

OBTENÇÃO DA BIO-LIGA Ti-30Nb-4Sn VIA METALURGIA DO PÓ

ROGÉRIO BOLZAN MATHIAS

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE - UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ

JUNHO - 2015

OBTENÇÃO DA BIO-LIGA Ti-30Nb-4Sn VIA METALURGIA DO PÓ

ROGÉRIO BOLZAN MATHIAS

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

Orientador: Prof. Marcello Filgueira

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE - UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ

JUNHO - 2015

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do **CCT / UENF**

56/2015

Mathias, Rogério Bolzan

Obtenção da bio-liga Ti-30Nb-4Sn via metalurgia do pó / Rogério Bolzan Mathias. – Campos dos Goytacazes, 2015.

xvii, 137 f. : il.

Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) -- Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais Avançados. Campos dos Goytacazes, 2015.

Orientador: Marcello Filgueira.

Área de concentração: Materiais de alta dureza.

Bibliografia: f. 131-137.

1. BIOMATERIAL 2. LIGAS DE TITÂNIO DO TIPO Ti-Nb-Sn 3. CARACTERIZAÇÃO MICROESTUTURAL 4. METALURGIA DO PÓ 5. TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO 6. COMPORTAMENTO MECÂNICO I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais Avançados II. Título

CDD

669.957322

OBTENÇÃO DA BIO-LIGA Ti-30Nb-4Sn VIA METALURGIA DO PÓ

ROGÉRIO BOLZAN MATHIAS

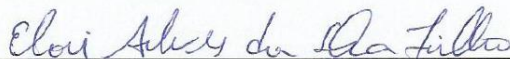
Tese de Doutorado submetida ao corpo docente do Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Aprovada em 12 de junho de 2015

COMISSÃO EXAMINADORA:



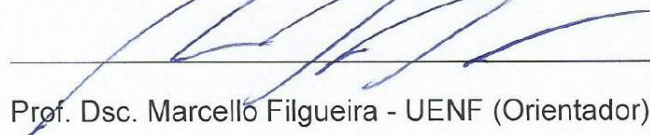
Prof. Dsc. Juan Manuel Pardal – UFF



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



Prof. Dsc. Marcelo Gomes da Silva – UENF



Prof. Dsc. Marcelló Filgueira - UENF (Orientador)

CAMPOS DOS GOYTAGAZES – RJ

Junho - 2015

A sabedoria vem de Deus. Toda sabedoria vem do senhor Deus e está com ele para sempre. A quem foi revelada e manifestada a ciência da sabedoria? Somente o Altíssimo, Criador onipotente. Foi ele que no Espírito Santo criou a sabedoria, e difundiu-a sobre todas as suas obras e sobre todo ser mortal, segundo sua generosidade, e a concedeu aos que o temem (Eclo 1, 1-14).

AGRADECIMENTOS

Ao professor e orientador Marcello Filgueira que, em primeiro lugar, acreditou neste trabalho e exerceu, com todo profissionalismo, a difícil tarefa de orientação, indicando sempre o caminho correto e mais seguro para a realização deste.

Ao colega Rogério Vicentini, que muito incentivou e apoiou o meu ingresso na UENF.

Aos colegas Valdenir, Eliete, Zulmira, Michel e Mateus Amaral, pelo apoio, coleguismo e pela relevante cooperação na condução dos ensaios, importantes e necessários para a conclusão desta tese.

Aos demais colegas do grupo de pesquisa, Adriano, Matheus, Cássio, Carla, Cristiane, Águida, Marcelle e Iury, pelo companheirismo em todos os momentos desta jornada.

Ao técnico Renan, pela participação indispensável na preparação dos equipamentos e por todos os momentos descontraídos que nos proporcionou.

A todos os professores, funcionários do LAMAV e a própria UENF, que foram parte importante nesta conquista.

Aos membros da comissão examinadora, pela disponibilidade e intervenções necessárias na revisão desta tese.

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

Em especial, ao colega de doutorado e amigo Humberto Barroncas Correa, pela amizade, paciência, colaboração e incentivo nos momentos difíceis nesta caminhada em Campos dos Goytacazes, para obtenção do meu título de Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais.

A minha família: irmã, cunhado, sobrinhos, afilhado e a minha mãe, Zulmira Bolzan Mathias, por todo o seu amor, carinho, compreensão, persistência e conselhos vitais para que eu conquistasse mais esse objetivo em minha vida.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	IX
LISTA DE TABELAS	XIII
CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO	5
1.1 ASPECTOS GERAIS.....	5
1.2 MATERIAIS.....	10
1.3 HISTÓRICO.....	12
1.4 DEFINIÇÕES E COMPORTAMENTO BIOLÓGICO.....	13
1.5 OBJETIVO GERAL.....	17
1.5.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	17
1.6 JUSTIFICATIVA E INEDITISMO.....	18
CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DOS ELEMENTOS Ti, Nb e Sn.....	20
2.2 METALURGIA FÍSICA DO TITÂNIO E SUAS LIGAS.....	22
2.2.1 ASPECTOS GERAIS.....	22
2.2.2 CLASSIFICAÇÃO DAS LIGAS DE TITÂNIO.....	27
2.3 SISTEMA Ti-Nb-Sn.....	36
2.3.1 SISTEMA Ti-Nb	36
2.3.2 SISTEMA Ti-Sn	37
2.3.3 SISTEMA Nb-Sn	38
2.4 BIOCMPATIBILIDADE DO TITÂNIO E SUAS LIGAS.....	39
2.5 SUPERFÍCIE DO TITÂNIO E COMPORTAMENTO FRENTE À CORROSÃO..	41
2.6 LIGAS POROSAS, MÓDULO ELÁSTICO (E) e TENSÃO de BLINDAGEM.....	42
2.7 METALURGIA DO PÓ.....	44
2.7.1 DEFINIÇÃO E CARACTERÍSTICAS	44
2.7.2 PROCESSAMENTO DO PÓ DE TITÂNIO E SUAS LIGAS.....	53
2.7.3 ATMOSFERAS DE SINTERIZAÇÃO.....	54
2.8 CARACTERÍSTICAS DO OSSO.....	55
2.8.1 A COLUNA VERTEBRAL	58
2.8.2 PROPRIEDADES MECÂNICAS DO TECIDO ÓSSEO.....	59
2.8.3 OSSO CORTICAL.....	62
2.8.4 OSSO TRABECULAR.....	62
CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS	68
3.1 MATERIAIS.....	68
3.2 MÉTODOS.....	69
3.2.1 MISTURAS E AMOSTRAGEM.....	69
3.2.2 COMPACTAÇÕES E SINTERIZAÇÕES.....	70

3.2.3	CARACTERIZAÇÃO.....	72
3.2.3.1	CÁLCULO DA DENSIDADE.....	72
3.2.3.2	DETERMINAÇÃO DA POROSIDADE.....	72
3.2.3.3	PREPARAÇÃO METALOGRAFICA.....	72
3.2.3.4	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	73
3.2.3.5	MICROSCOPIA DE VARREDURA CONFOCAL	73
3.2.3.6	MICROSCOPIA ÓPTICA.....	74
3.2.3.7	ANÁLISE ESTRUTURAL – DIFRATOMETRIA POR RAIOS X.....	74
3.2.3.8	ENSAIO DE DUREZA VICKERS (HV).....	74
3.2.3.9	ENSAIO DE MICRODUREZA VICKERS (HV).....	74
3.2.3.10	ENSAIOS DE COMPRESSÃO MONOTÔNICA ASTM E9-09 (2000).....	75
3.2.3.11	ENSAIO DE ABRASÃO - AVALIAÇÃO DO DESGASTE POR ABRASÃO.....	76
3.2.3.12	ENSAIO DE ANÁLISE TÉRMICA	78
3.3	FLUXOGRAMA MATERIAIS E MÉTODOS	79
	CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÕES	80
4.1	ANÁLISES	80
4.1.1	ANÁLISE QUÍMICA E MORFOLÓGICA DOS PÓS DE Ti, Nb E Sn	80
4.1.2	DENSIFICAÇÃO	85
4.1.2.1	DENSIFICAÇÃO DO COMPACTO (A VERDE).....	85
4.1.2.2	DENSIFICAÇÃO DO COMPACTO (SINTERIZADO).....	85
4.1.3	POROSIDADE	86
4.1.4	ANÁLISE MICROESTRUTURAL.....	88
4.1.5	ANÁLISE QUÍMICA DAS AMOSTRAS POR EDS – MAPEAMENTO.....	100
4.1.6	ANÁLISE QUÍMICA DAS AMOSTRAS POR EDS – PONTUAL	104
4.1.7	ANÁLISE ESTRUTURAL - IDENTIFICAÇÃO DAS FASES PRESENTES	108
4.2	ENSAIOS MECÂNICOS	112
4.2.1	ENSAIO DE COMPRESSÃO.....	112
4.2.2	ENSAIOS DE DUREZA E MICRODUREZA VICKERS	115
4.2.3	RESISTÊNCIA AO DESGASTE POR ABRASÃO	119
4.2.4	ANÁLISE TÉRMICA	122
	CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES	126
	CAPÍTULO 6: SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	130
	CAPÍTULO 7: REFERÊNCIAS	131

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Porcentagem da população brasileira acima de 60 anos desde 1940 e uma previsão até 2050 (adaptado de Silva, 2010).....	5
Figura 2	Incidência de fraturas de quadril, vértebra e rádio distal relacionadas com a idade em homens e mulheres (Rodrigues, 2003).....	7
Figura 3	Fluxograma mostrando elementos responsáveis pela fratura (Rodrigues, 2003).....	8
Figura 4	Distribuição do número de pacientes (fraturas) em relação à localização das fraturas tóraco-lombares (adaptado de Rios et al., 2006).....	9
Figura 5	Esquema ilustrativo da formação do tecido ósseo na superfície do implante (Rocha, 2010).....	14
Figura 6	Biomecânica: esforços na Vértebra, biomateriais e etc.	15
Figura 7	Distinção entre dois tecidos ósseos (adaptado de Souza, 2009).....	16
Figura 8	Requisitos para implantes (adaptado de Braga, 2007).....	17
Figura 9	Estrutura cristalina e transformações de fase do Ti puro (adaptado de Guimarães, 2012).....	22
Figura 10	Módulo de elasticidade (E) do monocristal de titânio α medido em função do ângulo γ (Lütjering et al., 2007).....	23
Figura 11	Diagrama de fases mostrando fases estáveis e metaestáveis em ligas de titânio Isomorfos (Nag et al., 2008).....	24
Figura 12	Microestruturas do titânio comercialmente puro (A) estrutura equiaxial α 100X (B) estrutura martensíticas acicular α' hexagonal 150X.....	25
Figura 13	Estruturas martensíticas das ligas de titânio (A) α' hexagonal (B) α' hexagonal (lenticular) (C) α'' ortorrômbica.....	26
Figura 14	Efeito dos elementos de liga nos diagramas de fases das ligas de titânio (Leyens et al., 2003).....	28
Figura 15	Influência dos elementos intersticiais na resistência mecânica do titânio puro (ASM, 1990).....	30
Figura 16	Diagrama esquemático da formação da estrutura de Widmanstätten na liga Ti-6Al-4V (Riguetti, 2005).....	32
Figura 17	Diagrama de fases binário parcial com elemento β estabilizador (Long et al., 1998).....	32
Figura 18	Diagrama de fases no equilíbrio do sistema binário Ti-Nb (ASM, 1996) e fases formadas sob tratamento térmico de tempera (Ahmed, 1996; Ping et al., 2006)	36
Figura 19	Diagrama de fases Ti-Sn (Aleixo, 2009).....	38
Figura 20	Diagrama de fases para o sistema Nb-Sn (Ellis e Wilhelm, 1964).....	39
Figura 21	Avaliação biológica dos metais: relação entre resistência de polarização e biocompatibilidade de metais puros ligas Co-Cr e aço inoxidável (Duvaizem, 2009).....	40
Figura 22	(A e B) Variação do módulo de elasticidade na interface osso/implante (A) implante com superfície lisa (B) implante com superfície porosa	43
Figura 23	Etapas da metalurgia do pó convencional (MPC) (adaptado de Moro et al., 2007).....	46
Figura 24	Etapas do processo de sinterização convencional (adaptado de Casagrande, 2011)	47

Figura 25	Influência da temperatura de sinterização nas propriedades da peça (Moro et al., 2007).....	48
Figura 26	Exemplo de morfologias dos pós comercializados (Thummler et al., 1994).....	50
Figura 27	Variação da porosidade de compactos de titânio puro em função do tamanho médio das partículas do pó utilizado na compactação (Braga et al., 2007).....	52
Figura 28	Imagens MEV dos compactos de titânio puro poroso pós-sinterização (Braga et al., 2007).....	52
Figura 29	Diagrama esquemático mostrando várias formas de estrutura de poro interno em uma partícula de pó (Schwanke, 2000).....	53
Figura 30	Compactação uniaxial simples ação (adaptado de Casagrande, 2011)	55
Figura 31	Funções e estrutura dos ossos	56
Figura 32	Morfologia do osso cortical e trabecular (Goia, 2008).....	57
Figura 33	Microestrutura do osso cortical (Goia, 2008).....	57
Figura 34	Estrutura e divisões da coluna vertebral (adaptado de Souza, 2009).....	58
Figura 35	(A e B)Estrutura do corpo vertebral (C) esmagamento do corpo vertebral (adaptado de Kapandji, 2000).....	58
Figura 36	As divisões funcionais da coluna vertebral (adaptado de Kapandji, 2000).....	59
Figura 37	Anisotropia - comportamento mecânico do tecido ósseo	60
Figura 38	Tipos comuns de fraturas (adaptado de Rodrigues, 2003).....	61
Figura 39	Relações entre a tensão máxima x porosidade x densidade aparente para o osso (Lebm, 2013).....	63
Figura 40	Diagrama de curvas tensão-deformação para o osso cortical úmido carregado nas direções longitudinal e transversal (adaptado de Rodrigues, 2003).....	64
Figura 41	Curvas representativas da tensão-deformação no ensaio de compressão do osso esponjoso úmido com três tipos de densidades (Rodrigues, 2003).....	66
Figura 42	Diagrama força-deformação de uma amostra de osso esponjoso (Rodrigues, 2003).....	66
Figura 43	Prensagem e compactação uniaxial	71
Figura 44	Forno para sinterização com destaque para as amostras	71
Figura 45	Equipamento e distribuição das indentações nas amostras para os ensaios de dureza e microdureza	75
Figura 46	Ensaio de Compressão	76
Figura 47	Ensaio de Abrasão	77
Figura 48	Fluxograma materiais e métodos	79
Figura 49	Mapeamento por área do pó de Titânio por EDS: (A) pós de Ti 100x e (B) espectro de EDS.....	80
Figura 50	Mapeamento por área do pó de Nióbio por EDS: (A) pós de Nb 1000x e (B) espectro de EDS.....	81
Figura 51	Mapeamento por área do pó de estanho por EDS: (A) pós de Sn 1000x e (B) espectro de EDS.....	82
Figura 52	Micrografia MEV do pó de Titânio: 100X.....	83
Figura 53	Micrografia MEV do pó de Nióbio: 100X.....	84
Figura 54	Micrografia MEV dos pós de estanho: 1000X.....	85

Figura 55	Micrografia MEV 50X da liga Ti-30Nb-4Sn sinterizada a 1200°C após tratamento metalográfico.....	88
Figura 56	Micrografias MEV 50X da liga Ti-30Nb-4Sn após tratamento metalográfico (A) sinterizada a 1250°C (B) sinterizada a 1300°C.....	89
Figura 57	Micrografia MEV 1000X, detalhe da morfologia de superfície do compacto Ti-30Nb-4Sn sinterizada a 1200°C, sem tratamento metalográfico, evidenciando a estruturas em forma de degraus e poros interconectados.....	90
Figura 58	Micrografia MEV 500X da liga sinterizada a 1200°C, sem tratamento metalográfico com destaque para os elementos Ti, Nb e poros interconectados	91
Figura 59	Micrografia MEV 1000X da liga sinterizada a 1250°C, sem tratamento metalográfico, destacando os degraus e os elementos Ti, Nb e poros.....	91
Figura 60	Micrografia MEV 1000X da liga sinterizada a 1300°C, sem tratamento metalográfico, destacando os degraus, estrutura hexagonal e os elementos Ti, Nb e poros.....	92
Figura 61	Microscopia confocal 3D em amostra Ti-30Nb-4Sn sinterizada a 1200°C (A) rugosidade superficial (B) profundidade do poro.....	93
Figura 62	Microscopia confocal 3D em amostra Ti-30Nb-4Sn sinterizada a 1250°C (A) rugosidade superficial (B) profundidade do poro	93
Figura 63	Microscopia confocal 3D em amostra Ti-30Nb-4Sn sinterizada a 1300°C (A) rugosidade superficial (B) profundidade do poro.....	94
Figura 64	Micrografia MEV 700X da liga Ti-30Nb-4Sn sinterizada a 1200°C, após tratamento metalográfico, evidenciando estrutura Widmanstätten ($\alpha + \beta$), fases martensíticas α' e α'' e o elemento Nb em destaque.....	95
Figura 65	(A e B) Micrografias MEV, após tratamento metalográfico, da liga Ti-30Nb-4Sn, (A) 1250°C e (B) 1300°C.....	95
Figura 66	Micrografia MEV 500X da amostra sinterizada a 1200°C, sem tratamento metalográfico, pontos 1, 2 e 3	96
Figura 67	Micrografia MEV 1000X da amostra sinterizada a 1200°C, sem tratamento metalográfico, ponto 1, 2, 3, 4 e 5	97
Figura 68	Micrografia MEV 270X da amostra sinterizada a 1200°C, com tratamento metalográfico	97
Figura 69	Micrografia MEV 1500X da amostra sinterizada a 1250°C, sem tratamento metalográfico, pontos 1, 2, 3 e 4	98
Figura 70	Micrografia MEV 300X da amostra sinterizada a 1250°C, com tratamento metalográfico	98
Figura 71	Micrografia MEV 500X da amostra sinterizada a 1300°C, sem tratamento metalográfico, pontos 1, 2 e 3	99
Figura 72	Micrografia MEV 350X da amostra sinterizada a 1300°C, com tratamento metalográfico	99
Figura 73	EDS, mapeamento da amostra sinterizada a 1200°C: (A) micrografia MEV (B) mapa composicional (C) Espectro.....	101
Figura 74	EDS, mapeamento da amostra sinterizada a 1250°C: (A) micrografia MEV (B) mapa composicional (C) Espectro.....	102
Figura 75	EDS, mapeamento da amostra sinterizada a 1300°C: (A) micrografia MEV (B) mapa composicional (C) Espectro.....	103
Figura 76	Micrografia MEV da região analisada em EDS pontual, análise em seis pontos da amostra sinterizada a 1200°C, 1200X	104

Figura 77	Espectro referente ao EDS pontual da figura 76 (A) Espectro no ponto 1 (B) Espectro no ponto 2 (C) Espectro no ponto 3 (D) Espectro no ponto 4 (E) Espectro no ponto 5 (F) Espectro no ponto 6.....	104
Figura 78	Micrografia MEV da região analisada em EDS pontual, análise em quatro pontos da amostra sinterizada a 1250°C, 1000X.....	106
Figura 79	Espectro referente ao EDS pontual da figura 78 (A) Espectro no ponto 1 (A) Espectro no ponto 2 (C) Espectro no ponto 3 (D) Espectro no ponto 4.....	106
Figura 80	Micrografia MEV da região analisada em EDS pontual, análise em quatro pontos da amostra sinterizada a 1300°C, 1000X.....	107
Figura 81	Espectro referente ao EDS pontual da figura 80 (A) Espectro no ponto 1 (B) Espectro no ponto 2 (C) Espectro no ponto 3 (D) Espectro no ponto 4.....	107
Figura 82	Difratograma da amostra sinterizada a 1200°C.....	109
Figura 83	Análise semi-quantitativa (%) das fases detectadas, 1200°C.....	109
Figura 84	Difratograma da amostra sinterizada a 1250°C.....	110
Figura 85	Análise semi-quantitativa (%) das fases detectadas, 1250°C.....	110
Figura 86	Difratograma da amostra sinterizada a 1300°C.....	111
Figura 87	Análise semi-quantitativa (%) das fases detectadas, 1300°C	111
Figura 88	Curvas tensão X deformação para amostra sinterizada a 1200°C.....	112
Figura 89	Curvas tensão X deformação para amostra sinterizada a 1250°C.....	114
Figura 90	Curvas tensão X deformação para amostra sinterizada a 1300°C.....	114
Figura 91	Ensaio de dureza e microdureza, pontos escolhidos para as indentações.....	115
Figura 92	Ensaio de dureza em amostra sinterizada a 1250°C	116
Figura 93	Ensaio de dureza em amostra sinterizada a 1300°C	117
Figura 94	Intensidade do Desgaste linear da liga Ti-30Nb-4Sn, em função da temperatura de sinterização.....	121
Figura 95	IDL x Dureza x Porosidade x Temperatura de sinterização da liga Ti-30Nb-4Sn	121
Figura 96	TGA e DTG, aquecimento até 1200°C.....	122
Figura 97	DSC, aquecimento até 1200°C.....	123
Figura 98	DSC, aquecimento até 300°C seguido de resfriamento até -80°C (liga previamente aquecida até 1200°C).....	124
Figura 99	DSC, aquecimento até 300°C seguido de resfriamento até -80°C (sem ter havido aquecimento prévio até 1200°C).....	124
Figura 100	Comportamento da liga Ti-30Nb-4Sn via DSC.....	125

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Algumas aplicações de materiais sintéticos e naturais em medicina (adaptado Ratner et al., 2013)	10
Tabela 2	Propriedades físico-químicas do elemento Ti, Nb e Sn.....	20
Tabela 3	Propriedades mecânicas de alguns materiais utilizados em implantes e do osso humano (adaptado de Aleixo, 2009).....	21
Tabela 4	Transformações de fases no estado sólido em ligas de Ti (adaptado de Aleixo, 2009).....	27
Tabela 5	Faixas e efeitos de alguns elementos de liga utilizados em titânio. (adaptado Braga, 2007).....	29
Tabela 6	Composição das ligas de TICP (ASTM F67-06, 2011).....	29
Tabela 7	Ligas de Ti desenvolvidas para aplicação como material de implante cirúrgico (adaptado de Duvaizem, 2009).....	35
Tabela 8	Grandezas, parâmetros e propriedades de compósitos e ligas porosas.....	44
Tabela 9	Influência qualitativa das partículas e morfologia dos pós (adaptado de Souza, 2009).....	49
Tabela 10	Teste de peneiras de acordo com a série Tyler (Schwanke, 2000).....	50
Tabela 11	Tipo de solicitações mecânicas que atuam nos ossos (adaptado de Rodrigues, 2003).....	61
Tabela 12	Anisotropia e propriedades mecânicas do osso cortical (adaptado de Rodrigues, 2003).....	62
Tabela 13	Densidade do osso cortical e trabecular	63
Tabela 14	Módulo elástico do osso trabecular (Rodrigues, 2003).....	65
Tabela 15	Características mecânicas do osso do fêmur humano (Callister, 2002).....	67
Tabela 16	Pó de titânio - especificações	68
Tabela 17	Pó de nióbio - especificações	68
Tabela 18	Pó de estanho - especificações	68
Tabela 19	Massas utilizadas para o processamento das amostras	70
Tabela 20	EDX, análise semi-quantitativa do pó de Titânio.....	82
Tabela 21	EDX, análise semi-quantitativa do pó de Nióbio.....	83
Tabela 22	EDX, análise semi-quantitativa do pó de estanho.....	83
Tabela 23	Densidade teórica, densidade real dos compactos a verde e densidade relativa para os compactos A1 e A2.....	85
Tabela 24	Densidade teórica, valores médios da densidade real dos compactos sinterizados e sua respectiva densidade relativa para A1 e A2.....	86
Tabela 25	Porosidade.....	87
Tabela 26	Rugosidade.....	93
Tabela 27	Análise quantitativa dos elementos, amostra sinterizada a 1200°C.....	105
Tabela 28	Análise quantitativa dos elementos, amostra sinterizada a 1250°C.....	108
Tabela 29	Análise quantitativa dos elementos, amostra sinterizada a 1300°C.....	108
Tabela 30	Temperaturas de sinterização x porcentagem das fases detectadas.....	111
Tabela 31	Módulo elástico e tensão limite de escoamento.....	112
Tabela 32	Microdureza Vickers.....	116

Tabela 33	Dureza Vickers.....	116
Tabela 34	Comparativo microdureza Vickers em ligas de titânio x esta tese	118
Tabela 35	Intensidade do desgaste linear.....	119
Tabela 36	Comparativo IDL x Dureza x Porosidade	120

LISTA DE ABREVIATURAS

A1	Amostra 1
A2	Amostra 2
BSE	Elétrons retroespalhados (MEV)
CCC	Rede cristalina cúbica de corpo centrado
CP	Corpo de prova
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
DRX	Difração de raios- x
E	Módulo de elasticidade
EDS	Espectrometria por Energia Dispersiva de Raios X
HC	Rede cristalina hexagonal compacta
IDL	Intensidade de Desgaste Linear
MC	Microscopia confocal
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MO	Microscopia óptica
M_f	Temperatura final da transformação martensítica
M_s	Temperatura inicial da transformação martensítica
SE	Elétrons espalhados (MEV)
TICP	Titânio comercialmente puro

LISTA DE NOMENCLATURAS - LETRAS GREGAS

α	Fase do tipo hexagonal compacta
α'	Fase martensítica com estrutura hexagonal compacta
α''	Fase martensítica com estrutura ortorrômbica
β	Fase com estrutura cúbica de corpo centrado
β'	Fase metaestável com estrutura cúbica pobre em soluto
β_e	Teor de β estabilizador crítico para formação de ligas β estáveis
β_m	Teor de β estabilizador crítico para formação de ligas β metaestáveis
ω	Fase metaestável do tipo hexagonal compacta ou trigonal
σ_e	Resistência ao escoamento a 0,2% [MPa]
σ	Limite de resistência à tração ou compressão [MPa]

LISTA DE SIGLAS

ABRATEC	Associação Brasileira de Análise Térmica e Calorimetria
ASTM	American Society for Testing and Materials
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
ISO	International Organization for standardization
EUA	Estados Unidos da América
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
UENF	Universidade Estadual do Norte Fluminense
ASLE	American Society of Lubrication Engineers
O.E.C.D.	Organization for Economic Cooperation and Development

Resumo:

Este trabalho trata da preparação, processamento, caracterização microestrutural e mecânica de ligas Ti-30Nb-4Sn, visando a fabricação de um biomaterial para aplicação como implante ortopédico. As amostras foram preparadas via metalurgia do pó e sinterizadas a 1200°C, 1250°C e 1300°C, sendo resfriadas no próprio forno, ou seja, aquecidas no campo β , seguido de resfriamento lento. Obteve-se uma microestrutura com a fase α precipitada na matriz de Ti β , ou seja, uma liga do tipo $\alpha + \beta$. Tais amostras foram caracterizadas, no tocante à microestrutura, via microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura, microscopia confocal e difração de raios-X, enquanto que, quanto ao comportamento mecânico, foram avaliadas por meio de testes de dureza e microdureza Vickers, ensaio de abrasão, para determinação do índice de desgaste linear (IDL) e ensaios de compressão, com o objetivo de avaliar o módulo elástico e a tensão de escoamento. Para complementar a caracterização, os pós de titânio, nióbio e estanho foram misturados, nas devidas proporções e submetidos a ensaios de calorimetria exploratória diferencial (DSC), o que permitiu avaliar o comportamento da liga durante os ciclos de aquecimento e resfriamento. Os resultados obtidos indicam que a liga apresenta a fase α , β e as fases martensíticas α' e α'' . O comportamento mecânico das amostras depende, diretamente, das fases presentes na microestrutura, bem como da temperatura de sinterização. Constatou-se, também, que a densidade, a porosidade e a rugosidade, assim como, o módulo de elasticidade, a dureza, a microdureza e o IDL, apresentaram variações nos resultados, em função da temperatura de sinterização, sinalizando para a temperatura de sinterização de 1300°C como o melhor resultado. Finalmente, observou-se que os resultados apresentados comprovam a revisão bibliográfica, alcançam o objetivo proposto e indicam a liga Ti-30Nb-4Sn para uma possível aplicação como dispositivo ortopédico para implante.

Palavras-Chave: Biomaterial, Ligas de Titânio do tipo Ti-Nb-Sn, Caracterização Microestrutural, Metalurgia do Pó, Temperatura de Sinterização, Comportamento Mecânico.

Abstract:

This work deals with the preparation, processing, microstructural and mechanical characterization of Ti-30Nb-4Sn alloys, aimed at a future biomaterial manufacture for use as orthopedic implants. Samples were prepared via powder metallurgy and sintered at 1200°C, 1250°C and 1300°C and cooled inside the oven itself, that is, heated in β field followed by slow cooling. Following this procedure, it was obtained a microstructure with the α phase precipitated in the matrix of β Ti, that means an alloy of ($\alpha + \beta$) type. These samples were characterized with regard to microstructure by optical microscopy, scanning electron microscopy, confocal microscopy and X-ray diffraction, while the mechanical behavior was assessed by means of Vickers hardness and microhardness tests, abrasion test, for determination of the linear Wear Index (LWI), and compression tests, in order to evaluate the elastic modulus and the yield stress. To complete the characterization, titanium, niobium and tin powders were mixed in the right proportions and subjected to differential scanning calorimetry (DSC) tests, which allowed the alloy behavior evaluation, during heating and cooling cycles. The obtained results show that the alloy is composed by the α and β phases and martensitic phases α' and α'' . The mechanical behavior of the samples depends, directly, on the present phases in the microstructure as well as the sintering temperature. It was also found that the density, the porosity and the roughness, as well as the elastic modulus, hardness, microhardness and LWI, showed respective variations, in results, depending on the sintering temperature, and they point to the sintering temperature of 1300°C as the best result. Finally, it was observed that the presented results confirm the literature review, achieve the proposed objective and indicate Ti-30Nb-4Sn alloy like a possible application as orthopedic implant device.

Keywords: Biomaterial, Titanium Alloys of the type Ti-Nb-Sn, Microstructural Characterization, Powder Metallurgy, Sintering Temperature, Mechanical Behavior.

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

1.1 ASPECTOS GERAIS

A procura por biomateriais com características adequadas para restauração e substituição dos tecidos ósseos no corpo humano vem crescendo muito nos últimos anos. A motivação para isso está na busca por saúde e qualidade de vida, aliados as causas como o avanço tecnológico, aumento na expectativa de vida da população e das fraturas traumáticas, então, torna-se uma questão de utilidade pública a pesquisa e o desenvolvimento de novos materiais para suprir essa necessidade, assim, o avanço nas pesquisas com biomateriais, é de fundamental importância para o aumento na qualidade de vida das pessoas que sofrem por traumas ou patologias que afetam o metabolismo ósseo.

É fato que, a qualidade de vida dos brasileiros aumentou e, o aumento na qualidade de vida, fez com que nos últimos anos, a nossa esperança de vida aumentasse consideravelmente. Dados do IBGE mostrados na figura 1 apontam para: em 2050 o Brasil terá aproximadamente 30% da população acima de 60 anos (Silva, 2010).

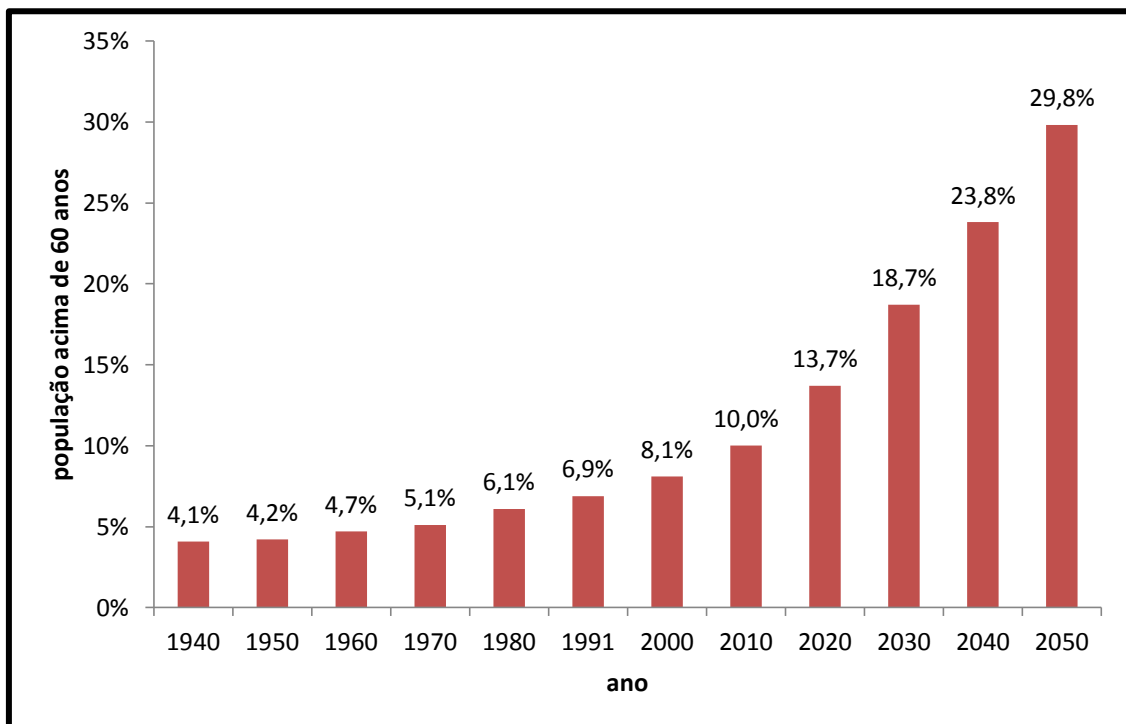


Figura 1- Porcentagem da população brasileira acima de 60 anos desde 1940 e uma previsão até 2050 (adaptado de Silva, 2010).

Também, dados do Fórum de Biotecnologia e Biomateriais realizado pela Universidade Federal do Rio de Janeiro - Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-graduação e Pesquisa de Engenharia, através do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, mostram que biomateriais é uma parte importante dos cerca de 300.000 produtos para uso na área da saúde, onde:

- em 2000, o mercado mundial de biomateriais foi estimado em 23 bilhões de dólares, com taxa de crescimento de 12% ao ano;
- em 2010, a previsão era ultrapassar os US\$ 50 bilhões;
- a participação dos EUA situa-se entre 35-45% do mercado mundial;
- o mercado europeu é responsável por cerca de 25%;
- somente o mercado músculo-esquelético foi estimado em 24 bilhões de dólares em 2005, com US\$13,3 bilhões correspondendo ao mercado norte-americano;
- em 2004, os gastos do SUS com ortopedia totalizaram cerca de 60 milhões de reais, com 6337 itens (exceto insumos) fornecidos por 39 empresas e preços de lista variando entre R\$ 3,17 e R\$ 48.000,00. O procedimento de artroplastia total de quadril gerou no âmbito do SUS - quase 10 mil internações e um gasto total de quase R\$ 30 milhões para a compra de próteses.

Devido à diversidade de produtos considerados biomateriais, foi necessário separar os grupos ou produtos com relevância econômica. Considerando os itens de maior impacto em cada grupo, os maiores gastos são com as áreas cardiovascular (variando de 56 a 80%), seguido pela ortopedia (de 36 a 20%). Estes números não refletem a demanda real por estes serviços, uma vez que, com o aumento continuado da longevidade do brasileiro, haverá necessidade de se ampliar a oferta desta tecnologia (Soares, 2005).

Destaca-se também, uma pesquisa que aponta para uma estimativa de crescente incidência de casos de fraturas seguidas de intervenções cirúrgicas. Em 2050 mais de 6,3 milhões de pessoas terão que passar por cirurgias de reconstituição articular por ano. No Brasil, um dos poucos estudos sobre o tema, relata o alto índice de 343 casos de fraturas do fêmur para cada 100 mil habitantes com idade acima de 60 anos. Outro dado alarmante é o número de cirurgias de reparo, feitas quando as próteses falham prematuramente (Oliveira, 2013).

As doenças osteometabólicas incluem os distúrbios generalizados do esqueleto. A osteoporose é a mais frequente das doenças osteometabólicas e é a principal causa de fraturas ósseas em mulheres pós-menopausadas e de pessoas idosas em geral (Rodrigues, 2003).

A osteoporose não é uma patologia fatal, mas é uma doença com alta morbidade. As principais manifestações clínicas da osteoporose são as fraturas, sendo as mais frequentes as de vértebras, de fêmur e de antebraço e em qualquer região do esqueleto com alto percentual de osso trabecular. As fraturas causadas pela osteoporose e as incapacidades dela resultantes têm um grande impacto na saúde das populações idosas e requerem frequentemente hospitalização, reabilitação e cuidados domiciliares (Rodrigues, 2003).

A partir dos 50 anos, 30% das mulheres e 13% dos homens poderão sofrer algum tipo de fratura por osteoporose ao longo da vida. Os números mostram que os registros de fraturas osteoporóticas dobraram na última década, são quase 1.700.000 fraturas de fêmur no mundo, uma a cada 20 segundos e com estimativas de atingir seis milhões de pessoas em 60 anos (Rodrigues, 2003).

Os locais anatômicos de ossos trabeculares (vértebras, rádio distal e fêmur) são as regiões onde as fraturas relacionadas com idade ocorrem mais frequentemente. Na maioria das populações, a taxa de incidência aumenta exponencialmente com a idade (Rodrigues, 2003), como ilustrado na figura 2.

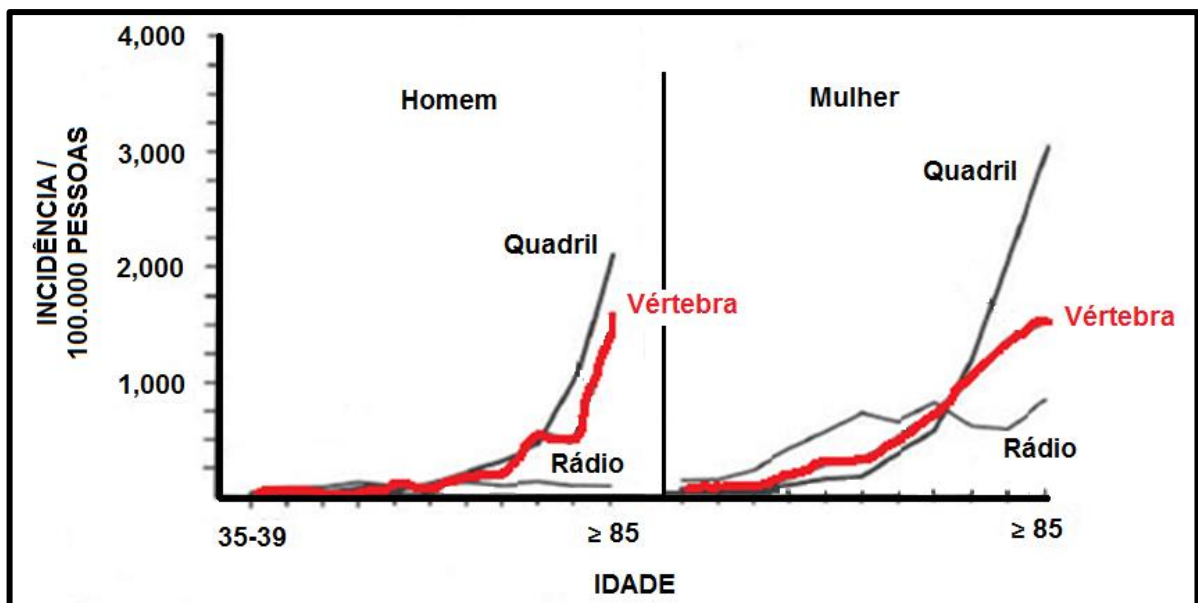


Figura 2 - Incidência de fraturas de quadril, vértebra e rádio distal relacionadas com a idade em homens e mulheres (adaptado de Rodrigues, 2003).

A importância clínica da osteoporose reside, portanto, na maior incidência de fraturas. Além das fraturas de fêmur, ocorrem ainda fraturas vertebrais, de punho e de rádio distal.

Ainda com referência a figura 2, destaca-se que, a maior incidência de fratura é a fratura de quadril, mas, as fraturas nas vértebras também apresentam valores expressivos. Por outro lado, é possível observar que as mulheres possuem risco de fraturas superior ao homem na faixa etária acima de 85 anos, principalmente com relação à fratura de quadril e rádio distal (Rodrigues, 2003). As previsões para o surgimento de fraturas osteoporóticas na mulher em função da idade é de 40%, 7% e 25%, respectivamente, para as idades de 50, 60 e 80 anos (Rodrigues, 2003).

A susceptibilidade da fratura óssea depende de vários fatores como a propensão à queda, acuidade visual, resposta à queda e resistência óssea, sendo que a ocorrência de fratura é determinada pelas propriedades biomecânicas do osso em adição aos fatores relacionados com estilo de vida e as características das quedas.

Para se estimar o risco de fratura, considera-se o peso de todas as variáveis das quais ela é dependente. A fratura é um resultado da diminuição da resistência e rigidez óssea associada com traumatismos (Rodrigues, 2003), ilustrado na figura 3.

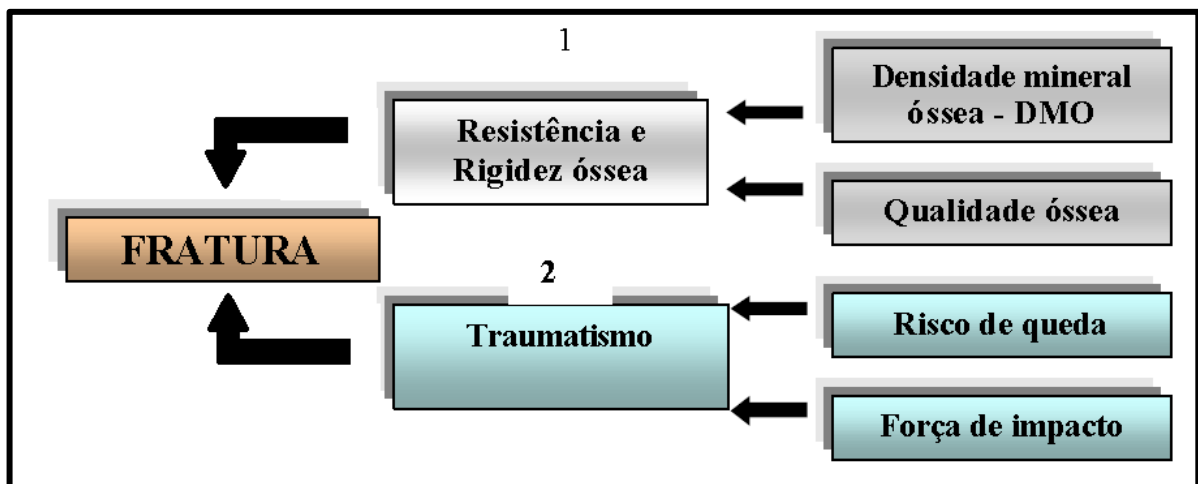


Figura 3 - Fluxograma mostrando elementos responsáveis pela fratura. 1) A resistência óssea depende da densidade e da qualidade óssea 2) O traumatismo depende de fatores relacionados com a queda e a força de impacto (Rodrigues, 2003).

Em sua pesquisa sobre as fraturas das regiões torácica e lombar da coluna vertebral, Rios et al., (2006), avaliaram retrospectivamente 33 pacientes portadores de fraturas tóraco-lombares com o objetivo de categorizar e avaliar os fatores relacionados a esta patologia. O mecanismo de trauma mais frequente foi queda de

altura, presente em 24 casos. Na maioria dos pacientes (57,6%) as fraturas localizaram-se na transição tóraco-lombar (T12-L1), como mostrado na figura 4, assim, em uma parte dos pacientes portadores destas lesões, a indicação cirúrgica é clara e evidente (Rios et al., 2006).

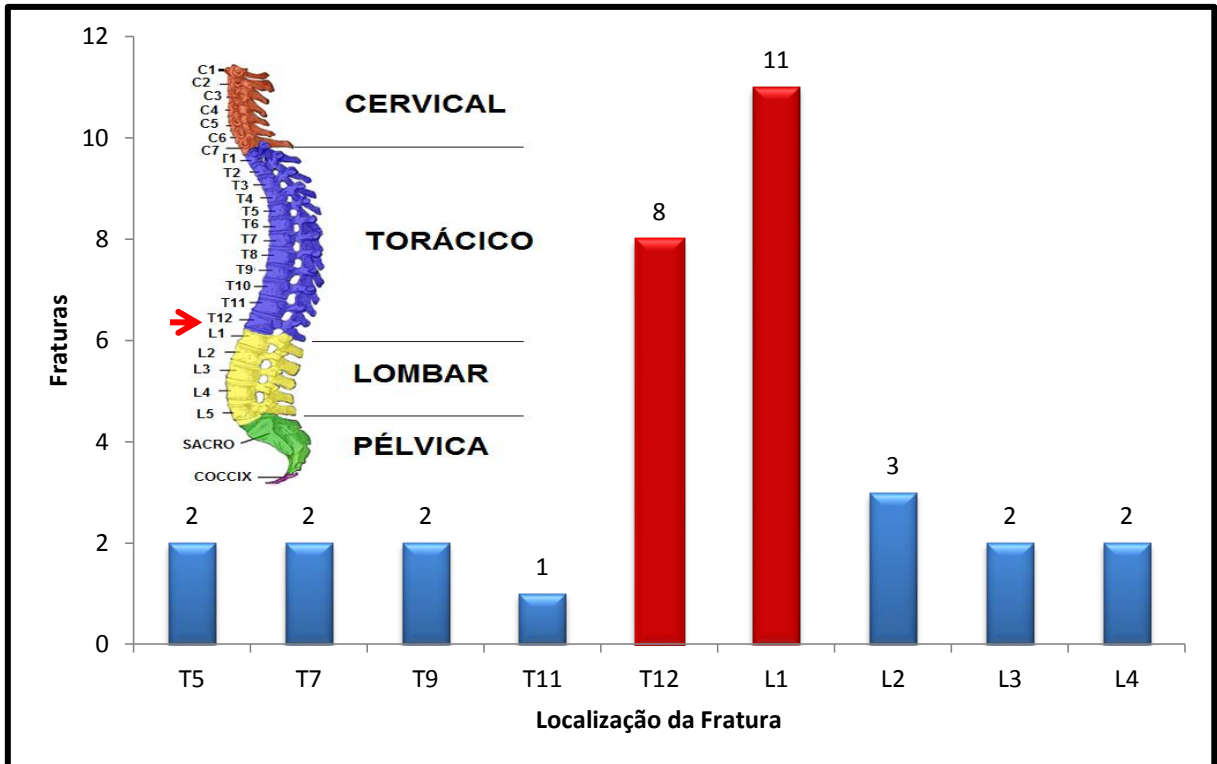


Figura 4 – Distribuição do número de pacientes (fraturas) em relação à localização das fraturas tóraco-lombares (adaptado de Rios et al., 2006).

Outro aspecto importante a ser considerado quando se fala em biomateriais é a sua resposta biológica. Na verdade, tanto o efeito do material / dispositivo e tecidos do hospedeiro no dispositivo pode conduzir a falha do dispositivo. Além disso, um biomaterial deve sempre ser considerado no contexto da sua forma, método de fabricação e propriedades físicas, mecânicas, químicas e biológicas (Ratner et al., 2013).

Em aplicações médicas, biomateriais raramente são usados com materiais de forma isolada, mas são mais comumente aplicados como dispositivos ou implantes. A tabela 1 apresenta algumas aplicações para materiais sintéticos no corpo. Ela inclui muitos materiais que são geralmente classificados como "biomateriais". Nota-se que, os metais, ligas, cerâmicas, polímeros, vidros, átomos de carbono e materiais compósitos são listados (Ratner et al., 2013).

Tabela 1- Algumas aplicações de materiais sintéticos e naturais em medicina
(adaptado Ratner et al., 2013)

Aplicação	Tipos de Materiais
Sistema esquelético próteses (quadril, joelho)	aço inoxidável, liga de Ti-Al-V, outras ligas de Ti, polietileno
Placa óssea de fixação fratura	aço inoxidável, liga cobalto-cromo
Fixação óssea	poli (metacrilato de metilo)
Reparação de defeito ósseo	hidroxiapatita
Ligamento Artificial de tendão	teflon, Dacron
Implante dental	liga de Ti-Al-V, aço inoxidável, polietileno
Sistema cardiovascular	dacron, teflon, poliuretano, Tecido reprocessado, aço inoxidável, carbono, borracha de silicone
Órgãos	compósito de Silicone, poliuretano
Lente de contato, bandagem de córnea	acrilato de silicone, hidrogel, Colágeno.

1.2 MATERIAIS

O corpo humano é constituído por três componentes básicos: água, colágeno e hidroxiapatita. Este último representa a fase mineral dos ossos e dentes que é responsável por fornecer estabilidades estruturais ao corpo, protegendo órgãos vitais como pulmões e coração, e funcionando como um depósito regulador de íons. Em casos de acidentes, doenças ou por desgaste, os órgãos podem perder sua funcionalidade, neste caso, visando melhorar a qualidade de vida, a ciência desenvolveu os biomateriais (Rodrigues, 2003).

Entre os materiais metálicos mais utilizados para a fabricação de próteses ortopédicas e implantes dentários estão os aços inoxidáveis, ligas a base de cobalto e o titânio. O titânio puro possui $4,51 \text{ g/cm}^3$ de massa específica, que é a metade dos demais materiais de implante, aliado às suas boas características de biocompatibilidade e resistência à corrosão, isto, o faz bastante promissor para aplicação como material de implante cirúrgico (Lopes, 2009).

O titânio é reconhecidamente o biomaterial metálico que apresenta a melhor combinação de propriedades mecânicas e biocompatibilidade, adequadas às aplicações estruturais, como no caso dos implantes cirúrgicos. O principal problema

na produção de peças de titânio é o alto custo da matéria prima e do seu processamento. O advento de processos alternativos aos processos convencionais para a fabricação de produtos de titânio, como a metalurgia do pó, possibilitou a redução do custo de fabricação, através da produção de componentes com formato próximo ao do produto final (Oliveira, 2003).

Apesar de o titânio puro ser química e biologicamente compatível com o corpo humano, o seu módulo elástico deixa a desejar e ele é pouco resistente para a fabricação de próteses que devem suportar pesos e impactos. Em razão destas características, há a necessidade de se buscar outros elementos de liga para uso com o titânio e, desta forma, aumentar a sua resistência mecânica, diminuir o seu módulo elástico, melhorar a sua biocompatibilidade e a sua resistência à corrosão (Souza, 2009).

Hoje, uma variedade de artigos que descrevem as pesquisas envolvendo ligas com titânio são cada vez mais frequentes, onde são abordados temas como: materiais, propriedades mecânicas, tratamento térmico, modificações superficiais, microestrutura, avaliação da biocompatibilidade e inclusive desenvolvimento de máquinas para teste de próteses, assim, isso são alguns exemplos de pesquisa com ligas de titânio.

As ligas titânio-alumínio-vanádio, como exemplo, a liga Ti-6Al-4V é muito utilizada em implantes ortopédicos e dentários, porém, devido à toxicidade dos elementos Al e V, e do seu módulo de elasticidade (110 a 114 GPa) ser considerado alto em relação ao do osso (10 a 35 GPa), para o osso cortical, assim, outras ligas estão sendo desenvolvidas e pesquisadas (Duvaizem, 2009).

As ligas mais promissoras são as que apresentam Nb, Zr, Mo e Ta como elementos de liga adicionados ao Ti (Araújo et al., 2008). Ressalta-se que outros elementos de liga são objetos de estudo, como por exemplo, o Sn, que é um dos componentes da liga deste trabalho. O titânio junto com outros elementos de liga são os principais elementos utilizados para implantes devido às características de alta resistência mecânica, alta resistência à corrosão, baixo peso e biocompatibilidade.

Dentre as ligas de titânio desenvolvidas, as do tipo β apresentam menores módulos de elasticidade, maiores relação resistência/peso e peso específico ligeiramente superior dentre as ligas de titânio (Aleixo, 2009). O módulo de elasticidade é uma

propriedade importante dos materiais para aplicações em implantes, pois a insuficiente absorção de impactos pode levar à perda óssea e da prótese. Apesar de possuírem mais vantagens do que desvantagens, as ligas de titânio β ainda têm uma participação inexpressiva no mercado de ligas de titânio, do qual a liga Ti-6Al-4V ($\alpha + \beta$) responde por 65% (Araújo et al., 2008).

1.3 HISTÓRICO

Em um breve histórico a respeito da utilização do titânio e suas ligas como material de implante em animais, destaca-se os relatos de que os romanos, os chineses e os astecas já utilizavam o ouro há milhares de anos em reparos dentais. Entretanto, o desenvolvimento de biomateriais, dentro de padrões científicos rigorosos apenas iniciou-se no século XIX.

Dentre os obstáculos enfrentados na execução desses estudos figuravam a rejeição do organismo aos materiais utilizados e as infecções decorrentes de cirurgias. Nas primeiras décadas do século XX, com a 1ª Guerra Mundial, a metalurgia teve desenvolvimento expressivo e resultou na concepção de novas ligas metálicas, incluindo os aços inoxidáveis.

O titânio comercialmente puro e suas ligas foram desenvolvidos como materiais estruturais para aplicação na indústria aeroespacial, mas passaram a ser os principais materiais para aplicações como implantes cirúrgicos e um dos primeiros experimentos, utilizando o titânio como material de implante, foi por volta de 1940 (Duvaizem, 2009), com resultados de compatibilidade com o tecido bastante favoráveis.

Assim, o início do desenvolvimento do titânio como material de implante foi marcado pelos fatos (Duvaizem, 2009):

1940 - início do desenvolvimento do titânio para utilização comercial e também a sua evolução como material para implante cirúrgico;

1950 - foi utilizado nos EUA como material de fixação em pequenas fraturas de forma pouca expressiva;

1960 - foi empregado mais extensivamente como material de implante;

1970 - aplicações como material de implante começaram a ser difundido.

1.4 DEFINIÇÕES E COMPORTAMENTO BIOLÓGICO

Aproveita-se este tópico, para esclarecer, de forma breve, alguns termos importantes já citados e outros que ainda aparecerão relativos a este trabalho.

Liga: uma substância metálica composta por dois ou mais elementos.

Compósito: no sentido de aumentar as propriedades mecânicas e físico-químicas, podem combinar-se tipos diferentes de materiais.

Biomateriais: materiais capazes de reconstruir ou substituir tecidos e funções corpóreas sem que reajam negativamente ao hospedeiro.

Bioinerte: os materiais bioinertes caracterizam-se por serem essencialmente inertes e não provocarem qualquer reação de corpo estranho no organismo onde são implantados.

Biotolerado: os materiais biotolerados são moderadamente aceitos pelos tecidos envolventes.

Biocompatibilidade: teste “in vivo”, é capacidade de um material, que em contato com o meio biológico deve ter um desempenho satisfatório em uma aplicação específica e não deve exercer nenhuma influência negativa e nem ser influenciado pelo meio que o cerca.

Biofuncionalidade: é um conjunto de propriedades que deve estar presente em um dispositivo para que esse possa desenvolver a função desejada (propriedades mecânicas, físicas, químicas e biológicas).

Bioativo: são aqueles que interagem com os tecidos adjacentes de forma semelhante à da parte natural que eles substituem, ou seja, desenvolvem ligações químicas com o tecido adjacente auxiliando no processo de união e fixação do implante (Duvaizem, 2009). Isso significa que o material bioativo é em primeiro lugar biocompatível (Szesz, 2010). Os bioreativos situam-se entre os bioativos e os bioinertes.

Citotoxicidade: um dos testes “in vitro”, que utiliza técnicas de cultura de células. Esse teste determina a morte, crescimento e outros efeitos, sobre as células.

Osseointegração ou Osteointegração: “uma ligação estrutural e funcional entre o tecido ósseo sadio e a superfície de um implante” (Szesz, 2010). Como mostrado na figura 5.

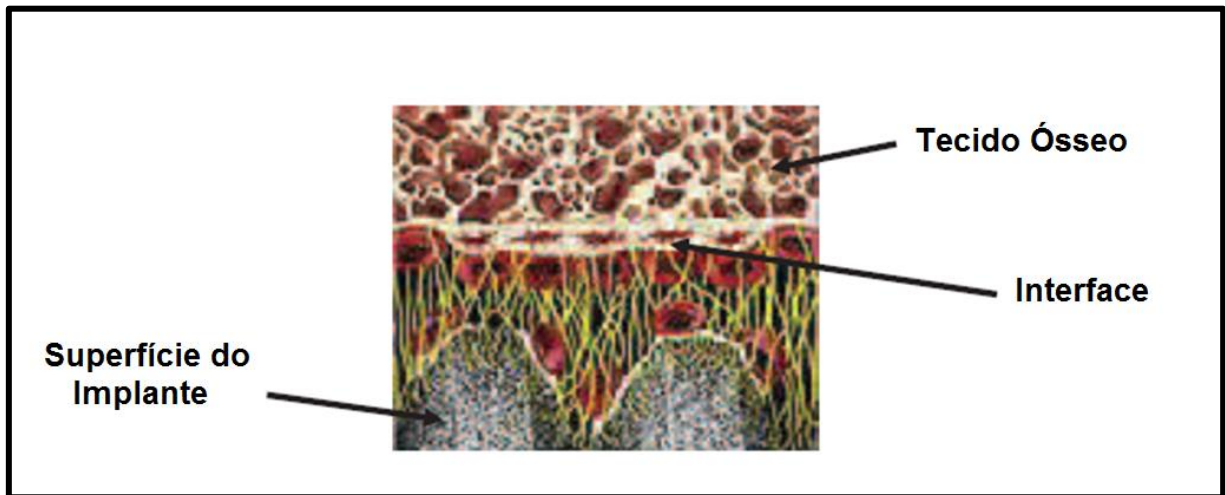


Figura 5 - Esquema ilustrativo da formação do tecido ósseo na superfície do implante (Rocha, 2010).

Adesão Óssea: a adesão ao tecido ósseo está restringida a um número limitado de materiais, que são denominados de bioativos. A adesão óssea foi definida como sendo: “o estabelecimento, através de processos físico-químicos, de uma continuidade entre o implante e a matriz óssea”.

Osteocondução: a osteocondução é a propriedade que alguns materiais possuem de poder guiar a formação óssea na sua superfície, quando são implantados em tecido ósseo.

Osteoindução: é a propriedade que alguns materiais possuem de induzir a formação de tecido ósseo quando são implantados em tecidos não ósseos.

Biomecânica: é o estudo da mecânica dos organismos vivos, ou seja, estuda a estrutura e a função dos sistemas biológicos utilizando métodos da mecânica.

Observa-se a existência de dois campos de estudo distintos na biomecânica: o das forças internas e o das forças externas. Assim, tem-se a biomecânica interna e a biomecânica externa. Faz parte da biomecânica interna, o estudo dos biomateriais, do sistema esquelético, do sistema nervoso e muscular. Para a biomecânica externa tem-se o estudo da cinética linear e angular, do equilíbrio e da mecânica dos fluidos (Souza, 2009). A figura 6 mostra um esforço na vértebra, como exemplo de biomecânica.

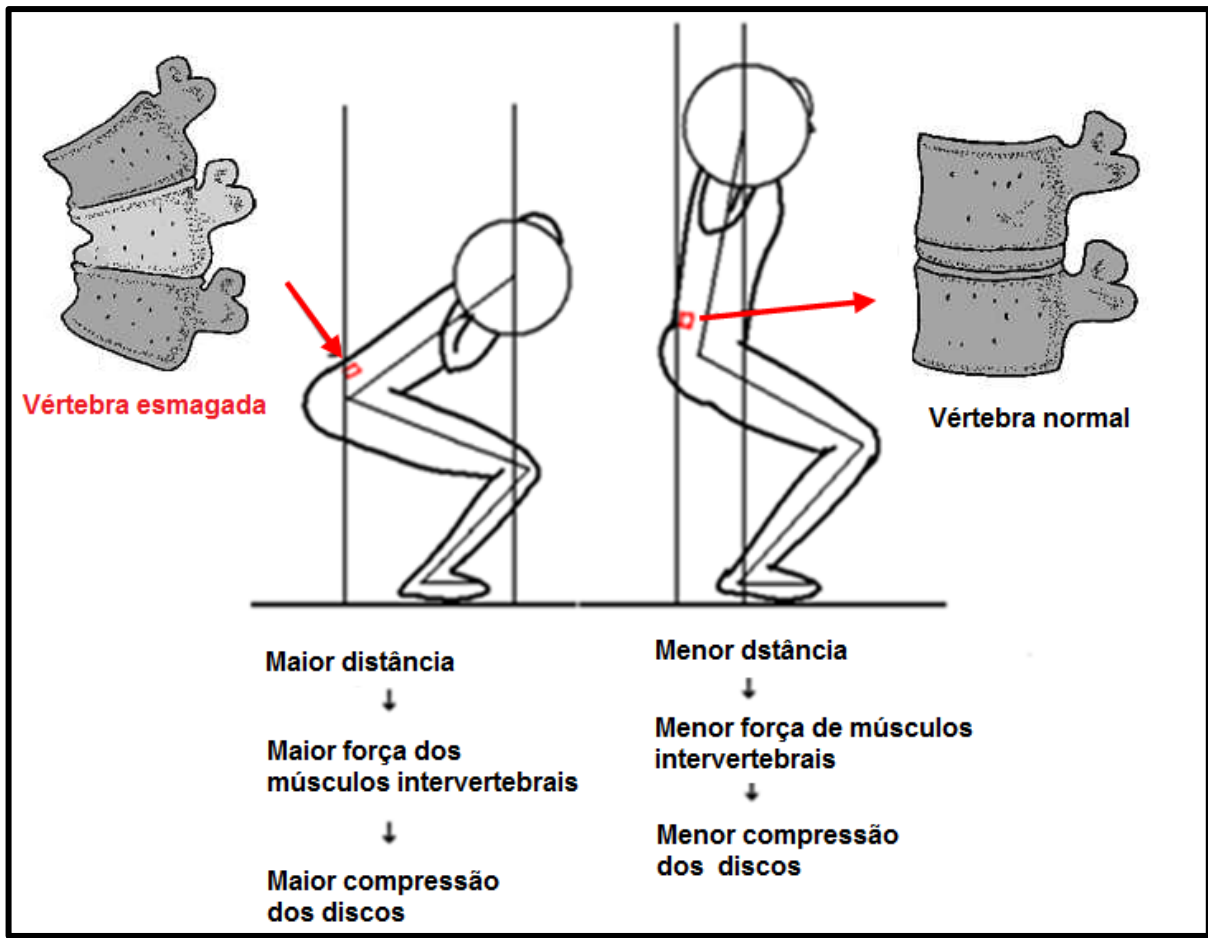


Figura 6 – Biomecânica: esforços na vértebra, biomateriais, etc.

Com base nestas definições, podemos dizer que um material ideal para confecção de implantes cirúrgicos seria aquele que fosse, ao mesmo tempo, biocompatível, bioativo e apresentasse a biofuncionalidade necessária (Duvaizem, 2009).

O titânio é um material biocompatível, entretanto não é bioativo. Existem vários métodos para tornar o titânio bioativo, e que resultam em diferentes superfícies com diferentes propriedades. A biocompatibilidade do titânio é devida a uma camada muito fina de óxido, que se forma naturalmente em sua superfície quando em contato com o oxigênio a temperatura ambiente (TiO_2 Rutilo).

Assim, os tecidos vivos que se encontram ao redor do implante ficam sempre em contato com a camada de óxido e não com o substrato. Fatores como composição, porosidade e rugosidade da superfície do titânio determinam a bioatividade, desempenhando um papel extremamente importante na resposta do ambiente biológico.

As propriedades da superfície do implante são decisivas para determinar a quantidade e qualidade das células aderidas sobre o implante, mas o crescimento do tecido ósseo é o fator que levará ou não à osseointegração.

O sucesso de um implante metálico depende de vários fatores, entre eles, a topografia da superfície do implante. Neste caso, o implante poroso permite a ocorrência do fenômeno de invasão tecidual no interior dos poros. Os implantes porosos devem apresentar porosidade interconectada, de forma que, tanto os poros, como os canais de interconexão, também devem apresentar tamanho suficiente que permita a infiltração das células no interior do material. A figura 7 apresenta estas características, destacando o osso natural e uma prótese de Ti confeccionada via metalurgia do pó, que é uma das técnicas de processamento de materiais metálicos que permite a obtenção de uma estrutura porosa.

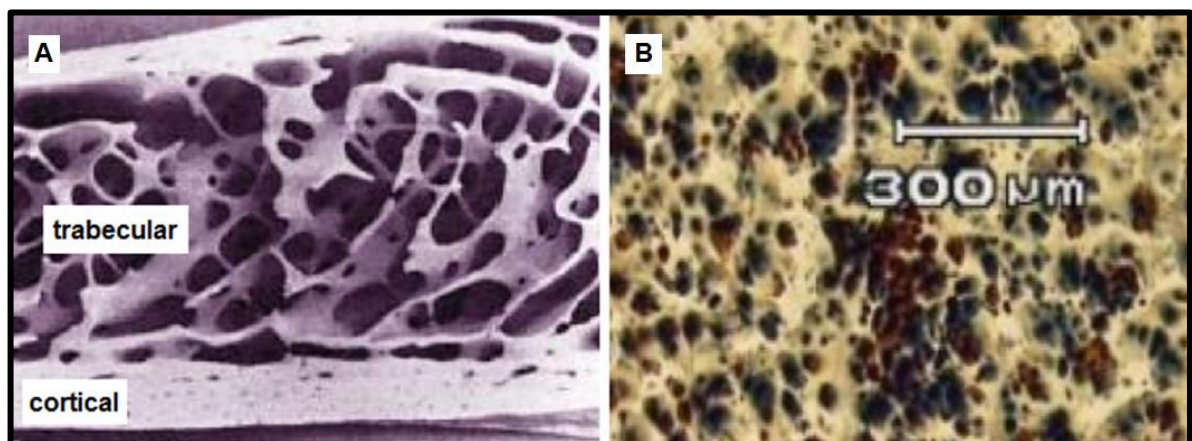


Figura 7- (A) Distinção entre dois tecidos ósseos (B) Imagem obtida em MEV de um corpo de prova de Ti (adaptado de Souza, 2009).

A substituição e recuperação de partes do corpo humano por materiais sejam do tipo metálico, polimérico, cerâmico ou compósito, englobam alguns aspectos como:

- reação do tecido ao implante;
- corrosão do implante;
- capacidade funcional e de projeto;
- propriedades mecânicas;
- implicações cirúrgicas.

Os estudos mostram que não existe um único material, ou um conjunto pequeno deles, que satisfaça a todas as condições e propriedades. Portanto, deve-se considerar um estudo detalhado das propriedades físicas, químicas, mecânicas e biológicas, ou seja, os requisitos para implantes (Duvaizem, 2009). De acordo com

Braga (2007), alguns fatores, ou requisitos, são fundamentais para que se possa obter uma interface osso/implante bem sucedida como: biocompatibilidade do material de fabricação do implante, distribuição do esforço mecânico aplicado sobre o conjunto prótese-implante e projeto do produto do implante. Esses requisitos são mais detalhados na figura 8.

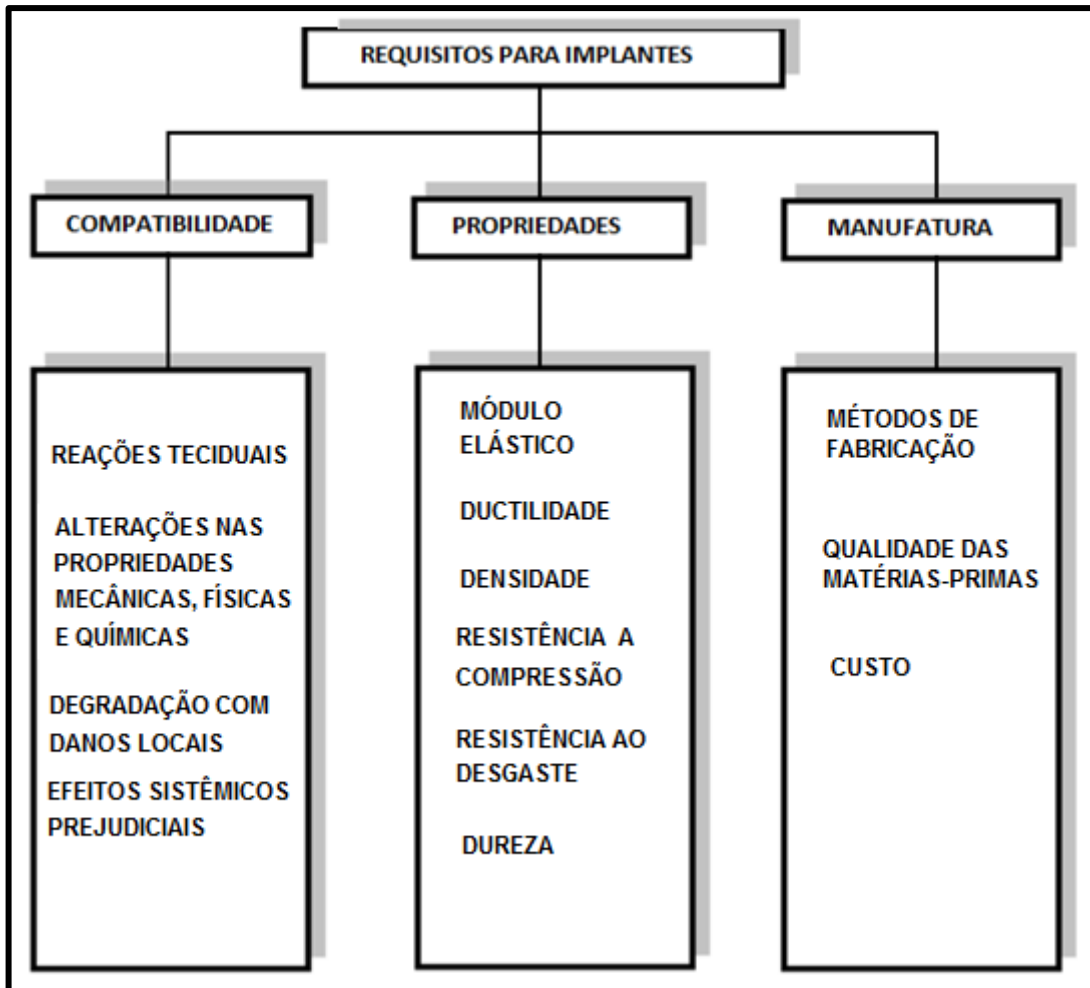


Figura 8 - Requisitos para implantes (adaptado de Braga, 2007).

1.5 OBJETIVO GERAL

Obtenção de uma liga com Ti-30Nb-4Sn, via metalurgia do pó, para futuro uso em reconstrução ou substituição de vértebras da coluna vertebral humana alcançando resultados satisfatórios nos objetivos específicos.

1.5.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Adequar o módulo elástico da liga proposta neste trabalho ao do osso humano da coluna vertebral.

- Desenvolver um material com a porosidade necessária para atender o objetivo geral;
- Obter propriedades físicas satisfatórias (densidade, módulo de elasticidade);
- Realizar análise microestrutural para caracterização da liga;
- Realizar análise térmica para melhor acompanhar os principais eventos térmicos que ocorrem com a liga durante a sinterização;
- Realizar ensaios mecânicos para verificar se a propriedades mecânicas serão atendidas: (resistência abrasão, tensão de escoamento, dureza e microdureza Vickers).

1.6 JUSTIFICATIVA E INEDITISMO

A necessidade de se buscar materiais que apresentem resultados satisfatórios e que tornem o produto aplicável, de modo que, os resultados alcançados sejam no mínimo iguais aos já obtidos, ou ainda, melhores em comparação com outras pesquisas, sendo assim, aumentar a oferta de materiais de implantes com tecnologia acessível.

Também destaca-se as pesquisas citadas no item 1.1 deste capítulo, que sinalizam para uma crescente demanda por implantes cirúrgicos que possam agregar melhores resultados físicos e biológicos para o indivíduo transplantado, sem que haja necessidade de cirurgia de reparo e troca do implante.

Outro ponto importante, no qual as pesquisas recentes apontam para a seguinte questão: apesar das ligas de titânio apresentarem melhores resultados físicos e possuírem mais vantagens do que desvantagens, ainda possuem uma participação inexpressiva no mercado. Entre alguns dos fatores para essa participação inexpressiva, apresenta-se o custo mais elevado para se obter tais ligas, além da falta de dados de projeto.

Estudos realizados envolvendo ligas de titânio mostrando os efeitos da adição dos elementos de liga, como os estabilizadores da fase β , mostram que, a presença do elemento Nb junto com Sn no presente trabalho, visam melhorar os resultados das propriedades mecânicas e sua aplicação como implante.

A busca por saúde e qualidade de vida são fatores que motivam, e ao mesmo tempo, justificam o presente trabalho. Implantes metálicos são amplamente utilizados na medicina ortopédica, como também na odontologia, com o principal motivo de restabelecer função. O possível insucesso destes implantes pode estar relacionado com causas tais como: o tipo de material escolhido, a forma de fabricação, e a superfície do material. Todas essas causas motivam a pesquisa multidisciplinar que é apresentada no presente trabalho com o propósito de aumentar a taxa de sucesso dos implantes.

Como já descrito anteriormente, o sistema Ti-Nb-Sn é um sistema relativamente novo, principalmente quanto ao seu estudo de propriedades visando sua aplicação como biomateriais, existindo poucos trabalhos na literatura. Os trabalhos encontrados na literatura mostram que as ligas deste sistema possuem alto valor de microdureza, baixo módulo de elasticidade, alta resistência à compressão e alto limite de escoamento quando comparados com o TiCP e materiais tradicionais. Além disso, este sistema possui o efeito de memória de forma. As ligas que são compostas por titânio, nióbio e estanho, entre outros, integram uma nova classe de ligas de titânio, sem a presença de alumínio e vanádio, que apresentam toxicidade.

Para o Brasil, pesquisas de ligas metálicas que contêm nióbio são de extrema importância, pois o país domina a tecnologia de produção de nióbio. As reservas nacionais desse elemento correspondem a cerca de 98% da reserva mundial (Lima, 2010). Assim, estudos de materiais que contêm nióbio estão diretamente relacionados ao desenvolvimento científico, tecnológico e econômico do país.

Considerando todos os aspectos aqui citados, o caráter de ineditismo desta pesquisa refere-se ao processamento de uma liga com titânio, nióbio e estanho, onde os percentuais em peso dos elementos de liga, a técnica de processamento (metalurgia do pó convencional), com a temperatura de sinterização variando em 1200°C, 1250°C e 1300°C são inéditos.

CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DOS ELEMENTOS Ti, Nb e Sn

O titânio é um elemento metálico muito conhecido por sua excelente resistência à corrosão e por sua elevada resistência mecânica. Possui baixa condutividade térmica e elétrica, é um metal leve e com baixa densidade, quando puro, é dúctil. Por sua vez, o nióbio é um metal de alto ponto de fusão, com densidade pouco superior ao ferro, sendo destinado a várias aplicações objetivando agregar, em geral, mais resistência mecânica, tenacidade e leveza ao produto final. Por outro lado, entre as principais propriedades e características do estanho, temos a sua elevada resistência a corrosão, além de ser um material não tóxico e aderente a quase todos os metais.

A tabela 2 destaca e são comparadas as propriedades físico-químicas dos elementos da liga proposta para este presente trabalho, propriedades estas que contribuem para a aplicação destes elementos no processamento da mesma.

Tabela 2 - Propriedades físico-químicas dos elementos Ti, Nb e Sn.

Grandeza	Unidade	Ti	Nb	Sn
Densidade	kg/m ³	4507	8570	7310
Ponto de fusão	°C	1668	2477	231,9
Calor de fusão	kJ/mol	18,7	26,4	7
Ponto de ebulição	°C	3287	4742	2602
Calor de vaporização	kJ/mol	425	682	295
Eletronegatividade	Pauling	1,54	1,6	1,96
Estados de oxidação	-	+4 +3	+5+3	+4 +2
Resistividade elétrica	10 ⁻⁸ Ω m	40	15	11
Condutividade térmica	W/(m°C)	22	53,7	66,6
Calor específico	J/(kg°C)	523	265	227
Coefficiente de expansão térmica	10 ⁻⁵ (1/°C)	0,86	0,73	2,2
Coefficiente de Poisson	-	0,32	0,4	0,36
Módulo de elasticidade	GPa	116	105	50
Dureza	Vickers (HV)	90 - 160	81	-
Raio atômico	nm	0,145	0,143	0,151
Estrutura cristalina	-	Hexagonal	CCC	Tetragonal

De acordo com Pereira (2008), existe uma variedade de ligas a base de titânio que, nos últimos anos, vem sendo estudadas e aplicadas como implantes cirúrgicos. Isso é devido às suas boas propriedades físicas, químicas, mecânicas e biológicas,

destacando a resistência à corrosão e a sua menor densidade em comparação com outras ligas metálicas para uso biomédico.

Destaca-se, também, a sua capacidade de resistir a uma ampla variedade de agentes corrosivos, de formar ligas com pseudo-elasticidade e efeito memória de forma. O uso de Nb e do Sn em ligas de titânio é devido à alta biocompatibilidade e capacidade de promoverem a redução do módulo elástico. No que diz respeito ao titânio e suas ligas, as propriedades mecânicas são afetadas, de forma significativa, pela microestrutura e tratamentos termo-mecânicos (Sá, 2013).

Boa ductilidade e resistência à fratura são argumentos suficientes para a sua aplicação, principalmente para uso biomédico, não permitindo erros e desgaste prematuros (Pereira, 2008). A tabela 3 mostra as propriedades mecânicas descritas pela ASTM de alguns materiais utilizados em implantes e do osso humano.

Tabela 3 – Propriedades mecânicas de alguns materiais utilizados em implantes e do osso humano (adaptado de Aleixo, 2009).

Material	σ_T (MPa)	σ_e (MPa)	Dureza Vickers (HV)	E (GPa)
AISI 316L	957	730	-	190
AISI 316L Recozido	650	280	190	211
Liga Co-Cr fundida	690	490	300	241
Titânio cp	710	470	-	105
Ti-6Al-4V	1000	970	-	105
TiNi	1045	690	-	85
TLM (Ti-Zr-Sn-Mo-b)	783	413	-	69
Osso humano	137,3	-	26,3	10-30

2.2 METALURGIA FÍSICA DO TITÂNIO E SUAS LIGAS

2.2.1 ASPECTOS GERAIS

O titânio apresenta duas formas alotrópicas em condições de equilíbrio termodinâmico: acima de 882°C é cúbico de corpo centrado (CCC), constituindo a fase matriz, denominada de fase β e abaixo desta temperatura apresenta estrutura hexagonal compacta (HC) denominada por fase α . O domínio destas duas fases é dividido pela linha β -transus e o seu deslocamento é determinado pela adição de elementos de liga e estas fases são estabilizadas através da presença destes elementos (Riguetti, 2005). É possível classificar tais fases em fases estáveis ou metaestáveis. As fases comumente encontradas em ligas de titânio no equilíbrio são: α e β (Lopes, 2009). A figura 9 destaca essas transformações do titânio puro.

O titânio puro exibe, em condições normais de temperatura e pressão, uma estrutura cristalina hexagonal compacta (HC) denominada fase α , (figura 9). Nessa estrutura, dois átomos são posicionados nas posições (0,0,0) e (1/3, 2/3, 1/2), com os parâmetros de rede $a = 0,295$ nm e $c = 0,468$ nm, proporcionando razão $c/a = 1,587$.

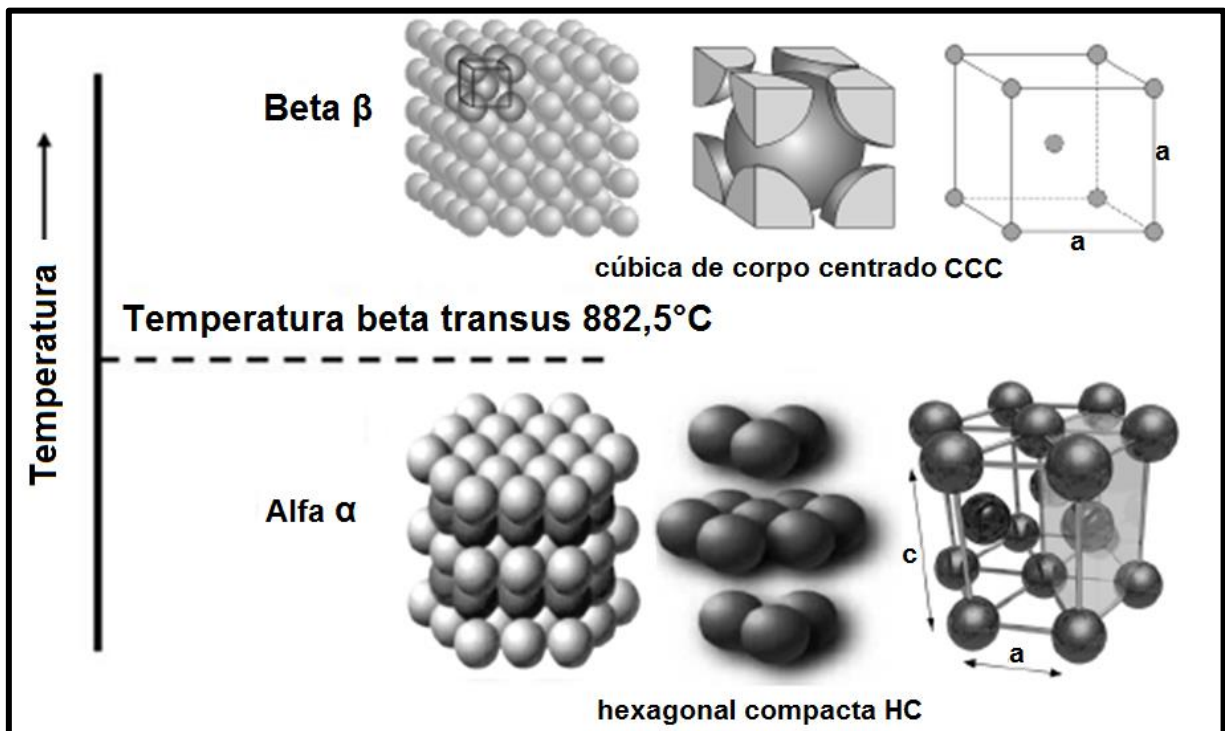


Figura 9 – Estrutura cristalina e transformações de fase do Ti puro (adaptado de Guimarães, 2012).

Entre outras características, o titânio apresenta um comportamento anisotrópico, ou seja, característica que um material possui na qual certa propriedade física varia com a direção. Isso pode ser observado na figura 10, onde destaca-se que o módulo de elasticidade (E) do titânio varia entre 145 GPa (tensão aplicada paralela ao eixo c) e 100 GPa (tensão aplicada perpendicularmente ao eixo c) (Lütjering et al., 2007).

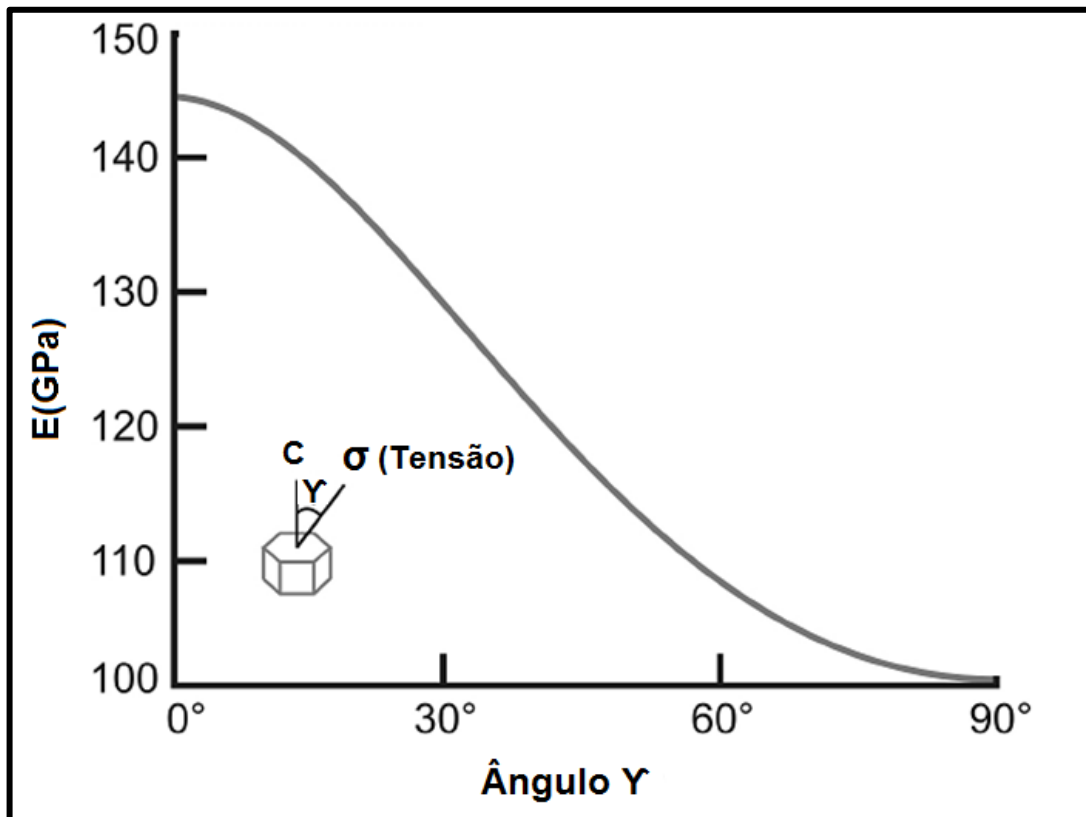


Figura 10 - Módulo de elasticidade (E) do monocristal de titânio α medido em função do ângulo γ (Lütjering et al., 2007).

A deformação plástica, tratamentos térmicos de solubilização, envelhecimento e respectivas variáveis como temperatura, tempo, grau de deformação, modo de deformação e taxa de resfriamento exercem papel de fundamental importância na morfologia da fase α . Para a fase α do titânio, os planos basais $\{0001\}$, prismáticos $\{10\bar{1}0\}$ e piramidais $\{10\bar{1}1\}$ e a família de direção $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ conferem ao cristal hexagonal compacto 12 sistemas de escorregamento. Porém, esse número é reduzido a apenas quatro pela ação combinada de alguns desses sistemas. Esse fenômeno explica a baixa ductilidade dessa fase (Lütjering et al., 2007).

Na fase β , dois átomos estão localizados nas posições $(0,0,0)$ e $(1/2, 1/2, 1/2)$, como mostra a figura 9, com o parâmetro de rede $a = 0,328$ nm. Devido à transformação alotrópica, já citada, não é possível medir o módulo de elasticidade da fase β à

temperatura ambiente do TiCP. Uma alternativa é trabalhar com sistemas binários com quantidade suficientemente altas de elementos β estabilizadores. De forma geral, pode-se afirmar que ligas β apresentam módulo de elasticidade menor que as ligas $\alpha + \beta$, que, por sua vez, apresentam módulo de elasticidade menor que o as ligas α (Niinomi, 2003 e Leyens et al., 2003).

Em ligas de titânio, transformações de fases no estado sólido podem ser induzidas por meio da aplicação de condições específicas de temperatura ou mesmo de tensões mecânicas. Dependendo da natureza dessas transformações de fase, microestruturas otimizadas, em relação a comportamentos mecânicos, podem ser obtidas (Lopes, 2009).

Algumas fases metaestáveis (α' , α'' , ω e β') são formadas em ligas de titânio principalmente por cisalhamento de planos atômicos, colapso de planos atômicos e separação de fases, como mostrado na figura 11.

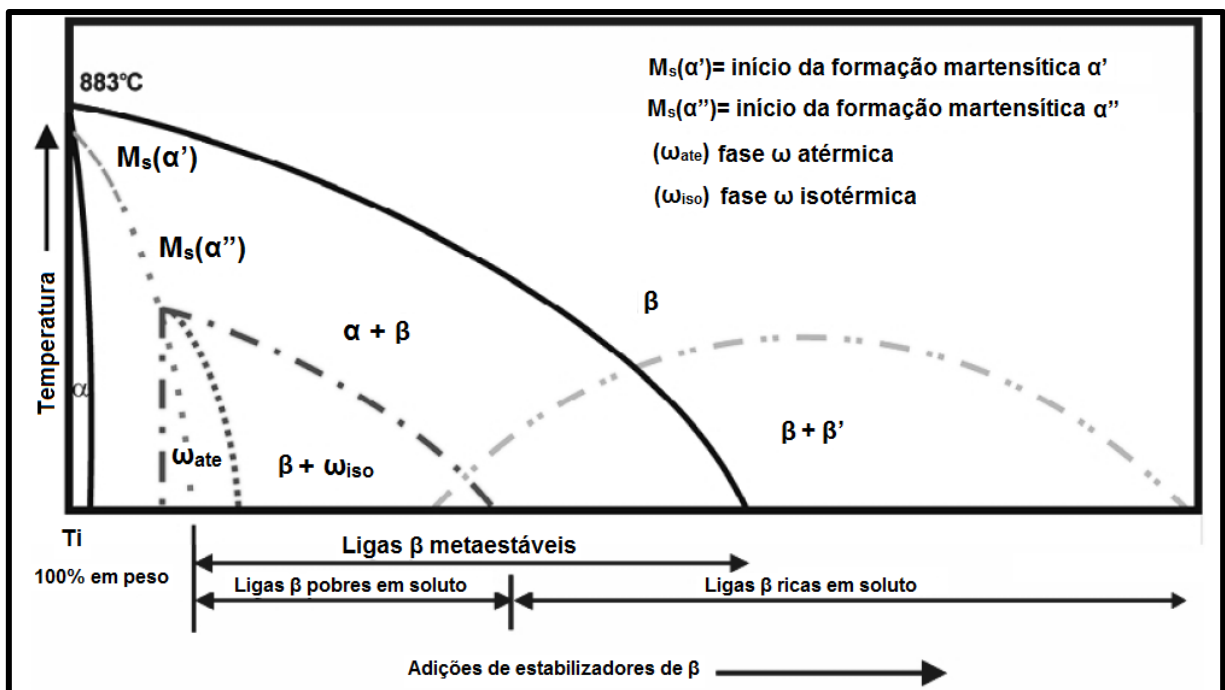


Figura 11- Diagrama de fases mostrando fases estáveis e metaestáveis em ligas de titânio isomorfas. As fases estáveis são indicadas por linhas contínuas enquanto que as metaestáveis, por linhas tracejadas (Nag et al., 2008).

A fase α' é uma estrutura supersaturada da fase α produzida por transformação martensítica (cisalhamento de planos atômicos) a partir da fase β . Apresenta duas morfologias distintas. Uma estrutura em forma de agulhas, semelhante à estrutura martensítica formada nos aços e outra, que é mais difícil de ser identificada, denominada por martensita acicular, conforme figura 12 (B). Como é produto de uma

transformação sem difusão atômica, apresenta a mesma composição da matriz com estrutura cristalina hexagonal (Ping et al., 2006).

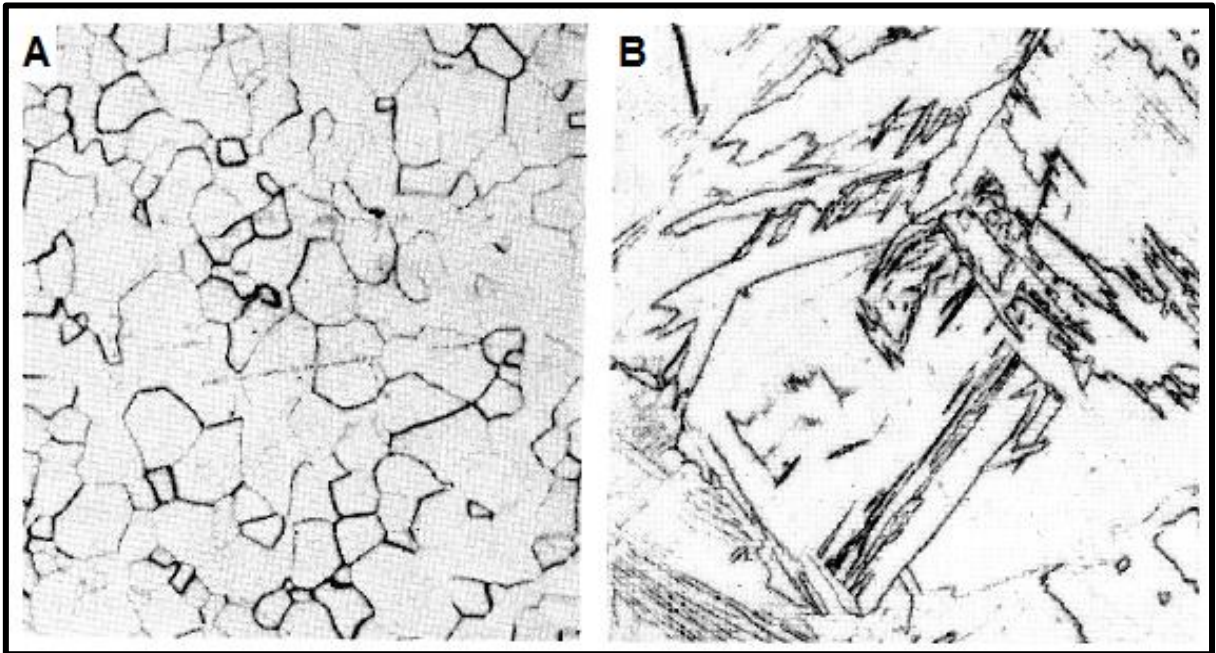


Figura 12 (A e B) – Microestruturas do titânio comercialmente puro (A) estrutura equiaxial α 100X (B) estrutura martensíticas acicular α' hexagonal 150X.

Acima de determinados teores de elementos β estabilizadores, a fase α' , produto da transformação martensítica $\beta \rightarrow \alpha'$, sofre distorção dando origem à fase martensítica ortorrômbica α'' , ilustrado na figura 13 (C). Entretanto, o aumento, demasiado, do teor de elementos betagênicos reduz, também, a temperatura final da transformação martensítica (M_f) que poderá se situar abaixo da temperatura ambiente, o que proporcionará retenção da fase β mesmo para resfriamentos rápidos (Moffat et al., 1988, Zhang et al., 2005, e Ping et al., 2006).

Para a fase α'' , basicamente, dois são os mecanismos que dão origem a esta fase: por meio do resfriamento rápido, a partir de temperaturas no campo β , devido ao movimento coordenado de átomos por uma espécie de processo de transformação por cisalhamento microscópico e homogêneo ou pela transformação martensítica induzida por tensão mecânica à temperatura ambiente (Laheurt et al., 2005 e Lütjering et al., 2007).

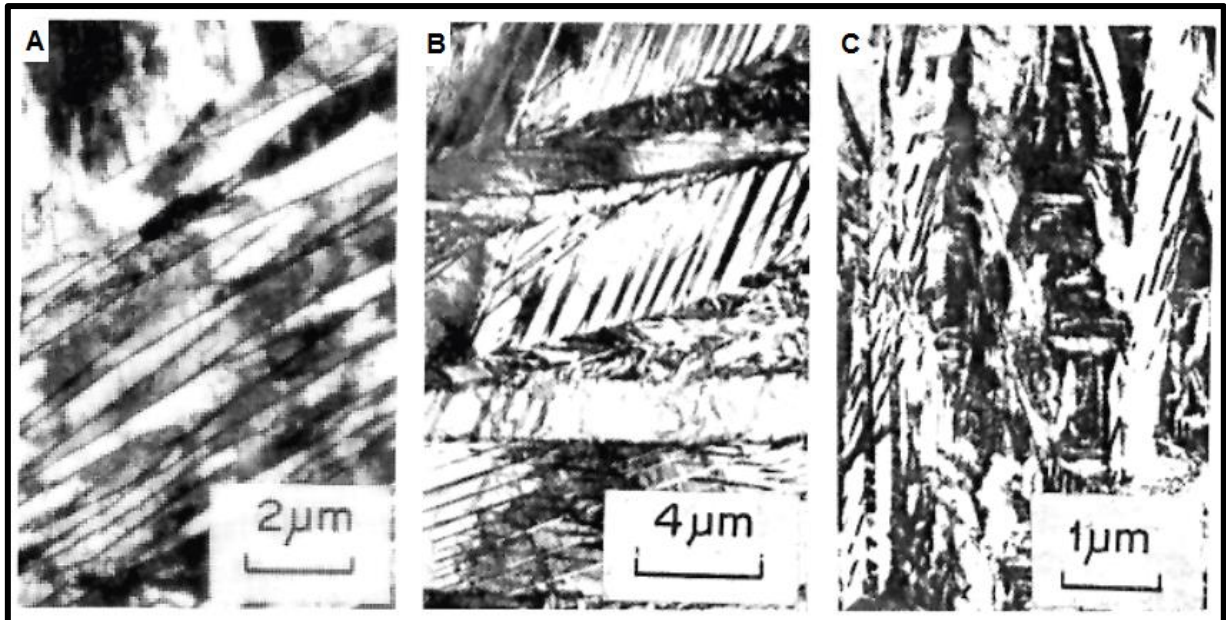


Figura 13 (A, B e C) – Estruturas martensíticas das ligas de titânio (A) α' hexagonal (B) α' hexagonal (lenticular) (C) α'' ortorrômbica.

A fase metaestável e nanométrica ω (0,5 - 300 nm) é classificada como uma fase de transição que é formada durante a transformação $\beta \rightarrow \alpha$ em ligas de titânio β metaestáveis dos sistemas Ti-Mo e Ti-Nb. Ocorre, também, em outros sistemas, tais como Cu-Zn, Cu-Al, Ag-Al, Zr-Nb (Kubo et al., 2006). Apresenta-se como uma estrutura distorcida do cristal CCC da fase β tendo como característica alto módulo de elasticidade, elevada dureza e pode promover severa fragilização. Ocorre, tipicamente, durante resfriamento rápido para certas composições, no envelhecimento a baixas temperaturas ou induzida por altas pressões hidrostáticas à temperatura ambiente durante a deformação a frio e usinagem (ASM, 1990). Divide-se a fase ω em: atérmica (ω_{ate}), formada durante o resfriamento rápido, que se caracteriza pela ausência de difusão atômica e tem a mesma composição química da matriz e na fase ω isotérmica (ω_{iso}). Esta fase é típica de resfriamento lento e envelhecimento em temperaturas acima de 300°C, onde há condições termodinâmicas favoráveis para a difusão atômica.

Para evitar a formação da fase ω em ligas de Ti durante o processamento termomecânico, destacam-se duas formas possíveis, a seguir:

- adição de elementos α -estabilizadores como Al e Sn, que levam à formação de Martensita α' ;
- adição de quantidades elevadas de elementos β -estabilizadores como V, Nb e Mo que reduzem a temperatura de transformação $\beta \rightarrow \omega$ (Aleixo, 2009).

O fenômeno de separação de fases $\beta \rightarrow \beta' + \beta$ pode ser observado em alguns sistemas, tais como: Ti-Cr, Ti-V, Ti-Mo e Ti-Nb, em altas temperaturas ou quando os teores de soluto são elevados, o suficiente, para não prover condições termodinâmicas para a precipitação da fase ω_{iso} e uma fase, com estrutura CCC e pobre em soluto, denominada β' , separa-se da matriz (Lopes, 2009).

Assim, do que foi exposto, transformações de fase no estado sólido são muito comuns em ligas de titânio submetidas a diferentes tratamentos termomecânicos. A combinação de fases constituintes da microestrutura é frequentemente utilizada na otimização de suas propriedades mecânicas (Aleixo, 2009). Considerando o número de fases em equilíbrio e em não-equilíbrio, diversas transformações são possíveis, entretanto, tendo em vista ligas de titânio do tipo β , a tabela 4 apresenta apenas as transformações de fases que ocorrem a partir do campo β de temperatura.

Tabela 4 - Transformações de fases no estado sólido em ligas de Ti (adaptado de Aleixo, 2009).

Transformações de Fases no Estado Sólido
$B \rightarrow \alpha$ (hexagonal)
$\beta \rightarrow \alpha'$ (hexagonal), α'' (ortorrômbica)
$\beta \rightarrow \omega$ (hexagonal)
$\beta \rightarrow \beta + \beta'$ (Cúbica de corpo centrado)

2.2.2 CLASSIFICAÇÃO DAS LIGAS DE TITÂNIO

Em seu trabalho sobre a correlação entre as transformações de fases e comportamento mecânico das ligas Ti-Nb-Sn e sua aplicação na concepção de implantes ortopédicos com propriedades otimizadas, Lopes (2009) descreve que usualmente as ligas de titânio são classificadas como: ligas α , $\alpha+\beta$ e β , com subdivisões em near (próximo) α e β metaestável (Leyens et al., 2003). Dessa forma, os elementos de liga do titânio são classificados em três categorias: α -estabilizadores (Al, O, N e C) e β -estabilizadores, que podem ser subdivididos em isomorfos (Mo, V, Nb e Ta), eutetóides (Cr, Fe, Si, Ni, Cu, Mn e W) e elementos neutros (Zr e Sn) (Long, 1998). Para alguns autores, os elementos Zr e Sn são considerados α -estabilizadores (Nag, 2008), porém, para outros, são tidos como β -estabilizadores (Leyens et al., 2003). Apesar disso, possuem comportamento neutro segundo seus diagramas de fases em equilíbrio (Aleixo, 2009). A figura 14 ilustra os

diagramas de fases esquemático das ligas de titânio mostrando o efeito dos elementos de liga.

A adição dos elementos de liga altera a temperatura de transformação alotrópica e os elementos que elevam o limite de transformação são chamados de alfa estabilizadores. Já os elementos que diminuem a temperatura de transformação para abaixo de 882°C são considerados beta estabilizadores (Riguetti, 2005).

Estudos recentes demonstram que a adição de pequenas porções de Sn e Zr em ligas β metaestáveis possibilita a supressão de fases metaestáveis formadas durante o resfriamento rápido, como as fases α'' e a fase ω , assim, estabilizando a fase β (Hao et al., 2006, e Wang et al., 2007). Em ligas do tipo Ti-Nb, sabe-se que adições de Sn retardam o aparecimento da fase ω e estabilizam a fase β , reduzindo o uso do elemento Nb nas ligas, o que, por sua vez, reduz o custo de produção das mesmas (Aleixo, 2009).

Outros autores que pesquisaram a influência do Sn em ligas de Ti concluíram que a temperatura de transformação martensítica decresce, rapidamente, com o aumento da quantidade de Sn na liga (Zheng, 2006, Hao, 2006 e Aleixo, 2009). A tabela 5 mostra as faixas e os efeitos de alguns elementos de liga utilizados com titânio.

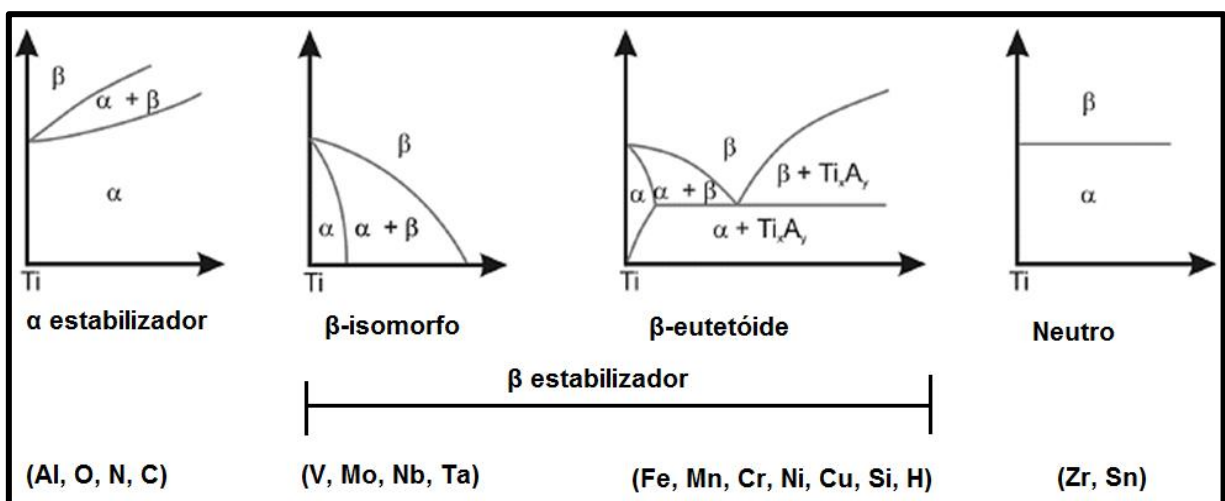


Figura 14 - Efeito dos elementos de liga nos diagramas de fases das ligas de titânio (Leyens et al., 2003).

As ligas com pequenas quantidades em volume da fase β estabilizada (entre 2 - 5%) são classificadas como ligas α . Essas ligas baseiam-se na estrutura hexagonal compacta (HC) do titânio puro em baixas temperaturas e podem conter elementos de ligas substitucionais ou intersticiais. A American Society for Testing and Materials

(ASTM) classifica-as como ligas de TiCP, que podem ser subdivididas em quatro graus. Tais subdivisões são basicamente diferenciadas pelo teor de ferro e dos elementos intersticiais oxigênio e nitrogênio. Na tabela 6, são apresentadas as composições químicas das principais ligas comerciais de TiCP. A adição de Al, em até 5% em peso, aumenta a resistência mecânica em aproximadamente duas vezes, entretanto, outros elementos de liga como paládio, molibdênio e níquel, em pequenas quantidades, conferem a essas ligas melhor resistência à corrosão.

Tabela 5 - Faixas e efeitos de alguns elementos de liga utilizados com titânio. (adaptado Braga, 2007).

Elemento de Liga	Faixa em: % em Peso	Efeito na Estrutura
Alumínio	2 a 7	Estabilizador α
Estanho	2 a 6	Estabilizador α
Vanádio	2 a 20	Estabilizador β
Molibdênio	2 a 20	Estabilizador β
Nióbio	> 5 (isomorfo)	Estabilizador β
Cromo	2 a 12	Estabilizador β
Cobre	2 a 6	Estabilizador β
Zircônio	2 a 8	Endurecedor α e β
Silício	0,2 a 1	Aumenta a resistência à fluência

Tabela 6 - Composição das ligas de TiCP (ASTM F67-06, 2011).

TiCP	Elemento (% peso máximo de impureza p/ utilização como biomaterial)					
	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

Embora estabelecido, há muitos anos, que o teor de alumínio equivalente não ultrapassasse 6% em peso, em virtude da obtenção da fase intermetálica fragilizante Ti_3Al , hoje há o interesse por parte de pesquisadores em explorar e potencializar o uso dessa fase como agente de aumento de resistência. Como o oxigênio é o elemento intersticial mais importante, é comum expressar o efeito total desses residuais em termos de “oxigênio equivalente”. É importante observar que qualquer

efeito benéfico do oxigênio nas propriedades do titânio é normalmente perdido acima de 300°C (Silva, 2006).

Alta resistência mecânica, elevada tenacidade, boa soldabilidade e baixa conformabilidade denotam as principais propriedades dessas ligas, assim como, alta resistência à fluência, o que possibilita a utilização com aplicações em alta temperatura. Porém, nesses casos, é necessário optar por ligas ELI (Extra Low Intersticial) visto que a difusão descontrolada desses elementos pode fragilizar a liga além de formar uma camada superficial denominada α case. Diferentemente das ligas do tipo β , essas ligas não sofrem aumento de resistência por tratamento térmico e são utilizadas na condição recozida ou recristalizada para eliminar as tensões residuais de processos mecânicos. A figura 15 mostra a influência de elementos intersticiais na resistência mecânica e ductilidade do titânio puro.

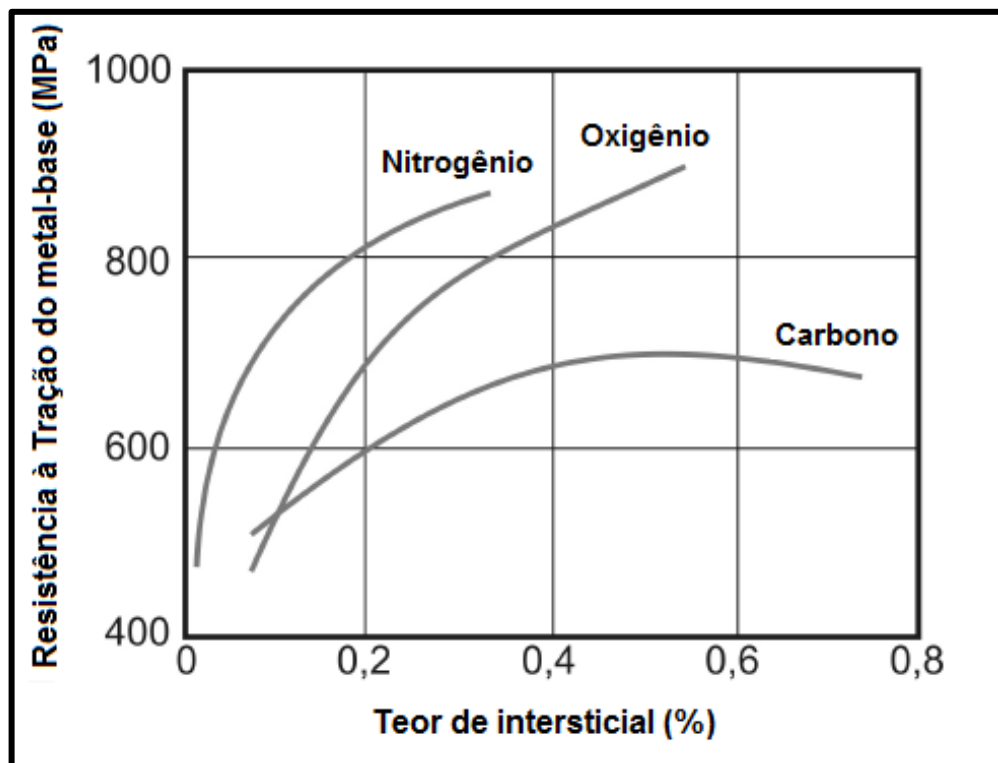


Figura 15 - Influência dos elementos intersticiais na resistência mecânica do titânio puro (ASM, 1990).

Ligas com estrutura duplex $\alpha + \beta$, com fração volumétrica da fase β em até 10% são classificadas como near α e são indicadas para aplicações em altas temperaturas pelo fato de combinarem resistência à fluência das ligas α e a resistência mecânica das ligas $\alpha + \beta$. Atualmente, ligas desenvolvidas, para esse fim, podem operar em temperaturas entre 500 e 600 °C. A primeira geração de ligas dessa classe utilizava,

como principal elemento de liga, o alumínio (até 6% em peso), porém, tais ligas apresentavam problemas associados à corrosão sob tensão.

A coexistência das fases α e β (entre 10 e 50%) à temperatura ambiente confere a essas ligas a classificação denominada $\alpha + \beta$. A liga Ti-6Al-4V é a mais utilizada, com consumo de aproximadamente 50% de todo o titânio metálico produzido mundialmente (Zeng et al., 2005). Ligas desse tipo caracterizam-se por exibir propriedades mecânicas sensíveis às variações de frações volumétricas das fases α e β . Quanto à microestrutura, em função do tratamento térmico empregado, é possível dividi-las na forma lamelar ou Widmanstätten: equiaxial e bimodal (Lee et al., 2008). Tratamentos térmicos de solubilização, seguidos de envelhecimento, entre 480°C e 650°C, propiciam a nucleação da fase α na matriz da fase β (ASM, 1990). A estrutura Widmanstätten ($\alpha + \beta$), com os efeitos do tratamento térmico e seu resfriamento lento na microestrutura da liga Ti-6Al-4V (Riguetti, 2005), aparece no diagrama esquemático da figura 16.

Excelente resistência mecânica, baixa densidade, resistência à corrosão e boa ductilidade, somadas a níveis aceitáveis de tenacidade à fratura, de resistência à fluência e boa soldabilidade tornaram esse grupo atraente para aplicações como material estrutural sob condições extremas.

O TiCP e as ligas $\alpha + \beta$ são considerados materiais de fundamental importância em aplicações biomédicas. No entanto, ao longo da última década, foi observado aumento substancial de pesquisas objetivando o desenvolvimento de materiais que apresentem propriedades otimizadas, como baixo módulo de elasticidade, alta resistência mecânica, além de possuir composição isenta de elementos tóxicos e não alergênicos (Geetha et al., 2004 e Rack et al., 2006). Dentre tais ligas encontram-se as ligas tipo β . O termo “ligas β ” refere-se a ligas de titânio com porções de elementos β estabilizadores em quantidade suficiente para alterar a temperatura β transus de modo a tornar a fase β estável à temperatura ambiente. De acordo com o diagrama da figura 17, estabelece-se que se o teor de β estabilizador for maior que o ponto crítico β_e , tem-se a fase β estável. Conseqüentemente, para teores menores de elementos β estabilizadores, a liga, quando resfriada rapidamente de altas temperaturas, poderá apresentar microestrutura com fases metaestáveis, como as fases martensíticas α' e α'' .

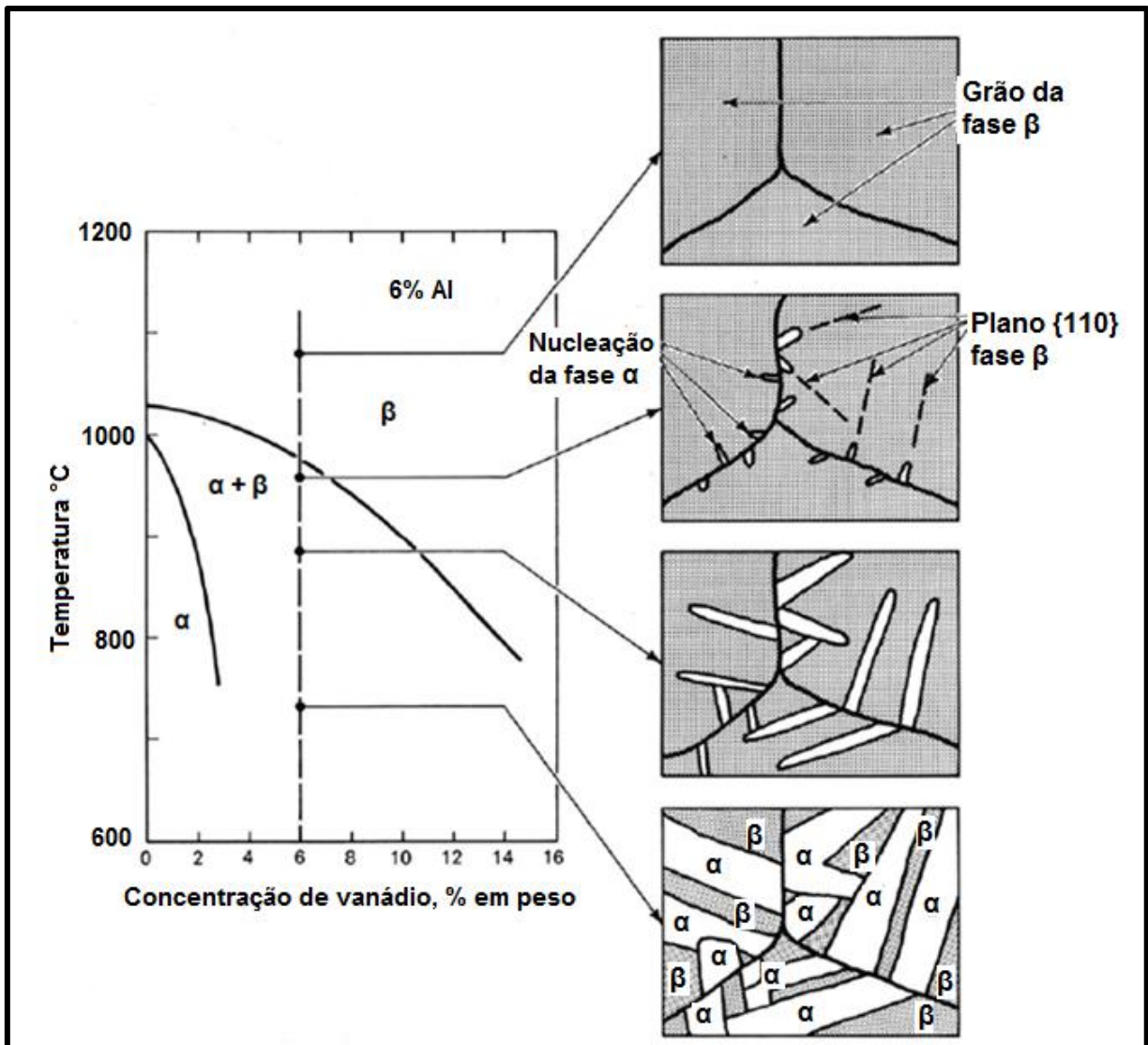


Figura 16 - Diagrama esquemático da formação da estrutura de Widmanstätten na liga Ti-6Al-4V (Riguetti, 2005).

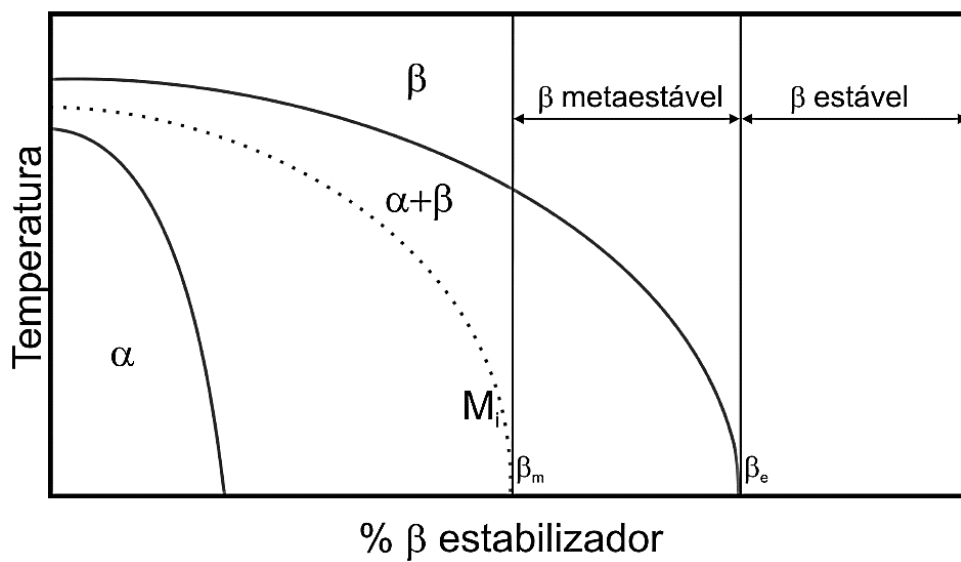


Figura 17 - Diagrama de fases binário parcial com elemento β estabilizador (Long et al., 1998).

Entretanto, deve-se salientar que a grande maioria das ligas atualmente estudadas e denominadas por “ligas β ”, situam-se entre β_m e β_e , condição que lhes conferem a classificação de β metaestável. O estudo de ligas β nessas condições termodinâmicas é motivado principalmente pela possibilidade de otimização das propriedades mecânicas pelo surgimento de fases secundárias (Azimzadeh et al., 1998), através do controle de taxas de resfriamento (Afonso et al., 2007), de tratamento térmicos de envelhecimento e de trabalhos de conformação plástica a frio (Saito et al., 2003).

Algumas dessas ligas quando processadas corretamente apresentam excelente combinação de resistência mecânica, tenacidade à fratura, resistência à fadiga em alto ciclo, resistência à corrosão e boa conformabilidade a frio. Outras características interessantes, do ponto de vista médico, são os comportamentos de memória de forma e de superelasticidade observados em algumas ligas e que estão associados à transformação martensítica por deformação plástica (Kim et al., 2006 e Wang et al., 2008).

Parâmetros como taxa de deformação plástica, temperatura e tempo de tratamento térmico de solubilização e envelhecimento, além da taxa de resfriamento, são de fundamental importância na otimização das propriedades das ligas β . Em estudo realizado por Rack et al. (2006), a simples redução do tamanho de grão (de 50 μm para 25 μm) da fase β primária de uma liga resfriada em água resultou no aumento do limite de escoamento em 80%.

As propriedades mecânicas são sensíveis à variação microestrutural, à fração volumétrica e a morfologia das fases secundárias. As ligas β , quando envelhecidas, exibem a fase α nucleada, preferencialmente, nos contornos de grão, formando uma camada livre de elementos β estabilizadores, sendo uma das principais características dessas ligas. Todos esses parâmetros somados aos teores de elementos betagênicos determinam o comportamento mecânico dessas ligas.

De forma geral, o titânio, quando ligado com outros materiais, é uma boa opção quando se requer elevada resistência mecânica conjugada com baixo peso. É possível obter ganho da sua resistência mecânica através da adição de elementos de liga e tratamentos térmicos e mantendo a sua baixa densidade.

Outro ponto, a destacar, é o seu alto ponto de fusão, o que permite o desempenho de suas funções estruturais em altas temperaturas sem perdas significativas nas suas propriedades mecânicas (Riguetti, 2005).

As propriedades mecânicas estão associadas à microestrutura do material, sendo assim, as ligas Ti- α e próximo de α exibem resistência à corrosão superior, mas sua aplicação como biomaterial é limitada por sua resistência mecânica relativamente baixa à temperatura ambiente. Por outro lado, as ligas Ti $\alpha+\beta$ possuem valores de resistência mecânica mais elevados e suas propriedades dependem da proporção α/β e das condições de tratamentos térmicos ou processamentos termo-mecânicos (Duvaizem, 2009).

As ligas Ti β apresentam as maiores relações resistência/peso dentre todas as ligas de titânio, embora possuam, também, densidades ligeiramente superiores às demais ligas. Elas tendem a apresentar menores valores do módulo elástico, o que é desejável no caso de aplicações biomédicas (Duvaizem, 2009).

Materiais usados para substituição de tecido duro precisam apresentar alta resistência à fadiga. Por todos esses motivos, o módulo de elasticidade juntamente com a vida em fadiga, ductilidade e propriedades de desgaste, devem ser controlados, de tal forma, que estejam dentro de níveis aceitáveis para uso como biomateriais estruturais que substituem tecidos duros (Niinomi, 2003 e Aleixo, 2009).

Ligas de Ti tipo α , $\alpha+\beta$ e β , desenvolvidas comercialmente, podem oferecer uma ampla faixa de valores para as propriedades mecânicas, tais como a resistência, ductilidade e tenacidade, através do controle da composição da liga, da fração em volume das fases constituintes e da microestrutura final formada. As ligas de titânio, com os menores valores de módulo de elasticidade, desenvolvidas para aplicações biomédicas são as do sistema Ti-Nb-Sn (Matsumoto et al., 2007 e Aleixo, 2009).

A tabela 7 apresenta as ligas de Ti mais utilizadas para aplicação como material de implante cirúrgico e suas propriedades mecânicas, onde se destacam aquelas desenvolvidas especificamente com este objetivo.

Tabela 7 - Ligas de Ti desenvolvidas para aplicação como material de implante cirúrgico. (adaptado de Duvaizem, 2009).

DENOMINAÇÃO	TIPO	Limite de Resistência (MPa)	Limite de Escoamento (MPa)	Alongamento (%)	Módulo de Elasticidade (Gpa)
Ti puro grau 1	α	240	170	24	102,7
Ti puro grau 2	α	345	275	20	102,7
Ti puro grau 3	α	450	380	18	103,4
Ti puro grau 4	α	550	485	15	104,1
Ti-6Al-4V	$\alpha+\beta$	860-965	795-875	10-15	101-110
Ti-6Al-4V	$\alpha+\beta$	895-930	825-869	6-10	110-114
Ti-6Al-7Nb ^a	$\alpha+\beta$	900-1050	880-950	8,1-15	114
Ti-5Al-2,5Fe ^a	$\alpha+\beta$ rica em β	102	895	15	112
Ti-5Al-3Mo-4Zr ^a	$\alpha+\beta$	925-1080	820-930	15-17	110
Ti-15Sn-4Nb-2Ta-0,2Pd ^a	$\alpha+\beta$	860-1109	790	21-10	89-103
Ti-15Zr-4Nb-2Ta-0,2Pd ^a	$\alpha+\beta$	715-919	1020	28-18	94-99
Ti-13Nb-13Zr ^a	próximo β	973-1037	693-806	10-16	79-84
Ti-12Mo-6Zr-2Fe ^a	β	1060-1100	836-908	18-22	74-85
Ti-15Mo ^a	β	874	1000-1060	21	78
Ti-16Nb-10Hf ^a	β	851	544-736	10	81
Ti-15Mo-5Zr-3Al	β	852-1100	838-1060	25-22	80
Ti-15Mo-2,8Nb-0,2Si ^a	β	979-999	945-987	16-18	83
Ti-35,3Nb-5,1Ta-7,1Zr ^a	β	596,5	547,1	19	55,0
Ti-29Nb-4,6Zr ^a	β	911	864	13,2	80

Onde ^a refere-se a ligas desenvolvidas para aplicação biomédicas.

2.3 SISTEMA Ti-Nb-Sn

2.3.1 SISTEMA Ti-Nb

Na literatura, poucas informações podem ser obtidas em relação ao sistema Ti-Nb-Sn, entretanto, podem ser extraídas da análise do sistema Ti-Nb. Tal sistema é do tipo isomorfo, não apresenta reações invariantes ou transformações congruentes, conforme mostra a figura 18. Nesse diagrama são indicadas as faixas de composição onde podem ser formadas as fases α' , α'' , β e ω_{ate} , quando amostras são resfriadas, rapidamente, a partir do campo β (Ahmed et al., 1996, Ping et al., 2006 e Mantani et al., 2006).

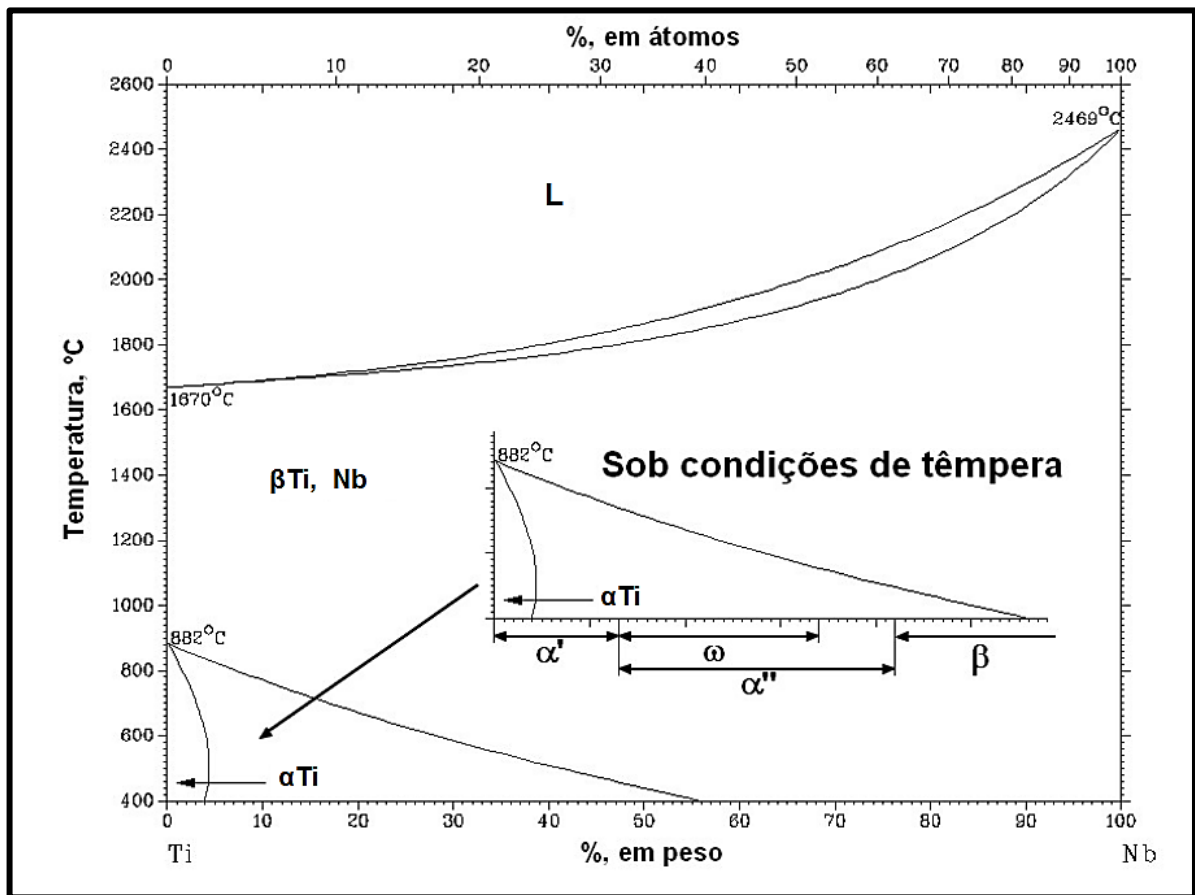


Figura 18 - Diagrama de fases no equilíbrio do sistema binário Ti-Nb e fases formadas sob tratamento térmico de tempera (ASM, 1996, Ahmed et al., 1996 e Ping et al., 2006).

Ligas de Ti, contendo até 15% de Nb em peso, submetidas a resfriamento brusco, permitem obter estrutura essencialmente martensítica do tipo α' (hexagonal compacta) acicular. Ao se elevar este teor, o resfriamento rápido conduz à formação de martensita do tipo α'' ortorrômbica (Ahmed, 1996 e Aleixo, 2009). Quando este teor atinge valores próximos a 27,5%p de Nb, a microestrutura das amostras destas

ligas, quando resfriadas, rapidamente, também é constituída pela fase β metaestável. Teores superiores a 55%p de Nb permitem obter microestruturas formadas pela fase β estável. Em adição à fase β , o resfriamento, rápido, de ligas de Ti contendo Nb, pode formar pequenas quantidades de fase ω quando o teor de Nb é próximo de 30% em peso. Esta fase é também encontrada em ligas envelhecidas a 450°C (Ahmed, 1996 e Aleixo, 2009). Do mesmo estudo, conclui-se que a fase α (HC) é formada por envelhecimento, com tempo prolongado, a temperaturas intermediárias ou com taxas de resfriamento lentas a partir de altas temperaturas. A precipitação da fase α é geralmente associada ao aumento do módulo de elasticidade das ligas de titânio do tipo β (Aleixo, 2009).

2.3.2 SISTEMA Ti-Sn

Para o sistema Ti-Sn, destaca-se o comportamento do Sn, onde o mesmo, possui duas formas alotrópicas à temperatura ambiente, o estanho α (estrutura cúbica) mudando, à 13,2°C, para a estrutura β (tetragonal) (Muradás, 2007). Este mesmo autor também descreve sobre o comportamento do Sn, conforme já descrito em tópicos anteriores desta pesquisa. Ele cita que o estanho estabiliza a fase α , apesar de ter pequeno efeito sobre a temperatura, sendo considerado elemento neutro devido à alta solubilidade em ambas as fases α e β . Segundo Aleixo (2009), vários autores que pesquisaram a influência do Sn em ligas de Ti concluíram que a temperatura de transformação martensítica decresce, rapidamente, com o aumento da quantidade de Sn na liga.

A figura 19 mostra o diagrama de fases do sistema Ti-Sn. Observa-se a presença de compostos intermetálicos (Ti_3Sn , Ti_2Sn , Ti_5Sn_3 , Ti_6Sn_5 e Ti_6Sn_6) e soluções sólidas (α e β) nos extremos de suas concentrações. Compostos intermetálicos são fases que se formam na parte central do diagrama de fases entre dois ou mais metais, como resultado de uma forte ligação entre átomos diferentes entre si, quando comparada à força de ligação entre átomos do mesmo material, com alto ordenamento atômico. Estes compostos podem ser divididos em dois tipos: os estáveis em qualquer temperatura e os estáveis, apenas, em uma faixa de temperaturas, inferiores ao seu ponto de fusão (Muradás, 2007).

Ressalta-se, novamente, o comportamento do Sn quando é adicionado a ligas do sistema Ti-Nb. Tal elemento pode atuar como supressor das fases martensíticas α e

ω_{ate} , o que pode ser explicado pelos seus efeitos nas razões c/a e b/a das estruturas cristalinas dessas fases (Hao et al., 2006).

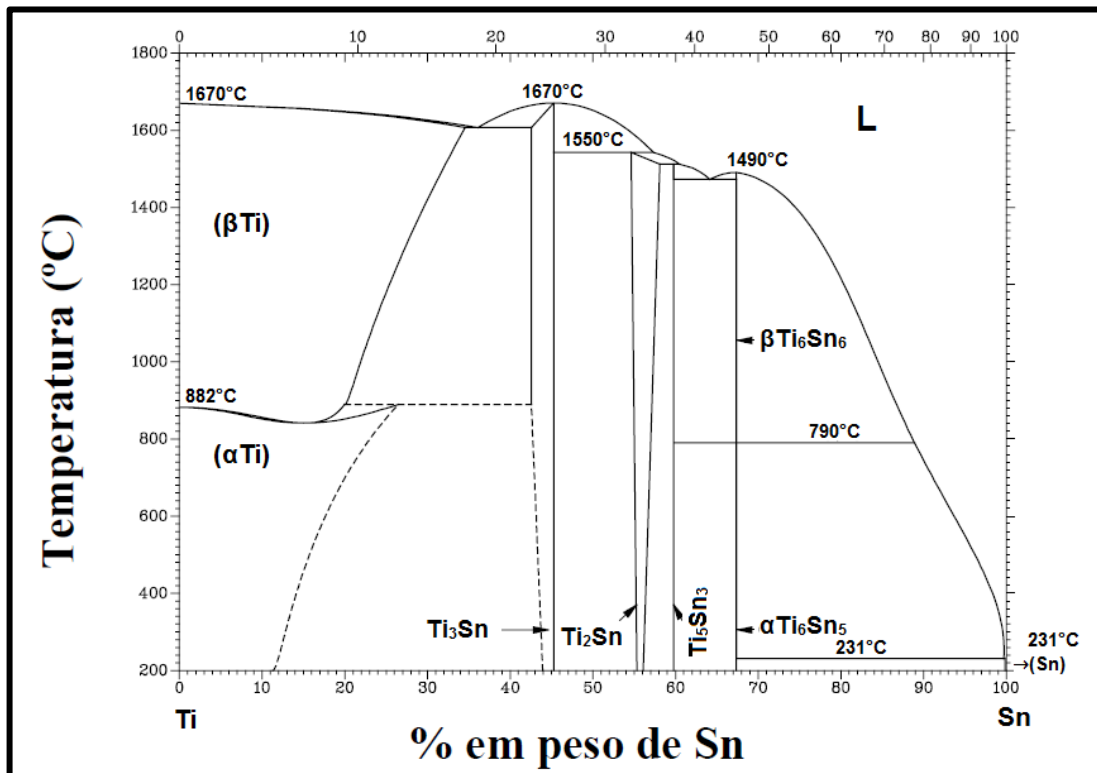


Figura 19 - Diagrama de fases Ti-Sn (Aleixo, 2009).

2.3.3 SISTEMA Nb-Sn

Com base nos dados recolhidos por meio de difração de raios-X, análise química e técnicas metalográficas, o diagrama da liga binária do sistema nióbio-estanho é proposto na figura 20 (Ellis e Wilhelm, 1964). A solubilidade do nióbio no estanho líquido varia de 0,027 %p de nióbio, a 580°C, até 0,198 %p de nióbio a 1000°C. A solubilidade do estanho em nióbio varia de aproximadamente 2,5 %p de estanho, a 550°C, até cerca de 3,0 %p de estanho a 1000°C. Além do Nb₃Sn, dois outros compostos intermetálicos, apresentando estrutura cristalina ortorrômbica, foram encontrados nas ligas deste sistema. Estes dois compostos ortorrômbicos são Nb₃Sn₂ e Nb₂Sn₃. Todos os compostos observados no sistema Nb-Sn se decompõem periteticamente: Nb₃Sn, à 2130 ± 25°C, Nb₃Sn₂, à 915 ± 5°C, Nb₂Sn₃, à 820 ± 3°C. O composto Nb₃Sn₂ tem uma estrutura cristalina ortorrômbica de corpo centrado com parâmetros de rede 5,656 ± 0,002 Å, 9,199 ± 0,003 Å e 16,843 ± 0,004 Å. O Nb₂Sn₃ tem uma estrutura cristalina ortorrômbica de face centrada com parâmetros de rede 5,656 ± 0,001 Å, 9,866 ± 0,001 Å e 19,152 ± 0,004 Å (Ellis e Wilhelm, 1964).

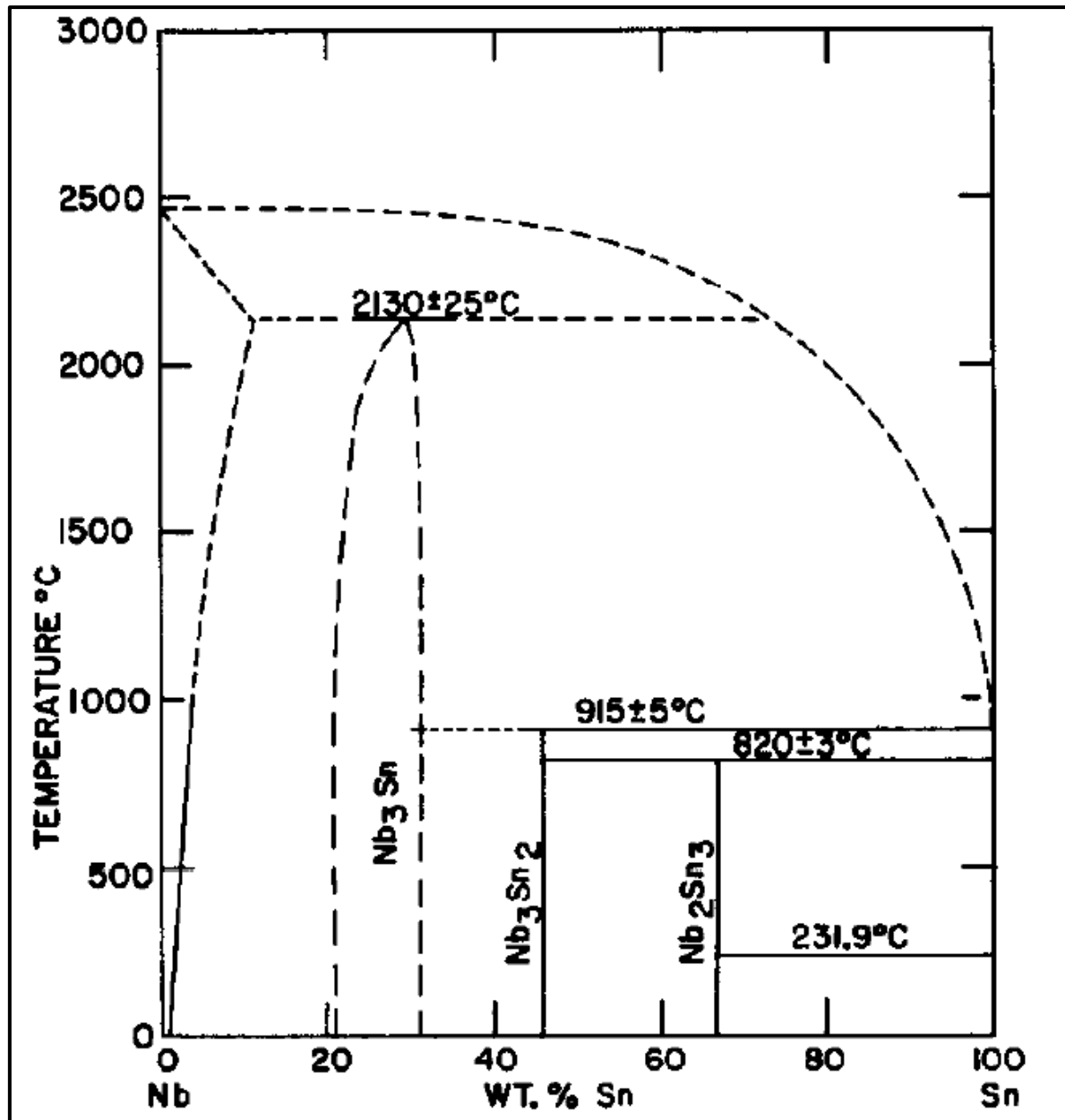


Figura 20 – Diagrama de fases para o sistema Nb-Sn (Ellis e Wilhelm, 1964).

2.4 BIOCOMPATIBILIDADE DO TITÂNIO E SUAS LIGAS

Duvaizem (2009), em seu trabalho, destaca a importância de uma avaliação da citotoxicidade e a relação entre biocompatibilidade e a resistência de polarização (caracterização de materiais metálicos por métodos eletroquímicos) de metais puros e materiais de implante. Esta avaliação demonstrou a alta toxicidade do V, enquanto Ti, Nb, Ta e Zr exibiram excelente biocompatibilidade. Isso é apresentado, graficamente, através da figura 21.

As reações eletroquímicas dos metais são resumidas em três grupos, quais sejam:

- 1º) reação de oxi-redução, através da troca de elétrons na interface metal/meio;
- 2º) por hidrólise, com troca de prótons dos hidróxidos de metal dissolvido;
- 3º) formação de íons metálicos associados a moléculas orgânicas ou formando haptenos.

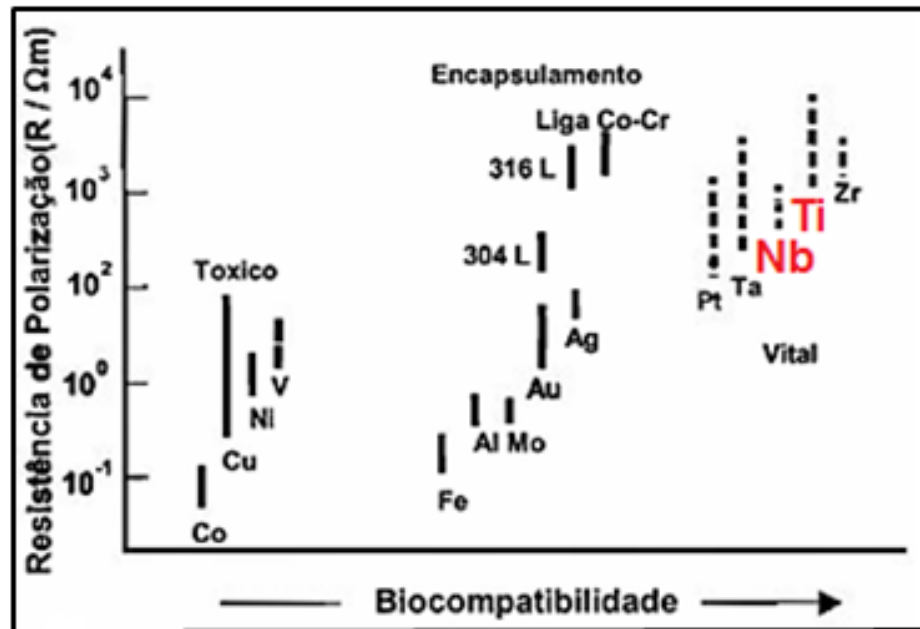


Figura 21 - Avaliação biológica de metais: relação entre resistência de polarização e biocompatibilidade de metais puros ligas Co-Cr e aço inoxidável (Duvaizem, 2009).

Os aços inoxidáveis, devido principalmente à presença de níquel, apresentam estas três reações. O titânio, por possuir baixa condutividade elétrica, devido à existência de uma camada de óxido natural, apresenta característica isolante que impede qualquer uma destas reações. Esta característica é peculiar a poucos metais, dentre eles o Ti, Zr, Nb e Ta (Duvaizem, 2009).

O uso do titânio tem aumentado como opção ao do aço inoxidável e de ligas, como Cr-Co-Mo, cujo desempenho, a longo prazo, estava comprometido devido a reabsorções ósseas, associadas à corrosão e desgaste destas ligas. Por razões comerciais, uma liga utilizada na indústria aeroespacial, Ti-6Al-4V, ainda é amplamente utilizada como prótese, onde o titânio puro graduado não corresponde às necessidades mecânicas necessárias para a função (Duvaizem, 2009).

A presença do alumínio está associada com a deficiência de fósforo no sangue e em tecidos ósseos, pois os íons Al^{+3} combinam-se com o fósforo inorgânico. Suspeitas, com possível associação do alumínio com o mal de Alzheimer, têm sido levantadas

(Duvaizem, 2009). O vanádio, presente na superfície da liga, reage com o meio e forma o óxido do tipo V_2O_5 , com características extremamente agressivas às células.

2.5 SUPERFÍCIE DO TITÂNIO E COMPORTAMENTO FRENTE À CORROSÃO

Corrosão é a deterioração de um material como resultado de reações químicas e eletroquímicas com o ambiente no qual está inserido. A biocorrosão tem sido considerada como um problema para a durabilidade dos implantes em corpos humanos, em função da liberação de íons metálicos que podem provocar efeitos fisiológicos adversos tais como: toxicidade, carcinogenicidade e alergia ao metal (Rocha, 2010).

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. 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 (Rocha, 2010), devido à sua capacidade de auto-passivação. Essa característica ocorre em função da grande afinidade do titânio com o oxigênio. Uma camada de óxido de titânio é formada instantaneamente (9-10 segundos) e, quando o metal é exposto ao ar, esta camada alcança a espessura de 2nm a 10nm (Rocha, 2010).

A resistência à corrosão é devida à presença do filme fino de óxido passivo em sua superfície. Entretanto, em condições anídras e ausência de uma fonte de oxigênio, estes metais podem estar sujeitos à corrosão, pois o filme protetor, em caso de rompimento, poderá não se regenerar. As propriedades físico-químicas do filme passivo, formado, controlam o comportamento de corrosão do material, a interação do material com os tecidos e o grau de biocompatibilidade do material (Rocha, 2010).

A propriedade de oxidação da superfície dos implantes de titânio é responsável pelo seu alto grau de biocompatibilidade, interação química e adequada ligação com a matriz extracelular, fatores importantes na dinâmica do processo de osseointegração (Rocha, 2010). Isso ocorre porque o óxido de titânio está em equilíbrio dinâmico com

o tecido ósseo e a ligação desse metal com o tecido é do tipo bioreativa e não bioativa. A interface Ti-osso produz uma ligação química, situando o titânio entre os materiais bioinertes e os bioreativos.

O desgaste do titânio e suas ligas pode ser solucionado por modificações das características da superfície e, dependendo das necessidades em que se aplicam, os tratamentos de superfície e os revestimentos são desenvolvidos com o objetivo de promover uma rugosidade micrométrica, de modo a garantir a melhor possibilidade de osteointegração, ancoragem e estabilidade (Goia, 2008).

2.6 LIGAS POROSAS, MÓDULO ELÁSTICO (E) e TENSÃO de BLINDAGEM

Ao longo das últimas décadas, muitas ligas metálicas foram desenvolvidas, com melhora significativa em suas propriedades para aplicações biomédicas. No entanto, a maior parte dos implantes são densos e, muitas vezes, sofrem de problemas adversos, como a falta de espaço adequado para que novo tecido ósseo cresça para dentro do implante.

Um dos principais problemas, no uso de implantes cirúrgicos metálicos, é a grande diferença entre o módulo de elasticidade do implante quando comparado com o osso humano. As tensões funcionais, às quais o implante é submetido, geram tensões de cisalhamento na interface osso/implante. Essas tensões podem danificar o novo osso formado, resultando no descolamento do implante e sua consequente fratura (Oliveira, 2003). A fim de prevenir esse tipo de falha, é desejável que o implante possua rigidez, a mais próxima possível, do osso humano, sendo, nesse caso, denominado de implante isoelástico. Uma forma adequada de se obter implantes isoelásticos é a redução do módulo de elasticidade do material (Oliveira, 2003).

Uma metodologia importante é fabricar matrizes porosas que imitam a arquitetura e propriedades mecânicas do osso natural. A estrutura porosa é necessária para que as células ósseas cresçam nos poros e, assim, fazer a integração com o tecido hospedeiro. O baixo módulo de elasticidade pode minimizar ou eliminar a tensão entre o tecido ósseo e o implante (Nouri et al., 2010). O conceito de implante isoelástico ocorre, apenas, no caso em que é obtida uma porosidade aberta, que possa promover o crescimento ósseo, completo, produzindo um composto metal-osso. A figura 22 ilustra o fato de que uma variação drástica entre os módulos de elasticidade do implante e do osso acarreta em grande diferença de deformação

elástica dos materiais, que, por sua vez, causa tensões na interface osso/implante, no sentido do descolamento do implante do osso. Comparativamente, uma transição gradual de módulo de elasticidade entre o osso e o implante, como no caso de implante com superfície porosa, evita a ocorrência de tensões de delaminação (separar o material na seção perpendicular à aplicação da carga). Do ponto de vista mecânico, quanto menor for a rigidez do implante na área do crescimento ósseo, melhor será a transferência de carga (Oliveira, 2003).

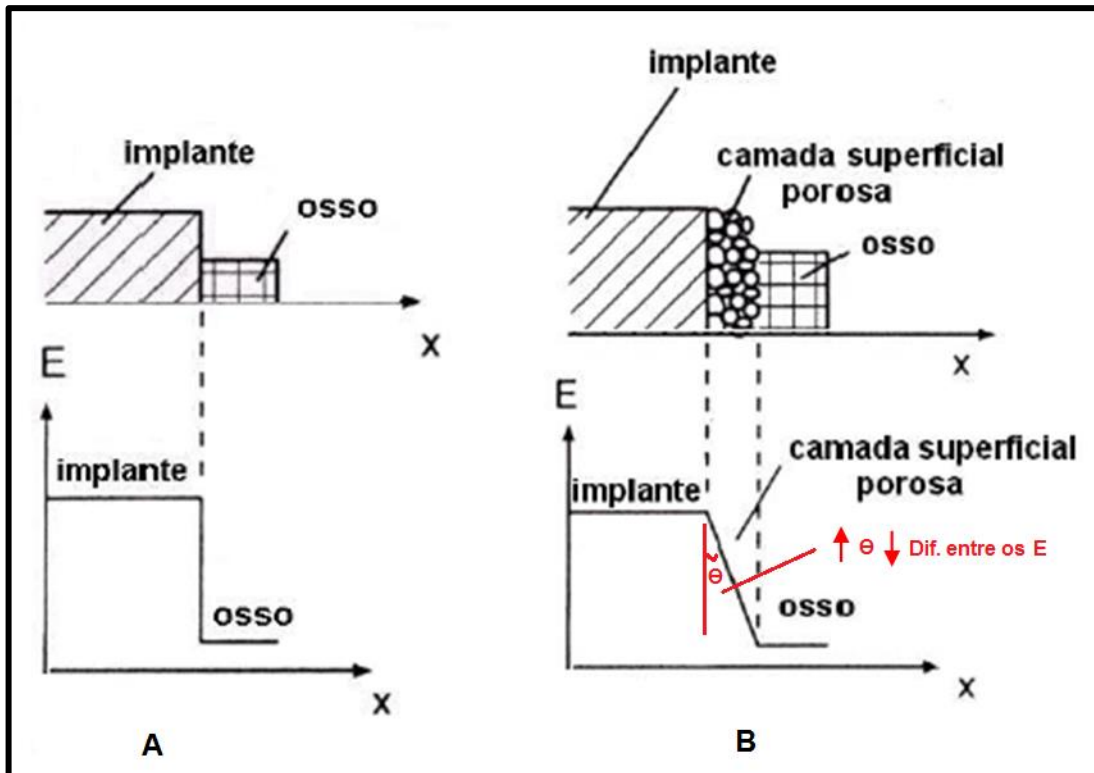


Figura 22 - variação do módulo de elasticidade na interface osso/implante:

(A) implante com superfície lisa, a diferença entre os E é alta; (B) implante com superfície porosa, quanto maior o ângulo Θ , menor será a diferença entre os E (adaptado de Oliveira, 2003).

Há uma nova classe de produtos com alta porosidade, denominada “espuma metálica”, os quais apresentam baixa densidade e excelentes propriedades físicas e mecânicas, tais como o módulo de elasticidade e a resistência mecânica, que podem ser ajustados de acordo com a porosidade da estrutura. O desenvolvimento de técnicas de processamento das espumas metálicas vem contribuindo, significativamente, para o desenvolvimento de implantes porosos. Entre elas, destaca-se a metalurgia do pó. O volume de poros, tipo de porosidade e tamanho médio do poro são grandezas e parâmetros importantes para o implante, além de afetar o comportamento mecânico do material. A tabela 8 mostra um resumo dos resultados encontrados em recentes pesquisas sobre esse assunto.

Ainda com relação a estas pesquisas, Barrabés et al., (2007), destacaram que o tamanho médio de poro ideal para assegurar o sucesso do implante está entre 100 a 400 μm , além da porosidade tipo interconectada. Segundo Guo et al., (2010), um dos métodos mais eficazes para diminuir o módulo de elasticidade do implante é torná-lo um material poroso. Nakas et al., (2011), sugere uma porosidade, entre 49 a 64% em volume, como adequada para o crescimento ósseo. A metalurgia do pó, com a utilização dos detentores de espaço, foi a técnica utilizada no processamento da maioria das ligas citadas na tabela 8.

Tabela 8 - Grandezas, parâmetros e propriedades de compósitos e ligas porosas.

REFERÊNCIA / LIGA (%p)	TAMANHO PORO (μm)	VOLUME POROS (%VOL)	MÓDULO ELÁSTICO (GPa)	$\sigma_{\text{máx}}$ (Mpa)	TIPO DE POROSIDADE
(Nouri et al., 2010) / Ti-4Nb-16Sn	–	~ 70%	0,3 – 2,0	7-14	Interconectada
(Guo et al.,2010) / Ti-35Nb	252	52% 66%	1,2 0,3	131 56	Interconectada
(Barrabés et al., 2008)/ Ti-Ni	250-360	62-65%	1,2	122	Interconectada
(Nakas et al., 2011) / Ti-50Ni	250-600	49% 64%	8,7 2,9	273 93	Interconectada
(Guimarães, 2012) / Ti-10Diamante	~ 40	26%	5,0	>175	Interconectada

2.7 METALURGIA DO PÓ

2.7.1 DEFINIÇÃO E CARACTERÍSTICAS

A metalurgia do pó (MP) é o processo metalúrgico de fabricação de peças metálicas, que se distingue dos processos metalúrgicos convencionais por utilizar pós metálicos e não-metálicos como matéria-prima para produção de componentes, com características estruturais e físicas, que dificilmente podem ser obtidas por qualquer outro processo metalúrgico. Outras características relevantes que distinguem a MP dos processos metalúrgicos convencionais são: ausência de fase líquida ou presença parcial durante o processo de fabricação, possibilidade de produzir peças

com formas definitivas, dentro de tolerâncias muito estreitas, sem a necessidade de usinagem posterior ou outra operação de acabamento, possibilidade de produzir peças com características estruturais especiais, como de porosidade controlada e características físicas complexas, onde a utilização de outros métodos metalúrgicos tornaria o processo mais trabalhoso ou quase impossível (Froes, 1998).

Segundo Henriques (2005), é o processo mais simples e econômico para a produção de peças com geometrias complexas e próximas ao formato final e por ser uma alternativa viável na obtenção de componentes com estrutura porosa, cuja característica é muito importante para osseointegração dos implantes ósseos.

A MP ocorre através de dois tipos básicos de processos: convencional (MPC) e moldagem de pós metálicos por injeção (MIM) (Souza, 2009). A principal diferença das peças verdes produzidas por MPC e MIM é a magnitude da pressão na etapa de compactação, que é muito maior na moldagem de pós por injeção (Schwanke, 2000). Este trabalho concentrou-se e utilizou a metalurgia do pó convencional (MPC).

As etapas do processo da MPC são apresentadas abaixo e também na figura 23.

- 1ª) O pó é confeccionado por processos específicos.
- 2ª) Os pós são misturados para dar homogeneidade à peça.
- 3ª) A mistura é colocada na matriz, prensada e depois extraída.
- 4ª) A peça é então sinterizada em fornos especiais.
- 5ª) Dependendo do caso, a peça passa por um processo complementar para melhorar as tolerâncias (calibragem) e propriedades (tratamento térmico).

O processo convencional da metalurgia do pó caracteriza-se pela aplicação de pressão sobre pós metálicos, também chamada de compactação ou moldagem. Seu objetivo é produzir objetos em escala comercial, através da aplicação de pressão por punções, no interior de matrizes, cujas cavidades correspondem à forma e dimensões das peças finais, resultando no chamado corpo verde (Souza, 2009).

Para aumentar a eficiência da compactação, são utilizados lubrificantes e aglomerantes. Os lubrificantes são utilizados na parede da matriz de compactação para minimizar o atrito entre as partículas do pó e a parede da matriz, facilitando a

ejeção do compacto e visando a diminuição dos gradientes de densidade, figura 30. Os aglomerantes são, também, utilizados para melhorar as propriedades de empacotamento e facilitar o manuseio da peça a verde. Os aglomerantes são compostos orgânicos, formados por longas cadeias de carbono, que volatilizam a temperaturas relativamente baixas. Os lubrificantes e aglomerantes mais utilizados são: estearato de zinco, de lítio e polietilenoglicol (Casagrande, 2011).

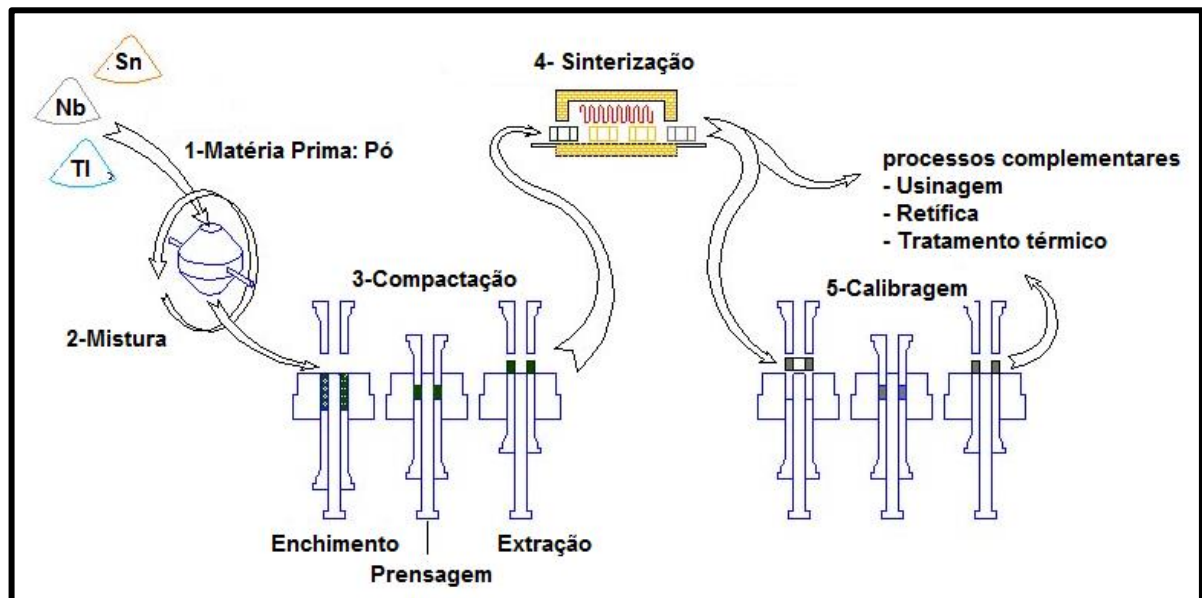


Figura 23 - Etapas da metalurgia do pó convencional (MPC) (adaptado de Moro et al., 2007).

Este processo, a MPC, consiste em adicionar uma quantidade específica de pó do metal base a elementos de liga e lubrificantes, misturados de forma homogênea, compactando-os numa matriz montada em uma prensa de compressão. Inicialmente, quando a prensa trabalha, ocorre uma densificação da mistura, sem produzir adesão entre elas. Se o processo for interrompido, a mistura não manterá uma forma com contornos definidos. O aumento da pressão provocará deformação plástica das partículas. As partes mais finas de cada partícula sofrerão deformação ou quebra que favorece o entrelaçamento dos grãos, produzindo uma espécie de “solda fria”. Com o aumento da compressão, o atrito do material contra as paredes da matriz e a fricção interna das partículas eleva a densidade do material aos valores desejados (Souza, 2009). A aplicação de calor, durante ou após a compactação, é utilizada para aumentar a ligação entre as partículas. Este processo de aquecimento abaixo do ponto de fusão é chamado de sinterização (Souza, 2009).

A sinterização é realizada em fornos especiais com ciclo, temperatura e tempos específicos para cada tipo de pó/material. Geralmente, ocorre entre 70% a 80% da temperatura de fusão do metal ou liga metálica em questão, sob condições muito bem controladas de temperatura, tempo e ambiente, propiciando resistência mecânica e outras propriedades do material compacto, como mostrado na figura 24.

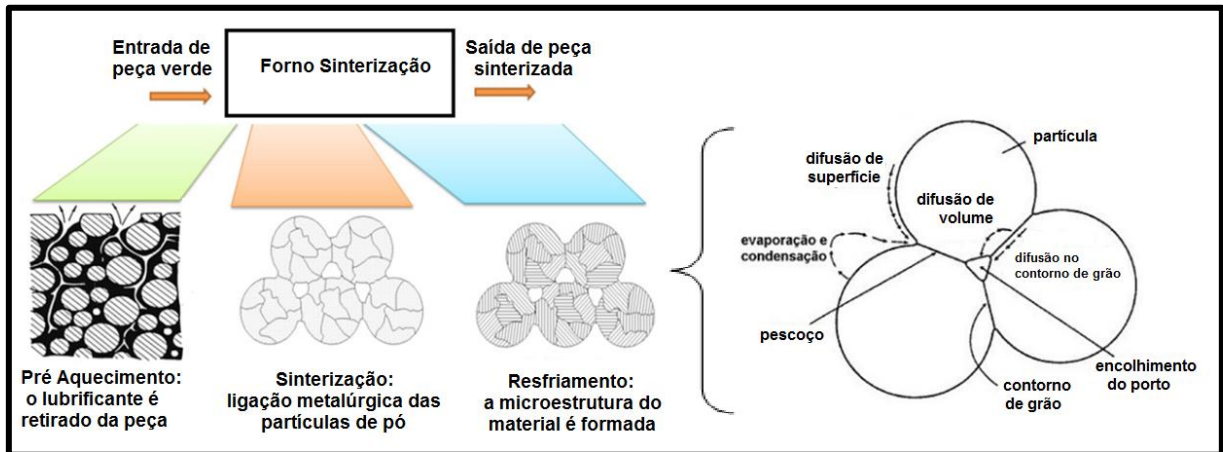


Figura 24 – Etapas do processo de sinterização convencional (adaptado de Casagrande, 2011).

Na sinterização, ocorre normalmente, uma deformação do compacto, que se contrai, podendo chegar a uma redução de 40% do seu volume inicial ou a uma retração linear de cerca de 16% (German et al., 1997). A figura 25 mostra a influência da temperatura de sinterização nas propriedades da peça.

Na compactação, é muito importante a determinação da compressibilidade a verde, que significa o quanto uma massa de pó pode ser densificada pela aplicação de pressão. Em outras palavras, a compressibilidade corresponde a uma medida do decréscimo de volume que se obtém na operação de compactação. Quanto maior é o seu valor menor será o nível de porosidade alcançado ao final da sinterização (Souza, 2009). A compressibilidade de um pó é afetada por diversos fatores morfológicos da partícula do pó: geralmente quanto mais irregular for a partícula menor a sua compressibilidade. Se a morfologia do pó for caracterizada por possuir poros internos finos, eles podem, durante a compactação, reter ar no seu interior, prejudicando a compressibilidade. Desse modo, pós isentos de poros possuem maior compressibilidade (Souza, 2009).

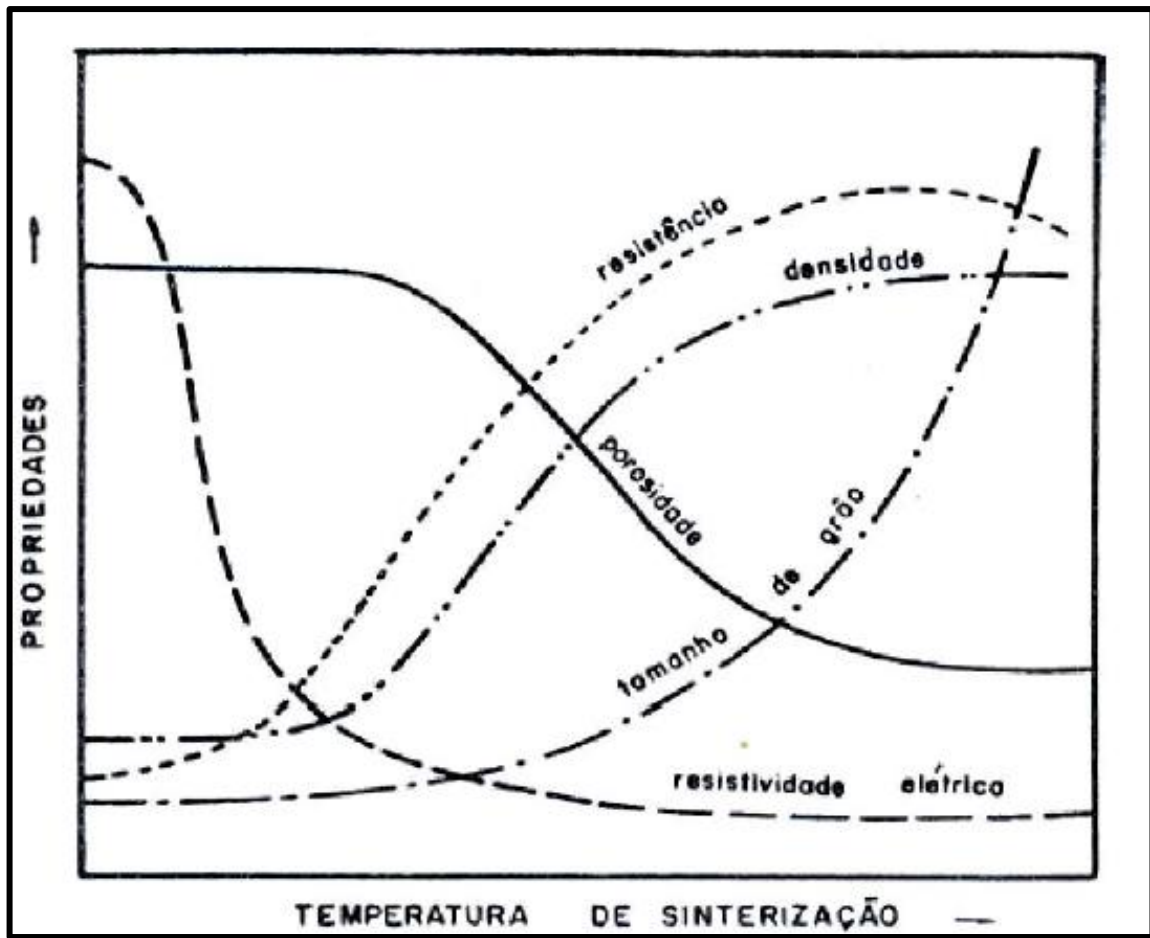


Figura 25 - Influência da temperatura de sinterização nas propriedades da peça (Moro et al., 2007).

Uma boa composição granulométrica favorece a compressibilidade dos pós metálicos. Substâncias não metálicas, tais como óxidos não reduzidos, reduzem a compressibilidade e a dureza do metal ou da liga metálica sob compactação. A compressibilidade é igualmente afetada pela presença de lubrificantes sólidos, devido ao seu baixo peso e o volume que ocupam na massa de pó. Finalmente, a adição de elementos de liga, tais como grafita e o enxofre, geralmente prejudica a compressibilidade (Souza, 2009).

A adaptabilidade de um dado material à fabricação por sinterização depende das propriedades de seu pó, do modo de manufaturá-lo e, obviamente, de ser ou não possível obter o material na forma de pó. As propriedades dos pós incluem tamanho e distribuição de tamanhos (granulometria), forma, resistência mecânica, teor de contaminantes e densidade aparente (que inclui os poros dentro de cada partícula). Muitas dessas propriedades estão relacionadas com o modo como o pó é obtido. O tamanho das partículas, normalmente empregadas em sinterização, fica entre 0,5 μm a cerca de 200 μm (Souza, 2009). A distribuição do

tamanho das partículas (granulometria) também afeta o comportamento em sinterização e as propriedades da peça sinterizada.

Segundo Thummler et al., (1994), alguns pós possuem baixa escoabilidade e, assim sendo, precisam ser misturados a algum tipo de lubrificante para permitir o preenchimento uniforme da matriz de compactação. Outros pós, por terem uma ampla faixa de distribuição granulométrica, são mais desejáveis, pois, no momento da compactação, as partículas mais finas ocupam os espaços entre as partículas maiores. Os autores também descrevem que pós mais grosseiros são mais fáceis de serem compactados, mas a sinterabilidade e a densificação uniforme são mais difíceis de serem alcançadas. A escolha do tipo de pó a ser usado para moldagem e sinterização depende do fator de forma da partícula e da rugosidade da mesma (Souza, 2009). A figura 26 apresenta as principais geometrias de pós utilizados na metalurgia do pó.

Entretanto, algumas das características do pó podem ser controladas, como a distribuição granulométrica, superfície livre específica, composição química, densidade aparente, escoabilidade e compactabilidade (Galio et al., 2003). A influência qualitativa das partículas e a morfologia dos pós estão apresentadas na tabela 9.

São vários os instrumentos utilizados para a caracterização dos pós. No entanto, para os pós com tamanho de partículas acima de 45 μm , o método mais usado é o da peneiração (Schwanke, 2000). A determinação da análise de peneiras é feita conforme a norma ASTM E11 e os padrões de medida são mostrados na tabela 10.

Tabela 9 - Influência qualitativa das partículas e morfologia dos pós (adaptado de Souza, 2009).

	VANTAGENS	DESVANTAGENS
Tamanho de partícula pequena	Rápida sinterização, menor defeitos de moldagem, retenção de forma	Extração lenta, maior contaminação, maior contração, alta viscosidade, maior aglomeração
Forma esférica	Alta compactação, baixa viscosidade, melhor fluxo	Baixa resistência, alto custo, desmoronamento na extração
Larga distribuição	Alta compactação, menor contração na sinterização	Menor qualidade, microestrutura heterogênea, extração lenta

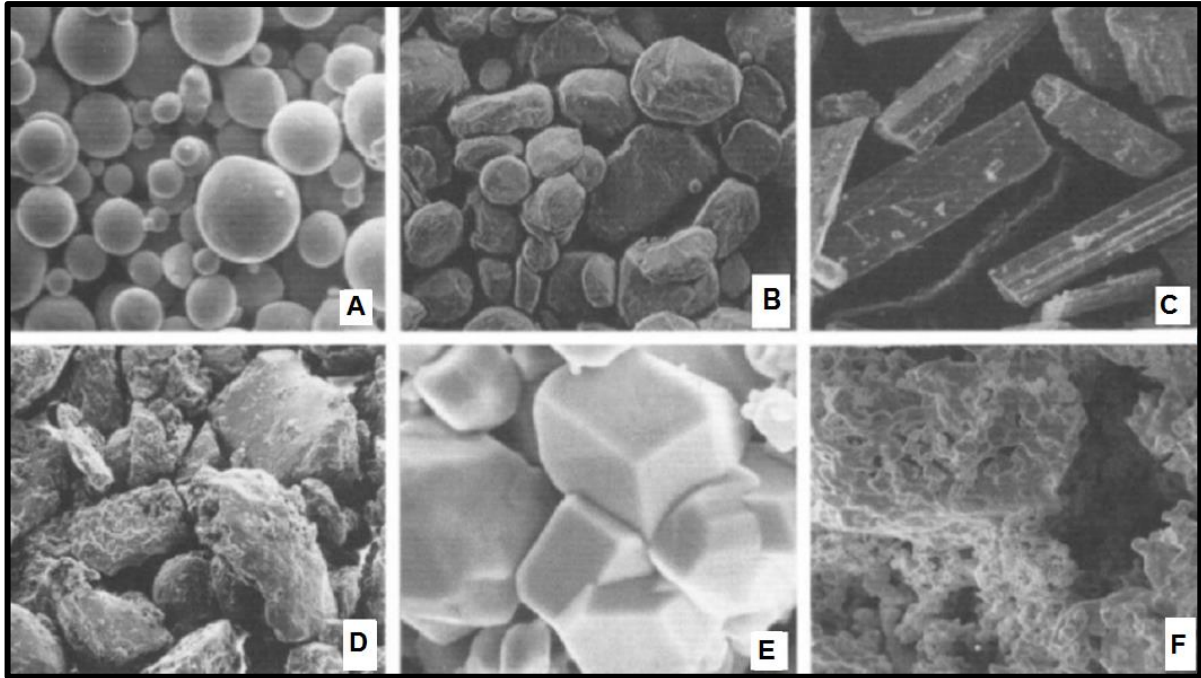


Figura 26 (A, B, C, D, E, F) - Exemplo de morfologias dos pós comercializados: (A) esférico, (B) arredondado, (C) angular, (D) irregular, (E) poligonal, (F) esponjoso (Thummler et al., 1994).

Tabela 10 - Teste de peneiras de acordo com a série Tyler (Schwanke, 2000).

PENEIRAS												
Mesh	20	35	40	60	80	100	140	150	200	230	250	325
Série Tyler (μm)	833	417	—	295	175	147	—	104	74	—	63	44

A cinética de sinterização é significativamente alterada com o tamanho da partícula de pó (Schwanke, 2000). Na maioria das aplicações, envolvendo pós, deseja-se uma boa capacidade de empacotamento. O espaço só pode ser completamente preenchido por estruturas definidas pelas redes de Bravais (14 ao todo). O preenchimento do espaço com qualquer outra estrutura vai implicar no surgimento de vazios (poros). Se os interstícios são preenchidos com esferas de menor tamanho, é possível, do ponto de vista teórico, que se atinjam fatores de empacotamento próximos a 0,98 (~100%) (Souza, 1009). Partículas esféricas apresentam bom escoamento, porém baixa compressibilidade. As partículas arredondadas e de forma irregular podem combinar o bom escoamento com a boa compressibilidade. A mistura de partículas de diferentes tamanhos pode aumentar a densidade aparente, ρ_A , porém se as partículas de menor tamanho estão em grande quantidade, estas podem provocar uma queda na ρ_A . A densidade aparente,

portanto, pode ser manipulada pela adição de pós de vários tamanhos e formas (Souza, 2009).

O volume de uma massa de esferas de mesmo tamanho e empacotado em um sistema cúbico, simples, é usualmente ocupado, cerca da metade (52% exatamente), pelas próprias partículas e a outra metade pelos espaços (48% exatamente) entre as partículas. Quando se adicionam partículas de menor tamanho, elas tendem a ocupar, primeiro, esses espaços, reduzindo o volume de vazios. Um pó, com diferentes tamanhos de partícula, apresenta maior densidade aparente do que as de tamanho único. Para que o produto final seja poroso, é desejável utilizar partículas esféricas e de mesmo tamanho ou, ainda, variando o tamanho das partículas, numa estreita faixa de valores (Souza, 2009).

A figura 27 mostra a porosidade como função do tamanho médio das partículas do pó utilizado para a obtenção dos compactos. As porosidades variaram entre 35 a 40%, ficando evidente a tendência de crescimento da porosidade com o aumento do tamanho médio das partículas do pó. Na figura 28, são mostrados imagens do MEV, da superfície de dois destes compactos após sinterização, com aumento de 500 vezes, para os compactos obtidos a partir de partículas com tamanhos médios de 88 a 590 μm (Braga et al., 2007). Verifica-se, nitidamente, a diferença na quantidade de poros em função da faixa granulométrica adotada. Desta forma, a caracterização física qualitativa e quantitativa dos sistemas porosos assume um papel importante em estudos de processamento de pós, na medida em que a reprodutibilidade microestrutural é uma meta a ser alcançada (Oliveira, 2003).

Outra propriedade importante, do ponto de vista do processamento da liga e resultados das propriedades mecânicas, é a estrutura do poro. A estrutura interna do poro das partículas individuais também dependerá da técnica usada no processamento do pó. Para a maior parte das aplicações, o tipo de pó preferido é de partículas completamente densas. Porém, dependendo das condições de processamento, as partículas de pó podem ter porosidades abertas, fechadas e interconectadas, ou uma combinação destas (Schwanke, 2000). Um desenho esquemático das formas de estrutura interna do poro, em uma partícula de pó, pode ser vista na figura 29.

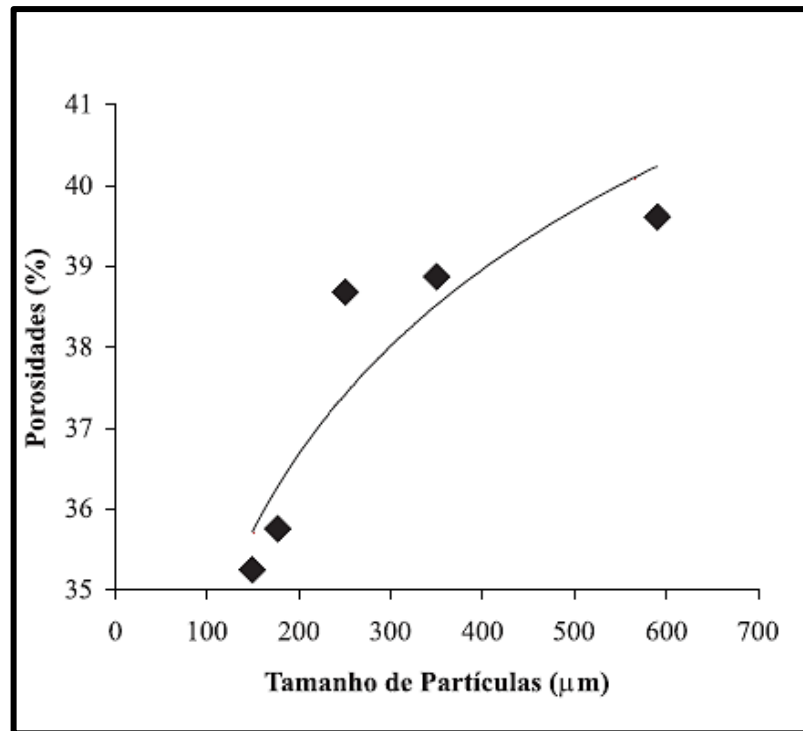


Figura 27 - Variação da porosidade de compactos de titânio puro em função do tamanho médio das partículas do pó utilizado na compactação (Braga et al., 2007).

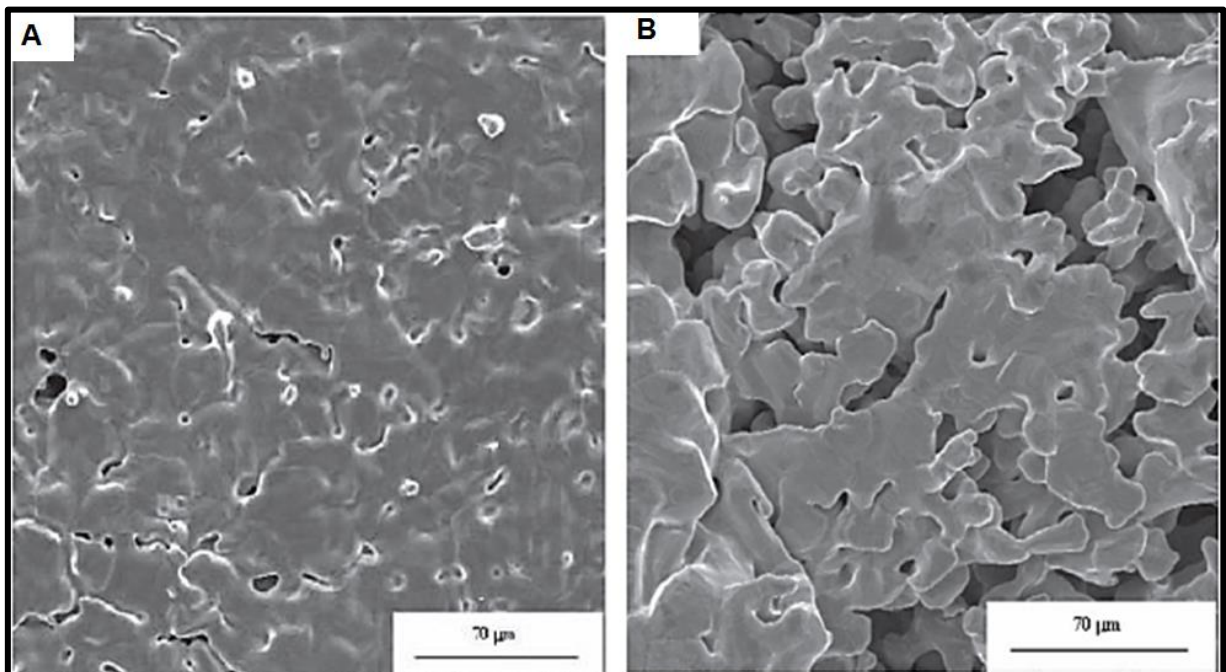


Figura 28 (A e B) - Imagens MEV dos compactos de titânio puro poroso pós-sinterização: (A) compacto pouco poroso (tamanho médio de partícula do pó: 88 μm); (B) compacto mais poroso (tamanho médio de partícula do pó: 590 μm) (Braga et al., 2007).

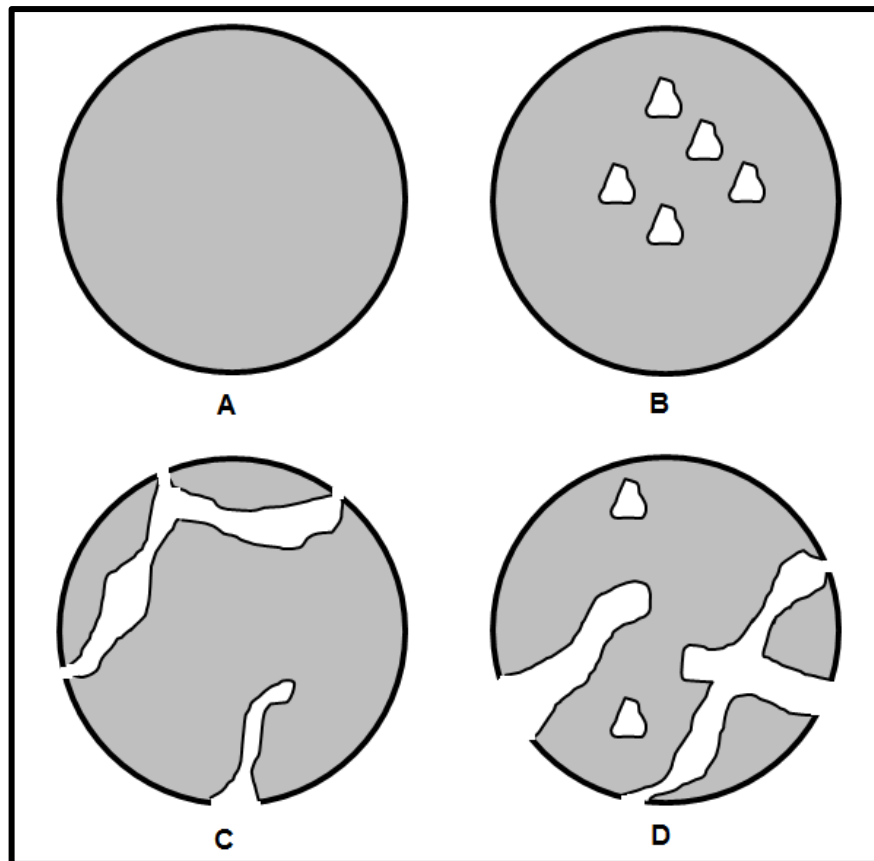


Figura 29 (A, B, C e D) - Diagrama esquemático mostrando várias formas de estrutura de poro interno em uma partícula de pó: (A) pó denso; (B) partículas de pó com poros fechados; (C) partículas de pó com poros interconectados; (D) partículas de pó com ambos os poros fechados e interconectados (Schwanke, 2000).

2.7.2 PROCESSAMENTO DO PÓ DE TITÂNIO E SUAS LIGAS

Os pós sinterizados de titânio e suas ligas são produzidos por dois métodos: o método de mistura de pós e o método de pós pré-ligados. O primeiro método consiste em uma mistura de vários pós, resultando em um compactado com menor densidade e, na forma sinterizada, com baixas propriedades mecânicas (Schwanke, 2000). Por outro lado, os processos que empregam pós pré-ligados apresentam um sinterizado com maiores densidades e boas propriedades mecânicas, entre elas a resistência à fadiga. Porém, a capacidade de obtenção de peças de alto desempenho é o que leva o processo empregando pós pré-ligados ser o mais usado (Schwanke, 2000). Segundo Schwanke (2000), na metalurgia do pó convencional, os pós obtidos por mistura elementar são mais indicados do que os obtidos pelo processo de pós pré-ligados e as peças compactadas por metalurgia do pó convencional possuem um bom entrelaçamento mecânico, união entre as partículas de pó e resistência a verde.

2.7.3 ATMOSFERAS DE SINTERIZAÇÃO

As atmosferas empregadas na operação de sinterização têm diversos objetivos:

- Impedir a entrada do ar no forno, que reagiria com a atmosfera;
- Facilitar a remoção de lubrificantes ou cera nos compactados;
- Reduzir os óxidos presentes na superfície dos pós;
- Fornecer elementos químicos à amostra sinterizada;
- Transmitir de forma uniforme e eficiente o calor.

A utilização da atmosfera deve ser empregada levando-se em consideração as possíveis reações químicas que possam ocorrer entre esta e a amostra, em toda a gama de temperatura e pressões (Casagrande, 2011). As atmosferas de sinterização mais utilizadas em titânio e suas ligas são: atmosfera de argônio de alta pureza ou atmosfera em alto vácuo (Schwanke, 2000).

O forno a vácuo, em geral, é preferido para sinterização de pós de titânio. Este deverá ser equipado com uma bomba difusora com capacidade suficiente para conciliar a desgaseificação durante o aquecimento e manter o alto vácuo em torno de 1.10^{-3} mmHg em temperatura de pico. O forno deverá ser secado, separadamente, devendo ser desgaseificado antes da sinterização, garantindo a não contaminação das peças a serem sinterizadas (Schwanke, 2000).

Com relação à prensagem (compactação) do pó, deve-se enfatizar que os dois tipos básicos são: a uniaxial e a isostática. Na prensagem uniaxial, a compactação do pó é realizada em uma matriz rígida, por aplicação de pressão na direção axial e utilizada para conformar peças que não apresentam relevo superficial na direção de prensagem, mostrado na figura 30. Na prensagem isostática, a compactação do pó se dá no interior de um molde flexível, sobre o qual atua um fluido pressurizado. É empregada na fabricação de peças com formato complexo (Braga et al., 2007). Para se obter a porosidade desejada no metal faz-se, então, necessário trabalhar com as menores pressões de compactação possíveis (Braga et al., 2007).

Encerra-se este tópico, destacando, mais uma vez: quando um implante de titânio é feito e aplicado em substituição ao osso, surge uma tensão de blindagem devido à diferença entre os módulos de elasticidade destes materiais. Um recurso que tem

vido utilizado para minimizar esta tensão é a utilização da técnica da metalurgia do pó para produzir implantes com alta porosidade, como forma de reduzir o módulo de elasticidade do material e minimizar a tensão causada em tais implantes (Braga et al., 2007).

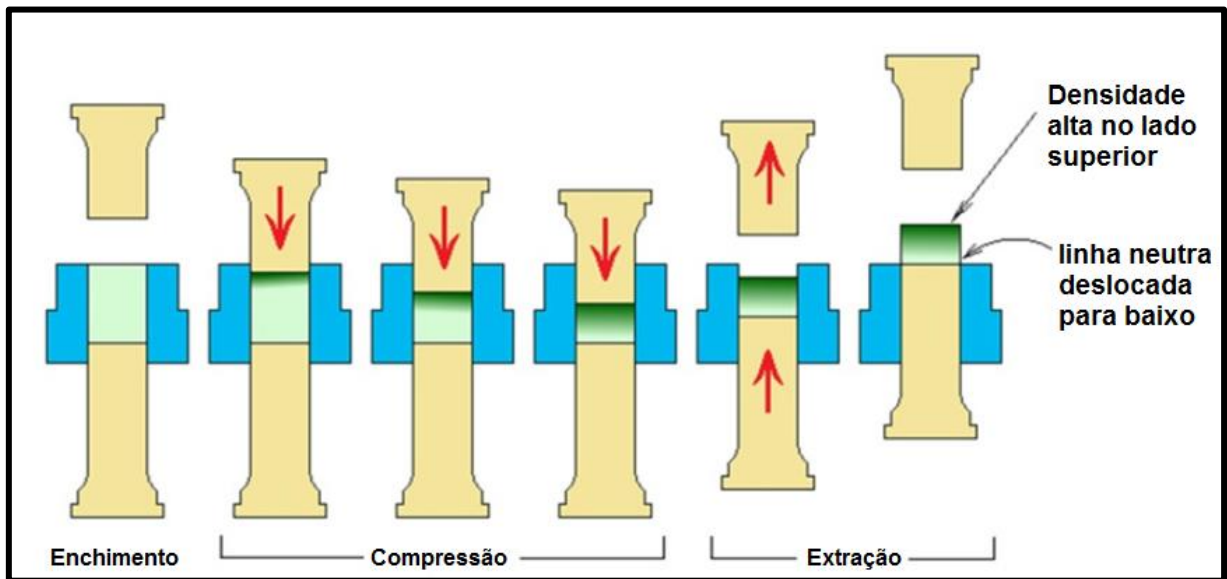


Figura 30 – Compactação uniaxial simples ação (adaptado de Casagrande, 2011).

2.8 CARACTERÍSTICAS DO OSSO

Os ossos do esqueleto possuem quatro funções fundamentais: estrutural, protetiva, locomotiva e bioquímica. Segundo Goia (2008), o tecido ósseo é um tecido de sustentação altamente especializado, capaz de modificar a sua própria arquitetura para atender a fatores físicos e hormonais. O conhecimento da sua estrutura e propriedades são extremamente importantes quando se pretende desenvolver um biomaterial para esta finalidade.

O tecido ósseo é estruturalmente formado por matriz inorgânica, matriz orgânica e células. A hidroxiapatita é o principal componente inorgânico dos ossos ($\text{Ca}_{10}\text{PO}_4\text{OH}_2$), que constitui 70% da massa óssea. Os componentes inorgânicos são os principais responsáveis pela rigidez dos ossos à deformação por tração e compressão. Já a matriz orgânica apresenta colágeno, proteoglicanos, proteínas sem colágeno e água, conforme ilustrado na figura 31 (Souza, 2009).

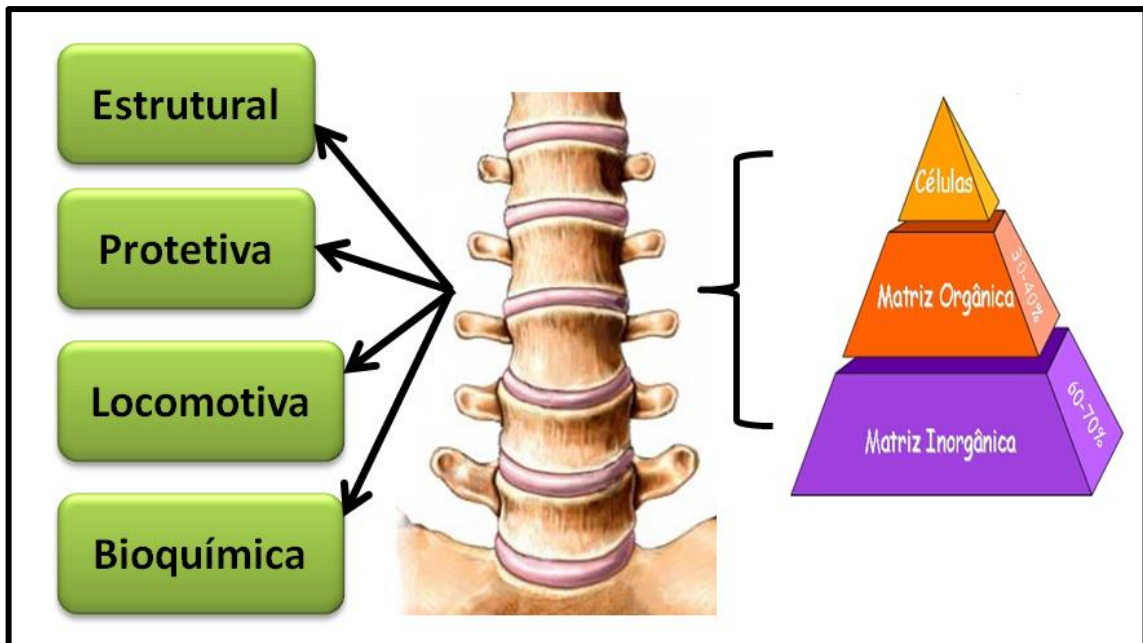


Figura 31 – Funções e estrutura dos ossos.

Além da forma, os ossos podem ser classificados em relação à porosidade, como osso cortical e osso trabecular. O osso cortical apresenta uma alta densidade com apenas 10% de porosidade, com tamanho de poros próximos a 50 μm , onde se encontra os osteócitos, canalículos e vasos sanguíneos. O osso trabecular (esponjo), tem baixa densidade com porosidade variando entre 50% a 90% e poros com de cerca de 200 μm , proporcionando valores de módulo de elasticidade e tensão máxima de compressão 10 vezes menores que o osso cortical (Goia, 2008 e Souza, 2009). A figura 32 destaca a morfologia do osso cortical e trabecular.

É importante definir que o termo “osso esponjoso” se refere à estrutura esponjosa, enquanto que o termo “osso trabecular” se refere ao material trabecular (tecido ósseo encontrado no osso esponjoso). Uma trabécula individual é o único suporte do osso esponjoso (Rodrigues, 2003). O osso trabecular é melhor descrito como sendo um material esponjoso formado por células abertas. Ignorando os detalhes microanatômicos de cada fase, o osso trabecular pode ser considerado um material com duas fases, tecido duro e medula (Rodrigues, 2003). As pesquisas sobre o osso trabecular têm crescido, exponencialmente, nos últimos 30 anos. Os esforços têm sido focalizados, principalmente, sobre as medidas das propriedades mecânicas das trabéculas individuais e de novas ligas.

O tecido ósseo compacto (cortical), praticamente, não apresenta espaços medulares, existindo, no entanto, além dos canalículos, proveniente das lacunas, um

conjunto de canais que são percorridos por nervos e vasos sanguíneos, como apresentados na figura 33.

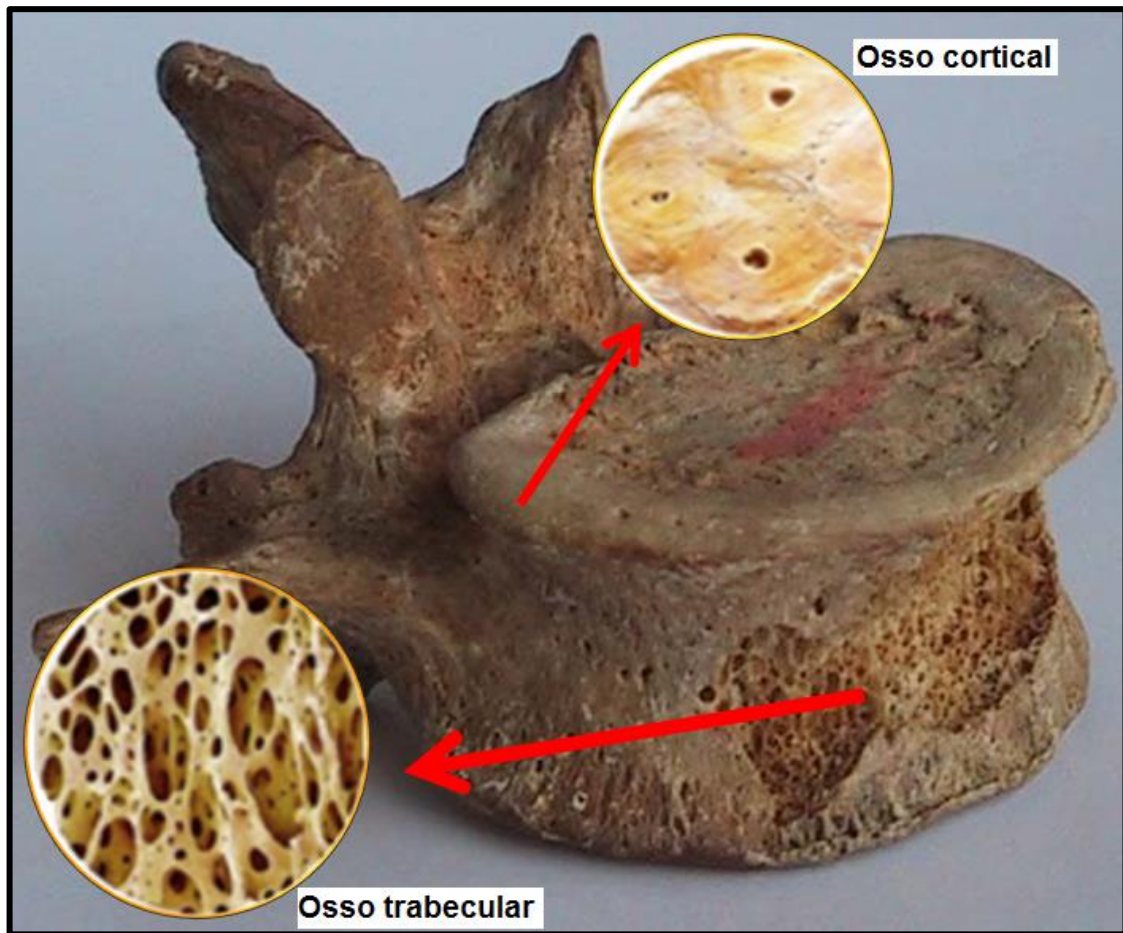


Figura 32 - Morfologia do osso cortical e trabecular (Goia, 2008).

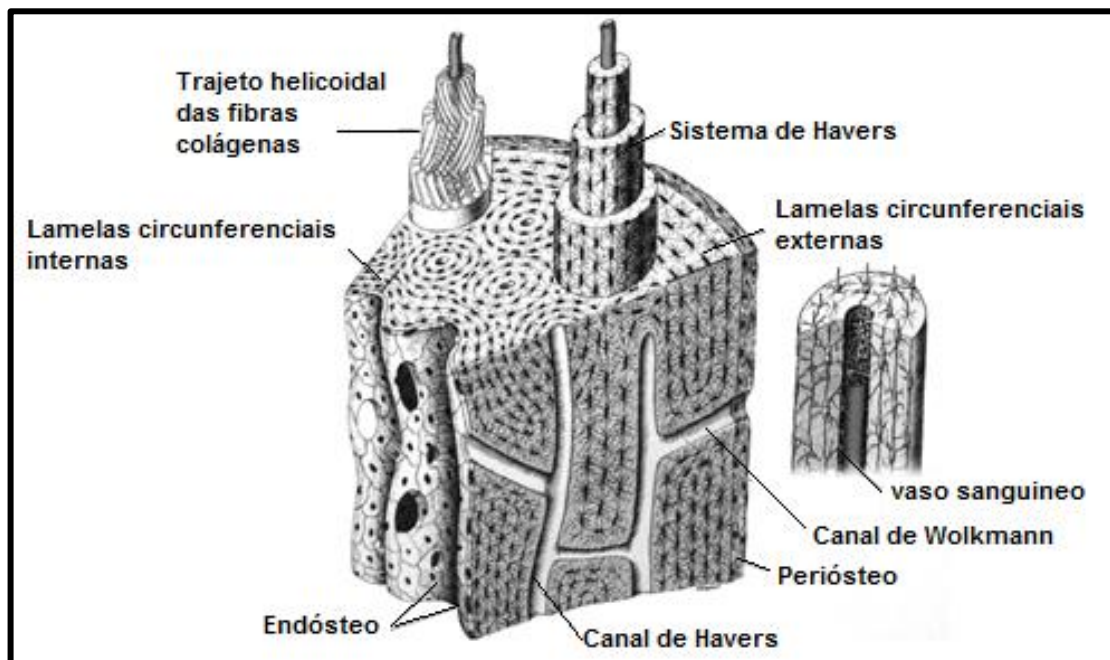


Figura 33 - Microestrutura do osso cortical (Goia, 2008).

2.8.1 A COLUNA VERTEBRAL

A coluna vertebral é composta por 33 vértebras, das quais 24 se unem para formar uma coluna flexível. De cima para baixo, são classificadas como cervicais (C1-C7), torácicas (T1-T12), lombares (L1-L5), sacrais (S1-S5) e quatro coccígeas (Kapandji, 2000), conforme figura 34.

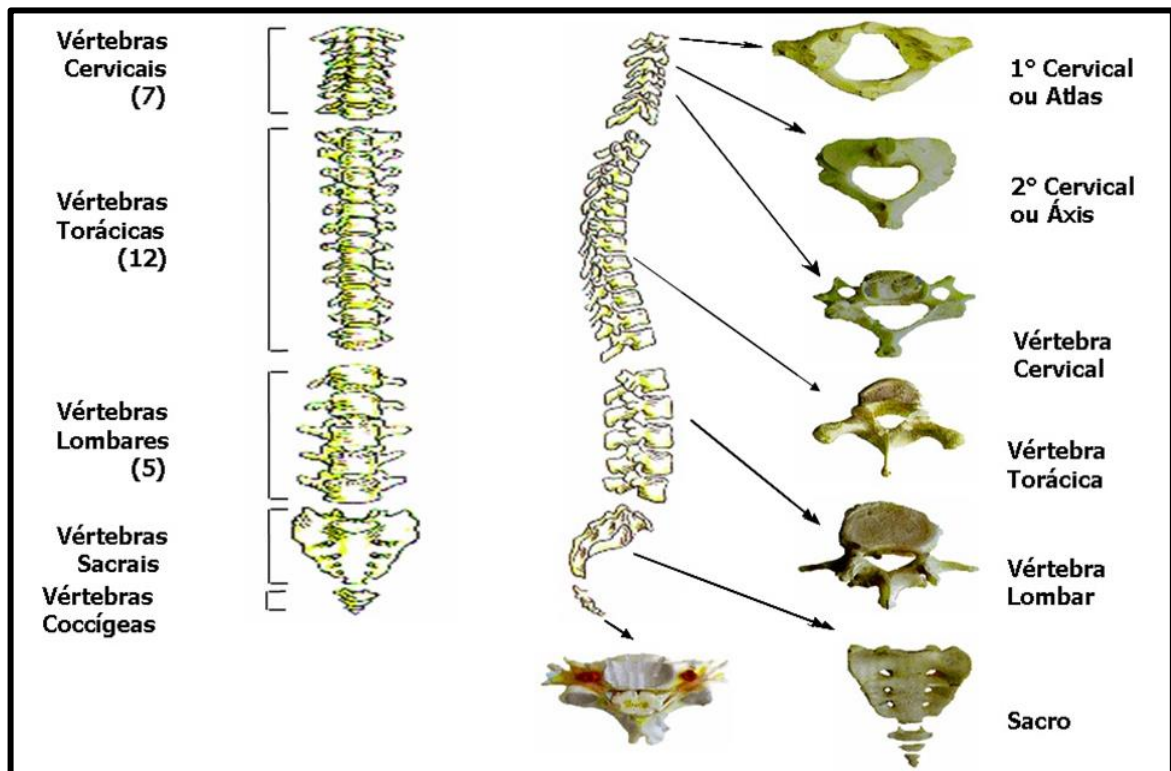


Figura 34 – Estrutura e divisões da coluna vertebral (adaptado de Souza, 2009).

O corpo vertebral tem a estrutura de um osso curto, isto é, uma estrutura em concha com uma cortical de osso denso envolvendo o tecido esponjoso (figura 35(b)). A cortical da face superior e da face inferior do corpo vertebral denomina-se platô vertebral (m) (figura 35(a)).

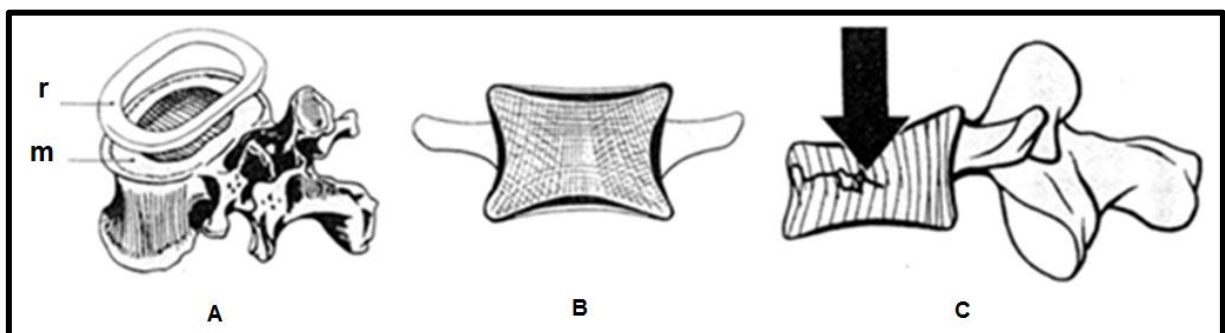


Figura 35 (A, B e C) - (A) e (B) estrutura do corpo vertebral (C) esmagamento do corpo vertebral (adaptado de Kapandji, 2000).

Ele é mais espesso na sua parte central onde se encontra uma porção cartilaginosa. A periferia forma uma borda, o filete marginal (r) (figura 35(a)). Sob um esforço de compressão axial de 600 kg, a parte anterior do corpo vertebral sofre um esmagamento e para esmagar, por completo, o corpo vertebral, é preciso uma força de compressão axial de 800 kg (figura 35(c)) (Kapandji, 2000).

Em uma vista lateral da coluna vertebral, mostrada na figura 36, pode-se distinguir, com facilidade, as diferentes divisões funcionais. Pela frente (A) localiza-se o pilar anterior que tem o papel fundamental de suporte. Por trás, o pilar posterior (B), onde se encontram as colunas articulares, que são sustentadas pelo arco posterior. Enquanto o pilar anterior (A) desempenha uma função estática, o pilar posterior (B) desempenha uma função dinâmica (Kapandji,2000).

Em sentido vertical, a disposição alternada das peças ósseas e dos elementos de união ligamentar permite distinguir um segmento passivo (I), constituído pela própria vértebra e um segmento motor (II), cujo contorno, na figura 36, está representado por um traço negro espesso e este segmento motor compreende o disco intervertebral (Kapandji, 2000).

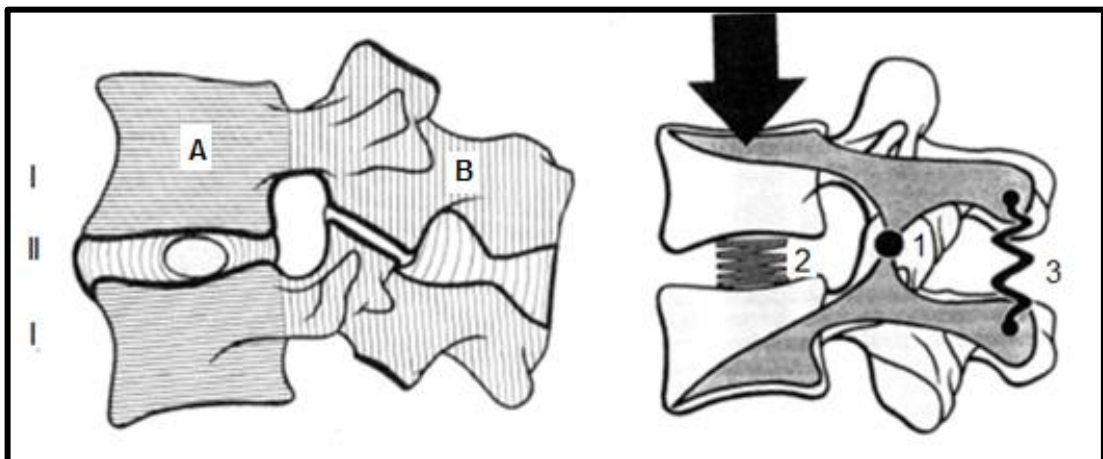


Figura 36 - As divisões funcionais da coluna vertebral (adaptado de Kapandji, 2000).

2.8.2 PROPRIEDADES MECÂNICAS DO TECIDO ÓSSEO

O osso é um material anisotrópico, heterogêneo, viscoelástico, termodinamicamente complexo. A complexidade de suas propriedades vem da irregularidade da sua estrutura.

Com relação à anisotropia, ilustrada na figura 37, é o comportamento mecânico do tecido ósseo em função da direção da força aplicada e, de acordo com a revisão

bibliográfica deste trabalho, o titânio também apresenta esta propriedade. Destaca-se, também, a viscoelasticidade, que é um tipo de deformação que exibe as características mecânicas de escoamento viscoso e deformação elástica (Callister, 2002).

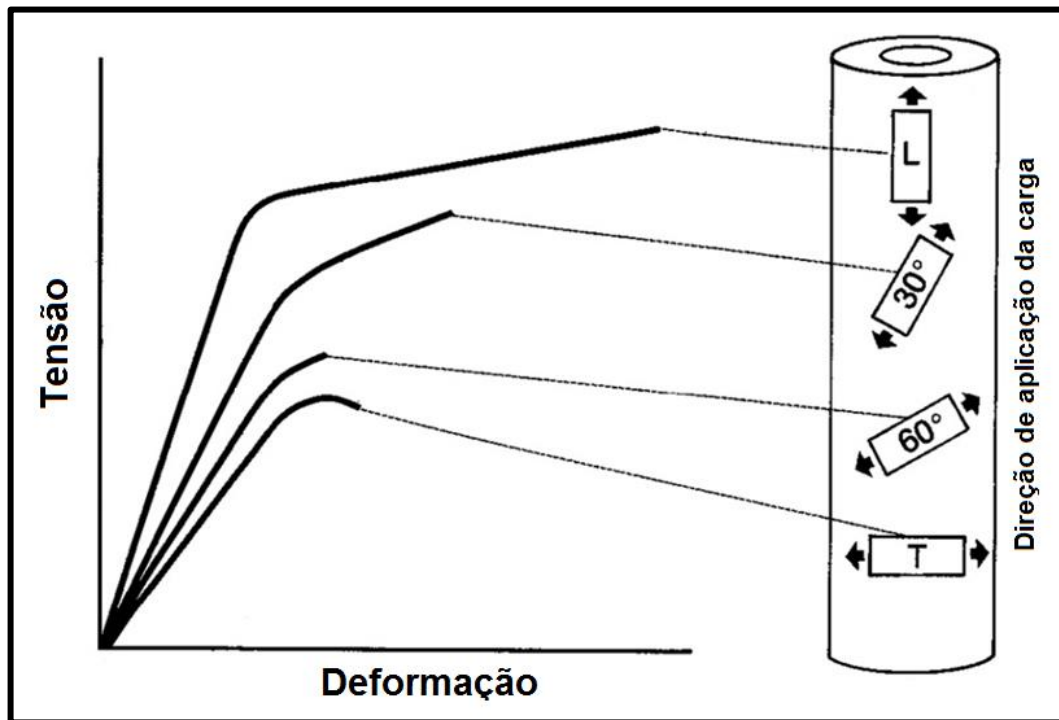


Figura 37 - Anisotropia - comportamento mecânico do tecido óseo.

Resistência e rigidez são duas propriedades mecânicas relacionadas com o tecido ósseo. Um material rígido é duro e pode quebrar com facilidade, como, por exemplo, o giz. Um material resistente não se rasga com facilidade, por exemplo, a pele (Rodrigues, 2003).

Dessa forma, o tecido ósseo, frequentemente, é submetido a diversos tipos de solicitações mecânicas, que são as forças que atuam sobre ele. O osso, raramente, é sobrecarregado de uma única maneira, devido a sua estrutura geométrica ser irregular (Rodrigues, 2003).

As forças que atuam sobre um osso podem ser de compressão, tração, flexão, torção e cisalhamento (Tabela 11) e a combinação dessas forças pode ocasionar diversos tipos de fraturas quando a carga, a qual o osso é submetido supera a sua resistência (Figura 38).

Tabela 11 - Tipo de solicitações mecânicas que atuam nos ossos (adaptado de Rodrigues, 2003)

Solicitação Mecânica	Efeito da Solicitação Mecânica no Osso e sua Ocorrência
Compressão	Tende a diminuir o comprimento e aumentar a largura do osso. Nas vértebras e ossos dos membros inferiores
Tração	Tende a aumentar o comprimento e separar as partes. Na suspensão em barra e carregamento de peso
Flexão	Atua através de um momento de força que age num plano contendo o eixo
Torção	Atua através de um momento de força que age em um plano perpendicular
Cisalhamento	Atua quando cargas são aplicadas de forma transversal à superfície
Cargas Combinadas	Atua em várias direções

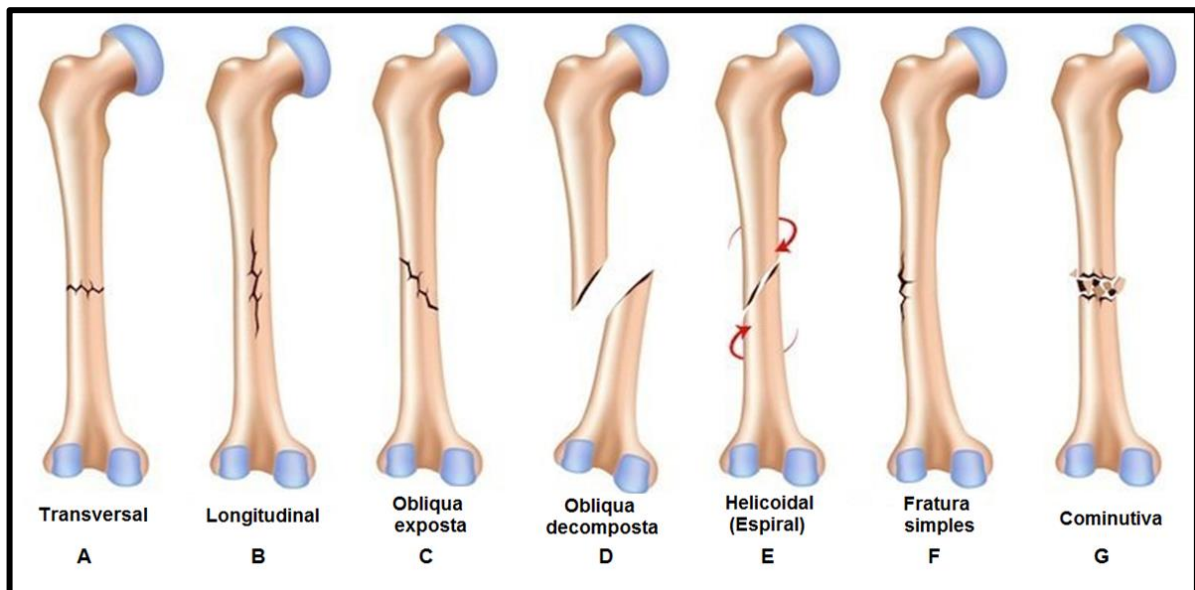


Figura 38 (A, B, C, D, E, F e G) - Tipos comuns de fraturas: (A) fratura transversal (causada por tração); (B) fratura longitudinal; (C e D) fratura oblíqua (causada por compressão); (E) fratura helicoidal (causada por torção); (F) fratura simples; (G) fratura cominutiva (adaptado de Rodrigues, 2003).

O osso pode alterar as suas propriedades e configurações em resposta às exigências mecânicas de acordo com a intensidade e frequência exigida, oferecendo diferentes graus de resistência e rigidez em resposta às forças aplicadas em diferentes direções. Ainda nesta linha, um dos fenômenos mais importantes envolvendo o tecido ósseo, é a mecanotransdução: resposta bioquímica (remodelação óssea) para um sinal mecânico, ou seja, o crescimento ósseo depende das tensões impostas.

2.8.3 OSSO CORTICAL

As propriedades elásticas de materiais anisotrópicos dependem de sua orientação com respeito à direção de carregamento e isso é verdadeiro também para o osso. De qualquer forma, as propriedades elásticas do osso cortical humano mostram certo grau de simetria, sendo que, um carregamento na direção longitudinal produz um efeito diferente do carregamento na direção transversal. Diversos estudos mostram valores muitas vezes diferenciados para as propriedades mecânicas do osso. As medidas dependem do tipo de osso, do tipo de carregamento, da orientação do carregamento, etc. A tabela 12 mostra um exemplo de anisotropia e propriedades mecânicas do osso cortical (Rodrigues, 2003).

Tabela 12 - Anisotropia e propriedades mecânicas do osso cortical (adaptado de Rodrigues, 2003).

PROPRIEDADES MECÂNICAS	LONGITUDINAL		TRANSVERSAL	
	TRAÇÃO	COMPRESSÃO	TRAÇÃO	COMPRESSÃO
RESISTÊNCIA (MPa)	79 -151	131- 224	51- 56	106 -113
MÓDULO DE ELASTICIDADE (GPa)	17- 20	17- 20	6 -13	6 -13

As variáveis que mais influenciam as propriedades mecânicas do osso cortical são a porosidade, o grau de mineralização e a orientação das fibras de colágeno. Na figura 39, são observados que pequenos aumentos na porosidade afetam, significativamente, a tensão máxima do osso cortical (Lebm, 2013). A figura 40 mostra a curva tensão-deformação para o osso cortical úmido, fornecendo informações sobre suas propriedades mecânicas quando em compressão. Na direção longitudinal (paralela ao comprimento do osso), é descrito um comportamento linearmente elástico até o deslocamento de cerca de 0,7 %. Acima disso ele passa para a fase plástica até o deslocamento em torno de 3%. Na direção transversal, o osso cortical úmido é menos rígido, forte e dúctil. Em tração, ele quebra com o deslocamento de apenas 0,6% (Rodrigues, 2003).

2.8.4 OSSO TRABECULAR

Enquanto que o osso cortical tem uma densidade estrutural com cerca de $1,8 \text{ g/cm}^3$, a estrutura porosa do osso esponjoso apresenta uma estrutura na qual duas densidades podem ser medidas: a densidade do material trabecular (densidade

relativa) e a densidade da estrutura esponjosa (densidade aparente). A densidade do material trabecular é medida de modo que somente o volume ósseo é considerado no cálculo da densidade e seu valor é similar à do osso cortical, variando entre 1,6 a 1,9 g/cm³. A densidade da estrutura esponjosa leva em conta a porosidade do osso trabecular (medida usando o volume total de toda dimensão física da amostra) e seu valor varia de 0,15 a 1 g/cm³, com porosidade de mais de 75%, destacada na tabela 13 (Rodrigues, 2003).

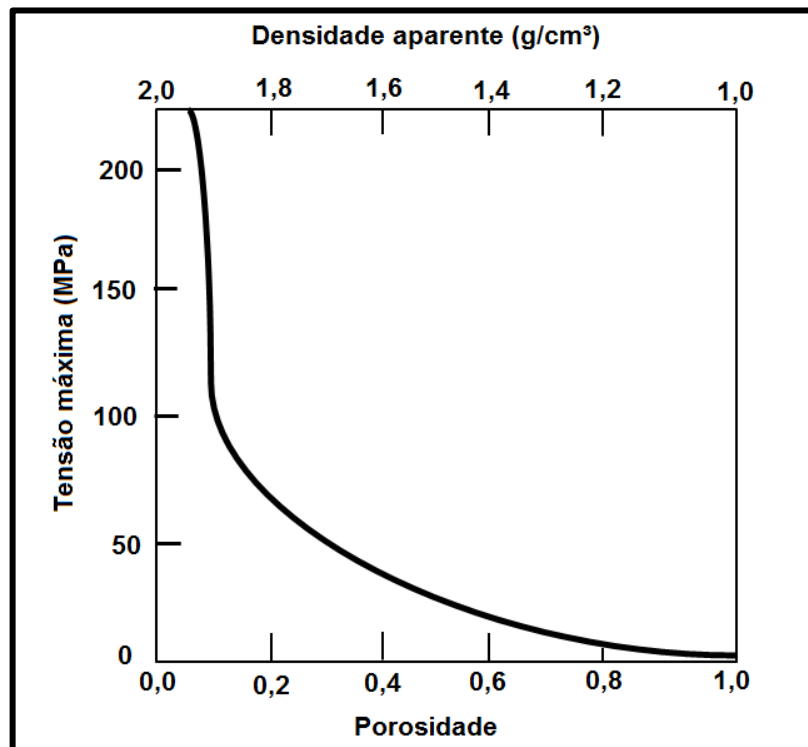


Figura 39 - Relações entre a tensão máxima x porosidade x densidade aparente para o osso (adaptado de Lebm, 2013).

Tabela 13 - Densidade osso cortical e trabecular.

DENSIDADE	ρ Estrutural	ρ relativa	ρ Aparente
Osso Cortical	$\frac{\text{massa óssea}}{\text{volume total}}$ ~ 1,8 g/cm ³	—	—
Osso Trabecular	—	$\frac{\text{massa óssea}}{\text{volume ósseo}}$ ~ 1,6 a 1,9 g/cm ³	$\frac{\text{massa óssea}}{\text{volume total}}$ ~ 0,15 a 1,0 g/cm ³

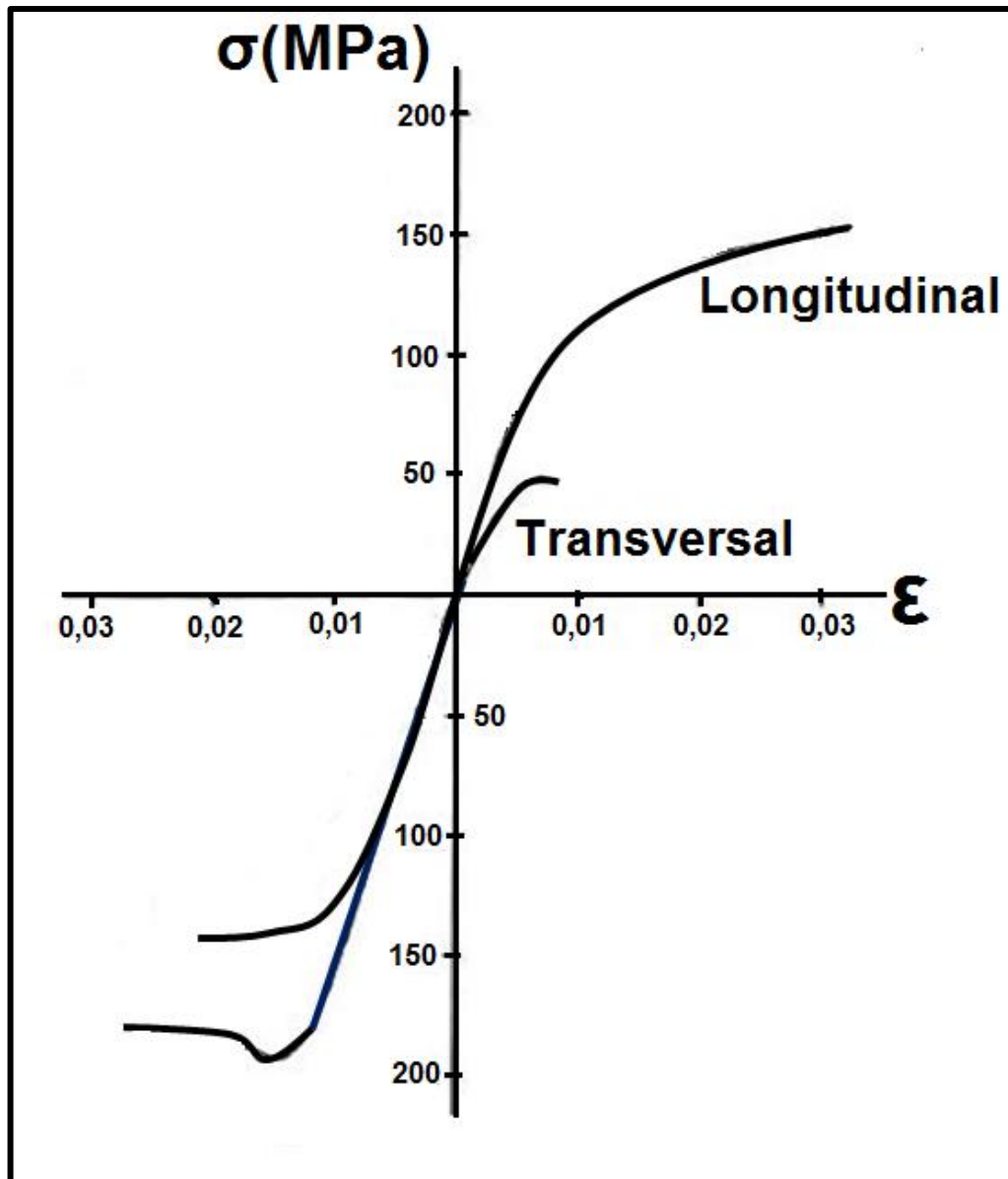


Figura 40 – Diagrama de curvas tensão-deformação para o osso cortical úmido carregado nas direções longitudinal e transversal (adaptado de Rodrigues, 2003).

O osso trabecular é um material altamente complexo e sua estrutura heterogênea é um lugar anatômico, simultaneamente dependente e anisotropicamente direcional da arquitetura e de propriedades mecânicas, sendo a sua densidade baseada na maximização estrutural com a mínima massa óssea possível (Rodrigues, 2003). As trabéculas são dispostas segundo as orientações que correspondem às linhas de força que o osso suporta. Por exemplo, as trabéculas da cabeça do fêmur alinham-se nas direções principais da tensão gerada durante a aplicação de uma carga (Rodrigues, 2003). As propriedades estruturais de uma amostra trabecular variam para cada região anatômica, dependendo da densidade do osso esponjoso e da

orientação trabecular, ou seja, é um material anisotrópico. A tabela 14 mostra uma comparação entre as propriedades mecânicas do osso trabecular.

Num ensaio de compressão, o osso trabecular tem uma evolução distinta do osso cortical. O regime linearmente elástico acaba quando a célula começa a colapsar. As traves ou placas nas paredes das células de estruturas ósseas de baixa densidade têm uma alta fragilidade (a proporção do comprimento de uma trave em relação a sua espessura) e se rompem por encurvamento elástico das estruturas ósseas, tanto no osso úmido como no osso seco. Em densidades mais altas, a taxa de fragilidade é maior e o encurvamento é mais difícil. Nesse caso, amostras úmidas apresentam micro-trincas enquanto que as amostras secas fraturam de uma maneira frágil (Rodrigues, 2003). Um colapso compressivo, contínuo, faz surgir um longo platô horizontal na curva tensão-deformação que continua até que a parede da célula oposta encontre e toque a parede da célula vizinha, causando um aumento rápido da tensão. Isso é mostrado na figura 41 para diferentes densidades de ossos trabeculares.

Tabela 14 - Módulo elástico do osso trabecular (Rodrigues, 2003).

TIPO DE OSSO	MÉTODO TESTADO	RIGIDEZ (E), GPa
Humano	Hipótese	1 a 20 (úmido)
Humano, fêmur	Elementos finitos 2D	14 (seco)
Humano, vértebra L3	Análise Estrutural 3D	1,0

Em sua dissertação, Rodrigues (2003), apresentou vários ensaios mecânicos de ossos. Esta referência destaca que os dados coletados nestes ensaios são sempre mais relativos do que absolutos, a menos que o material testado seja imediatamente testado após colhido. A figura 42 mostra outro diagrama típico da curva tensão-deformação, neste caso, força-deformação, de uma amostra de osso esponjoso. Aproveitando o exposto e voltando-se para as ligas do sistema Ti-Nb-Sn, destaca-se: ajustando-se a estabilidade da fase β pela adição de Nb e suprimindo-se a transformação martensítica pela adição de Sn, pode-se obter ligas de titânio do tipo β com aspectos singulares em ambos os regimes de deformação elástica e plástica. As curvas de tensão-deformação possuem curva contínua sem ponto aparente de escoamento e deformação máxima de recuperação por volta de 3%, além de baixo módulo de elasticidade (Aleixo, 2009).

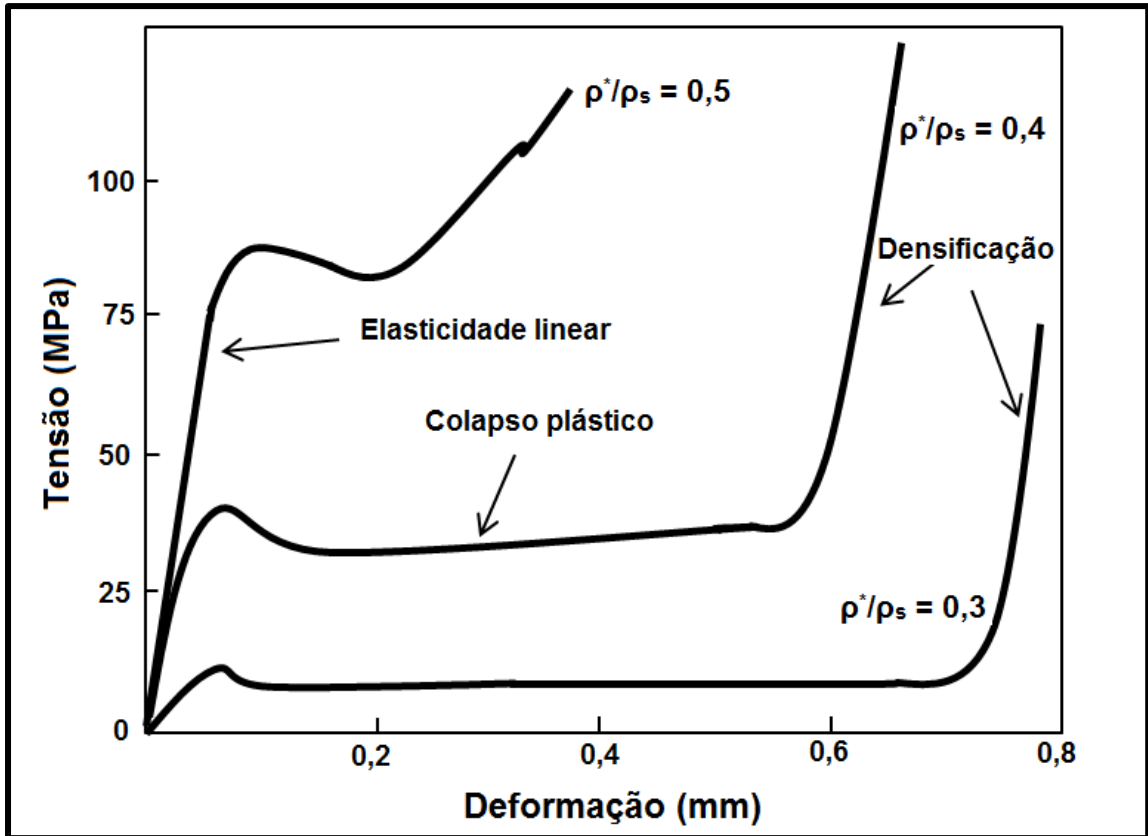


Figura 41 - Curvas representativas da tensão-deformação no ensaio de compressão do osso esponjoso úmido com três tipos de densidades: ρ^* (Densidade relativa) e ρ_s (Densidade aparente) (Rodrigues, 2003).

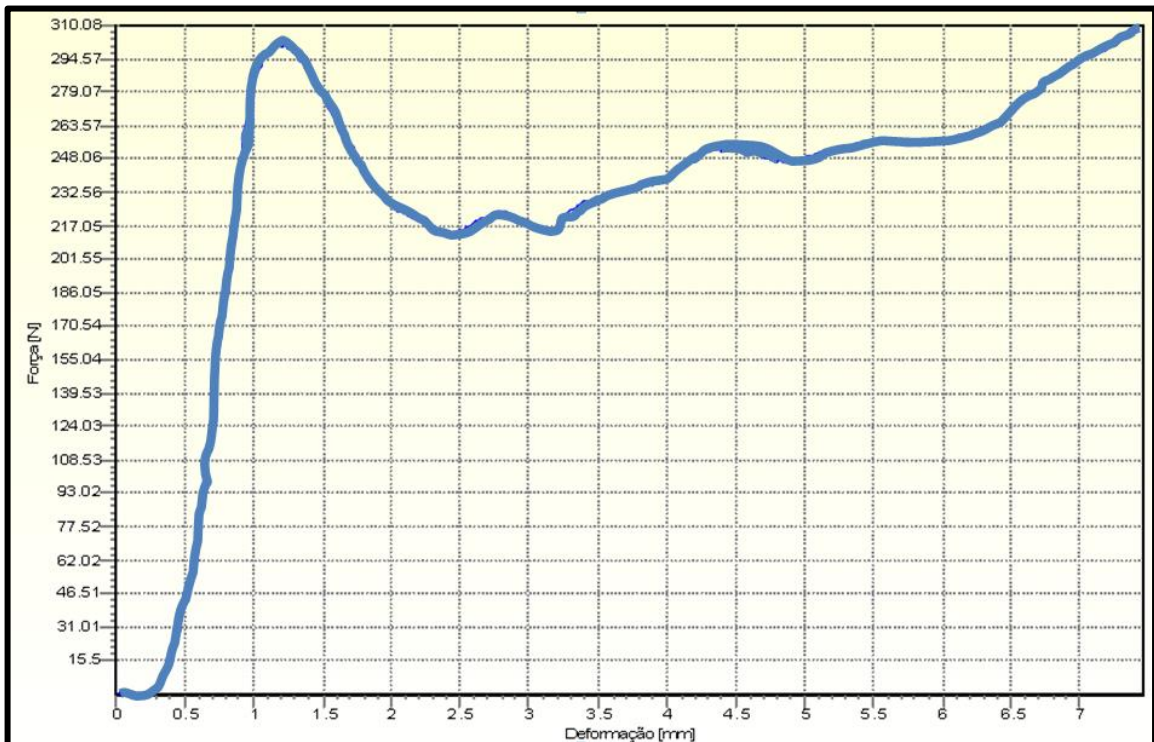


Figura 42 – Diagrama força-deformação de uma amostra de osso esponjoso (Rodrigues, 2003).

A tabela 15 é mais uma referência para caracterizar o osso, onde algumas propriedades mecânicas são apresentadas, tanto na direção paralela como na direção perpendicular ao eixo do osso.

Tabela 15 – Características mecânicas do osso do fêmur humano (Callister, 2002).

Propriedades	Paralelo ao Eixo do Osso	Perpendicular ao Eixo do Osso
Módulo de elasticidade, GPa	17,4	11,7
Limite de resistência à ruptura, tração, MPa	135	61,8
Limite de resistência à ruptura, Compressão, MPa	196	135
Alongamento na fratura	3-4%	-

Com base nesta revisão bibliográfica, até aqui apresentada, onde os principais conceitos teóricos relativos a esta pesquisa foram expostos, destacou-se em primeiro lugar, a importância dos biomateriais no mundo moderno, a metalurgia física do titânio e dos outros elementos da liga. Em seguida, foi apresentada uma comparação entre as propriedades físicas e mecânicas dos implantes, com as mesmas propriedades dos ossos, bem como foram apresentadas as principais características e propriedades de outras ligas pesquisadas. Por fim, de forma geral, foram descritas as principais características da metalurgia do pó. Desta forma, os materiais e os métodos adotados no processamento da liga, aqui pesquisada, situaram a mesma dentro do estado da arte, apresentado nesta revisão, num patamar de propriedades compatíveis com o objetivo geral proposto. Os conceitos, aqui pesquisados e apresentados, foram de fundamental importância para o desenvolvimento prático desta pesquisa.

CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Foram utilizados, na preparação dos corpos de prova para o processo de sinterização, pós de Ti, Nb e Sn, todos de alta pureza, fabricados pela BRATTS SINTERING FILTERS, EEL/USP e SPECIAL METAL POWDERS, como descrito nas tabelas 16, 17 e 18. Também foi utilizada a cânfora, pastosa, na proporção de 2%, com o objetivo de permitir uma boa aglomeração, lubrificação e atuar de forma secundária como detentora de espaço (space-holder), proporcionando o aumento da porosidade.

Tabela 16 - Pó de titânio – Especificações.

Especificações do pó de Titânio utilizado nos experimentos	
Formato	Irregular
Tamanho médio de partícula	100 μm
Grau	2
Densidade	4,51g/cm ³
Fabricante	Bratts

Tabela 17 - Pó de nióbio – Especificações.

Especificações do pó de Nióbio utilizado nos experimentos	
Formato	Irregular
Tamanho médio de partícula	60 μm
Grau	cp
Densidade	8,57g/cm ³
Fabricante	EEL/USP

Tabela 18 - Pó de estanho – Especificações.

Especificações do pó de Estanho utilizado nos experimentos	
Formato	esférico
Tamanho médio de partícula	45 μm
Densidade	7,27g/cm ³
Fabricante	Special Metal Powders

3.2 MÉTODOS

3.2.1 MISTURAS E AMOSTRAGEM

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

- Ti-30%Nb-4%Sn

As amostras possuem tamanhos diferentes, de acordo com o ensaio a realizar: para os ensaios de compressão e abrasão têm-se as dimensões de 09 mm de diâmetro por 14 mm de altura (A1) e para os demais ensaios têm-se as dimensões de 05 mm de diâmetro por 05 mm de altura (A2).

As amostras foram separadas da seguinte forma: 02 (duas) amostras para ensaio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), 01(uma) para ensaio de raios X (DRX), 03 (três) para ensaios de dureza e microdureza, 05 (cinco) para ensaio de compressão, 05 (cinco) para o ensaio de abrasão e 4 (quatro) amostras de reserva. Assim, tem-se um total de 60 amostras para as três diferentes temperaturas de sinterização utilizadas.

A densidade teórica das amostras, objeto deste trabalho, foram determinadas a partir da regra das misturas (Callister, 2002) e representada pela equação 3.1, pelo volume das amostras e, em seguida, foi possível determinar a massa total para cada amostra de acordo com a equação 3.2.

$$\rho_T = \frac{m_A + m_B + m_C}{\frac{m_A}{\rho_{TA}} + \frac{m_B}{\rho_{TB}} + \frac{m_C}{\rho_{TC}}} \quad (\text{equação 3.1})$$

Onde: ρ_T é a densidade teórica da liga

m_A , é a massa do elemento A

m_B , é a massa do elemento B

m_C , é a massa do elemento C

ρ_{TA} , é a densidade teórica do elemento A

ρ_{TB} , é a densidade teórica do elemento B

ρ_{TC} , é a densidade teórica do elemento C

$$m_T = \rho_T \cdot V \quad (\text{equação 3.2})$$

Onde:

m_T , massa total da amostra

ρ_T , densidade teórica

V , volume da amostra

Neste ponto, destaca-se, mais uma vez, a importância da adição de 30%p de nióbio e 4%p de estanho ao titânio, que visam principalmente melhorar as propriedades físicas e mecânicas do titânio puro. Desta forma, consegue-se melhorar a relação resistência/peso, ou seja, obter boa resistência mecânica, baixa densidade e menor módulo elástico.

As massas de cada constituinte das amostras obtidas neste estudo encontram-se descritas na tabela 19.

Tabela 19 - Massas utilizadas para o processamento das amostras.

Amostras	Composição	A1-Corpo de prova 1 $\phi= 9\text{mm} \times h= 14 \text{ mm}$ A2-Corpo de prova 2 $\phi= 5\text{mm} \times h= 5 \text{ mm}$		
		Massa Ti (g)	Massa Nb (g)	Massa Sn (g)
A1 e A2	Ti-30%Nb-4%Sn	40,51	18,41	2,45

3.2.2 COMPACTAÇÕES E SINTERIZAÇÕES

As amostras foram submetidas a compactações por prensagem uniaxial, com um punção fixo, em matrizes cilíndricas de aço 4340, com orifício de diâmetro de 9 mm para o corpo de prova 1(A1) e diâmetro de 5 mm para o corpo de prova 2 (A2), em prensa manual de 15 toneladas de capacidade, utilizando uma pressão de compactação de 100 Mpa (Guimarães, 2012), como mostrado na figura 43.



Figura 43 - Prensagem e compactação uniaxial .

Após a compactação, os corpos foram sinterizados a 1200°C, 1250°C e 1300°C, por 2 horas, sob vácuo de 10^{-6} mbar, em forno BP engenharia, tiristorizado, de resistência tubular de SiC, e tubo interno de Al_2O_3 , com bomba de alto vácuo da marca Adixem Packtel 1025 acoplada, de acordo com a figura 44.

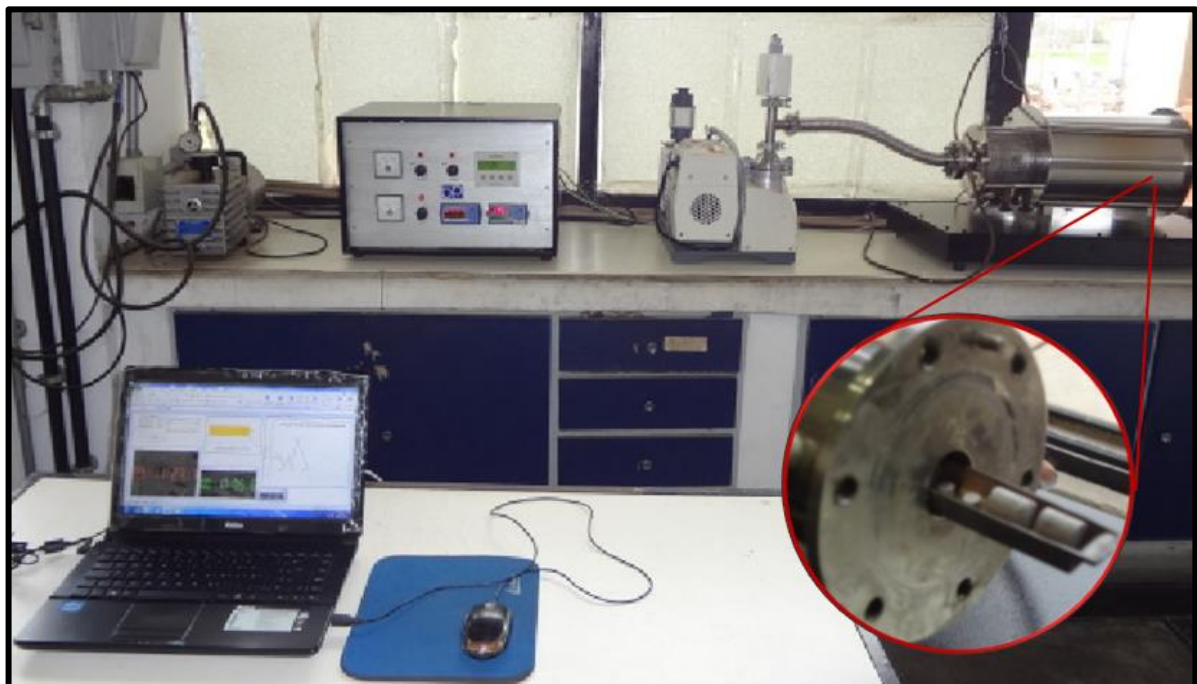


Figura 44 – Forno para sinterização com destaque para as amostras.

3.2.3 CARACTERIZAÇÃO

3.2.3.1 CÁLCULO DA DENSIDADE

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

3.2.3.2 DETERMINAÇÃO DA POROSIDADE

A porosidade da liga sinterizada, a qual exerce influência sobre as propriedades mecânicas e biológicas dos materiais para implantes na interface osso-implante, significa a fração do volume de poro em relação ao volume total e foi determinada pela equação 3.3 (Li et al., 2009).

$$P = \left(1 - \frac{\rho}{\rho_T}\right) \times 100 \quad (\text{equação 3.3})$$

Onde:

P, porosidade (%) da amostra após sinterização.

ρ , densidade da amostra sinterizada.

ρ_T , densidade teórica da liga (equação 3.1).

3.2.3.3 PREPARAÇÃO METALGRÁFICA

As amostras foram submetidas a embutimento à quente em baquelite para facilitar o manuseio durante as etapas de lixamento e polimento. Após o embutimento, as amostras foram lixadas, manualmente, sob fluxo constante de água, na sequência de lixas com 100, 220, 400, 600 e 1200 de granulometria, alternando o sentido da amostra em 90° a cada troca de lixa, o que promove a eliminação dos riscos da etapa anterior, garantindo maior planificação da superfície. Após isso, foi realizada a limpeza ultrassônica das amostras. Em seguida, efetuou-se o polimento das amostras, no equipamento Arotec, com disco rotativo, pressionando-as sobre um pano fixado em superfície plana. A substância abrasiva utilizada foi a alumina em solução aquosa (Al_2O_3), de granulometria 3 μm e, finalmente, foi realizado o ataque químico com solução composta de 10% de HF, 5% de HNO_3 e 85% de H_2O destilada, para facilitar a visualização da microestrutura, preconizada por Ferreira

(2013). Cada etapa da preparação metalográfica foi observada em microscópio Olympus, em iluminação por campo claro, após limpeza da amostra com água e secagem em ar frio.

3.2.3.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As amostras, sem tratamento metalográfico, foram analisadas por MEV em microscópio Superscan/SS500-50 Shimadzu, por elétrons secundários (SE) e por retroespalhados (BSE). A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada, em primeiro lugar, para determinar a distribuição dos grãos. Após a sinterização, também foram investigadas as seguintes características: grau de sinterização, imagens das indentações produzidas pelo ensaio de dureza e microdureza, microestrutura das amostras, porosidade, tamanho, forma e interconectividade dos poros. Depois da preparação metalográfica, as amostras foram verificadas, novamente, por MEV e realizada análise dos elementos químicos por EDS (Espectroscopia de Energia Dispersiva), mapeamento e pontual. A análise por EDS é uma técnica não destrutiva, que permite obter o mapa composicional da região em observação, bem como elementos químicos em pontos isolados. Este tipo de análise usa um material semiconductor, para detectar os raios-X e converte a energia de raios-X em uma contagem eletrônica. Assim, é criado um espectro que representa a análise química da amostra (Mansur et al., 2012).

3.2.3.5 MICROSCOPIA DE VARREDURA CONFOCAL

A microscopia de varredura confocal representa um dos mais importantes avanços da microscopia de luz, já desenvolvida, principalmente, porque é uma técnica capaz de visualizar em profundidade. No microscópio confocal, todas as estruturas fora de foco são eliminadas na formação da imagem, deixando a imagem com melhor definição e profundidade do campo em relação à microscopia óptica convencional. Outra vantagem sobre a microscopia óptica convencional é a capacidade que o confocal tem de realizar imagens em seções ópticas para amostras com maior espessura, possibilitando a posterior sobreposição destas imagens para a formação de uma imagem em 3D (LaCTAD, 2014). As amostras com e sem tratamento metalográfico foram analisadas, objetivando a avaliação da efetividade da sinterização e o aspecto superficial do compacto sinterizado, com destaque para a rugosidade superficial e a profundidade do poro.

3.2.3.6 MICROSCOPIA ÓPTICA

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

3.2.3.7 ANÁLISE ESTRUTURAL – DIFRATOMETRIA POR RAIOS X

As análises foram realizadas em um difratômetro Shimadzu, que utiliza a radiação $\text{CuK}\alpha$, com filtro de níquel. Os parâmetros utilizados foram: voltagem de 35 kV, corrente de 40 mA, ângulo 2θ variando de 25 a 90° com passo de $0,02^\circ$ e tempo de 1 segundo. A análise por DRX teve por objetivo observar as fases presentes nas amostras sinterizadas nas três temperaturas de sinterização praticadas. A partir dos resultados obtidos e formados os difratogramas, os picos foram analisados, utilizando fichas do JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Standards). Depois de identificadas as fases presentes e através da análise da intensidade dos picos, foram calculados a intensidade relativa e a análise semi-quantitativa das fases presentes, a partir da intensidade total dos picos.

3.2.3.8 ENSAIO DE DUREZA VICKERS (HV)

Um dos métodos para a avaliação da resistência mecânica da liga é a utilização do ensaio de dureza Vickers. A dureza Vickers (HV) das amostras processadas neste estudo foi determinada por ensaio em durômetro Shimadzu HMV, com carga de 2 kgf, durante 10s, utilizando 3 amostras por temperatura de sinterização, com 3 indentações para cada amostra. A norma utilizada é a ASTM (método E-140).

3.2.3.9 ENSAIO DE MICRODUREZA VICKERS (HV)

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

A microdureza Vickers (HV) das amostras processadas, neste estudo, foi determinada por ensaio em durômetro Shimadzu HMV, com carga de 25 gf, durante 10s, utilizando 3 amostras por temperatura de sinterização, com 3 indentações para cada amostra. O indentador pode ser a pirâmide de diamante Vickers, ASTM (E-384) ou ABNT (MB359). A figura 45 mostra o equipamento que foi utilizado para a realização dos ensaios de dureza e microdureza Vickers e como foram escolhidos os pontos para as indentações.

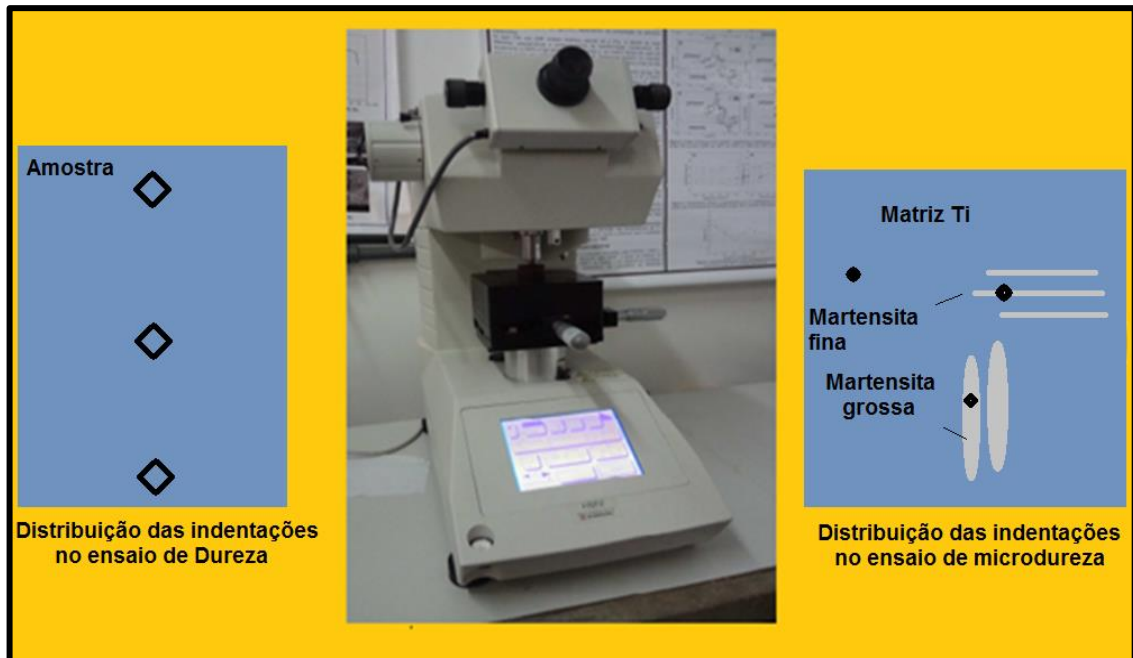


Figura 45 - Equipamento e distribuição das indentações nas amostras para os ensaios de dureza e microdureza.

3.2.3.10 ENSAIOS DE COMPRESSÃO MONOTÔNICA - ASTM E9-09 (2000)

Os ensaios de compressão foram realizados em máquina de ensaios universal, da marca Instron, modelo 5582, a uma velocidade de 1 mm/min, conforme figura 46. Foram registrados os resultados da tensão limite de escoamento (respectiva à deformação de 0,2%) e o módulo de elasticidade das amostras que foram obtidos a partir das curvas tensão-deformação.

Os resultados dos ensaios de compressão foram importantes para determinar os valores do limite de escoamento, módulo de elasticidade e, também, para avaliar a resposta mecânica das amostras porosas sob carga de compressão monotônica. Especialmente para aplicações biomédicas, a resposta do material de implante

elástico tem de ser considerada, com cuidado, para evitar o chamado "efeito de tensão de blindagem".

Isto corresponde, essencialmente, à reabsorção do osso e afrouxamento do implante, devido à diferença (incompatibilidade) entre os módulos de elasticidade do material de implante e do osso. Geralmente, este é o caso para materiais de implante muito mais duros do que o osso (Guimarães, 2012), de acordo com a revisão mencionada no capítulo 2.



Figura 46 – Ensaio de Compressão (A) máquina do ensaio (B) amostra durante o ensaio (C) amostra após o ensaio.

3.2.3.11 ENSAIO DE ABRASÃO - AVALIAÇÃO DO DESGASTE POR ABRASÃO

Os ensaios comparativos do desgaste da liga Ti-30Nb-4Sn foram realizados num abrasímetro modificado, marca Arotec-Aropol, como mostrado na figura 47. As amostras foram acopladas ao mandril verticalmente a um disco de granito, em suporte com fixador. Foi utilizada rotação de 100 RPM do disco de granito e empregada uma carga vertical de 475 g, durante 10 minutos. Uma vez posicionada sobre o disco de granito, a amostra foi mantida fixa em uma linha perimetral, $p = 471$ mm, sob vazão de água de 0,5 l/min, preconizada por Ferreira (2013).



Figura 47 – Ensaio de Abrasão.

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

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

O ensaio de abrasão fornece uma medida da intensidade do desgaste linear (IDL) sofrido por cada amostra, determinado pelas equações 3.4 e 3.5.

$$\Delta M = m_i - m_f \text{ (g)} \quad \text{(equação 3.4)}$$

Onde:

ΔM é perda de massa em gramas;

m_i é a massa inicial da amostra;

m_f é a massa final da amostra.

$$\text{IDL} = \Delta M / (t.v), \text{ (mg/m)} \quad \text{(equação 3.5)}$$

Onde:

t é o tempo de duração do ensaio;
v é a velocidade linear.

3.2.3.12 ENSAIO DE ANÁLISE TÉRMICA

As técnicas de análise térmica utilizadas neste trabalho foram: TGA (análise termogravimétrica), DTG (termogravimetria derivada), e DSC (calorimetria exploratória diferencial) de fluxo de calor (Haines, 1995). O pó, para análise, com a quantidade total de 1 g, foi misturado, com as seguintes proporções: 0,66 g Ti, 0,3 g Nb e 0,04 g Sn. Uma vez misturados, a amostra foi analisada no equipamento de marca e modelo Instruments TA, SDT Q600. A massa da amostra variou de 4 a 35 mg. As experiências foram realizadas sob um fluxo de argônio (alta pureza, 99,99%), com cadinho de alumina para a amostra e para a referência (vazio). A taxa de aquecimento e de resfriamento foi de 5°C/min, os eventos endotérmicos, exotérmicos e as variações na linha base, ocorridos, foram destacados e analisados. Três testes foram realizados:

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

3.3 FLUXOGRAMA MATERIAIS E MÉTODOS

O fluxograma apresentado na figura 48, destaca as etapas do procedimento experimental, que incluem o processamento, análises e ensaios realizados.

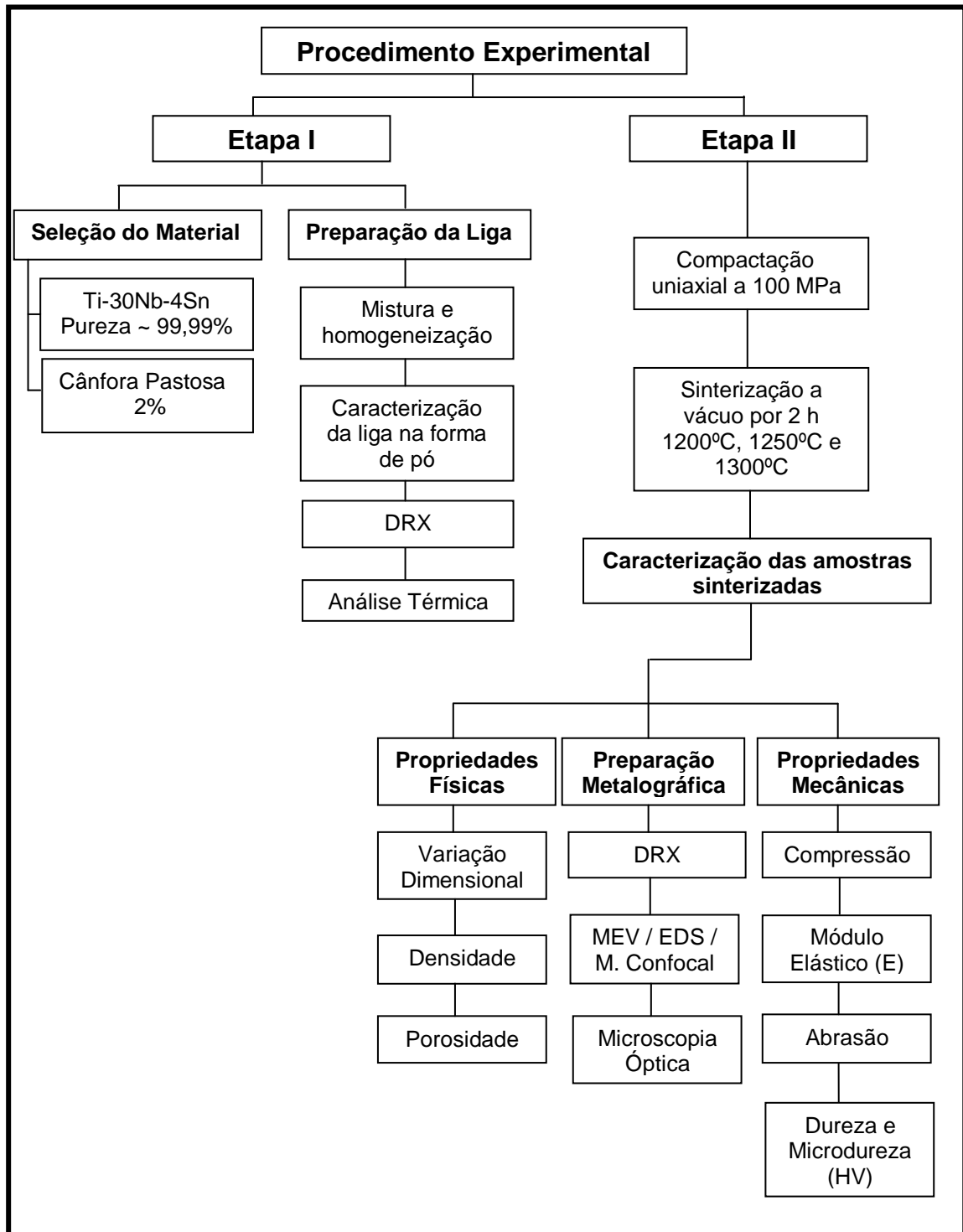


Figura 48 - Fluxograma materiais e métodos.

CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÕES.

4.1 ANÁLISES

4.1.1 ANÁLISE QUÍMICA E MORFOLÓGICA DOS PÓS DE Ti, Nb e Sn.

A composição química dos pós de Ti, Nb e Sn foram analisadas, a fim de identificar possíveis contaminantes que possam vir a comprometer a qualidade do biomaterial. As figuras 49, 50 e 51 exibem as micrografias dos pós de titânio, nióbio e estanho com os respectivos espectros de EDS. Ressalta-se que a presença de carbono nos respectivos espectros de EDS é devida à fita de carbono utilizada no ensaio.

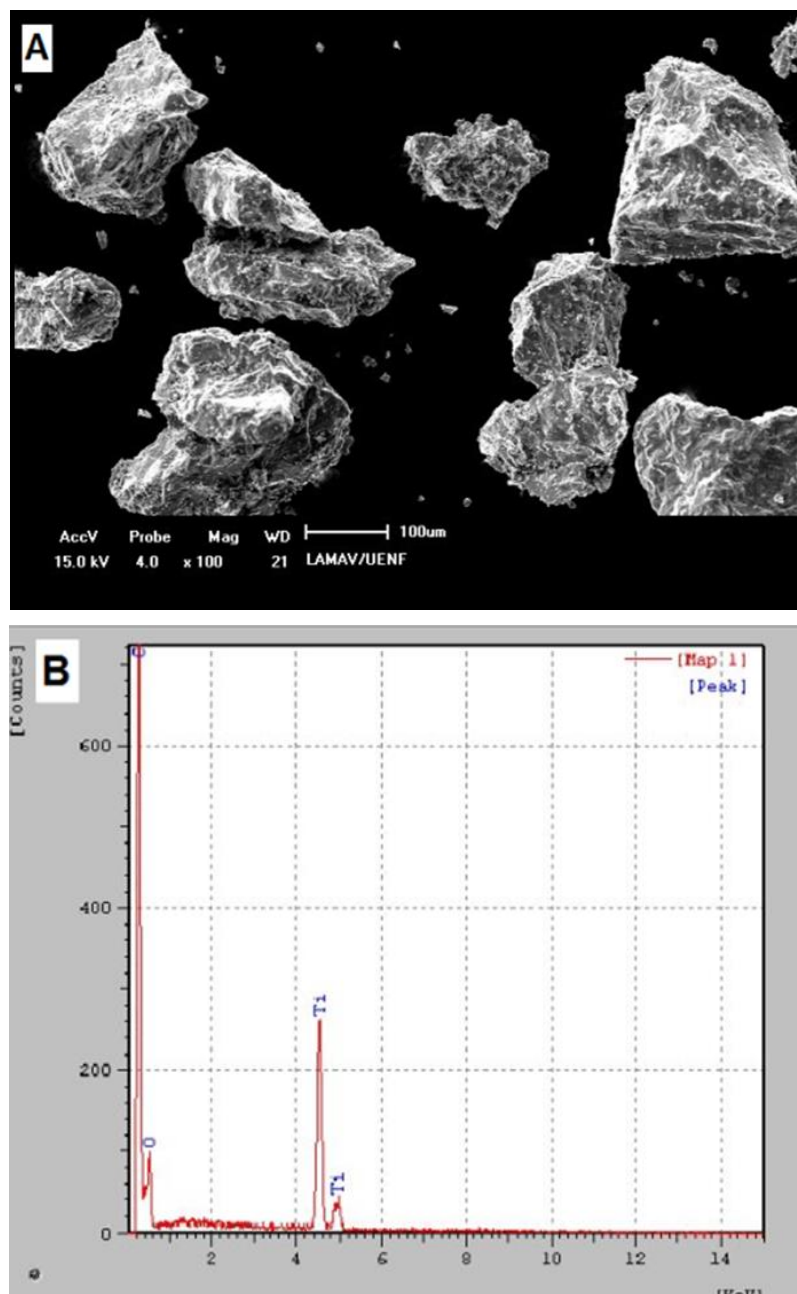


Figura 49 (A e B) - Mapeamento por área do pó de Titânio por EDS: (A) pós de Ti 100x (B) espectro de EDS.

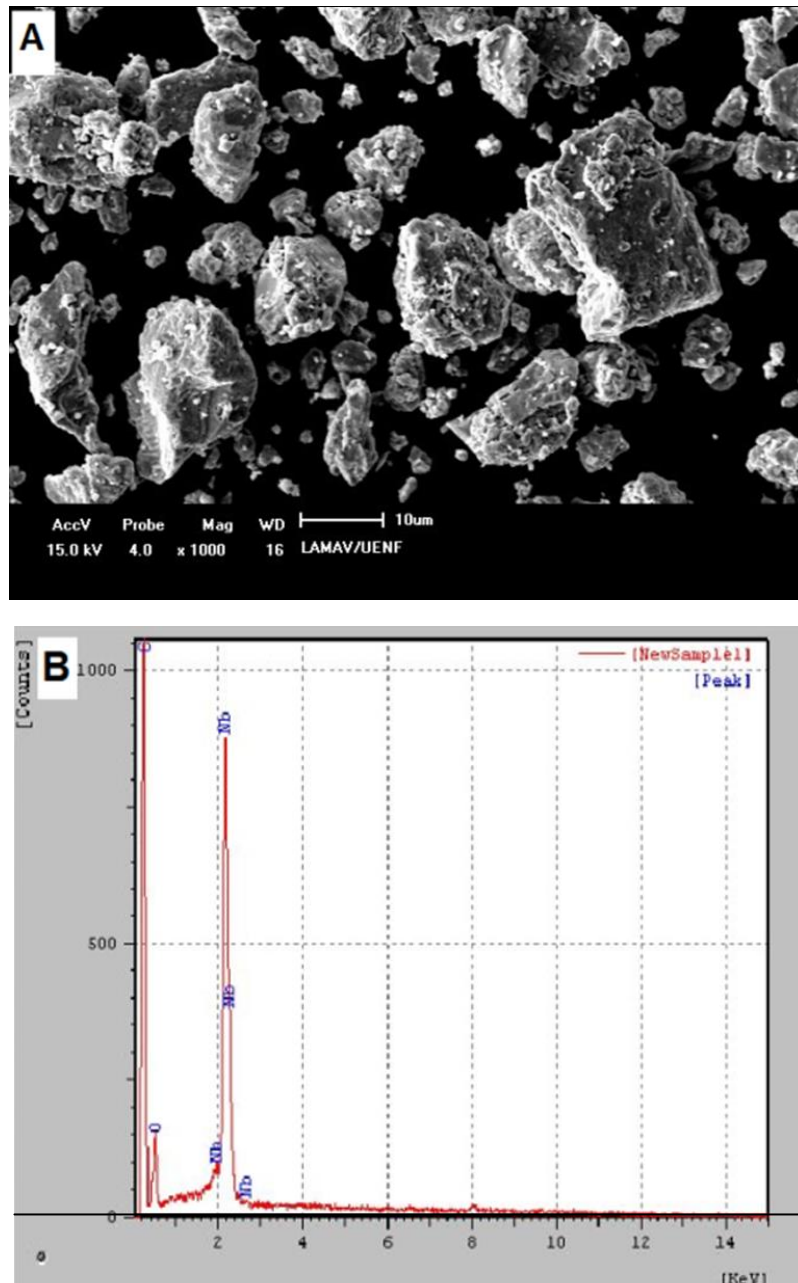


Figura 50 (A e B) - Mapeamento por área do pó de Nióbio por EDS: (A) pós de Nb 1000x (B) espectro de EDS.

Na análise química por EDS foram identificados os elementos Ti, Nb e Sn. Também foi encontrado oxigênio, além do carbono, como já explicado. A análise química por EDX teve por objetivo identificar possíveis elementos químicos que não foram detectados por EDS nos pós de titânio, nióbio e estanho. O EDS foi realizado por mapeamento de uma determinada área da amostra. Apenas os pós que estão dentro de uma determinada área são identificados, ou seja, trata-se de uma análise química eficiente, porém restrita. Assim, elementos adicionais e impurezas em concentrações muito pequenas, inferiores a 0,4%, podem não ser detectadas em razão da quantidade insuficiente de contaminante no campo da análise. No entanto,

em EDX, é possível detectar e identificar a presença de elementos químicos em concentrações inferiores a 0,04%. Nas tabelas 20, 21 e 22 estão discriminados os elementos presentes nos pós de Ti, Nb e Sn com suas respectivas concentrações.

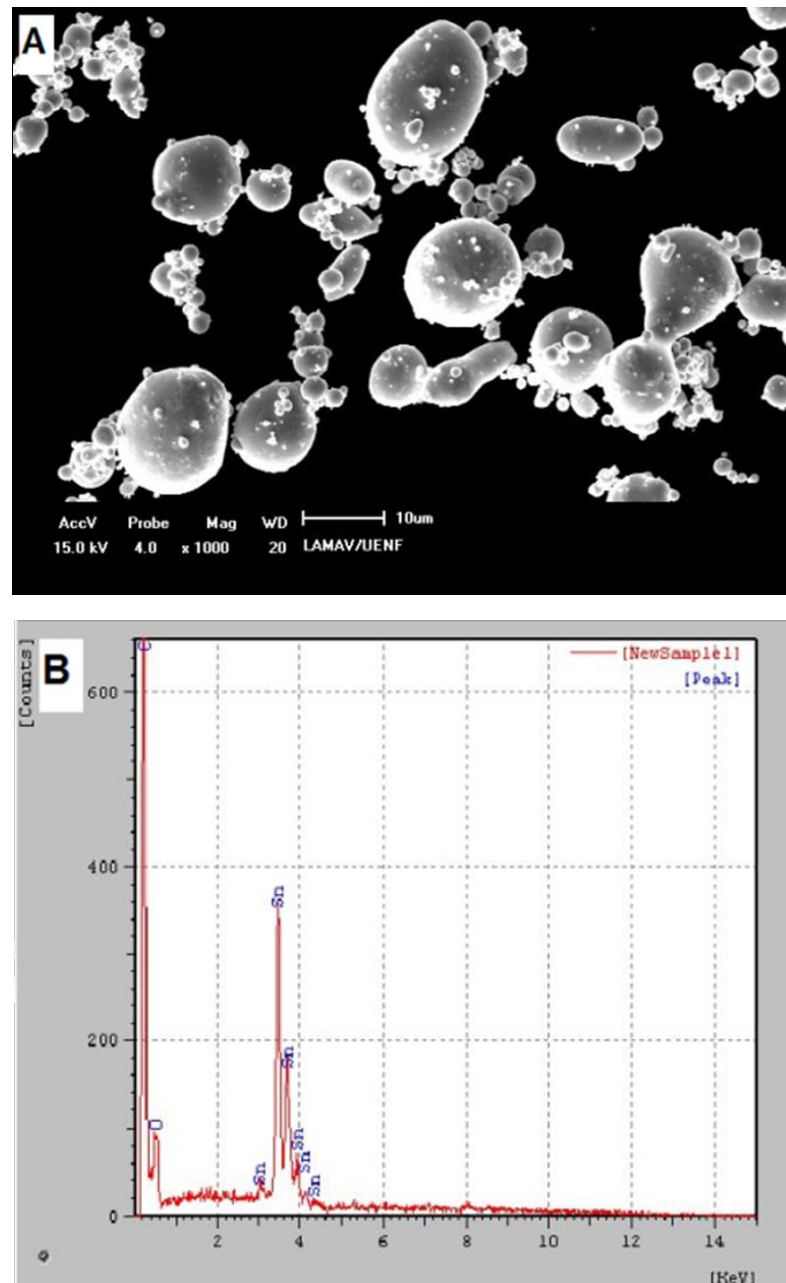


Figura 51 (A e B) - Mapeamento por área do pó de estanho por EDS: (A) pós de Sn 1000x e (B) espectro de EDS.

Tabela 20 - EDX, análise quantitativa do pó de Titânio.

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

Tabela 21 - EDX, análise quantitativa do pó de Nióbio.

Elementos presentes	Concentração (%)
Nb	99,78
Cu	0,26
O	0,06

Tabela 22 - EDX, análise quantitativa do pó de estanho.

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

As concentrações de elementos contaminantes é superior ao permitido para pós com grau de pureza igual a 1, porém, está dentro dos limites para o grau de pureza 2, tabela 6 (ASTM F67-06, 2011). A seguir, as fotomicrografias dos pós de Ti, Nb e Sn são, novamente, apresentadas, com ênfase para o tamanho e forma das partículas. Na figura 52, os grãos de Ti apresentam formato irregular, com tamanho de partícula variando entre 6 μm a 143 μm , com tamanho médio de 98 μm , que é semelhante ao fornecido pelo fabricante (100 μm).

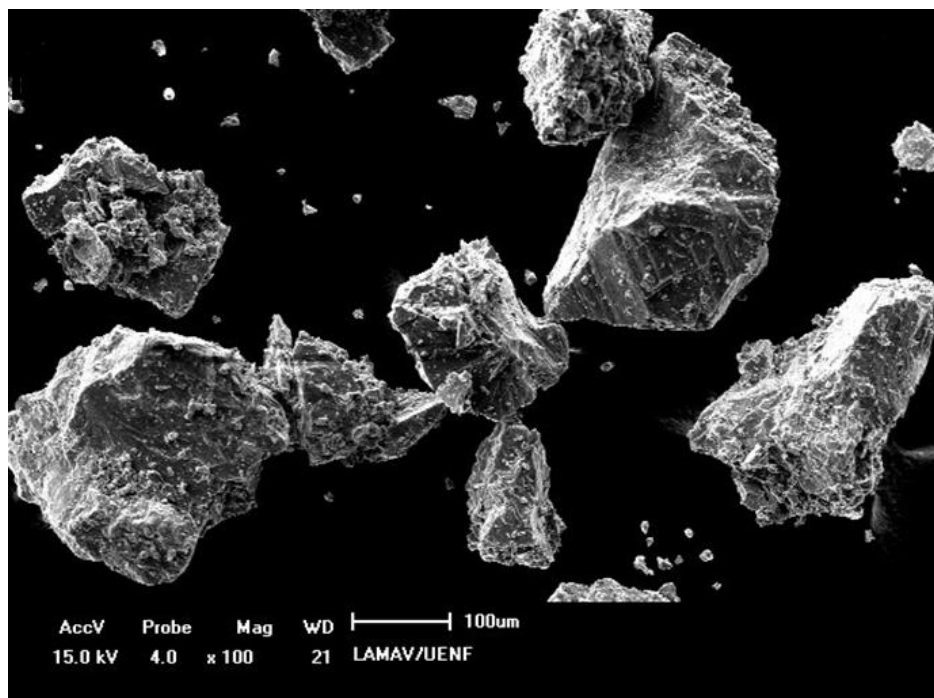


Figura 52 - Micrografia MEV do pó de Titânio 100X.

A micrografia do pó de Nb, figura 53, revela que os grãos apresentam formato irregular e ampla faixa de distribuição granulométrica, com tamanho de partícula

variando entre 5 μm a 95 μm , sendo o tamanho médio de partícula de 66 μm , ou seja, próximo do tamanho médio informado pelo fabricante (60 μm) e menor do que o tamanho médio das partículas de Titânio.

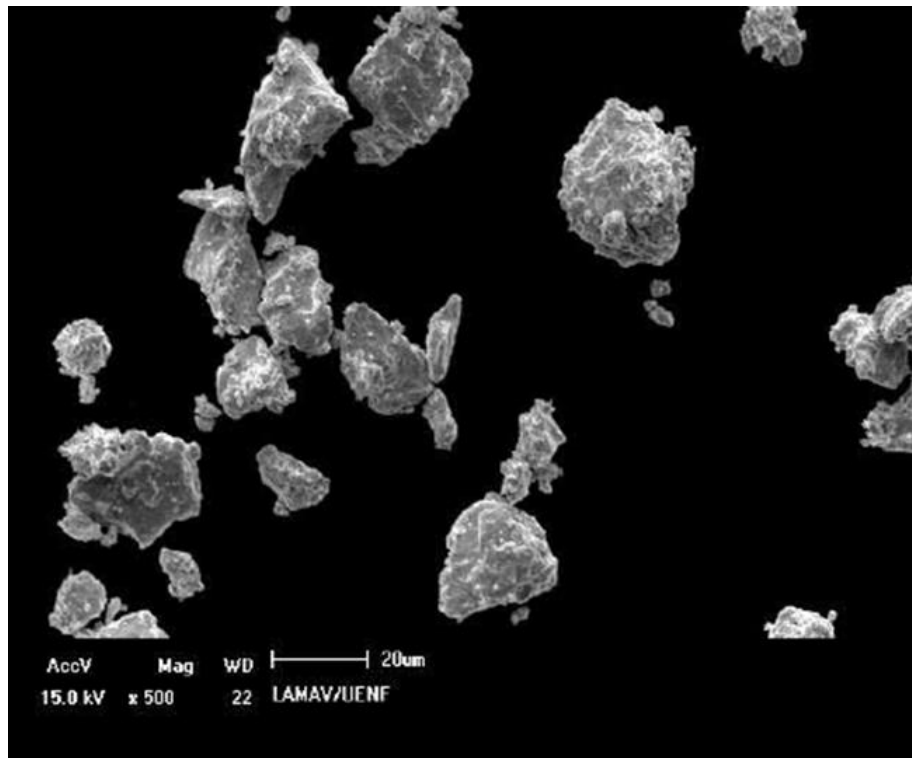


Figura 53 – Micrografia MEV do pó de Nióbio 500X.

A figura 54 apresenta o pó de estanho obtido pelo processo de atomização com gás, onde os grãos apresentam formatos muito próximos a de esferas, com tamanho de partícula variando entre 4 μm a 26 μm , com tamanho médio observado de 17 μm e com uma faixa de distribuição granulométrica mais uniforme e menor do que o titânio e níbio utilizados neste trabalho.

Como já mencionado no capítulo 2, a adaptabilidade de um dado material à fabricação por sinterização depende das propriedades de seu pó. As propriedades dos pós incluem tamanho e distribuição de tamanhos (granulometria), forma, resistência mecânica, teor de contaminantes e densidade aparente (que inclui os poros dentro de cada partícula). O tamanho das partículas, normalmente, empregadas em sinterização fica entre 0,5 μm a cerca de 200 μm (Souza, 2009), o que, com base nos resultados obtidos sobre análise química e morfológica dos pós acima descritos, mostra que os mesmos estão dentro da margem requerida para fabricação da liga proposta nesta pesquisa.

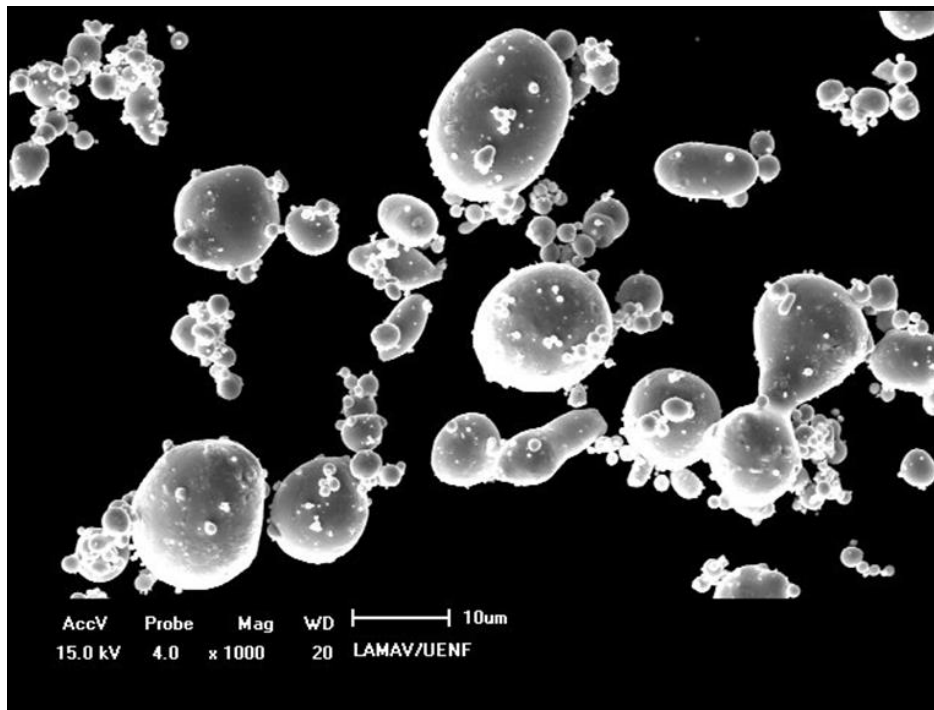


Figura 54 – Micrografia MEV do pó de estanho 1000X.

4.1.2 DENSIFICAÇÃO

4.1.2.1 DENSIFICAÇÃO DO COMPACTO (A VERDE)

Tomou-se como base a densidade teórica dos elementos titânio, nióbio e estanho, como descrito no livro do Callister (2002), para, depois, utilizando a regra das misturas (equação 3.1) e efetuando algumas medidas como a massa e o volume dos corpos de prova (compactos), serem obtidos os resultados de densidade teórica, densidade real e a densidade relativa, que se encontram na tabela 23. Os valores apresentados para a densidade real são os seus respectivos valores médios.

Tabela 23 - Densidade teórica, densidade real dos compactos a verde e densidade relativa para os compactos (amostras) A1 e A2.

Amostras	ρ teórica (g/cm^3)	ρ real (g/cm^3)	ρ relativa (%)
A1	5,3504	$3,2616 \pm 0,01$	$60,9599 \pm 0,13$
A2	5,3504	$3,7066 \pm 0,03$	$69,2770 \pm 0,59$

4.1.2.2 DENSIFICAÇÃO DO COMPACTO (SINTERIZADO)

Observa-se, através dos resultados apresentados na tabela 24, à medida que a temperatura de sinterização aumenta, a densidade real do compacto sinterizado também aumenta, neste caso específico, apesar de não ser uma diferença significativa. Isso está de acordo com o exposto na revisão bibliográfica, onde a

figura 25 apresenta a influência da temperatura de sinterização nas propriedades da peça (Moro et al., 2007). Agora, analisando as tabelas 23 e 24, podemos observar que a densidade real dos compactos sinterizados aumentou em comparação com a densidade dos compactos a verde e esta, por sua vez, continua menor em comparação com a densidade teórica. A razão da densidade real do compacto não sinterizado ter diminuído em relação à densidade teórica deve-se à porosidade da peça (compacto) a verde. Com relação à densidade real do compacto sinterizado aumentar em comparação com a densidade real do compacto a verde, isto deve-se, também, à influência da temperatura de sinterização, onde tem-se a diminuição dos poros com o aumento da temperatura (Moro et al., 2007). Em resumo, a densidade real do compacto sinterizado aumenta de acordo com o aumento da temperatura, sendo maior do que a densidade real do compacto não sinterizado (a verde) que, por sua vez, é menor do que a densidade teórica. Estes resultados estão de acordo com a revisão bibliográfica e, principalmente, com alguns trabalhos recentes, como por exemplo, Ferreira (2013), que produziu uma liga Ti-Nb processada, via metalurgia do pó, para aplicação como biomaterial.

Tabela 24 - Densidade teórica, valores médios da densidade real dos compactos sinterizados e sua respectiva densidade relativa para as amostras A1 e A2.

Temperatura	Amostras	ρ teórica (g/cm ³)	ρ real (g/cm ³)	ρ relativa (%)
1200°C	A1	5,3504	3,2746 ± 0,01	61,20 ± 0,25
	A2	5,3504	4,0015 ± 0,20	74,78 ± 3,63
1250°C	A1	5,3504	3,2860 ± 0,02	61,41 ± 0,29
	A2	5,3504	4,0220 ± 0,20	75,17 ± 3,11
1300°C	A1	5,3504	3,5586 ± 0,10	66,51 ± 1,96
	A2	5,3504	4,1153 ± 0,10	76,91 ± 2,02

4.1.3 POROSIDADE

Este resultado, conforme descrito nos objetivos gerais e revisão bibliográfica, é de fundamental importância, pois o mesmo justifica vários outros resultados das propriedades mecânicas da liga proposta nesta pesquisa, entre eles, o módulo elástico. Também fornece um bom indicativo sobre a aplicação da liga como biomaterial, considerando que foi obtida a porosidade necessária para permitir a osteointegração. A tabela 25 apresenta os resultados da porosidade, calculados através da equação 3.3, para os corpos de prova A1, visto que o ensaio de

compressão foi realizado nestas amostras e, conseqüentemente, extraídos os respectivos valores do módulo elástico e tensão de escoamento.

Tabela 25 – Porosidade.

Porosidade a verde (%)	Amostra	Temperatura	Porosidade do sinterizado (%)	Porosidade relativa (%)
39,06 ± 0,01	A1	1200°C	38,79 ± 0,25	99,31 ± 0,19
	A1	1250°C	38,58 ± 0,29	98,77 ± 0,15
	A1	1300°C	33,48 ± 1,96	85,72 ± 0,98

Os resultados da tabela 25 apresentam, em primeiro lugar, um decréscimo da porosidade dos sinterizados em relação ao compacto a verde. Observa-se, também, que, à medida em que a temperatura de sinterização aumenta, a porosidade do compacto sinterizado diminui e isto é um resultado que está coerente com a revisão bibliográfica apresentada. Moro et al., (2007) ilustram esta característica através da figura 25 e, segundo Guo et al., (2010), um dos métodos mais eficazes para diminuir o módulo de elasticidade do implante é torná-lo um material poroso.

Oliveira (2003) destaca que um dos principais problemas no uso de implantes cirúrgicos é a grande diferença entre o módulo elástico do implante quando comparado com o do osso. Os esforços, aos quais o implante é submetido, gera tensões na interface osso/implante e estas, por sua vez, podem provocar, inclusive, a quebra do osso. A porosidade, nestes valores aqui apresentados, contribui, de forma decisiva, para os resultados satisfatórios obtidos do módulo elástico da liga, aqui estudada, além de ser uma prevenção para o exposto neste parágrafo.

A tabela 8, apresentada na revisão bibliográfica, cita, entre outros, a porosidade de algumas ligas pesquisadas que utilizaram, em sua maioria, os detentores de espaço para a produção das amostras. Este recurso não foi utilizado no presente trabalho e, mesmo assim, os resultados mostraram-se favoráveis para promover a osteointegração. Avaliando todas as propriedades influenciadas pela porosidade, comprova-se que estes resultados estão próximos aos sugeridos pelas referências para o sucesso e aplicação da liga aqui desenvolvida. Mais adiante, nos tópicos relativos aos resultados do módulo elástico associados com outros resultados referentes às propriedades mecânicas, como, por exemplo, tensão de escoamento,

dureza e resistência à abrasão, o potencial da liga, aqui pesquisada, será mostrado, com o objetivo proposto e alcançado neste trabalho.

4.1.4 ANÁLISE MICROESTRUTURAL

Neste tópico, foram utilizadas técnicas de caracterização de materiais, como a microscopia eletrônica de varredura (MEV), com destaque para a espectroscopia de energia dispersiva (EDS) pontual e o quantitativo das amostras, ou seja, com informações qualitativas e quantitativas. Também foi realizado o mapeamento. A outra técnica utilizada foi a microscopia confocal a laser. A seguir, na figura 55, é possível observar a porosidade do compacto sinterizado a 1200°C, após tratamento metalográfico e perceber regiões com tonalidades de cor cinza diferentes. Isso mostra os elementos que compõem a presente liga, principalmente o titânio e o nióbio. Destaca-se que estes elementos não estão puros, na verdade, trata-se de uma região rica em titânio com um certo percentual de nióbio e vice-versa, devido à difusão entre ambos, comprovado, mais adiante, através do EDS pontual.

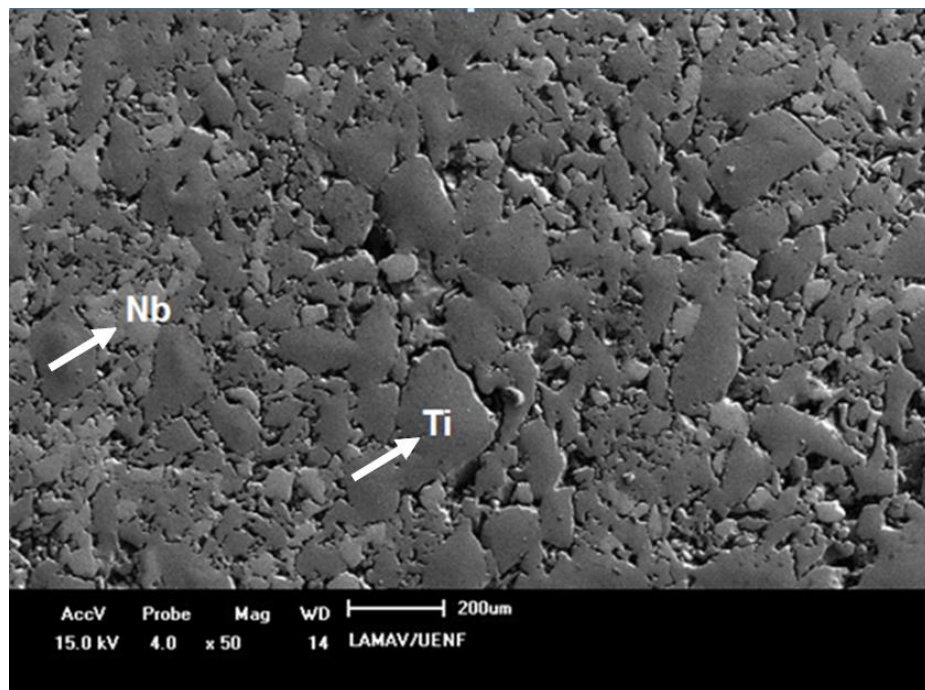


Figura 55 - Micrografia MEV 50X da liga Ti30Nb4Sn sinterizada a 1200°C, após tratamento metalográfico.

Observando a figura 56 (A e B), que destaca o mesmo aspecto acima descrito na figura 55, porém na figura 56 (B), amostra sinterizada a 1300°C, percebe-se uma menor quantidade de nióbio, em comparação com as amostras sinterizadas a

1200°C e 1250°C, decorrente da maior sinterização do titânio, portanto maior difusão, ou melhor, interdifusão entre o Ti e o Nb.

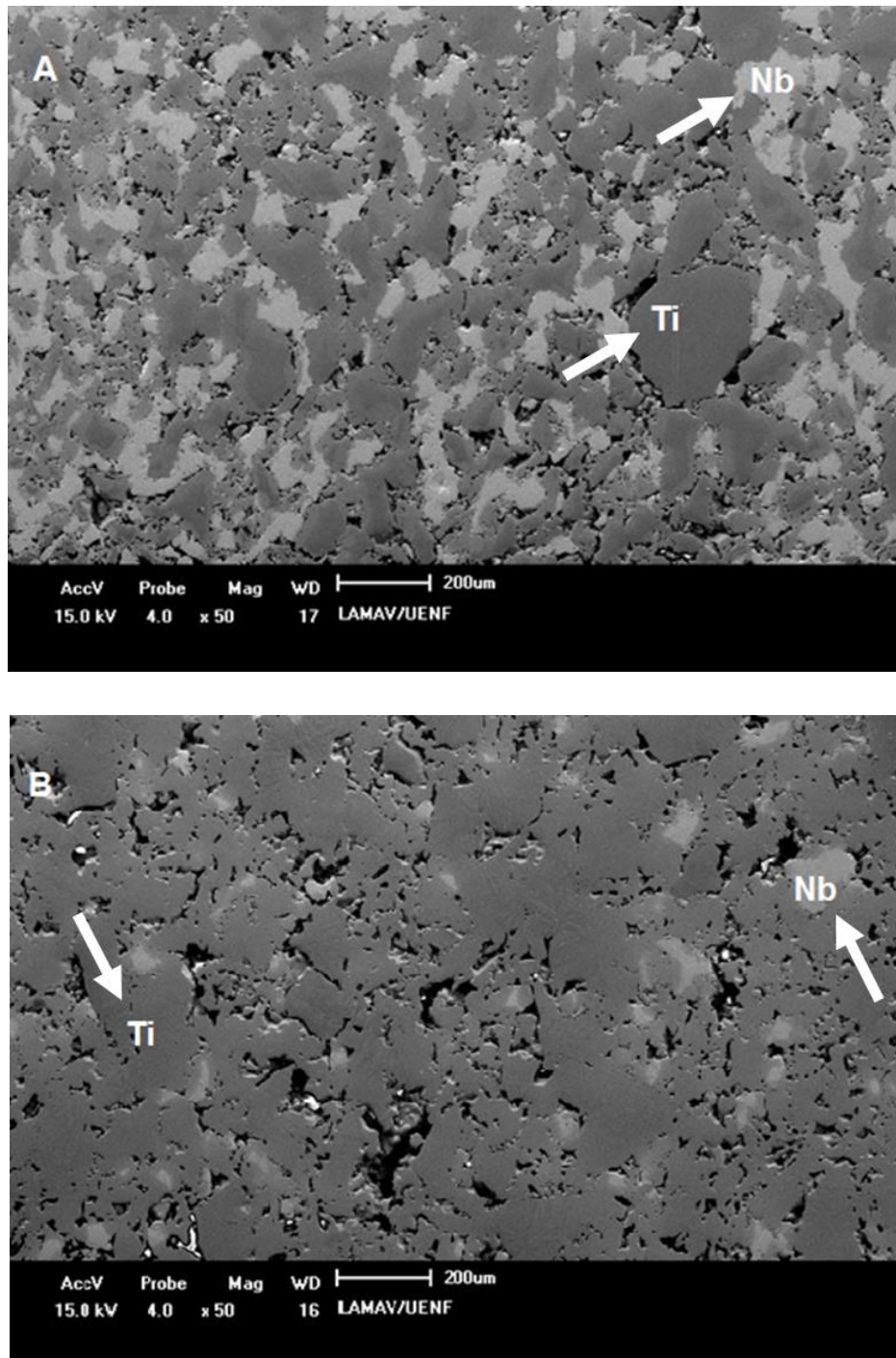


Figura 56 (A e B) - Micrografias MEV 50X da liga Ti-30Nb-4Sn após tratamento metalográfico (A) sinterizada a 1250°C (B) sinterizada a 1300°C.

É possível observar, na figura 57, uma região com estrutura semelhante a degraus, em uma amostra sinterizada a 1200°C sem tratamento metalográfico. Segundo Ferreira (2013), em seu trabalho sobre Ligas Ti-Nb processadas via metalurgia do pó para aplicação como biomaterial, a formação dessas estruturas pode ser

atribuída ao escorregamento dos planos cristalográficos do titânio durante a sinterização, resultantes dos mecanismos de transferência de massa no estado sólido. Essas estruturas são decorrentes do processo de rearranjo do material durante a sinterização e se formam durante a contração de volume que normalmente ocorre em compactos no decorrer da sinterização no estado sólido. Em conjunto, tais estruturas conferem rugosidade à superfície do titânio sinterizado. Outro destaque é a porosidade interconectada.

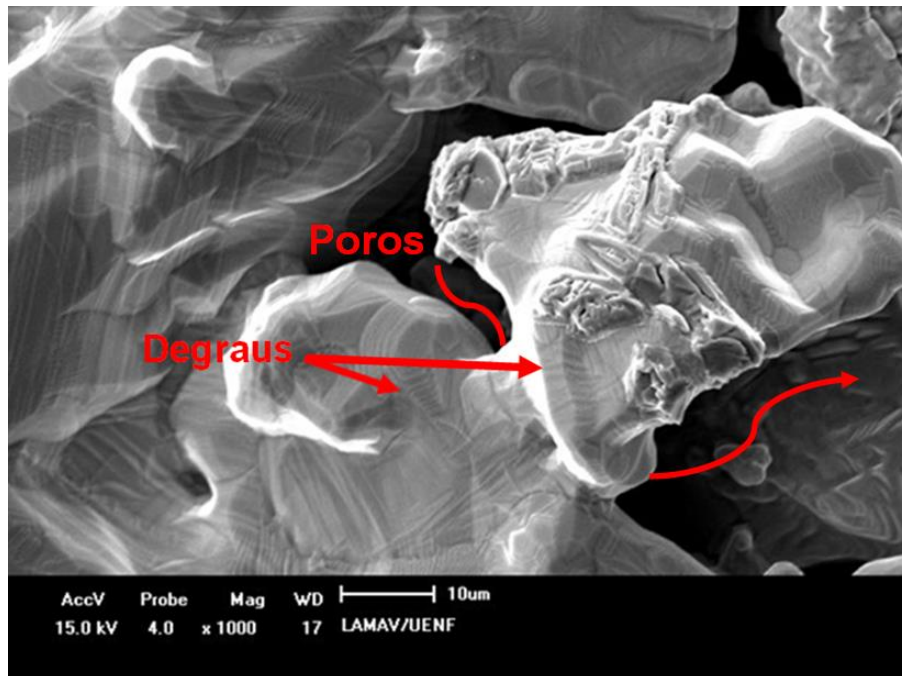


Figura 57 - Micrografia MEV 1000X, detalhe da morfologia de superfície do compacto Ti-30Nb-4Sn sinterizada a 1200°C, sem tratamento metalográfico, evidenciando a existência de estruturas em forma de degraus e porosidade interconectada.

As figuras 58, 59 e 60 também apresentam micrografia do MEV, sem tratamento metalográfico, da liga sinterizada a 1200°C, 1250°C e 1300°C, respectivamente. Observa-se que as mesmas características apresentadas na figura 57, ou seja, na liga sinterizada a 1200°C, aparecem também nas demais temperaturas de sinterização utilizadas neste trabalho.

Na figura 58, destacam-se os grãos de nióbio como uma superfície mais rugosa envoltos pela matriz de titânio, que apresenta uma superfície mais lisa em comparação com os grãos de nióbio. Vale lembrar, novamente, que, ao mencionar a matriz de titânio, na verdade tem-se uma região rica em titânio com uma certa quantidade de nióbio difundido e estanho solubilizados devido à sinterização. Continuando, tem-se a figura 59, liga sinterizada a 1250°C, onde o grão de nióbio

aparece muito mais destacado da matriz de titânio. É possível observar, também, a porosidade acentuada da amostra, com poros grandes e interconectados, semelhante à figura 57, ou seja, liga sinterizada a 1200°C. Todas estas características repetem-se na figura 60, liga sinterizada a 1300°C.

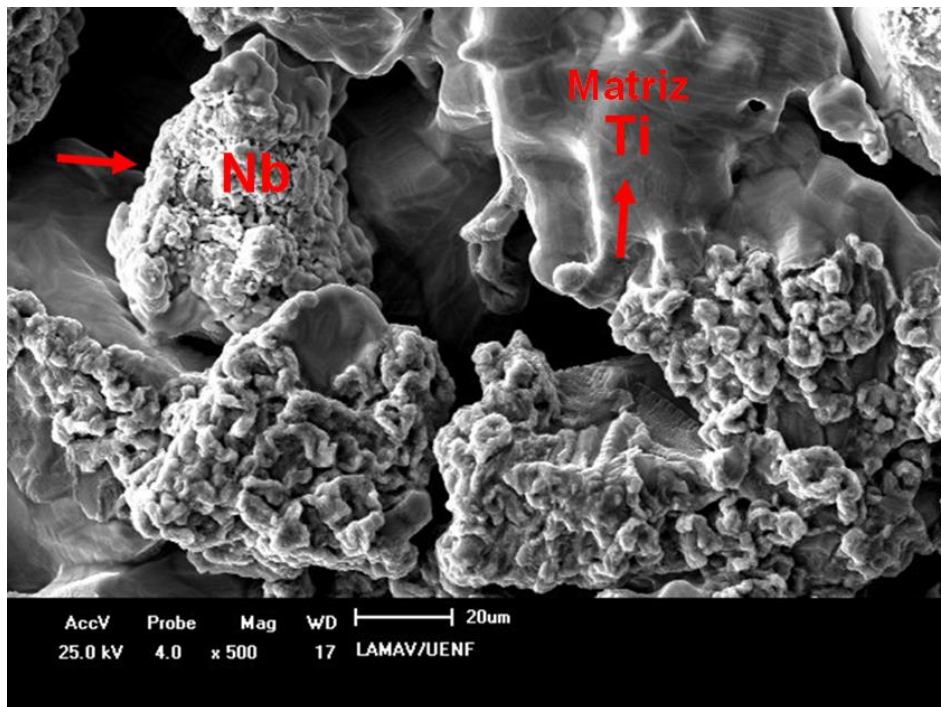


Figura 58 - Micrografia MEV 500X da liga sinterizada a 1200°C , sem tratamento metalográfico com destaque para a matriz de Ti, Nb e poros interconectados.

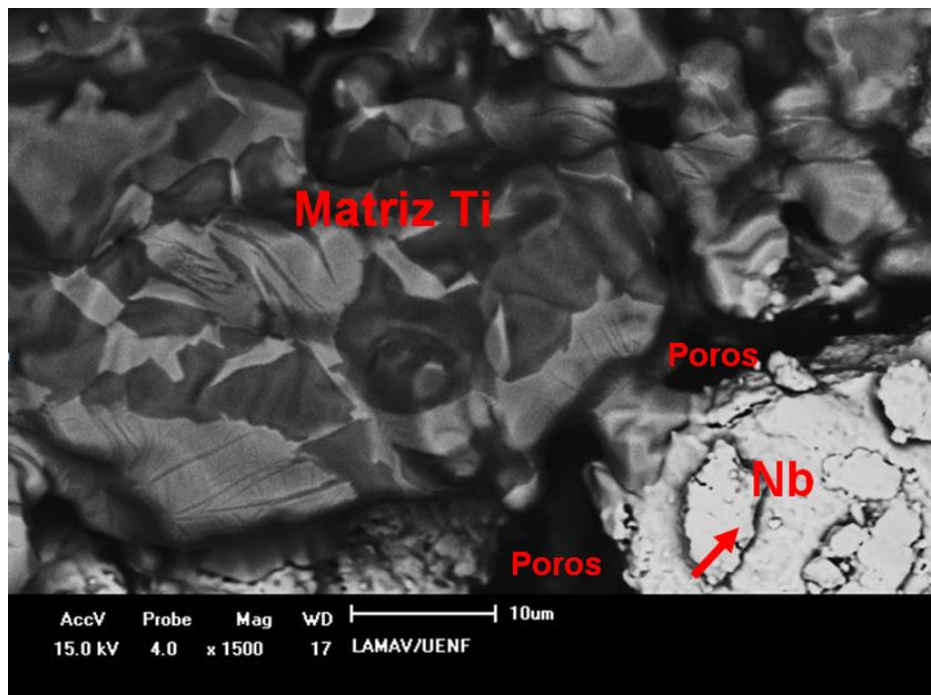


Figura 59 - Micrografia MEV 1500X da liga sinterizada a 1250°C , sem tratamento metalográfico, destacando a matriz de Ti, Nb e os poros.

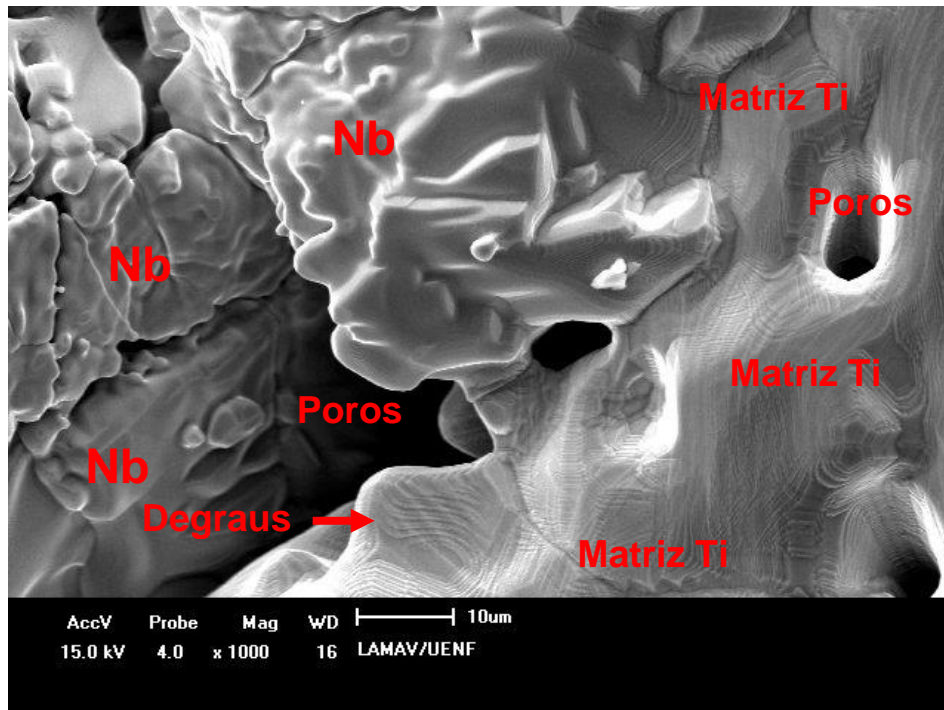


Figura 60 - Micrografia MEV 1000X da liga sinterizada a 1300°C , sem tratamento metalográfico, destacando os degraus, matriz de Ti, Nb e os poros.

Ainda com relação as figuras, de 55 a 60, observa-se que as mesmas apresentam tamanho de poros variados, inclusive com valores em torno de 200 µm. Algumas pesquisas constataram que o tamanho de poro ótimo para o crescimento ósseo depende do material. Segundo Oliveira (2003), o tamanho médio ótimo de poro é da ordem de 100 µm. Para Barrabés et al., (2007), o tamanho médio ideal de poro, para assegurar o sucesso do implante está entre 100 a 400µm, além da porosidade tipo interconectada, como descrito na revisão bibliográfica.

As figuras 61, 62 e 63 (A e B) mostram o aspecto superficial do compacto sinterizado, a 1200°C, 1250°C e 1300°C, utilizando microscopia confocal 3D. Destacam-se a rugosidade superficial e a profundidade do poro para as três temperaturas de sinterização. Observando-se a escala de cores das figuras 61(B), 62 (B) e 63(B), é possível perceber e avaliar, qualitativamente, que a profundidade dos poros apresenta aspectos semelhantes para a três temperaturas, ou seja, que as profundidades dos poros, para três temperaturas de sinterização, estão próximas.

A tabela 26 apresenta, de forma quantitativa, a rugosidade média efetuada em cinco pontos distintos, nas amostras apresentadas nas figuras 61(A), 62(A) e 63(A), para as três temperaturas de sinterização utilizadas neste trabalho. Segundo Oliveira

(2003), a rugosidade superficial é importante para a integração do osso com a superfície do implante.

Tabela 26 – Rugosidade.

Temperatura	Rugosidade (μm)
1200°C	$8,10 \pm 0,80$
1250°C	$6,51 \pm 0,98$
1300°C	$10,26 \pm 2,36$

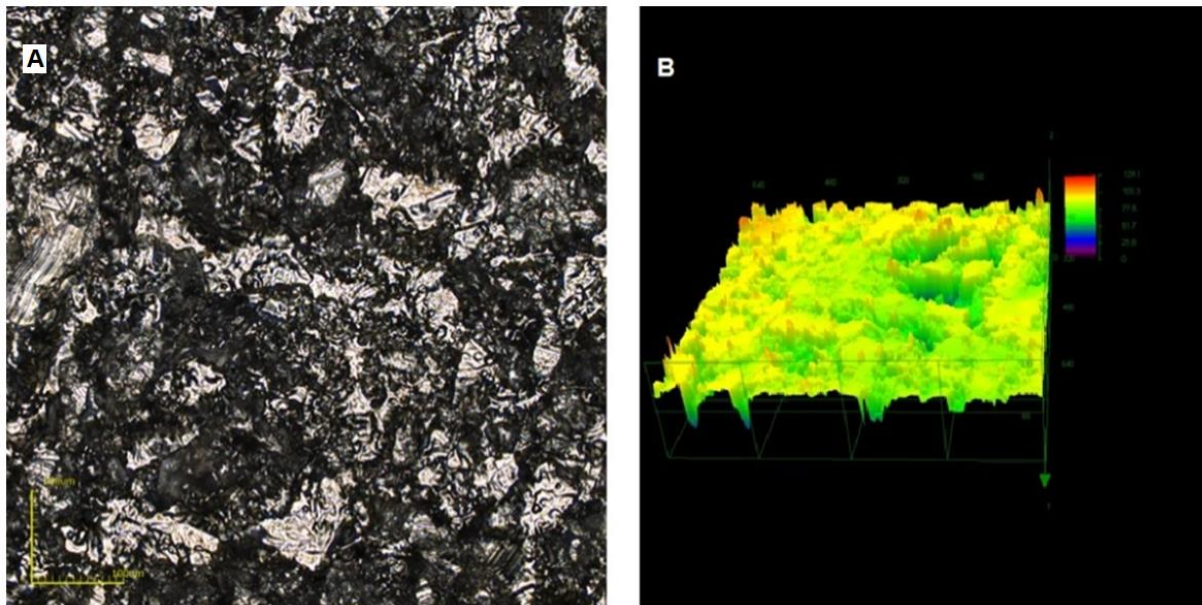


Figura 61 (A e B) - Microscopia confocal 3D em amostra Ti-30Nb-4Sn sinterizada a 1200°C (A) rugosidade superficial (B) profundidade do poro.

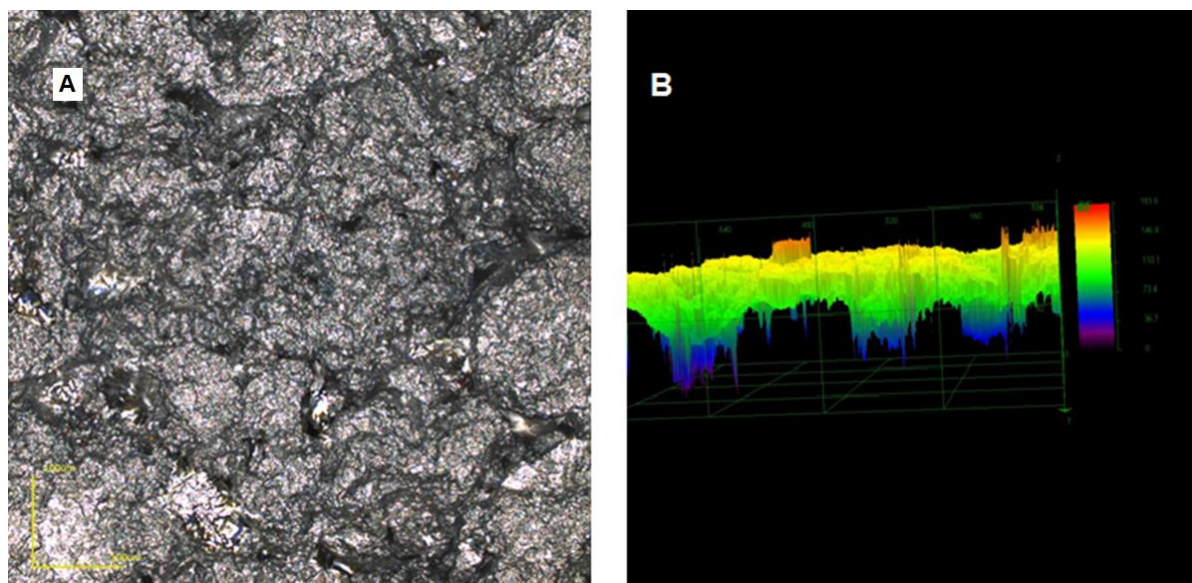


Figura 62 (A e B) - Microscopia confocal 3D em amostra Ti-30Nb-4Sn sinterizada a 1250°C (A) rugosidade superficial (B) profundidade do poro.

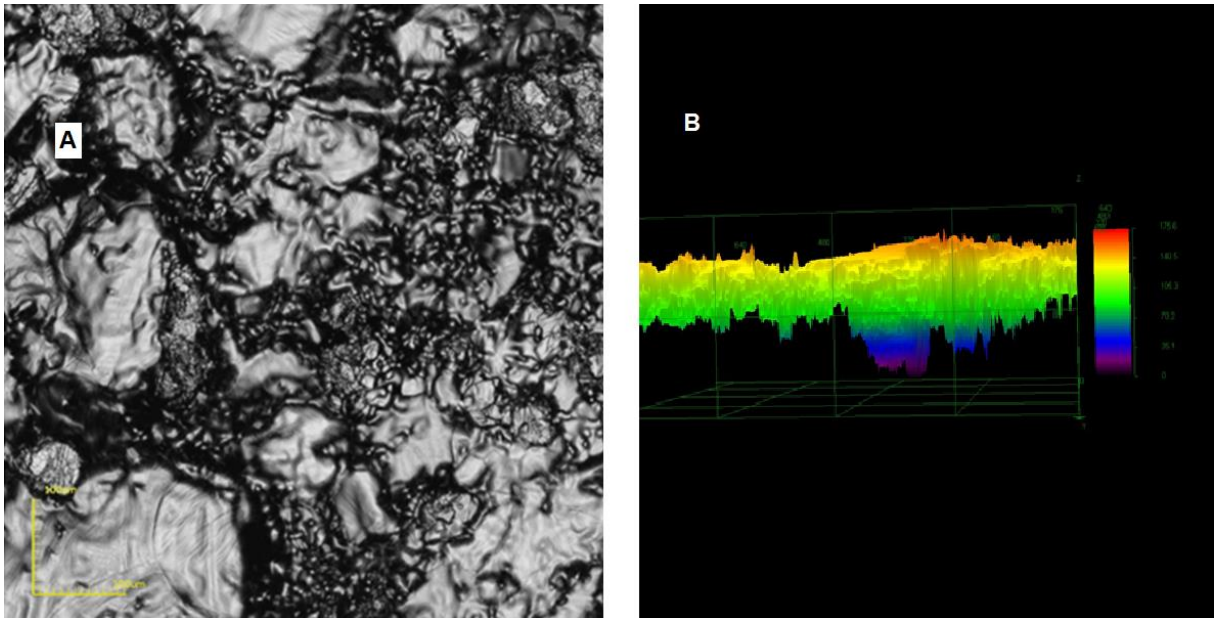


Figura 63 (A e B) - Microscopia confocal 3D em amostra Ti-30Nb-4Sn sinterizada a 1300°C
(A) rugosidade superficial (B) profundidade do poro.

Também, de forma quantitativa, as imagens das figuras 61(B), 62(B) e 63(B) revelam uma profundidade dos poros em torno de 140 μm , comprovando que a porosidade observada não é apenas superficial, mas que se aprofundam pelo interior da amostra, adequada para promover a osteointegração (Oliveira, 2003).

Neste momento, mesmo sem outros resultados, é possível observar o tipo de microestrutura da liga objeto deste trabalho, como mostrado na figura 64, onde a microestrutura formada é semelhante à estrutura Widmanstätten ($\alpha + \beta$) (Riguetti, 2005), com taxa de resfriamento menor do que à temperatura crítica e transformação $\beta \rightarrow \alpha$ por difusão (Lebm, 2013). A fase α e as fases martensíticas (α' e α'') também são observadas, apresentando-se como lamelas de cor cinza mais claro, em comparação com a matriz Ti, em cinza mais escuro. O nióbio, também em destaque nesta figura, não apresenta tais formações.

Na figura 65 (A e B), destaca-se, também, as características evidenciadas na figura 64, porém, comparando-se as amostras sinterizadas a 1250°C e 1300°C, figura 65 (A e B), com a amostra sinterizada a 1200°C, figura 64, nota-se que a estrutura Widmanstätten ($\alpha + \beta$) e as fases martensíticas são melhor observadas na amostra sinterizada a 1300°C. Um pouco mais adiante, na apresentação dos resultados, a análise por DRX revelou que a liga, aqui pesquisada, apresenta as fases α , α' , α'' e β .

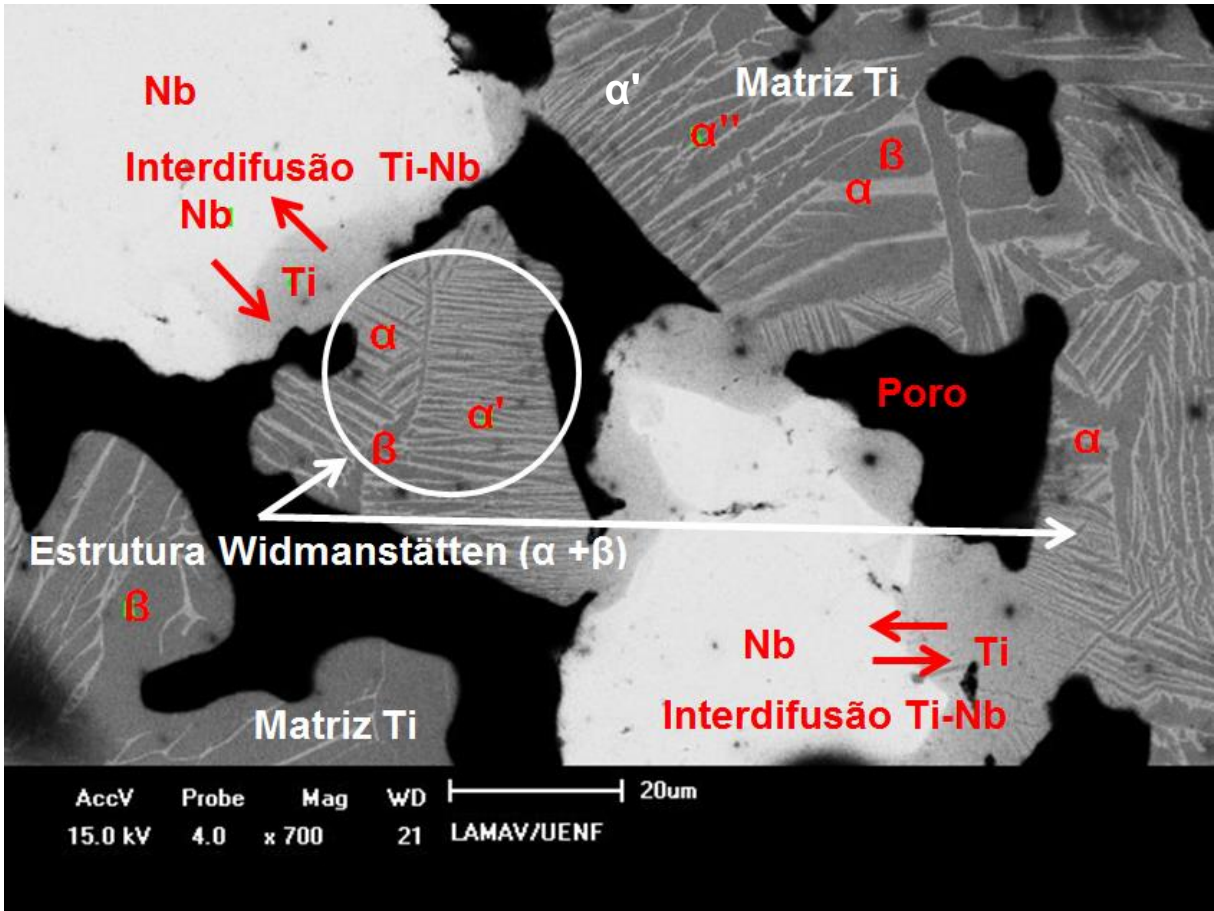


Figura 64 - Micrografia MEV 700X da liga Ti-30Nb-4Sn sintetizada a 1200°C, após tratamento metalográfico, evidenciando a matriz de Ti, a estrutura Widmanstätten ($\alpha + \beta$), as fases martensíticas α' e α'' , a interdifusão entre o Ti \leftrightarrow Nb e o elemento Nb.

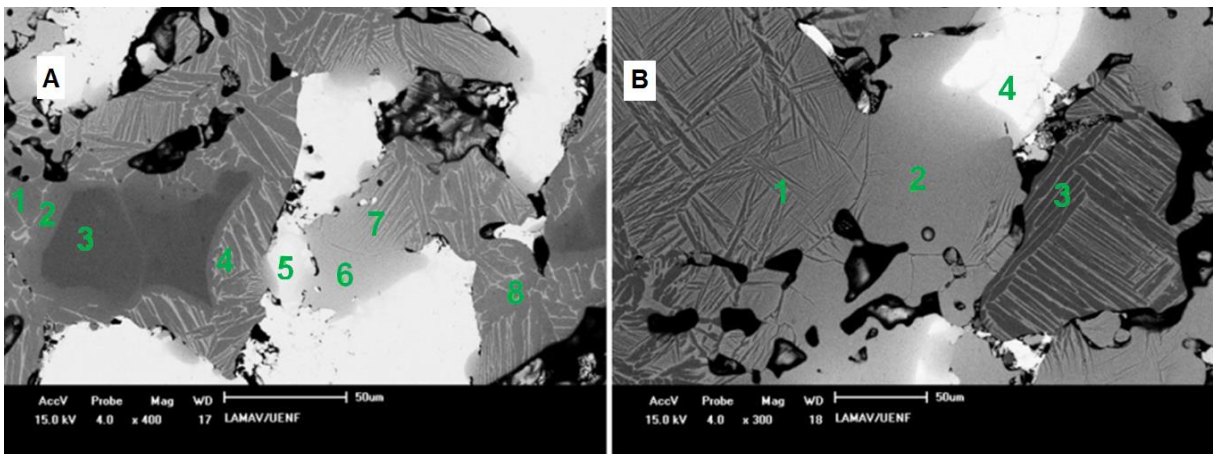


Figura 65 (A e B) - Micrografias MEV, após tratamento metalográfico, da liga Ti-30Nb-4Sn, (A) amostra sintetizada a 1250°C: ponto 1 = β ; ponto 2 = β ; ponto 3 = β ; ponto 4 = $\beta + \alpha$; ponto 5 = Nb ; ponto 6 = interdifusão Ti \leftrightarrow Nb; ponto 7 = α' e ponto 8 = α'' (B) amostra sintetizada a 1300°C: ponto 1 = $\beta + \alpha'$; ponto 2 = interdifusão Ti \leftrightarrow Nb; ponto 3 = $\beta + \alpha''$ e ponto 4 = Nb.

Analisando as imagens deste tópico, ou seja, as micrografias do MEV, com suas respectivas microestruturas, todas as amostras exibiram porosidade elevada, com grandes poros abertos que se propagam da superfície para o interior das amostras. Estes poros exibem conexões com poros próximos, o que é interessante, pois trata-se de um biomaterial, assim favorecendo a osteointegração (Nouri et al., 2010). Observa-se, também, que todas as amostras exibiram formação de pescoços e boa sinterização do titânio, principalmente na amostra sinterizada a 1300°C. Em relação à microestrutura, observa-se uma matriz de Ti β , semelhante à estrutura Widmanstätten, com a presença da fase α e das fases martensíticas α' e α'' . É importante ressaltar que houve interdifusão entre o titânio e o nióbio como, por exemplo, a figura 65 (A), ponto 6, que mostra uma região em cor cinza claro, intermediário entre o Ti β e o nióbio.

As figuras 66, 67, 68, 69, 70, 71 e 72 apresentam mais imagens das amostras sinterizadas a 1200°C, 1250°C e 1300°C, com e sem tratamento metalográfico, para enriquecer ainda mais a análise microestrutural da liga proposta neste trabalho. Além do que foi descrito no parágrafo anterior, destacam-se a fase α e as fases martensíticas α' e α'' nucleadas na fase β , grãos de nióbio envoltos pela matriz de titânio, como já descrito, a porosidade acentuada e a estrutura em degraus.

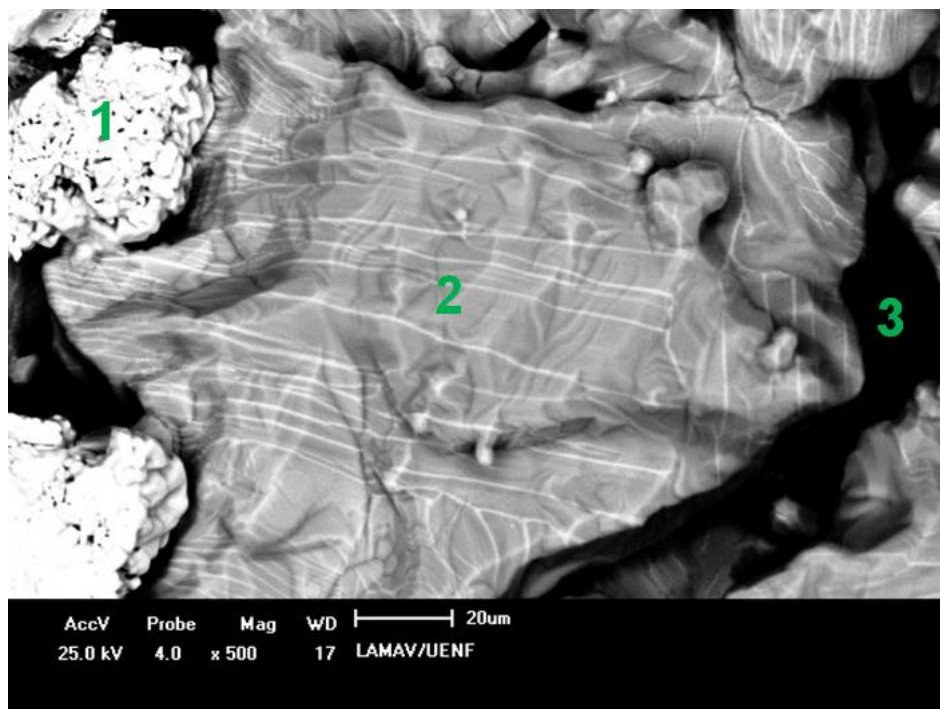


Figura 66 - Micrografia MEV 500X da amostra sinterizada a 1200°C, sem tratamento metalográfico: ponto 1 = Nb; ponto 2 = matriz de Ti β (β região cinza escuro e α , α' e α'' linhas cinza mais claro); ponto 3 = poro na cor preta.

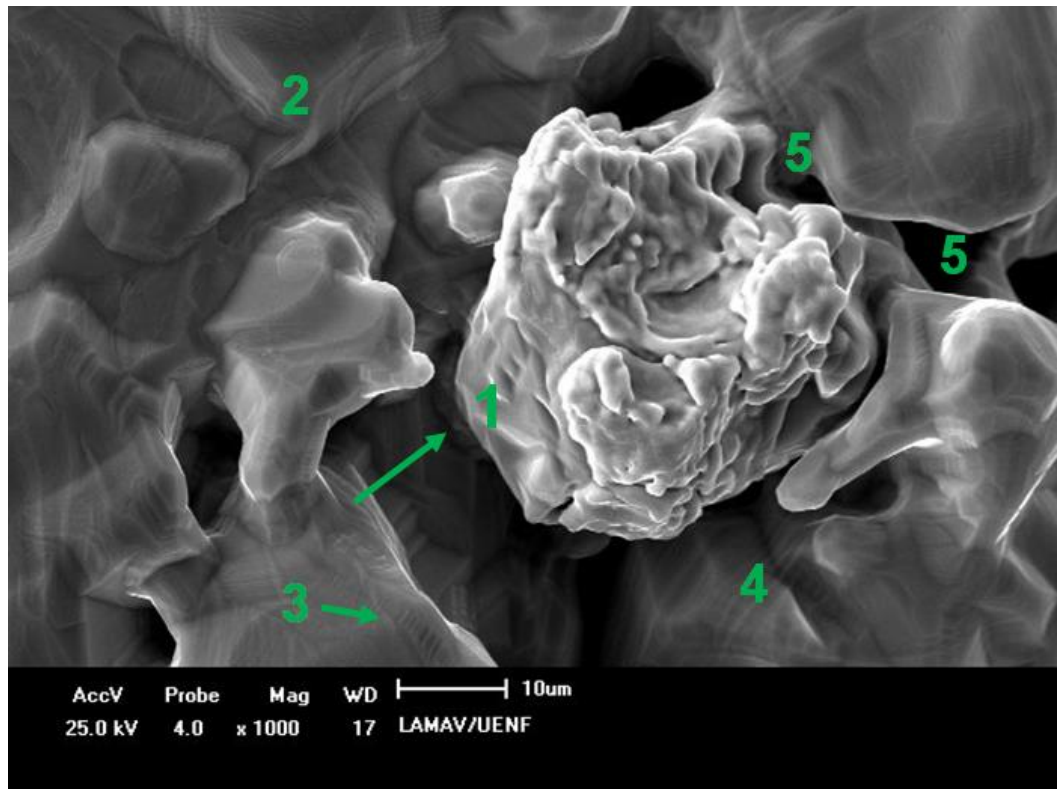


Figura 67 - Micrografia MEV 1000X da amostra sinterizada a 1200°C, sem tratamento metalográfico: ponto 1 = grão de Nb envolto pela matriz Ti β ; ponto 2 = matriz de Ti β (β região cinza escuro e α , α' e α'' linhas cinza mais claro); ponto 3 = estrutura em degraus; ponto 4 = formação martensítica igual ao ponto 2; ponto 5 = poros interconectados na cor preta.

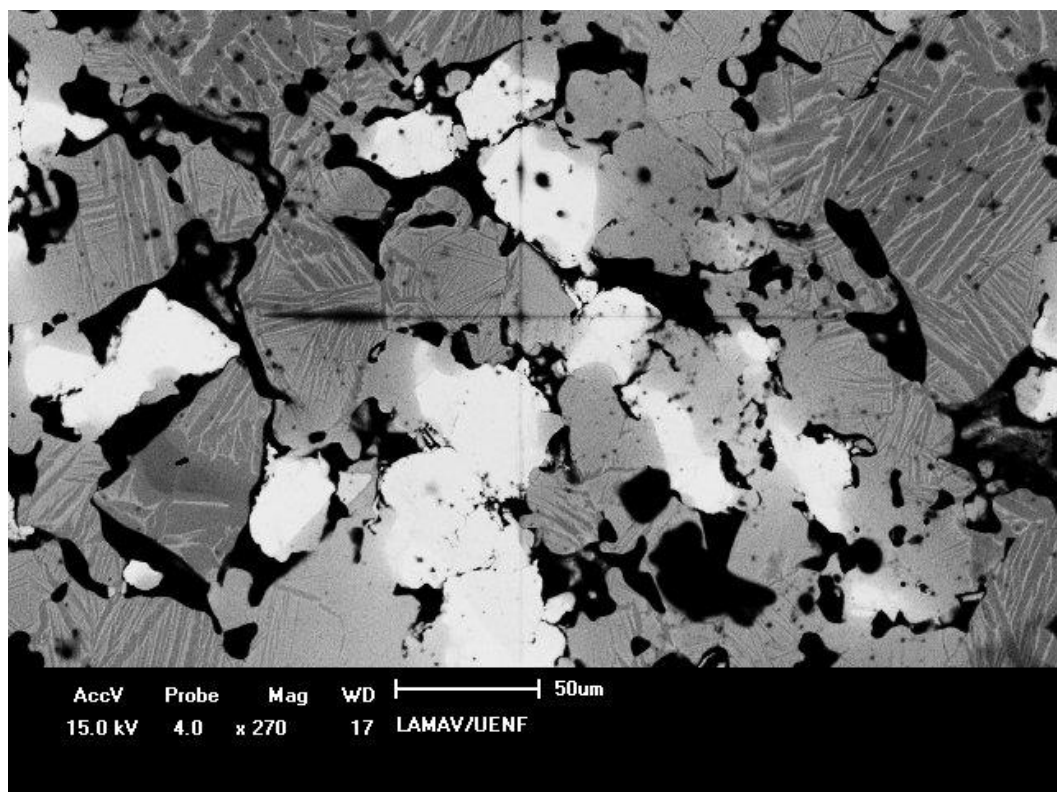


Figura 68 - Micrografia MEV 270X da amostra sinterizada a 1200°C, com tratamento metalográfico: região clara apresentando grão de Nb envolto pela matriz de Ti β (β região cinza escuro e as fases α , α' e α'' em lamelas com linhas cinza mais claro) e poros na cor preta.

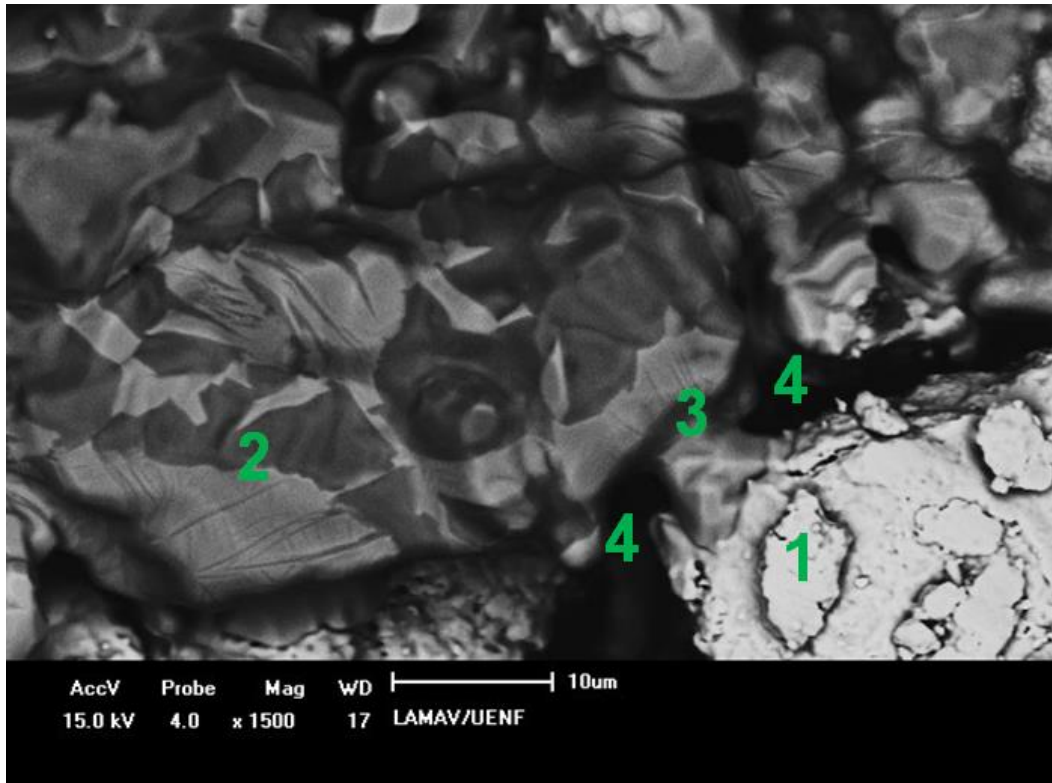


Figura 69 - Micrografia MEV 1500X da amostra sinterizada a 1250°C, sem tratamento metalográfico: ponto 1 = grão de Nb envolto pela matriz de Ti β ; ponto 2 = matriz de Ti β (β região cinza escuro e as fases α , α' e α'' em lamelas com linhas cinza mais claro); ponto 3 = formação de pescoço; ponto 4 = poros interconectados na cor preta.

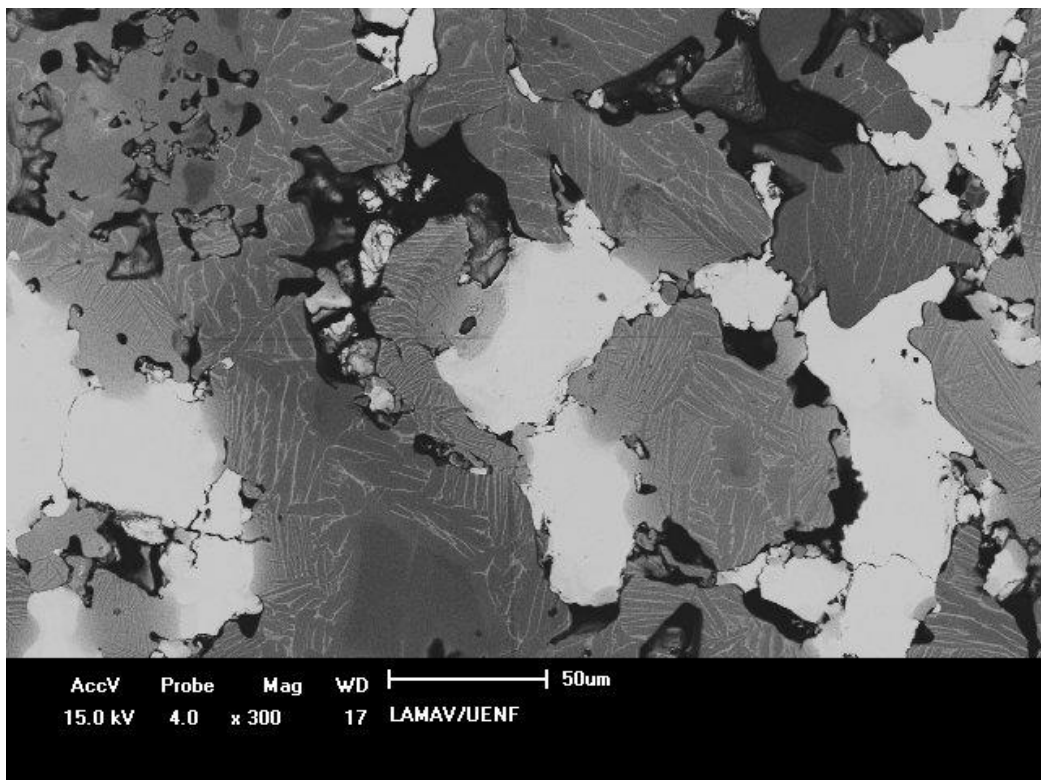


Figura 70 - Micrografia MEV 300X da amostra sinterizada a 1250°C, com tratamento metalográfico: região clara apresentando grão de Nb envolto pela matriz de Ti β (β região cinza escuro e as fases α , α' e α'' em lamelas com linhas cinza mais claro) e poros na cor preta.

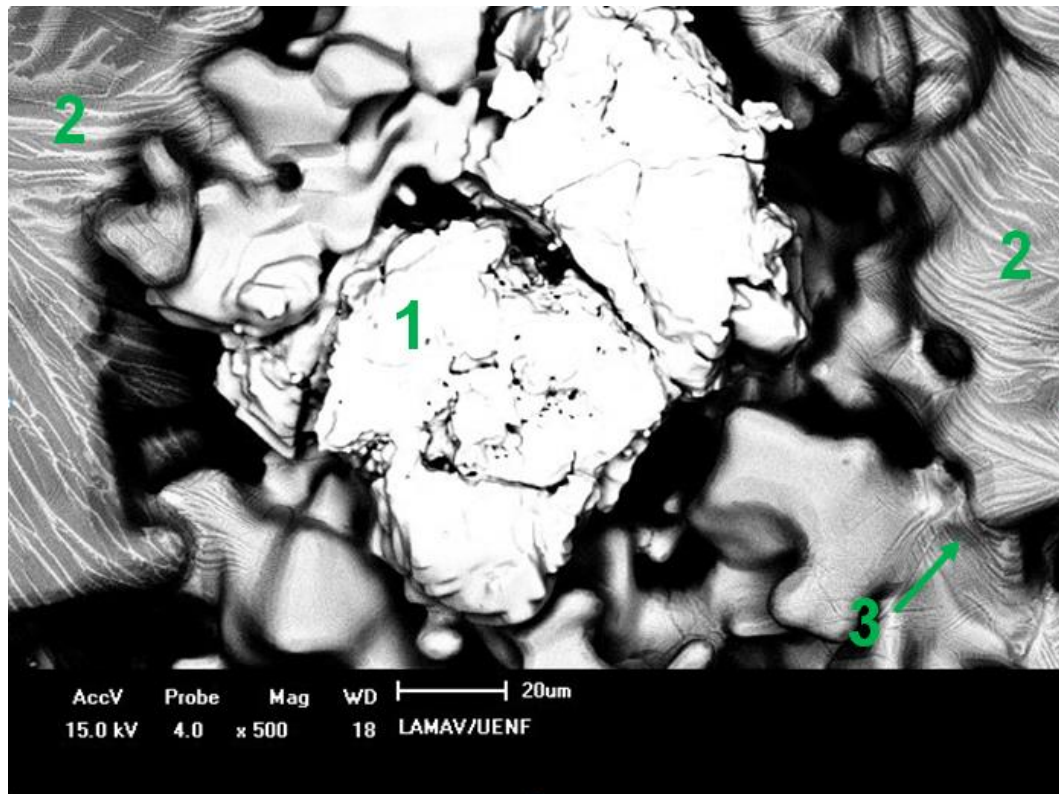


Figura 71 - Micrografia MEV 500X da amostra sinterizada a 1300°C, sem tratamento metalográfico: ponto 1 = grão de Nb envolto pela matriz de Ti β ; ponto 2 = matriz de Ti β (β região cinza escuro e as fases α , α' e α'' em lamelas com linhas cinza mais claro); ponto 3 = formação de pescoço.

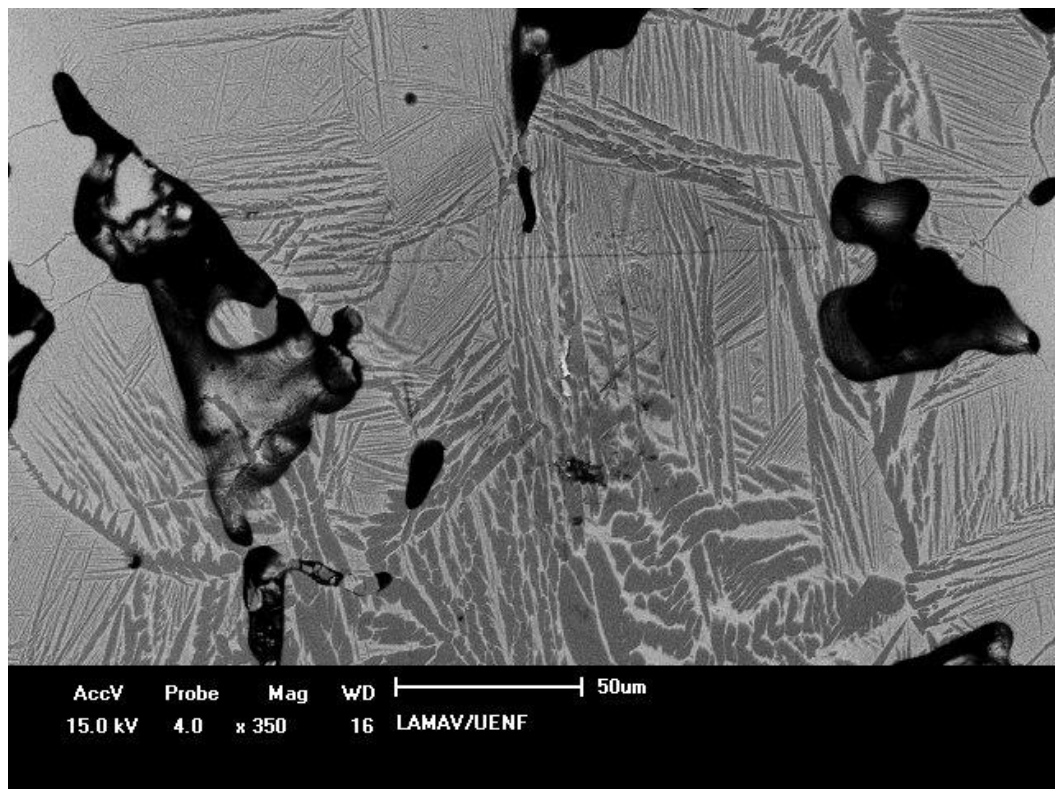


Figura 72 - Micrografia MEV 350X da amostra sinterizada a 1300°C, com tratamento metalográfico: matriz de Ti β (β região cinza escuro e as fases α , α' e α'' em lamelas com linhas cinza mais claro) e poros na cor preta.

4.1.5 ANÁLISE QUÍMICA DAS AMOSTRAS POR EDS – MAPEAMENTO

Nesta análise, assim como foi destacado no tópico anterior, revelou-se, também, a distribuição do Ti, Nb e Sn. As figuras 73 (A, B e C), 74 (A, B e C) e 75 (A, B e C), respectivamente, dos compactos sinterizados a 1200°C, 1250°C e 1300°C, apresentam, de forma geral, uma boa distribuição do Sn, com o Nb mais concentrado ao longo da matriz de titânio. De acordo com Ferreira (2013), o nióbio, devido ao seu elevado ponto de fusão, não sofreu sinterização perceptível, sendo, no entanto, envolto por partículas de titânio sinterizadas.

Observando as figuras 73 (B), 74 (B) e 75 (C), temos uma segregação do Sn nos contornos das partículas de Ti e Nb, favorecendo a interdifusão entre Ti-Nb, já que o Sn fundiu nas temperaturas de sinterização empregadas. Houve formação de martensita via difusão do nióbio para dentro do titânio, seguido de difusão do titânio para dentro dos grãos de nióbio, facilitado pela fase líquida do estanho, com total solubilização do estanho e titânio.

A Tabela 2, apresentada na revisão bibliográfica, destaca as principais propriedades dos elementos utilizados na liga proposta nesta pesquisa. Pelo exposto, nenhum dos elementos tem a mesma estrutura cristalina, o que limita a solubilidade sólida (Muradás, 2007). No entanto, a diferença entre os tamanhos atômicos não é significativa e uma quantidade de estanho pode ser dissolvida no titânio e no nióbio. Por último, segundo o critério de eletronegatividade, o nióbio deve dissolver alguma quantidade do titânio, apesar de estar em menor concentração, entretanto, o nióbio tem melhor solubilização no Ti do que no Sn (Muradás, 2007).

Para finalizar esta análise, outra informação é a diferença entre os pontos de fusão dos elementos empregados nesta liga. Caso houvesse sido optado por um processo convencional, onde fosse preciso fundir os metais, o estanho poderia ter sido evaporado. Outro ponto importante, diz respeito aos pós de Ti, Nb e Sn utilizados nesta pesquisa. Embora estes pós apresentem em sua composição os elementos: enxofre, ferro, oxigênio e cobre, os mesmos estavam presentes em concentração/área inferior ao mínimo necessário para detecção no respectivo ensaio.

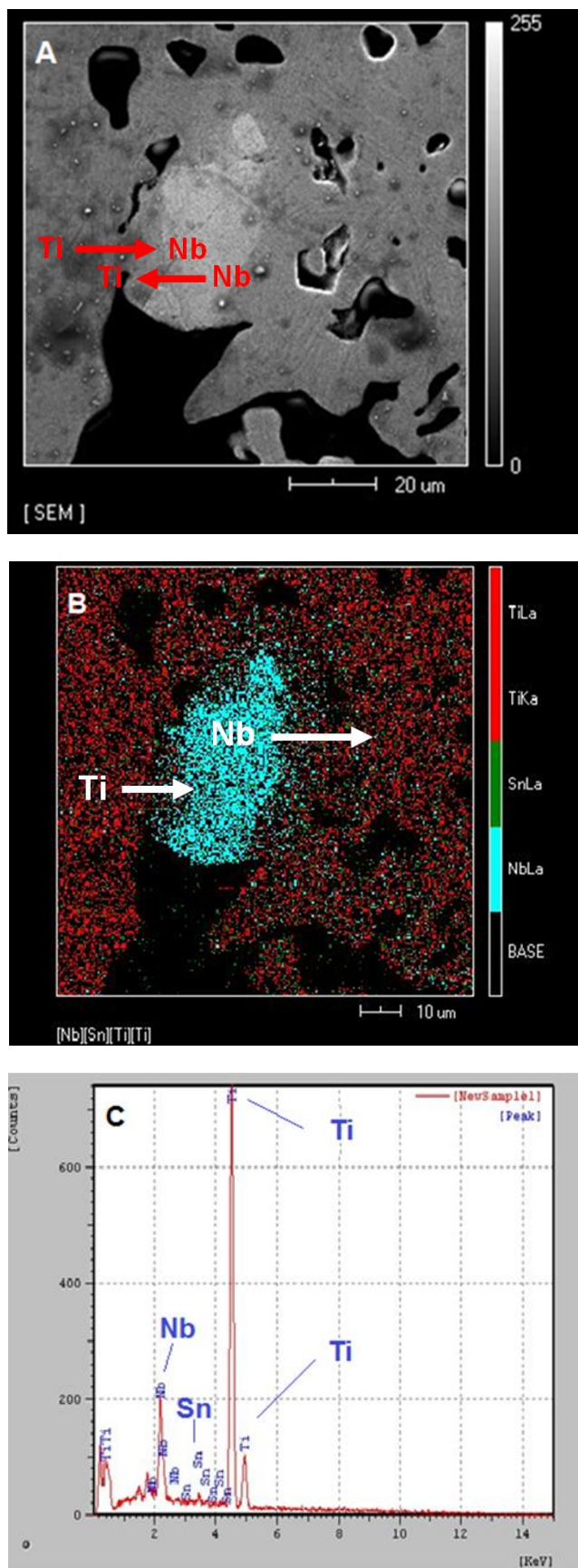


Figura 73 (A, B e C) – EDS, mapeamento da amostra sinterizada a 1200°C: (A) Micrografia MEV com destaque para a interdifusão Ti ↔ Nb (B) Mapa Composicional: com destaque para a interdifusão Ti ↔ Nb (C) Espectro EDS.

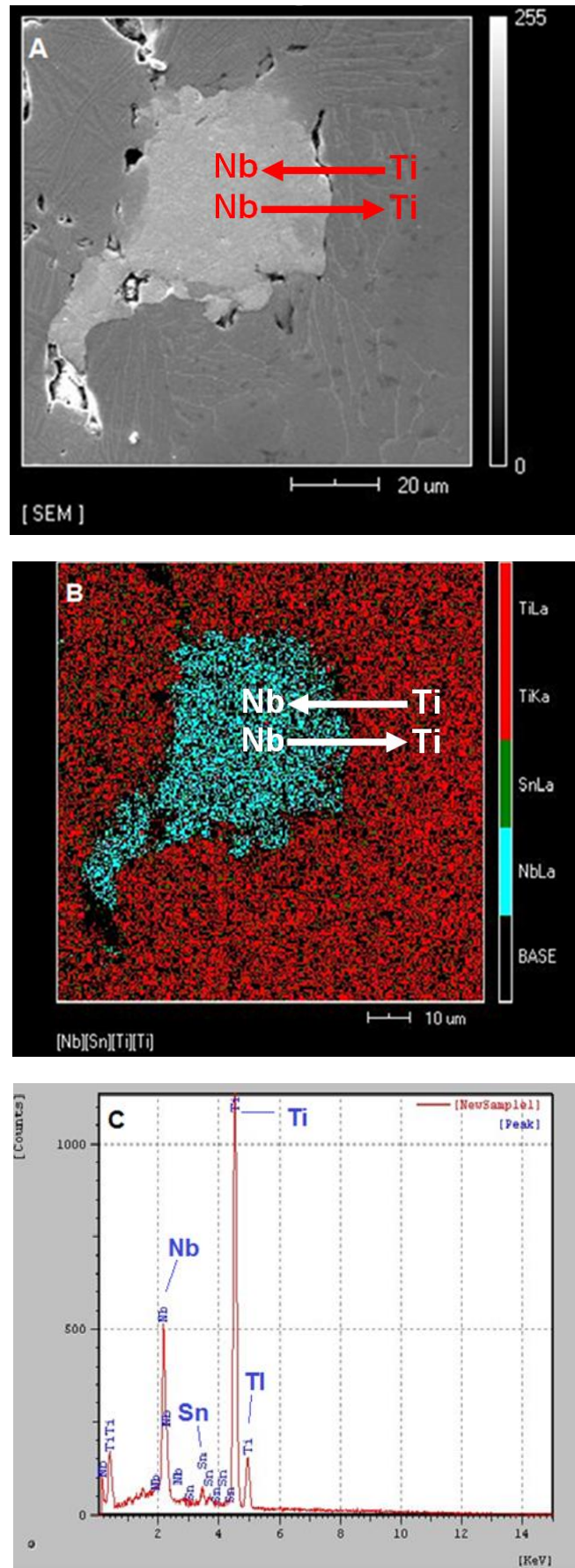


Figura 74 (A, B e C) – EDS, mapeamento da amostra sinterizada a 1250°C: (A) Micrografia MEV com destaque para a interdifusão Ti ↔ Nb (B) Mapa Composicional com destaque para a Interdifusão Ti ↔ Nb (C) Espectro EDS.

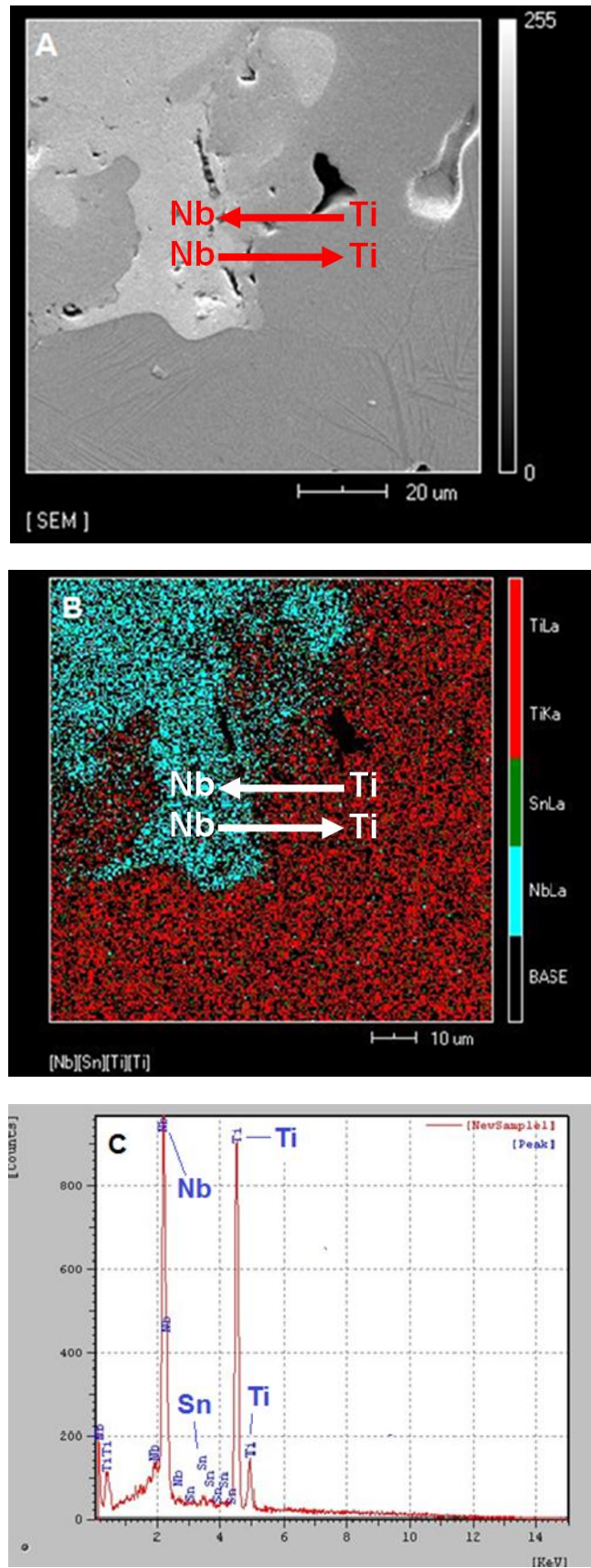


Figura 75 (A, B e C) – EDS, mapeamento da amostra sinterizada a 1300°C: (A) Micrografia MEV com destaque para a interdifusão Ti ↔ Nb (B) Mapa Composicional, com destaque para a Interdifusão Ti ↔ Nb (C) Espectro EDS.

4.1.6 ANÁLISE QUÍMICA DAS AMOSTRAS POR EDS – PONTUAL

Esta análise foi realizada em amostras com tratamento metalográfico. Observam-se grãos de nióbio não sinterizados, envoltos por titânio sinterizado. Na figura 76, análise em seis pontos da amostra sinterizada a 1200°C, é possível identificar o Ti (ponto 1) em cinza escuro, nióbio (pontos 3 e 4) em tons mais claros de cinza e os pontos 2 e 5, em cinza intermediário, mostrando a interdifusão entre Ti e Nb.

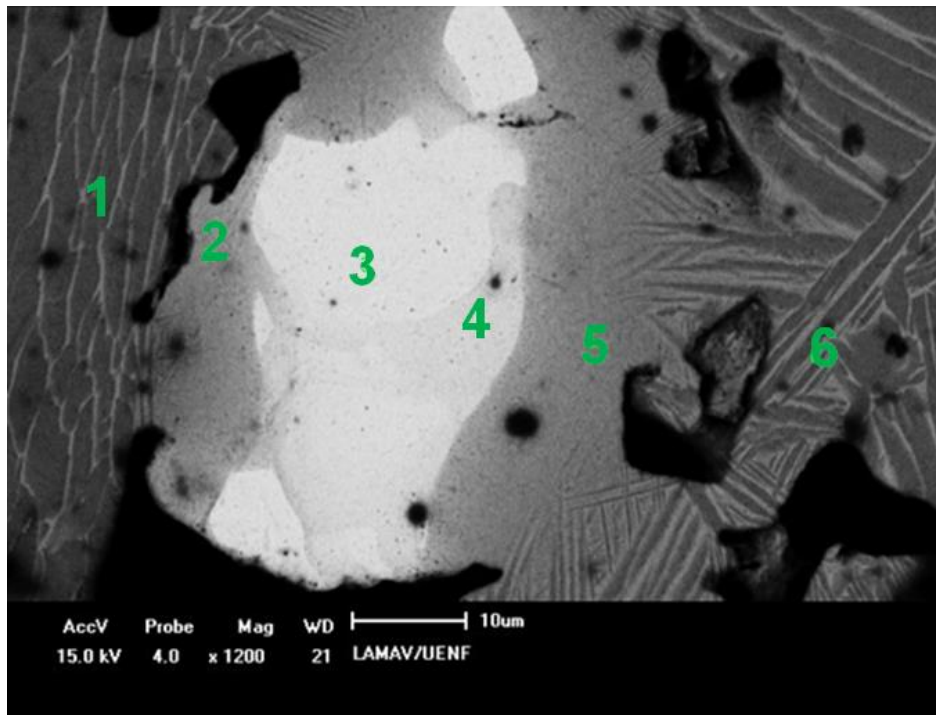


Figura 76 – Micrografia MEV da região analisada em EDS pontual, análise em 6 pontos da amostra sinterizada a 1200°C, 1200X.

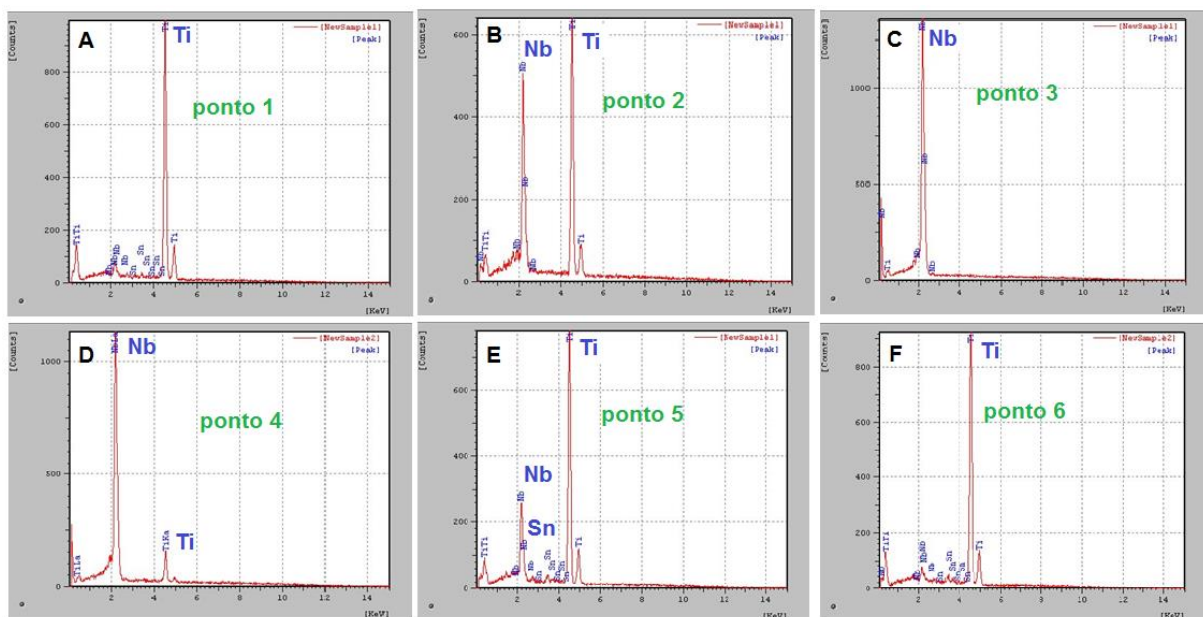


Figura 77 (A, B, C, D, E e F) – Espectro referente ao EDS pontual da figura 76: (A) Espectro no ponto 1 (B) Espectro no ponto 2 (C) Espectro no ponto 3 (D) Espectro no ponto 4 (E) Espectro no ponto 5 (F) Espectro no ponto 6.

As temperaturas de sinterização empregadas são insuficientes para promover a sinterização do nióbio, devido ao seu elevado ponto de fusão, 2468 °C. Entretanto, foram suficientes, o bastante, para promover a fase líquida do estanho e a sinterização do titânio. Isso justifica o fato de que os espectros dos pontos 2, 3 e 4 da figura 77 B, C e D (pontos referentes a grãos de Nb), também conterem Ti, indicando que houve difusão de Ti em Nb, devido à solubilidade de ambos os metais, conforme diagrama de fases apresentado na figura 18. Constata-se também, a presença do estanho em pequenas quantidades em todos os espectros. Vale, também, ressaltar que, neste estudo, as amostras foram sinterizadas em alto vácuo, em torno de 10^{-6} mbar. Tal procedimento foi eficiente, uma vez que as amostras não exibiram indícios de oxidação.

A tabela 27 apresenta a análise quantitativa da amostra sinterizada a 1200°C, referente ao EDS pontual da figura 76, com os espectros (A, B, C, D, E e F), figura 77. Observam-se, com relação aos três elementos da liga, que o titânio aparece em percentual razoável em todos os pontos analisados, com exceção, dos pontos 3 e 4, que é especificamente um grão de nióbio. Mesmo assim, houve solubilização, chegou Ti no grão de Nb e vice-versa. Com relação ao estanho, o mesmo não foi observado em todos os pontos analisados. A explicação está no fato de haver uma maior fluidez do titânio por estanho do que nióbio por estanho. Também, pode ter ocorrido alguma volatilização do estanho.

Tabela 27 - Análise quantitativa dos elementos, referente às figuras 76 e 77, 1200°C.

Amostra Sinterizada a 1200°C	Ti (%p)	Nb (%p)	Sn (%p)
Ponto 1	94,58	4,34	1,09
Ponto 2	62,88	37,12	—
Ponto 3	4,75	95,25	—
Ponto 4	14,10	85,88	—
Ponto 5	71,96	25,65	2,39
Ponto 6	78,22	18,39	3,40

As figuras 78, 79 (A, B, C e D), 80 e 81 (A, B, C e D) e as tabelas 28 e 29, com os respectivos resultados, referentes às amostras sinterizadas a 1250°C e 1300°C, são apresentados, para efeito de comparação, porém, com as mesmas observações apresentadas para a amostra sinterizada a 1200°C, visto que não houve grandes mudanças nos resultados.

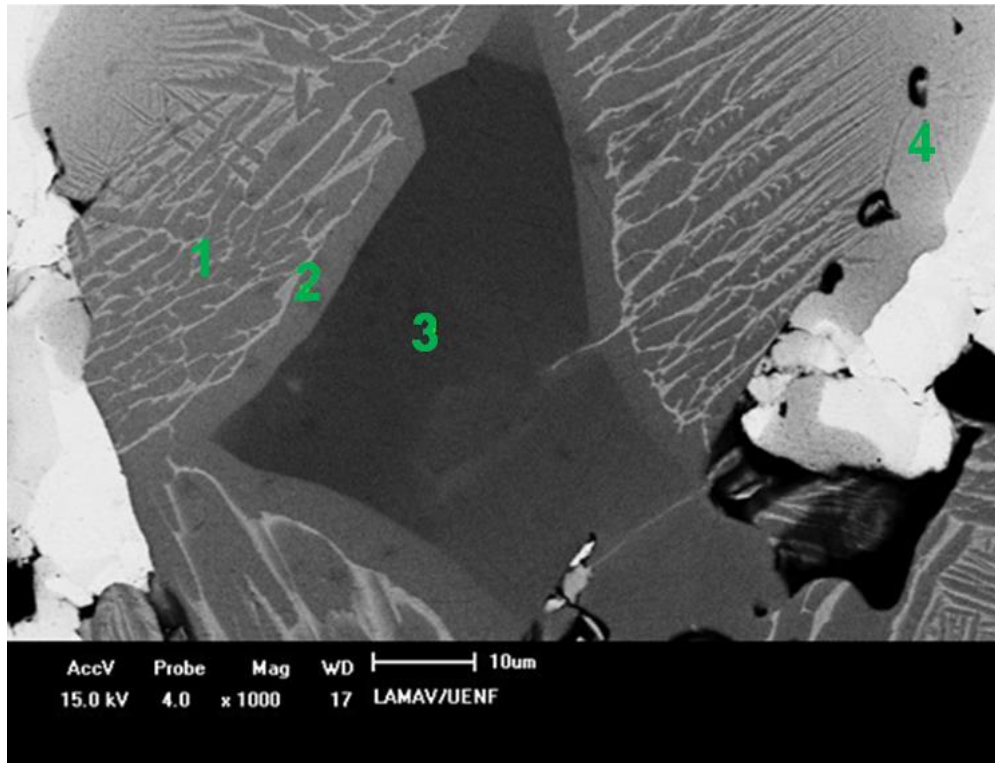


Figura 78 – Micrografia MEV da região analisada em EDS pontual, análise em 4 pontos da amostra sinterizada a 1250°C, 1000X.

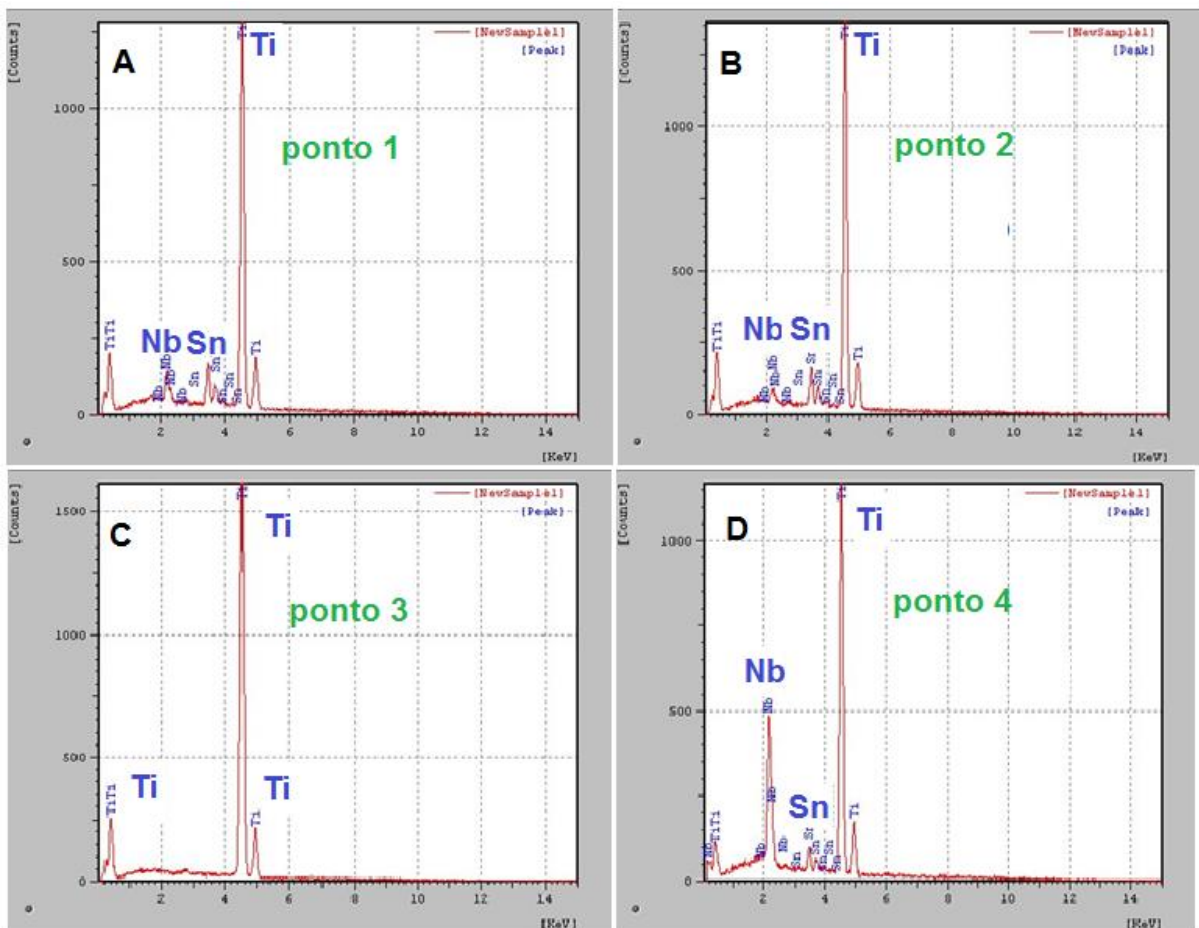


Figura 79 (A, B, C e D) – Espectro referente ao EDS pontual da figura 78: (A) Espectro no ponto 1 (B) Espectro no ponto 2 (C) Espectro no ponto 3 (D) Espectro no ponto 4.

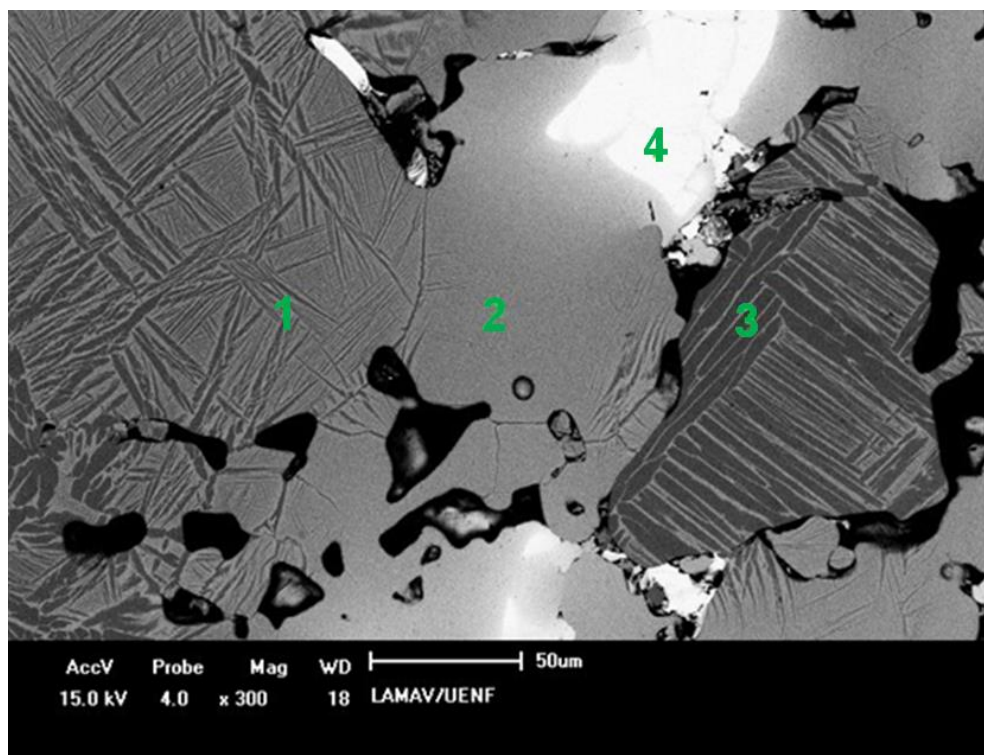


Figura 80 – Micrografia MEV da região analisada em EDS pontual, análise em 4 pontos da amostra sinterizada a 1300°C, 300X.

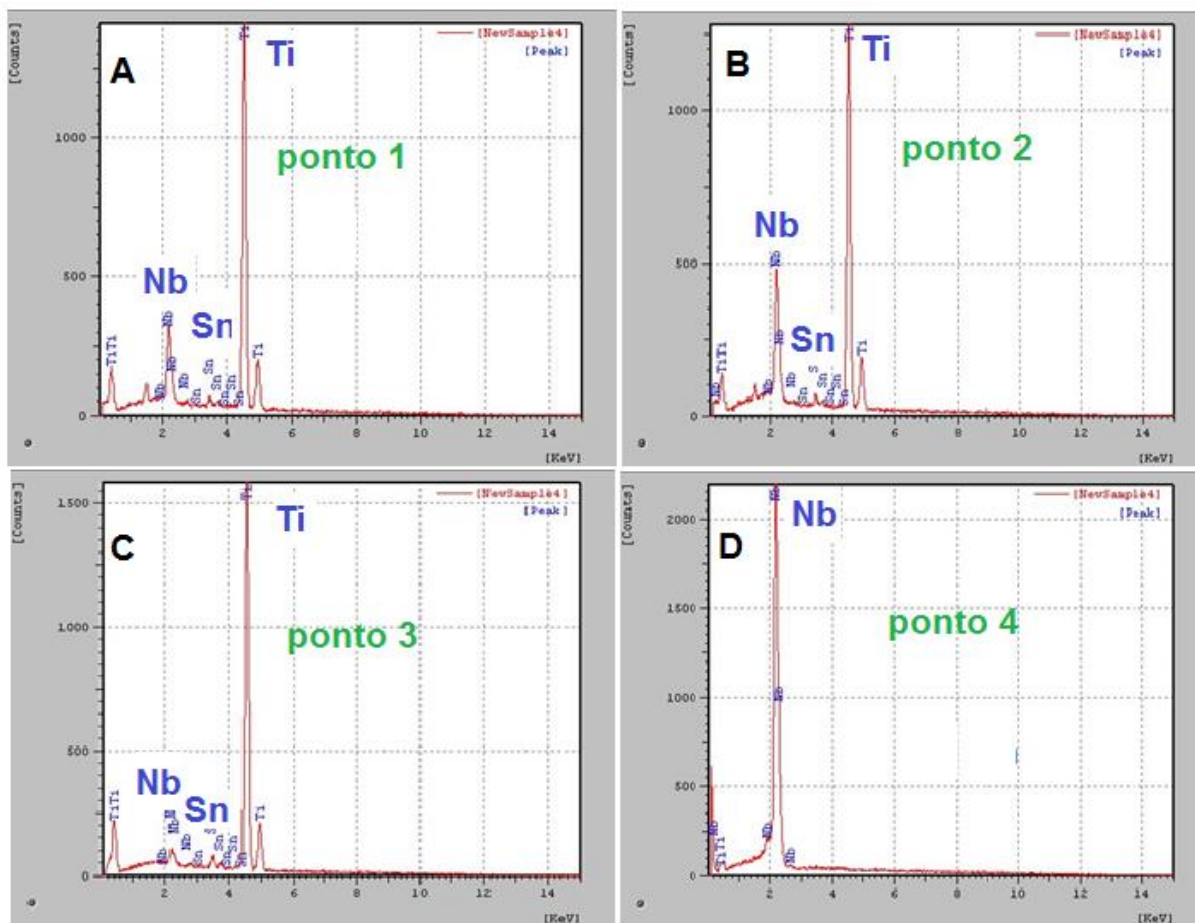


Tabela 28 - Análise quantitativa dos elementos, referente às figuras 78 e 79, 1250°C.

Amostra Sinterizada a 1250°C	Ti (%p)	Nb (%p)	Sn (%p)
Ponto 1	82,11	4,89	12,93
Ponto 2	85,74	2,34	11,92
Ponto 3	100	—	—
Ponto 4	71,75	21,56	6,68

Tabela 29 - Análise quantitativa dos elementos, referente às figuras 80 e 81, 1300°C.

Amostra Sinterizada a 1300°C	Ti (%p)	Nb (%p)	Sn (%p)
Ponto 1	84,25	12,76	2,98
Ponto 2	76,61	21,78	1,60
Ponto 3	93,18	3,43	3,38
Ponto 4	—	100	—

4.1.7 ANÁLISE ESTRURAL – IDENTIFICAÇÃO DAS FASES PRESENTES

A difratometria de raios X foi utilizada para determinação da estrutura cristalina, ou seja, para analisar a microestrutura das amostras sinterizadas a 1200°C, 1250°C e 1300°C, respectivamente, uma vez que as propriedades mecânicas das ligas de titânio, podem, também, ser influenciadas pela presença de compostos intermetálicos e transformação de fases (Ferreira, 2013).

Os difratogramas apresentados nas figuras 82, 84 e 86, respectivos às amostras sinterizadas a 1200°C, 1250°C e 1300°C, revelam que as fases encontradas são α , α' , α'' e β , o que está de acordo com os tópicos anteriores deste capítulo e, também, com a revisão bibliográfica apresentada. Estes resultados irão validar os resultados dos ensaios mecânicos de compressão, dureza, microdureza e abrasão.

Em relação à análise semi-quantitativa das fases detectadas e apresentadas através das figuras 83, 85 e 87, revela-se um aumento das fases martensíticas α' e α'' , em função do aumento da temperatura de sinterização, fato também observado nas micrografias do MEV, como por exemplo, as figuras 68, 70 e 72. Isso comprova que a temperatura de sinterização de 1300°C, de fato, favoreceu a interdifusão entre Ti e Nb, promovendo a precipitação destas fases martensíticas, o que, entre outras consequências, influenciou nos resultados das propriedades mecânicas, que serão

apresentadas no próximo tópico. A tabela 30, finalizando estes resultados, apresenta um resumo da evolução das fases detectadas em função do aumento da temperatura de sinterização utilizada.

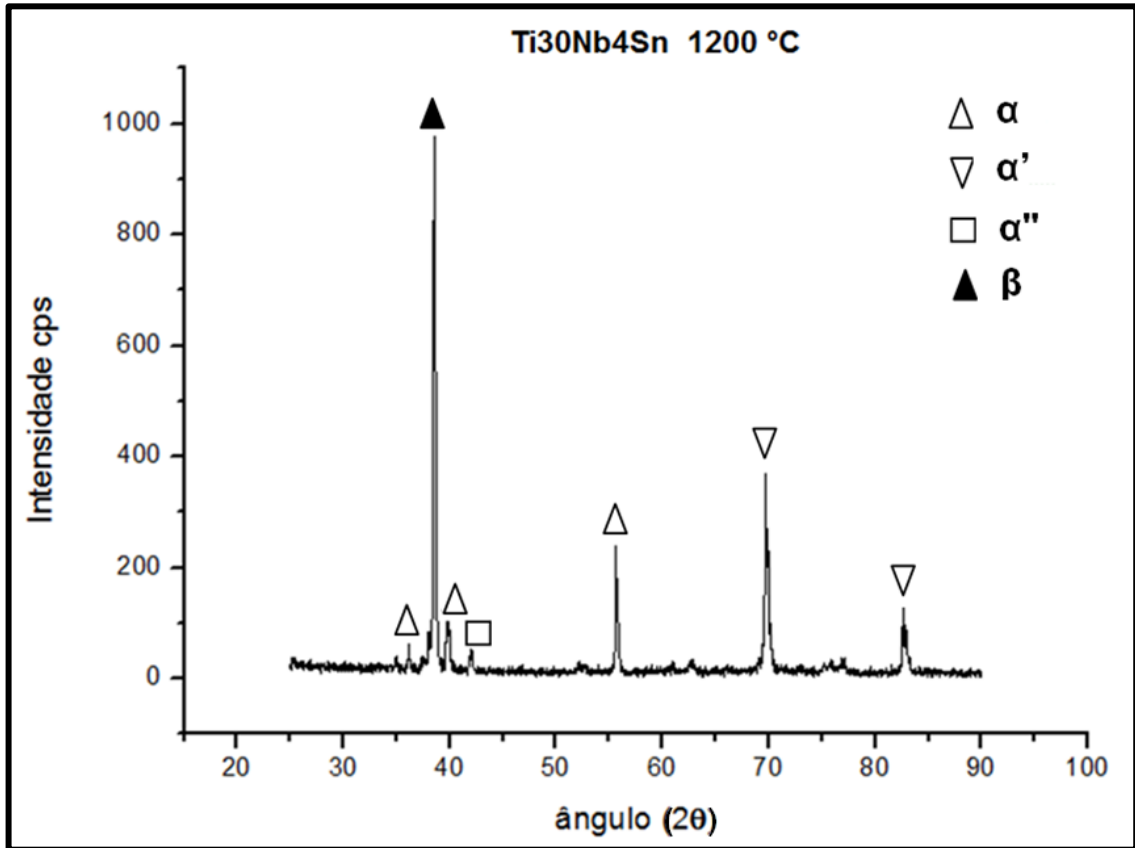


Figura 82 - Difratoograma da amostra sinterizada a 1200°C.

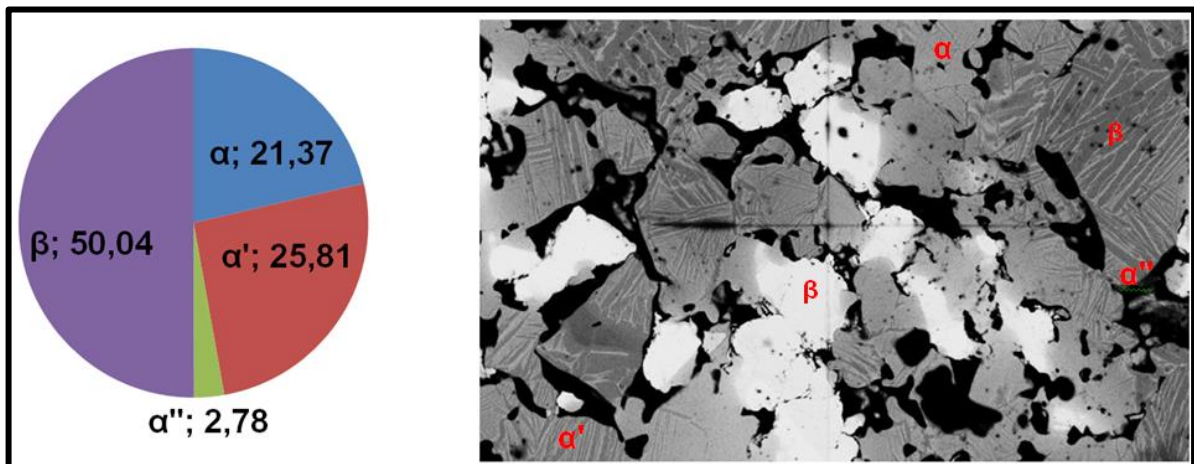


Figura 83 – Análise semi-quantitativa (%) das fases detectadas, amostra sinterizada a 1200°C.

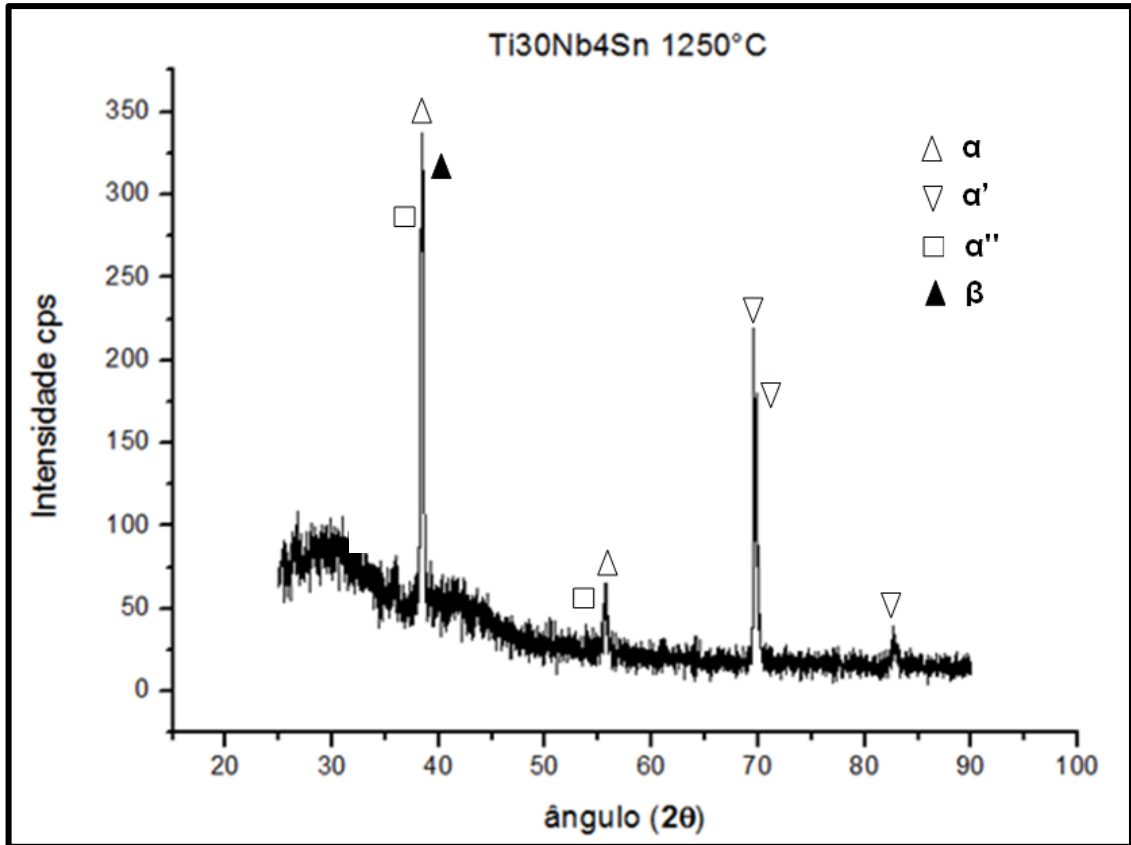


Figura 84 - Difratoograma da amostra sinterizada a 1250°C.

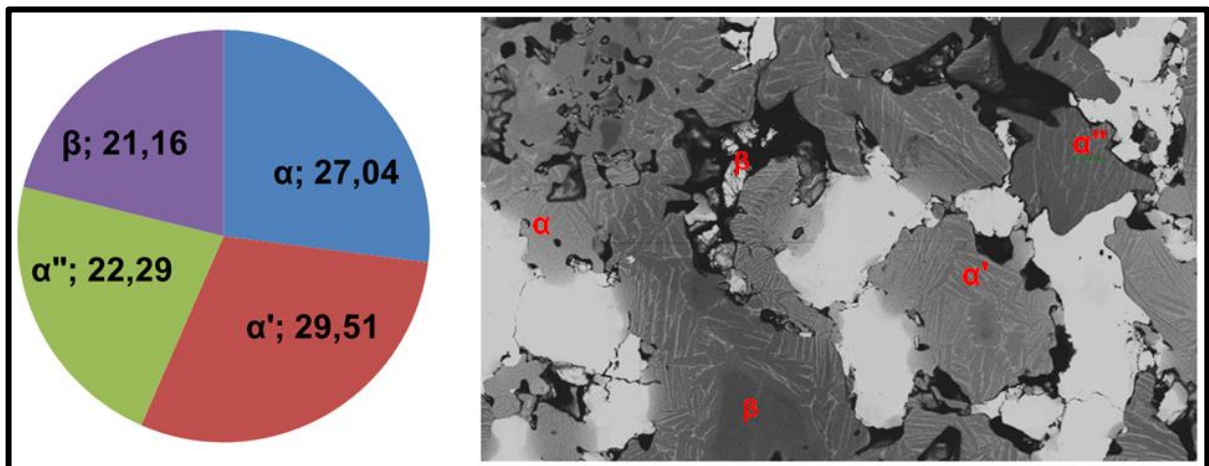


Figura 85 - Análise semi-quantitativa (%) das fases detectadas, amostra sinterizada a 1250°C.

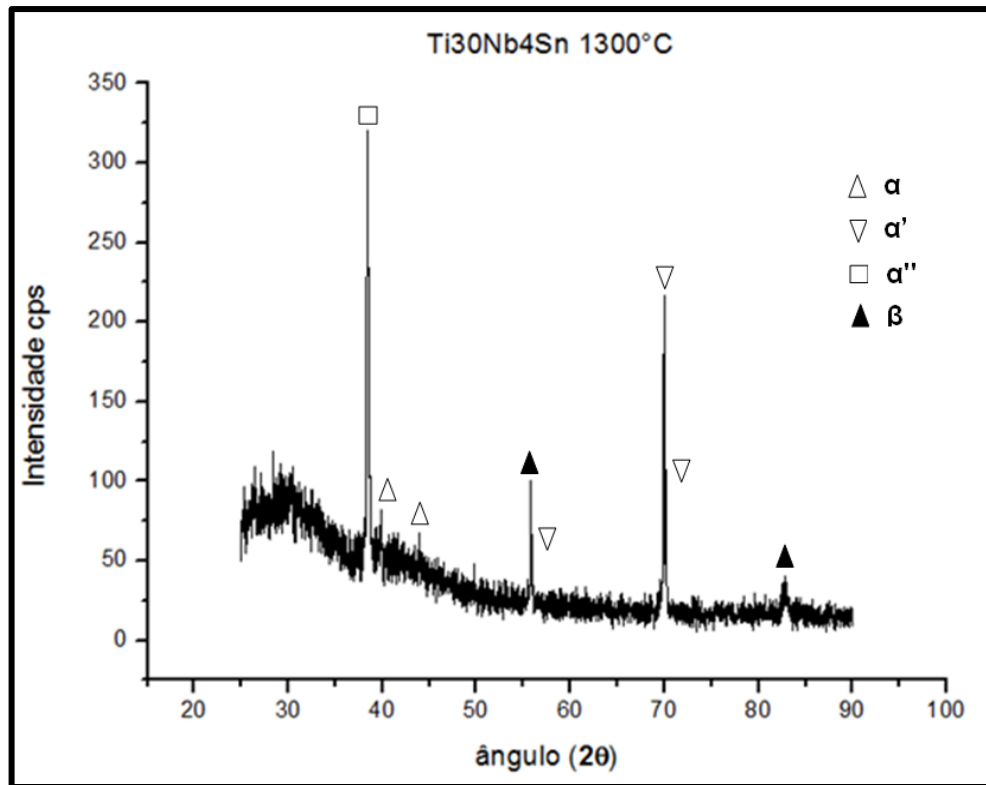


Figura 86 - Difratoograma da amostra sinterizada a 1300°C.

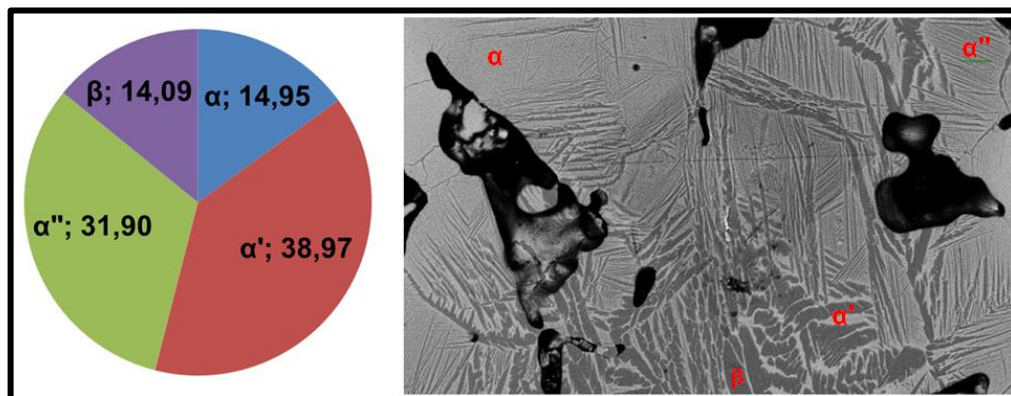


Figura 87 - Análise semi-quantitativa (%) das fases detectadas, amostra sinterizada a 1300°C.

Tabela 30 - Temperaturas de sinterização x porcentagem das fases detectadas.

Temperaturas de Sinterização	% das Fases Detectadas			
	↓ β	↓ α	↑ α'	↑ α''
1200°C	50,04	21,37	25,81	2,78
1250°C	21,16	27,04	29,51	22,29
1300°C	14,09	14,95	38,97	31,90

4.2 ENSAIOS MECÂNICOS

4.2.1 ENSAIOS DE COMPRESSÃO

Adequar o módulo elástico (E) da liga proposta neste trabalho ao do osso da coluna vertebral é um dos objetivos específicos desta pesquisa. Assim, o ensaio de compressão é de fundamental importância para se determinar este resultado, bem como a tensão de escoamento (σ_e).

As figuras 88, 89 e 90 mostram o diagrama tensão x deformação para cada temperatura de sinterização utilizada e a tabela 31 apresenta os valores do E e do σ_e . Na tabela 31, foram escolhidos, para serem apresentados, de forma proposital, sempre os maiores valores do E, com o seu respectivo valor de σ_e . Considerando-se o desvio padrão de cada medida, estes valores estão consistentes, tomando como média cinco ensaios por temperatura de sinterização utilizada nesta pesquisa.

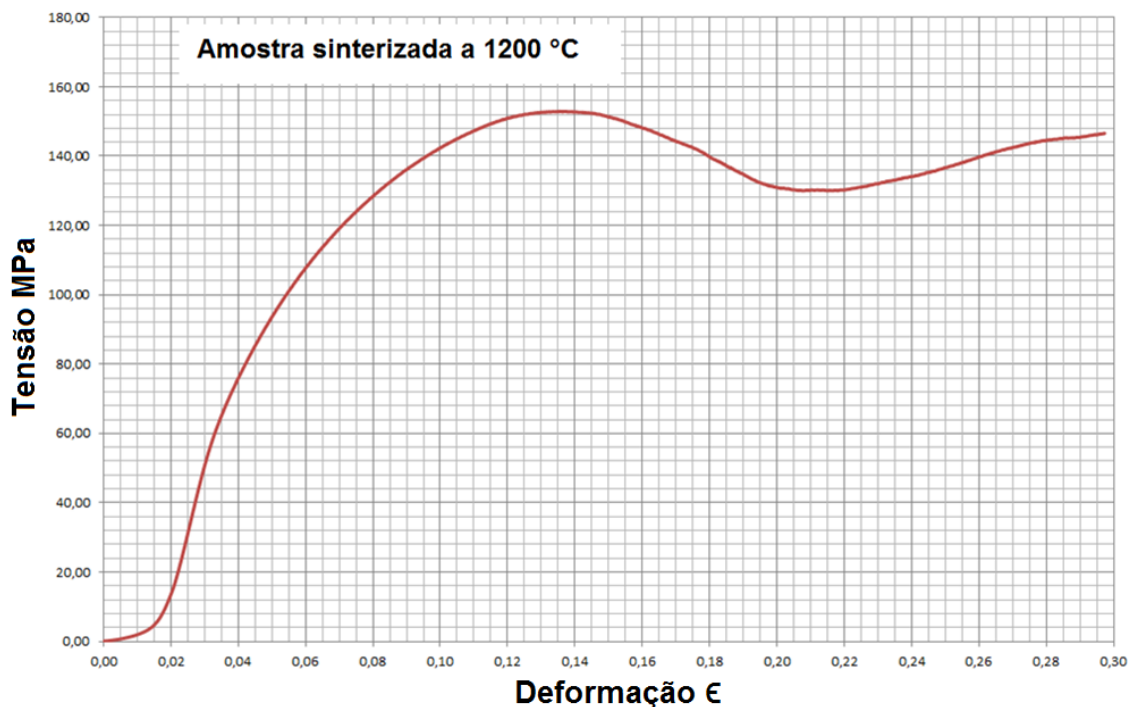


Figura 88 - Curvas tensão X deformação para amostra sinterizada a 1200°C.

Tabela 31 - Módulo Elástico e Tensão Limite de Escoamento.

Temperatura de Sinterização	E(GPa)	σ_e (MPa)
1200°C	2,30 ± 0,14	85 ± 11
1250°C	2,51 ± 0,83	100 ± 12
1300°C	5,60 ± 0,25	190 ± 16

Os resultados apresentados, na tabela 31, mostram um aumento do E e da σ_e , em função do aumento da temperatura de sinterização, ou seja, observa-se claramente um ganho de rigidez com o aumento da temperatura de sinterização praticada. Estes resultados estão de acordo com a revisão bibliográfica apresentada. Quanto maior for a temperatura de sinterização, maior será a resistência do material (Moro et al., 2007). Estão, também, de acordo com os resultados apresentados na análise estrutural do tópico anterior, onde o aumento da temperatura de sinterização promoveu o aumento das fases martensíticas, especialmente na amostra sinterizada a 1300°C , que apresentou as maiores porcentagens destas fases e, conseqüentemente, aqui neste tópico, apresentou os maiores valores de E e σ_e .

Em seu trabalho, recente, Guimarães (2012), destaca que, de acordo com as Normas NBR ISO 5832-2 e ASTM (F67-06), o limite de escoamento mínimo do Ti puro grau 1 para aplicação como biomaterial de implante ortopédico é 170 MPa e o módulo elástico de 116 Gpa, no máximo. Este mesmo trabalho informa que o osso cortical humano apresenta módulo elástico entre 10 a 15 GPa e tensão de escoamento entre 80 a 120 Mpa. A mesma cita o trabalho de Doi et al., (2009), que sinterizaram Ti puro a $1200^{\circ}\text{C}/2\text{h}$ e obtiveram corpos densos altamente porosos (45% de porosidade). O módulo elástico obtido foi de, aproximadamente, 6 GPa, face à elevada porosidade.

Um dos principais problemas no uso de implantes cirúrgicos metálicos é a grande diferença entre o módulo de elasticidade do implante quando comparado com o osso humano (Oliveira, 2003). Os resultados do módulo elástico da tabela 31, quando comparados com as considerações do parágrafo anterior e com outras referências, como, por exemplo, a tabela 8 apresentada na revisão bibliográfica, onde diversas ligas são propostas e aplicadas com valores de E maiores do que, os que foram apresentados nos resultados deste tópico. Fica claro que os valores obtidos nas amostras processadas neste estudo são válidos e que a amostra processada, à 1300°C , apresenta os resultados mais interessantes, dentre os praticados. Assim, conclui-se que este objetivo foi alcançado.

Para finalizar este tópico, segundo Aleixo (2009), sendo o módulo de elasticidade dependente da orientação cristalográfica, algumas ligas de titânio do tipo β que crescem em orientações cristalinas, bem definidas, podem apresentar módulo de elasticidade inferior a 40 GPa. Outra característica importante sobre estas ligas, diz

respeito à curva tensão x deformação. Estes ensaios apresentam curva contínua, sem ponto aparente de escoamento e deformação máxima de recuperação por volta de 3%, além de baixo módulo de elasticidade.

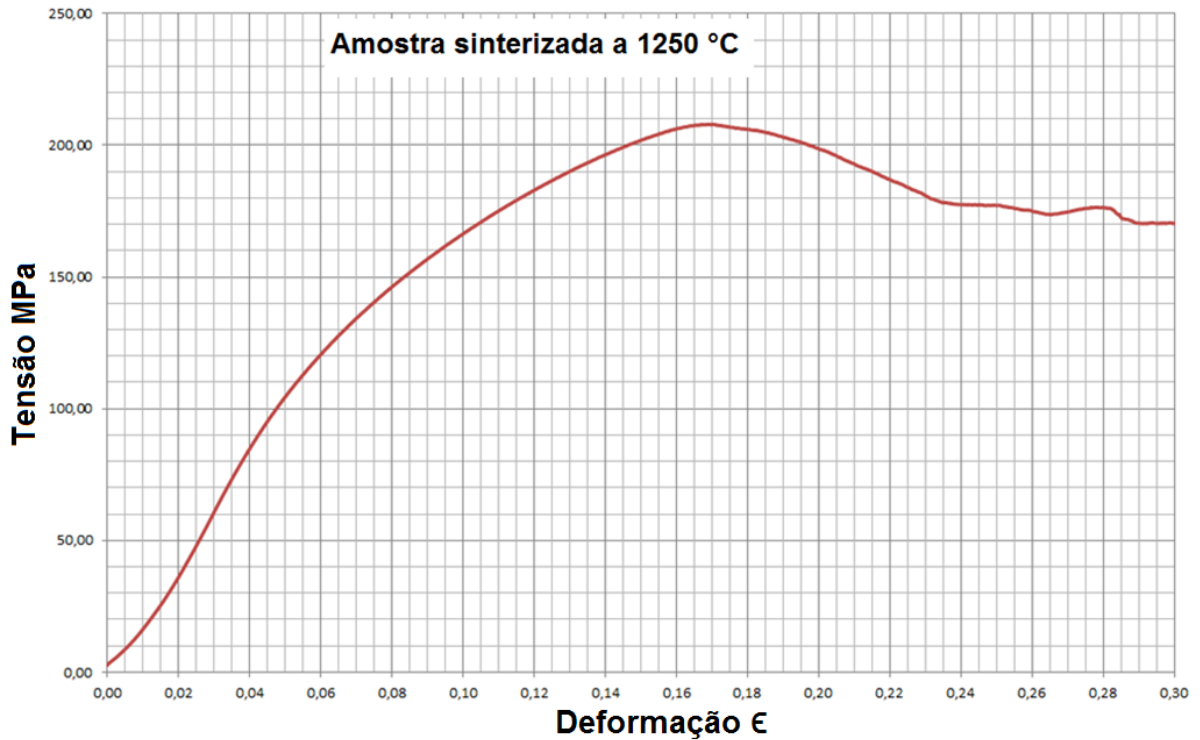


Figura 89 - Curvas tensão X deformação para amostra sinterizada a 1250°C.

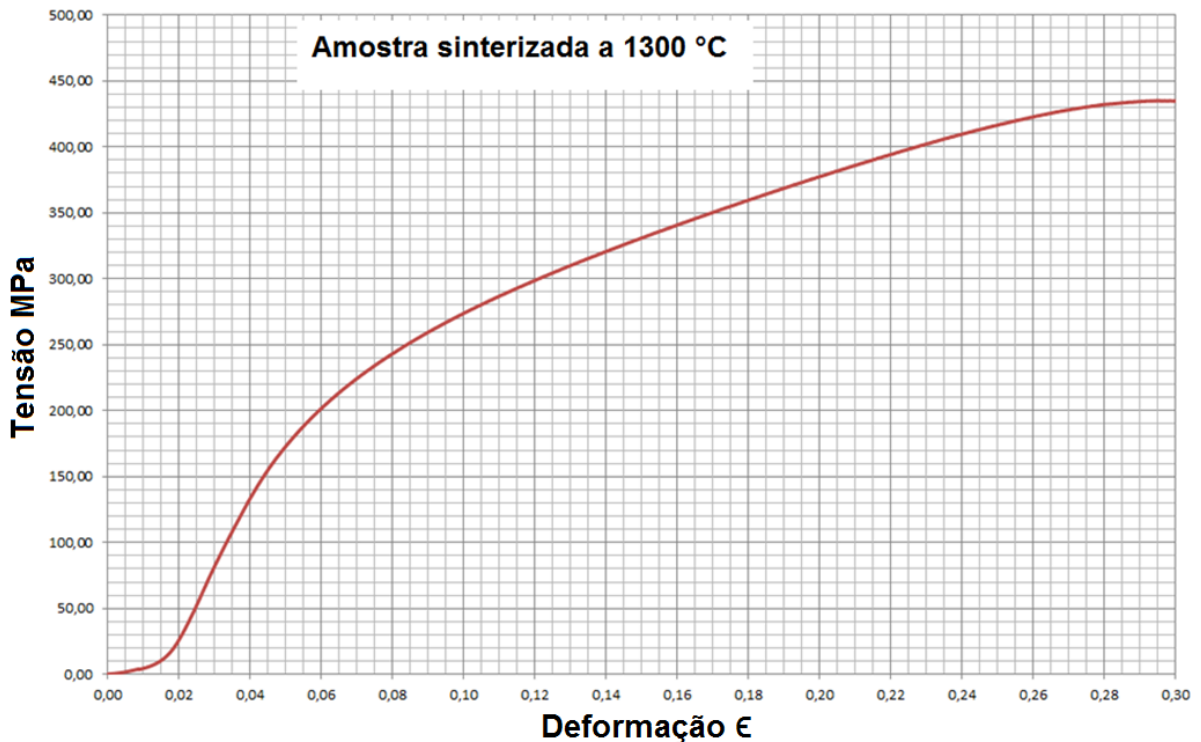


Figura 90 - Curvas tensão X deformação para amostra sinterizada a 1300°C.

4.2.2 ENSAIOS DE DUREZA E MICRODUREZA VICKERS

Antes de apresentar os resultados deste tópico, ressalta-se que o ensaio de dureza atinge uma região maior da amostra, pega o efeito global da região analisada como, por exemplo, os microconstituintes e também os poros. A microdureza analisa a dureza do micronstituinte, assim, observa-se que os resultados de microdureza são sempre maiores do que os resultados do ensaio de dureza.

As figuras 91, 92 e 93 ilustram o exposto no parágrafo anterior. É possível observar na figura 91, amostra sinterizada a 1200°C, as indentações do ensaio de dureza e microdureza, conforme detalhe ampliado e, assim, diferenciar, com mais clareza, o procedimento para estes ensaios. Para as amostras sinterizadas a 1250°C e 1300°C, figuras 92 e 93, as indentações para o ensaio de dureza estão bem destacadas, bem como as características das regiões analisadas, porém, não foi possível identificar as indentações do ensaio de microdureza, neste caso, é válido o mesmo procedimento ilustrado na figura 91. Nestes ensaios, os pontos escolhidos para as indentações visam varrer as diferentes regiões da amostra, diferenciando as fases apresentadas na microestrutura. Para a microdureza, os pontos escolhidos foram matriz de Ti, martensita fina α'' e grosseira α' . Isso está em destaque nas figuras 91, 92 e 93. As tabelas 32 e 33 mostram os valores para a microdureza e dureza da liga Ti-30Nb-4Sn em função das temperaturas de sinterização utilizadas nesta pesquisa.

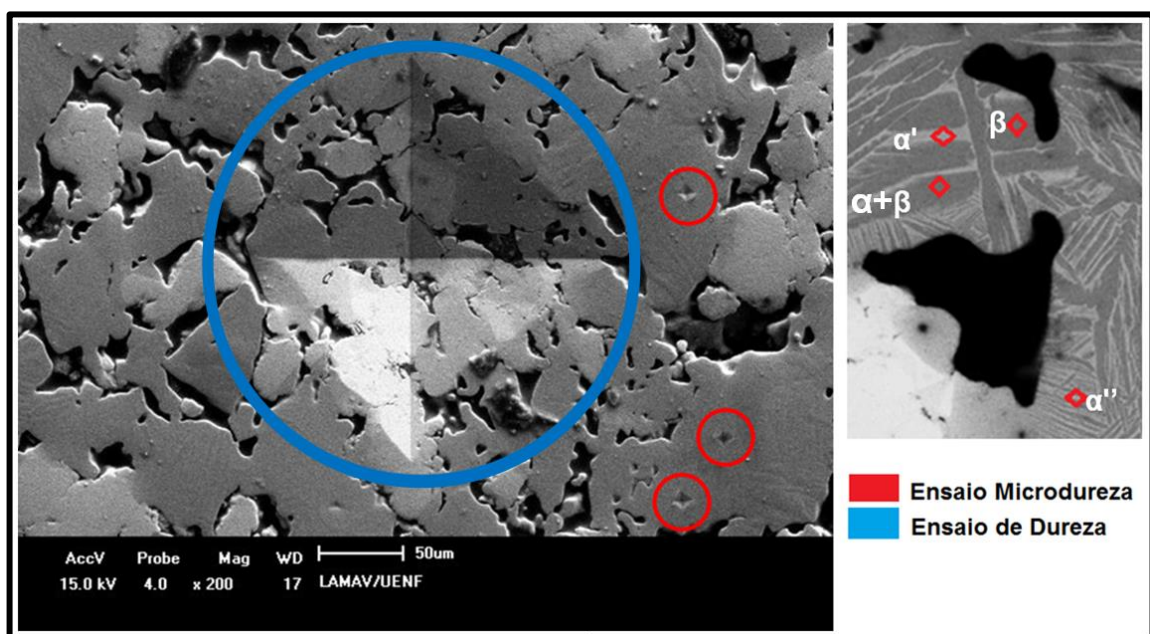


Figura 91- Ensaio de dureza e microdureza, pontos escolhidos para as indentações na amostra sinterizada a 1200°C.

Tabela 32 – Microdureza Vickers.

Corpo de Prova	Microestrutura	Microdureza (HV)
Amostra sinterizada a 1200°C	Martensita Fina (α'')	336 ± 42,23
Amostra sinterizada a 1250°C	Martensita Fina (α'')	442 ± 22,64
Amostra sinterizada a 1300°C	Martensita Fina (α'')	467 ± 3,26
Amostra sinterizada a 1200°C	Martensita Grosseira (α')	426 ± 84,21
Amostra sinterizada a 1250°C	Martensita Grosseira (α')	542 ± 60,78
Amostra sinterizada a 1300°C	Martensita Grosseira (α')	780 ± 139,40
Amostra sinterizada a 1200°C	Matriz ($\alpha + \beta$)	54 ± 15,92
Amostra sinterizada a 1250°C	Matriz ($\alpha + \beta$)	114 ± 46,05
Amostra sinterizada a 1300°C	Matriz ($\alpha + \beta$)	483 ± 51,86

Tabela 33 – Dureza Vickers.

Corpo de Prova	Dureza (HV)
Amostra sinterizada a 1200°C	64 ± 36,02
Amostra sinterizada a 1250°C	77 ± 6,64
Amostra sinterizada a 1300°C	170 ± 17,98

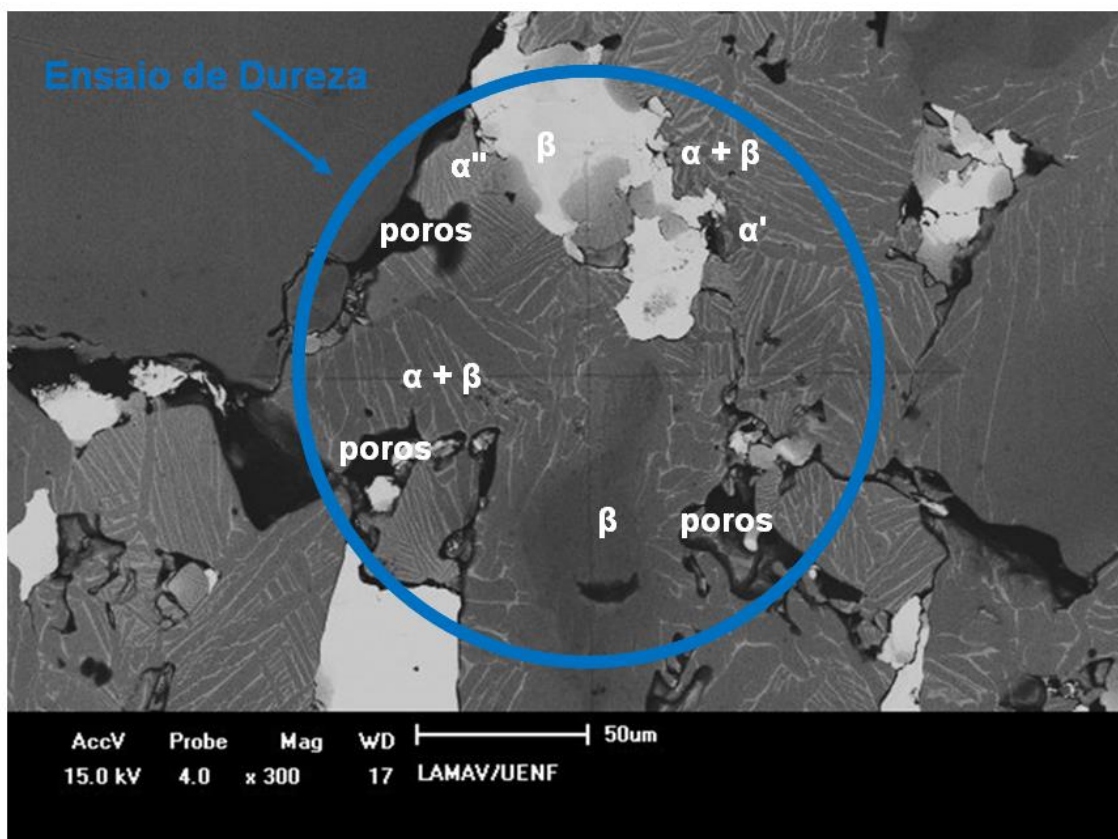


Figura 92 – Ensaio de dureza em amostra sinterizada a 1250°C, imagem MEV 300X após tratamento metalográfico e com ponto de indentação em destaque.

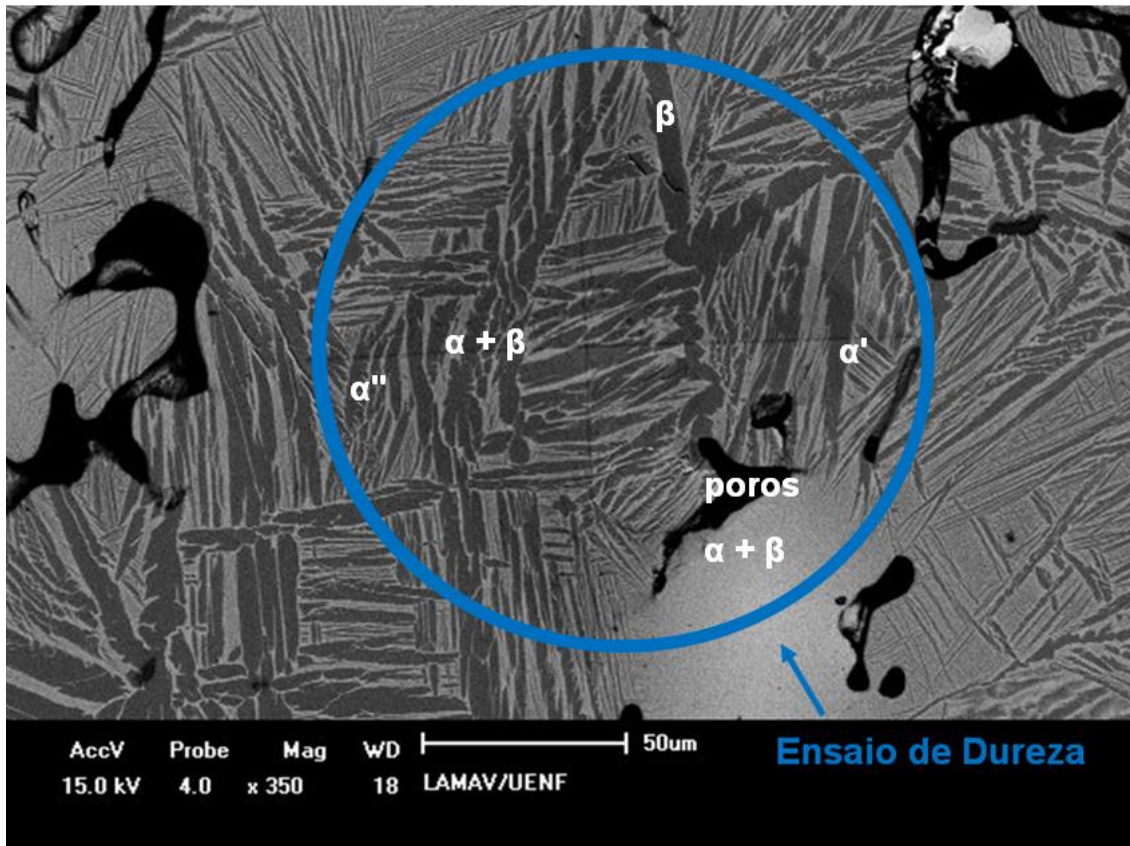


Figura 93 – Ensaio de dureza em amostra sinterizada a 1300°C, imagem MEV 350X após tratamento metalográfico e com ponto de indentação em destaque.

As temperaturas de sinterização utilizadas também influenciaram nos resultados deste tópico, onde os valores da microdureza e dureza aumentam de acordo com o aumento da temperatura. Esta, por sua vez, influencia a porosidade, densidade e tamanho de grão, entre outras, aumentando a resistência (Moro et al., 2007). Com relação a microdureza, como a mesma foi efetuada em pontos bem localizados da microestrutura, esta apresenta, claramente, a dureza bem superior da martensita em relação à matriz.

A dureza das ligas de titânio evolui com a sequência: $\omega > \alpha' > \alpha'' > \beta > \alpha$ (Ferreira, 2013). Assim, ligas constituídas por fases diferentes apresentam diferentes resultados de dureza. Isso explica o fato da martensita grosseira α' ser mais dura do que a martensita fina α'' .

As regiões onde havia maior volume de estruturas martensíticas grosseiras exibiram microdurezas maiores do que as demais regiões. Além disso, os resultados da microdureza, em comparação com os resultados de dureza, comprovam a presença das fases martensíticas. Os resultados de dureza, inferiores a microdureza,

comprovam que trata-se de uma região mais ampla da estrutura, inclusive os poros, como observado nas figuras.

Sendo a dureza uma medida de resistência, mais uma vez, as amostras sinterizadas a 1300°C apresentaram os melhores resultados. Como descrito em tópicos anteriores, é fruto da maior interdifusão entre o Ti-Nb nesta temperatura utilizada, favorecendo, assim, a formação das fases martensíticas, que contribuem para o aumento da dureza. Completando, a tabela 34, compara, não só a microdureza de outras ligas, como também sua microestrutura com a liga pesquisada neste trabalho. Observa-se que os resultados foram satisfatórios, atendendo os objetivos desta pesquisa, sinalizando para uma possível aplicação da liga Ti-30Nb-4Sn, sinterizada a 1300°C, como biomaterial para prótese da coluna vertebral.

Tabela 34 - Comparativo microdureza Vickers em ligas de titânio x esta tese.

Liga	tipo	Fases Observadas	Microdureza (HV)	Condições de Tratamento	Referência
TICP G2	α	α	164	-	Riguetti, 2005
Ti6Al4V	$\alpha + \beta$	α, β	362	-	Sugahara et al., 2008
Ti13Nb	$\alpha + \beta$	α, β	269	-	Riguetti, 2005
Ti13Nb0,05Pd	$\alpha + \beta$	α, β	395	-	Riguetti, 2005
Ti13Zr	$\alpha + \beta$	α, β, α'	336	-	Riguetti, 2005
Ti13Zr0,05Pd	$\alpha + \beta$	α, β, α'	436	-	Riguetti, 2005
Ti15Nb3Al	$\alpha + \beta$	α, β, α'	349	Temperadas	Oliveira, 2007
Ti22Nb3Al	$\alpha + \beta$	α, β, α'	405	Temperadas	Oliveira, 2007
		α, β, α''	394	Temperadas	Oliveira, 2007
Ti26Nb3Al	$\alpha + \beta$	α, β, α''	315	Temperadas	Oliveira, 2007
Ti38Nb3Al	β	β	176	Temperadas	Oliveira, 2007
Ti30Nb4Sn					
Sinterizada a 1300°C	$\alpha + \beta$	$\alpha, \beta, \alpha', \alpha''$	467*	-	Esta Tese

* menor valor de microdureza apresentado na tabela 32, para a amostra sinterizada a 1300°C.

4.2.3 RESISTÊNCIA AO DESGASTE POR ABRASÃO

Desgaste, segundo a American Society of Lubrication Engineers (ASLE), é definido como a “remoção de material pela ação mecânica”. Segundo o Comitê Científico da O.E.C.D. (Organization for Economic Cooperation and Development), é a “perda progressiva de matéria da superfície de uma peça em consequência do movimento relativo de um outro corpo sobre a mesma” (Silva, 2004).

O desgaste por Abrasão é ocasionado por partículas abrasivas duras sob tensão, deslocando-se sobre a superfície e os principais fatores de desgaste são: variáveis metalúrgicas (dureza, tenacidade, composição química, constituição e microestrutura), variáveis de processo (materiais em contato, pressão, velocidade, temperatura e acabamento superficial) e outros fatores (lubrificação e corrosão). Existem, ainda, muitos outros fatores que influenciam a taxa de desgaste. O tamanho da partícula abrasiva e o coeficiente de atrito são exemplos deles (Dettogni, 2010).

Considerando as variáveis metalúrgicas, a microestrutura tem maior influência no desgaste do que a dureza da matriz (Suski, 2004). Para metais puros, a resistência ao desgaste aumenta linearmente com a dureza (Murray et al., 1979) e o tamanho de grão do metal também é importante, pois, quanto menor, maior será a tendência a ser desgastado (Suski, 2004). A tabela 35 mostra os valores do índice de desgaste linear (IDL) calculados com as equações 3.4 e 3.5, utilizando todos os parâmetros já mencionados no tópico referente a materiais e métodos. O IDL utilizado nesta tabela é o valor médio dos resultados dos ensaios realizados para cada temperatura de sinterização utilizada.

Tabela 35 - Intensidade do desgaste linear.

Temperatura de Sinterização	IDL (mg/m)	IDL relativo ao maior desgaste (%)	Desgaste Total em 471m (mg)
1200°C	0,025 ± 0,01	100	11,76
1250°C	0,014 ± 0,02	56	6,59
1300°C	0,012 ± 0,01	48	5,65

De maneira geral, considerando apenas o IDL, os resultados estão próximos e a diferença não é significativa. Porém, ao considerar o IDL relativo e o desgaste total,

os resultados revelam um IDL que decresce com o aumento da temperatura de sinterização, com uma diferença significativa. Assim, conforme descrito na revisão bibliográfica, quanto maior for a temperatura de sinterização maior será o tamanho do grão e, conseqüentemente, menor será a tendência de ser desgastado (Suski, 2004). Ressalta-se que estes resultados são fortemente influenciados pela microestrutura, no caso, a martensita. Fazendo uma comparação com o tópico anterior, dureza e microdureza, ao observar os resultados e as figuras apresentadas, é possível perceber que as amostras sinterizadas a 1300°C apresentaram os maiores resultados para a dureza e microdureza, não por acaso, pois as imagens revelam que esta temperatura de sinterização, 1300°C, apresentou um maior percentual das fases martensíticas α' e α'' e, como o IDL também é uma medida de resistência, o mesmo comprova os resultados dos ensaios de dureza e microdureza e vice-versa.

Por outro lado, existe, também, a influência da porosidade nestes resultados. A porosidade das amostras sinterizadas a 1300°C é inferior à porosidades nas demais temperaturas de sinterização utilizadas. Dessa forma, o desgaste é mais acentuado na amostra sinterizada a 1200°C, o que, também é afirmado na revisão bibliográfica, onde a porosidade diminui com o aumento da temperatura de sinterização enquanto densidade aumenta (Moro et al., 2007). Tudo isso comprova, até aqui, os resultados satisfatórios apresentados sobre o (IDL) da liga Ti-30Nb-4Sn, objeto de pesquisa deste trabalho. A tabela 36 destaca um comparativo entre os resultados de IDL desta pesquisa com outras referências. Na figura 94 é apresentado o IDL em função da temperatura de sinterização. A figura 95 apresenta o IDL em função da porosidade, dureza e as temperaturas de sinterização utilizadas.

Tabela 36 – Comparativo IDL x Dureza x Porosidade.

Material / Liga / Compósito	IDL (mg/m)	Dureza (HV)	Porosidade (%)	Referência
Ti	0,30	145	22,30	Guimarães, 2012
Ti-2D	0,30	148	29,30	Guimarães, 2012
Ti-4Sn	0,06	119	30,72	Vieira, 2013
Ti-30Nb-4Sn Sinterizada a 1300°C	0,01	170	33,48	Esta Tese

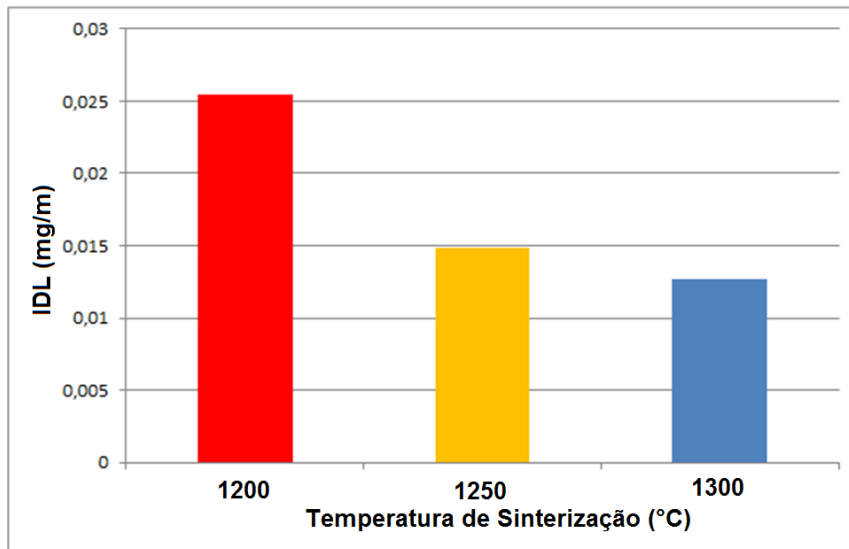


Figura 94 - Intensidade do Desgaste linear da liga Ti-30Nb-4Sn em função da temperatura de sinterização.

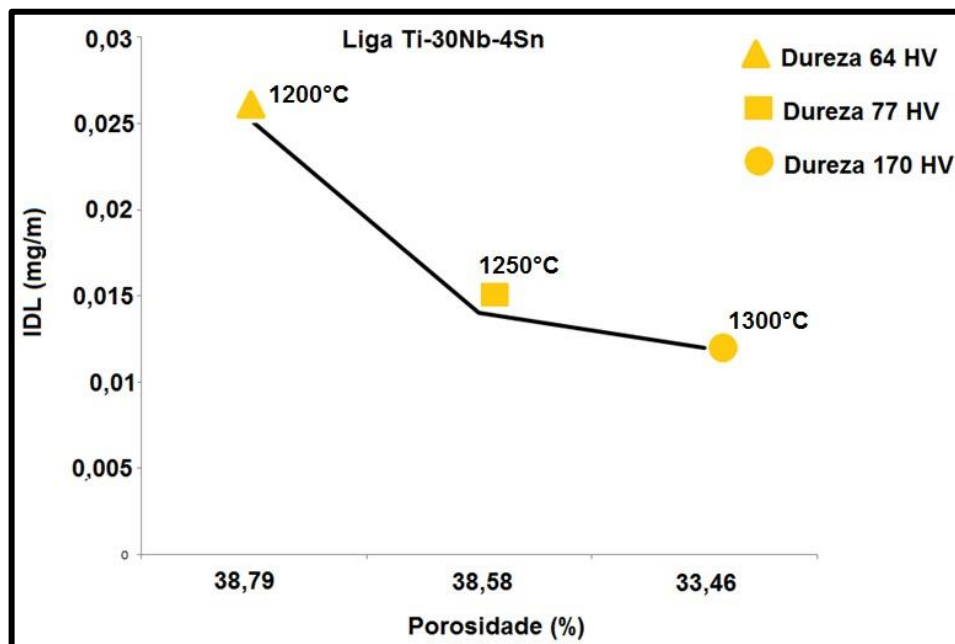


Figura 95 - IDL x Dureza x Porosidade x Temperatura de sinterização da liga Ti-30Nb-4Sn.

A figura 95 comprova o quanto essas grandezas são dependentes uma das outras, validando a revisão bibliográfica e os resultados, neste tópico, apresentados. Considerando a dureza do material abrasivo e os demais parâmetros do ensaio, o desgaste desta liga é classificado como moderado (Dettogni, 2010). Como já descrito, percebe-se que a microestrutura teve uma enorme influência, o que torna a amostra sinterizada a 1300°C, mais uma vez, como a que apresenta o melhor resultado. Isto está de acordo com os objetivos específicos e sinaliza esta liga para uma possível aplicação como material de implante ortopédico.

4.2.4 ANÁLISE TÉRMICA

Na TGA e DTG, com a amostra aquecida até 1200°C, foi detectada alteração na linha de base a 500°C, com um ganho de massa, demonstrando um processo de reação da amostra com a atmosfera do forno, do tipo oxidação, desidratação, etc. A taxa máxima de ganho de massa (dois picos) ocorreu em torno de 680 °C e 980 °C e o ganho de massa máxima é de aproximadamente 48%. Estas informações são mostradas na figura 96.

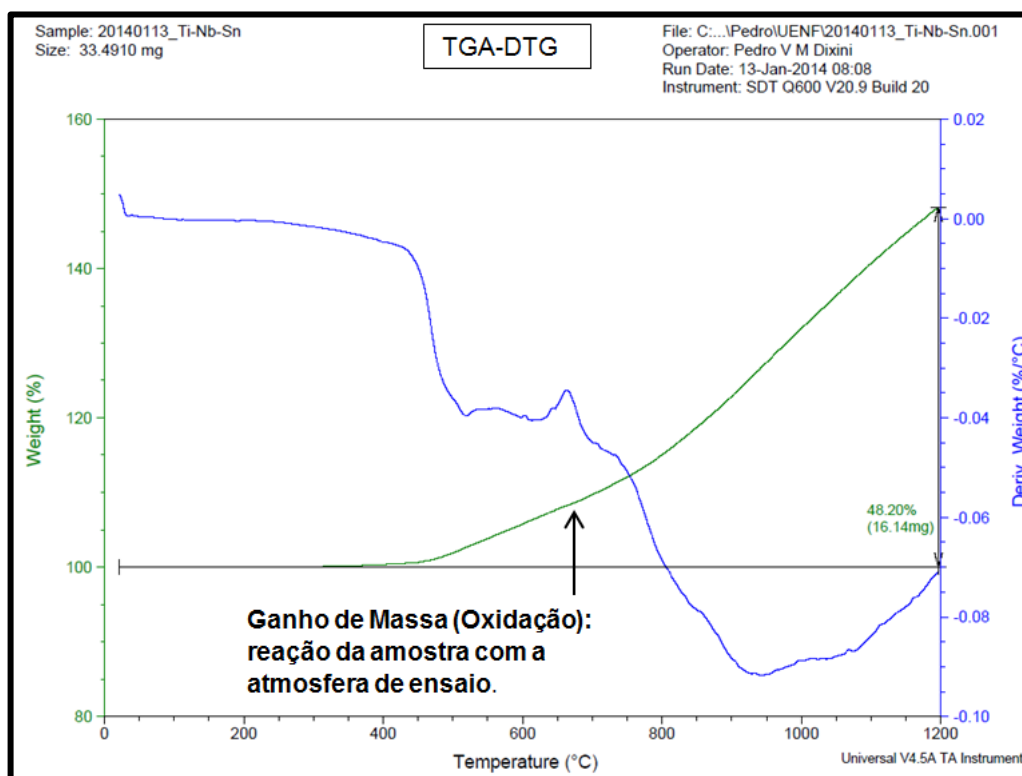


Figura 96 - TGA e DTG, aquecimento até 1200°C.

Na figura 97, DSC com aquecimento até 1200°C, o primeiro evento ocorreu a 229°C. Isso indica a fusão do estanho (pico endotérmico). Na temperatura de 491,8°C é observada uma reação indicada por um pico exotérmico, demonstrado ser um processo de oxidação. Para as temperaturas de 633,3°C e 753°C, destaca-se a fase de transição do Ti ($\alpha \rightarrow \beta$), ou seja, isso comprova a expansão da fase β do Ti. É importante lembrar que uma liga ternária não exibe uma única temperatura β transus (Aleixo, 2009). Devido à presença de Nb e Sn, a temperatura de transição do Ti baixou. É comprovada a estabilidade térmica da liga pela uniformidade da linha base do gráfico e também pelas transformações já conhecidas pelo diagrama de fases dos sistemas Ti-Nb e Nb-Sn.

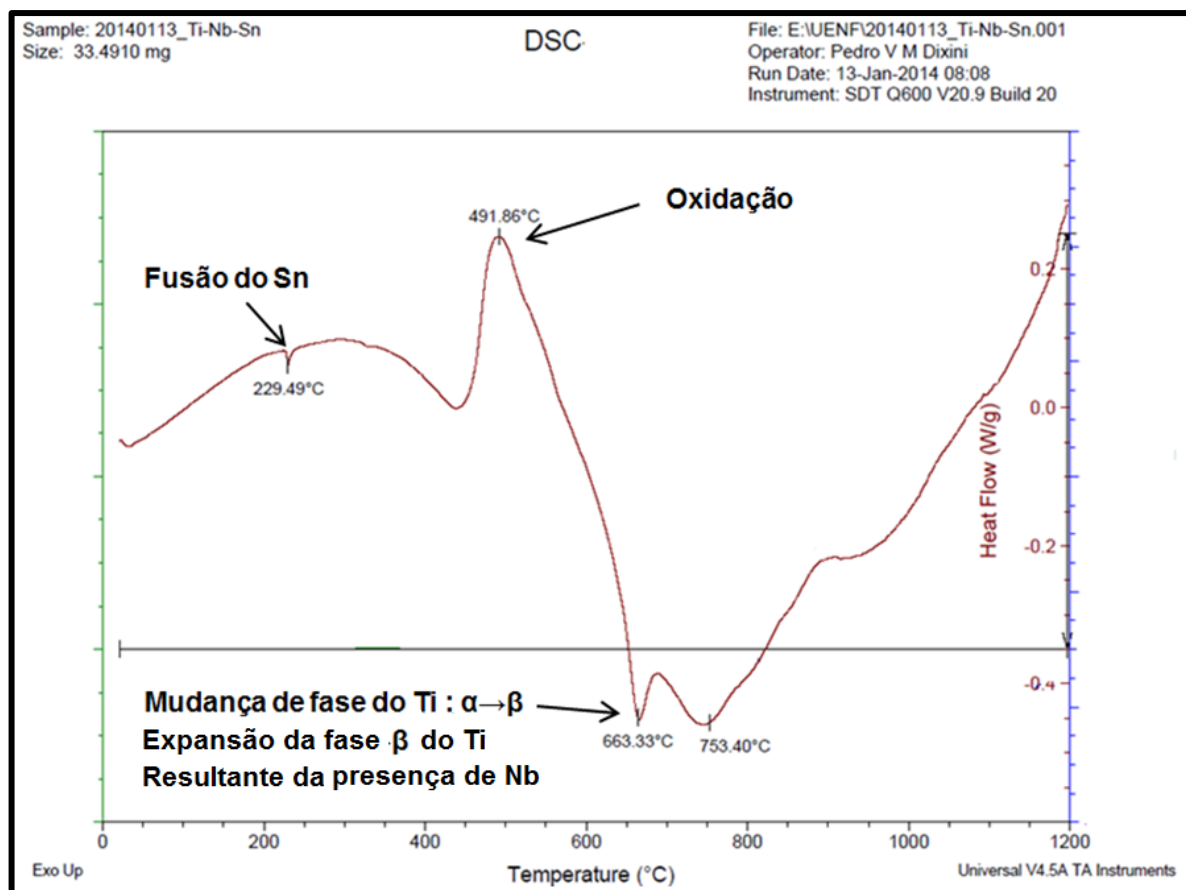


Figura 97 - DSC, aquecimento até 1200°C.

No DSC, com aquecimento até 300°C, seguido por resfriamento até -80°C, para a amostra pré-aquecida até 1200°C, como apresentado na figura 98, não foram observadas mudanças significativas na linha base. Destaca-se, mais uma vez, que esta amostra sofreu um aquecimento até 1200°C, seguido por resfriamento. Provavelmente, isso fez com que os eventos esperados não acontecessem. No aquecimento, um pico exotérmico em torno de 50°C, pode estar associado à adsorção, transição cristalina do Sn ($\alpha \rightarrow \beta$) ou um processo de oxidação. Para o resfriamento, a linha base se manteve, praticamente, estável, com pequenas alterações designativas de transições de 2ª ordem, como por exemplo, transição de capacidade calorífica.

A Figura 99 mostra os principais eventos térmicos que ocorreram no DSC, com aquecimento até 300°C, seguido por arrefecimento a -80°C, sem pré-aquecimento da amostra até 1200°C, ou seja, agora uma nova amostra foi testada. Assim, entre 0°C até 230,3°C, no aquecimento, há um pico endotérmico, designativo da fusão do Sn à 230,3°C. A partir de 300°C até -80°C, no resfriamento, verificou-se a ocorrência de um pico exotérmico, indicando a cristalização do Sn a 150°C e, neste mesmo

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

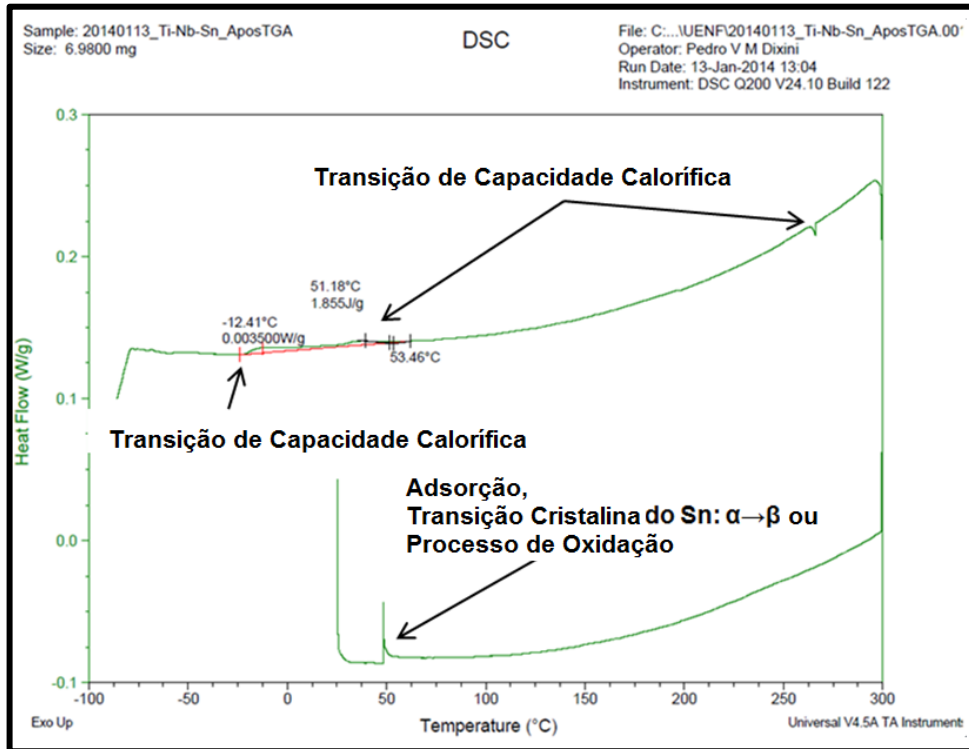


Figura 98 - DSC, aquecimento até 300°C seguido de resfriamento até -80°C (liga previamente aquecida até 1200°C).

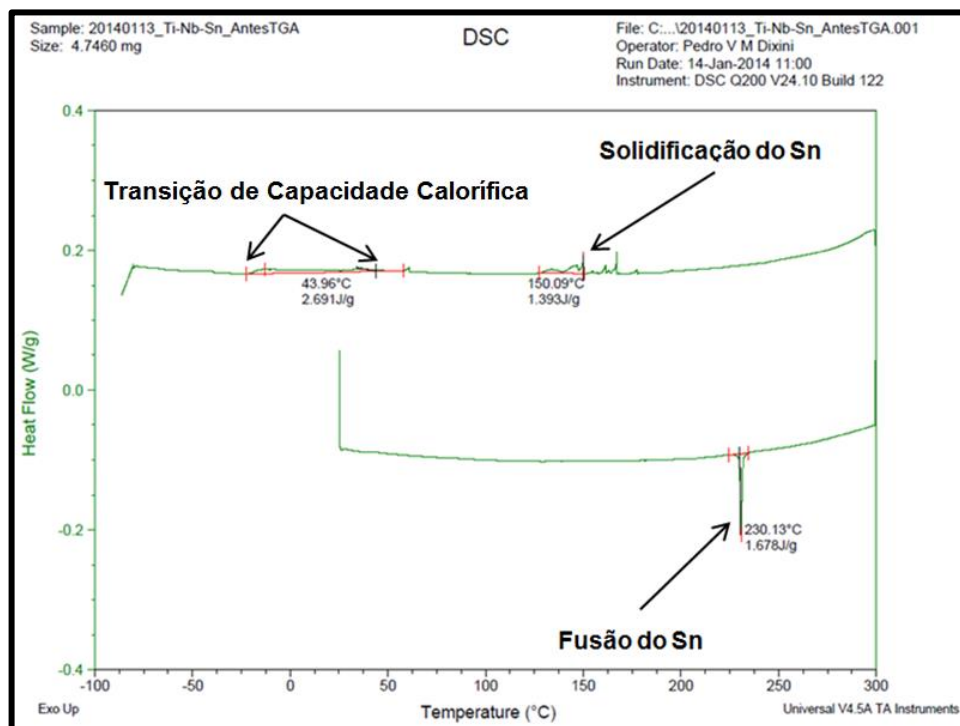


Figura 99 - DSC, aquecimento até 300°C seguido de resfriamento até -80°C (sem aquecimento prévio até 1200°C).

As transições de primeira ordem apresentam variação de entalpia endotérmica ou exotérmica e dão origem à formação de picos. Entretanto, as transições de segunda ordem caracterizam-se pela variação de capacidade calorífica, porém sem variações de entalpia, não geram picos nas curvas de DSC, apresentando-se como um deslocamento da linha base (degraus) (Haines, 1995).

O comportamento da liga através do ciclo de aquecimento e resfriamento, utilizando técnicas de análise térmica, de fato, apresentou ganho de massa (oxidação), mudança e transição de fase, fusão e cristalização (solidificação) como principais eventos. Assim, há estabilidade térmica da liga quando comparada com o diagrama de fases do sistema Ti-Nb e Nb-Sn. Estes resultados fornecem boa indicação da aplicação desta liga frente aos ciclos de aquecimento e resfriamento. A figura 100 apresenta um resumo dos principais eventos ocorridos nos três testes realizados via DSC.

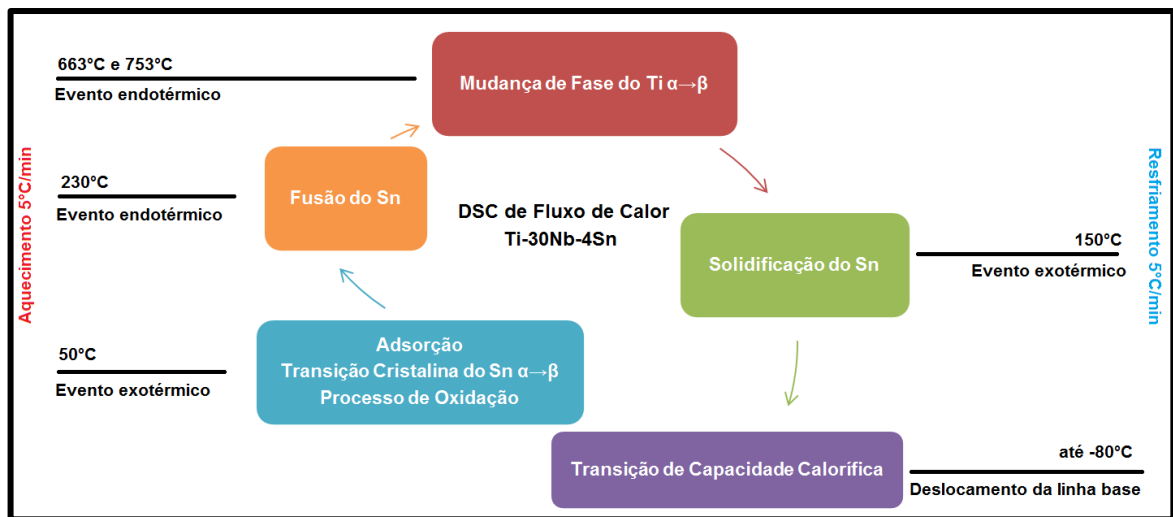


Figura 100 - Comportamento da liga Ti-30Nb-4Sn via DSC.

CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES

A análise química e morfológica dos pós de Ti, Nb e Sn revelou um tamanho médio de partículas em torno de 98 μm para o titânio, 66 μm para o nióbio e 17 μm para o estanho. Os pós de titânio e nióbio apresentaram formato irregular e o pó de estanho apresentou formato esférico. Estas diferenças, tanto no tamanho, quanto no formato dos pós, não prejudicou os resultados da porosidade e da densidade. A análise química por EDS identificou, principalmente, os três elementos envolvidos para a fabricação desta liga, ficando o carbono por conta da fita utilizada no ensaio. Os demais elementos identificados, conforme resultados da análise quantitativa (EDX), estão dentro do percentual aceitável de pureza. Ressalta-se que, de acordo com a revisão bibliográfica apresentada, estes resultados confirmam que os pós estão dentro da margem requerida para fabricação da liga proposta neste estudo, não interferindo negativamente nos demais resultados.

A densidade real do compacto sinterizado, como apresentado na tabela 24, revela que os resultados estão abaixo dos valores de densidade do TICP e de algumas outras ligas utilizadas como implante ortopédico, como, por exemplo, a liga Ti-6Al-4V (4,43 g/cm^3 - ASTM F136). Porém, a densificação, ou seja, a densidade relativa, apresenta um aumento em função da temperatura de sinterização utilizada.

A porosidade, cujo resultado interfere diretamente, nos resultados da densidade, entre outros, apresenta uma tendência inversa, ou seja, à medida que a temperatura de sinterização aumenta a porosidade diminui. Como a densidade, os resultados atendem ao objetivo específico proposto e, de acordo com a revisão bibliográfica apresentada, sinalizam a liga, aqui pesquisada, para uma possível aplicação como material de implante ortopédico. Visto que os demais resultados apresentados nesta pesquisa ficaram por conta da amostra sinterizada a 1300°C, torna-se iminente a escolha dos resultados desta temperatura de sinterização, como os melhores resultados para densidade e porosidade. Neste caso, perde-se um pouco na porosidade, mas ganha-se na densidade. De maneira geral, olhando para os dois resultados, densidade e porosidade, os mesmos atendem ao objetivo específico desta pesquisa.

Analisando as micrografias do MEV, no tópico análise microestrutural, é possível observar que as amostras exibiram porosidade elevada com grandes poros abertos, de aproximadamente 200 μm , que se propagam da superfície para o interior das

amostras. Estes poros exibem conexões com poros próximos e todas as amostras exibiram formação de pescoços. É possível observar, Também, uma matriz de titânio β , a fase α , as fases martensíticas α' e α'' e os grãos de nióbio envoltos pela matriz de Ti. Na análise química das amostras por EDS, mapeamento e pontual, com os seus respectivos mapas composicionais e espectros, destaca-se a interdifusão entre o Ti-Nb, a boa sinterização do titânio e o estanho presente em praticamente toda a amostra.

Ainda neste tópico, as micrografias confocais exibiram, sem exceção, poros que se aprofundam em média 140 μm , além de apresentar rugosidades superficiais de 6,51 μm , 8,10 μm e 10,26 μm para as amostras sinterizadas à 1200°C, 1250°C e 1300°C, respectivamente, evidenciando a amostra sinterizada à 1300°C, como o melhor resultado neste quesito. A rugosidade é importante para a integração do osso com a superfície do implante.

Os difratogramas da análise por DRX revelaram uma microestrutura com a fase α precipitada na matriz de Ti β , ou seja, uma liga tipo $\alpha + \beta$ com precipitações martensíticas α' e α'' , que aumentam, de acordo com aumento da temperatura de sinterização praticada, o que, por outro lado, faz diminuir as fases α e β , conforme análise semi-quantitativa das fases apresentadas. Apesar da liga, aqui pesquisada, não ser uma liga do tipo β , a qual, segundo as referências citadas na revisão bibliográfica, esta apresenta menor módulo de elasticidade, maior relação resistência/peso. Assim mesmo, os resultados da liga, aqui pesquisada, foram compatíveis com o objetivo específico desta pesquisa e, em comparação com outras referências, de forma geral, os resultados foram coerentes e satisfatórios.

Ainda com relação ao DRX, não foi revelada a fase ω . A presença do estanho, mesmo em pouca quantidade, ajudou a suprimir esta fase. Sabe-se que ligas de titânio com microestrutura contendo a fase ω exibem comportamento frágil. Ao focar a resistência da liga, aqui estudada, a presença das fases martensíticas α' e α'' veio a colaborar, evidenciando a amostra sinterizada a 1300°C como o melhor resultado, pois apresentou o maior percentual dessas fases.

No ensaio de compressão, o valor do módulo elástico e da tensão de escoamento aumentam em função do aumento das temperaturas de sinterização utilizadas. No que diz respeito a tensão de escoamento, a amostra sinterizada a 1300°C,

apresenta-se como o melhor resultado, diga-se, o resultado aceitável pois, é fato que, para esta temperatura, o módulo elástico aumentou. Mesmo assim, estes resultados, à 1300°C, do módulo elástico e da tensão de escoamento, quando comparados com a revisão apresentada, mostram-se favoráveis e atendem ao objetivo proposto neste trabalho, que é produzir uma liga resistente e com baixo módulo elástico. A conclusão é que o objetivo foi alcançado e isto é um indicativo de que a liga produzida neste trabalho, à base de Ti-30Nb-4Sn, apresenta potencial ao possível futuro uso em implantes de vértebras, uma vez que apresenta baixo módulo elástico e tensão de escoamento superior ao do tecido ósseo da coluna vertebral.

No ensaio de microdureza teve-se o cuidado de investigar a dureza de cada microconstituente, ou seja, como a mesma foi efetuada em pontos bem localizados da microestrutura, revelou-se, claramente, a dureza bem superior das fases martensíticas α' e α'' em relação a matriz de Ti β e a fase α . O ensaio de dureza efetuado numa região global da amostra, inclusive com a presença de poros, revelou que, mesmo assim, a mesma cresce com o aumento da temperatura de sinterização utilizada nesta pesquisa. Essa, também, é a tendência para os resultados de microdureza. Considerando a resistência da liga estudada, os resultados foram satisfatórios com relação aos objetivos propostos, principalmente se comparados com outras referências, conforme destaque no tópico referente a esta propriedade, evidenciando, mais uma vez, a amostra sinterizada à 1300°C como o melhor resultado.

O desgaste por abrasão, ou seja, a intensidade de desgaste linear (IDL), tabela 35, com destaque para o IDL relativo e o desgaste total, junto com a análise dos gráficos apresentados nas figuras 94 e 95, revelam que a liga pesquisada, considerando todas as temperaturas de sinterização utilizadas nesta pesquisa, bem como a interferência de outras propriedades, possui um desgaste abrasivo classificado como moderado (Silva, 2004). Também analisando a tabela 36, destaca-se, mais uma vez, a liga sinterizada à 1300°C. Este resultado é importantíssimo para aplicação da liga como implante ortopédico, pois evita-se o desgaste prematuro e possíveis cirurgias de reparo do implante.

O ensaio de análise térmica mostrou a evolução e comportamento da liga através do ciclo de aquecimento e resfriamento. Apresentou, entre outros, um ganho de massa (oxidação), mudança de fase, fusão e cristalização do estanho (solidificação)

e transição de fase do Ti, como principais eventos, demonstrando a estabilidade térmica da liga quando comparada com o diagrama de fases do sistema Ti-Nb e do Nb-Sn.

Considerando todos os pontos importantes do objetivo específico deste trabalho, como adequar o módulo elástico da liga proposta neste trabalho ao do osso humano, desenvolver um material com a porosidade adequada para esta finalidade, obter propriedades físicas e mecânicas satisfatórias para aplicação desta liga como um biomaterial e, conseqüentemente, como implante ortopédico, os resultados obtidos nesta pesquisa atendem a estes objetivos, evidenciando a amostra, sinterizada à 1300°C, como o melhor resultado e uma possível aplicação como biomaterial de implante ortopédico.

CAPÍTULO 6: SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Materiais usados para substituição de tecido ósseo precisam apresentar alta resistência à fadiga. O módulo de elasticidade, juntamente com a vida em fadiga, ductilidade e propriedades de desgaste, devem ser controlados de tal forma que estejam dentro de níveis aceitáveis para uso como biomateriais estruturais que substituem tecidos duros. Para completar estas características, temos os ensaios biológicos, que permitem afirmar se o material, ou seja, a liga Ti-30Nb-4Sn, proposta, demonstra biocompatibilidade, com adesão e proliferação celulares.

Assim, os resultados e conclusões, obtidos nesta pesquisa e apresentados nos capítulos 4 e 5, motivam trabalhos futuros em campos distintos, com destaque para as seguintes linhas de pesquisa:

- Realizar ensaio de fadiga;
- Avaliação do comportamento de fadiga em meios corrosivos que simulem fluidos humanos;
- Realizar estudos de citotoxicidade;
- Avaliação de toxicidade de partículas resultantes de desgaste da liga Ti-30Nb-4Sn;
- Ensaio de corrosão.

CAPÍTULO 7: REFERÊNCIAS

- Abdel-Hady, M., Hinoshita, K., Morinaga, M. (2006) General approach to phase stability and elastic properties of b-type Ti-alloys, *Scripta Materialia*, v.55, p.447-480.
- 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, p. 908-913.
- Ahmed, T., Rack, H. J. (1996) Martensitic transformations in Ti-(16-26at.%)Nb alloys, *Journal of Materials Science*, v. 31, pp. 4267-4276.
- Aleixo, G. T.,(2009), *Obtenção, caracterização microestrutural e mecânica de ligas Ti-Nb-Sn aplicadas em implantes ortopédicos*. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica)-Campinas-SP, Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica,205p.
- Araújo, R. O. de, Nogueira, R. A., Martins, J. R. S. Jr, Grandini, C. R. (2008) Efeito do tratamento térmico no módulo de elasticidade da liga ti-15%pMo usada como biomaterial.*FAPESP*,Bauru,01-04.
- ASM (1990a). *Metals Handbook*. 10ed. Edition Metals Handbook, v.2, 3470p.
- ASM (1990b). *Metals Handbook*. 10ed. Edition Metals Handbook, v.12, 857p.
- ASTM E11, (1995) American Society for Testing and Materials, *Standard Specification for Wire Cloth and Sieves for Testing Purposes*.
- ASTM F67, (2006) American Society for Testing Materials, Philadelphia. F67; *Standard Specification for Unalloyed Titanium, for Surgical Implant Applications*.
- Azimzadeh, S., Rack, H. J. (1998) Phase Transformations in Ti-6.8Mo-4.5Fe-1.5Al, *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 29, pp.2455-2467.
- Barrabés M., Sevilla P., Planell J.A., Gil F.J. (2008) Mechanical properties of nickel-titanium foams for reconstructive orthopaedics. *Materials Science and Engineering C* 28. p. 23–27.
- Braga, F. J. C. (2007) *Modificação de Superfície Empregando-se Laser e Recobrimento de Implantes Dentários de Titânio com Apatitas*. Tese (Doutorado em Química)-Araraquara-SP, Universidade Estadual Paulista- Instituto de Química, 154p.
- Braga, N. A. de, Ferreira N. G., Cairo, C. A. A. (2007) Obtenção de Titânio Metálico com Porosidade Controlada por Metalurgia do Pó. *Química Nova*, 30(2):450-457.
- Callister, Jr., W. D. (2002) *Ciência e Engenharia dos Materiais: uma Introdução*. 5 ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A.,589p.
- Casagrande, J., (2011) *Estudo das Propriedades Mecânicas das Ligas Ti-Nb para Aplicação na Área Biomédica*. Dissertação (Mestrado em Engenharia)-Porto Alegre-RS, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais,93p.
- Cbmm-Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração; <http://www.cbmm.com.br> em 13/01/2013.
- Cidra.MineralHardnessConversionChart;<http://www.cidraprecisionservices.com/mohs-conversion.h...>em 12/2014 pagina mantida pela Cidra Precision Service, LLC.

Dedavid, B. A., Gomes, C. I., Machado, G., (2007) *Microscopia eletrônica de varredura : aplicações e preparação de amostras : materiais poliméricos, metálicos e semicondutores.* – Porto Alegre : EDIPUCRS, 60p.

Dettoni M. A., (2010), *Principais Mecanismos de Desgaste e Avaliação de Diferentes Ligas para Corpos Moedores.* Monografia (Especialista em Beneficiamento Mineral)-Ouro Preto-MG, Universidade Federal de Ouro Preto-Escola de Minas-Departamento de Engenharia de Minas, 70p.

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.

Duvaizem, J. H. (2009) *Estudo das Propriedades Mecânicas e Microestruturais de Ligas à Base de Titânio-Nióbio-Zircônio processados com Hidrogênio e Metalurgia do Pó para Utilização em Implantes Dentários.* Dissertação (Mestrado em Ciências)-São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 93p.

E-escola-Instituto Superior Técnico <http://www.e-escola.pt/topico.asp?id=554&ordem=3>. em 13/01/2013 mantida pela E-Escola.

E-escola-Instituto Superior Técnico <http://www.e-escola.pt/topico.asp?id=554&ordem=3>. em 13/01/2013 mantida pela E-Escola.

Ellis T.G., Wilhelm H.A.(1964), Phase equilibria and crystallography for the niobium-tin system. *Journal of the Less-Common Metals* v.7, p.67-83.

Ferreira, E. A. (2008) *Estudo de Propriedades de Filmes de Óxidos Anódicos Crescidos em Diferentes Eletrólitos Ácidos sobre o Biomaterial ti-50Zr at.%. Tese (Doutorado em Ciências)-São Carlos, Universidade Federal de São Carlos-Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia Programa de Pós-Graduação em Química, 138p.*

Ferreira, E. T., (2013), *Ligas Ti-Nb processadas via metalurgia do pó para aplicação como biomaterial.* Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais)-Campos dos Goytacazes-RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense-UENF, 163p.

Froes, F. H. (1998) The production of low-cost titanium powders. *JOM*, v. 52, n.5, p.41-43.

Galio, A.F., Müller I.L., Schaeffer L. (2003) Characterisation of Implants Produced by Metal Injection Moulding. *Fourth International Latin-American Conference on Powder Technology*, Guarujá, p. 01-05.

Geetha, M., Singh, A. K., Gogia, A. K., Asokamani, R. (2004) Effect of thermomechanical processing on evolution of various phases in Ti-Nb-Zr alloys, *Journal of alloys and compounds*, v. 384, p. 131-144.

German, R.M., Bose, A. (1997) *Injection Molding of Metals and Ceramics*, Metal Powder Industries Federation, Princeton, NJ, 413 p.

Goia, T. S. (2008) *Avaliação In Vitro e In Vivo de Ligas Porosas de Ti-13Nb-13Zr Obtidas por Metalurgia do Pó.* Dissertação (Mestrado em Ciências)-São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares-Autarquia associada à Universidade de São Paulo, 104p.

Guimarães, Z. A. S. (2012) *Compósitos Titânio-Diamante para uso como Biomateriais*. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais)-Campos dos Goytacazes-RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense-UENF, 107p.

Guo L. J., Fei Z. Y., Mo M. (2010) Preparation of porous Ti35Nb alloy and its mechanical properties under monotonic and cyclic loading. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 20.p.390-394.

Haines, P. J. (1995) *Thermal methods of analysis: principles, applications and problems*. London: Blackie Academic. 1ª ed, 286p.

Hao, Y.L., Li, S.J., Sun, S.Y., Yang, R. (2006) Effect of Zr and Sn on Young's modulus and superelasticity of Ti-Nb-based alloys. *Materials Science and Engineering A*, v. 441, p.112-118.

Henriques, V. A. R. (2005) Metalurgia do Titânio e suas ligas. *Revista Metalurgia & Materiais*, v.61, n. 559, p. 515.

Iervolino, F. R.; Rede Cooperativa de Metalurgia do Pó. <http://www.recompo.com.br/> em 15/05/ 2013).

Infomet. Diagrama de Fases; <http://www.infomet.com.br/diagramas-fases.php> em 10/05/2013 pagina mantida pela INFOMET.

Infomet. Diagrama de Fases; <http://www.infomet.com.br/diagramas-fases.php> em 10/05/2013 pagina mantida pela INFOMET.

Kalpakjian, S.(1995) *Manufacturing engineering and technology – Tribology: Friction, Wear and Lubrication*. Addison-Wesley publishing company, Illinois Institute of Technology, p. 969-989.

Kapandji, A I. (2000) *Fisiologia articular: esquemas comentados de mecânica humana*. 5.ed. São Paulo: Editorial Médica Panamericana S.A., volume 3,248p.

Kim, H.Y., Ikehara, Y., Kim, J.I., Hosoda, H., Miyazaki, S. (2006) Martensitic transformation, shape memory effect and superelasticity of Ti-Nb binary alloys. *Acta Materialia*, v. 54, p. 2419-2429.

Kubo, H., Farjami, S. (2006) Nucleation of athermical omega phase in Cu-Zn system. *Materials Science and Engineering A*, v. 438-440, p. 181-185.

LaCTAD. Laboratório Central de Tecnologias de Alto Desempenho em Ciências da Vida; <http://www.lactad.unicamp.br> em 12/11/2014.

Laheurte, P., Eberhardt, A., Philippe, M. J. (2005) Influence of microstructure on the pseudoelasticity of a metastable beta titanium alloy. *Materials Science and Engineering A*, v. 396, p. 223-230.

Lebm, *Biomecânica dos tecidos: propriedades Mecânicas do Osso Cortical*- Instituto Superior Técnico da Universidade de Lisboa; <http://www.isabel.geleia.net/~I51360/BT/Aula4.html> em 15/01/2013 mantida pela IST.

Lee, D., Lee, S., Lee, Y. (2008) Effect of precipitates capacity and mechanical properties of Ti-6Al-4V alloy. *Materials Science and Engineering A*, v. 486, p.19-26.

Leyens, C., Peters, M. (2003) *Titanium and Titanium Alloys – Fundamentals and Applications*. DLR – German Aerospace Center – Institute of Materials Research, Wiley-VCH, Köln, Germany, 513p.

- Li, Y. H., Chen, R. B., Qi, G. X., Wang, Z. T., Deng, Z. Y. (2009) Powder sintering of Porous Ti-15Mo alloy from TiH₂ and Mo powders. *Journal of Alloys and Compounds* 485, China, 07. June. p.215-218.
- Lima, J. M. G. de (2010) Perfil da Mineração do Nióbio. Relatório Técnico 20 - Ministério de Minas e Energia (MME) - Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral (SGM), Brasília-DF, 49p.
- Long, M., Rack, H.J. (1998) Titanium alloys in total joint replacement-a materials science perspective. *Biomaterials*, v. 19, p. 1621-1639.
- Lopes, E. S. N. (2009) *Correlação entre transformações de fases e comportamento mecânico de ligas Ti-Nb-Sn e sua aplicação na concepção de implantes ortopédicos com propriedades otimizadas*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica)-Campinas- SP, Universidade Estadual de Campinas, 169p.
- Lütjering, G., Williams, J.C. (2007) *Titanium - Engineering Materials and Processes*. 2 ed. Springer Berlin Heidelberg New York, 442p.
- Mansur H. S., Oréface R. L., Pereira M. de M. (2012), *Biomateriais - Fundamentos & Aplicações*. 1 ed. Guanabara Koogan, 552p.
- Mantani, Y., Tajima, M. (2006) Phase transformation of quenched α' martensite by aging in Ti-Nb alloys. *Materials Science and Engineering A*, v. 438-440, p. 315-319.
- Moffat, D.L., Larbalestier, D. C. (1988) The competition between martensite and omega in quenched Ti-Nb alloys. *Metallurgical Transactions A*, v.19, p. 1677-1986.
- Moro, N., AURAS, A. P. - Metalurgia do Pó e o Futuro da Indústria; <http://www.norbertocefetsc.pro.br.html> em 20/01/2013.
- Muradás, R. R. (2007) *Mecano-Síntese e Caracterização de Ligas de Ti-Nb-Sn*. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais)-Ponta Grossa-PR, Universidade Estadual de Ponta Grossa, 138p.
- Murray, M.J., Mutton, P.J. and Watson, J.D.(1979): Abrasive wear mechanisms in steels, in *Wear of Materials 1979*, K.C. Ludema et al., eds., ASME, New York 1979, pp. 257-265.
- Matsumoto, H., Watanabe, S., Hanada, S. (2007), Microstructures and mechanical properties of metastable β TiNbSn alloys cold rolled heat treated. *Journal of Alloys and Compounds*, v.439, pp.146-155.
- Nag, S. (2008) *Influence of Beta Instabilities on the Early Stages of Nucleation and Growth of Alpha in Beta Titanium Alloys*. Tese (Doutorado em Engenharia)- Ohio, The Ohio State University, 282p.
- Nakas G. I., Dericioglu A. F., Bor S. (2011) Fatigue behavior of TiNi foams processed by the magnesium space holder technique. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. Turkey. 4. p.2017-2023.
- Niinomi, M. (2003) Recent research and development in titanium alloys for biomedical applications and healthcare goods, *Science and Technology of Advanced Materials*, v. 4, p. 445-454.
- Nouri A., Hodgson P.D., Wen C.E. (2010) Effect of process control agent on the porous structure and mechanical properties of a biomedical Ti-Sn-Nb alloy produced by powder metallurgy. *Acta Biomaterialia*, Austrália, 6.p.1630-1639.

- Oliveira, H. C. P. (2007) *Análise da estrutura das ligas de Ti-Nb-3%Al temperadas e sua alteração à temperatura*. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais)-Campos dos Goytacazes-RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense-UENF,157p.
- Oliveira, M. V. de (2003) *Desenvolvimento de Revestimento Poroso de Titânio para Implantes Cirúrgicos*. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e Materiais)-Rio de Janeiro-RJ, Universidade Federal do Rio de Janeiro-COPPE,176p.
- Pereira, K. R. (2008) *Avaliação da Biocompatibilidade “in vitro” e “in vivo” de Ligas Metálicas de Titânio para Aplicação*. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - São Carlos, Escola de Engenharia de São Carlos-Instituto de Física de São Carlos-Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, 81p.
- Ping, D.H., Cui, C.Y., Yin, F.X., Yamabe-Mitarai, Y. (2006) TEM investigation on martensite in a Ti-Nb-Based shape memory alloy. *Scripta Materialia*, v. 54, p. 1305-1310.
- Rack, H. J., Qazi, J. I. (2006) Titanium Alloys for Biomedical Applications, *Materials Science and Engineering C*, v. 26, p. 1269-1277.
- Ratner B.D., Hoffman A. S., Schoen F., Lemons J. (2013) *Biomaterials Science: A Multidisciplinary Endeavor*. 3 ed. Biomaterials Science. Pages xxv-xxxix Academic Press Elsevier.
- Ribas, P.R.F. et al., (2002) Fatores que afetam a resistência ao desgaste de aços e ferros fundidos utilizados em componentes mecânicos que trabalham em mineração. São Paulo: anais 57O.ABM, 2002. p.1810-1819.
- Riguetti, G. R. P. (2005) *Caracterização de Ligas a Base de Titânio com Adição de Nb, Zr e Pd, para Finalidades Biomédicas*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e Materiais)-Rio de Janeiro-RJ, Universidade Federal do Rio de Janeiro-COPPE, 72p.
- Rios G. M., Martins R. S., Colange N. Z., Santos M. T. S. dos, Souza R. W. de, Moraes O. J.S. (2006) Classificação das fraturas tóraco-lombares baseada em investigação por imagem. *Arq Neuropsiquiatr-São Paulo-SP*;64(3-B):824-828.
- Rocha, M. N. da (2010) *Estudo de Revestimento de Fosfato de Cálcio em Substratos de Titânio Denso e Poroso*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e Materiais)-Rio de Janeiro-RJ, Universidade Federal do Rio de Janeiro-COPPE,144p.
- Rodrigues, M. E. de S. (2003) *Análise do Risco de Fratura Óssea por Ultrasonometria e Ensaio Mecânico de Compressão*. Dissertação (Mestrado em Bioengenharia)-São Carlos, Escola de Engenharia de São Carlos- Universidade de São Paulo,144p.
- Sá, D. H. G. de S. (2013) *Caracterização Metalúrgica e Mecânica de ligas de Ti-Nb-Sn laminadas a quente para uso biomédico*. Tese (Doutorado em ciência e Engenharia de Materiais)-São Cristóvão-SE,Universidade Federal de Sergipe,103p.
- Saito, T., Furuta, T., Hwang, J.H., Kuramoto, S., Nishino, K., Suzuki, N., Chen, R., Yamada, A., Ito, K., Seno, Y., Nonaka, T., Ikehata, H., Nagasako, N., Iwamoto, C., Ikuhara, Y., Sakuma, T. (2003) Multifunctional Alloys Obtained via a Dislocation-Free Plastic Deformation Mechanism, *Science*, v. 300, p. 464-467.

- Schwanke, C. M. (2000) *Obtenção de Titânio Particulado pelo Processo Hidretação-Dehidretação*. Tese (Doutorado em Engenharia)-Porto Alegre-RS, Escola em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais-Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 120p.
- Silva, G. N. da (2004), *Substituição do molibdênio pelo nióbio e nióbio-boro em aços*. Dissertação (Engenharia de Materiais)- Ouro Preto-MG, Universidade Federal de Ouro Preto-Escola de Minas-Departamento de Engenharia de Minas, 99p.
- Silva, L. M. (2010) *Influência da Dopagem com Oxigênio nas Propriedades Anelásticas e Biocompatibilidade de Ligas Ti-5%pNb e Ti-10%pNb*. Dissertação Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais)-Bauru-SP, UNESP, 121p.
- Soares, G. de A. (2005) Biomateriais. *Anais do Fórum de Biotecnologia Biomateriais*, Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro- Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia-Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais-Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, p. 01-84.
- Souza, A. R. B. de (2009) *Desenvolvimento de uma Prótese para Substituição de Disco da Coluna Vertebral Lombossacra Através da Metalurgia do Pó*. Tese (Doutorado em Engenharia)-Porto Alegre-RS, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 107p.
- Sugahara, T., Moura, C. N., Reis, D. A. P., Neto F. P. (2008) Caracterização Mecânica e Microestrutural da Liga Ti-6Al-4V Tratada Termicamente. *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, v. 27, n. 4, 195-199.
- Suski, C. A., (2004), *Estudo do efeito de tratamentos e revestimentos superficiais na vida de ferramentas de conformação mecânica à frio*. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais)-Florianópolis-SC, Universidade Federal de Santa Catarina, 120p.
- Szesz, E. M. (2010) *Produção e Caracterização de Modificações Superficiais em Titânio Para Aplicação Biomédica*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica)-Curitiba-PR, Universidade Federal do Paraná, 93p.
- Thummler, F., Oberacker R. (1994) *An Introduction to Powder Metallurgy*. Maney Publishing, 384. p.
- Vieira, A. S., (2013) *Ligas Ti-Sn processadas via metalurgia do pó*. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais)-Campos dos Goytacazes -RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro-UENF, 115 p.
- Wahl, H.(1951) Verschleißprobleme im Braunkohlenbergbau. *Braunkohle, Wärme und Energie*, 5/6 (1951) 75-87.
- 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. *Materials Science and Engineering A*, v. 486, p. 146-151.
- Wang, B., Liu, Z., Gao, Y., Zhang, S., Wang, X. (2007) Microstructural evolution during aging of Ti-10V-2Fe-3Al titanium alloy. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, v. 14, p. 335-340.
- Zeng, L., Bieler, T. R. (2005) Effects of working, heat treatment, and aging on microstructural evolution and crystallographic texture of α , α' , α'' and β phases in Ti-6Al-4V wire. *Materials Science and Engineering A*, v. 392, p. 403-414.

Zhang, L. C., Zhou, T., Alpay, S. P. (2005) Origin of pseudoelastic behavior in Ti-Mo-based alloys. *Applied Physics Letters*, v. 87, p. 2419091-2419093.