.....	86

Lista de Tabelas

Tabela 01. Distribuição dos diagnósticos músculo-esquelético por intervalo de idades (Engelhardt, 2007).....	8
Tabela 2. Propriedades físicas e mecânicas do titânio de alta pureza (Collings, 1984, Leyens e Peters, 2003; Donachie Junior, 2000).....	15
Tabela 3. Concentrações máximas permitidas para impurezas em Ti-cp e ligas (% em peso) (Norma ASTM F67-06, 2000).....	16
Tabela 4. Classificação ASTM do Titânio e Ligas de Titânio (Melo, 2003).....	25
Tabela 5. Pó de titânio utilizado nos experimentos – Especificações.....	44
Tabela 6. Pó de Estanho utilizado nos experimentos – Especificações.....	44
Tabela 7. Concentrações de Titânio e Estanho utilizadas nos experimentos.....	46
Tabela 8. EDX – Composição química do pó de Estanho.....	54
Tabela 9. EDX – Composição química do pó de Titânio.....	54
Tabela 10. Valores de densidade teórica dos compactos não sinterizados.....	62
Tabela 11. Valores de densidade teórica dos compactos sinterizados.....	63
Tabela 12. Porosidade teórica a partir da densidade.....	64
Tabela 13. Porosidade por análise de imagens.....	66
Tabela 14. Distribuição porosa – Tamanhos de poro.....	67
Tabela 15. Análise quantitativa de elementos em compacto de Ti–Puro via EDS mapeamento.....	73
Tabela 16. Análise quantitativa de elementos em compacto de Ti–1Sn via EDS mapeamento.....	74
Tabela 17. Análise quantitativa de elementos em compacto de Ti–4Sn via EDS- mapeamento.....	74
Tabela 18. Análise quantitativa de elementos em compacto de Ti–8Sn via EDS mapeamento.....	75
Tabela 19. Dureza Vickers das amostras.....	82

Lista de Abreviaturas

ASTM	American Society for Testing of Materials
CCC	Rede cristalina cúbica de corpo centrado
CVD	Deposição química a vapor
DRX	Difração de raios- x
E	Módulo de elasticidade
EDS	Espectrometria por Energia Dispersiva de Raio X
FBS	Meio de diferenciação celular
GPa	Giga pascal
HC	Rede cristalina hexagonal compacta
HV	Dureza Vickers
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IDL	Intensidade do desgaste linear
ISO	International Organization for standardization
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
Mi	Início da transformação martensítica
Mf	Fim da transformação martensítica
MO	Microscopia óptica
MPa	Mega pascal
PMMA	Polimetacrilato de metila
PVD	Deposição física à vapor
TLM	Liga porosa Ti-3Zr-2Sn-3Mo-25Nb
Ticp	Titânio comercialmente puro
PPM	Partes por milhão
RA	Alongamento relativo
RPM	Rotações por minuto

Resumo

Com o aumento da expectativa de vida da população e os altos índices de acidentes traumáticos, as cirurgias para implantação de próteses ortopédicas tem se tornado mais freqüentes, assim como as cirurgias de revisão para substituição dessas próteses. Tais cirurgias de revisão devem-se, dentre outros fatores, a problemas como durabilidade e incompatibilidade biomecânica. Assim, torna-se imperativo o desenvolvimento de novas ligas cujas propriedades mecânicas prolonguem a vida útil das próteses, reduzindo a necessidade de cirurgias de revisão. Dentre os biomateriais utilizados as ligas de titânio são mais promissoras, devido, principalmente, às suas propriedades mecânicas e elevada biocompatibilidade. O presente trabalho visou processar e estudar ligas Ti-(1-4-8)%Sn (em peso) porosas, via metalurgia do pó. Os materiais de partida, pós de Sn e Ti, foram caracterizados por análises químicas e avaliação microestrutural, via EDX, MEV e EDS, e depois foram misturados manualmente. As amostras foram processadas por prensagem a frio sob pressão de 200 MPa e sinterizadas em forno tubular sob as condições: 1250°C/2 horas/vácuo de 10^{-6} mbar. A caracterização microestrutural foi realizada via microscopias óptica, confocal e eletrônica de varredura. Dentre os aspectos microestruturais de interesse, foi dada ênfase à porosidade. A porosidade das ligas foi estudada a partir de cálculo da porosidade teórica e com auxílio de software de análise de imagens *Image J*, realizando a mensuração dos poros e quantificação da área porosa. Os ensaios de compressão foram aplicados para a determinação do limite de proporcionalidade, escoamento e do módulo elástico. Aspectos estruturais, bem como a determinação e quantificação das fases formadas após as sinterizações, foram estudados a partir de resultados de difração de raios-x. Os ensaios de abrasividade e dureza forneceram baixos valores de desgaste por abrasão e elevada dureza HV. Os resultados demonstraram a eficiência dos parâmetros de processamento empregados na obtenção das ligas que apresentaram: baixo módulo de elasticidade (10 GPa); elevada porosidade (31%); boa resistência ao desgaste por abrasão.

Palavras Chave: Ligas Ti-Sn, Metalurgia do Pó, Modulo de Elasticidade, Dureza e Porosidade.

Abstract

With the increase of the population life expectation and the high indexes of traumatic accidents, the surgery for orthopedic prostheses implantation has become more frequent, even as the revision surgery for substitution of these prostheses. Such revision surgery occur due, among other factors, to problems as durability and biomechanical incompatibility. So, become imperative the development of new alloys which mechanical properties extend the useful life of the prostheses, reducing the necessity of revision surgery. Among biomaterials used, the titanium alloys are more promising, due to, mainly, to its mechanical properties and high biocompatibility. The present work aimed process and study alloys Ti-(1-4-8)%Sn (in weight) porous, through to powder metallurgy. The starting materials, powders of Sn and Ti, were characterized by chemistry analyses and microstructural evaluation, by EDX, MEV and EDS, and after were manually mixed. The samples were processed by cold pressing under a pressure of 200 MPa and sintered in a tubular oven under these conditions: 1250°C/2 hours/vacuum of 10^{-6} mbar. The microstructural characterization was realized through optical microscopy, confocal and scanning electronics. Among the microstructural aspects of interest was given emphasis to the porosity. The alloys porosity was studied from theoretical porosity calculus and with the help of the image analyse software Image J, performing the porous mensuration and quantification of the porous area. The compression tests were applied the determination of the proportionality limit, yield strength and elastic module. Structural aspects, as well as the determination and quantification of phases formed after the sintering, were studied from the X-rays diffraction results. The abrasive and hardness tests provided low values to the abrasion wear and high HV hardness. The results demonstrated the efficiency of the processing parameters used to obtain alloys which presented: Low elastic modulus (10 GPa); high porosity (31%); good resistance to abrasion wear.

Keywords: Ti-Sn alloys, Powder Metallurgy, Modulus of elasticity, hardness and porosity.

1. INTRODUÇÃO

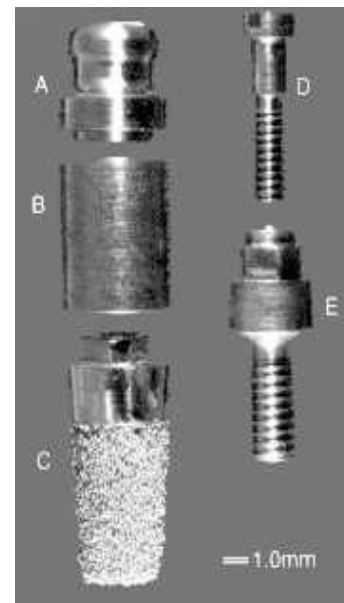
1.1 Generalidades

As articulações humanas sofrem com as doenças degenerativas, tais como artrite, levando a dor ou a perda de função. As doenças degenerativas levam à degradação das propriedades mecânicas dos ossos, em função da excessiva carga ou ausência de processos biológicos normais de auto-cura. Estima-se que 90% da população mundial com mais de 40 anos sofre com esses tipos de doenças degenerativas (Geetha *et al.*, 2009).

Uma solução encontrada para estes problemas cada vez mais constantes estão nos materiais sintéticos e naturais, conhecidos como biomateriais. Exemplo de biomateriais metálicos são apresentados na figura 1



(a)



(b)

Figura 1: (a) Parte de implante dentário de titânio com revestimento poroso (Serson Implant/Brasil, 2012); (b) Implante dentário de liga Ti-6Al-4V com revestimento poroso na raiz, fabricado via metalurgia do pó (Deporter *et al.*, 1996)

Segundo Helmus e Tweden (1995) a definição clássica diz que os biomateriais são parte de um sistema que trata, aumenta ou substitui qualquer tecido, órgão ou função do corpo.

A seleção de um material a ser empregado na confecção de dispositivos para implante no corpo humano implica em satisfazer uma série de requisitos físicos, químicos e biológicos com o tecido a ser substituído, a fim de evitar uma resposta biológica adversa e obter uma boa osteointegração.

Geetha *et al.*, (2009) descreve uma preocupação, que está relacionada com a longevidade da população e a qualidade dos implantes (no caso de implantes ortopédicos, o tempo de vida útil do implante é de cerca de 15 anos), que tem de ser aperfeiçoada, enfatizando a importância do estudo de novos biomateriais ortopédicos.

Através de estudos e resultados obtidos, as ligas de titânio vem se destacando cada vez mais como alternativa para a fabricação de biomateriais, principalmente para próteses ortopédicas que exigem uma combinação de propriedades físicas, químicas e biológicas.

1.2 Objetivo geral

O presente trabalho tem como objetivo geral, processar e caracterizar ligas de Ti(1-4-8Sn)% em peso, via metalurgia do pó, realizando ensaios mecânicos e análise microestrutural.

1.3 Objetivos específicos

- Avaliar a porosidade das ligas Ti-(1, 4 e 8)% Sn, processadas via metalurgia do pó;
- Realizar análise estrutural e microestrutural, para investigar as formações fásicas, pós sinterização;
- Realizar medidas de dureza, para investigar os efeitos da porosidade e das adições de Sn;

- Analisar via ensaios de compressão, os módulos elásticos e tensão compressiva (escoamento) das ligas obtidas;
- Avaliar a resistência ao desgaste abrasivo nas ligas de Ti, mediante presença de Sn.

1.4 Justificativa

É notório que uma das áreas de maior relevância na utilização dos “novos materiais”, refere-se aos biomateriais utilizados em implantes ortopédicos. Essa importância torna-se ainda mais intensa quando se considera que a expectativa de vida da população, em termos globais e também no Brasil, tem sido continuamente elevada nas últimas décadas e de forma relativamente rápida. Assim, como resultado de diversos fatores, o corpo humano pode necessitar, em determinadas situações, de substituição em algumas de suas partes. Tal fato é significativamente agravado em populações com idade média acima de 40 anos (Niinomi, 2004).

Dentre os obstáculos enfrentados na execução de implementação de “novos materiais”, figuram a rejeição do organismo aos materiais utilizados e as infecções decorrentes de cirurgias, imprescindíveis nessas reparações.

As propriedades físicas e mecânicas inadequadas como elevado módulo de elasticidade é responsável pela perda óssea e a soltura prematura do implante (Zhu et. al., 2008).

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

Uma alternativa é o estudo exploratório para a descoberta de novas “bioligas”.

Sendo o estanho (Sn) conhecido por ser seguro para utilização como um elemento de liga do titânio, sendo caracterizado como sendo não tóxico e não alérgico (Niinomi, 2002). Outra vantagem da liga Ti-Sn é que a temperatura de fusão do Ti (1670°C) é reduzida com um aumento na quantidade de Sn (Murray, 1987), diminuindo a sua reatividade com oxigênio, facilitando o processamento destas ligas.

Assim, com o objetivo da introdução de implantes, que apresentem propriedades mecânicas equiparadas às do osso cortical, este trabalho propõe o estudo exploratório do processamento e caracterização de ligas do sistema Ti-Sn porosas, via metalurgia do pó, que apresentem, dentre outras características, reduzido módulo elástico e maior porosidade.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Biomateriais

Segundo Buddy (2004) Biomateriais são materiais (sintéticos ou naturais; sólidos ou, às vezes, líquidos) utilizados em dispositivos médicos ou em contato com sistemas biológicos.

Já a definição clássica que é descrita no trabalho de Helmus e Tweden (1995) discorre que os biomateriais são parte de um sistema que trata, aumenta ou substitui qualquer tecido, órgão ou função do corpo.

Dorozhkin (2010) cita como principal diferença entre biomateriais e outras classes de materiais, como sendo a capacidade de permanecer em um ambiente biológico sem danificar o ambiente, e sem ser danificado por este. Assim, biomateriais são apenas associados ao domínio dos cuidados de saúde, e deve ter uma interface com os tecidos ou componentes teciduais.

Os biomateriais são utilizados em diferentes partes do corpo humano (figura 2): como válvulas artificiais do coração, stents (endopróteses extensíveis), em vasos sanguíneos, como implante (em substituição de ombros, joelhos, quadris, cotovelos) e em estruturas ortodontal (Geetha et al., 2009).



Figura 2: Aplicações dos biomateriais (Adaptada de Sokei, 2007).

2.2 Evolução dos biomateriais

Os primeiros casos de grande sucesso de aplicações cirúrgicas de implantes ortopédicos estavam relacionados com correções do sistema esquelético. Estas correções consistiam na aplicação de placas de fixação de fraturas ósseas, mas dado as deficiências do projeto mecânico, estas placas partiam muito facilmente, devido à sua espessura (muito finas) e geometria plana (apresentava vértices demasiadamente vincados, o que favorece a concentração de tensões). Da mesma forma, a utilização de materiais como aços com concentração de vanádio, foram selecionados pelas suas boas propriedades mecânicas, porém tinham consequências opostas às desejadas, visto que era rapidamente corroído, provocando posteriormente efeitos adversos sobre os processos de cura (Park e Bronzino, 2003).

No entanto nos anos 30, com a introdução dos aços inoxidáveis e das ligas Cromo-Cobalto (CrCo), verificou-se um aumento de casos de sucesso na fixação de próteses oriundas de casos de fraturas, o que permitiu dar início às primeiras intervenções de substituição de articulações (Park e Bronzino, 2003).

A utilização de polímeros surgiu na sequência de Harold Ridley ter verificado, no final de 1940, que quando os pilotos de avião da II Guerra Mundial eram feridos por fragmentos de plástico (polimetacrilato de metila – PMMA) da aeronave, não sofriam efeitos adversos da presença destes fragmentos no corpo (Webster, John G., 2006). Isso levou o PMMA a ser a utilizado na substituição da córnea e na substituição de zonas danificadas do crânio.

Após diversos avanços ao nível dos materiais e das técnicas cirúrgicas, iniciaram-se por volta da década de 50 as primeiras substituições de vasos sanguíneos (com um tecido que veio a dar origem ao Gore-tex), e de válvulas cardíacas (Park e Bronzino, 2003).

Até a década de 60 os procedimentos cirúrgicos com aplicações de biomateriais não tinham grande sucesso, visto que estes provocavam infecções após a cirurgia. A descoberta de uma técnica cirúrgica asséptica, desenvolvida pelo Dr. Joseph Lister nos anos 60, provocam o ponto de viragem na utilização dos biomateriais (Park e Bronzino, 2003).

Porém o reconhecimento veio após o primeiro encontro sobre biomateriais realizado na Clemson University, Carolina do Sul, em 1969, e continua a receber atenção substancial desde então (Geetha *et al.*, 2009).

Após este marco foram necessárias a evolução de novas técnicas e biomateriais, surgindo outras gerações.

Em seu trabalho, Murugan (2005) cita a evolução dos biomateriais ao longo do tempo, e suas respectivas gerações, como podemos ver na figura 3.

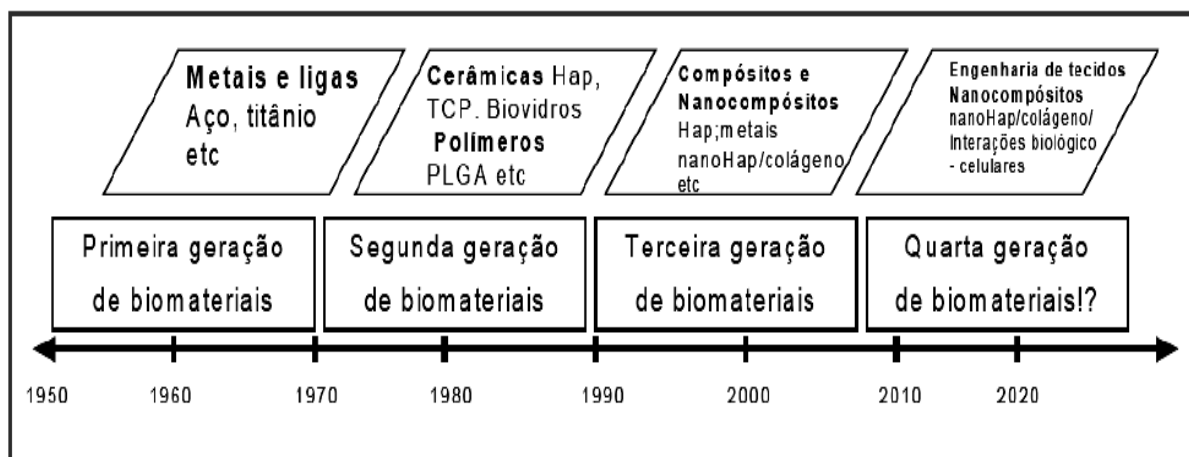


Figura 3: Evolução dos biomateriais (Souza, 2009 adaptado de Murugan, 2005)

2.3. Necessidade de próteses e implantes

No Brasil, a população idosa tem aumentado enormemente nos últimos anos, e segundo o IBGE (2011) a população idosa (maior que 65 anos) do Brasil no ano de 2000 era de aproximadamente 5,9%, e em 2010 já estava em aproximadamente 7,4% da população.

Tal evolução deve-se, entre outros fatores, à consequência dos avanços da medicina, à cada vez maior preocupação com a alimentação e ao conforto gerado pela típica “vida moderna”. Consequentemente, verifica-se um aumento da população mais velha, levando ao aparecimento de doenças relacionadas com a velhice, obesidade e falta de atividade física.

Com o avanço da idade na população, alguns fatores vão ganhando importância no estilo de vida humana, como a preocupação no conjunto músculo-esquelético com as articulações e ossos, que sofrem cada vez mais com as doenças degenerativas, tais como artrite, artrose e osteoporose, levando a dor ou a perda de função.

Estas doenças levam à degradação das propriedades mecânicas dos ossos, em função da excessiva carga ou ausência de processos biológicos normais de auto cura.

Com isso, os biomateriais artificiais têm sido uma excelente solução na área de implantes cirúrgicos, já que auxiliam na restauração da função de estruturas comprometidas.

Segundo Geetha *et al.*, (2009) uma preocupação está relacionada com a longevidade da população e a qualidade dos implantes (no caso de implantes ortopédicos, o tempo de vida útil do implante é de cerca de 15 anos), que tem de ser aperfeiçoada.

Segundo a academia americana de cirurgiões ortopedistas (AAOS, 2011), um projeto piloto de coleta de dados foi realizado por 129 cirurgiões em junho de 2011 e apontou que de 3600 cirurgias, sendo 1256 procedimentos de cirurgia de quadril e 1973 de joelho (ambos primários), destes 414 precisaram de revisão nos seis primeiros meses (incluem procedimentos primários e não primários), reforçando assim a necessidade de desenvolvimento de novos biomateriais.

A condição músculo-esquelético não escolhe idade nem sexo, logo qualquer ser humano encontra-se exposto a um ou outro fator desta natureza (Rocha, 2010). Pode-se ver na Tabela 1 a distribuição de problemas músculo-esquelético em função da faixa etária de pacientes.

Tabela 1: Distribuição dos diagnósticos músculo-esquelético por intervalo de idades (Engelhardt, 2007).

Problemas	<25	25-44	45-64	>65
Artrite	2%	9%	33%	56%
Osteoporose	0%	2%	22%	75%
Fracturas	32%	19%	21%	29%
Problemas de costas	9%	29%	35%	27%
Doenças de tecidos moles	12%	24%	38%	26%
Luxações	26%	26%	33%	15%
Entorses	32%	31%	24%	13%
Média	16%	20%	29%	35%

Diante deste quadro, um aumento significativo na fabricação de implantes é esperado nos próximos anos. A procura de implantes tem sido crescente e leva à necessidade do estudo e desenvolvimento dos biomateriais.

2.4. Alguns critérios e propriedades para a seleção de biomateriais

A seleção do material a ser utilizado deve levar em consideração as propriedades físicas, químicas e biológicas deste. Os critérios podem ser analisados do ponto de vista clínico, e mecânico.

Do ponto de vista clínico, um biomaterial sintético ideal como substituto ósseo, além de provocar uma reação fibrosa mínima, deve ser bioativo, capaz de levar a nova formação óssea e troca de íons com o tecido ósseo. Mecanicamente, o material deve apresentar resistência similar ao tecido cortical ou trabecular que está sendo substituído (Giannoudis et al., 2005). Além disso, deve possuir características de superfície favoráveis para o depósito de tecido ósseo, ao que se chama de osseocondutividade (Fujibayashi et al., 2004; Sykaras et al., 2000).

Espera-se dos materiais utilizados como implante que sejam atóxicos e não causem inflamações, ou reações alérgicas no organismo humano. O sucesso dos biomateriais depende essencialmente da reação do corpo humano com o implante, ou seja, a biocompatibilidade (Geetha et al., 2009).

A reação do corpo humano a materiais implantados é governada por uma série de fatores que determinam se o implante será aceito pelo organismo (biocompatibilidade). Na figura 4 estão expostas algumas propriedades dos materiais relacionadas à biocompatibilidade.

A biocompatibilidade é, portanto, uma propriedade que envolve tanto aspectos físicos, químicos como biológicos (Spencer e Textor, 2007).

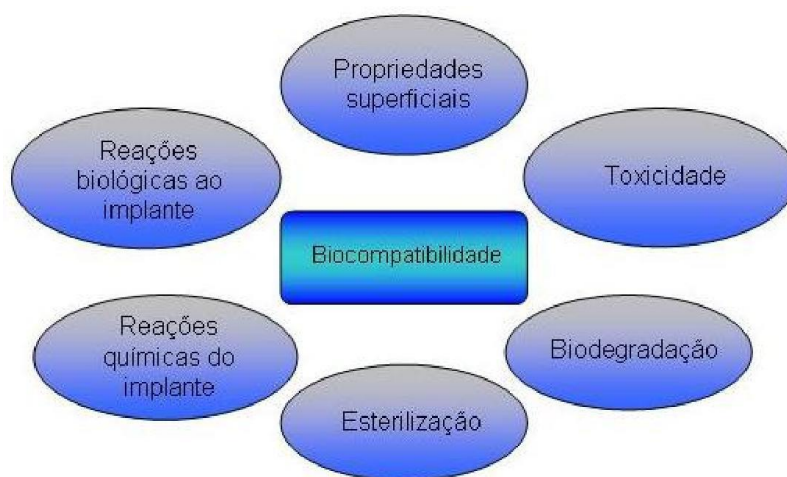


Figura 4: Algumas propriedades dos materiais que estão relacionadas à biocompatibilidade (Spencer e Textor, 2007).

Do ponto de vista mecânico, para que o biomaterial tenha um período mais longo como implante sem rejeição, deve também apresentar boas propriedades mecânicas.

Algumas das propriedades mecânicas que são de importância primordial são: dureza, resistência à tração, módulo de elasticidade e alongamento. A resposta do material às repetidas cargas cíclicas é determinado pela resistência à fadiga do material. Esta propriedade determina o sucesso à longo prazo do implante submetido a cargas cíclicas.

Se um implante apresentar fratura decorrente da consolidação ou de ajustes nas propriedades mecânicas entre o osso e o implante, pode-se dizer que há incompatibilidade biomecânica. É esperado do material colocado para substituir o osso que tenha um módulo de elasticidade equivalente ao do osso. O módulo de elasticidade do osso varia na magnitude de 4 a 30 GPa (Black, 1998), dependendo do tipo de osso e da direção de medição.

Os implantes atuais possuem maior rigidez quando comparado ao osso. Isto provoca um estresse que é transferido aos ossos adjacentes, resultando na reabsorção óssea ao redor do implante e, conseqüentemente, no afrouxamento da implantação. Esta incompatibilidade biomecânica leva à morte as células ósseas e é denominado efeito “*stress shielding*” (Cristofolini, 1997; Sumner et al., 1998) Para evitar o afrouxamento dos implantes e maior durabilidade, o material utilizado deve possuir uma excelente combinação de alta resistência e baixo módulo de elasticidade (Katz, 1980).

A baixa resistência à corrosão e desgaste dos implantes ao fluído do corpo resulta na liberação de íons metálicos não compatíveis, provenientes do implante. Os íons liberados podem causar alergia e reações tóxicas. O período de vida do material é determinado principalmente pela sua resistência à corrosão e resistência ao desgaste. A baixa resistência e desgaste também resultam no afrouxamento do implante, causando diversas reações nos tecidos próximos ao implante. Assim, o desenvolvimento de implantes com alta resistência à corrosão e ao desgaste é de primordial importância para a longevidade do material no organismo (Geetha et al.,2009).

A Osteointegração em implantes é desejada, pois a incapacidade de um implante para a integração com a superfície óssea adjacente, e de outros tecidos, resulta no afrouxamento do implante (Viceconti et al.,2000). Um tecido fibroso é formado entre o osso e o implante, se o implante não está bem integrado com o osso. Assim, um material com superfície adequada é extremamente essencial para o implante se integrar bem com o osso adjacente. A composição química da superfície, a rugosidade superficial e a topografia da superfície têm um papel importante no desenvolvimento de boas osteointegrações (Geetha et al.,2009).

A concepção e seleção do biomaterial a ser utilizado depende de sua aplicação médica. O desenvolvimento de novos biomateriais é um esforço interdisciplinar e, muitas vezes, exige um esforço e colaboração entre cientistas, engenheiros, biomédicos, patologistas e clínicos.

2.5. Ligas metálicas utilizadas como biomateriais

Na história dos biomateriais encontram-se estudos sobre o desenvolvimento de vários materiais, como por exemplo, ouro na odontologia e vidro na oftalmologia (Ratner et al.,1996). Na figura 5 podemos ver alguns exemplos de biomateriais metálicos.

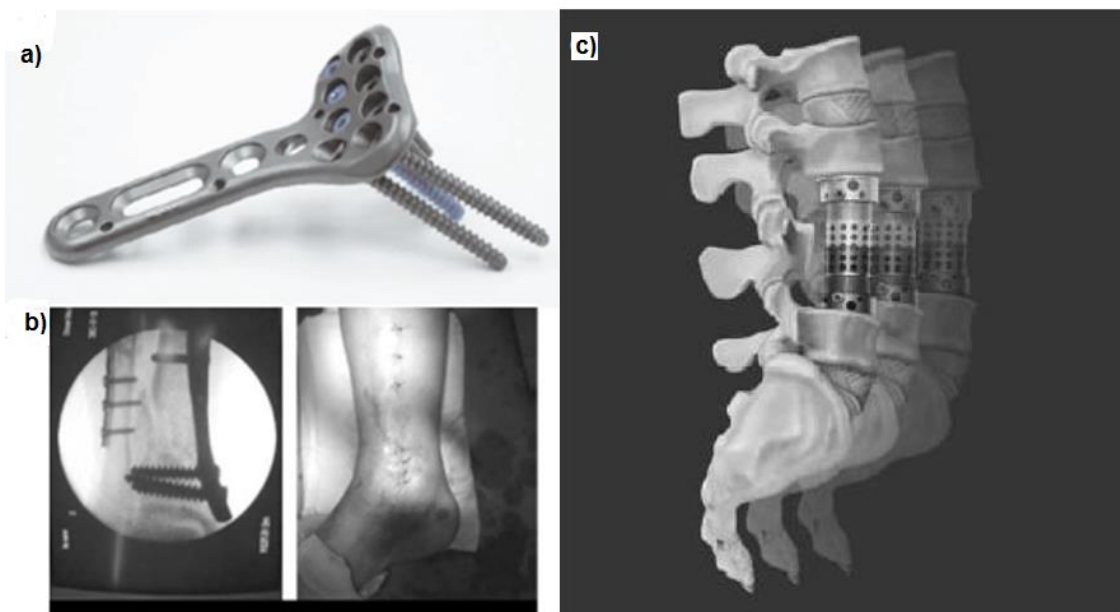


Figura 5: (a) Placas metálicas, roscadas e parafusos usados na fixação do osso; (b) Radiografia e resultado do implante colocado na tíbia de um paciente totalmente recuperado; (c) Implantes metálicos dos segmentos metálicos da coluna vertebral (Enderle et al., 2005).

Atualmente, destacam-se nessa área os estudos de cerâmicas avançadas, polímeros sintéticos e ligas metálicas que buscam agregar características mais adequadas a sua aplicação. Reconhecidamente, os materiais metálicos possuem maior participação dentro da história do desenvolvimento dos biomateriais.

O aço inoxidável foi o primeiro a ser usado com sucesso como um material implantado cirurgicamente, quando a assepsia cirúrgica foi alcançada (Niinomi, 2002).

Segundo Okazaki (2001), dentre os vários metais utilizados como materiais para implantes cirúrgicos, tem - se como exemplo o aço inox AISI 316L e ligas Co-Cr, destacando-se o aumento significativo do emprego de ligas à base de Ti. Tal fato pode ser explicado devido à sua superior biocompatibilidade e resistência à corrosão, quando comparadas aos materiais metálicos convencionais (Long, 1998) (Wang, 1996).

Alguns fatores que fazem das ligas metálicas um tipo de biomaterial interessante é a grande diversificação de aplicações, associado a uma boa resistência mecânica, conformabilidade e elevada resistência à fadiga,

especialmente quando utilizados como implantes ortopédicos dos quais se exige boas propriedades mecânicas.

Porém, apesar dos biomateriais metálicos possuírem uma elevada resistência a fadiga, há algumas preocupações que diz respeito à principal forma de fratura em biomateriais metálicos, que é a fadiga causada pelo fenômeno da corrosão (Chao e López, 2007). Segundo Antunes e Oliveira (2012), microestruturalmente este fenômeno pode ser evitado por meio do controle cuidadoso da composição da liga e pelo uso de processamento termo-mecânico.

2.6. Titânio e a corrosão

2.6.1. Titânio

O titânio foi descoberto por William Gregor, em 1791, e isolado em 1887 por Lars Frederik Nilson e Peterson. Somente em 1910, o titânio foi obtido como metal por Matthew Albert Hunter, pela redução de tetracloreto de titânio pelo sódio. O fundador do método industrial de obtenção de titânio foi Justin Kroll, que desenvolveu o processo Kroll, em Luxemburgo. Em 1948 a Companhia DuPont foi a primeira empresa a começar a produzir o titânio pelo método Kroll, em escala industrial (Leyens e Peters, 2003).

O titânio não é raro e é avaliado como o nono elemento químico pela abundância na crosta terrestre, ficando atrás dos metais como o alumínio, o ferro e o magnésio (Leyens e Peters, 2003). O titânio não se encontra no estado nativo, mas sim na forma de minerais. Seus minérios principais são ilmenita (FeTiO_3), rutilo (TiO_2) e anatásio (TiO_2) (Anuário Mineral Brasileiro, 2012).

O titânio possui duas formas cristalográficas. Quando em temperatura ambiente, o titânio comercialmente puro tem forma hexagonal compacta (hcp), que corresponde a estrutura cristalina da fase alfa (α). Acima da temperatura de 883°C o titânio passa para forma cúbica de corpo centrado (ccc) conhecida como fase beta (β). Estas estruturas estão esquematicamente representadas na figura 06 (Jachinoski e Silva, 2005).

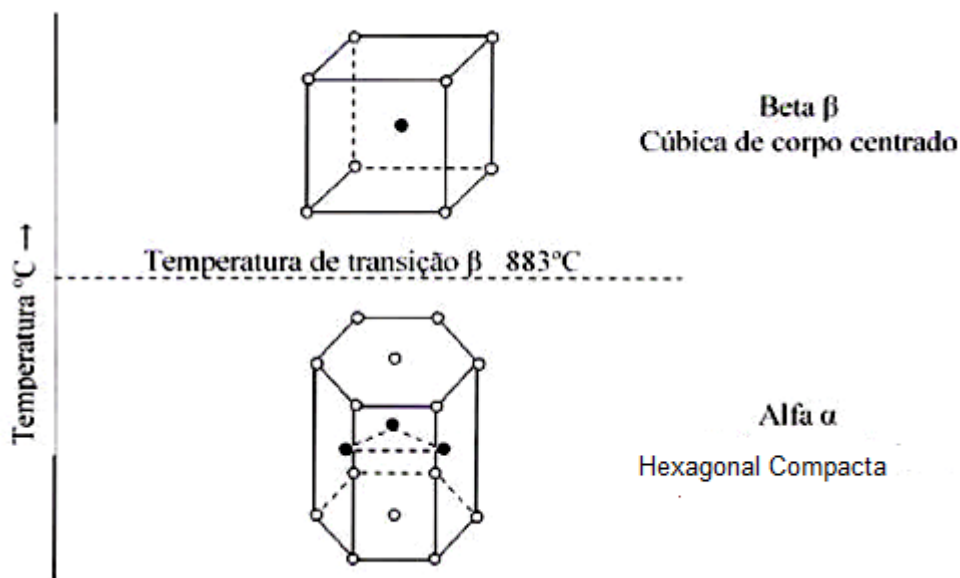


Figura 6: Estrutura cristalográfica do Tícp (Jachinoski e Silva, 2005).

O titânio puro, cinza prateado e lustroso, se destaca pela baixa densidade ($4,51 \text{ g/cm}^3$), alta plasticidade e considerável ductilidade mesmo em temperatura ambiente. Ele é de fácil conformação e suporta temperaturas elevadas devido ao alto ponto de fusão (1668°C). O titânio apresenta elevados valores de módulos de elasticidade e cisalhamento e alta resistência mecânica. Ele é de baixa condutividade térmica e baixa expansão térmica. O titânio tem uma boa medida de densidade, como podemos ver na figura 7.

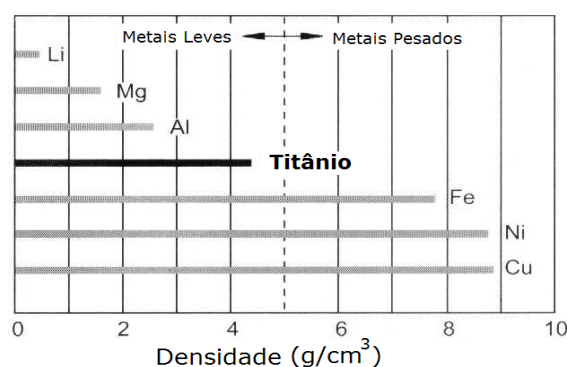


Figura 7: Comparação de densidade de alguns metais (Leyens e Peters, 2003).

Algumas propriedades físicas e mecânicas do titânio de alta pureza são apresentadas na Tabela 2 (Collings, 1984, Leyens e Peters, 2003; Donachie Junior, 2000).

Tabela 2: Propriedades físicas e mecânicas do titânio de alta pureza (Collings, 1984, Leyens e Peters, 2003; Donachie Junior, 2000).

Propriedades	Temperatura	Grandeza	Unidade
Símbolo		Ti	
Número atômico		22	
Massa atômica		47,9	
Densidade da Estrutura Cristalina	20° C (fase α)	4,51	g/cm ³
	885° C (fase β)	4,35	g/cm ³
Ponto de Fusão		1668+4	°C
Ponto de Ebulição		3300	°C
Calor Específico, C_p	25° C	522	J/kg °K
Calor Latente de Fusão		440	kJ/kg
Condutibilidade Térmica		11,4	W/m.K
Resistividade Elétrica	20 a 25° C	420-565	n Ω .m
Potencial de Ionização		6,83	eV
Eletronegatividade		1,6	
Coefficiente de Expansão Térmica	20° C	8,41 x 10 ⁻⁶	μ m/mK
Condutividade Elétrica		3 %	relativa ao cobre
Temperatura de Transformação Alotrópica		882,5	°C
Estrutura Cristalina	acima de 882,5° C	β -Ti (rede CCC)	a=0,3306nm
	abaixo de 882,5° C	α -Ti (rede HC)	a=0,2951nm c=0,4692nm
Temperatura de Transformação ao Estado de Supercondutividade		0,53	K
Dureza, HB	20° C	700-750	MPa
Limite de Resistência à Ruptura	20° C	240-270	MPa
Alongamento Relativo, δ	20° C	20 a 24	%
Módulo de Elasticidade	20 a 25° C	98,5-115	GPa
Módulo de Cisalhamento	25° C	44	GPa

As propriedades físicas do titânio puro comercialmente puro (CP) podem variar de acordo com o grau de impureza de elementos, tais como: oxigênio, ferro, nitrogênio, carbono e hidrogênio, sendo classificado em quatro diferentes

tipos, de acordo com os traços dos elementos considerados como impurezas, como indicado na tabela 3 (Norma ASTM F67-06, 2000).

Tabela 3: Concentrações máximas permitidas para impurezas em Ti-cp e ligas (% em peso) (Norma ASTM F67-06, 2000)

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

2.6.2. Comportamento do Titânio Frente à Corrosão

Corrosão é a deterioração de um material como resultado de reações químicas e eletroquímicas com ambiente no qual está inserido.

A biocorrosão tem sido considerada como um problema para a durabilidade dos implantes no corpo humano em função da liberação de íons metálicos, que podem provocar efeitos fisiológicos adversos tais como toxicidade, carcinogenicidade e alergia ao metal (Saegent, 2006, Singh, 2007).

Uma alta resistência à corrosão é requerida para os implantes intracorpóreos, porque o corpo humano é um ambiente composto de uma solução salina oxigenada que contém proteínas (Rocha, 2010).

O progresso no desenvolvimento de próteses de titânio foi acelerado pela constatação de que outros materiais metálicos, como aços inoxidáveis, apresentavam problemas de corrosão, reabsorção óssea e inflamação (Rocha, 2010).

O titânio é um dos materiais de engenharia mais resistentes à corrosão (WILLIAMS, 1981), devido à sua capacidade de auto-passivação. Essa característica ocorre em função da grande afinidade do titânio com o oxigênio, gerando uma camada de óxido de titânio (Liu, 2004).

Entretanto, em condições anidras e ausência de uma fonte de oxigênio, estes metais podem estar sujeitos à corrosão, pois o filme protetor poderá não se regenerar em caso de rompimento (Rocha, 2010).

As propriedades físico-químicas do filme passivo formado controlam o comportamento de corrosão do material, a interação do material com os tecidos e, assim, o grau de biocompatibilidade do material (Shahryari, 2008).

O Ticp geralmente é mais resistente à corrosão do que as ligas de titânio, sendo o material de escolha para meios como fluidos do corpo humano. Porém, em determinadas condições de uso, o Ticp e suas ligas podem estar sujeitos à corrosão localizada devido à presença de sais, como cloretos, presentes nos fluidos do corpo humano (Rocha, 2010).

O óxido de titânio é altamente polar, o que causa a adsorção de moléculas de água e de moléculas solúveis em água. A adsorção dessas moléculas causa a criação de um campo elétrico formado por uma diferença de potencial ao longo da espessura do óxido. Esse campo elétrico estimula a oxidação do titânio e à medida que a espessura da camada de óxido aumenta, a diferença de potencial diminui, reduzindo também a força motriz para a sua dissolução. Outros eventos envolvem a difusão de íons minerais ou átomos (Ca, P) do biolíquido para o óxido. Ocorre ainda adsorção e desorção de moléculas, sendo que o grau de desorção é dependente da geometria, rugosidade, e do tipo de molécula envolvida (Browne, 1994).

É conhecido que a resposta biológica e o sucesso do implante dependem das propriedades químicas e físicas da superfície. Entretanto, apesar das propriedades mecânicas superiores do titânio e suas ligas e da excelente resistência à corrosão e biocompatibilidade conferidas pelo filme de óxido, estes materiais são bioinertes frente ao tecido ósseo. Assim, torna-se necessária a utilização de métodos de modificação de superfície para melhorar a atividade biológica destes materiais no sentido de torná-los bioativos, e favorecer a formação óssea (Rocha, 2010).

2.7. Ligas de Titânio

Segundo Lutjering (2003), as aplicações envolvendo biomateriais estruturais, são mais comumente utilizados três tipos de materiais: Os aços inoxidáveis austeníticos, as ligas Cr-Co, e o titânio comercialmente puro (Ti CP) e suas ligas. O Ti CP e as ligas de titânio apresentam-se como materiais muito adequados nesse tipo de aplicação, e isso se deve principalmente ao baixo módulo de elasticidade, superior resistência à corrosão, alta resistência mecânica e elevada biocompatibilidade (Yaszimski, 2004), quando comparados aos aços inoxidáveis ou às ligas de Cr-Co (Disegi, 2000).

As primeiras aplicações do titânio como biomaterial estrutural remontam aos anos 50, quando a liga Ti-6Al-4V, que foi desenvolvida para ser aplicada na indústria aeroespacial e por exibir excelente conjunto de propriedades mecânicas, foi aplicada na fabricação de dispositivos para estabilização de fraturas ósseas. Outra aplicação iniciada naquela época e que é ainda de grande importância na medicina foi o uso do titânio e suas ligas na fabricação da haste metálica empregada na restauração das funções da articulação coxo-femoral, na cirurgia de reconstrução total de quadril (Long, 1998).

De acordo com Banerjee (2007) um aspecto que deve ser considerado por sua grande relevância no desenvolvimento das ligas de titânio, é o efeito da presença de elementos intersticiais em suas propriedades mecânicas. Weiss (1998) diz que devido a solicitação mecânica que é elevada, a adição destes elementos de liga altera suas propriedades mecânicas, podendo assim chegar o mais próximo possível das propriedades desejadas.

Segundo Teoh (2000), a principal falha que leva a perda dos implantes ortopédicos, reabsorção óssea e falha prematura do implante, é causada por fadiga e desgaste. Na figura 8 podemos ver um exemplo das principais razões para cirurgias de revisão de artroplastia total de quadril (Geetha, 2009).

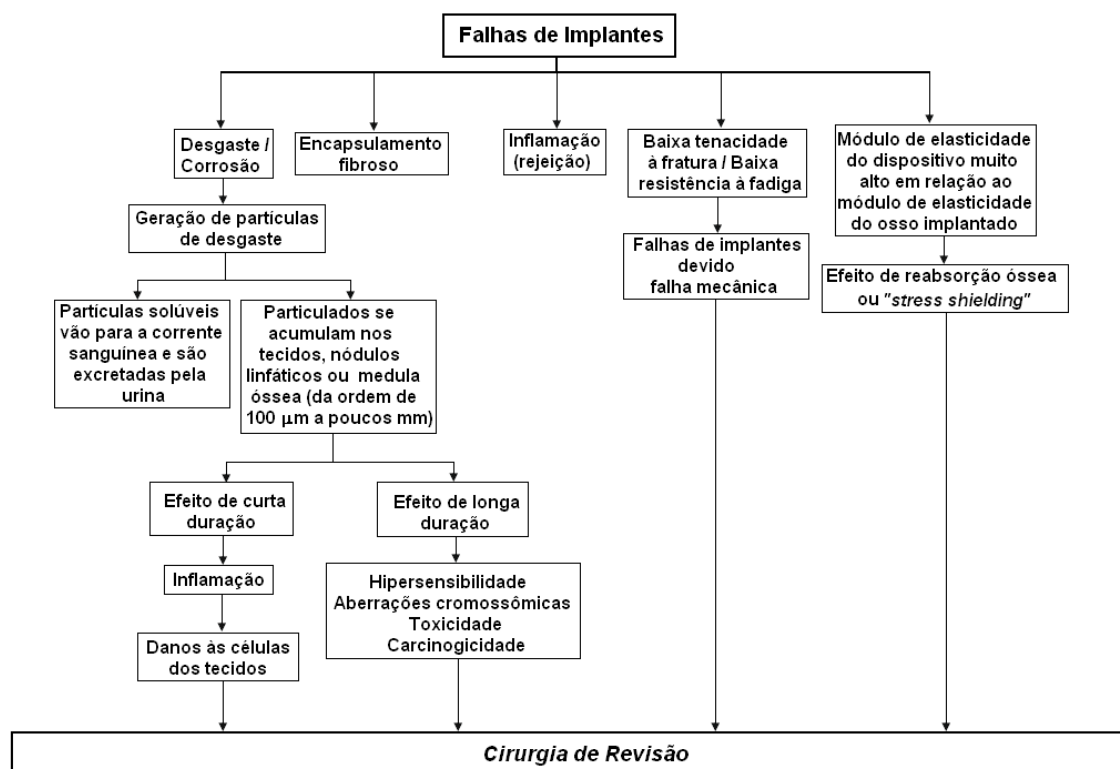


Figura 8: Principais razões para cirurgias de revisão de artroplastia total de quadril (Geetha, 2009).

2.8 Processamento das ligas de titânio biomédicas via metalurgia do pó

A metalurgia do pó é um processo de fabricação de peças metálicas, que consiste basicamente na mistura de dois ou mais tipos de pós, seguido de compactação da mistura de pós em ferramental apropriado. Posteriormente é feito o tratamento de sinterização, que ocorre sob condições controladas em temperatura abaixo do ponto de fusão do metal base, para promover a ligação entre as partículas. O produto formado é chamado de produto sinterizado e pode ser submetido a uma série de operações complementares para obtenção do produto final (Oliveira, 2003).

Ao contrário das técnicas de fusão, a metalurgia do pó trabalha em temperaturas relativamente inferiores ao ponto de fusão dos materiais, favorecendo a sua aplicação no processamento dos metais e ligas com alto ponto de fusão (Oliveira, 1999).

Segundo Braga et al., (2007), a metalurgia do pó tem demonstrado ser uma técnica eficiente na obtenção de ligas de titânio com porosidade controlada, uma vez que além de permitir o processamento deste metal ainda na fase sólida, permite o domínio do grau de consolidação do pó, através do controle dos parâmetros de processamento. Compactos de titânio obtidos por esta técnica encontram vasta aplicação como materiais estruturais, tanto na indústria como na área biomédica, por apresentarem excelentes propriedades físico-químicas e mecânicas.

O processamento convencional da metalurgia do pó consiste em três etapas básicas: mistura e homogeneização, compactação e sinterização (figura 9).

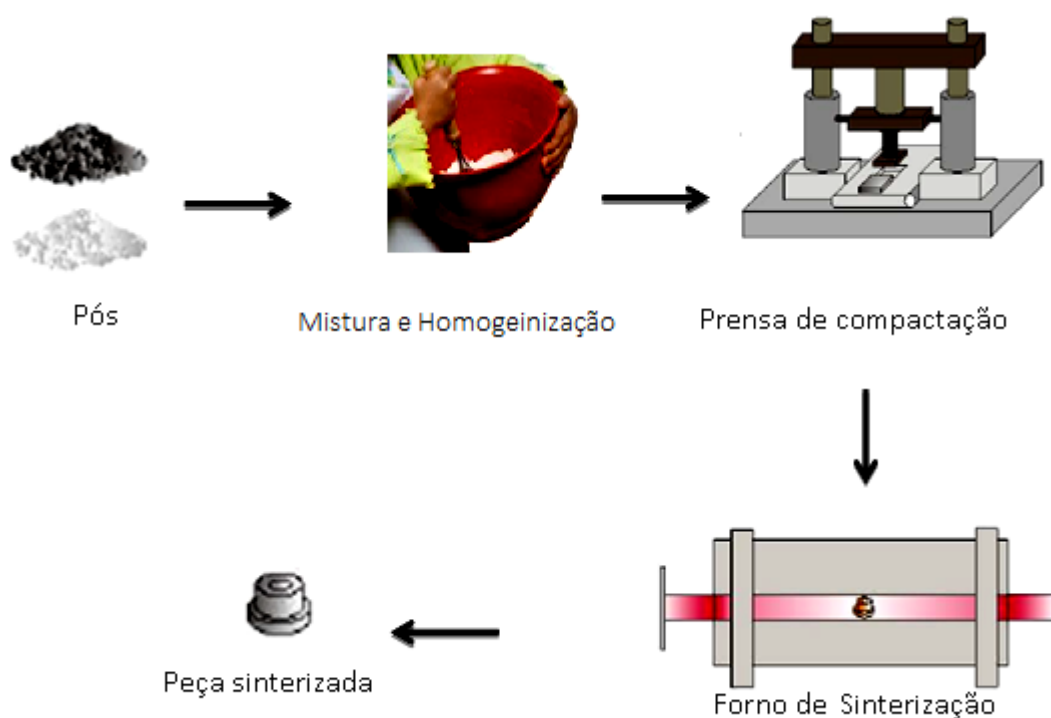


Figura 9: Esquema do processo de metalurgia do pó (adaptado de Guimarães, 2012)

2.8.1 Mistura e Homogeneização

É a operação em que dois ou mais componentes (pós) são intimamente misturados a fim de se obter uma distribuição homogênea dos mesmos. Os lubrificantes podem ser adicionados ao pó nessa etapa, com o objetivo de

reduzir a força requerida para a ejeção na etapa posterior de compactação, e reduzir o atrito entre os pós e a ferramenta de compactação (German, 1996).

2.8.2 Compactação

De acordo com a descrição de Braga et. al. (2007) a compactação pode ser realizada através de dois tipos básicos de prensagem. A prensagem uniaxial e a isostática.

Na prensagem uniaxial, a compactação do pó é realizada em uma matriz rígida, por aplicação de pressão na direção axial, através de punções rígidos. É utilizada para conformar peças que não apresentam relevo superficial na direção de prensagem (Braga et. al., 2007).

Na prensagem isostática, a compactação do pó se dá no interior de um molde flexível, sobre o qual atua um fluido pressurizado. Este procedimento assegura uma distribuição homogênea da pressão sobre a superfície do molde. É empregada na fabricação de peças com formato complexo que apresentam relevos em duas ou mais direções, ou em peças que possuem uma de suas dimensões muito maior que as demais, como no caso de tubos e barras (Braga et. al., 2007).

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

Caso o objetivo seja a obtenção de um material poroso, German (1999) relata que quanto maior a pressão de compactação menor será o tamanho de poro, pois durante a compactação ocorre uma eliminação preferencial dos poros grandes e uma mudança na distribuição do tamanho.

Cho, S. W. et. al. (2006) afirma que a compactação é uma etapa importantíssima na técnica da metalurgia do pó, contudo, a etapa seguinte, a sinterização, é determinante para as propriedades do material, uma vez que é através desta, que são formadas as microestruturas pertencentes ao material.

2.8.3 Sinterização

De acordo com Callister (2008), a sinterização é a coalescência das partículas de um agregado pulverizado por meio de difusão obtido através do tratamento a uma temperatura elevada. Este processo pode acontecer ou não na presença de oxigênio, onde uma das principais características é a formação de agregados de alta resistência mecânica (Cho, S. W. et. al., 2006).

A sinterização ocorre a partir de $1/2$ a $2/3$ da temperatura de fusão, o suficiente para causar difusão atômica ou fluxo viscoso. A força motriz para a sinterização é a redução da energia e da área superficial, obtida pela substituição de um pó solto (cujas superfícies têm alta energia) por um sólido ligado, cujos contornos de grão apresentam energia mais baixa (Bocanegra-Bernal, et. al. 2004).

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

De acordo com Silva (2013) uma vantagem da sinterização por fase líquida ocorre devido a fase líquida aderir as partículas sólidas e quando se solidifica, tem-se uma fase que cimenta as partículas que permanecem sólidas, aumentando assim sua resistência mecânica e a possibilidade de formação de poros devido a um aumento de volume, associado ao espaço deixado pelas partículas que se transformaram em líquido, podendo migrar para outras regiões.

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

Apesar do uso da sinterização a vácuo ser o método mais amplamente utilizado pode-se, alternativamente, utilizar argônio purificado para a sinterização. A densificação em argônio é um pouco menor que no vácuo. O forno utilizado para a sinterização, além de permitir a entrada de gás inerte para experimentos nos quais a mesma é requerida, funciona com uma bomba de difusão gasosa, podendo-se estabelecer um conjunto de bombas que permita serem atingidos vácuo de até $1,33 \cdot 10^{-5}$ Pa (Crolus, et. al., 2005).

A sinterização de pré-formas é importante, pois provê uma melhoria nas propriedades mecânicas dos compactos em relação à sinterização do pó livre. Mas para se obter a porosidade desejada no metal faz-se, então, necessário trabalhar com as menores pressões de compactação possíveis. Isto porque a porosidade diminui com o aumento da pressão de compactação, o que é atribuído à deformação plástica. Devido à porosidade, as temperaturas de sinterização praticamente não afetam a densificação dos compactos de titânio, o que se contrapõe às situações nas quais são obtidos compactos densos. A compactação de pós com formatos irregulares levam à obtenção de material mais poroso, devido a aspectos relacionados com a baixa fluidez e consequente baixo grau de preenchimento das cavidades do molde (Braga et. al., 2007).

A figura 10 exhibe os poros em um compacto de titânio puro, e com adições de 2, 5 e 10% de diamante (regiões grosseiras), sinterizado por Guimarães (2012). Os poros são de formato irregular, apresentando extremidades pontiagudas em função da forma e do tamanho das partículas do pó.

A formação deste tipo de poro é inerente à técnica da sinterização do pó. É possível perceber a porosidade não se concentra apenas na superfície do compacto, mas se propaga para o interior do mesmo. Em relação ao diamante, como esperado, suas partículas não sinterizaram, porém o titânio parece ter aderido a sua superfície, podendo ser notado, que com concentrações acima de 5% de diamante há uma sensível diminuição na porosidade.

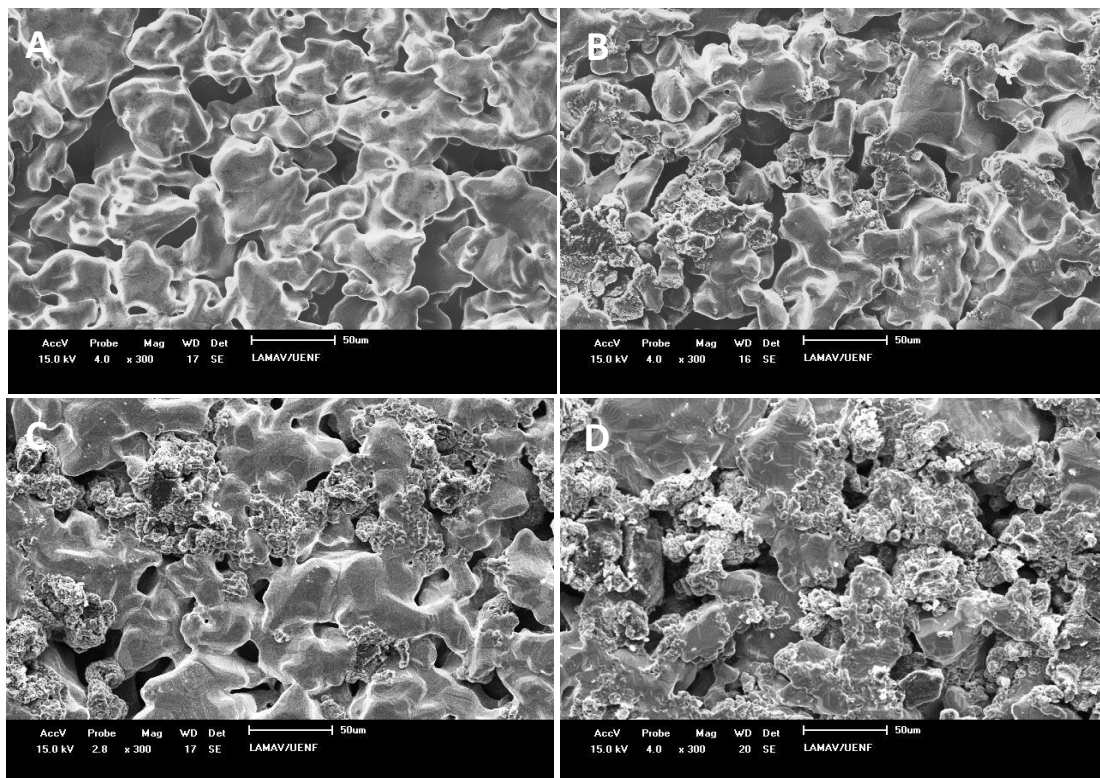


Figura 10: MEV das superfícies dos materiais: A- Ti; B- Ti-2%D; C- Ti-5%D; D- Ti-10%D com aumento de 300x (Guimarães, 2012).

2.9 Classificação das ligas de Titânio

As ligas de Ti são classificadas em três principais grupos: ligas α , ligas β , ligas $\alpha+\beta$, e outros dois secundários: *próximo- α* e *próximo- β* (Leyens e Peters, 2004).

Na Tabela 4 é possível observar algumas características do titânio e algumas de suas ligas utilizadas como biomateriais.

Tabela 4: Classificação ASTM do Titânio e Ligas de Titânio (Melo, 2003)

Designação	Resistência à Tração (MPa)	Tensão de Escoam. (0,2%) (MPa)	Limite de Impurezas Máx. (% em Peso)					Composição Nominal. (% em Peso)				
			N	C	H	Fe	O	Al	Sn	Zr	Mo	Outros
Não Ligado												
ASTM Grau 1	240	170	0,03	0,10	0,015	0,20	0,18	...	...	...	...	...
ASTM Grau 2	340	280	0,03	0,10	0,015	0,30	0,25	...	...	...	...	...
ASTM Grau 3	450	380	0,05	0,10	0,015	0,30	0,35	...	...	...	...	...
ASTM Grau 4	550	480	0,05	0,10	0,015	0,50	0,40	...	...	...	...	...
ASTM Grau 7	340	280	0,03	0,10	0,015	0,30	0,25	...	...	...	...	0,2 Pd
Ligas α e quase α												
Ti-0,3Mo-0,8Ni	480	380	0,03	0,10	0,015	0,30	0,25	...	...	...	0,3	0,8 Ni
Ti-5Al-2,5Sn	790	760	0,05	0,08	0,02	0,50	0,20	5,0	2,5	...	...	...
Ti-5Al-2,5Sn ELI	690	620	0,07	0,08	0,012	0,25	0,12	5,0	2,5	...	...	...
Ti-8Al-1Mo-1V	900	830	0,05	0,08	0,015	0,30	0,12	8,0	...	...	1,0	1 V
Ti-8Al-2Sn-4Zr-2Mo	900	830	0,05	0,05	0,012	0,25	0,15	6,0	2,0	4,0	2,0	...
Ti-8Al-2Nb-1Ta-0,8Mo	790	690	0,02	0,03	0,012	0,12	0,10	6,0	...	...	1,0	2 Nb, 1 Ta
Ti-2,25Al-11Sn-5Zr-1Mo	1000	900	0,04	0,04	0,008	0,12	0,17	2,25	11,0	5,0	1,0	0,2 Si
Ti-5Al-5Sn-2Zr-2Mo	900	830	0,03	0,05	0,012	0,15	0,13	5,0	5,0	2,0	2,0	0,25 Si
Ligas α + β												
Ti-8Al-4V	900	830	0,05	0,10	0,012	0,30	0,20	6,0	...	...	...	4 V
Ti-8Al-4V ELI	830	760	0,05	0,08	0,012	0,25	0,13	6,0	...	...	...	4 V
Ti-8Al-8V -2Sn	1030	970	0,04	0,05	0,015	1,0	0,20	6,0	2,0	...	...	0,75 Cu, 6 V
Ti-8Mn	860	780	0,05	0,08	0,015	0,50	0,20	...	...	...	...	8 Mn
TiTi-7Al-4Mo	1030	970	0,05	0,10	0,013	0,30	0,20	7,0	...	...	4,0	...
Ti-8Al-2Sn-4Zr-8Mo	1170	1100	0,04	0,04	0,012	0,15	0,15	6,0	2,0	4,0	6,0	...
Ti-5Al-2Sn-2Zr-4Mo-4Cr	1125	1055	0,04	0,05	0,012	0,30	0,13	5,0	2,0	2,0	4,0	4 Cr
Ti-8Al-2Sn-2Zr-4Mo-2Cr	1030	970	0,03	0,05	0,012	0,25	0,14	5,7	2,0	2,0	2,0	2 Cr, 0,25 Si
Ti-3Al-2,5V	620	520	0,015	0,05	0,015	0,30	0,12	3,0	...	...	...	2,5 V
Ligas β												
Ti-10V-2Fe-3Al	1170	1100	0,05	0,05	0,015	2,5	0,18	3,0	...	...	...	10 V
Ti-13V-11Cr-3Al	1170	1100	0,05	0,05	0,025	0,35	0,17	3,0	...	...	...	11 Cr, 13 V
Ti-8Mo-8V-2Fe-3Al	1170	1100	0,05	0,05	0,015	2,5	0,17	3,0	...	...	8,0	8 V
Ti-3Al-8V-8Cr-4Mo4Zr	900	830	0,03	0,05	0,020	0,25	0,12	3,0	...	4,0	4,0	6 Cr, 8V
Ti-11,5Mo-6Zr-4,5Sn	690	620	0,05	0,10	0,020	0,35	0,18	...	4,5	6,0	11,5	...

OBS: ELI (Extra Low Interstitials) Ligas com baixos teores de elementos intersticiais.

2.9.1 Ligas α

Os estabilizadores da fase α (α -estabilizadores) são os elementos Al, O, N e C; contudo os elementos O, N e C são considerados impurezas. O alumínio é o único elemento α -estabilizador que tem grande importância na ligas de titânio (Bresciani Filho, 1997; Donachie Junior, 2000).

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

Essas ligas apresentam alta resistência à fluência e são, portanto, adequadas para se trabalhar em altas temperaturas, uma vez que as fases metaestáveis não se mantêm após o resfriamento a partir de altas temperaturas, não sendo possíveis grandes modificações na microestrutura e nas propriedades mecânicas, quando tratamentos térmicos a altas temperaturas são realizados. Como a fase α não está sujeita a transição dúctil-frágil, estas ligas são adequadas para tratamentos a temperaturas muito baixas (Balazic et al., 2007).

Em relação às muitas propriedades mecânicas e metalúrgicas, as ligas α apresentam um razoável nível de resistência mecânica, alto módulo de elasticidade, boa tenacidade à fratura e baixa forjabilidade, o que se deve à estrutura cristalina do tipo hexagonal compacta (Balazic et al., 2007).

Diferente das ligas de Ti- β , as ligas de Ti- α não podem ser endurecidas através de tratamentos térmicos (ASM, 1978).

Na figura 11 podemos ver o diagrama do estado de equilíbrio do titânio com elementos de liga α : α -estabilizadores (Al, O, N, C).

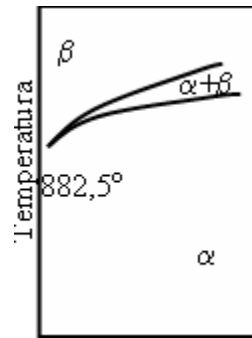


Figura 11: Diagrama do estado de equilíbrio do titânio com elementos de liga α -estabilizadores (Al, O, N, C) (Collings, 1984; Donachie Junior, 2000; Leyens e Peters, 2003).

A figura 12 a mostra um exemplo de microestrutura α , denominado de lamelar. (Banerjee, 2007; Lütjering e Williams, 2003).

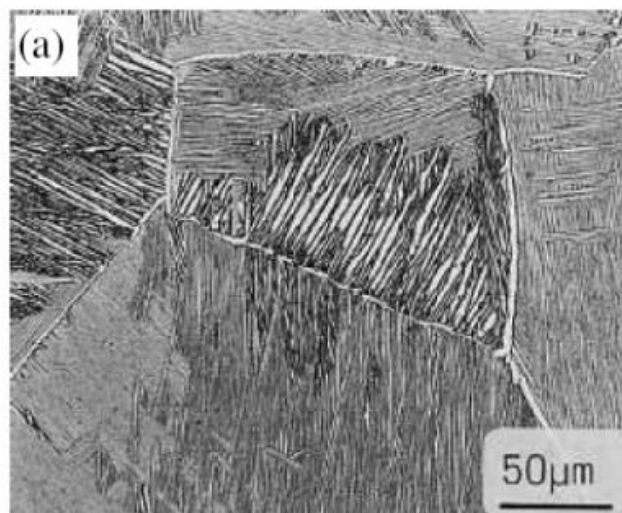


Figura 12: Microestrutura obtida por microscopia eletrônica de varredura mostrando lamelas da fase α (Banerjee, 2007; Lütjering e Williams, 2003).

2.9.2 Ligas near- α

As ligas near- α também contêm elementos estabilizadores de fase α , mas apresentam pequenos teores de estabilizadores de fase β , como molibdênio, vanádio, nióbio e tântalo. A presença de β -estabilizadores na fase α , faz com que o campo $\alpha+\beta$ aumente o suficiente para permitir pequena

quantidade de fase β em equilíbrio metaestável, e possa permanecer retida em temperatura ambiente (Oliveira, 2007).

2.9.3 Ligas β

Os elementos estabilizadores de β são divididos em β -isomorfos, cujos mais freqüentes são V, Mo e Nb, e β -eutetóides, onde se destacam o Cr, Fe e Si (Lütjering e Williams, 2003; Long e Rack, 1998). Em geral, os β -isomorfos necessitam de maiores concentrações de elementos de liga para reduzir a β -transus e se decompõem em $\alpha + \beta$, ao passo que os β -eutetóides são mais potentes estabilizadores e tendem a se decompor em $\alpha + \text{TiX}(\gamma)$, onde A é o elemento betagênico adicionado (Bania, 1994)

Na figura 13, podemos ver tipos de diagramas do estado de equilíbrio do titânio com os elementos β -estabilizadores isomórficos, e β -estabilizadores eutetóides (Donachie Junior, 2000; Leyens e Peters, 2003).

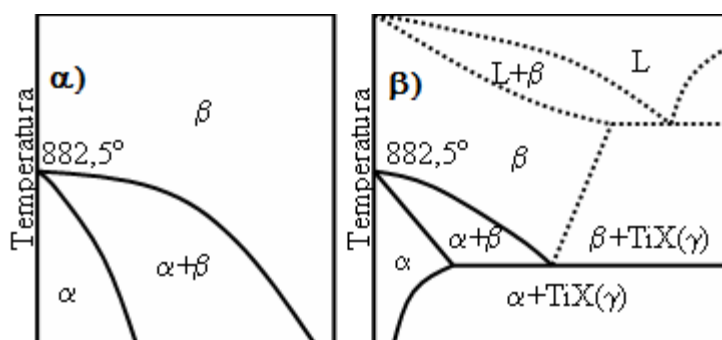


Figura 13 – Tipos de diagramas do estado de equilíbrio do titânio com elementos de liga: a) β -estabilizadores isomórficos (V, Nb, Mo, Ta, Re); b) β -estabilizadores eutetóides (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Pd, Ag, Pt, Au) (Collings, 1984; Donachie Junior, 2000; Leyens e Peters, 2003).

Na figura 14 podemos ver a estrutura obtida por micrografia ótica de campo claro da liga Ti-35Nb-0,25O, e seu respectivo DRX. Esta liga foi obtida por fusão a arco voltaico em atmosfera inerte de argônio, logo após feito um tratamento térmico de solubilização para a formação de fase β e posterior têmpera em água doce (De La Cruz, 2011).

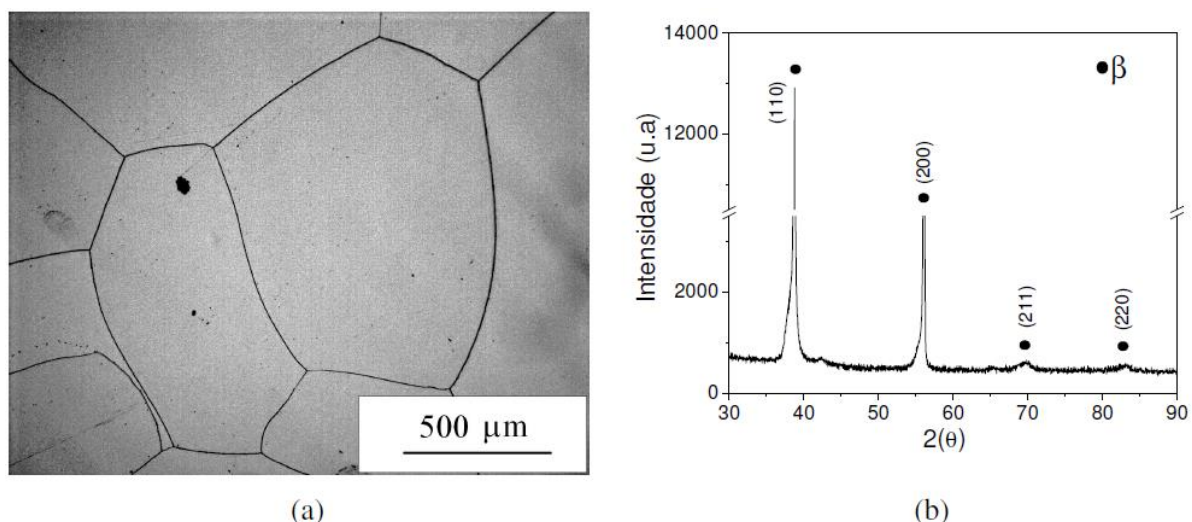


Figura. 14: (a) Micrografia óptica e (b) difratograma de raios-X da liga Ti-35Nb-0,25O após resfriamento em água (De La Cruz, 2011).

Ligas de Ti tipo β apresentam um número de vantagens sobre outros sistemas de ligas de Ti. Ao contrário das ligas $\alpha+\beta$, as ligas β podem ser facilmente solubilizadas no campo β e envelhecidas a fim de se obter uma dispersão uniforme de precipitados. Além disso, processos de deformação a frio ou a quente podem ser utilizados para modificar a precipitação na fase β metaestável resultando numa maior densidade de precipitados finos. O mecanismo de deformação em ligas de Ti pode variar muito, dependendo da composição específica da liga e do tamanho de grão (Karasevskaya, et al., 2003).

A principal vantagem das ligas com estrutura beta é a elevada forjabilidade, que é explicada pelo fato da estrutura cristalina da fase beta ser CCC do titânio. Entretanto, pesquisas recentes estão direcionadas às ligas β -Ti por apresentarem menor módulo de elasticidade (Bento, 2000; Silva *et al.*, 2003).

Esse fato sugere que o desenvolvimento de novas ligas de titânio a serem utilizadas como biomaterial estrutural deve explorar as ligas de titânio do tipo β , pois além de exibirem comportamento mecânico compatível com aplicações ortopédicas, podem ser obtidas a partir de elementos não tóxicos e não alérgicos como o Nb (Yaszimski, 2004)(Hanada, et al., 2005).

2.9.4 Ligas near- β

Segundo Oliveira (2007) a chamada fase near- β é pertencente às ligas de titânio com elementos estabilizadores de fase β , e podem apresentar baixos teores de solutos estabilizadores da fase α , podendo assim, serem trabalhadas dentro do campo β , dependendo do estabilizador à 800°C. A cinética de crescimento da fase α é bastante lenta, permitindo a manutenção da fase β metaestável à temperatura ambiente, mesmo sem necessidade de resfriamento rápido.

2.9.5 Ligas $\alpha+\beta$

De acordo com Geetha (2009) as ligas de titânio contendo maior quantidade de estabilizadores β , o que resulta em 10-30% de fase β na microestrutura, são conhecidos como ligas $\alpha + \beta$. Estas ligas são formuladas para que a fase α (hexagonal compacta) e fase β (cúbica de corpo centrado) co-existam à temperatura ambiente com quantidade, em volume, de fase β entre 10 e 50%. Ligas com estabilizadores β ainda mais altos, onde fase β pode ser retida pelo resfriamento rápido são conhecidas como ligas β metaestáveis.

Ligas $\alpha + \beta$ são caracterizadas pela obtenção de fase β retida após o resfriamento rápido (têmpera), pois a fase β apesar de ser ccc, não apresenta maior ductilidade quando comparada à fase α . Isto porque, a estrutura hexagonal permite maclação, criando planos de deslizamento além dos planos basais. O Ti pode ainda ser endurecido por solução sólida e por processamento térmico abaixo de β -transus. Ele possui grande resistência mecânica e aumenta a dureza quando envelhecido entre 450-650°C, onde ocorre nucleação de fase α e transformação da fase β .

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

De acordo com a lei de Wolff, um osso modifica sua arquitetura interna e sua forma externa em resposta às solicitações mecânicas que o mesmo percebe. O implante de uma haste de elevada rigidez no fêmur limita suas deformações elásticas, o que pode resultar em perda e degeneração óssea. Dessa forma, é importante que materiais metálicos empregados na confecção de hastes femorais exibam módulo de elasticidade reduzido, pois estudos sugerem que a haste metálica de uma prótese de quadril com baixo módulo de elasticidade simula melhor o fêmur (o módulo de elasticidade do osso humano varia entre 10 e 30 GPa) na distribuição de tensões nos tecidos próximos ao implante (Yaszimski, 2004), porém as ligas $\alpha+\beta$, no quesito módulo de elasticidade não se mostram tão promissoras como as ligas β .

A figura 15 mostra a micrografia óptica e DRX da liga Ti-35Nb. Onde Coexistem as fases $\alpha+\beta$ na estrutura desta liga (De La Cruz, 2011).

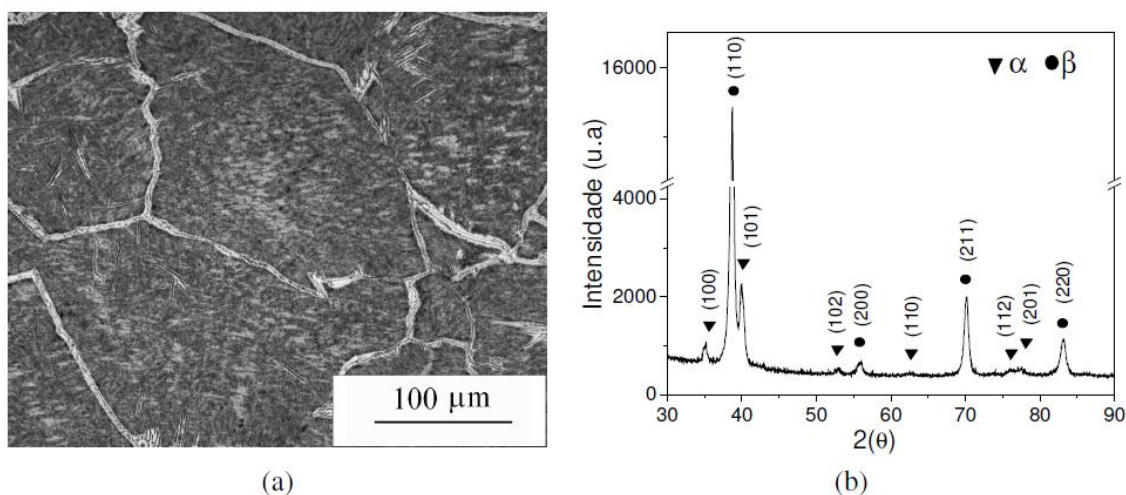


Figura 15: (a) Micrografia óptica e (b) DRX da liga Ti-35Nb após resfriamento em forno (De La Cruz, 2011).

2.9.6 Ligas ω

A fase ω ocorre a partir da instabilidade da fase β , decorrente do processo de resfriamento rápido, sendo um precipitado de estrutura hexagonal. Por vezes apresenta-se como uma fase em transição da fase β para a fase α , que pode ocorrer devido a tratamentos térmicos. Ela aparece em ligas com fase β metaestável e pode levar à fragilização (Oliveira, 2007).

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

2.10 Estudo da porosidade em ligas de titânio

O desempenho de um sistema implante/revestimento poroso está diretamente relacionada com a morfologia do revestimento, mais especificamente com o volume e com o tamanho de poros. Para que o tecido ósseo possa crescer dentro dos poros da superfície do implante, o poro deve possuir um tamanho mínimo, a fim de evitar a formação de tecidos macios sem que ocorra crescimento do tecido ósseo dentro dos poros (Hanh, 1985; Miura, 1985).

Além do tamanho e percentual de porosidade (fração volumétrica de poros), o material ideal para maior estabilidade do implante deve apresentar também uma morfologia de poros adequada. A conectividade entre poros (porosidade interconecta) é desejável para assegurar adequada resistência do revestimento bem como entre o revestimento e o substrato (Oliveira, 2003).

O interesse na produção de implantes metálicos porosos à base de titânio foi estimulado a partir das pesquisas de Hirschorn e colaboradores (Ducheyne et al., 1979).

Em suas pesquisas, Niklaus (1998) constatou que o tamanho de poro ótimo para o crescimento ósseo depende do material. Enquanto que implantes porosos de titânio apresentaram um tamanho médio de poro ótimo, da ordem de 100 μm , para implantes de aço inoxidável o tamanho ótimo foi de 10 a 40 μm . Esses pequenos poros apesar de não apresentarem uma penetração máxima do osso, permite uma maior retenção mecânica. Foi observado também que a rugosidade superficial em maior escala é importante para a integração do osso com a superfície do implante, indicando que outros mecanismos além da retenção mecânica podem determinar as reações entre o tecido ósseo e o material.

Considerando a influência da porosidade nas propriedades de corrosão, foi observado que poros pequenos e isolados em amostra quase totalmente densa, promovem o esvaziamento do estoque de oxigênio, o qual é crucial para a manutenção do filme óxido estável. Em amostras com maior porosidade, a morfologia de poro aberta e interconectada possibilita que os gases fluam livremente, suprindo o oxigênio necessário para a passivação (Smith, 1994).

2.11 Algumas ligas de titânio utilizadas como biomateriais

2.11.1 Liga Ti-6Al-4V

Em aplicações como biomaterial, o titânio e a liga Ti-6Al-4V tem sido usados desde 1960, como Ti-6Al-4V gradualmente substituindo o titânio comercialmente puro devido à resistência mecânica superior ((ASM, 1980; Ahmed e Rack, 1998; Lutgering, 1998; Ding, et. al., 2002; Martin, 1998).

Dentre as ligas de titânio, a liga Ti-6Al-4V é a mais utilizada comercialmente, possuindo densidade $4,43 \text{ g/cm}^3$, com excelente resistência à propagação de trincas, podendo ser submetida a diferentes processos de deformação para fabricação de peças.

As propriedades mecânicas da liga Ti-6Al-4V dependem da microestrutura, ou seja da direção que se está analisando, uma vez que tanto a fase α como a fase β são cristalinas e ambas possuem tendência em recrystalizar com microestrutura texturada (Ankem e Greene, 1998; Weiss e Semiatin, 1998).

Na figura 16 podemos ver a microestrutura obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e DRX com as fases. (adaptado de Chikarakara, et. al., 2012)

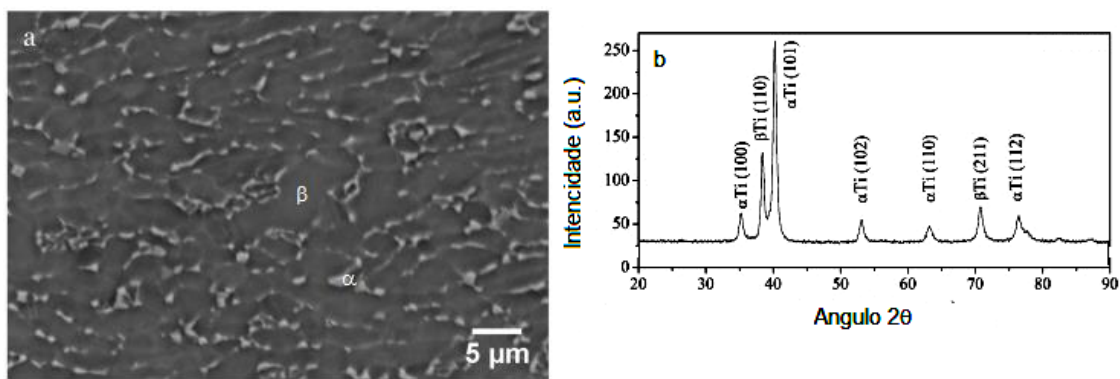


Figura 16: (a) Imagem da liga Ti-6Al-4V obtida por MEV e (b) DRX desta liga (adaptado de Chikarakara, et al., 2012).

A figura 17 mostra o diagrama pseudobinário de fases para a liga Ti-6Al-4V, onde podemos observar as regiões da formação da fase beta (β), da fase alfa (α), da bifásica ($\alpha+\beta$), da trifásica ($\alpha+\beta+\gamma$) e da bifásica ($\beta+\gamma$). (Chikarakara et al., 2012).

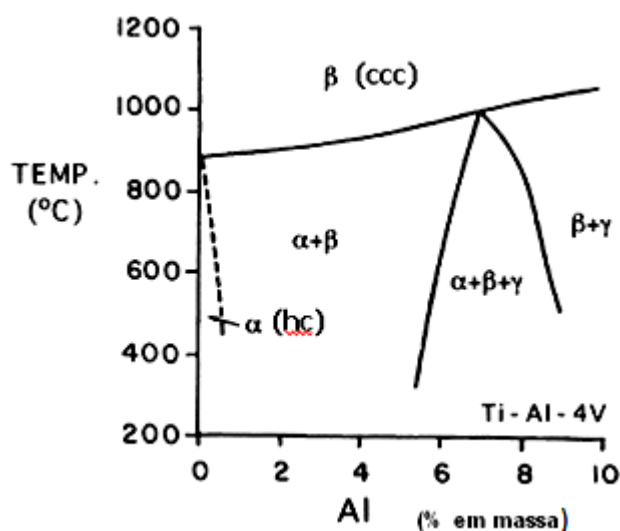


Figura 17: Diagrama de fases pseudobinário para a liga Ti-6Al-4V (Chikarakara, et. al., 2012).

Nas ligas de titânio ($\alpha+\beta$), o parâmetro microestrutural mais importante para a determinação das propriedades mecânicas é a fração volumétrica da fase alfa. Com a diminuição da fração volumétrica da fase alfa, ocorre um aumento na ductilidade, na tensão de escoamento, na resistência à

nucleação e propagação de microtrincas. Entretanto para aumentar a tenacidade à fratura e resistir a propagação de macrotrincas, é desejável um aumento na referida fração. O tamanho da distribuição da fase alfa depende da taxa de aquecimento e do tamanho de grão da fase beta, limitando as dimensões máximas da distribuição da fase alfa. Microestruturas lamelares têm maior tamanho de grão beta que a microestrutura bi-modal, para a mesma velocidade de resfriamento. A microestrutura bi-modal tem uma maior fração volumétrica da fase alfa. O efeito negativo nas propriedades mecânicas da fase alfa contínua em contorno de grão beta (que é proporcional ao tamanho de grão beta) é eliminado por estruturas bi-modais (Lütjering, 1999).

Em relação às propriedades mecânicas, alguns autores fizeram testes da liga Ti-6Al-4V utilizadas como biomateriais, como veremos a seguir.

De acordo com Bridier *et al.* (2005), estes ensaios, conforme mostra a figura 18, observou-se a deformação macroscópica plástica a 3%, com nove patamares regulares distribuídos nas partes elástica e plástica da amostra. Nestas condições a taxa de deslocamento, variando-se de 0,02 mm/min até 1,5 mm/min, o módulo de Young apresentado pela liga Ti-6Al-4V foi de 119 GPa.

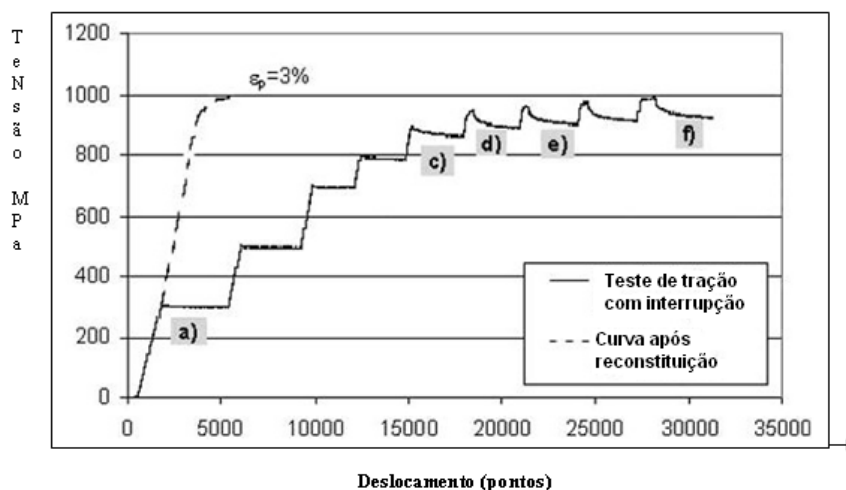


Figura 18: Curva Tensão x Deformação da liga Ti-6Al-4V em ensaio de tração *in situ* (Bridier *et al.*,2005)

De acordo com os resultados obtidos por Costa (2009) a liga Ti-6Al-4V apresenta uma microdureza de 380 HV.

Semiantin *et al.* (1999) estudaram o comportamento das ligas de titânio com uma microestrutura lamelar, avaliando as curvas de escoamento e

mecanismos de deformação, estudando amostras com diferentes tamanhos iniciais de grãos. Para a liga Ti-6Al-4V, as curvas de escoamento mostrados na Figura 19 exibem um pico de resistência ao escoamento em deformações relativamente baixas (menos que 0,03), seguida de moderada a intensa diminuição da resistência ao escoamento. O grau de diminuição da resistência ao escoamento é semelhante a 815°C e 900°C, mas é levemente menor a 955°C. Além disso, todas as curvas de escoamento tendem a exibir uma menor taxa de diminuição da resistência ao escoamento, para deformações na ordem de 0,7.

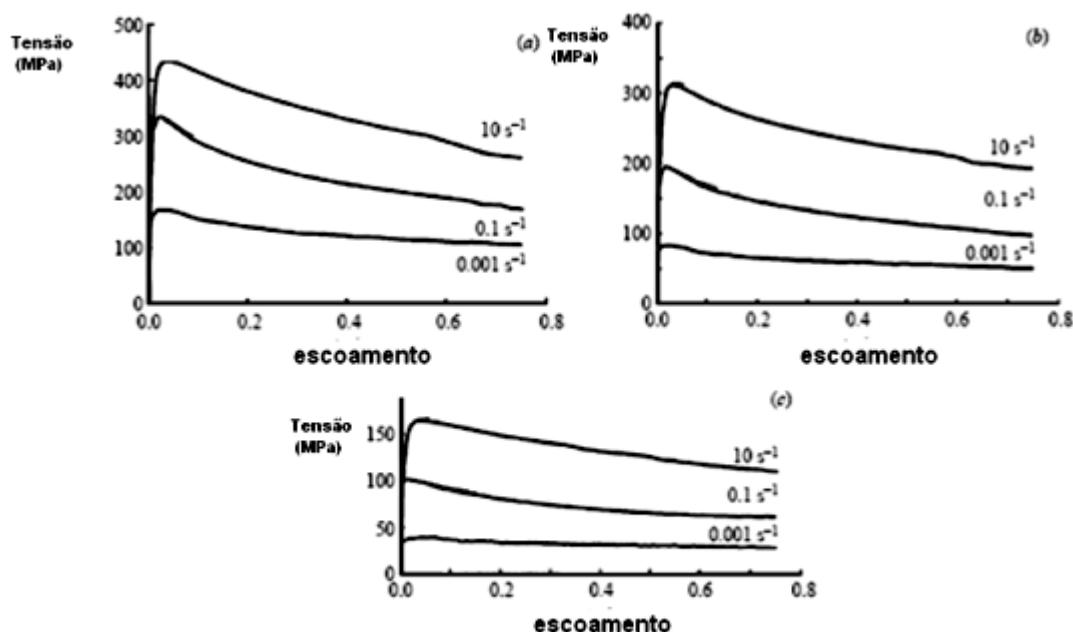


Figura 19: Curvas de escoamento obtidas em testes de compressão a quente para velocidades de deformação de 0,001; 0,1 e 10 s^{-1} (a) 815 °C, (b) 900 °C e (c) 955 °C (Semiatin *et al.*, 1999).

2.11.2. Ligas Ti-XNb

O uso do Nb e Ta em ligas de titânio tem sido freqüente devido à alta biocompatibilidade e capacidade de promoverem a redução do módulo de elasticidade. Esses elementos são bastante utilizados em combinação com Zr, Sn ou Mo formando na maioria das vezes ligas ternárias e quaternárias.

Estudos mais recentes têm sido voltados à avaliação dos binários Ti-Nb (Lee, et al., 2002; Hon, et. al., 2003; Afonso et al., 2007) e Ti-Ta (Zhou, et al., 2004) com o intuito de verificar o potencial desses materiais para implantes ortopédicos.

As ligas de titânio como Ti-Nb, Ti-Zr, apresentam características melhores que as encontradas no titânio puro, como: resistência mecânica e módulo de elasticidade (Zaffe, et al., 2004).

O Nb é um elemento de liga do tipo beta-estabilizador muito eficiente. A figura 20 apresenta o diagrama de fases em equilíbrio do sistema Ti-Nb. Nesse diagrama, as fases sólidas no equilíbrio do sistema Ti-Nb são:

1. CCC (β -Ti, Nb) em solução sólida, com solubilidade total em torno de 882°C;
2. HC (α -Ti) em solução sólida a baixas temperaturas, com solubilidade restrita de Nb.

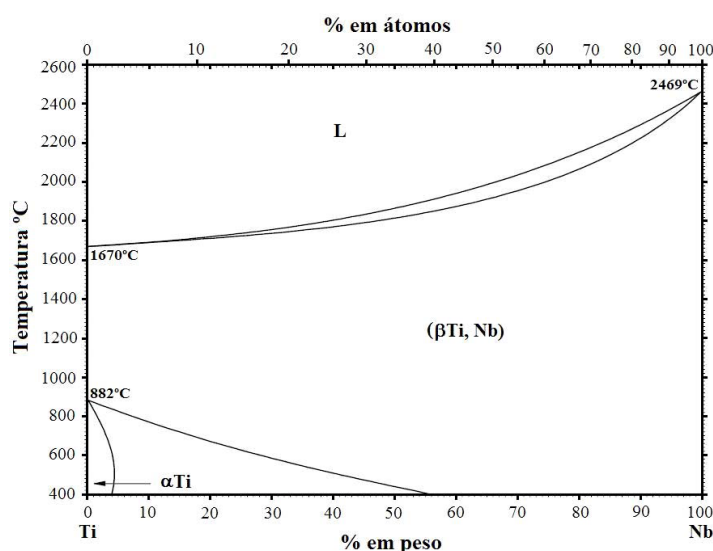


Figura 20: Diagrama de fases no equilíbrio do sistema binário Ti-Nb (ASM International, 1996).

As ligas de titânio até 15% Nb em peso e submetidas a resfriamento brusco permitem obter estrutura essencialmente martensítica do tipo α' (hexagonal) acicular. Junto à faixa de valores entre 17,5% a 25% Nb, o resfriamento rápido conduz à formação de martensita do tipo α'' (ortorrômbica). Teores superiores a 36%Nb permitem obter microestruturas formadas pela fase beta metaestável; em adição à fase beta, o resfriamento rápido de ligas de Ti contendo Nb pode formar pequenas quantidades de fase ω , quando o teor de

Nb encontra-se entre 13% a 18%. As ligas com teores de Nb variando de 9% a 30% podem também apresentar a fase ω , quando são envelhecidas a 450°C, onde a matriz β dissolve Nb até o limite de solubilidade e o equilíbrio metaestável entre as fases β e ω é alcançado. Em ligas com 36% Nb ou mais, a precipitação da fase ω é lenta (Hon, et. al., 2003).

Em ligas ricas em Nb, a fase precipitada será determinada pelas condições de resfriamento anteriores ao envelhecimento. Este tipo de tratamento térmico prioriza a precipitação de fase ω (Moffat e Larbariester, 1998).

Nas ligas temperadas em água, as concentrações próximas a 15 e 42% de Nb são as que oferecem menores módulos (figura 21a), e resfriadas no forno (figura 21b). Em 42% de Nb, nenhum efeito de endurecimento é produzido pela precipitação de ω através de tratamentos térmicos (Ozaki, et al., 2004). A primeira concentração é formada pela fase α'' , enquanto que a última por β . Essas fases possuem quase o mesmo módulo de elasticidade (Zhou, et al., 2004), mas nem sempre essa tendência é observada em outros sistemas. O resfriamento rápido tem um comportamento peculiar sobre a Ms de ligas Ti-Nb e Ti-Ta. Quanto mais altas são as suas taxas, maior é redução da Ms, existindo uma taxa limite para cada liga onde não é possível encontrar evidências da transformação martensítica, mesmo para concentrações relativamente baixas (Jepson, et. al., 1970).

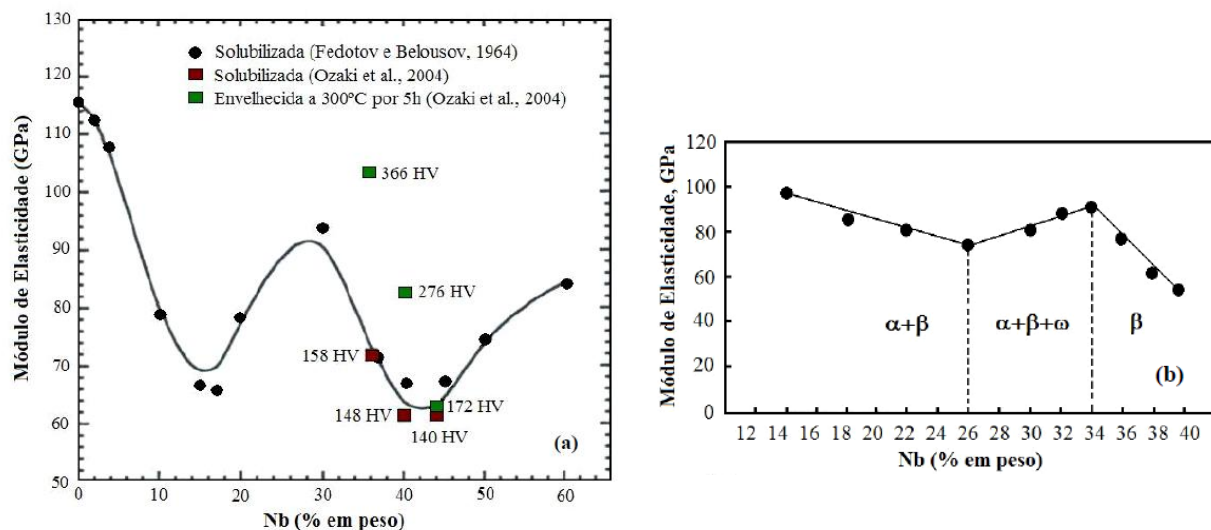


Figura 21: Variação do Módulo de Elasticidade com o aumento da concentração de Nb para diferentes taxas de resfriamento e tratamentos térmicos. (a) Amostras resfriadas em água e envelhecidas (Ozaki, et. al., 2004); (b) Amostras resfriadas no forno (Hon et. al., 2003).

Em relação à microestrutura, foi observado pelo estudo de De La Cruz (2011) que a forma de resfriamento influencia muito na microestrutura da liga, como podemos ver na figura 22a, onde a liga de Ti-30Nb foi resfriada no forno com seu respectivo DRX (figura 22b), e em água (figura 22c) e seu respectivo DRX (figura 22d). Na liga resfriada no forno, a microestrutura é composta por fase alfa e beta, já a amostra resfriada em água podemos ver que só existe a fase martensítica α'' .

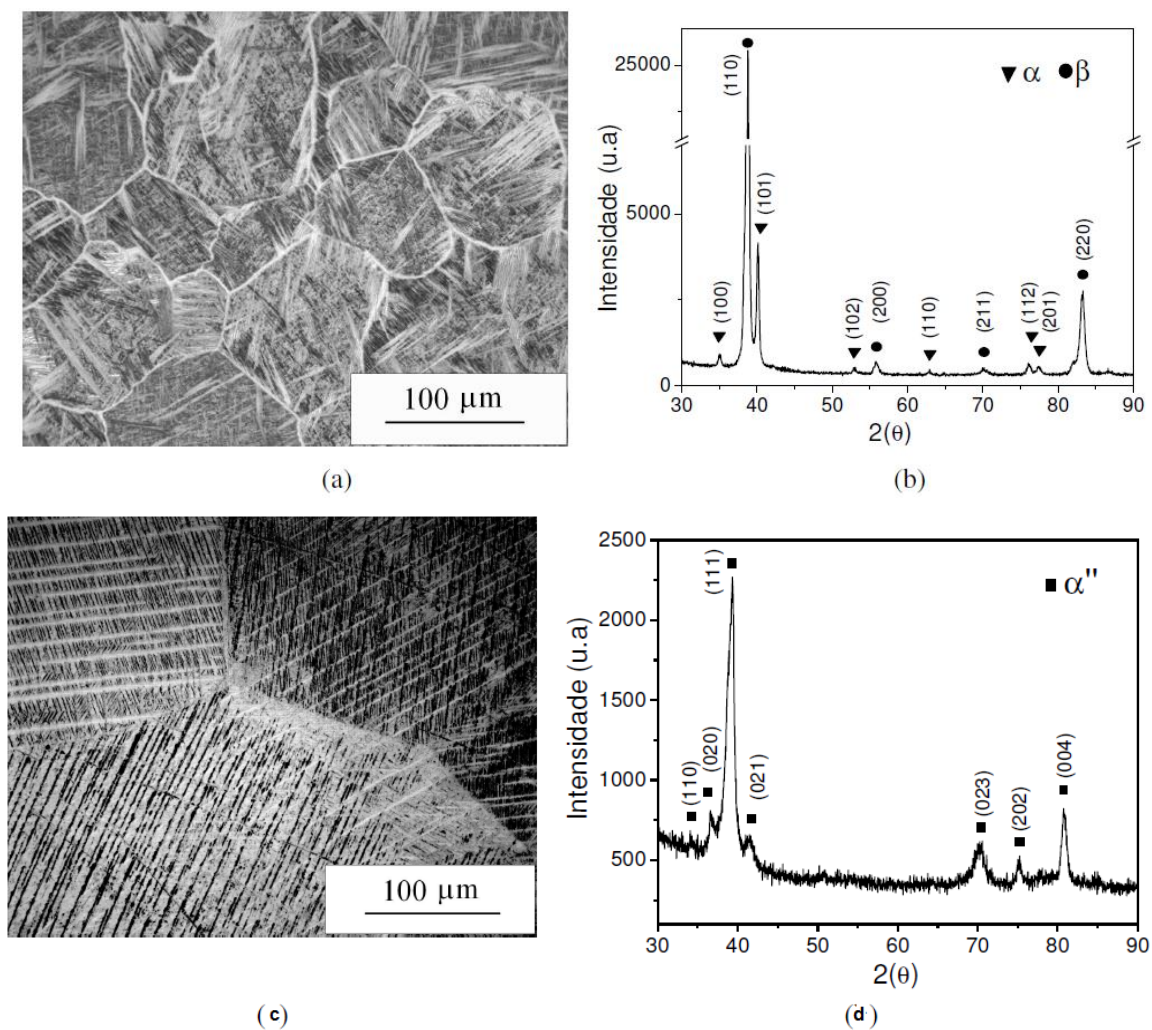


Figura 22: Microestrutura da liga Ti-30Nb a) resfriada no forno b) DRX desta liga resfriada no forno; c) Resfriada em água e d) DRX da liga resfriada em água (De La Cruz, 2011)

2.11.3. Ligas Ti-XSn

O estanho (Sn) é conhecido por ser seguro para utilização como um elemento de liga de titânio, e foi caracterizado como sendo não tóxico e não alérgico (Niinomi, 2002).

Na figura 23 podemos ver o diagrama de fase Ti – Sn, onde percebe-se que a fase β desta liga é de alta temperatura, variando de acordo com a composição.

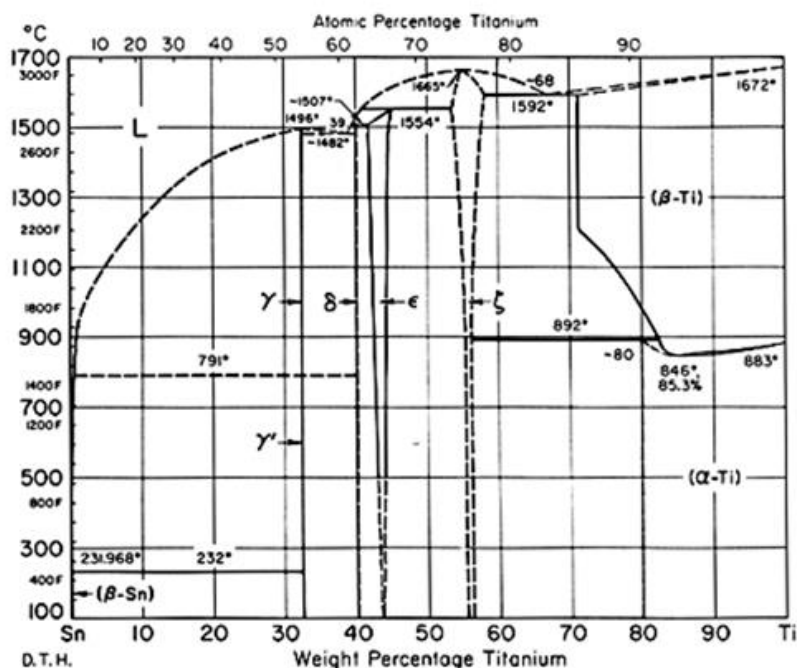


Figura 23: Diagrama de fase Ti – Sn (InfoMet, 2012)

O Sn pode também ser usado para reforçar ligas de Ti (Niinomi, 2002). Outra vantagem da liga Sn para titânio é que a temperatura de fusão do Ti (1670 ° C) é reduzida com um aumento na quantidade de Sn (Murray, 1987), facilitando assim o processo de fundição, porque a redução da temperatura de fusão do titânio pode diminuir a sua reatividade com oxigênio.

De acordo com o manual de Massalski et al., (1990) ele descreve que os dados sobre as ligas Ti – Sn – β não estão disponíveis.

Em buscas na literatura por ligas Ti – Sn – β porosas para aplicação biomédica, não foi possível encontrar dados sobre esta liga.

Para ligas Ti – Sn – α poucos trabalhos são encontrados na literatura.

Um trabalho interessante foi realizado por Hsu et al. (2009) onde ele descreve algumas propriedades mecânicas e comportamento perante a deformação de ligas de Ti – (1, 5, 10, 20 e 30)Sn – α , onde podemos analisar um de seus resultados na figura 24.

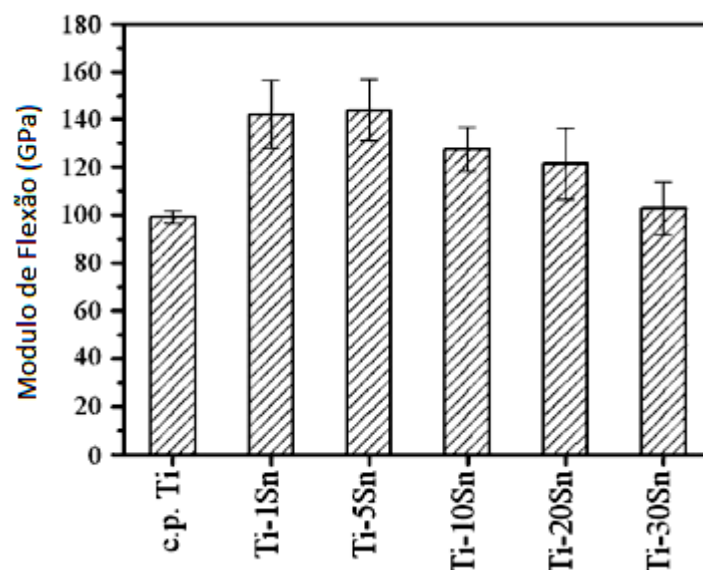


Figura 24: Modulo de flexão (GPa) das ligas de titânio encontradas por Hsu et al (2009).

Todas as ligas Ti - Sn estudadas por Hsu et al (2009) mostraram uma ausência de fase β (figura 25), e uma predominância de fase α , e os seus módulos de elasticidade diminuíram com o aumento concentração de Sn aumentada. Uma explicação possível para isto é que a estrutura cristalina do Ti – α esperada foi ligeiramente modificado pela adição de Sn na liga. Aparentemente, o módulo de elasticidade foi mais dependente da fase / estrutura cristalina do que de outros fatores (Ho et al., 1999)

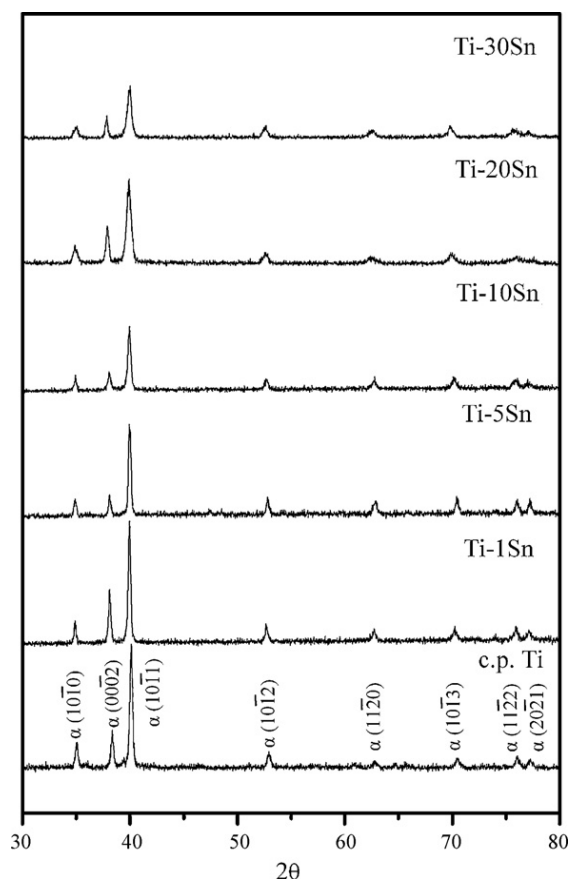


Figura 25: DRX das ligas de Ti – Sn (Hsu et. al., 2009)

Hsu et al. (2009) descreveram que as ligas Ti -1Sn, Ti -5Sn e Ti - 10Sn exibiram ductilidade, porém ao adicionar mais de 20% de Sn, a liga se apresentou quebradiça, ficando cada vez mais frágil com o aumento de Sn.

A partir dos resultados obtidos por Hsu et al (2009), concluiu -se que a liga Ti - 1Sn apresenta melhores propriedades mecânicas.

Diante da fundamentação apresentada na literatura, o presente trabalho propõe o processamento e a caracterização de novas ligas Ti-Sn (1,4 e 8%Sn em peso) porosas, obtidas via metalurgia do pó, com o objetivo de estudar a porosidade e as propriedades mecânicas destas ligas, vislumbrando o possível uso em biomateriais.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Neste estudo foram utilizados pós Ti de diferentes tamanhos de partícula e Sn cujas especificações seguem:

Tabela 5. Pó de titânio utilizado nos experimentos – Especificações

Especificações do fabricante do pó de Titânio	
Formato	Irregular
Tamanho médio de partícula	100 μm
Grau	2
Densidade	4,51g/cm ³
Fabricante	BRATS

Tabela 6. Pó de Estanho utilizado nos experimentos – Especificações

Especificações do pó de Estanho utilizado nos experimentos	
Formato	Irregular
Tamanho médio de partícula	45 μm
Densidade	7,27 g/cm ³
Fabricante	Merck

3.2 Métodos

Envolvem etapas de processamento das ligas de titânio com diferentes concentrações de Estanho, com as mesmas medidas de diâmetro e altura e em iguais condições de compactação e sinterização. A obtenção das ligas foi realizada por meio da metalurgia do pó.

Realizou-se a análise microestrutural das ligas, por meio de microscopias óptica e eletrônica de varredura, EDS e difração de Raios-X.

Posteriormente, foram realizados ensaios mecânicos de compressão e abrasão, com o intuito de obter os módulos de elasticidade, limite de escoamento e resistência ao desgaste por abrasão.

Verifica-se o fluxograma da figura 26 as etapas procedimentais que incluem o processamento, análises (micro e macroestruturais) e ensaios.

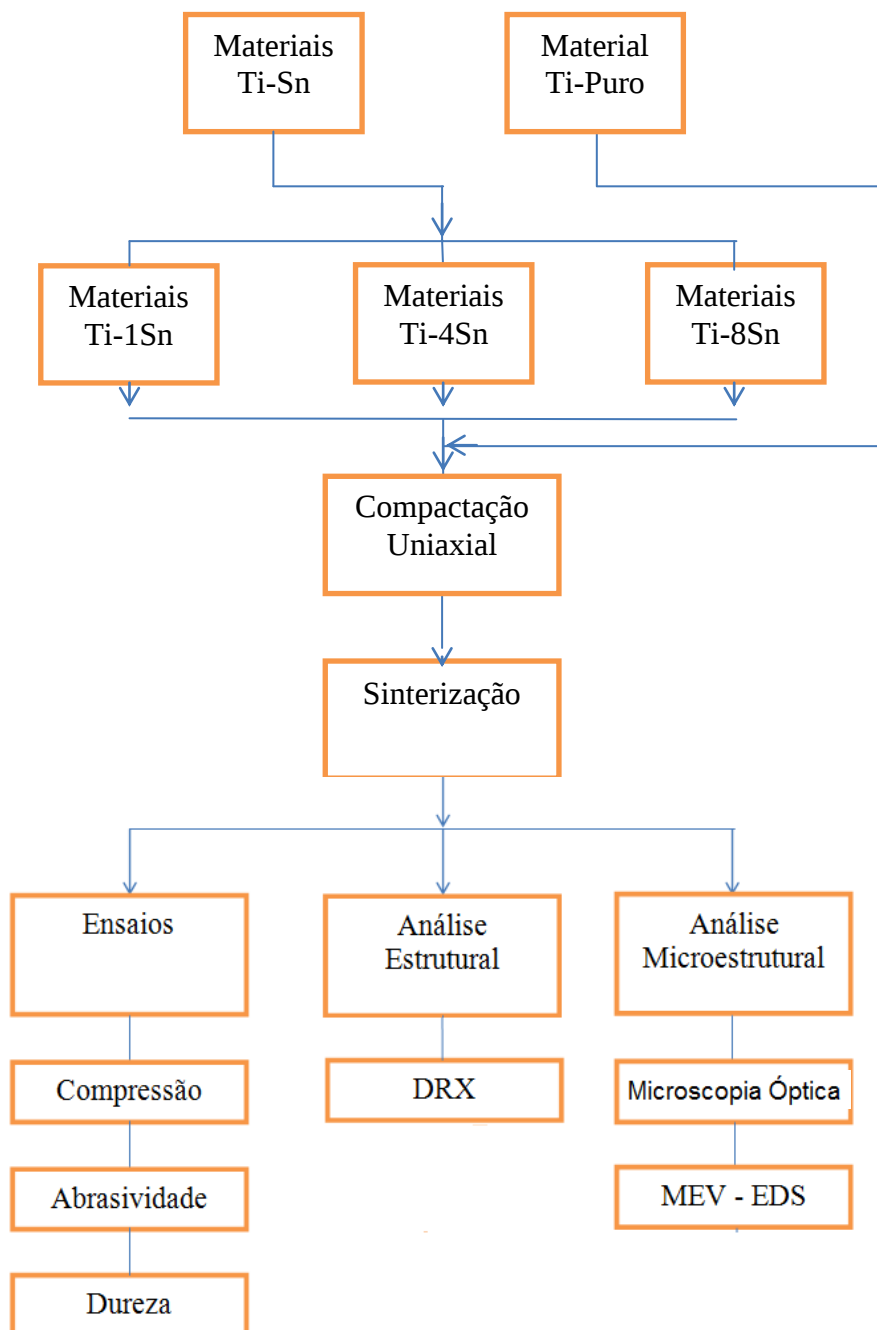


Figura 26. Fluxograma dos procedimentos experimentais

3.2.1 Processamento das ligas

O processamento das ligas via metalurgia do pó inclui as etapas de pesagem dos pós em balança de precisão de marca Scaltec de resolução 0,0001g, obtendo-se diferentes concentrações de Estanho, mistura dos pós manual, compactação, e sinterização.

3.2.1.1 Misturas e Amostragem

Os pós de Titânio e Estanho foram pesados com massa equivalente a de uma amostra com dimensões aproximadas de 8mm de diâmetro por 12mm de altura, para os ensaios de compressão, e 5mm de diâmetro por 5mm de altura, para os demais ensaios. As concentrações de titânio e estanho, estão especificadas na tabela 7.

Tabela 7. Concentrações de titânio e Estanho

Amostra	Mistura
1	Titânio puro
2	Titânio 1% Estanho
3	Titânio 4% Estanho
4	Titânio 8% Estanho

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

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

Onde: ρ_T é a densidade teórica do compósito

m_A = massa do elemento A (g)

m_B = massa do elemento B (g)

ρ_{TA} = densidade do elemento A (g/cm^3)

ρ_{TB} = densidade do elemento B (g/cm^3)

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

Onde: V é o volume da amostra (cm³)

d é o diâmetro (cm)

h é a altura (cm)

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

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

ρ_T é a densidade teórica (g/cm³)

V é o volume (cm³)

A cânfora em pó utilizada correspondeu a 2% em peso das misturas acima, visando maior aglomeração dos pós e lubrificação na etapa seguinte de compactação.

3.2.1.2 Compactações

As amostras foram submetidas a compactações por prensagem uniaxial em matriz cilíndrica de aço, com orifício de diâmetro de 8mm para os ensaios de compressão, e 5mm para os demais ensaios, em prensa manual de 15 toneladas de capacidade. A pressão de compactação foi de 200 MPa. A figura 27 ilustra as matrizes utilizadas nas compactações.



Figura 27. Matrizes de aço 4340 utilizadas para confecção dos corpos de prova

3.2.1.3 Sinterizações

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

As amostras foram aquecidas a uma taxa de 10°C/min , sinterizadas a 1250°C por 2 horas e deixadas resfriando no forno (figura 28) sob vácuo de 10^{-6} mbar ,



Figura 28. Forno da marca BP engenharia, Tiristorizado, de resistência tubular de SiC, e tubo interno de Al_2O_3 acoplado a uma bomba de alto vácuo da marca Adixem Packtel 1025.

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

3.2.2 Preparação metalográfica

A preparação metalográfica foi realizada nas amostras com posterior caracterização por MO, MEV, EDS e DRX, obedecendo às seguintes etapas:

- Com exceção às que foram levadas ao DRX, todas as amostras foram embutidas em baquelite, a fim de facilitar o manuseio para a preparação das amostras;
- As amostras foram lixadas em lixas de 400, 600, 1000 e 1200 mesh;
- Seguido ao lixamento, as amostras foram polidas em alumina 0,5 µm;
- Posteriormente, todas as amostras foram levadas ao ultrassom, em recipiente contendo água destilada e detergente para limpeza de resíduos;
- Secagem a frio das amostras.

3.2.3 Caracterização

3.2.3.1 Densificação

As medidas de densidade foram realizadas pelo método convencional de massa e volume, para o qual foi utilizado um paquímetro digital Mitutoyo de resolução 0,001mm, e uma balança Scaltec de resolução 0,0001g., com isto obtém-se também a porosidade das amostras, dada pela equação 4.

$$p^t = 1 - (D_s/D_t) \cdot 100 \quad (\text{eq. 4})$$

Onde p^t = porosidade total

D_s = densidade do sinterizado

D_t = densidade

3.2.3.2. Porosidade

A avaliação da porosidade das amostras foi realizada por meio de análise de imagem, com auxílio do software Image J, 2008, utilizando as imagens obtidas por MEV.

O software Image J trabalha com a diferença de tonalidade entre os poros (mais escuros) e a superfície dos corpos de prova (mais claros), fornecendo valores, em pixels, que após o programa ser calibrado, converte

automaticamente estes valores de pixel para μm . Desse modo foi possível determinar: a porosidade média total de cada amostra; a distribuição dos poros e o tamanho médio dos poros.

3.2.3.3 Análise Microestrutural

Após preparadas metalograficamente, as amostras foram analisadas no microscópio eletrônico de varredura (MEV) Superscan/SS500-50 Shimadzu e microscópio óptico (MO) BX41M Olympus. Observou-se: a quantidade de poros, o tamanho dos poros a distribuição e sua interconectividade, bem como a formação dos pescoços interpartículas.

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

3.2.3.4 Análise estrutural

As análises de difração raios-X foram realizadas em um difratômetro Shimadzu 7000, que utiliza a radiação $\text{CuK}\alpha$, com filtro de níquel. Utilizando os seguintes parâmetros: voltagem de 35 kV, corrente de 40 mA, ângulo 2θ variando de 25 a 90 graus com passo de 0,02 graus/segundo.

3.2.3.5 Ensaio de abrasão

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

O material utilizado para o corte foi o granito cinza, com estrutura orientada, de granulometria variando entre 4 e 20 mm, petrograficamente

classificado como biotita monzogranito, contendo 32% de quartzo, 31% de microlina micropertítico, 245 de plagioclásio, 11% de biotita e 2% de acessórios. Apresenta massa específica de $2,67\text{g/cm}^3$, absorção de água de 0,35% e porosidade total de 0,93%.

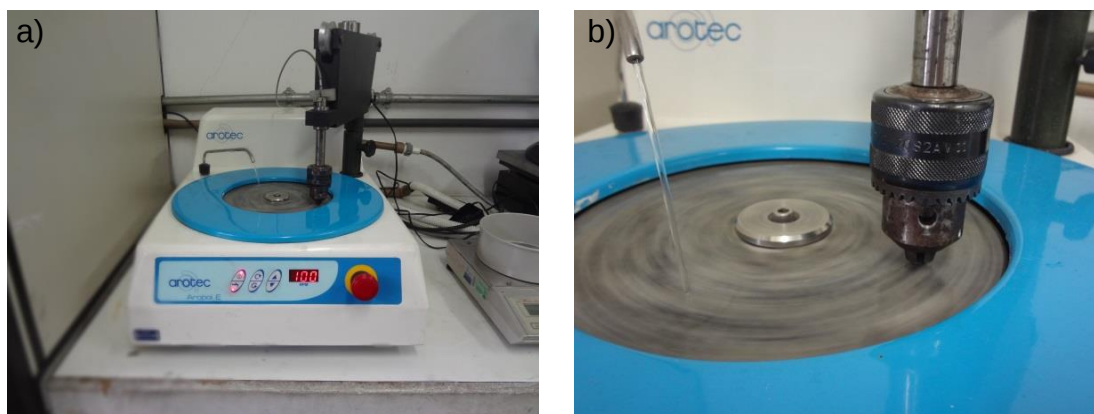


Figura 29. Abrasímetro (figura 29a) acoplado ao mandril (figura 29b) para realização do ensaio e disco de granito.

Todas as amostras foram pesadas antes e depois de cada ensaio em balança digital Scaltec de precisão 0,0001, para medir a variação de massa (ΔM), e determinar a intensidade do desgaste linear (IDL) sofrido por cada amostra, via equação 5 e 6.

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

Onde: ΔM é perda de massa em gramas;

m_i é a massa inicial da amostra;

m_f é a massa final da amostra.

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

Onde: t é o tempo de duração do ensaio;

v é a velocidade linear do corte.

3.2.3.6 Ensaio de compressão

Os testes de compressão foram realizados de acordo com norma ASTM E9-09, em máquina de ensaios universal, da marca Instron, modelo 5582. Foram obtidos os resultados de tensão x deformação, calculando-se o limite de escoamento (respectiva a deformação de 0,2%) e o limite de proporcionalidade. Para o ensaio de compressão foram confeccionados corpos de prova que obedecem a razão altura/diâmetro de 1:1,5 conforme especificações da ASTM.

Os módulos de elasticidade foram determinados a partir da região elástica do Ticp e das ligas Ti-Sn (1,4,8% Sn)

3.2.3.7 Ensaio de Dureza Vickers

Este ensaio permitiu medir a resistência do material a uma deformação plástica localizada, utilizando um penetrador de diamante com a ponta piramidal, a uma carga de 1000 gf por 15 segundos, deixando uma impressão que foi medida no microscópio, para converter os dados obtidos em índice de dureza. O resultado do ensaio pode ser obtido pela equação 7.

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

Onde F corresponde a força aplicada, d é medida de comprimento das diagonais da indentação e 1,8544 é uma constante proveniente de um fator geométrico da pirâmide do diamante (Meyers, 2008).

4. Resultados e Discussão

4.1 Caracterizações dos Pós

4.1.1 Análise química dos Pós

Cremasco et. al. (2011), afirma que antes de utilizarmos a metalurgia do pó para o processamento de bioligas, devemos nos atentar e analisar cuidadosamente a composição química destes pós, a fim de identificar possíveis contaminantes, cuja presença pode provocar reações citotóxicas, comprometendo seriamente a qualidade deste biomaterial.

Uma das formas usadas para detecção de contaminantes é pelo método de EDS. Nas figuras 30 e 31 estão representados os EDS do Sn e Ti respectivamente.

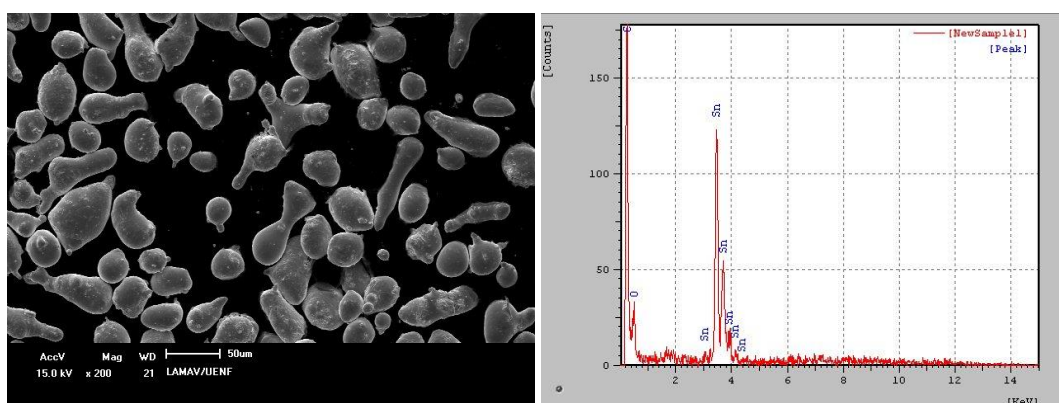


Figura 30. EDS dos pós de Sn

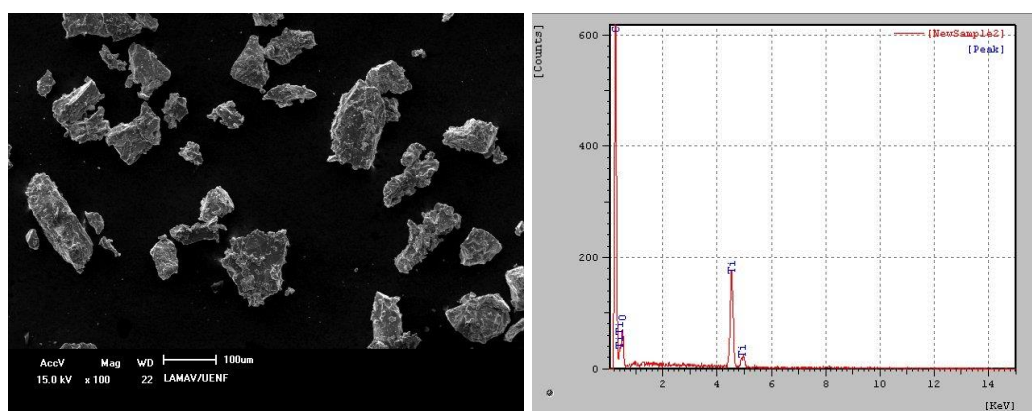


Figura 31. EDS do pó de Ti

Nos resultados obtidos via EDS tanto para o Ti e o Sn, tem – se uma quantidade muito alta de carbono, que pode ser explicada pela fita utilizada para fixar os pós na preparação das amostras para o MEV.

Para identificarmos possíveis elementos químicos que não foram detectados por EDS, foram realizados EDX nos pós de Ti e Sn.

Nas tabelas 8 e 9 tem-se a composição química dos pós de Sn e Ti, obtidas via EDX.

Tabela 8. EDX – Composição química do pó de Estanho.

Elementos presentes	Concentração (%)
Sn	99,76%
O	0,24%

Tabela 9. EDX – Composição química do pó de Titânio.

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

Os resultados das análises das composições químicas dos pós demonstraram a presença de contaminantes como enxofre e oxigênio no titânio, e apenas oxigênio no estanho. No trabalho de Aronsson et. al. (1997), descreve estas impurezas como contaminantes decorrentes do processo de obtenção destes pós.

Em relação ao Fe encontrado na composição do pó de Ti, provavelmente é decorrente do processo de moagem, após o seu processamento via hidrogenação e desidrogenação.

4.1.2 Análise Qualitativa e Quantitativa dos Pós

Tamanho e distribuição de tamanhos das partículas possui significativa relevância no processo de metalurgia do pó, sendo responsável em grande parte pelas propriedades finais da peça obtida (ASM, 1990).

Thummler e Oberacker (1994) descrevem, em seu trabalho, que a adaptabilidade de um dado material a metodologia de fabricação por metalurgia do pó é dependente das propriedades do pó utilizado, como tamanho, granulometria, forma, teor de contaminantes, etc.

A figura 32 representa pós de titânio obtidos pelo processo HDH (Hidretação - Desidretação), onde os grãos apresentam formato e tamanho totalmente irregulares.

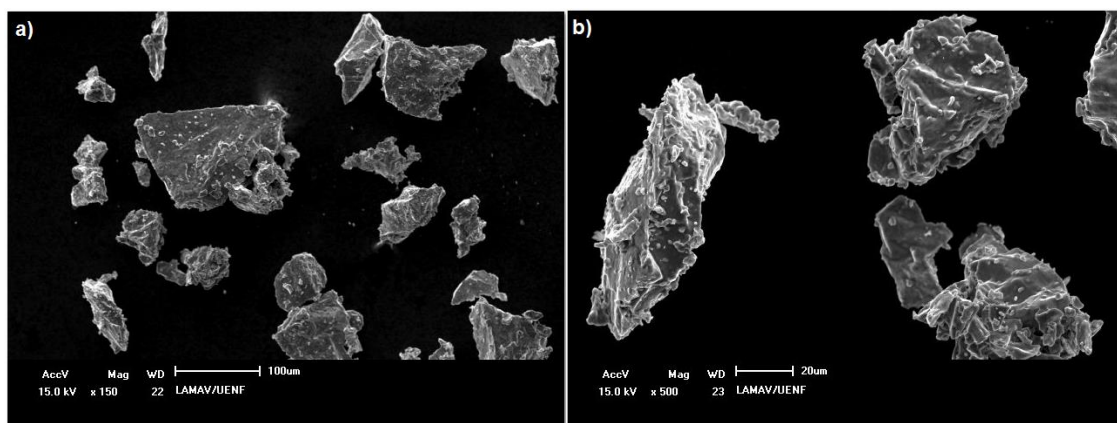


Figura 32. Micrografias dos pós de titânio com aumentos de a) 150x e b) 500x

O tamanho médio observado das partículas observado foi de 98,43 μm com uma ampla faixa de distribuição granulométrica.

Braga et.al. (2007) descreve que a compactação de pós irregulares, leva a obtenção de materiais mais porosos, devido a aspectos relacionados com a baixa fluidez e consequente baixo grau de preenchimento das cavidades do molde.

Segundo Souza (2009) as partículas de pós de formas arredondadas podem combinar o bom escoamento com a boa compressibilidade, associado a uma alta compactação.

Na figura 33 representa pós de estanho obtidos pelo processo de atomização com gás, onde os grãos apresentam formato muito próximos a de esferas.

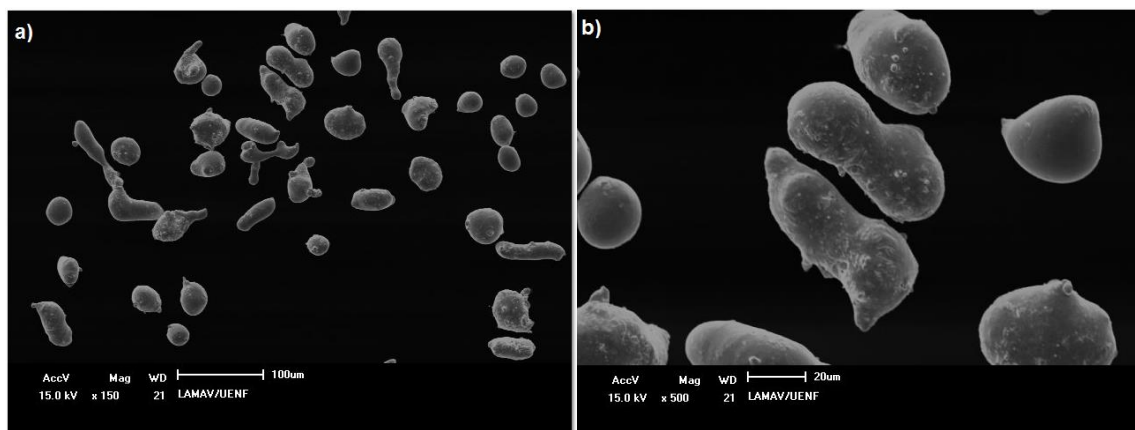


Figura 33. Micrografias dos pós de estanho com aumentos de a) 150x e b) 500x

O tamanho médio observado das partículas foi de 39,14 μm com uma faixa de distribuição granulométrica mais uniforme e menor que a do titânio utilizado neste trabalho.

4.2 Caracterização Qualitativa e Qualitativa das amostras

4.2.1 Análise Microestrutural por Microscopia Óptica

A técnica de microscopia óptica é uma importante ferramenta para a caracterização e quantificação na superfície de materiais.

No presente trabalho foi investigada por microscopia óptica as superfícies das ligas de titânio contendo 1, 4 e 8 % em peso de Sn, além de amostras de titânio puro.

Antes das análises por microscopia óptica, as amostras já sinterizadas e embutidas foram preparadas metalograficamente passando por diversas etapas de lixamento, limpeza por ultra-som, secagem e polimento, com o objetivo de deixar a superfície mais plana possível.

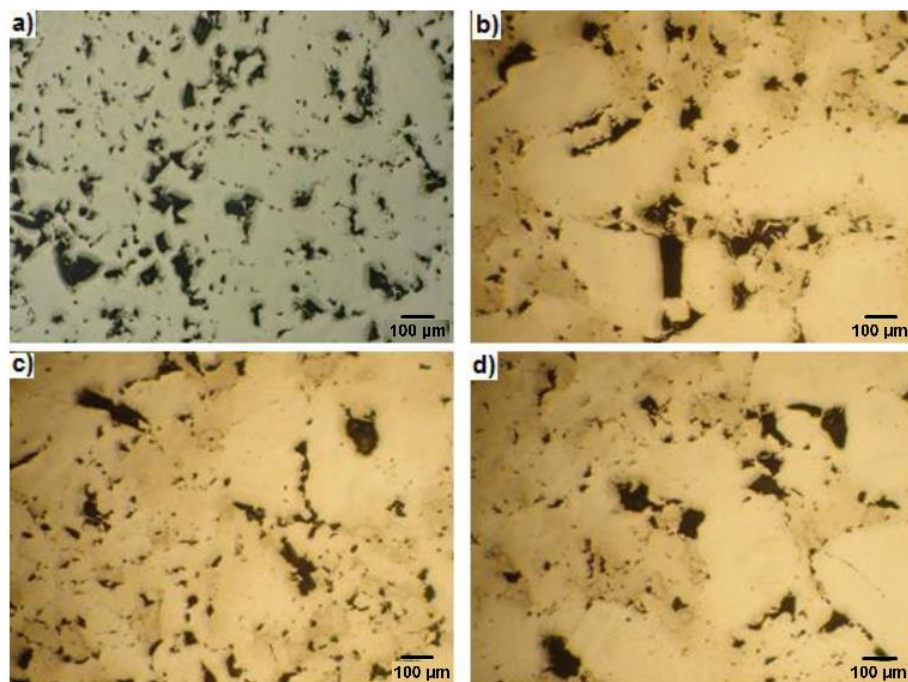


Figura 34. Micrografia óptica das amostras a) Ti-puro; b) Ti-1Sn; c) Ti-4Sn; d) Ti-8Sn

Uma das possibilidades de análises por microscopia óptica é a identificação de fases, que posteriormente é confirmada por outras análises e testes. No caso de amostras porosas é possível também, verificar o tamanho e a distribuição dos poros na superfície da amostra (Gearad e Koss, 1991).

Ao observar as micrografias foi possível analisar a morfologia da superfície da amostra. Nesta superfície pode ser observado o tamanho, a distribuição e a redução dos poros, com o incremento de Sn. Contudo, não foi possível verificar a profundidade e a conectividade dos poros. Também não foi possível a identificação de fases ou compostos intermetálicos formados na superfície.

4.2.2 Análise Microestrutural por Microscopia óptica confocal

Por meio de microscopia confocal 3D, foram revelados detalhes da microestrutura das ligas processadas no presente estudo.

A figura 35 revela a microestrutura da superfície do titânio puro, poroso e a figura 36 exhibe a profundidade dos poros na amostra.

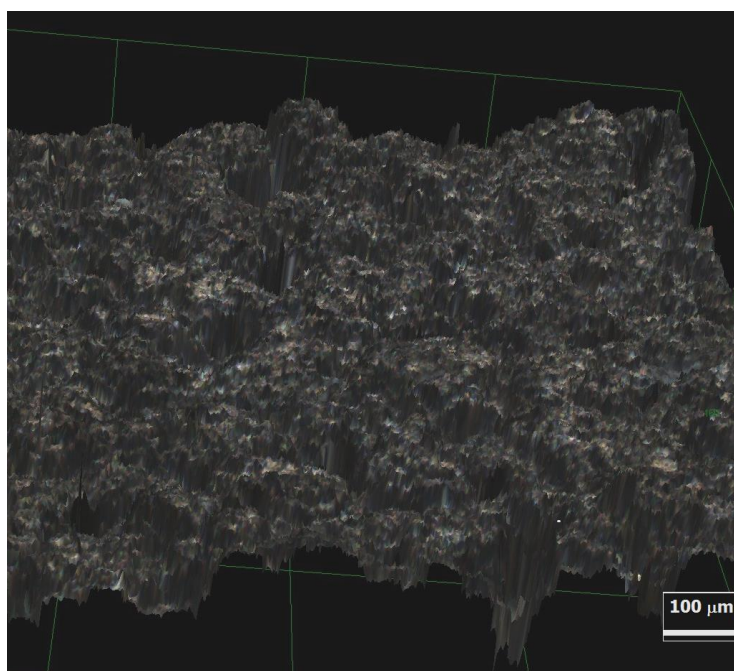


Figura 35. Microscopia óptica confocal 3D, topografia de superfície do titânio puro, poroso (430X).

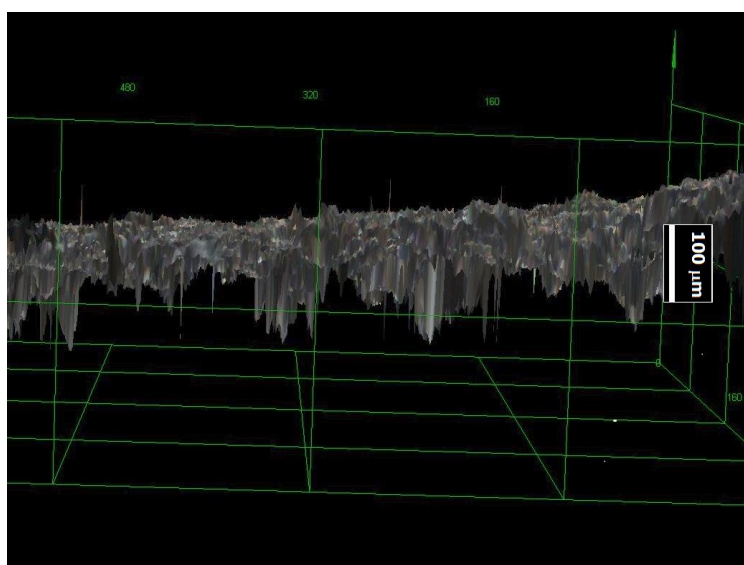


Figura 36. Microscopia óptica confocal 3D exibindo a profundidade dos poros em Ti-puro (430X).

A figura 37 exibe a superfície irregular, rugosa e porosa da liga Ti-1Sn. E a figura 38 evidencia a profundidade dos poros nessa liga.

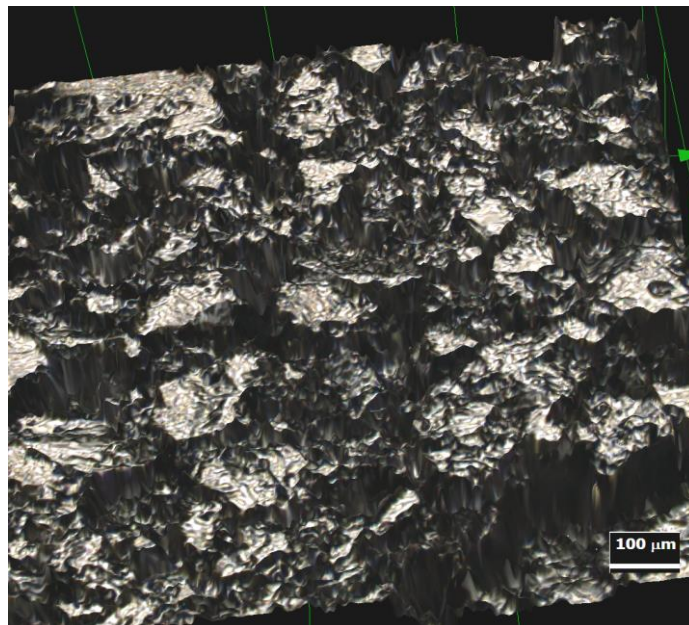


Figura 37. Microscopia óptica confocal 3D, da superfície da liga porosa Ti-1Sn. (430X)

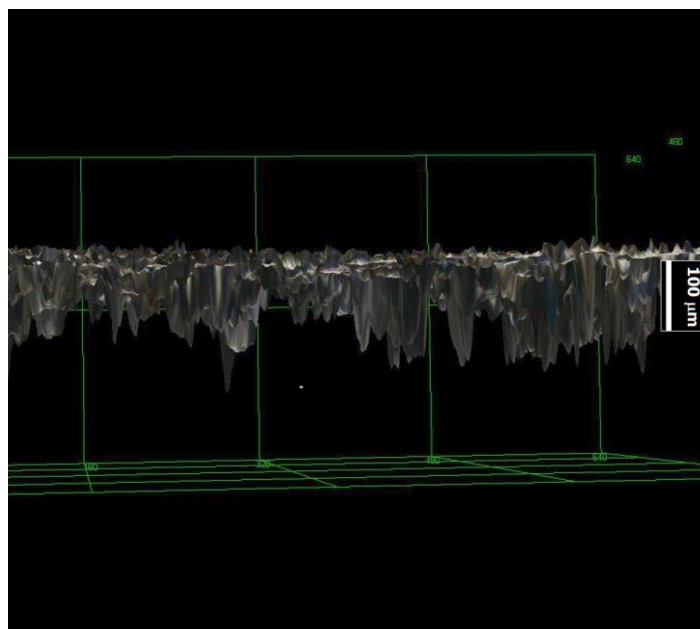


Figura 38. Microscopia óptica confocal 3D exibindo a profundidade dos poros da liga Ti-1Sn. (430X)

A figura 39 exibe a superfície irregular, rugosa e porosa da liga Ti-4Sn. E a figura 40 evidencia a profundidade dos poros nessa liga.

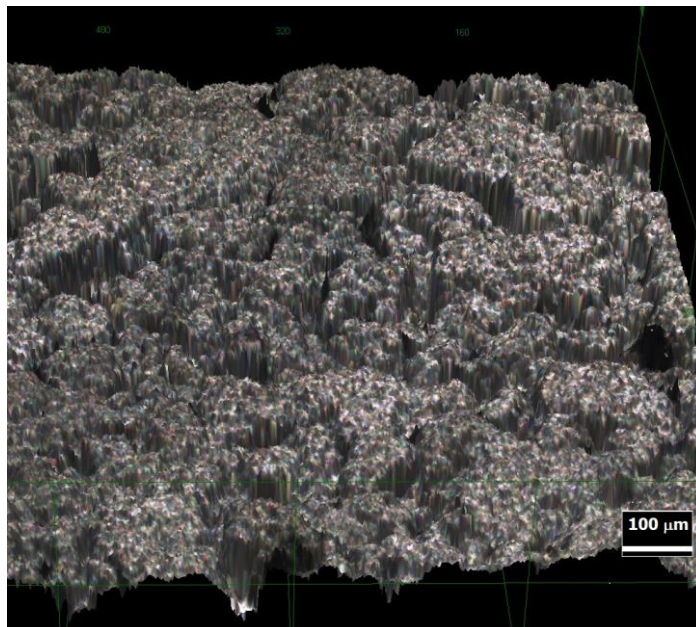


Figura 39. Microscopia óptica confocal 3D, da superfície da liga porosa Ti-4Sn. (430X)

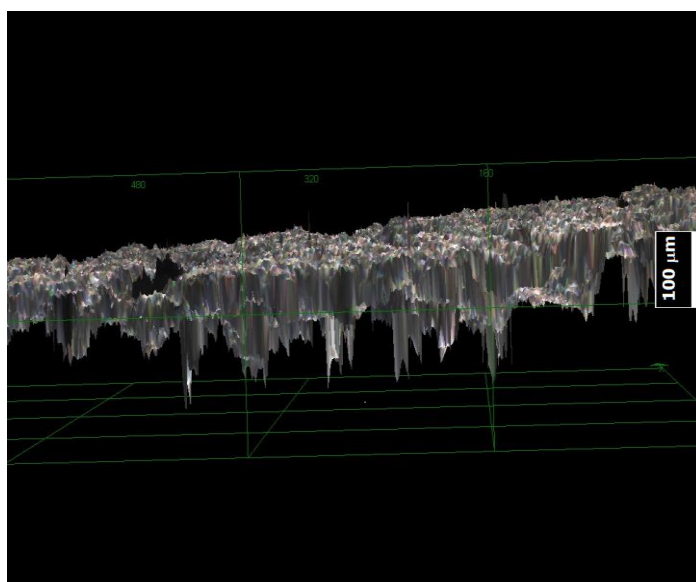


Figura 40. Microscopia óptica confocal 3D exibindo a profundidade dos poros da liga Ti-4Sn. (430X)

A figura 41 exibe a superfície irregular, rugosa e porosa da liga Ti-8Sn. E a figura 42 evidencia a profundidade dos poros nessa liga.

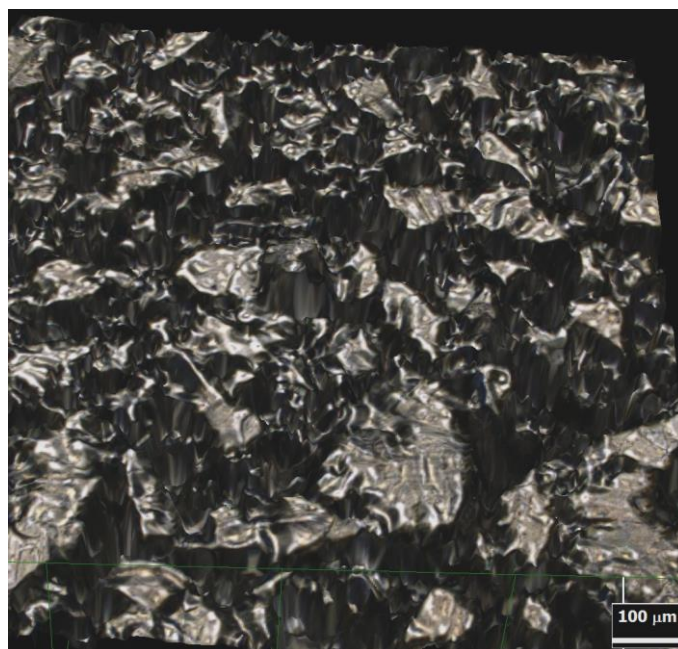


Figura 41. Microscopia óptica confocal 3D, da superfície da liga porosa Ti-8Sn. (430X)

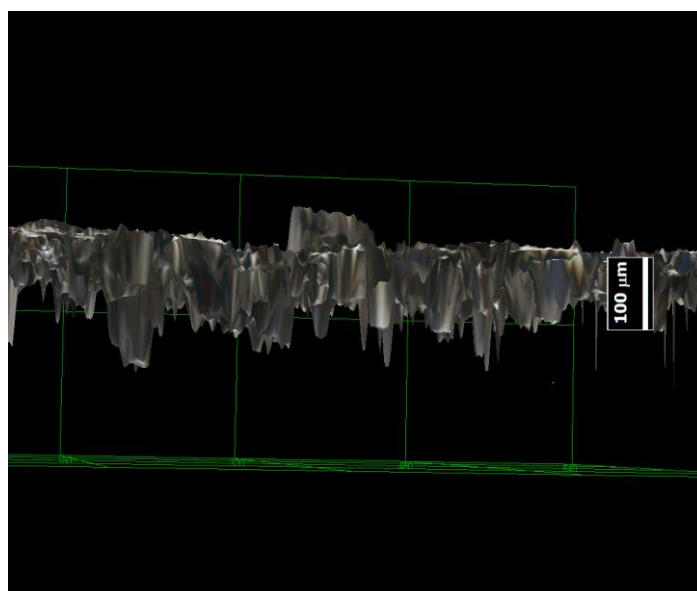


Figura 42. Microscopia óptica confocal 3D exibindo a profundidade dos poros da liga Ti-8Sn. (430X)

Observando as figuras, microscopia confocal 3D, observa-se, em todas as amostras a microestrutura, apresentou regiões em relevo e poros representados por depressões. Essa estrutura com irregularidade de superfície é importante para permitir a adesão e o crescimento superficial das células osteoblásticas.

Também é possível perceber que os poros se aprofundam pelo interior da amostra. Observa-se, que há poros que se aprofundam por mais de 100 μm , fator benéfico ao processo de osteointegração, pois permite o desenvolvimento de osteoblastos no interior do biomaterial, permitindo fixação completa entre osso e o material da prótese.

4.2.3 Densificação

De acordo com Casagrande (2011) a densificação é frequentemente considerada a etapa mais importante da sinterização.

Na tabela 10, são fornecidos os valores de densidade teórica dos compactos não sinterizados (a verde).

Tabela 10. Valores de densidade teórica dos compactos não sinterizados.

Amostras	ρ teórica (g/cm^3)	ρ real (g/cm^3)	ρ relativa (%)
Ti puro	4,51	$2,93 \pm 0,05$	64,96
Ti-1%Sn	4,53	$2,98 \pm 0,03$	65,78
Ti-4%Sn	4,58	$3,01 \pm 0,04$	65,72
Ti-8%Sn	4,65	$3,05 \pm 0,02$	65,69

Analisando os resultados, pode observar que a densidade real dos corpos de prova antes da sinterização, mostrou-se inferior à densidade teórica. Isso se deve ao fato de que os corpos de prova exibiram elevada porosidade.

De acordo com Braga et al. (2008), com o aumento da densidade a verde há um aumento da quantidade de pontos de contato, os quais irão ativar

mecanismos de sinterização e, teoricamente, facilitar a densificação (Braga et al., 2008).

Na tabela 11 são apresentados os valores de densidade teórica dos compactos sinterizados

Tabela 11. Valores de densidade teórica dos compactos sinterizados.

Amostras	ρ teórica (g/cm³)	ρ real (g/cm³)	ρ relativa (%)
Ti puro	4,51	3,08 ± 0,02	68,29
Ti-1%Sn	4,53	3,12 ± 0,03	68,87
Ti-4%Sn	4,58	3,17 ± 0,05	69,21
Ti-8%Sn	4,65	3,22 ± 0,01	69,24

Após sinterização, observa-se que houve acréscimo da densidade real em todos os corpos de prova. Isso se deve ao fato de que a sinterização por fase líquida do estanho conferiu às peças ligações definitivas entre as partículas que foram aproximadas durante a compactação, resultando em um corpo coeso com integridade estrutural.

Como era de se esperar, de acordo com os estudos de German e Bose (1997), o aumento do contato entre as partículas associado à sinterização por fase líquida do Sn proveniente deste estudo, resultou em redução da porosidade e retração volumétrica final da peça, culminando no aumento da densidade.

Do ponto de vista da densificação, os valores obtidos estão coerentes, apresentando-se na mesma ordem de grandeza dos obtidos por Bottino et al., (2008) e Guimarães (2012).

4.2.4 Porosidade

Na tabela 12 é apresentada a porosidade de amostras sinterizadas e não sinterizadas, calculadas a partir da densidade.

Tabela 12. Porosidade teórica a partir da densidade.

Liga	Amostras não sinterizadas (%)	Amostras sinterizadas (%)
Ti	35,08 ± 1,03	31,67 ± 0,99
Ti1Sn	33,94 ± 0,96	31,12 ± 0,78
Ti4Sn	34,42 ± 0,98	30,72 ± 0,76
Ti8Sn	34,43 ± 1,01	30,67 ± 1,01

Em análise de variância, constatou-se que os desvios apresentados foram pequenos e para um nível de confiança de 98%, de modo que as variâncias revelaram-se não significativas.

Após a sinterização, a porosidade das amostras foi reduzida, o que é comum nesse processo, principalmente no presente estudo, visto que houve presença de líquido durante a sinterização, o que contribui para a redução de área com consequente fechamento de poros. Durante a sinterização, a fase líquida ocupa o espaço que antes era ocupado pela fração sólida que lhe deu origem e um pouco do volume da porosidade.

As ligas estudadas apresentam pequenas concentrações de estanho, desse modo houve formação de pouca quantidade de líquido durante a sinterização. Como a pressão de compactação empregada para obtenção dos compactos foi pequena, considerando-se o tamanho das partículas de pó, os compactos apresentaram muitos poros. Assim, a presença de líquido durante a sinterização diminuiu a porosidade, mas não o suficiente para suprimi-la das ligas.

De acordo com Goia (2013), Goia (2008) e Bottino (2005) a porosidade (superior a 25%) é essencial para que ocorra boa osteointegração, garantindo fixação do biomaterial ao osso, evitando a necessidade de cirurgias de revisão.

Desse modo, a presença de porosidade nas ligas do presente estudo constitui característica favorável em termos de biomaterial osteointegrável.

4.2.5 Porosidade obtidas via análise de imagens

Na figura 43 são apresentadas as micrografias utilizadas para os cálculos de porosidade pelo método de análise de imagens, onde, observa-se em preto a matriz e os poros em branco.

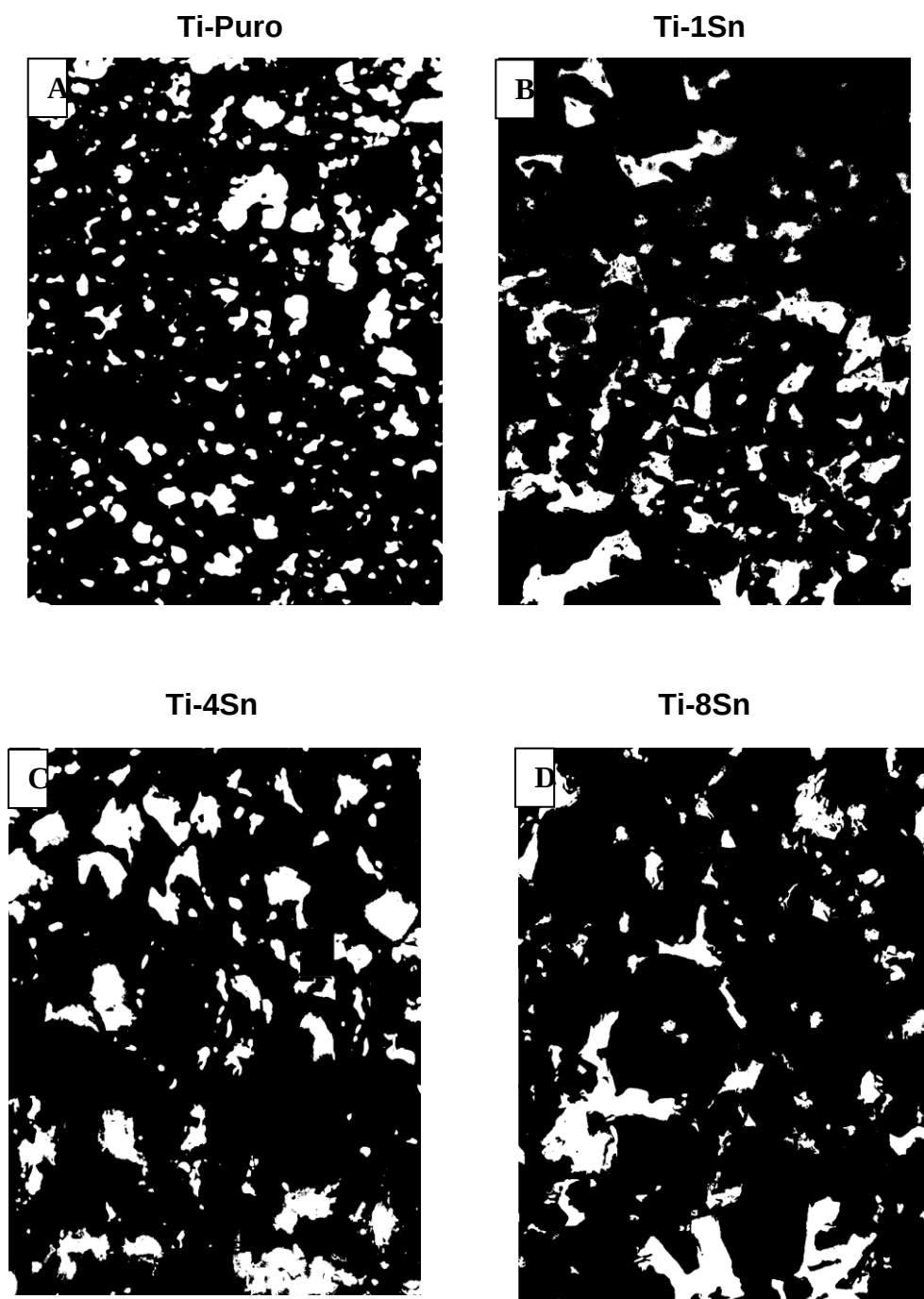


Figura 43. (A, B, C, D) Micrografias binarizadas utilizadas nas análises de imagem

Tabela 13. Porosidade por análise de imagens

Liga	Porosidade (%)	Tamanho médio de poro (μm)
Ti	40,3	31
Ti1Sn	40,5	43
Ti4Sn	28,1	55
Ti8Sn	27,9	62

Os poros encontrados nas amostras de todas as composições apresentaram grandes variações de tamanhos de poros medindo entre 1 μm a 182 μm .

Analizando os resultados de porosidade obtidos pelos dois métodos, percebe-se que em ambos os resultados houve decréscimo da porosidade total das amostras com o acréscimo de Sn. Como pode ser observado no gráfico da figura 44 onde os dois resultados são comparados.

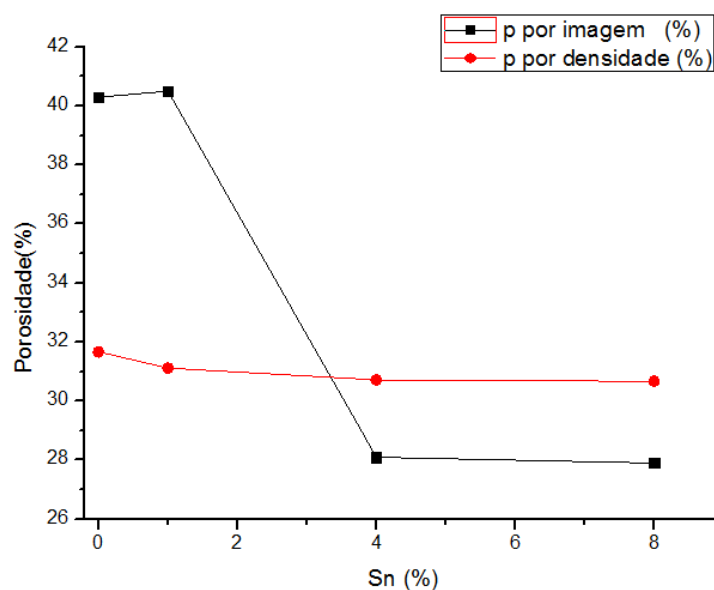


Figura 44. Porosidade por imagem X porosidade pelo método m/v

Nas porosidades obtidas a partir do método da densidade teórica (m/v), o decréscimo é bastante sutil, enquanto que as porosidades obtidas por análise de imagens os valores de porosidade total caem drasticamente quando acrescido 4% de Sn. Essa diferença pode ser devido ao fato de que a porosidade calculada reflete a porosidade de todo o corpo de prova em função das densidades teóricas e real, enquanto que na determinação da densidade

por análise de imagens, a porosidade é calculada de forma restrita, à partir de imagens de regiões da superfície das amostras.

Diante disto, a medida “bulk” (m/v) é mais significativa e confiável que a análise de imagens para a investigação da densificação (portanto da porosidade) como um todo, já que a análise de imagem determina a porosidade de uma pequena área restrita da superfície de uma amostra. Todavia, se um trabalho de “paciência”, realizando varias medidas via análise de imagens em várias regiões (ao menos 5) da superfície da amostra, com um aumento de 100X, e realizando exaustivamente este trabalho em várias fatias da amostra, certamente está técnica de análise de imagens traria resultados muito interessantes.

Em adição, a técnica de análise de imagem permite a medição precisa dos tamanhos de poros, o que é altamente significativo.

Tabela 14. Distribuição porosa – Tamanhos de poro.

Amostras	% [$\leq 10 \mu\text{m}$]	% [$\geq 70 \mu\text{m}$]
Ti	72	06
Ti1Sn	38	19
Ti4Sn	25	22
Ti8Sn	18	34

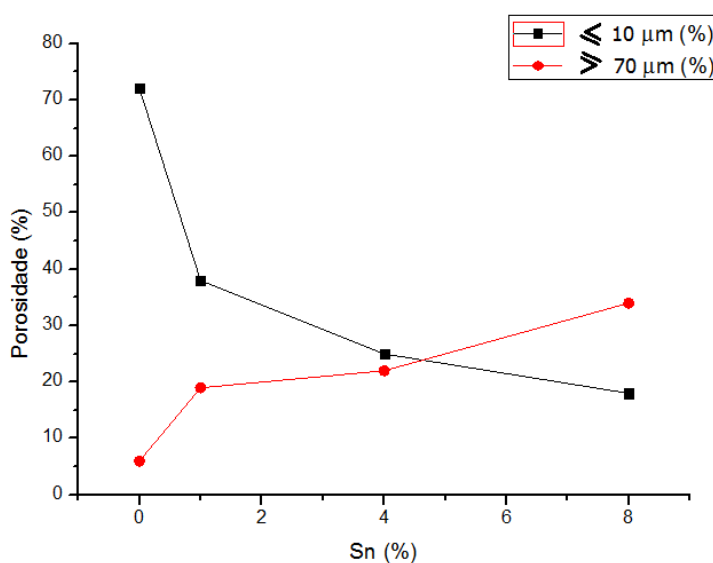


Figura 45. Distribuição dos tamanhos de poros $\leq 10 \mu\text{m}$ e $\geq 70 \mu\text{m}$ em função da concentração de estanho.

A elevada porosidade de um biomaterial é de suma importância para o processo de osteointegração (Goia, 2008). No entanto, não apenas a porosidade é fator imprescindível para o sucesso de um implante, como também o tamanho desses poros (Goia, 2013). Isso porque os osteoblastos apresentam tamanho da ordem de dezenas de microns, desse modo, poros menores que 10 μm não apresentam espaço suficiente para o crescimento dessas células em seu interior, mas ajudam a constituir uma irregularidade, rugosidade superficial, eficiente na adesão celular dos osteoblastos na interface osso-implante (Gil, et. al. 2009).

A partir disto, analisando a figura 45 e a tabela 14 elas mostram que adições de Sn proporcionam o aumento no tamanho médio dos poros, o que é positivo. Contudo é necessário fazer uma correlação entre a quantidade de poros e o tamanho médio de poros, pois adições de Sn reduzem a porosidade, ao passo que aumentam o tamanho médio destes.

Assim sendo, comparando as figuras 44 e 45, considerando as medidas “bulk” (m/v), que ficaram em torno de 31% de porosidade, a adição de 8% de Sn propicia um tamanho médio de poro maior, o que é benéfico para um biomaterial.

4.2.6 Análise microestrutural por Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma importante ferramenta de caracterização microestrutural. Muitas características microestruturais só podem ser observadas em amostras não preparadas metalograficamente pelos processos de lixamento e polimento.

Nas figuras 46 a, b e c, observa-se a microestrutura e morfologia do compacto de Ti-puro poroso, sem tratamento metalográfico, após a sinterização.

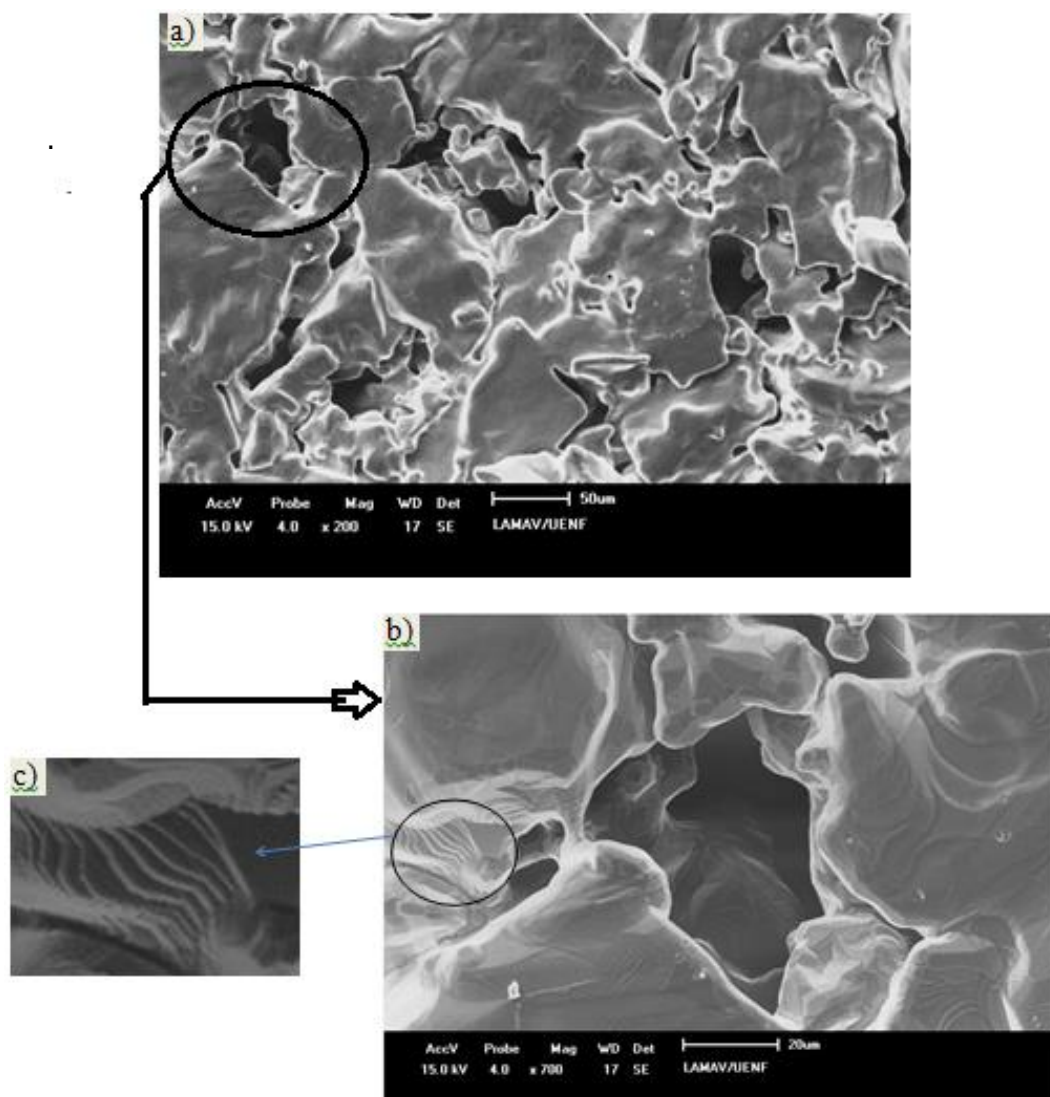


Figura 46. a) Superfície do Ti-Puro, b) Morfologia da superfície do Ti-Puro e c) Ampliação das bandas de escorregamento do Ti-Puro.

Na figura 46 (a) é mostrada uma visão geral de uma região da superfície da amostra onde é possível visualizar a quantidade, tamanho e distribuição dos poros. Observa-se uma superfície rugosa, com muitos poros, e estes estão bem distribuídos na microestrutura, apresentando formato irregular. Observa-se também, os muitos contatos interpartículas “pescoços”, indicando a efetividade das condições de sinterização utilizadas, preconizadas por Doi et al. (2009).

A figura 46 (b) ilustra, em destaque, um poro característico da microestrutura do sinterizado de Ti puro. Fica claro que a porosidade é interconectada, conforme pode-se observar que o poro se afunda para o “bulk” da amostra. Isto é altamente benéfico à adesão e a proliferação de células (Goia, 2013).

A figura 46 (c) representa uma imagem com um aumento maior, onde pode ser observado a morfologia da superfície, na qual perceber-se regiões com planos dispostos em uma estrutura aleatoriamente direcionada. Braga (2008) descreve que esta estrutura pode ser atribuída ao escorregamento dos planos cristalográficos do titânio, durante a contração de volume que normalmente ocorre em compactos, durante o processo de sinterização no estado sólido.

A figura 46 (c) representa apenas uma ampliação das bandas de escorregamento do Ti-Puro.

Nas figuras 47, 48 e 49 estão representadas as ligas de Ti-Sn contendo respectivamente 1, 4 e 8% em peso de Sn.

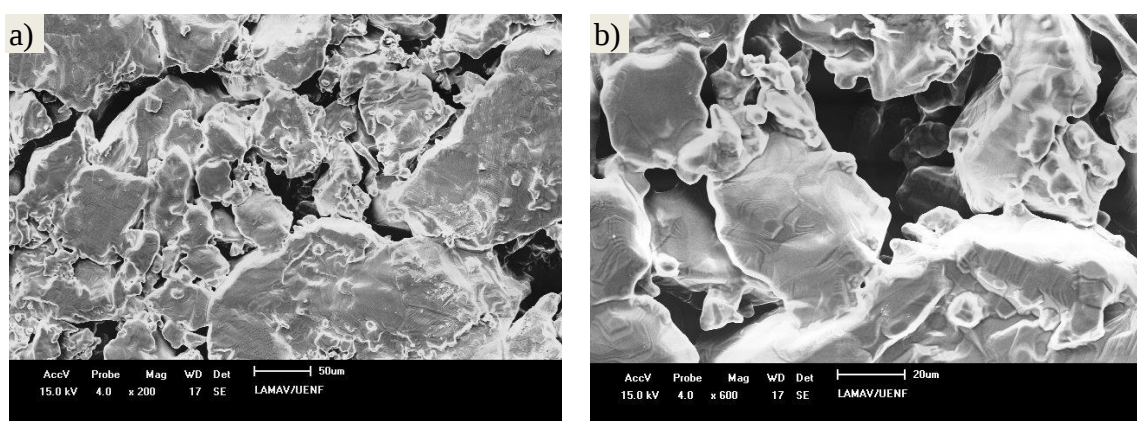


Figura 47. Liga de titânio contendo 1% de Sn em peso

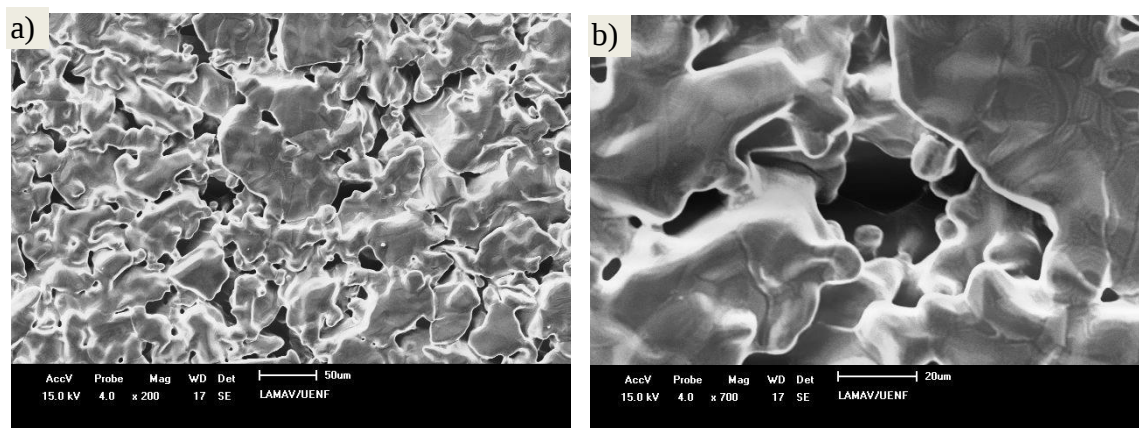


Figura 48. Liga de titânio contendo 4% de Sn em peso

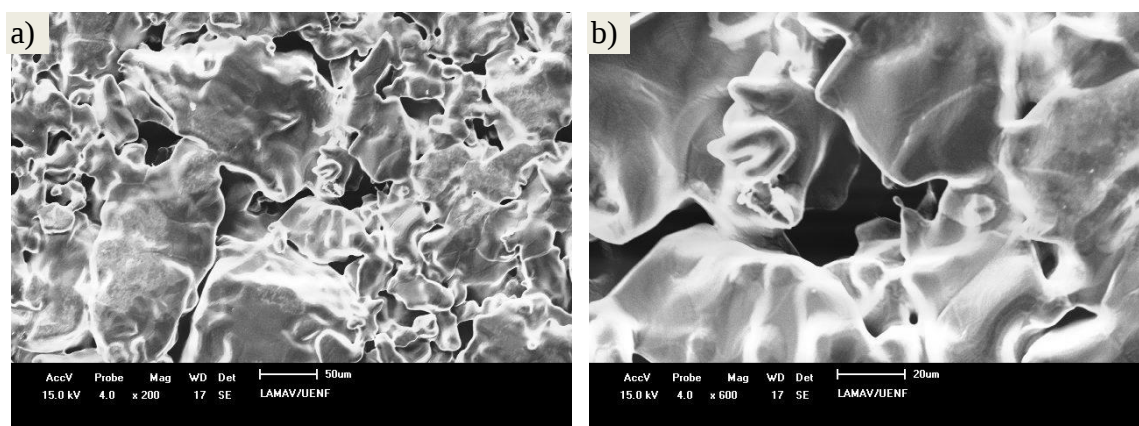


Figura 49. Liga de titânio contendo 8% de Sn em peso

Nas figuras 47, 48 e 49 não é possível distinguir o titânio do estanho, já que o estanho sofreu sinterização por fase líquida, difundindo-se na rede cristalina do titânio como elemento substitucional (Muradas, 2007).

Podem ser evidenciados a formação de pescoços característicos da sinterização. Os poros formados não possuem formas esféricas, possuindo cantos aproximadamente arredondados, e estes (poros) se propagam para o interior do material.

Entre as figuras 47 (a), 48 (a) e 49 (a), pode-se observar que a crescente densificação ocorre, face ao incremento das quantidades de Sn, no qual forma a fase líquida em baixas temperaturas, fechando assim os poros de menor tamanho.

Isto pode ser bem evidenciado nas figuras 47 (b), 48 (b) e 49 (b), onde observa-se gradativamente a redução do tamanho de poros aleatoriamente observados, em cada adição de Sn.

4.2.7 Análise da distribuição do Ti e Sn nas Amostras via EDS

A análise química, mapeamento via EDS, revelou a distribuição de Ti e Sn nas ligas processadas neste estudo.

Observa-se na figura 50 (b) e (c), os espectros de EDS dos elementos, e o mapeamento, respectivamente, do compacto de Ti-Puro. Apesar de apenas o Ti ser revelado, outras impurezas como S, Fe e O coexistem, contudo estavam presentes em concentração/área inferior ao mínimo necessário para detecção no respectivo dispositivo.

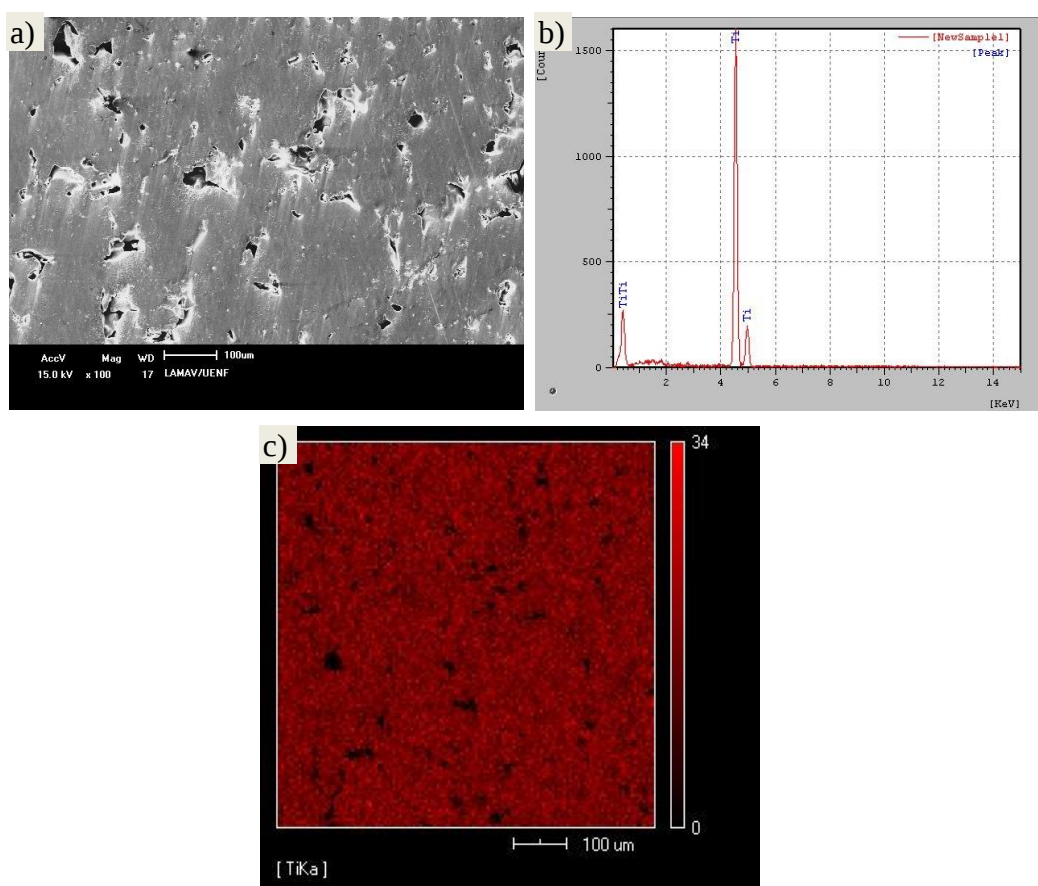


Figura 50. a) Região da amostra de Ti-Puro onde foram realizadas as análises; b) Espectros de EDS; c) Mapeamento

No mapeamento mostrado na figura 50 (c), nota-se a presença de espaços vazios, e estes correspondem a poros presentes na amostra.

Nas tabelas 15, 16, 17 e 18 são demonstrados as análises quantitativas dos elementos. Nas figuras 51, 52, 53 e 54 é demonstrada a região da amostra onde foram realizadas as análises (a), espectros de EDS (b) e mapeamento (c).

Tabela 15. Análise quantitativa de elementos em compacto de Ti–Puro via EDS mapeamento

Elemento	Peso (%)	AT%
Ti	100.000	100.000

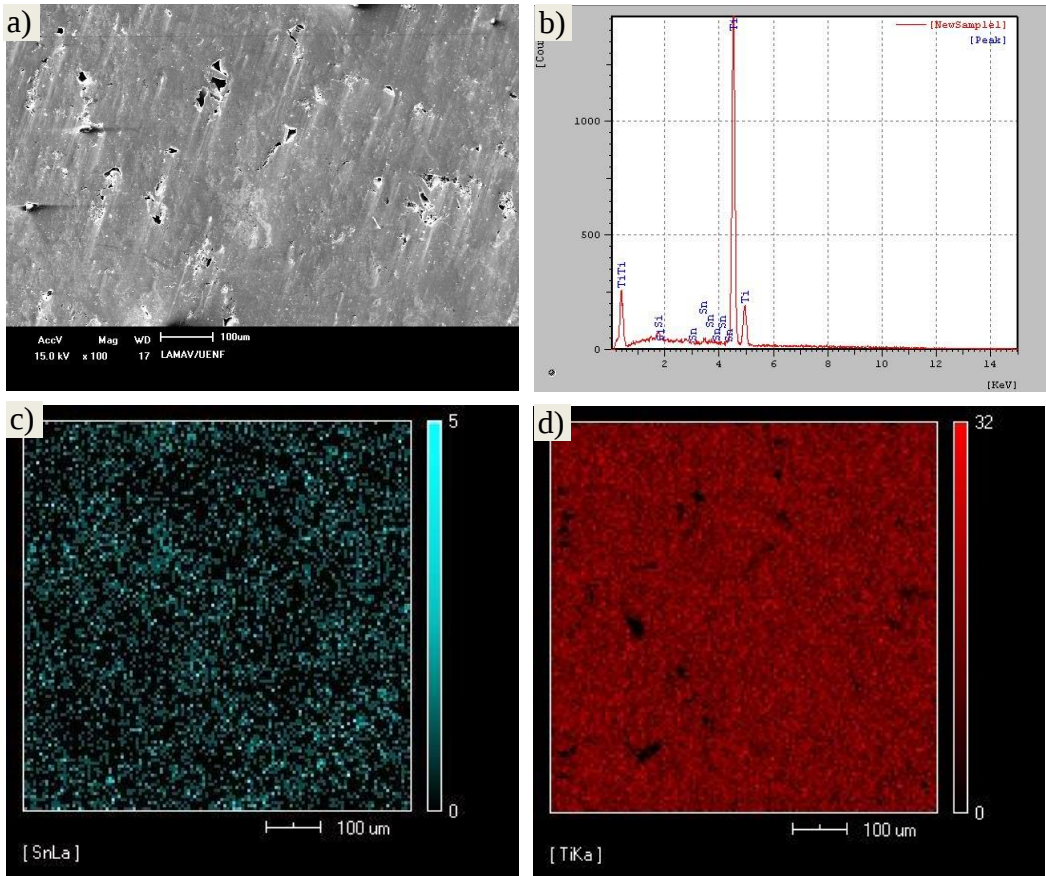


Figura 51. a) Região da amostra de Ti-1Sn onde foram realizadas as análises;
b) Espectros de EDS; c) Mapeamento

Tabela 16. Análise quantitativa de elementos em compacto de Ti–1Sn via EDS mapeamento

Elemento	Peso (%)	AT(%)
Ti	96.969	99.033
Sn	3.031	0.977
Total	100.000	100.000

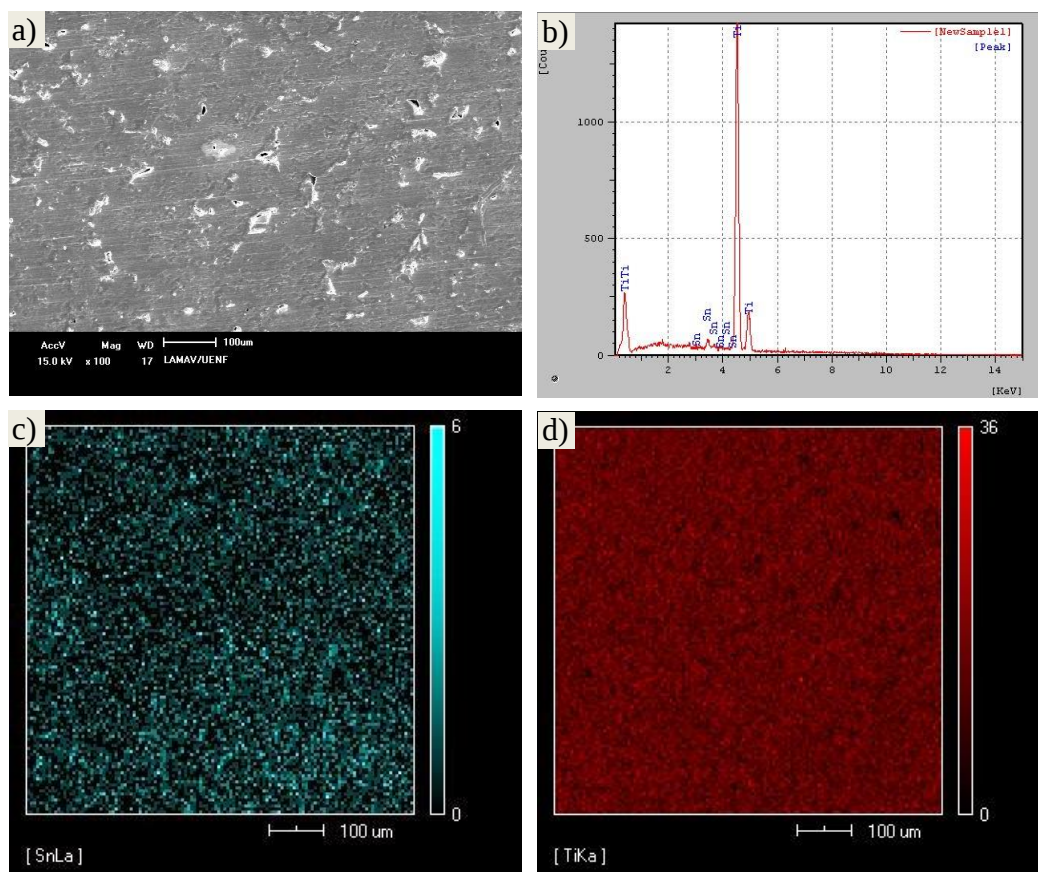


Figura 52. a) Região da amostra de Ti-4Sn onde foram realizadas as análises; b) Espectros de EDS; c) Mapeamento

Tabela 17. Análise quantitativa de elementos em compacto de Ti–4Sn via EDS-mapeamento

Elemento	Peso (%)	AT(%)
Ti	93.205	97.142
Sn	6.795	2.858
Total	100.000	100.000

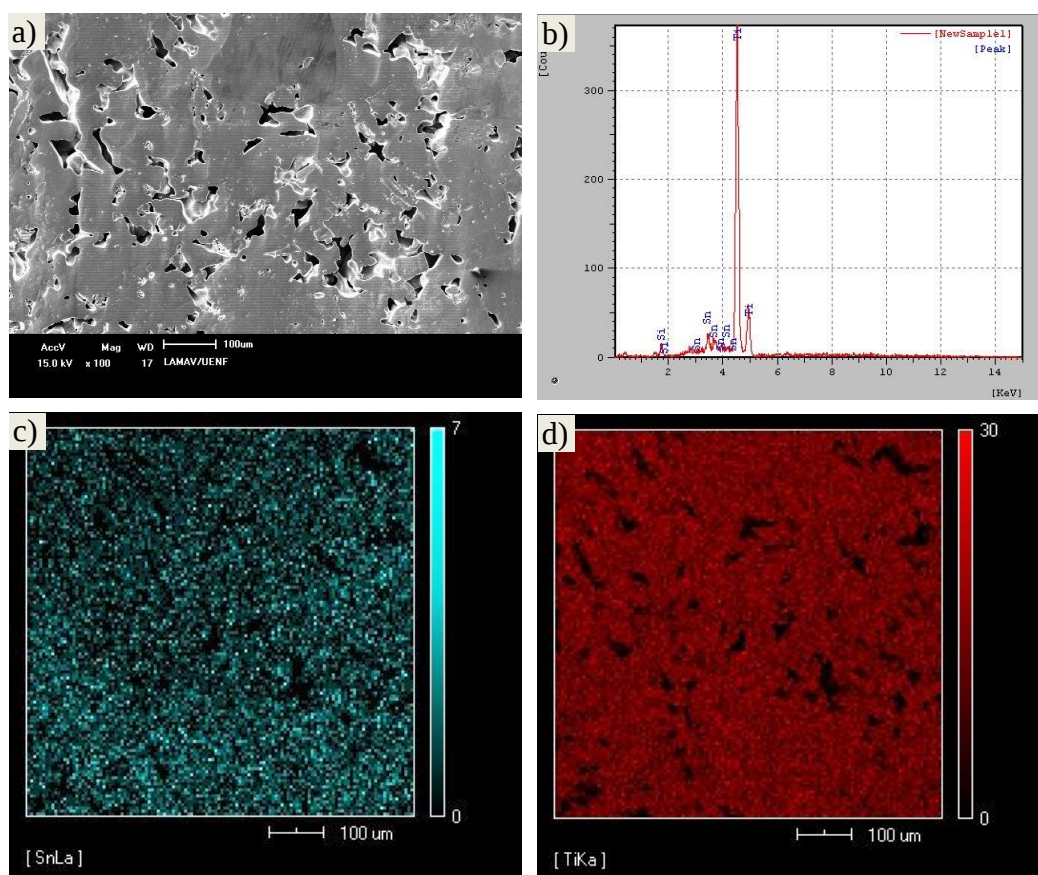


Figura 53. a) Região da amostra de Ti-8Sn onde foram realizadas as análises; b) Espectros de EDS; c) Mapeamento

Tabela 18. Análise quantitativa de elementos em compacto de Ti-8Sn via EDS mapeamento

Elemento	Peso (%)	AT(%)
Ti	88.613	95.070
Sn	11.387	4.930
<i>Total</i>	100.000	100.000

As ligas Ti (1, 4 e 8) %Sn foram analisadas por mapeamento via EDS, onde foram constatadas as boas distribuições do estanho nas matrizes de titânio, assim como a formação de fase líquida.

Foi constatado também uma maior concentração em peso de estanho nas regiões analisadas, indicando que há variação no teor de Sn ao longo das amostras. Cabe informar que as micrografias das figuras 51a, 52a e 53a, foram

obtidas no centro da amostra. Isso significa que o teor mais elevado nestas regiões, ocasionado pela migração por capilaridade da fase líquida, dos poros periféricos para os poros mais centrais das amostras. Este efeito é bem explicado por German (1994).

4.2.8 Análise estrutural por DRX

De acordo com Mello (2004), o objetivo das análises de difração de raios-X tem como meta principal avaliar a estrutura de cada uma das ligas estudadas, uma vez que as propriedades mecânicas das ligas de titânio também podem ser influenciadas pela presença de compostos formados durante a sinterização.

Nas figuras 54, 55, 56 e 57, estão representados os difratogramas das amostras Ti-Puro, Ti-1Sn, Ti-4Sn e Ti-8Sn.

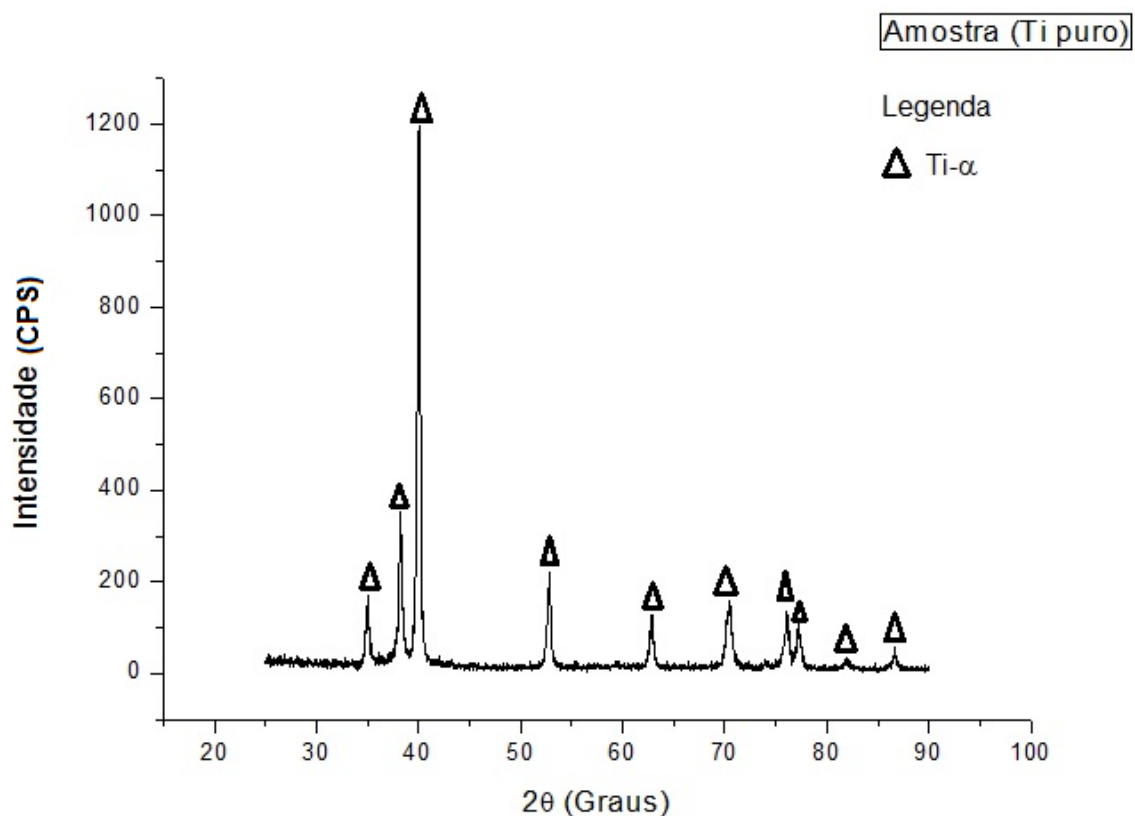


Figura 54. Difratograma do Ti-Puro

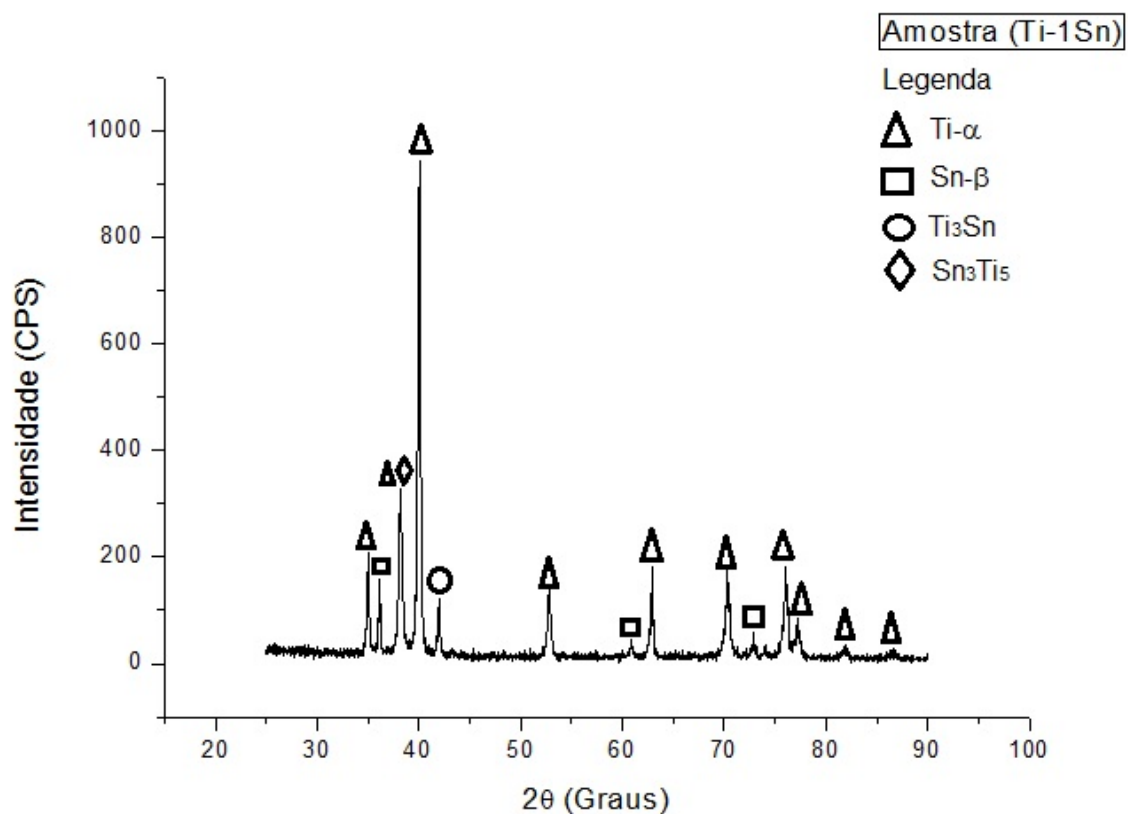


Figura 55. Difratoograma do Ti-1Sn

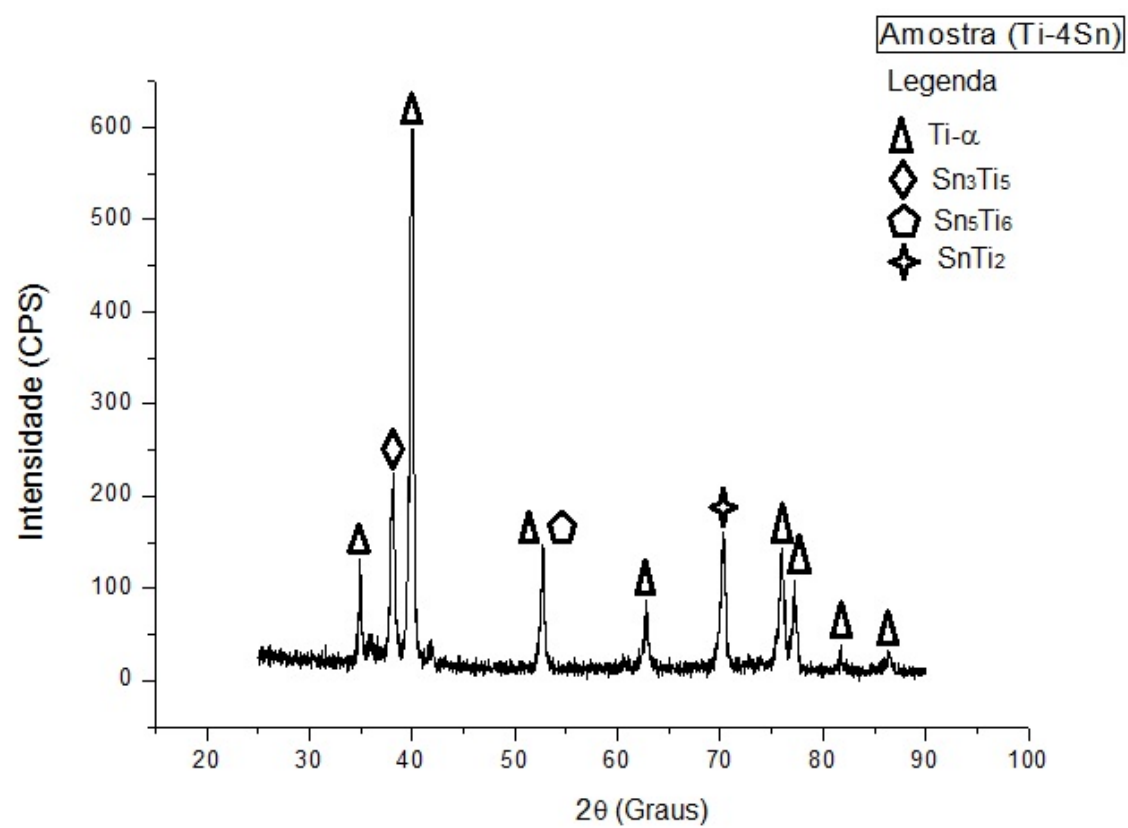


Figura 56. Difratoograma do Ti-4Sn

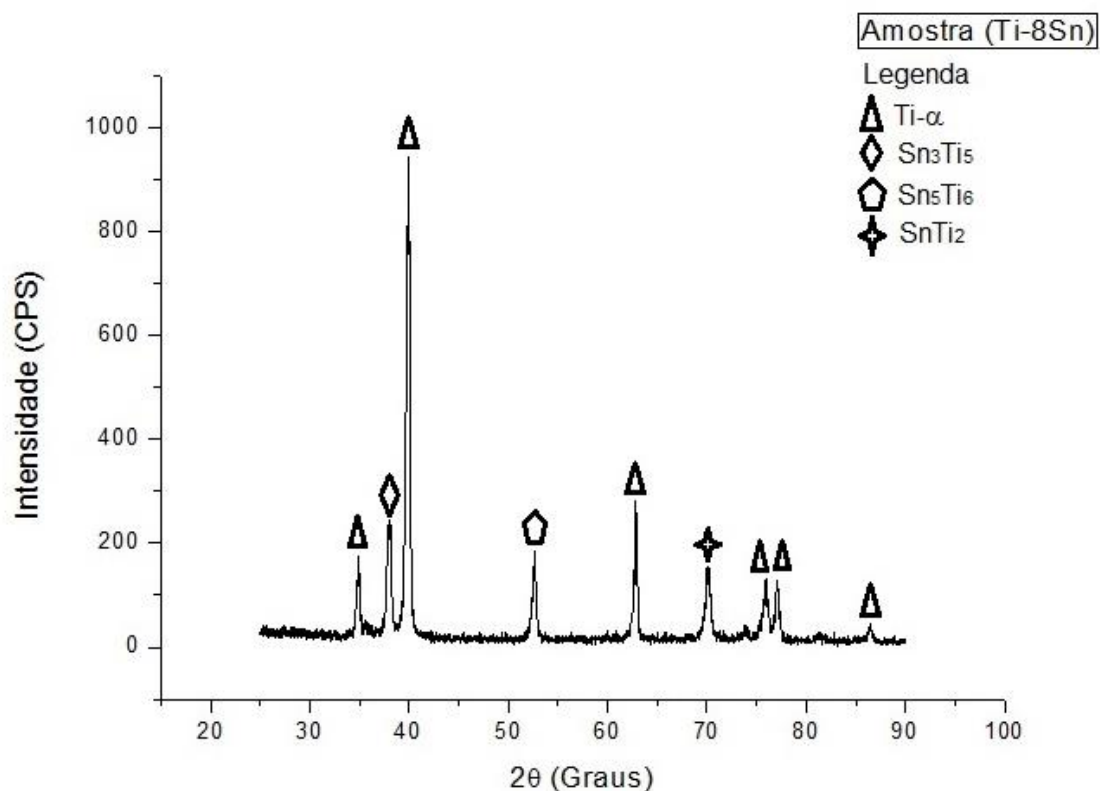


Figura 57. Difratoograma do Ti-8Sn

Analisando os resultados para as ligas de Ti-Puro (figura 54) verificou-se apenas a existência de Ti α (hexagonal), sendo os resultados do presente estudo compatíveis com os resultados apresentados por Guimarães (2012). Esse resultado é de se esperar, pois em temperatura ambiente ao analisar o diagrama de fases, encontra-se apenas Ti- α , desde que não se faça tempera e nem haja um elemento β -estabilizador.

O fato de existirem compostos intermetálicos nas ligas de Ti-(1,4 e 8 %) Sn em peso, pode ser explicado pela sinterização por fase líquida apresentada por Silva, A.G.P. (2013), onde a medida que o líquido se forma ele molha a superfície das partículas, saindo dos locais em que foi formado e se espalhando através dos poros existentes.

Com isso, devido ao longo tempo de sinterização, a altas temperaturas associados ao grande vácuo, o estanho em sua fase líquida tende a penetrar nos poros e se concentrar na parte inferior da amostra, devido a sua maior densidade e a possível interconectividade dos poros, criando assim regiões

ricas em Sn, favorecendo a difusão do Sn na rede cristalina do Ti como elemento substitucional, formando compostos intermetálicos.

4.3 Ensaio de compressão

Os ensaios de compressão foram realizados de acordo com especificações da norma ASTM E9-2000. A partir dos resultados dos ensaios de compressão foi possível determinar o limite de escoamento e limite de proporcionalidade, gerando o gráfico da figura 58.

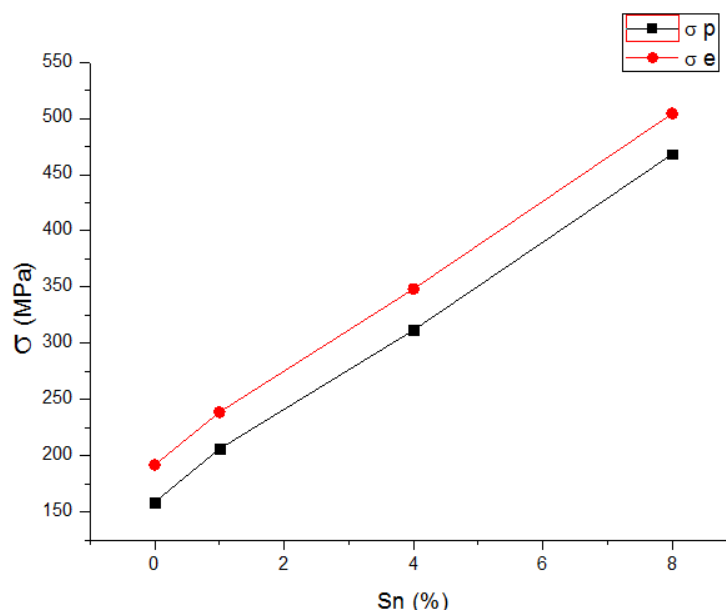


Figura 58. Limites de proporcionalidade (σ_p) e escoamento (σ_e) dos sinterizados de Ti e das ligas Ti-Sn estudadas.

O limite de proporcionalidade foi determinado como ponto onde se inicia o afastamento da linearidade na curva tensão deformação. O limite de escoamento foi determinado construindo-se uma linha reta paralela à porção elástica da curva tensão deformação a partir de uma deformação de 0,002. As curvas geradas a partir do ensaio de compressão e as tabelas com valores médios de tensões, módulo E e os respectivos desvios, encontram-se em anexos I e II.

Como se observa a inserção de Sn contribuiu significativamente para o aumento nos limites de escoamento e proporcionalidade, indicando melhoria da resistência mecânica das ligas Ti-Sn em relação ao de Ti puro.

No entanto, a formação do líquido já é responsável pelo aumento da resistência mecânica da estrutura. O aumento da resistência ocorre porque a fase líquida adere às partículas sólidas e quando solidifica, tem-se uma fase que cimenta as partículas que permaneceram sólidas (Silva, A.G.P., 2013).

Isto quer dizer que a fase líquida atua como agente sinterizante, mas não apenas isto. O estudo estrutural no item anterior (item 4.2.8) mostra a formação de compostos intermetálicos, mediante a adição de Sn, o que aumenta a resistência do Ti, pelos mecanismos de travamento de discordâncias.

Atualmente as ligas estudadas para aplicação como biomateriais que apresentam melhores propriedades mecânicas possuem Sn em sua composição (Aleixo, 2009; Zheng et al., 2006; wang et. al 2008; Xiong, et al, 2008).

Aleixo (2009) estudou propriedades mecânicas básicas de ligas do sistema Ti-Nb-Sn submetidas à têmpera em água e obteve valores de limite de escoamento semelhantes aos resultados encontrados no presente estudo. No entanto, o menor módulo E encontrado no referido trabalho (Aleixo, 2009) foi de 54,8 GPa, o que é superior ao ideal para biomateriais, que varia entre 4 a 30 GPa (Black, 1998).

A partir das regiões elásticas das curvas obtidas por meio de ensaio de compressão também foi possível determinar o módulo de elasticidades das ligas, como se observa no gráfico da figura 59 (vide anexo II).

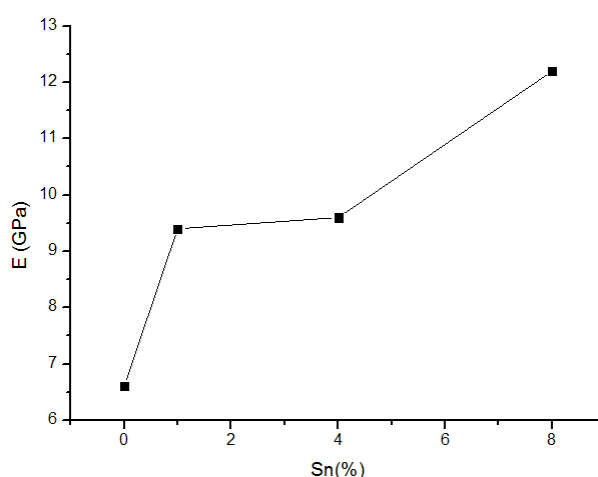


Figura 59. Evolução do módulo elástico em função da concentração de Sn.

Os módulos elásticos verificados neste estudo revelam-se crescentes de acordo com o incremento de Sn nas ligas. Isso pode ser explicado, também,

pela presença de compostos intermetálicos, que aumentam a rigidez dos sinterizados, portanto gera aumento no E, com o incremento de Sn. Em adição a esta discussão, as ligas deste estudo exibiram elevada porosidade e, de acordo com Niinomi (2008) quanto maior a porosidade menor o módulo elástico. Os módulos E encontrados neste trabalho (9,4 a 12,2 GPa) para o sistema Ti-Sn) estão de acordo com o esperado para porosidades superiores a 30%.

Considerando que o módulo E do osso humano varia entre 10 e 30 GPa (Miura, 2011), ligas que apresentem módulo E próximos a estes valores são preferíveis, pois um implante, utilizando biomaterial que apresente módulo de elasticidade muito superior ao do osso humano, pode ocorrer perda óssea, soltura de material e falha prematura do implante (Zhu et. al., 2008).

No presente estudo os valores de limite de escoamento e módulos E podem ser comparáveis aos de Guimarães (2012), que ao processar compósitos de titânio e diamante obteve limite de escoamento em torno de 370 MPa e E variando entre 9,1 e 16,7 GPa.

4.4 Ensaios de dureza Vickers

A figura 60 (a, b, c e d) exibe as indentações feitas nos sinterizados de titânio e ligas Ti(1, 4, 8)% Sn após a realização do ensaio de dureza Vickers.

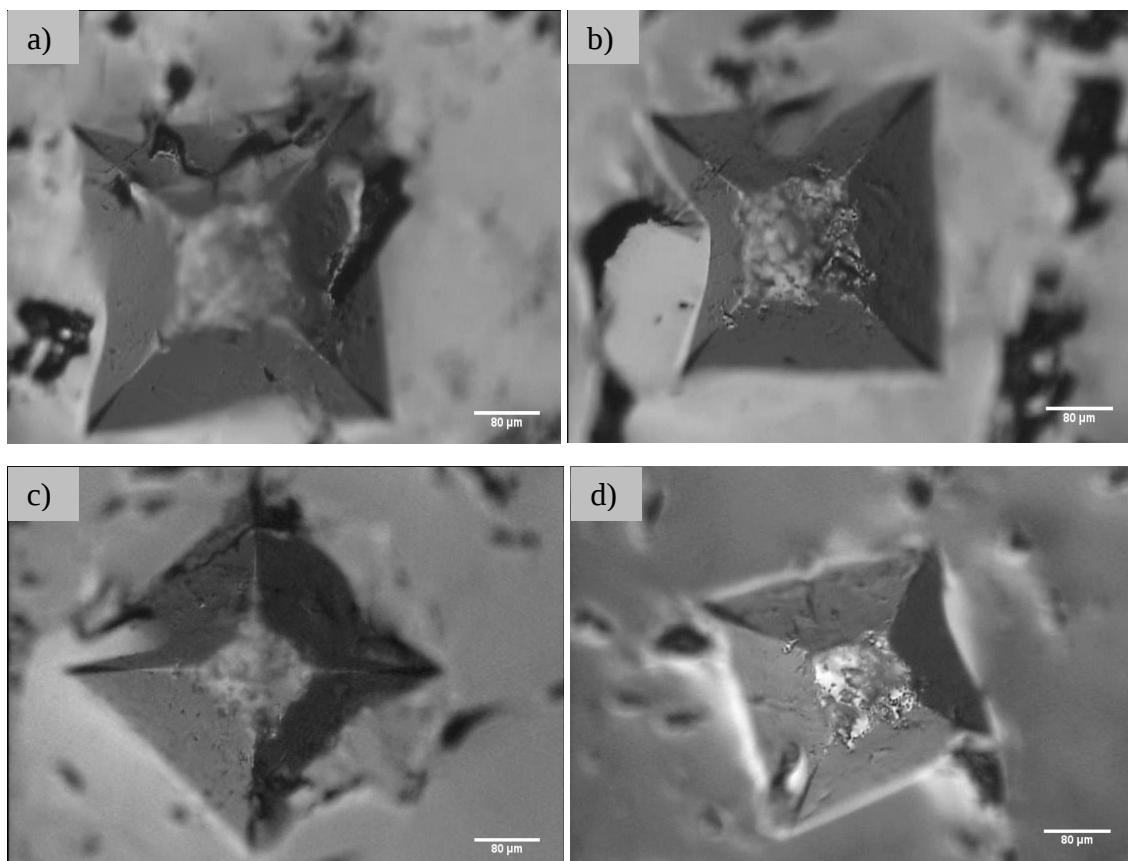


Figura 60 (a, b,c e d). Indentações realizadas nas amostras (a) compacto de Ti-Puro; (b) Ti-1Sn; (c)Ti-4Sn; (d)Ti-8Sn.

Foram realizadas 11 indentações em 2 amostras de cada composição. A tabela 19 exibe as médias de dureza Vickers e os respectivos desvios.

Tabela 19. Dureza Vickers das amostras

Ensaio de dureza HV		
Liga	Dureza	Desvio
Ti	112	10,3
Ti-1%Sn	117,5	7,9
Ti-4%Sn	119,3	7,3
Ti-8%Sn	136,6	5,8

No presente estudo verifica-se que houve aumento da dureza HV nas ligas com maiores concentrações de estanho. Isto reforça toda a explanação dos resultados de σ_p , σ_e e de E.

Bondar et al (2005) estudaram as propriedades mecânicas de ligas do sistema Ti-Sn e constaram que a dureza das ligas aumenta gradativamente, com o incremento das concentrações de estanho.

Os resultados de dureza encontrados tanto para os compactos de Ti quanto para as ligas do sistema Ti-Sn estudadas, também são influenciados pela elevada porosidade das amostras.

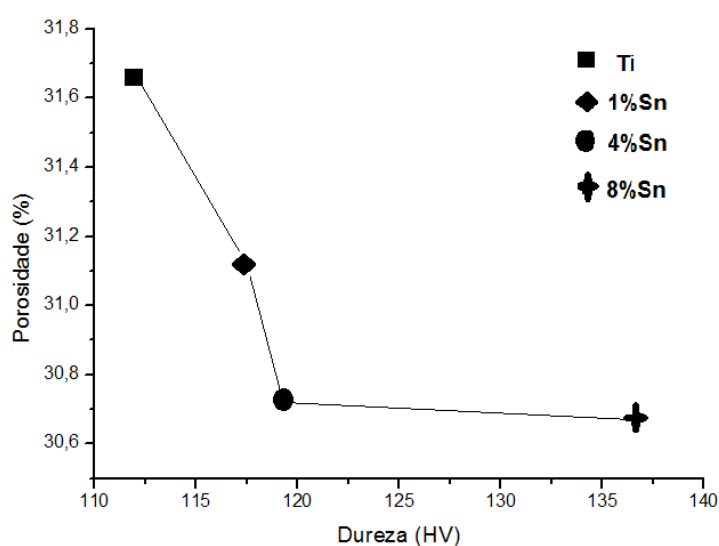


Figura 61. Dureza x Porosidade das ligas do sistema Ti-Sn.

Comparando os resultados de dureza obtidos aos resultados de porosidade, observa-se que ligas com menores porosidades, apresentaram maiores valores de dureza. Segundo Yoshimura e colaboradores (2005), as propriedades mecânicas dos materiais são prejudicadas com o aumento da porosidade.

As regiões ricas em poros exibem menor resistência à deformação plástica. E como visto anteriormente, durante a sinterização do sistema Ti-Sn, o estanho transformou-se em líquido, culminando em uma sinterização mais eficiente por aumentar o contato interpartículas e consequentemente levar ao desaparecimento de grande parte dos poros menores (Cho, S. W. et. al., 2006). O decréscimo na quantidade de poros menores contribuiu para redução da

deformação plástica promovida pelo indentador, durante a realização do ensaio.

No entanto, o aumento da dureza deve-se, não apenas à redução da porosidade, deve-se, principalmente às propriedades do sistema Ti-Sn pela formação de compostos intermetálicos (Mello, 2000).

Hsu et al (2008) estudou propriedades mecânicas do sistema Ti-Sn e constatou que o aumento na concentração de Sn em até 20%, promove significativa melhora em várias propriedades mecânicas do titânio, principalmente proporcionando o aumento gradativo da dureza. Porém em valores superiores a 20% a redução da ductilidade acarreta grandes prejuízos às propriedades mecânicas, por tornar a liga muito quebradiça.

Os resultados de dureza apresentaram desvios elevados. Esse fato pode ser explicado pela diferença de porosidade das regiões indentadas, o que é comum em materiais porosos. Guimarães (2012) produziu compósitos de Titânio e diamante com elevada dureza, porém, com variância significativa, diretamente influenciada pela elevada porosidade do material.

4.5 Ensaios de Desgaste por Abrasão

O ensaio de desgaste abrasivo foi realizado em 05 corpos de prova de cada composição. Em análise de variância os resultados exibiram variações não significativas ($\geq 0,003$). O gráfico da figura 62, revela a intensidade do desgaste em função da concentração de estanho da liga.

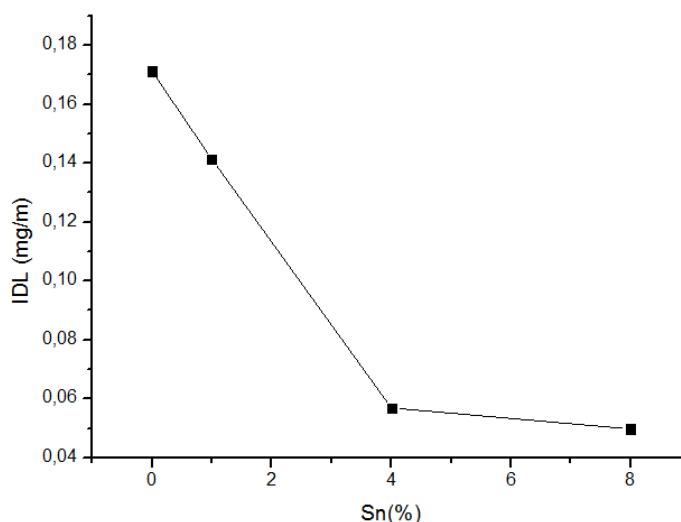


Figura 62. Intensidade do desgaste linear pela concentração de Sn.

Percebe-se que o aumento da concentração da Sn nas ligas permitiu decréscimo no desgaste das amostras. Essa redução do desgaste é mais acentuada nas ligas Ti-4Sn e Ti-8Sn. Esse fato pode ser relacionado ao incremento da dureza e pelo aumento da resistência da liga observados no limite de escoamento das amostras contendo estanho.

A inserção de Sn permitiu melhoria das propriedades mecânicas do titânio. Como explica Hsu et al (2008), várias propriedades do titânio podem ser melhoradas com inserção de pequenas concentrações de Sn. No presente estudo trabalhou-se com concentrações de Sn inferiores a 20%, percentual a partir do qual obtém-se baixa ductidade.

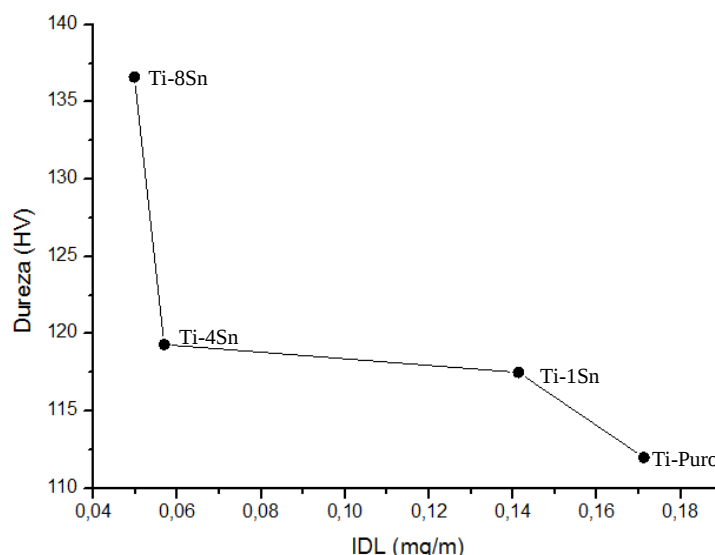


Figura 63. IDL X dureza HV do compacto de Ti e ligas Ti-Sn estudadas.

Comparando os resultados de dureza e desgaste abrasivo, percebe-se que Ti-1Sn revelou melhoria dessas propriedades em relação ao sinterizado de Ti. No entanto, tanto o incremento da dureza quanto o decréscimo do IDL foi mais acentuado nas ligas Ti4Sn e Ti8Sn.

Os resultados obtidos no presente estudo revelam-se em consonância com ensaios realizados por Ribeiro e colaboradores (2009), em avaliação de resistência à abrasão do Ticp, aos biomateriais utilizados em implantes odontológicos.

Os resultados de desgaste por abrasão obtidos neste estudo são equiparáveis aos de Guimarães (2012), que processou compósitos de titânio e diamante, e utilizando mesma metodologia e mesmos parâmetros de ensaio obteve resultados satisfatórios de resistência ao desgaste abrasivo.

Diante dos resultados apresentados pelas ligas estudadas, observa-se que, o limite de escoamento exibido pelas ligas do presente estudo é muito superior ao limite de compressão máxima do osso humano, 193 MPa, conforme elucidado por Sanada (2007). As ligas Ti-Sn exibiram valor de E compatíveis com o modulo de elasticidade do osso humano, que de acordo com Black (1998), varia entre 4 e 30 GPa.

A porosidade elevada apresentada pelas ligas também é compatível com a porosidade óssea vertebral (entre 10% e 68% de acordo com Goia, 2013). Esse conjunto de propriedades físico-mecânicas similares às do osso

humano, possibilita afirmar que as ligas porosas Ti-Sn estudadas no presente, possuem características equiparáveis às do osso humano.

De forma global, nesta dissertação, que estudou o processamento de bio-ligas Ti-(0, 1, 4, e 8)%Sn via metalurgia do pó, considerando os melhores resultados de porosidade, módulo de elasticidade, tensão de escoamento, dureza e resistência ao desgaste, encontrou-se que a liga Ti-8Sn% em peso de Sn apresentou as melhores combinações de resultados.

5 Conclusão

Analisando os resultados obtidos no presente estudo pode-se chegar às conclusões seguintes:

I - A mistura manual não influenciou no resultado final da sinterização, pois o estanho sinterizou-se por fase líquida se espalhando na amostra por capilaridade, como se constatou em análises químicas por EDS, não havendo aglomeração de Sn em regiões das ligas, que exibiram boa homogeneidade;

II – A partir das micrografias ópticas e MEV, constatou-se que a temperatura de sinterização empregada foi eficiente, observando-se o alargamento do contato interpartículas e formação de um agregado coeso de boa resistência mecânica. O vácuo 10^{-6} Mbar foi eficiente para impedir a oxidação das amostras.

III - As ligas exibiram boa porosidade, de modo que as inserções de pequenas concentrações de estanho não prejudicaram a porosidade das ligas. Os parâmetros empregados na técnica da metalurgia do pó, permitiram obtenção de boa porosidade nos compactos de Ti e nas ligas do sistema Ti-Sn, com valor médio de 30%, o que é benéfico ao uso como biomaterial.

IV - Não houve retenção de fase β ou formação de estruturas martensíticas, havendo apenas formação de compostos intermetálicos, como revelaram os resultados de difração de Raios-X. Isto era de se esperar, posto que não foi feito têmpera;

V - Com o aumento na concentração de Sn obteve-se melhoria de várias propriedades mecânicas e físicas da liga, frente ao titânio puro poroso, dentre as quais vale ressaltar:

- Os valores de módulo E são compatíveis aos do osso humano, principalmente na liga Ti8Sn;

- Houve significativo aumento nas tensões limites de escoamento em todas as ligas do sistema Ti-Sn, sendo esse incremento mais acentuado na liga Ti₈Sn;
- O aumento gradativo da dureza HV e da resistência ao desgaste abrasivo em todas as ligas Ti-Sn, frente ao compacto de Ti, confirma a vantagem da inserção de concentrações de Sn ao Ti, para aumentar a resistência à deformação plástica e reduzir o desgaste abrasivo do titânio.

6 Sugestões para trabalhos futuros

A partir dos resultados obtidos ao longo do presente trabalho é possível vislumbrar futuros estudos que complementem o conhecimento a respeito do sistema Ti-Sn para aplicação como biomateriais. Destes estudos, podem ser citados:

- I - Fazer análise da porosidade em porosimetria de mercúrio, a fim de se conhecer a porosidade aberta em ligas do sistema Ti-Sn.
- II - Realizar microscopia confocal em 3D, estudando a possível influência da sinterização por fase líquida do Sn na profundidade dos poros das ligas Ti-Sn.
- III - Proceder análise termogravimétrica em atmosfera de argônio, estudando as transformações de fases ocorridas em função da temperatura. Tal análise pode ampliar os conhecimentos acerca dos mecanismos de transformação de fases do sistema Ti-Sn, ainda pouco estudado.
- IV - Realizar estudos de análise da fratura a fim de indentificar a natureza das fraturas obtidas em ensaios de compressão das ligas Ti-Sn
- V - Por se tratar de uma liga aplicável como biomaterial ainda muito pouco estudada, realizar testes de citotoxicidade e genotoxicidade *in vitro*.

7. Referências Bibliográficas

Afonso, C. R. M., Aleixo, G. T., Ramirez, A. J., Caram, R. (2007) Influence of Cooling Rate on Microstructure of Ti-Nb Alloy for Orthopedic Implants, *Materials Science and Engineering C*, v. 27, pp. 908-913.

Ahmed, T., Rack, H.J. (1980) Phases transformations during cooling in $\alpha + \beta$ titanium alloys. *Materials Science and Engineering*, v.243, p. 206-211, março/1998.

American Society For Metals (ASM) (1980) *Metals Handbook*, Ohio, 9 ed., p.458- 475, 1980; v.9

Aleixo, G. T. (2009) Obtenção, caracterização microestrutural e mecânica de ligas Ti-Nb-Sn aplicadas em implantes ortopédicos. Tese doutorado. Universidade Estadual de Campinas, São Paulo. 176p

Ankem, S., Greene, C. A., (1999) Recent developments in microstructure/property relationships of beta titanium alloys. *Materials Science and Engineering*, v. 263, p.127-131, maio/1999.

Antunes, R.A., Oliveira, M.C.L. (2012) Corrosion fatigue of biomedical metallicalloys: Mechanisms and mitigation. *Acta Biomaterialia*. Volume 8, Issue 3, March 2012, Pag. 937–962.

Anuário Mineral Brasileiro. (2012) Titânio. [on line]. DNPM/PB. Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br> [capturado em 11 de Novembro de 2013].

Aronsson B.O., Lausmaa J., Kasemo B. (1997) Glow discharge plasma treatment for surface cleaning and modification of metallic biomaterials. *J Biomed Mater Res* 1997; 35 (1): 49-73

ASM International Handbook Comitee. ASM Handbook, Metals Handbook. 9. ed., v. 9 Metallography and Microstructures. United State of America: ASM International, 1978.

ASM International's Binary alloy phase diagrams, Second Edition, Plus Updates on CD-ROM, 1996.

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

ASTM (American society for testing and materials), F138-00. Standard specification for wrought 18 chromium – 14 nickel – 2.5 molybdenum stainless steel bar and wire for surgical implants. West Conshohocken, PA, 2000.

ASTM F 67-06 – Standard Specification for Unalloyed Titanium, for Surgical Implant Applications. Disponivel em: <http://www.astm.org/Standards/F67.htm> Acessado em: 27 de Fevereiro de 2012.

ASTM Standards (1998) Standard especification for Ti-6Al-4V alloy casting for surgical implants. p.1108 – 1188.

Balazic, M., Kopac, J., Jackson, M.J. and Ahmed, W. (2007) 'Review: titanium and titanium alloy applications in medicine', Int. J. Nano and Biomaterials, v. 1, n. 1, p.3–34.

Banerjee, S., Mukhophadyay, P. (2007) Phase Transformations: Titanium and Zirconium Alloys. Elsevier, 813p.

Bania, P. J. (1994) Beta-Titanium Alloys and their Role in the Titanium Industry, JOM, v.46, pp. 16-19.

Black J., Hastings G.W. (1998) Handbook of biomaterials properties. London UK: Chapman and Hall.

Bottino, M. C., Coelho, P. G., Yoshimoto, M., et al. (2008) Histomorphologic evaluation of Ti–13Nb–13Zr alloys processed via powder metallurgy. A study in rabbits. *Materials Science and Engineering*, C 28: 223–227

Braga, N. A., Baldan, M.R., Cairo, C. A. A., Ferreira, N.G., Neto, P., (2008) Aspectos relacionados a obtenção e a caracterização de titânio com porosidade tridimensional. *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, v. 27, n. 3, 119-124.

Braga, N. A., Gomes, N. G. F., Cairo, C. A. A., (2007) *Obtenção de titânio metálico com porosidade controlada por metalurgia do pó*. Química Nova, Vol. 30. São Paulo.

Bresciani Filho, E. (1997) Seleção de Metais não Ferrosos. 2.ed. Campinas, SP: UNICAMP, p.111-15.

Bridier, F., Villechaise, P., Mendez, J. (2005) Analysis of the different slip systems activated by tension in a $\alpha\beta$ titanium alloy in relation with local crystallographic orientation. *ACTA MATERIALIA*, 53, 555-567.

Buddy D. R. (1995) Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine, 2004 MN Helmus & K Tweden, “Materials Selection”, In: *Encyclopedic Handbook of Biomaterials and Bioengineering*, Part A, Vol.1, pp.27-59.

Cardoso, F. F. (2007) Análise de parâmetros de influência na microestrutura e propriedades de ligas Ti-Mo-Zr aplicadas em próteses ortopédicas, Campinas – SP.

Callister, William D. (2008) Ciência e engenharia de materiais: Uma introdução 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, p. 685.

Casagrande, J., Estudo das propriedades mecânicas da liga Ti-Nb sinterizadas para a aplicação na área biomédica. Dissertação de mestrado (2011). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul.

Chao, J., López, V. (2007) Failure analysis of a Ti6Al4V cementless HIP prosthesis. *Eng Fail Anal*, 14, pp. 822–830.

Chikarakara, E., Naher, S., Brabazon, D. (2012) High speed laser surface modification of Ti–6Al–4V, Dublin City University, Glasnevin, Dublin 9, Ireland. Sciencedirect. Available online 11 January 2012.

Cho, S. W.; Shim, G.; Park, J. S.; *Met. Mater. Int.* 2006, 12, 51.

Collings, E.W. (1984) *The Physical Metallurgy of Titanium*. American Society for Metals. Metals Park, OH 44073.

Cook, S. D., Dalton, J.E., (1992) “*Biocompatibility e Biofuntionality of Implanted Materials*”, AO, *Scientific*, v. 85, pp.41 – 47

Cremasco, A. et. al., (2011) correlations between aging heat treatment, ω phase precipitation and mechanical properties of a cast Ti-Nb alloy. *Materials e Design*, V.32, pp. 2387-2390.

Cristofolini, L., (1997) “A critical analysis of stress shielding evaluation of hip prostheses”, *Critical Reviews in Biomedical Engineering*, 25, 409-483.

De La Cruz, M.M.T. (2011) Efeito da Adição de Oxigênio na Estabilidade e Metaestabilidade de Fases em Ligas de Ti-Nb Aplicadas como Biomateriais. Dissertação de mestrado. Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 79p.

Deporter, D. A., Watson, P. A., Pilliar, R.M., “et al.”, (1996) “A Histological Assessment of the Initial Healing Response Adjacent to Porous – Surfaced,

Titanium Alloy Dental Implants in Dogs”, *J. Dent. Res.*, v. 65, nº 8, pp. 1064 – 1070.

Deporter, D.A., Watson, P. A., Pilliar, R.M., (1996) “A Prospective Clinical Study in Humans of an Endosseous Dental Implant Partially Covered with a Powder-Sintered Porous Coating: 3 to 4 Year Results”, *The Int. Journal of Oral and Maxillofacial Implants*, v. 11, nº 1, pp. 87 – 95.

Ding, R., Guo, Z., Wilson, (2002) A. Microstructural evolution of a Ti-6Al-4V alloy during thermomechanical processing. *Materials Science and Engineering*, v. 327, p. 233-245.

Disegi, J.A. (2000) Titanium alloys for fracture fixation implants. *Injury International Journal of the Care of the Injured*, v.31,pp. 14-17.

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

Donachie Junior, M. J. (2000) Titanium: a technical guide. 2.ed. United States of America: ASM International, 381p.

Dorozhkin, S.V., (2010) Calcium Orthophosphate – Based Biocomposites and Hybrid Biomaterials. New York, Nova Science Publisher, Inc.

Ducheyne, P., Meester, P., Aernoudt, E., (1979) “Isostatically Compacted Metal Fiber Porous Coatings for Bone Ingrowth”, *Powder Met. International*, v.11, 3, pp. 115 – 119.

Enderle, J.D., Blanchard, S.M., Bronzino, J.D. editores (2005). "*Introduction to Biomedical Engineering*", 2ª edição. Elsevier Academic Press.

Engelhardt, S.A. (2007). "*The Orthopaedic Industry and Its Suppliers: An Overview*". Bone Zone - Strategic Sourcing for the Orthopaedic Industry, vol. 6 (4), 16-20.

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

Fujibayashi S, Neo M, Kim HM, Kokubo T, Nakamura T. (2004) Osteoinduction of porous bioactive titanium metal. *Biomaterials*. 2004 Feb.;25(3): 50-443.

Gearad, D.A., Koss, D.A, (1991) "The Influence of Porosity on Short Fatigue Crack Growth at Large Strain Amplitudes", *Int. Journal Fatigue*, v. 13, nº 4, pp.345-352.

Geetha, M., Sing, A.K., Asokamani, R., Gogia, A.K. (2009) Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review. *PROGRESS IN MATERIALS SCIENCE*, 54, 397–425.

Gentil, V. Corrosão. Editora LTC, Rio de Janeiro, 1996.

German, R.M., Powder Metallurgy Science, 2 ed MPIF,1994.

Giannoudis P.V., Dinopoulos H, Tsiridis E. Bone substitutes: an update. *Injury*. 2005 Nov.;36(Suppl 3): 27-520.

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

Hanada, S., Matsumoto, H., Watanabe, S., (2005) Mechanical compatibility of titanium implants in hard tissues. *International Congress Series*, v.1284, p.239.

Hanh, H., (1985) "Mechanical Properties and Structure of Ti-6Al-4V with Graded- Porosity Coatings Applied by Plasma Spraying for Use in Orthopedic Implants", *Corrosion and Degradation of Implant Materials - Snd Symposium*, ASTM STP 859, pp. 179 – 191.

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

Hon, Y. –H., Wang, J. –Y., Pan, Y. –N. (2003) Composition/Phase Structure and Properties of Titanium-Niobium Alloys, *Materials Transactions*, v. 44, pp. 2384-2390.

Hsu, H., Wu, S., Hong, Y., Ho, W. (2009) *journal of alloy and compounds* 479, P. 390 – 394.

http://www.aaos.org/news/aaosnow/aug11/advocacy1_t1.pdf; acessado 29/01/2012.

<http://www.brasil.gov.br/noticias/arquivos/2011/04/29/populacao-idosa-no-brasil-cresce-e-diminui-numero-de-jovens-revela-censo>; acessado 29/01/2012

<http://www.clinicadeckers.com.br>; acessado 10/12/2012.

<http://www.infomet.com.br/diagramas-fases.php>; acessado 22/07/2012

<http://www.feq.unicamp.br/index.php/administracao-principal/instr01>; acessado 10/10/2013

Jachinoski, A.C., Silva, J. C., (2005) “Formação de Ligas de Titânio.” Seminário Disciplina de Formação de Ligas. UFPR.;

Jepson, K. S., Brown, A. R. G., Gray, J. A. (1970) Effect of Cooling Rate on the Beta Transformation in Titanium-Niobium and Titanium-Aluminium Alloys. In: Jaffee, R. I.. *Science, Technology and Application of Titanium*. Oxford: Pergamon Press, 1970, pp. 677-690.

Junior, C. A. *Nitreção a Plasma: Fundamentos e Aplicações*. 1. Ed. Natal: EDUFRN, 2001. 124p.

Karasevskaya, O.P., Ivasishin, O.M., Semiatin, S.L., Matviychuk, Y.V. (2003) Deformation behavior of beta-titanium alloys. *Materials Science and Engineering A*, v. 354, p. 121-132.

Katz, J. L., (1980) Anisotropy of Young's modulus of bone. *NATURE*, 283, 106–107.

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

Leyens, C., Peters, M. (2003) *Titanium and Titanium Alloys*. Wiley-VCH GmbH & Co. KGaA. Germany, 513p.

Leyens, C.; Peters, M., (2004) *Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications*. Köln: Wiley-VCH, 1st reprint.

Liu, X., Chu, P.K., Ding, C., (2004) “Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications”. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, v.47, n.24, p.49-121.

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

Lutgering, G. (1998) Influence of processing on microstructure and mechanical properties of (α + β) titanium alloys. *Materials Science and Engineering*, v. 243, p. 32- 45.

Lutgering, G., Willians, J.C. (2003) *Titanium*, Berlin: Springer-Verlag.

Marquardt, B., Shetty, R. (2005) Beta Titanium Alloy Processed for High Strength Orthopedic Applications. *Journal of ASTM International*, 2(9)1-12.

Martin, P. (1998) Effects of hot working on the microstructure of Ti alloys. *Materials Science and Engineering*, v. 243, p. 25-31.

Massalski, T.V., (1990) Subramanian, P.R., Okamoto, H., Kasprzak, L., Binary Alloy Phase Diagrams, 3 vols., 2nd ed., American Society for Metals, Materials Park, OH.

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

Mello, G. M. R. (2002) Transformação de fases e características microestruturais de ligas Ti-Al e Ti-Nb. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) Campinas – SP, Universidade Estadual de Campinas, 136p.

Melo, P. J., (2003) Formação e caracterização de óxidos crescidos anodicamente sobre Ti e Ti6Al4V. Tese (Doutorado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul.

Miura, I., (1985) "Artificial Bone Made of Porous Titanium", *New Materials Developed in Japan*, nº 130, pp. 351 – 353.

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

Moffat, D.L., Larbariester, D.C.(1998) The competition between martensite and omega in quenched Ti-Nb alloys. *Metallurgical Transactions A*, v.19, pp.1677-1686.

Mudali, U.K., Sridhar, T.M., Raj, B. (2003) "Corrosion of bio implants", *Sadhana*, 28, Parts 3 and 4, 601–637, June/August 2003.

Muradás, R. R., (2007) Mecano-síntese e caracterização de ligas de Ti-Nb-Sn. . Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual do Ponta Grossa, Ponta Grossa, Rio Grande do Sul.

Murray, J.L., Alloy Phase Diagrams, ASM International, Materials Park, Ohio, 1987, p. 294

Murugan, R., Ramakrishna, S. (2005) Crystallographic study of hidroxyapatite bioceramics derived from various sources. *Crystal Growth e Design*, V. 5, P. 111-112.

Niklaus, P.L., (1998) *Periodontology 2000 - Implant Dentistry*, 1º ed., Munksgaard, Copenhagen - Denmark.

Niinomi, M.,(2002) Recent Metallic Materials for Biomedical Applications. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 33-A, p. 477-486.

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

Oh, I. H.; Segawa, H.; Nomura, N.; Hanada, S.; *Mater. Trans.* **(2003)**, 44, 657

Okazaki, Y. A. (2001) New Ti-15Zr-4Nb-4Ta Alloy for Medical Applications”, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, v. 5, p. 45-53.

Oliveira, M.V., (1999) “Metalurgia do Pó: Materiais Tradicionais e Perspectivas para os Novos Materiais”, *Nota Técnica nº 25/99 INT/MCT*.

Oliveira, M. V., (2003) Desenvolvimento de revestimento poroso de titânio para implantes cirúrgicos. Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE.

Oliveira, H.S. (2007) Efeito do teor de nióbio e da taxa de resfriamento sobre a microestrutura e resistência a corrosão de ligas de Ti-Nb. Tese de mestrado – Campinas - SP, Universidade Estadual de Campinas, 79p.

Ormerod, J. (1989). Powder metallurgy of rare earth permanent magnets. The International Journal of Powder Metallurgy, 25(3):197-205.

Ozaki, T., Matsumoto, H., Watanabe, S., Hanada, S. (2004) Beta Ti Alloys with Low Young's Modulus, Materials Transactions, v. 45, pp. 2776-2779.

Park, J.B., Bronzino, J. D., (2003) "*Biomaterials: Principles and Applications*". CRC Press, Editores.

Ratner, B. D., Hiffman, A. S., Schoen, F. J., Lemons, J. E. (1996) An introduction to materials in medicine. San Diego: Academic Press.

Rocha, B.A.S., (2010) Desenvolvimento do processo de produção de próteses em ligas de Titânio. Dissertação. Instituto de Engenharia Mecânica e Gestão Industrial, Portugal. 140p

Rocha, M. N., (2010) Estudo de Revestimento de Fosfato de Cálcio em substratos de Titânio Denso e Poroso. Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE.

Sargeant, A., Goswami, T., (2006) , Materials & Design, v. 27, n. 4, pp. 287–307.

Sagawa, M.; Fujimura, S.; Togawa, N.; Yamamoto, H.; Matura, Y. 1984. New material for permanent magnets on a base of Nd and Fe. *Applied Physics Letters*, **55**(6):2083-2087.

Sanada, J.T., (2007) Avaliação da resistência e módulo de elasticidade de osso mineralizado e desmineralizado pelos testes de microtração [dissertação]. Bauru: Faculdade de Odontologia de Bauru, USP – Bauru SP.

Scharnweber, D., Beutner, R., Ressler, S. et al., (2002) "Electrochemical behavior of titanium-based materials – are there relations to biocompatibility?" *J Mater Sci Mater Med.*, v.13, pp. 1215-20.

Schwanke, C. M. (2000) Obtenção do titânio particulado pelo processo de Hidretação-Dehidretação. Tese (Doutorado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul.

Sedriks, J. (1979) Corrosion of stainless steels. New York, John Wiley & Sons.

Semiantin, S.L., Seetharaman, V., Ghosh, A.K. (1999) Plastic flow, microstructure evolution, and defect formation during primary hot working of titanium and titanium aluminide alloys with lamellar colony microstructures. *THE ROYAL SOCIETY*, A357, 1487–1512.

Serson Implant., Catálogo de produtos - Implantes dentários de titânio com revestimento poroso, São Paulo, Brasil, 2012.

Silva, A. G. P., (2013) Sinterização - Teoria e pratica. (Desenvolvimento de material didático ou instrucional - Página da WEB com conteúdo didático para o curso de pós graduação em Engenharia e Ciências dos materiais).

Singh, R., Dahotre, N.B.,(2007), *Journal of Materials Science: Material in Medicine*, v. 18, pp. 725–751.

Smith, T., (1994) "The Effect of Plasma-Sprayed Coatings on Fatigue of Titanium Alloys Implants", *Journal of Materials*, February, pp. 54 – 56.

Sokei, C.R. (2007) Influência do envelhecimento na microestrutura e propriedades mecânicas do aço inoxidável ISO 5832-9. 2007. 220p. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP.

Souza, A.R.B., (2009) Desenvolvimento de uma prótese para a substituição de disco da coluna vertebral lombossacra através da metalurgia do pó. Tese(Doutorado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

Spector, M., (1987) "Historical Review of Porous – Coated Implants", *The Journal of Arthroplasty*, v 2, n°2, pp. 163-177.

Spencer, N.D., Textor, M. (2007) Surface Modification, Surface Analysis, and Biomaterials. Laboratory for Surface Science and Technology. Zürich.

Sul, Y.T., Johansson, C.B., Petronis, S. et al., (2002) "Characteristics of the surface oxides on turned and electrochemically oxidezed pure titanium implants up to dielectric breakdown: the oxide thickness, micropore configurations, surface roughness, crystal structure and chemical composition". *Biomaterials*. v.23, n.2, pp. 491-501.

Sumner DR, Turner TM, Igloria R, Urban RM, Galante JO. *J Biomech* 1998;31:909–17.

Sykaras N., Yakopino AM, Marker VA, Triplett RG, Woody RD. Implants materials, designs and surface topographies: their effect on 133 osseointegration: a literature review. *Int J Oral Maxillofac Implants* 2000. sept./Oct;15(5): 90-675.

Teoh, S. H. (2000 Fatigue of biomaterials: a review. *International Journal of Fatigue*, v. 22-10, pp.825-837.

Viceconti M, Muccini R, Bernakiewicz M, Baleani M, Cristofolini L. *J Biomech* 2000;33:1611–8.

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

Wang, B.L, Zheng, Y.F ., Zhao L.C., (2008). Effects of Sn content on the microstructure, phase constitution and shape memory, effect of Ti-Nb-Sn Alloys, School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, Department of Advanced Materials and Nanotechnology, College of Engineering, Peking University, Beijing 100871, China

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

Watters EPJ, Spedding PL, Duffy JM, Spedding RL. Chem Eng J (2005); 112:137– 44.

Webster, J.G., (2006) - "*Encyclopedia of Medical Devices and Instrumentation, Volume 1*", 2^o edição. John Wiley & Sons, Inc.

Weiss, I., Semiatin, S. L.(1998) Thermomechanical processing of beta titanium alloys- an overview. Materials Science and Engineering, 243, 46-65.

Willians, D.F., (1981), "Clinical Application of Orthopedic Implants". In: Biocompatibility of Orthopedic Implants, 1^a ed., v.1, chapter 1, Boca Raton, Flórida- EUA.

Yaszimski M., Trantolo D., Altobelli D., Wise D., (2004) Biomaterials in Orthopedics, Marcel Dekker Inc. 412p.

Yoshimura, H. N., Molisani, A. L., Siqueira, G. R., 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.

Zaffe, D., Bertoldi, C., Consolo, U. (2004) Accumulation of aluminium in lamellar bone after implantation of titanium plates, Ti-6Al-4V screws, hydroxyapatite granules. Biomaterials, v. 25, pp.3837-3844.

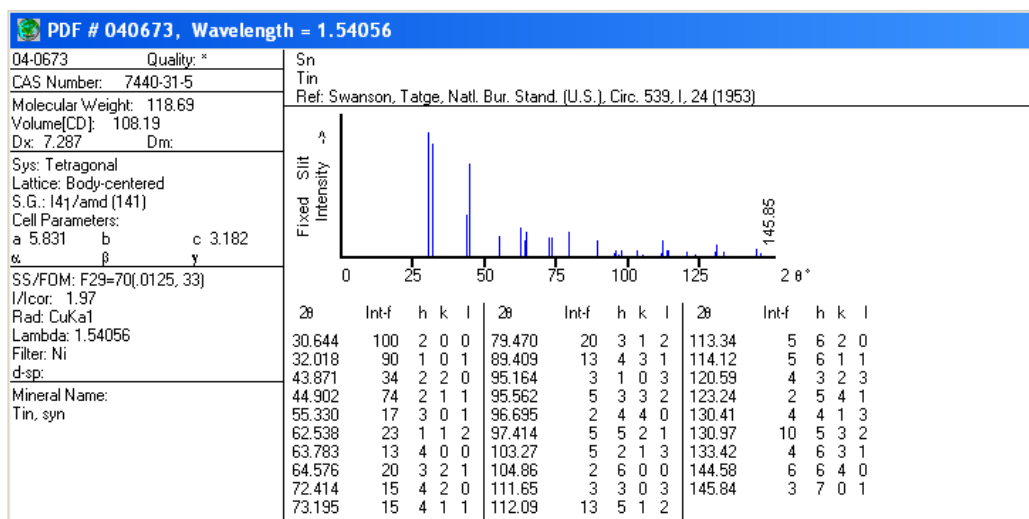
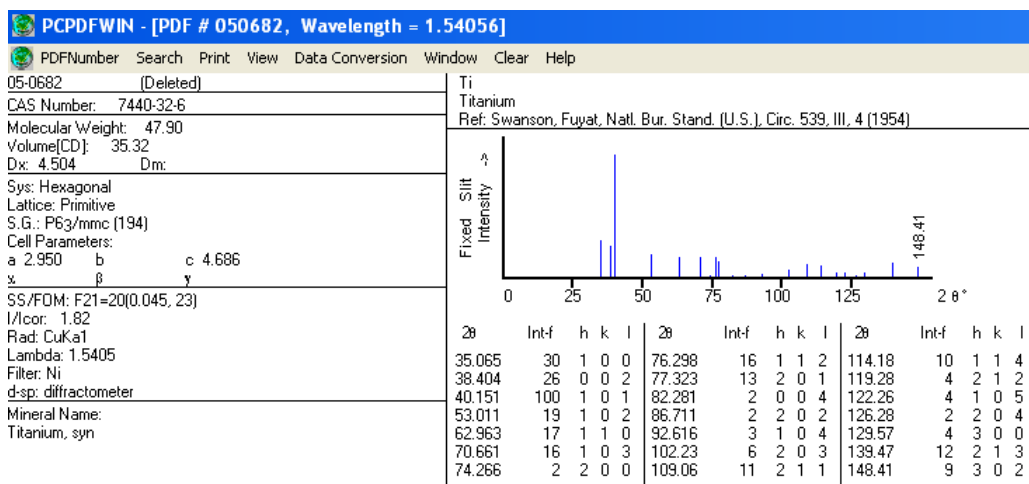
Zheng Y.F., Wang, B. L., Wang, J.G., Li, C., L.C. Zhao, L.C., (2006) Corrosion behaviour of Ti–Nb–Sn shape memory alloys in different simulated body solutionsa School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, Department of Mechanics and Engineering Science, Peking University, Beijing 100871, China.

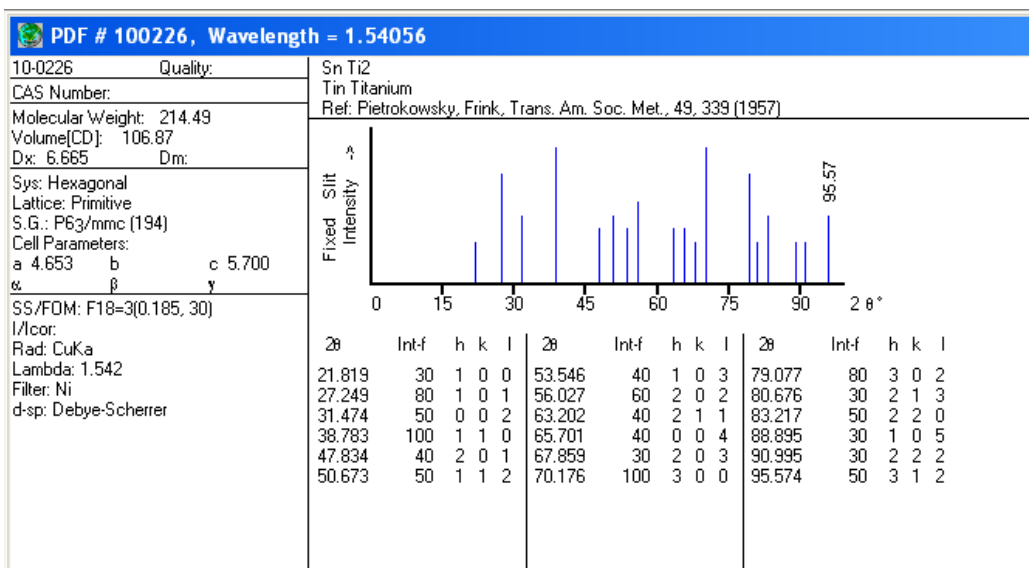
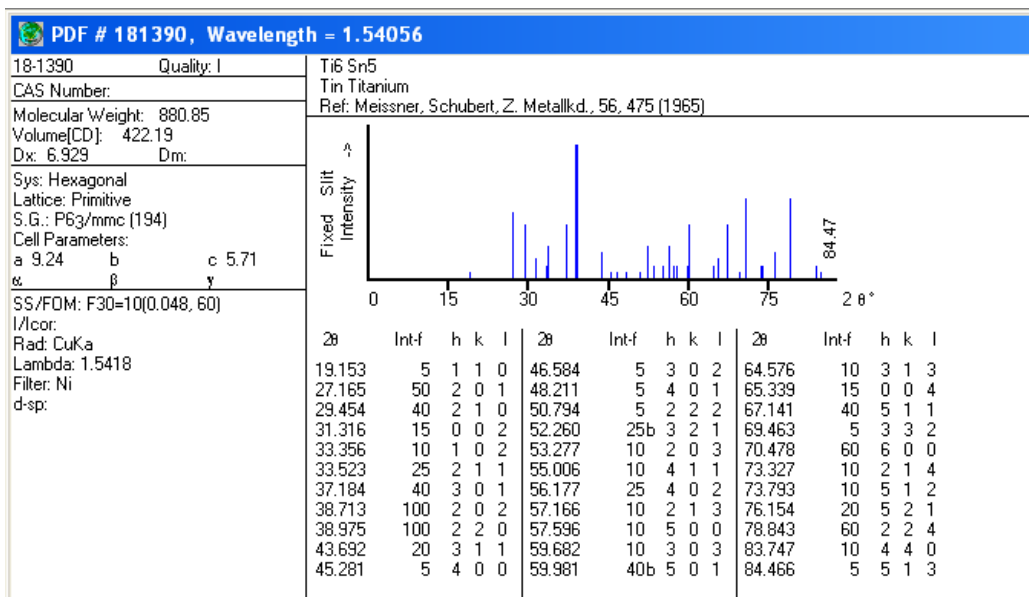
Zhou, Y. L., Niinomi, M., Akahori, T. (2004) Decomposition of martensite α'' during aging treatments and resulting mechanical properties of Ti–Ta alloys, *Materials Science and Engineering A*, v. 384, pp. 92-101.

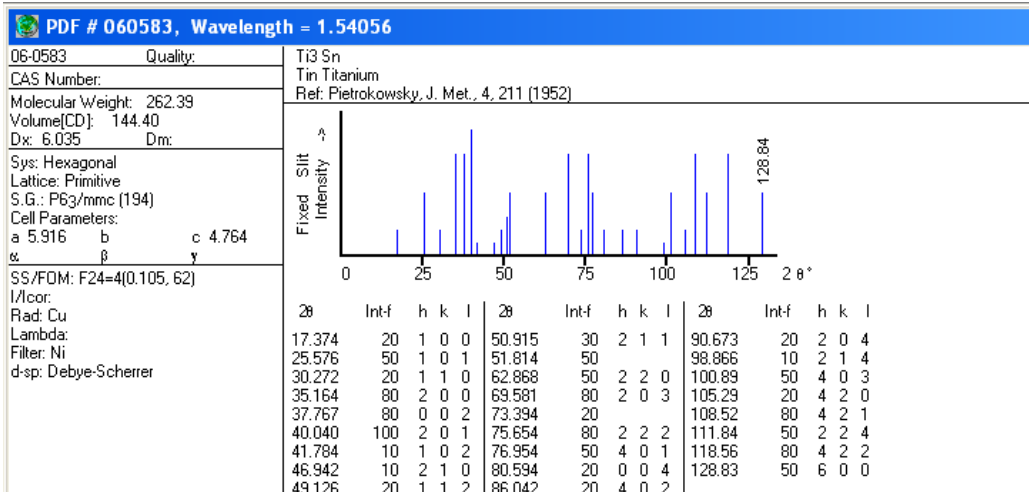
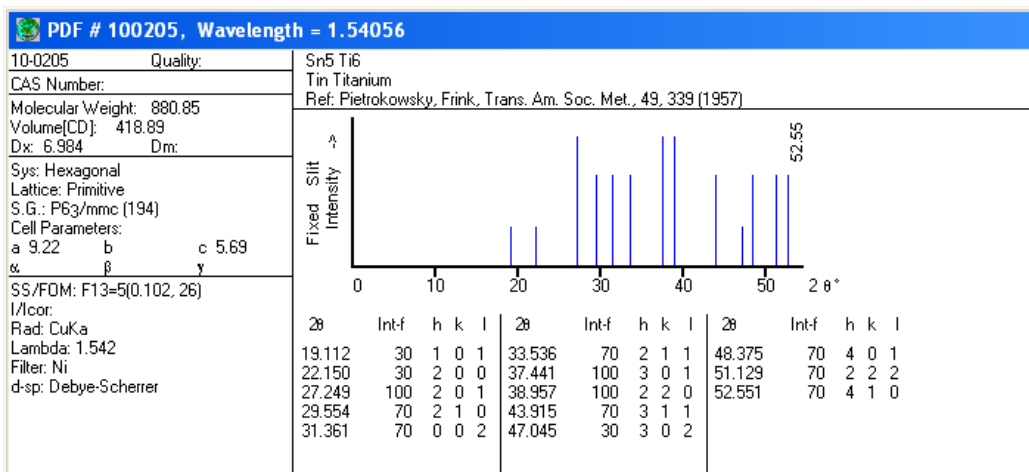
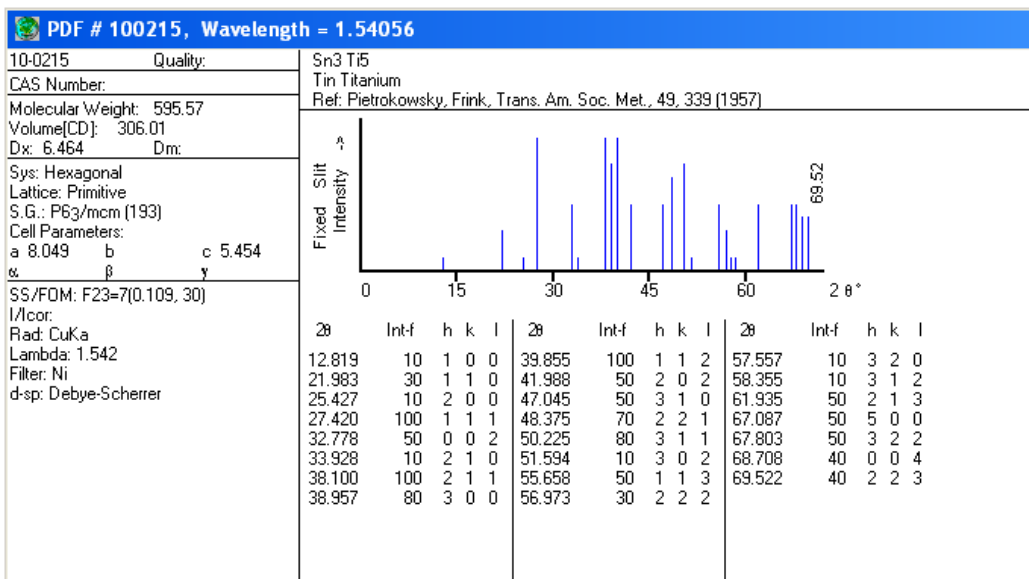
Zhu, S.L., Wang, X.M., Xie, G.Q., Qin, F.X., Yoshimura, M., (2008). A. Inoue. Formation of Ti-based bulk glassy alloy/hydroxyapatite composite. *Scripta Mater.* 58, 287–290.

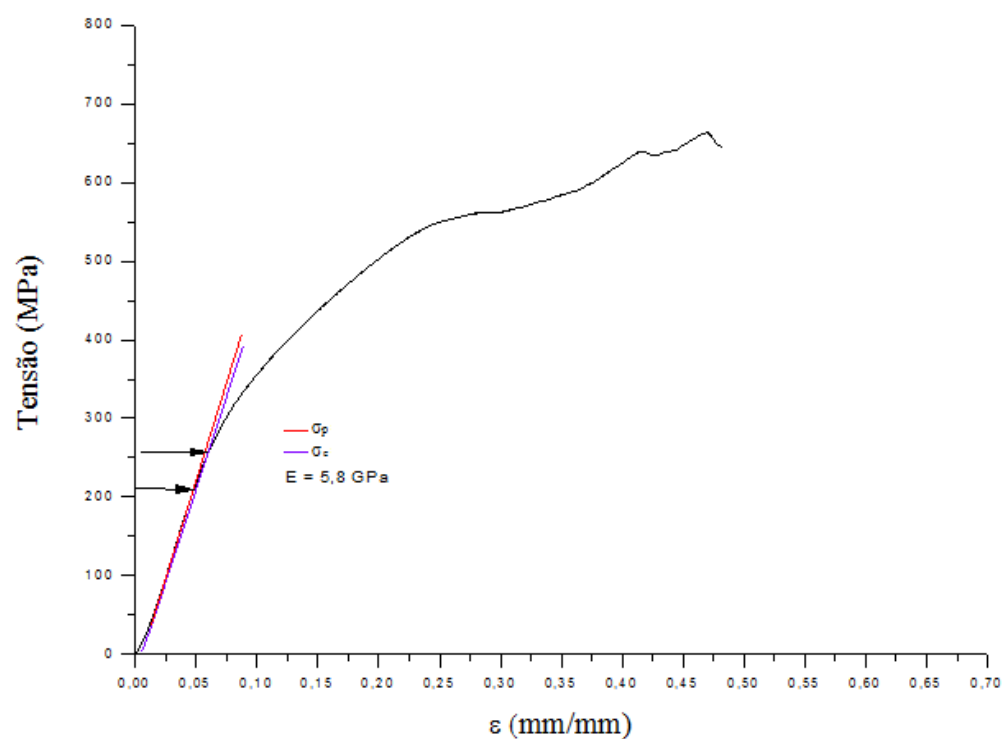
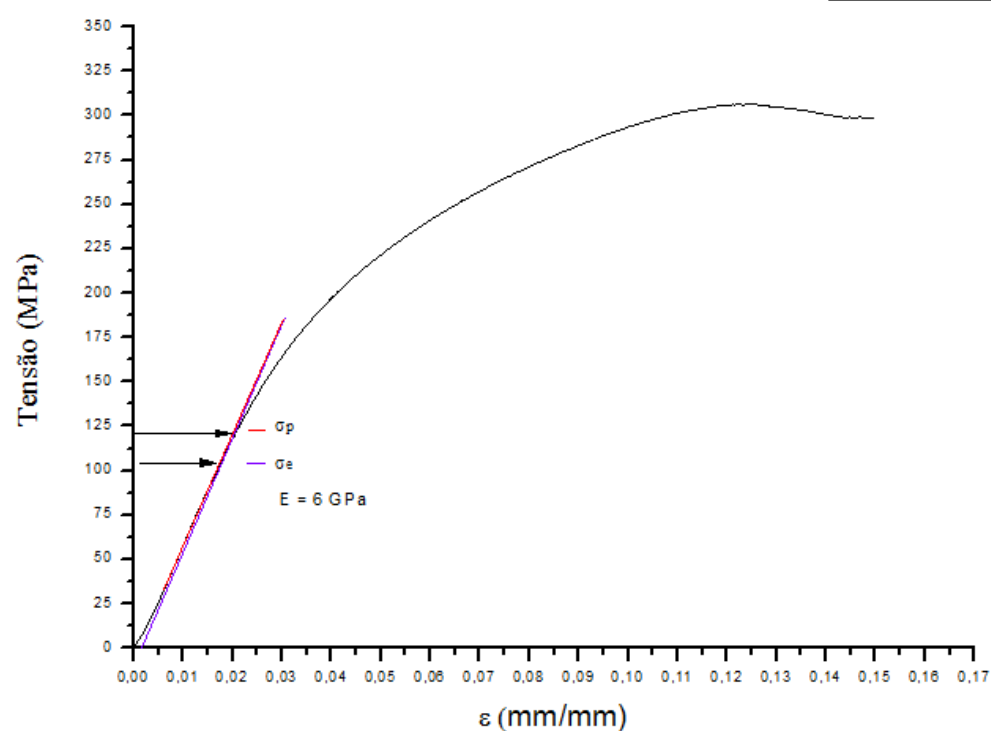
ANEXOS

Anexo I. Fichas de padrões cristalográficos utilizadas nas análises de raios-x.

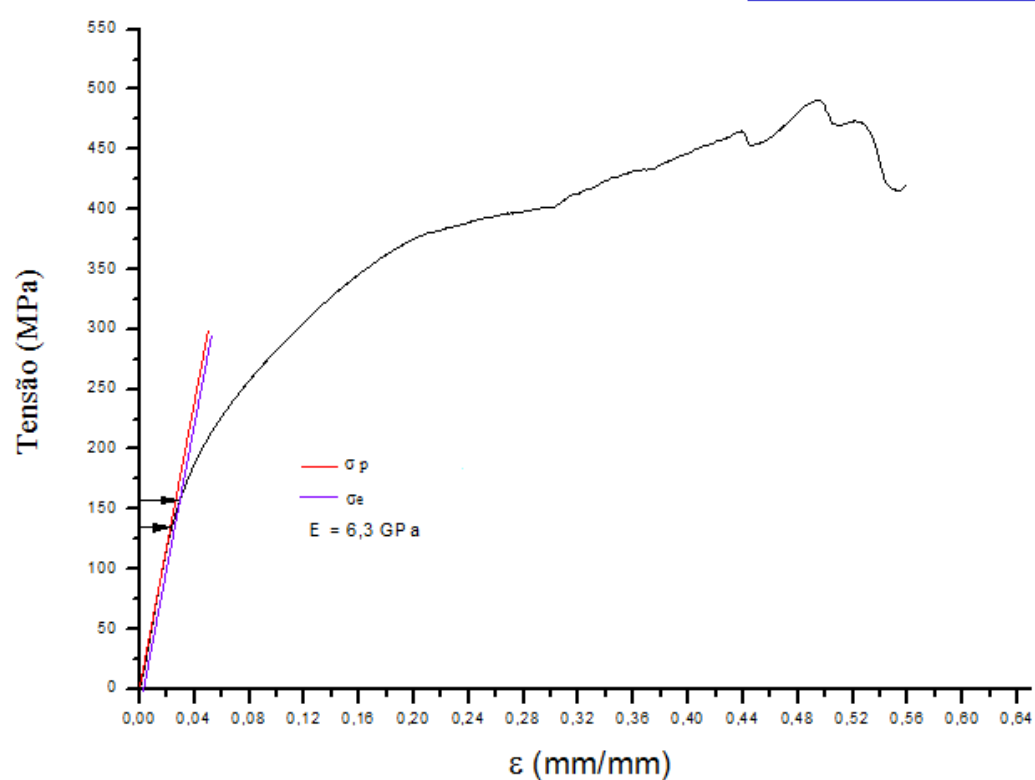




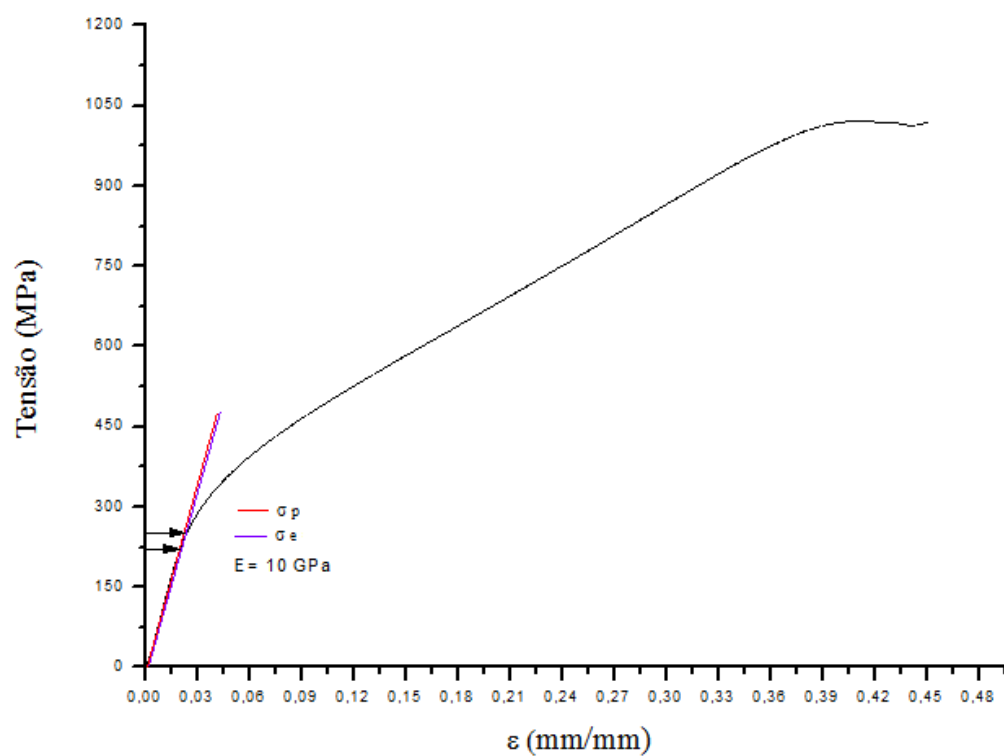


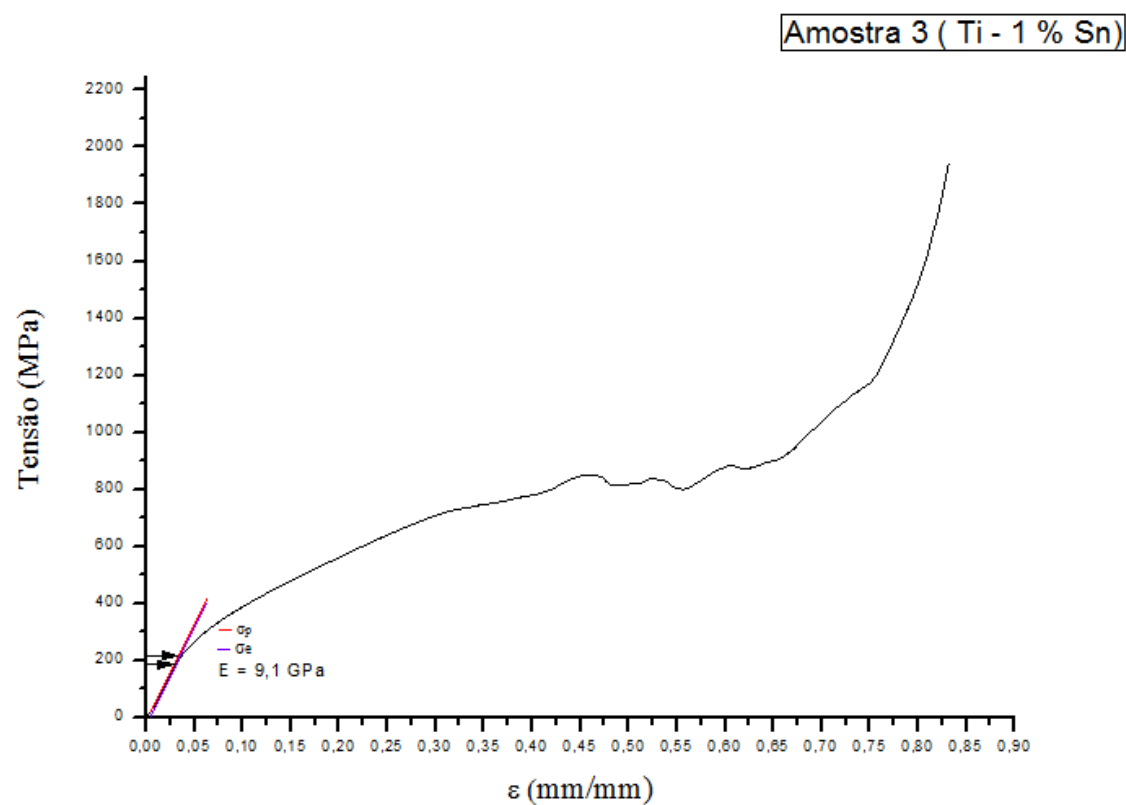
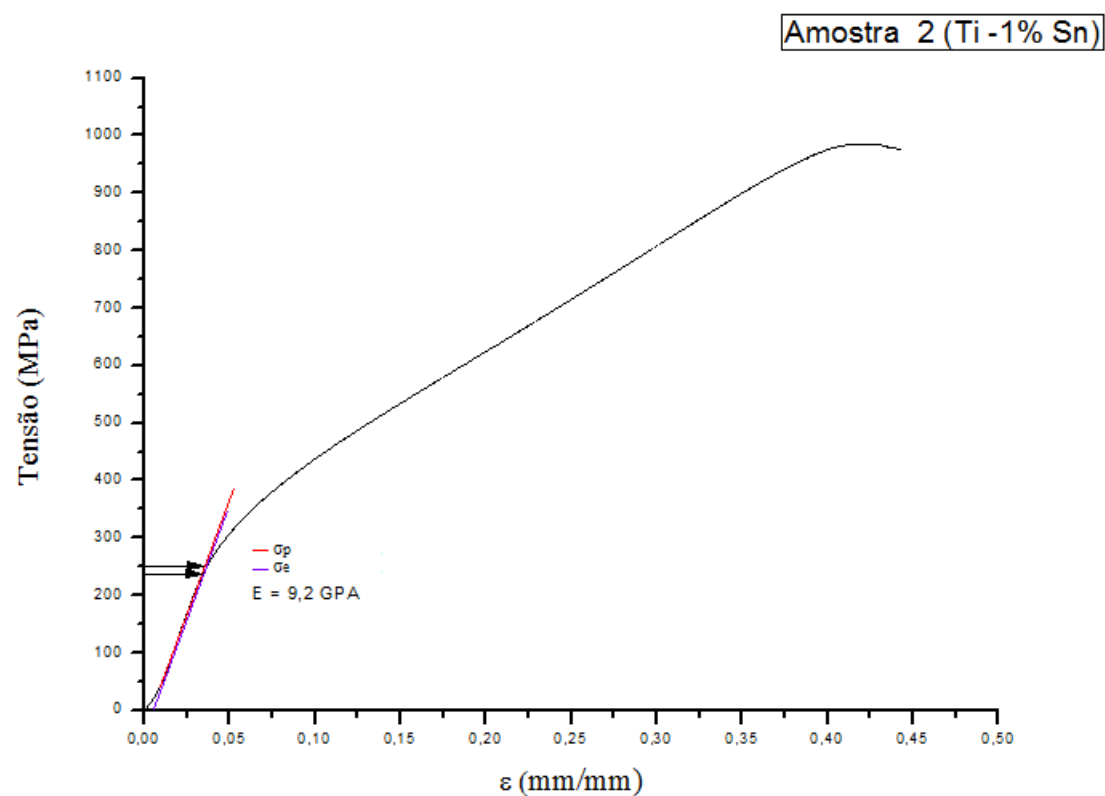
Anexo II. Curvas Tensão X Deformação**Amostra 01 (Ti Puro)****Amostra 02 (Ti Puro)**

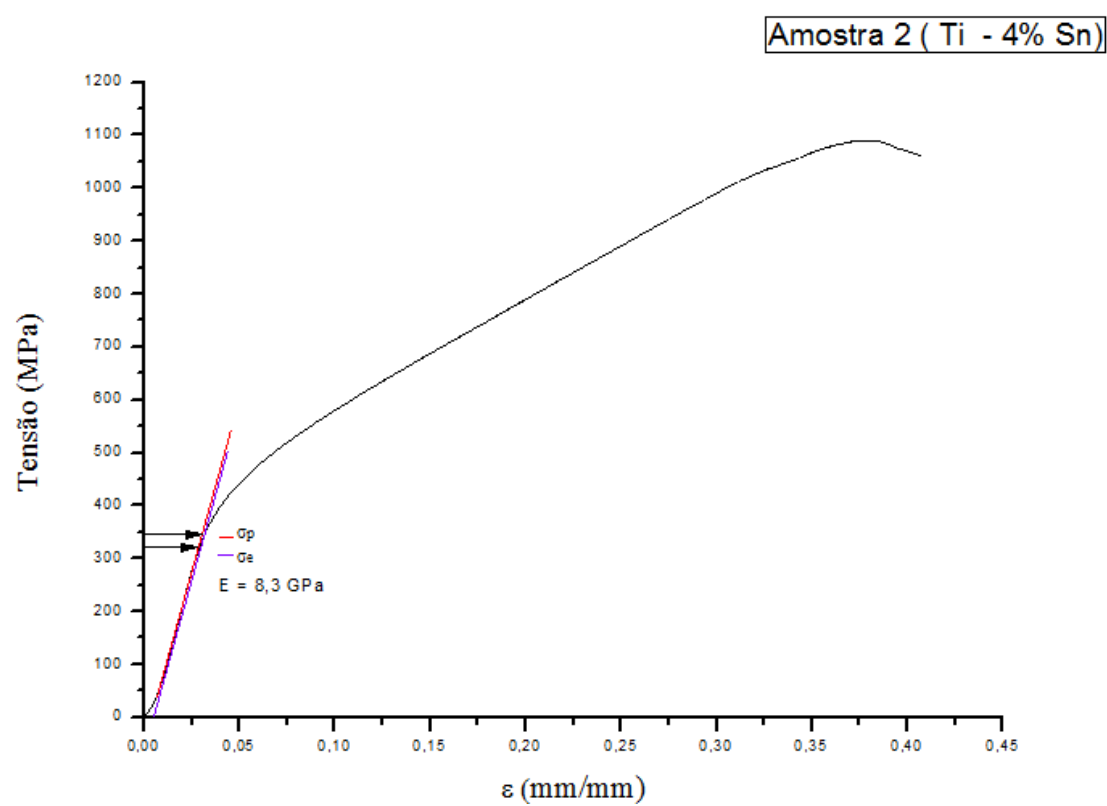
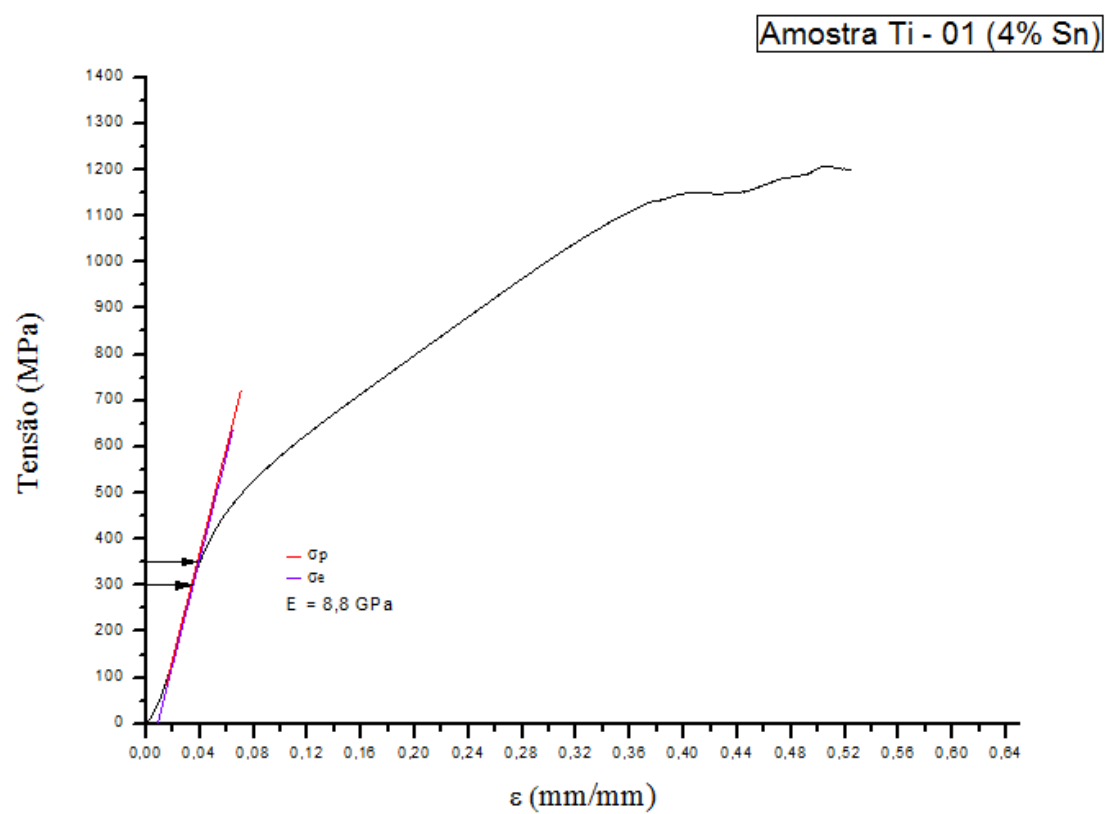
Amostra 03 (titânio puro)

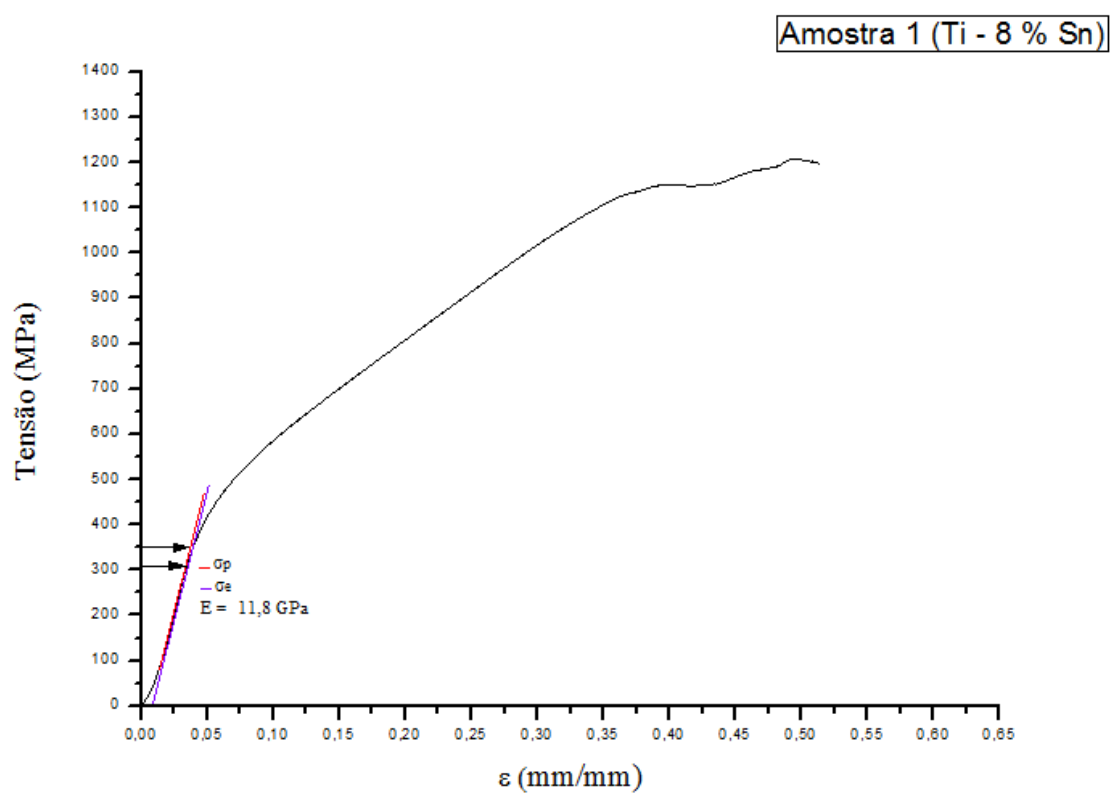
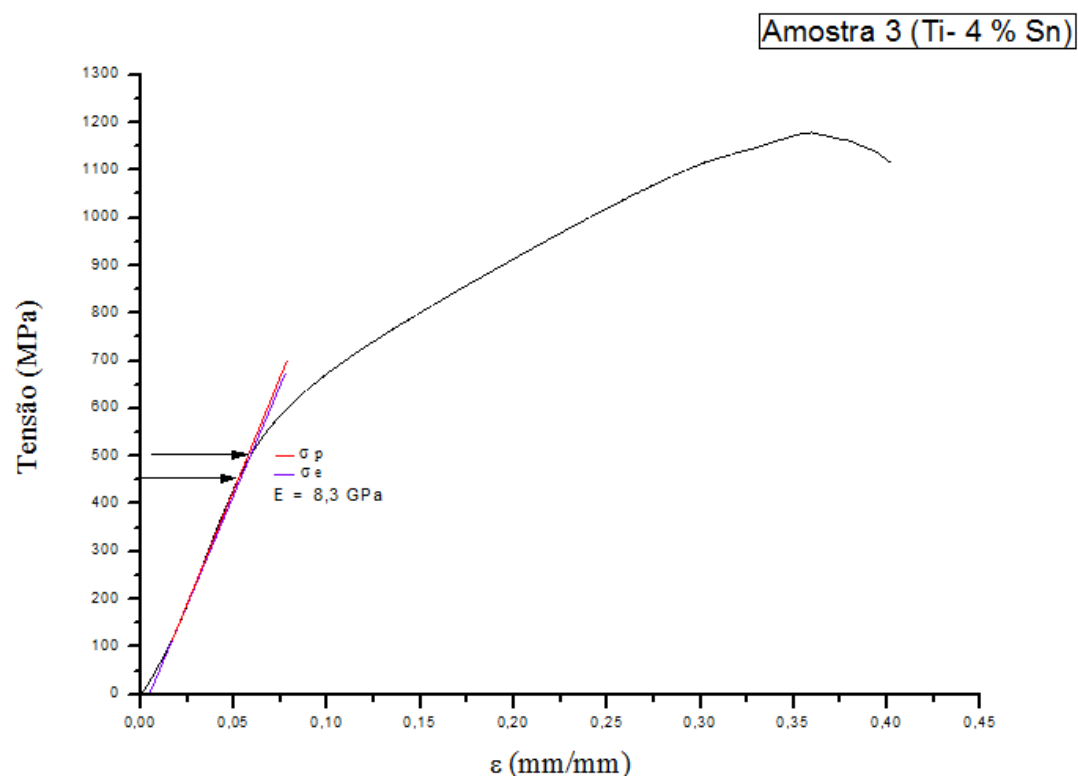


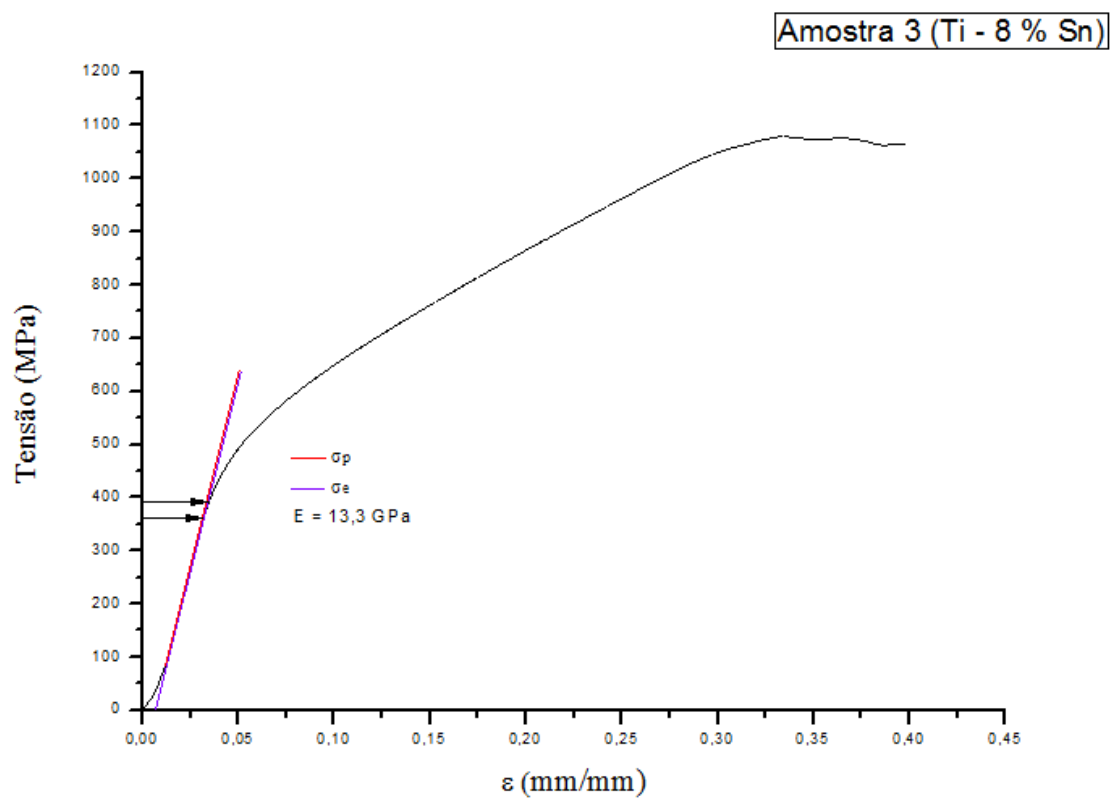
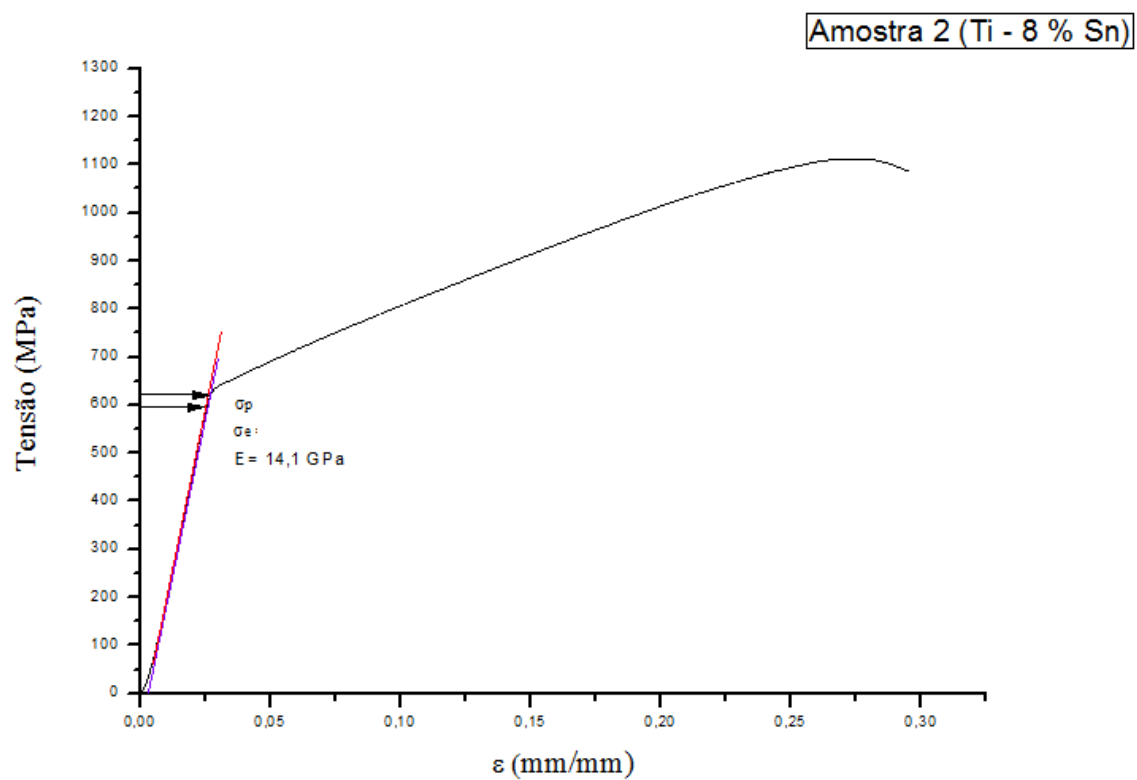
Amostra 1 (Ti-1% Sn)











Anexo III. Tabelas - resultados obtidos a partir das curvas tensão deformação

Tabela. Módulo E, obtido a partir do ensaio de compressão

Amostra	E GPa	Desvio
Ti-Puro	6,6	0,5
Ti1Sn	9,4	0,66
Ti4Sn	9,6	1,45
Ti8Sn	12,2	2,34

Tabela. Propriedades mecânicas obtidas a partir dos ensaios de compressão.

Amostra	σ_p MPa	Desvio	σ_e MPa	Desvio
Ti-Puro	158,7	8,5	191,7	8,5
Ti1Sn	206	7,6	238,7	7,6
Ti4Sn	311,7	18	348,3	18
Ti8Sn	468,3	20	504,3	19