UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE CIÊNCIAS APLICADAS

FABIO FONTANA

ANÁLISE DO DESEMPENHO MECÂNICO ESTÁTICO E DINÂMICO DAS LIGAS ASTM F136 E Ti10Mo3Sn EM COMPONENTES PARA IMPLANTES CIRÚRGICOS

LIMEIRA

2024

FABIO FONTANA

ANÁLISE DO DESEMPENHO MECÂNICO ESTÁTICO E DINÂMICO DAS LIGAS ASTM F136 E Ti10Mo3Sn EM COMPONENTES PARA IMPLANTES CIRÚRGICOS

Dissertação apresentada à Faculdade de Ciências Aplicadas da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Produção e de Manufatura, na área de Manufatura de Materiais Avançados.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo José Contieri

Coorientador: Profa. Dra. Alessandra Cremasco

ESTE TRABALHO CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO/TESE DEFENDIDA PELO ALUNO FABIO FONTANA , E ORIENTADA PELO PROF. DR. RODRIGO JOSÉ CONTIERI

LIMEIRA

2024

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)
Biblioteca da Faculdade de Ciências Aplicadas
Renata Eleuterio da Silva - CRB 8/9281

F734a

Fontana, Fabio, 1972-
Análise do desempenho mecânico estático e dinâmico das ligas ASTM F136 e Ti10Mo3Sn em componentes para implantes cirúrgicos / Fabio Fontana. – Limeira, SP : [s.n.], 2024.

Orientador: Rodrigo José Contieri.
Coorientador: Alessandra Cremasco.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Faculdade de Ciências Aplicadas.

1. Implantes ortopédicos. 2. Ligas de titânio. I. Contieri, Rodrigo José, 1979-. II. Cremasco, Alessandra, 1983-. III. Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Faculdade de Ciências Aplicadas. IV. Título.

Informações complementares

Título em outro idioma: Analysis of the static and dynamic mechanical performance of ASTM F136 and Ti10Mo3Sn alloys in components for surgical implants
Palavras-chave em inglês:
Orthopedic implants
Titanium alloys
Área de concentração: Manufatura de Materiais Avançados
Titulação: Mestre em Engenharia de Produção e de Manufatura
Banca examinadora:
Rodrigo José Contieri [Orientador]
Jeferson Almeida Dias
Juliano Soyama
Data de defesa: 17-12-2024
Programa de Pós-Graduação: Engenharia de Produção e de Manufatura

Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS)
ODS: 9. Inovação e infraestrutura

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)
- ORCID do autor: https://orcid.org/0009-0005-9989-1409
- Currículo Lattes do autor: http://lattes.cnpq.br/2134276506005591

Folha de Aprovação

Autor(a): Fabio Fontana
Título: Desenvolvimento da Liga Ti-10Mo-3Sn e Avaliação de Suas Propriedades Mecânicas Estáticas e Dinâmicas para Implantes Ortopédicos
Natureza: Dissertação
Área de Concentração: Manufatura de Materiais Avançados
Instituição: Faculdade de Ciências Aplicadas – FCA/Unicamp
Data da Defesa: Limeira-SP, 17 de dezembro de 2024.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Rodrigo José Contieri (orientador)
Faculdade de Ciências Aplicadas - FCA/Unicamp

Prof. Dr. Jeferson Almeida Dias (membro)
Faculdade de Ciências Aplicadas - FCA/Unicamp

Prof. Dr. Juliano Soyama (membro externo)
Faculdade de Engenharia Mecânica – DEMM/Unicamp

A Ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha família; Rachel, Sarah e Natan Fontana, por me confortarem no convívio da família.

Agradeço ao meu orientador, Professor Dr. Rodrigo José Contieri pela confiança depositada em mim desde o começo do mestrado;

Agradeço aos membros da banca, Professora. Dra. Alessandra Cremasco e Professor Dr. Juliano Soyama, pela disponibilidade e recomendações propostas durante o exame de qualificação.

Agradeço a UNICAMP e ao SENAI em todas as esferas, principalmente pelas pessoas, pela oportunidade de continuidade dos estudos e pela infraestrutura disponibilizada.

Agradeço ao engenheiro especialista Marcelo Francisco pela disponibilidade na elaboração de dispositivos de ensaios e auxílio na operação de máquinas e equipamentos.

RESUMO

O estudo realizado teve como objetivo o desenvolvimento e a avaliação da liga Ti10Mo3Sn, comparando-a com a liga Ti6Al4V (ASTM F136-13(2021e1), amplamente utilizada em implantes ortopédicos. A Ti10Mo3Sn foi escolhida devido ao seu potencial de reduzir o módulo de elasticidade e melhorar a compatibilidade biomecânica, uma vez que a elevada rigidez da Ti6Al4V é associada ao efeito de *stress shielding*, que pode impactar negativamente a regeneração óssea. A liga Ti10Mo3Sn foi obtida por fusão em forno a arco voltaico e submetida a tratamentos térmicos e processamento termomecânico para estabilizar a fase β. A caracterização incluiu análises químicas, ensaios de dureza, tração e fadiga, além de estudos microestruturais. O módulo de elasticidade foi determinado para verificar a compatibilidade biomecânica, considerando o valor do osso humano (~50 GPa) como referência. Os resultados mostraram que o módulo de elasticidade da Ti10Mo3Sn foi de 88 GPa, significativamente inferior ao da Ti6Al4V (106 GPa), aproximando-se mais do valor do osso humano. Esse resultado reforça o potencial da Ti10Mo3Sn para reduzir o efeito de *stress shielding*. Em relação à dureza, a Ti10Mo3Sn apresentou valores de 280 HV, inferiores aos 320 HV da Ti6Al4V, o que está de acordo com a menor fração de fase α e maior presença de fase β. Nos ensaios de tração, a Ti10Mo3Sn apresentou limite de escoamento de 366 MPa, resistência à tração de 639 MPa e alongamento de 21%, enquanto a Ti6Al4V registrou valores superiores, como limite de escoamento de 879 MPa, resistência à tração de 998 MPa e alongamento de 19%. Apesar disso, os resultados da Ti10Mo3Sn são adequados para aplicações médicas, atendendo aos requisitos normativos. Nos ensaios de fadiga, a liga Ti10Mo3Sn alcançou vida útil de 10×10^6 ciclos sob tensões de 200 MPa, enquanto a Ti6Al4V suportou até 10×10^6 ciclos em tensões de 400 MPa. Este desempenho em fadiga, embora inferior ao da Ti6Al4V, é consistente com a maior tenacidade e menor rigidez da Ti10Mo3Sn e, quando correlacionado ao menor módulo de elasticidade, destaca seu comportamento dinâmico favorável a fabricação de implantes ortopédicos. A microestrutura da Ti10Mo3Sn revelou uma matriz predominantemente β com grãos refinados, enquanto a Ti6Al4V apresentou uma combinação de fases α+β. Essa diferença explica as propriedades mecânicas inferiores da Ti10Mo3Sn, mas também justifica seu menor módulo de elasticidade, essencial para aplicações biomédicas. Conclui-se que a liga Ti10Mo3Sn é uma alternativa promissora à Ti6Al4V para implantes ortopédicos, especialmente em situações que demandam maior compatibilidade biomecânica. A combinação de menor módulo de elasticidade, resistência mecânica adequada e bom desempenho em fadiga indica que a Ti10Mo3Sn pode reduzir os efeitos adversos associados ao *stress shielding*, promovendo melhor integração óssea e funcionalidade do implante a longo prazo. Estudos futuros devem focar na otimização do processamento e na validação clínica para consolidar sua aplicabilidade em escala industrial.

Palavras-Chave: fadiga em titânio; ligas para implantes; vida em fadiga.

ABSTRACT

This study aimed to develop and evaluate the Ti10Mo3Sn alloy, comparing it with the Ti6Al4V alloy (ASTM F136-13(2021)e1), which is widely used in orthopedic implants. Ti10Mo3Sn was selected for its potential to reduce the elastic modulus and enhance biomechanical compatibility, given that the high stiffness of Ti6Al4V is associated with the stress shielding effect, which can negatively impact bone regeneration. The Ti10Mo3Sn alloy was produced by arc melting and subjected to heat treatments and thermomechanical processing to stabilize the β phase. Characterization involved chemical analysis, hardness, tensile, and fatigue tests, as well as microstructural studies. The elastic modulus was determined to assess biomechanical compatibility, using the value of human bone (~50 GPa) as a reference. The results showed that the elastic modulus of Ti10Mo3Sn was 88 GPa, significantly lower than that of Ti6Al4V (106 GPa) and closer to the value of human bone. This finding reinforces the potential of Ti10Mo3Sn to mitigate the stress shielding effect. Regarding hardness, Ti10Mo3Sn presented a value of 280 HV, lower than the 320 HV of Ti6Al4V, consistent with its lower α-phase fraction and greater β-phase presence. In tensile tests, Ti10Mo3Sn exhibited a yield strength of 366 MPa, an ultimate tensile strength of 639 MPa, and an elongation of 21%, whereas Ti6Al4V showed higher values, with a yield strength of 879 MPa, an ultimate tensile strength of 998 MPa, and an elongation of 19%. Despite its lower mechanical strength, the results for Ti10Mo3Sn meet the regulatory requirements for medical applications. In fatigue tests, Ti10Mo3Sn withstood up to 10×10^6 cycles under 200 MPa stress, while Ti6Al4V endured up to 10×10^6 cycles at 400 MPa stress. Although its fatigue performance is lower than that of Ti6Al4V, it aligns with the higher toughness and lower stiffness of Ti10Mo3Sn. When correlated with its reduced elastic modulus, this behavior highlights its dynamic suitability for orthopedic implant applications. Microstructural analysis revealed that Ti10Mo3Sn consists predominantly of a β-phase matrix with refined grains, whereas Ti6Al4V exhibits a combination of α+β phases. This distinction explains the inferior mechanical properties of Ti10Mo3Sn but also justifies its lower elastic modulus, which is essential for biomedical applications. In conclusion, the Ti10Mo3Sn alloy emerges as a promising alternative to Ti6Al4V for orthopedic implants, particularly in cases requiring enhanced biomechanical compatibility. The combination of a lower elastic modulus, adequate mechanical strength, and favorable fatigue performance suggests that Ti10Mo3Sn can mitigate the adverse effects of stress shielding, promoting better

bone integration and long-term implant functionality. Future studies should focus on optimizing processing techniques and conducting clinical validation to establish its industrial applicability.

Key words : fatigue in titanium; implant alloys; life in fatigue.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Projeção da expectativa de vida ao nascer entre 1950 e 2100

Figura 2.1 – Gráfico esquemático do processo Kroll/Hunter

Figura 2.2 – Efeito de elementos de liga nos diagramas de fase das ligas de titânio

Figura 2.3 – Curvas de Woler

Figura 2.4 – Implantes ortopédicos

Figura 2.5 – Sistema ósseo

Figura 2.6 – Osso do fêmur fraturado

Figura 2.7 – Parafusos Ósseos Metálicos

Figura 2.8 – Placas Ósseas Metálicas

Figura 2.9 – Hastes Intramedulares

Figura 2.10 – Parafuso de travamento utilizado junto a haste intramedular

Figura 2.11 – Hastes Intramedulares após o ensaio de flexão estática

Figura 2.12 – Diagrama de fases Ti-Mo (adaptado de Cotton et al [COTTON, 2015]

Figura 3.1 – Forno de fusão a arco: (a) vista frontal; (b) vista do interior do equipamento.

Figura 3.2 – Forja – Forja rotativa FENN, modelo 2H da Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP.

Figura 3.3 – Mufla EDG, modelo 7000

Figura 3.4 – Barras das amostras Ti10Mo3Sn obtidas por forjamento rotativo

Figura 3.5 – Barras das amostras TI6AL4V

Figura 3.6 – Espectrômetro de emissão óptica por centelha

Figura 3.7a – Base onde é colocada a amostra e acessório disco de cerâmica.

Figura 3.7b – Base do espectrômetro pronta a realização do ensaio.

Figura 3.8 – Analisador de gases Hidrogênio, Nitrogênio e Oxigênio

Figura 3.9 – Analisador de teores de Carbono e Enxofre.

Figura 3.10 – Embutidora metalográfica

Figura 3.11 – Lixadeiras e politrizes

Figura 3.12 – Conjunto de microscópios motorizados

Figura 3.13 – Durômetro Vickers FV-700

Figura 3.14 – Visor Óptico e tela do ensaio

Figura 3.15 – Máquina universal de ensaios EMIC DL1000

Figura 3.16 – Item de Ensaio Cilíndrico segundo ASTM E8/E8M: 2022.

Figura 3.17 – Curva característica do ensaio.

Figura 3.18 – Representação do item de ensaio cilíndrico do tipo E8-04 baseado na norma ASTM E8/E8M-22.

Figura 3.19 – Imagem do item de ensaio da liga Ti10Mo3Sn segundo as dimensões do corpo de prova cilíndrico reduzido do tipo E8-04 norma ASTM E8/E8M-22.

Figura 3.20 – Imagem do item de ensaio da liga Ti6Al4V segundo as dimensões do corpo de prova cilíndrico reduzido do tipo E8-04 norma ASTM E8/E8M-22.

Figura 3.21 – Configuração do ensaio de tração

Figura 3.22 – Máquina de ensaios de fadiga Instron E10000T

Figura 3.23 – Configuração do ensaio de fadiga da amostra Ti10Mo3Sn.

Figura 3.24 – Amostra Ti10Mo3Sn antes do ensaio de fadiga.

Figura 3.25 – Amostra Ti6Al4V antes do ensaio de fadiga.

Figura 4.1 – Posicionamento de acordo com o Diagrama BoxMd para a liga Ti10Mo3Sn em % de peso

Figura 4.2 – Imagens de microscopia óptica e eletrônica de varredura (respectivamente) de amostras da liga Ti10Mo3Sn quando processada por forjamento rotativo (a-b), tratamento térmico a 1.000 ºC seguida de resfriamento em água (c-d) e em forno (e-f).

Figura 4.3 – Difratogramas de raios X de amostras da liga Ti10Mo3Sn quando processada por forjamento rotativo (a), tratamento térmico a 1.000 ºC seguida de resfriamento em água (b) e em forno (c)

Figura 4.4 – Gráfico Tensão x Deformação para a amostra Ti10Mo3Sn.

Figura 4.5 – Item Ti10Mo3Sn após o ensaio.

Figura 4.6 – Gráfico Tensão x Deformação para a amostra Ti6Al4V.

Figura 4.7 – Item Ti6Al4V após o ensaio.

Figura 4.8. Gráfico Tensão x Deformação para as amostras das ligas Ti10Mo3Sn e Ti6Al4V.

Figura 4.9 – Região da curva, reta elástica, considerada para o cálculo do módulo de elasticidade – Ti10Mo3Sn.

Figura 4.10 – Item Ti10Mo3Sn após o ensaio de tração para obtenção do modulo de elasticidade.

Figura 4.11 – Região da curva, reta elástica, considerada para o cálculo do módulo de elasticidade – F136.

Figura 4.12. Item Ti6Al4V após o ensaio de tração para obtenção do modulo de elasticidade.

Figura 4.13. Itens da amostra Ti10Mo3Sn após o ensaio de fadiga.

Figura 4.14 – Curva S-N. Tensão máxima – S [N] x Número de Ciclos – N – Ti10Mo3Sn.

Figura 4.15. Curva S-N com intervalo de confiança – Ti10Mo3Sn.

Figura 4.16. Itens da amostra Ti6Al4V após o ensaio de fadiga.

Figura 4.17 – Curva S-N. Tensão máxima – S [N] x Número de Ciclos – [N] – TI6AL4V.

Figura 4.18. Curva S-N e intervalo de confiança – TI6AL4V.

Figura 4.19. Morfologia da superfície de fratura por fadiga da liga Ti-10Mo-3Sn: (a) visão geral da superfície de fratura; (b) local de iniciação da trinca, capturado na área "I"; (c) local de propagação da trinca, capturado na área "II"; (d) local de sobrecarga, capturado na área "III".

Figura 4.20. Morfologia da superfície de fratura por fadiga da liga TI6AL4V: (a) visão geral da superfície de fratura; (b) local de iniciação da trinca, capturado na área "I"; (c) local de propagação da trinca, capturado na área "II"; (d) local de sobrecarga, capturado na área "III".

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Propriedades físicas selecionadas do titânio, em comparação com alguns metais concorrentes.

Tabela 2.2. Classificação de elementos de liga selecionados utilizados em ligas de titânio

Tabela 2.3. Categorias de materiais de titânio e exemplos selecionados

Tabela 2.4. Designação de ligas de titânio e suas Propriedades

Tabela 2.5. Propriedades selecionadas da liga Ti6Al4V em suas duas principais condições metalúrgicas

Tabela 3.1. Equipamento utilizado no ensaio de espectrometria.

Tabela 3.2. Equipamento utilizado no ensaio de análise de gases.

Tabela 3.3. Equipamento utilizado no ensaio de análise do teor de carbono.

Tabela 3.4. Equipamento utilizado nos ensaios de metalografia.

Tabela 3.5. Equipamentos utilizados no ensaio de tração para obtenção do modulo de elasticidade.

Tabela 3.6. Equipamentos utilizados no ensaio de tração.

Tabela 3.7. Equipamentos utilizados no ensaio de fadiga.

Tabela 4.1. Resultados obtidos para o ensaio de dureza Vickers – Ti10Mo3Sn

Tabela 4.2. Resultados obtidos para o ensaio de dureza Vickers – TI6AL4V

Tabela 4.3. Resultados para a amostra da liga Ti10Mo3Sn.

Tabela 4.4. Resultados para a amostra da liga Ti6Al4V.

Tabela 4.5. Resultado obtidos para a amostra Ti10Mo3Sn para o modulo de elasticidade.

Tabela 4.6. Resultado obtidos para a amostra Ti6Al4V para o modulo de elasticidade.

Tabela 4.7. Resultados obtidos para as análises químicas (% massa/massa) Espectrometria.

Tabela 4.8. Resultados obtidos para a amostra Ti10Mo3Sn (% massa/massa) - Espectrometria.

Tabela 4.9. Resultados obtidos para a amostra Ti6Al4V (% massa/massa) - Gases HNO.

Tabela 4.10. Resultados obtidos para a amostra Ti10Mo3Sn (% massa/massa) – Gases HNO.

Tabela 4.11. Resultados obtidos para as análises Ti6Al4V (% massa/massa) – Teor de C.

Tabela 4.12. Resultados obtidos para a amostra Ti10Mo3Sn (% massa/massa) – Teor de C.

Tabela 4.13 – Parâmetros indicados na execução do ensaio da amostra Ti10Mo3Sn.

Tabela 4.14 – Parâmetros utilizados para a amostra Ti10Mo3Sn.

Tabela 4.15. Resultados obtidos amostra Ti10Mo3Sn.

Tabela 4.16 – Parâmetros indicados na execução do ensaio da amostra Ti6Al4V.

Tabela 4.17 – Parâmetros utilizados para a amostra Ti6Al4V.

Tabela 4.18. Resultados obtidos amostra Ti10Mo3Sn.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Al_{eq} - Alumínio equivalente

CCC - Cúbico de corpo centrado

CET - Coeficiente de expansão térmico

CFC - Cúbico de face centrada

DRX - Difração de raios-X

EBSD - Difração de elétrons retro-espalhados

EDS - Espectroscopia de raios-X por dispersão de energia

FEG - Canhão de emissão por campo

FIB - Feixes de íons localizados

HC - Hexagonal compacto

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MO - Microscopia óptica

Mo_{eq} - Molibdênio equivalente

α - fase alfa de titânio com estrutura hexagonal compacta

β - fase beta de titânio com estrutura cúbica de corpo centrado

ω - fase ômega metaestável de titânio com estrutura hexagonal compacta ou trigonal

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 17

1.1 JUSTIFICATIVAS 17

1.2 OBJETIVOS 20

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 21

2.1. ASPECTOS FUNDAMENTAIS DA METALURGIA FÍSICA DO TITÂNIO 21

2.2. CLASSIFICAÇÃO DAS LIGAS DE TITÂNIO 24

2.3. PROPRIEDADES DAS LIGAS DE TITÂNIO 29

2.4. FADIGA 33

2.5. NORMATIZAÇÃO E AVALIAÇÃO MECÂNICA DE IMPLANTES ORTOPÉDICOS E DISPOSITIVOS PARA FIXAÇÃO DA COLUNA VERTEBRAL. 39

2.6. IMPLANTES DE COLUNA. 42

2.7. SISTEMA TIMOSN 47

3. MATERIAIS E MÉTODOS 51

3.1. PREPARAÇÃO DAS LIGAS 51

3.2. CONFORMAÇÃO PLÁSTICA 52

3.3. TRATAMENTOS TÉRMICOS 53

3.4 ANÁLISE QUÍMICA 55

3.4.1 ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA POR CENTELHA 55

3.4.2 ANÁLISE DE GASES HIDROGÊNIO, NITROGÊNIO E OXIGÊNIO 57

3.4.3 ANÁLISE DOS TEORES DE CARBONO 58

3.5 ANÁLISE METALOGRÁFICA 59

3.6. ENSAIOS MECÂNICOS 61

3.6.1. ENSAIO DE DUREZA VICKERS 61

3.6.2. ENSAIO DE TRAÇÃO 62

3.6.2.1. MÓDULO DE ELASTICIDADE 62

3.6.2.2. RESISTÊNCIA AO ESCOAMENTO, RESISTÊNCIA MÁXIMA, ALONGAMENTO E REDUÇÃO DE ÁREA 65

3.7. ENSAIO DE FADIGA 67

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES 71

4.1. ANÁLISE MICROESTRUTURAL E TRANSFORMAÇÕES DE FASE 71

4.2. PROPRIEDADES MECÂNICAS ESTÁTICAS 77

4.2.1. ENSAIO DE DUREZA VICKERS 77

4.2.2 ENSAIO DE TRAÇÃO 79

4.3. PROPRIEDADES MECÂNICAS DINÂMICAS 88

4.3.1. ENSAIOS DE FADIGA 88

5. CONCLUSÕES..... 100
6. REFERÊNCIAS 101

1. INTRODUÇÃO

1.1 Justificativas

Atualmente, o mundo enfrenta desafios sem precedentes que afetam diretamente a dinâmica demográfica global e a expectativa de vida. A pandemia de COVID-19, a crise climática e conflitos geopolíticos, como a guerra na Ucrânia, têm impactado negativamente as condições de vida, elevando níveis de pobreza e fome e ameaçando o alcance dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) até 2030 (Ekzayez *et al.*, 2020). A redução do crescimento populacional emerge como um aspecto positivo nesse cenário, representando uma oportunidade para mitigar e adaptar-se às crises interconectadas enfrentadas. O decrescimento demo-econômico, agora um foco nas políticas públicas internacionais, é visto como essencial na busca por justiça social e ambiental, sublinhando a necessidade de respostas globais coordenadas para aumentar a expectativa de vida e melhorar a qualidade de vida globalmente, apesar dos obstáculos atuais. A Figura 1.1 apresenta projeções quanto a expectativa de vida para até o anos de 2100 (Felipe and Coelho, 2019). Nota-se que o Brasil tem boa margem frente ao mundo, porém, cabe lembrar que ainda não ocupa as melhores posições quando comparado a países considerados de primeiro mundo.

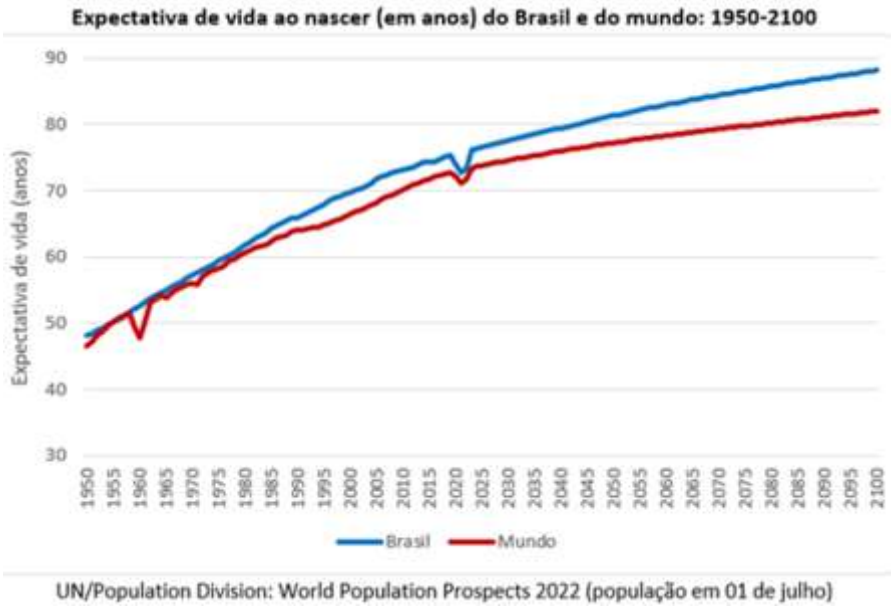


Figura 1.1. Projeção da expectativa de vida ao nascer entre 1950 e 2100 (Felipe and Coelho, 2019)

À medida que a expectativa de vida humana continua a aumentar, também cresce a população geriátrica, que apresenta um risco elevado de desenvolver condições musculoesqueléticas crônicas, como a osteoartrite. Estima-se que aproximadamente 15% da população sofra desta condição, exacerbada por fatores de risco modificáveis como a obesidade, que impactam negativamente a saúde musculoesquelética. Este cenário é agravado pela comercialização em massa e pelos avanços tecnológicos das últimas três décadas, que conduziram a uma sociedade mais sedentária, associada a um aumento no índice de massa corporal (BMI), um fator de risco para várias doenças, incluindo a osteoartrite em articulações que suportam peso, como quadris e joelhos (Delsmann *et al.*, 2021).

Quando opções de tratamento, como fisioterapia e analgesia, não conseguem mais gerenciar a condição, a artroplastia (substituição articular) é uma intervenção cirúrgica utilizada para aliviar a dor e restaurar a funcionalidade da articulação, melhorando assim a qualidade de vida do paciente. Em 2018, o *National Joint Registry* registrou 92.874 substituições totais de quadril e 99.093 substituições totais de joelho em toda a Inglaterra, País de Gales, Irlanda do Norte e Ilha de Man (National Joint Registry for England Wales Northern Ireland and the Isle of Man, 2019). Esses números mostram não apenas a prevalência dessas intervenções cirúrgicas, mas também a importância crítica dos materiais usados nessas substituições articulares, particularmente o titânio e suas ligas, devido à sua biocompatibilidade excepcional, resistência à corrosão e propriedades mecânicas adequadas.

O procedimento de artroplastia envolve a inserção de um "biomaterial" no tecido afetado para substituir e imitar o osso doente. As expectativas para a vida útil das substituições totais de quadril/joelho agora estão desatualizadas, pois a própria vida útil do paciente pode exceder a do implante. Com o aumento na expectativa de vida, conforme apresentado anteriormente, surge a necessidade de artroplastias que durem muito mais tempo. De fato, pacientes mais jovens e obesos que necessitam de substituição do quadril relacionada à osteoartrite podem requerer que sua prótese dure cinquenta anos ou mais. Esta necessidade destaca a importância vital da pesquisa e desenvolvimento contínuos em biomateriais, especialmente aqueles que podem superar desafios como infecções de próteses articulares e afrouxamento asséptico, garantindo a funcionalidade a longo prazo dos implantes ortopédicos (Quinn *et al.*, 2020).

Diante de tal contexto, fica claro que o avanço das tecnologias em biomateriais tem sido crucial para o desenvolvimento de novas aplicações na engenharia biomédica, impulsionando a necessidade de materiais com propriedades mecânicas superiores e biocompatibilidade notável de modo a sanar ou mitigar os problemas comumente reportados. As ligas de titânio, em particular, quando utilizadas para tais fins, destacam-se devido à sua excepcional resistência à corrosão, biocompatibilidade e propriedades mecânicas ajustáveis. Dentro deste grupo, as ligas de titânio beta são de especial interesse por oferecerem uma combinação única de alta resistência mecânica e baixo módulo de elasticidade, tornando-as ideais para aplicações tanto biomédicas quanto estruturais (Zhang and Chen, 2019; Bahl, Suwas and Chatterjee, 2021; Sarraf *et al.*, 2022; Gummadi and Alanka, 2023).

Este estudo concentra-se na análise comparativa da vida em fadiga da liga de titânio beta Ti10Mo3Sn em relação à liga Ti6Al4V, conhecida por sua ampla aplicação no campo biomédico. A escolha dessa liga é motivada pela potencialidade da manipulação da sua composição química e processamento termomecânico para melhorar significativamente suas propriedades de resistência à fadiga, essenciais para a durabilidade e confiabilidade de implantes biomédicos e componentes estruturais sob cargas repetitivas. Fomentadas a partir de investigações conduzidas pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Materiais da Faculdade de Ciências Aplicadas (FCA) da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) (Bueno, 2021).

A seleção da liga Ti10Mo3Sn para investigação baseia-se na premissa de que o molibdênio e o estanho, como elementos de liga, podem sinergicamente estabilizar a fase beta do titânio, promovendo resistência à fadiga promissora frente à das ligas convencionais de titânio atrelado a valores de módulo de elasticidade próximos ao do osso humano (Bueno, 2021). Este trabalho propõe-se a desvendar os mecanismos subjacentes que conferem à liga Ti10Mo3Sn uma ótima combinação de propriedades mecânicas, enfatizando a importância do processamento termomecânico adequado na obtenção de uma microestrutura otimizada.

Além das propriedades mecânicas, a aplicação de ligas de titânio em contextos biomédicos levanta questões críticas sobre a biocompatibilidade. Materiais destinados a implantes médicos e odontológicos devem não só suportar cargas mecânicas, mas também integrar-se sem causar respostas adversas no corpo humano (Quinn *et al.*, 2020).

1.2 Objetivos

O objetivo deste trabalho é comparar uma liga comercial, utilizada na fabricação de implantes ortopédicos, que segue a norma TI6AL4V, com a liga Ti10Mo3Sn, em desenvolvimento. Foram verificadas as propriedades químicas e mecânicas da liga TI6AL4V e da liga Ti10Mo3Sn. A liga Ti10Mo3Sn, preparada por meio de fusão em forno a arco voltaico seguido de processamento termomecânico, foi utilizada para avaliar seu potencial em aplicações biomédicas e estruturais. Com este estudo, através da investigação da vida em fadiga, busca-se contribuir para o avanço no campo dos biomateriais e abrir novos caminhos para o uso de ligas de titânio β em tecnologias que podem melhorar significativamente a qualidade de vida e a segurança dos sistemas estruturais.

Os objetivos específicos deste trabalho incluem:

a. Desenvolvimento da liga Ti10Mo3Sn por meio de fusão em forno a arco voltaico, seguida de processamentos termomecânicos de homogeneização, laminação à quente e solubilização, visando obter uma microestrutura otimizada para as aplicações alvo;

b. Avaliação do efeito β estabilizador do elemento Mo, além do Sn, sobre as propriedades mecânicas e de fadiga da liga Ti10Mo3Sn, em comparação com a liga comercial Ti6Al4V;

c. Análise da correlação entre composição, microestrutura, propriedades mecânicas e resistência à fadiga, proporcionando uma base sólida para a compreensão das potencialidades da liga Ti10Mo3Sn para aplicações biomédicas.

Mediante aos objetivos, o trabalho visa não apenas avançar no conhecimento científico sobre as ligas de titânio β, mas também explorar novas fronteiras em sua aplicação, abrindo caminho para o desenvolvimento de soluções inovadoras em engenharia biomédica e áreas relacionadas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Aspectos Fundamentais da Metalurgia Física do Titânio

Devido ao seu baixo peso específico, alta resistência específica, resistência à corrosão e à oxidação em temperaturas elevadas, o titânio e suas ligas podem ser usados como importantes materiais estruturais de alta temperatura e são amplamente utilizados nas indústrias aeroespacial, petroquímica, automotiva e metalúrgica. Os minerais portadores de titânio foram descobertos pela primeira vez no final do século XVIII, enquanto somente 120 anos depois, o metal puro de titânio, com apenas alguns gramas, foi produzido através da redução térmica de tetracloreto de titânio ($TiCl_4$) de alta pureza sob condições de vácuo, o que lançou as bases para a produção em massa. No entanto, o titânio geralmente está associado a outros metais na natureza, como ferro e vanádio, então a metalurgia extrativa do titânio geralmente é acompanhada pela melhoria do minério de titânio e pela separação com elementos associados (Baker, 2019).

Até hoje, os principais minérios valiosos sob as condições tecnológicas e econômicas atuais são rutilo, leucoxeno e ilmenita. Segundo dados divulgados pelo U.S. Geological Survey, os recursos mundiais de anatase, ilmenita e rutilo totalizam mais de 2 bilhões de toneladas, dos quais a ilmenita representa cerca de 89% do consumo mundial de minerais de titânio; enquanto isso, a produção mundial de esponja de titânio alcançou 305.000 toneladas métricas em 2019 (Song *et al.*, 2020). Com o esgotamento contínuo de minérios de titânio de alta qualidade e a crescente demanda por dióxido de titânio (TiO_2), a areia de titânio de baixa qualidade tornou-se uma fonte importante para a produção de concentrado de ilmenita (FeTiO3); no entanto, a utilização em larga escala da areia é decepcionantemente escassa, devido à sua pobreza em minerais valiosos e métodos insuficientes disponíveis para lidar com tais areias de baixo grau. Hoje, a crescente demanda por ligas leves e de alta resistência em certas aplicações estimulou o estudo da preparação de baixo custo de ligas de titânio (Song *et al.*, 2020).

Até agora, um grande número de métodos de preparação foi investigado para extrair o titânio e suas ligas de seus compostos estáveis, que poderiam ser principalmente divididos em duas categorias: eletrólise e redução térmica (Fray,

2008).

Em geral, o primeiro contém a eletrólise de $TiCl_4$ em sal fundido, a eletrólise de TiO2 em sal fundido, extração de esponja de titânio usando uma membrana sólida permeável ao oxigênio, TiO_2 *in-situ* reduzido por metal Ca obtido pela eletrólise de CaO em sal fundido de cloreto de cálcio ($CaCl_2$), e titânio preparado pela eletrólise de ânodo solúvel TiC_xO_y em sal fundido, enquanto a redução térmica consiste em redução magnesiotérmica, redução térmica de sódio de TiCl4, redução carbotérmica e síntese de alta temperatura auto-propagante, respectivamente. Muitos pesquisadores se dedicaram a explorar o mecanismo elementar de desoxidação e o processo correspondente de transferência de massa nas últimas décadas. Além disso, o procedimento de fundição de titânio combinou processos físico-químicos complexos de alta temperatura e multifase, a seleção de materiais de eletrodo e equipamento, otimização de processo e a realização da continuidade da produção são necessários para resolver (Gao *et al.*, 2018; Song *et al.*, 2020).

Dentre os inúmeros processos, destaca-se o desenvolvido por Hunter, como a maneira conhecida mais antiga de obter titânio com sucesso, foi desenvolvido em 1910 e utilizava sódio líquido como redutor para reduzir o $TiCl_4$ com o objetivo de adquirir titânio. Os produtos produzidos pelo processo Hunter podiam ser usados como matéria-prima para titânio aplicado na indústria eletrônica devido à sua elevada pureza. Inicialmente, os minérios portadores de titânio eram clorados em altas temperaturas, o que transformava o TiO_2 em solução de $TiCl_4$ na forma de íons de alta valência e eliminava a possibilidade de o titânio reagir com oxigênio e nitrogênio no ar. Em seguida, o $TiCl_4$ preparado a partir do processo de cloração passava por um procedimento de purificação para remover impurezas oriundas dos minérios, e finalmente era purificado em um reator com sódio líquido, no qual as reações principais podem ser divididas em dois tipos: método de um passo e processo de dois passos para a redução do $TiCl_4$. Após a reação exotérmica ser completada e o reator resfriado até a temperatura ambiente, o titânio com estrutura porosa (esponja de titânio) era removido, coletado e classificado, enquanto a solução de cloreto de sódio era enviada para um procedimento de eletrólise para obter sódio e cloro para o processo de redução e carbo-cloração, respectivamente (Song *et al.*, 2020).

Devido à solubilidade insignificante em cloreto de sódio fundido do sódio, o eletrólito era tornado condutivo e o processo de redução ocorria no volume do cloreto

de sódio fundido para nucleação de finas partículas de titânio suspensas nos fundidos, que então eram depositadas. No entanto, o processo Hunter foi gradualmente substituído pelo processo Kroll devido ao custo elevado do redutor de sódio. Acompanhado pelo fato de que a planta de titânio que operava o processo Hunter no Reino Unido fechou no início dos anos 1990, esse procedimento foi formalmente selado. Comparado com o processo Hunter, o processo Kroll é caracterizado por uma eficiência eletrolítica mais alta, utilização cíclica de subprodutos, o que o tornou o método predominante de preparação de titânio. Até agora, a grande maioria do titânio no mundo é produzida por esse caminho, e o esquema detalhado está ilustrado na Figura 2.1 (Song *et al.*, 2020).

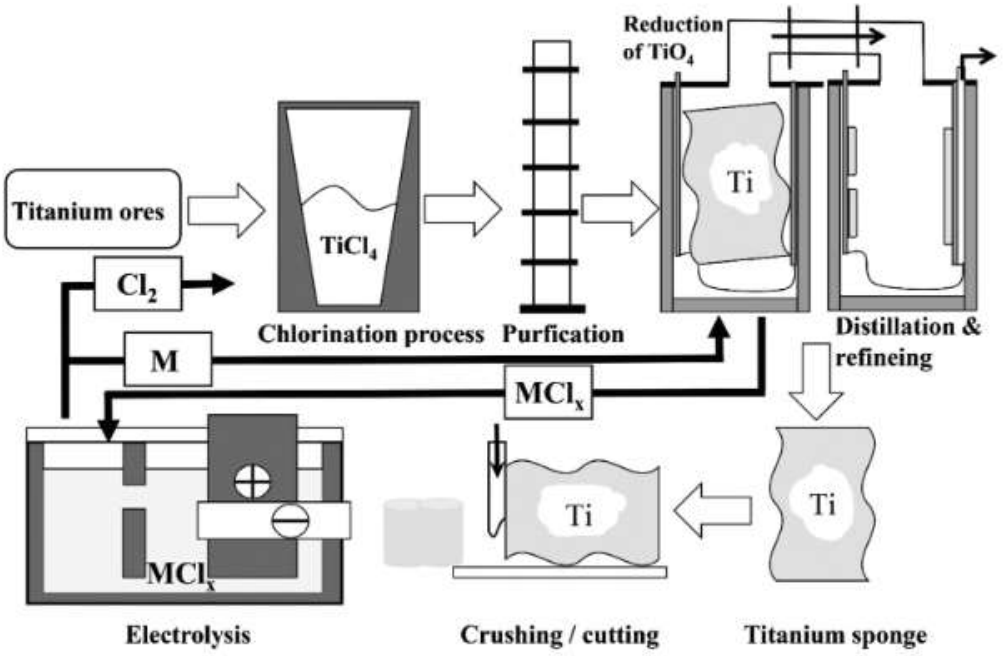


Figura 2.1. Gráfico esquemático do processo Kroll/Hunter (M significa Mg/Na, x = 2, 1), adaptado de Song e colaboradores (Song *et al.*, 2020).

Em resumo, este caminho contém principalmente quatro passos e dois ciclos: os primeiros constituem cloração, redução magnesiotérmica, destilação a vácuo e eletrólise do cloreto de magnésio, enquanto os últimos são compostos de ciclagem de magnésio e cloreto, respectivamente. De fato, todo o curso é complicado com várias fases envolvidas, que exibem um processo físico-químico multifásico de alta temperatura consistindo de reação química, adsorção, evaporação, condensação, difusão, dissolução e cristalização. Além disso, como o fato de que a redução de compostos de titânio de alta valência é um processo por etapas, para diminuir as

impurezas existentes nos produtos finais, magnésio excessivo tinha que ser adicionado ao processo de redução magnesiotérmica, o que levou à baixa eficiência de utilização do magnésio. Por outro lado, o uso demasiado da eficiência de utilização do magnésio levará ao aumento de compostos de titânio de baixa valência nos produtos e prolongamento do ciclo de produção, o que requer um compromisso entre consumo de energia, eficiência e qualidade do produto (Song *et al.*, 2020).

Após o fim da Segunda Guerra Mundial, impulsionado pela intensificação da corrida armamentista, o titânio e suas ligas emergiram como materiais estratégicos, especialmente para a indústria aeroespacial. A fabricação comercial desses metais nos Estados Unidos começou somente na década de 1950. No ano de 1954, foi desenvolvida a liga α + β mais notória, a Ti6Al4V. Esta liga, até o final do século 20, destacava-se no mercado americano de titânio metálico, representando 56% dele, graças à sua superior combinação de propriedades mecânicas, eficiência de produção e custo acessível, segundo Wagner and Wollmann (2003). Este avanço foi significativo para aprimorar os métodos de extração e processamento do titânio, consolidando sua posição como um material indispensável em aplicações de alta tecnologia (Wagner and Wollmann, 2013).

2.2. Classificação das ligas de Titânio

Apesar de um grande número de ligas de titânio ter sido desenvolvido, elas podem ser agrupadas em três principais categorias como ligas alfa, beta e alfa+beta. Suas propriedades dependem da microestrutura, que, por sua vez, depende da composição química e do processamento termomecânico.

Devido à sua alta resistência específica e excepcional resistência à corrosão, as ligas de titânio têm sido amplamente utilizadas na engenharia, principalmente nos campos aeroespacial, automotivo e biomédico, na qual essa pesquisa tem seu principal foco. A liga Ti6Al4V, devido à sua biocompatibilidade aliada à boa combinação de propriedades mecânicas e de resistência à corrosão, é o material de titânio mais popular na fabricação de componentes biomédicos, incluindo implantes dentários, componentes protéticos femorais, instrumentos cirúrgicos, etc. Atualmente, a indústria de ligas de titânio parece estar consolidada, mas novas tecnologias e aplicações para essas ligas continuam a crescer.

O titânio elemental ou puro possui baixa condutividade térmica, densidade relativamente baixa e módulo de elasticidade, resistência moderada, boa resistência à corrosão em diversos ambientes e alta reatividade com uma variedade de elementos. A Tabela 2.1 mostra propriedades selecionadas deste elemento em comparação com as de alguns metais concorrentes.

Tabela 2.1. Propriedades físicas selecionadas do titânio, em comparação com alguns metais concorrentes(Lütjering and Williams, 2006, editado pelo autor).

	Ti	Al	Fe	Ni
Densidade[g/cm3]	4.5	2.7	7.9	8.9
Temp. Fusão[°C]	1670	660	1538	1455
Condutividade[W/mK]	15-22	221-247	68-80	72-92
Modulo Elástico[GPa]	115	72	215	200
Reatividade c/ O	Alto	Alto	Baixo	Baixo
Resistencia a Corrosão	Alto	Médio	Baixo	Médio
Custo do Material	Alto	Médio	Baixo	Alto

A baixas temperaturas, o titânio puro tem uma estrutura hexagonal compacta (hc), chamada de titânio α. Mas em altas temperaturas a estrutura estável é cúbica de corpo centrado (ccc), que é referida como titânio β. A temperatura de transição α-β para o titânio puro está em torno de 882±2 °C e depende da quantidade de impurezas incorporadas (Lütjering and Williams, 2006). A existência das duas diferentes estruturas cristalinas é a base para a grande variedade de propriedades das ligas de titânio.

Diferentes elementos quando adicionados as ligas de titânio podem ser classificados como neutros, estabilizadores de fase α ou estabilizadores da fase β, de acordo com sua influência em estabilizar as fases α ou β (Tabela 2.2) (Veiga, Celestino, J. Paulo Davim, 2012). Esta tabela também evidencia a posição do elemento de liga na rede cristalina, que pode ser intersticial ou substitucional.

Tabela 2.2. Classificação de elementos de liga selecionados utilizados em ligas de titânio(Veiga, Celestino, J. Paulo Davim, 2012, editado pelo autor).

	Alfa-Estab.				Beta-Estab.							Neutro	
					Beta-Eute.				Beta-Iso.				
	Al	O	N	C	Mo	V	Fe	Cr	Mn	H	Ni	Sn	Zr
Substitucional	√				√	√						√	√
Intersticial		√	√	√			√	√	√	√	√		

Os estabilizadores de α elevam a temperatura de transição α-β, enquanto os estabilizadores de β diminuem essa temperatura. Elementos neutros têm pouca influência sobre a temperatura de transição α-β. Por outro lado, os estabilizadores de β são divididos em β-isomórficos e β-eutetoides. Os primeiros promovem a estabilidade da fase β ao longo de toda a composição da liga, enquanto os últimos causam transformações eutetoides da fase β, como ilustrado na Figura 2.2 (Veiga, Celestino, J. Paulo Davim, 2012).

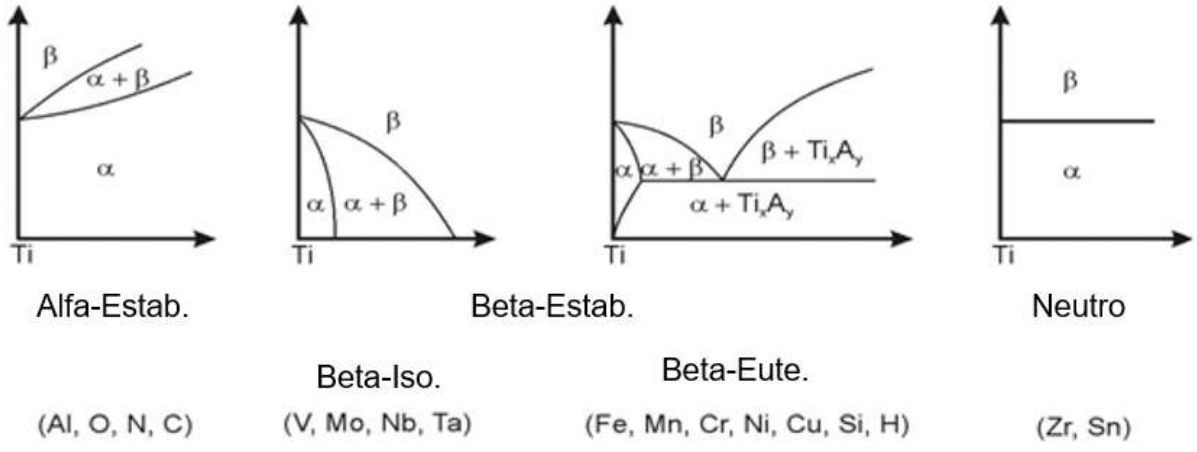


Figura 2.2. Efeito de elementos de liga nos diagramas de fase das ligas de titânio (Veiga, Celestino, J. Paulo Davim, 2012, modificado pelo autor).

O alumínio é o mais importante estabilizador de α, enquanto o molibdênio está entre os principais estabilizadores de β. Os estabilizadores de β e sua capacidade relativa de estabilizar a fase β são expressos como equivalente de alumínio, tendo o molibdênio significado similar para a fase β (Srikumar Banerjee, 2007).

O titânio está disponível como titânio comercialmente puro e como ligas. Essas ligas são geralmente divididas em três categorias: alfa (α), alfa-beta (α+β) e

beta (β). Este documento fornece uma classificação mais detalhada, como mostrado na Tabela 2.3, sendo os dados extraídos de várias referências. Esta tabela também apresenta, para cada categoria, exemplos de materiais específicos com designação de acordo com suas composições químicas (Veiga, Celestino, J. Paulo Davim, 2012).

Tabela 2.3. Categorias de materiais de titânio e exemplos selecionados (Veiga, Celestino, J. Paulo Davim, 2012).

Category	Selected materials			
CP-Ti	CP-Ti (0.2Fe, 0.18O)	CP-Ti (0.3Fe, 0.25O)	CP-Ti (0.3Fe, 0.35O)	CP-Ti (0.5Fe, 0.40O)
α alloy	Ti-5Al-2.5Sn	Ti-3Al-2.5V	Ti-2Cu	Ti-0.3Mo-0.8Ni
near-α alloy	Ti-5Al-6Sn-2Zr-1Mo-0.2Si	Ti-2Al-2Sn-4Zr-2Mo	Ti-8Al-1Mo-1V	-
α+β alloy	Ti-6Al-4V	Ti-6Al-4V ELI	Ti-6Al-4V-2Sn	Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo
β alloy	Ti-13V-11Cr-3Al	Ti-11.5Mo-6Zr-4.5Sn	Ti-13V-11Cr-3Al	-
near-β alloy	Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo	Ti-8Mo-8V-2Fe-3Al	Ti-10V-2Fe-3Al	Ti-8Mn
Ti-Aluminides	Ti-24Al-10Nb	Ti-25Al-17Nb-1Mo	Ti-22Al-27Nb	-

O titânio comercialmente puro (Ti-CP) contém titânio elemental mais alguma quantidade de impurezas, como nitrogênio (N), hidrogênio (H), oxigênio (O) e ferro (Fe). Os materiais Ti-CP contêm essencialmente a fase α e são divididos em inúmeras graduações. A resistência aumenta com o aumento da quantidade dos elementos O e Fe (Muraca, 2019).

As ligas alfa são formadas por uma solução sólida única da fase α. Estas ligas possuem boas propriedades em alta temperatura, mas não permitem modificações microestruturais por tratamento térmico para melhorar as propriedades. Elas são usadas principalmente na indústria química e de processos, onde o excelente comportamento à corrosão e a deformabilidade são de principal interesse, enquanto a alta relação resistência-peso só ocupa o segundo lugar (Peters and Lütjering, 2001).

As ligas near-α contêm a fase α e geralmente menos de 10% da fase β, derivada da adição de uma pequena quantidade (1 a 2%) de estabilizadores de β. A fase β melhora a resistência e a trabalhabilidade das ligas e promove o equilíbrio entre maior resistência das ligas α+β e resistência ao *creep,* das ligas β. Creep é definido como a propensão de um material sólido a sofrer gradualmente deformação permanente sob a influência de uma carga estática ou estresse constante (Anusavice

et al., 2013).Hoje, sua temperatura operacional superior é limitada a cerca de 500 a 550 °C. As ligas de titânio comerciais de alta temperatura mais usadas para aplicações em motores aero são desta classe (Peters and Lütjering, 2001).

As ligas α+β contêm de 4 a 16% de estabilizadores de β. A liga mais comumente usada incluída nesta categoria é a Ti6Al4V, que representa mais de 50% de todas as ligas de titânio em uso hoje. Em temperatura ambiente, as ligas comerciais α+β normalmente contêm 10-20% da fase β (Peters and Lütjering, 2001).

As ligas near-β, também referidas como ligas β metastáveis, contêm uma pequena quantidade de estabilizadores de β e 10 a 15% de estabilizadores de β. De acordo com esta referência, os estabilizadores de β promovem a retenção da fase β em condição metastável à temperatura ambiente, e essas ligas podem ser tratadas termicamente por envelhecimento, levando à precipitação de uma fase β muito fina dispersa na matriz β. Além disso, essas ligas permitem otimização tanto para alta resistência quanto para tenacidade e podem ser endurecidas até um nível de resistência superior a 1400 MPa (Peters and Lütjering, 2001).

A adição de elementos de liga influencia a temperatura de transformação alotrópica, podendo aumentá-la ou diminuí-la. De acordo com essa influência, os elementos são classificados em três categorias: α estabilizadores, β estabilizadores e neutros, conforme ilustrado na Figura 2.2. Os α estabilizadores elevam a temperatura de transição β transus, ampliando o campo de estabilidade da fase α. O alumínio (Al) é o principal elemento dessa categoria, sendo utilizado como referência em ligas de titânio. O conteúdo de α estabilizadores em uma liga de Ti pode ser calculado pela seguinte fórmula (Kolli and Devaraj, 2018):

$$Aleq=[Al]+0,17[Zr]-0,33[Sn]+10[O]$$

Além disso, elementos intersticiais como oxigênio (O), nitrogênio (N) e carbono (C) também são considerados α estabilizadores. Por outro lado, os β estabilizadores diminuem a temperatura β transus, expandindo o campo de estabilidade da fase β até temperaturas mais baixas. O conteúdo de β estabilizadores em ligas de titânio pode ser estimado pela fórmula (Kolli and Devaraj, 2018):

$$MOeq=[Mo]+0,2[Ta]+0,28[Nb]+0,4[W]+0,67[V]+1,25[Cr]+1,25[Ni]+1,7[Mn]+1,7[Co]+2,5[Fe]$$

A Tabela 2.4 apresenta os teores mínimos de elementos β estabilizadores necessários para reter completamente a fase β durante o resfriamento rápido (Kolli and Devaraj, 2018). Os dados indicam que um valor de Mo_{eq} igual a 10 é necessário para estabilizar a fase β em condições metaestáveis.

Tabela 2.4 – Teor mínimo de elementos β estabilizadores necessários para reter totalmente a fase β no resfriamento rápido (Kolli and Devaraj, 2018) – adaptada pelo autor.

Elemento	Característica	Concentração crítica (em % de peso)
Molibdênio	Isomórfico	10,0
Nióbio	Isomórfico	36,0
Tântalo	Isomórfico	45,0
Vanádio	Isomórfico	15,0
Tungstênio	Isomórfico	22,5
Cobalto	Eutetoide	7,0
Cobre	Eutetoide	13,0
Cromo	Eutetoide	6,5
Ferro	Eutetoide	3,5
Magnésio	Eutetoide	6,5
Níquel	Eutetoide	9,0

2.3. Propriedades das Ligas de Titânio

As propriedades mecânicas das ligas de titânio são influenciadas pelas propriedades individuais das fases alfa e beta, sua disposição e fração volumétrica. Por exemplo, a fase alfa tem uma densidade menor que a fase beta devido ao fato de que o alumínio, elemento predominante na fase alfa, tem uma densidade inferior à dos elementos predominantes como molibdênio ou vanádio na fase beta. Consequentemente, as ligas alfa geralmente têm uma densidade menor que as ligas beta, mas os valores estão em torno de 4,5 g/cm³ (Lütjering and Williams, 2006).

Além disso, as microestruturas finas aumentam a resistência e ductilidade, retardam a nucleação de trincas e são pré-requisitos para deformação superplástica, enquanto as microestruturas grosseiras são mais resistentes a processos de fluência e ao crescimento de trincas por fadiga. Microestruturas equiaxiais frequentemente possuem alta ductilidade e resistência à fadiga e são ideais para deformação superplástica, enquanto as estruturas lamelares têm alta tenacidade à fratura e

mostram resistência superior em fluência e ao crescimento de trincas por fadiga. As microestruturas bimodais combinam as vantagens das estruturas lamelares e equiaxiais, resultando em perfis de propriedades bem equilibrados. A Tabela 2.4 fornece propriedades mecânicas selecionadas de algumas das ligas de titânio mais utilizadas. A composição química e as temperaturas βtransus também são indicadas (Wagner and Wollmann, 2013).

Tabela 2.4. Designação de ligas de titânio e suas Propriedades (Veiga, Celestino, J. Paulo Davim, 2012, modificado pelo autor)

Categoria	Composição %p.	Dureza HV	YS MPa	TS MPa	E GPa	T ºC
α						
High purity Ti	99.98 Ti	100	140	235	100-145	882
CP-Ti grade 1	0.2Fe-0.18O	120	170-310	>240	-	890
CP-Ti grade 4	0.5Fe-0.40O	260	480-655	>550	100-120	950
Alloy grade 6	Ti-5Al-2.5Sn	300	827	861	109	1040
Near-α						
Ti-6-2-4-2-S	Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0.1Si	340	990	1010	114	995
TIMETAL 1100	Ti-6Al-2.7Sn-4Zr-0.4Mo-0.4Si	-	900-950	1010-1050	112	1010
TIMTETAL 685	Ti-6Al-5Zr-0.5Mo-0.25Si	-	850-910	990-1020	120	1020
α+β						
Ti-6-4	Ti-6Al-4V	300-400	800-1100	900-1200	110-140	995
Ti-6-6-2	Ti-6Al-6V-2Sn	300-400	950-1050	1000-1100	110-117	945
Ti-6-2-4-6	Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo	300-400	1000-1100	1100-1200	114	940
Ti-17	Ti-5Al-2Sn-2Zr-4Mo-4Cr	400	1050	1100-1250	112	890
Near-β						
SP 700	Ti-4.5Al-3V-2Mo-2Fe	300-500	900	960	110	900
Beta III	Ti-11.5Mo-6Zr-4.5Sn	250-450	800-1200	900-1300	83-103	760
Beta C	Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr	300-450	800-1200	900-1300	86-115	795
Ti-10-2-3	Ti-10V-2Fe-3Al	300-470	1000-1200	1000-1400	110	800
Ti-15-3	Ti-15V-3Cr-3Al-3Sn	300-450	800-1000	800-1100	80-100	760

De modo geral, conforme exemplificado acima, as ligas α são compostas predominantemente pela fase alfa e são conhecidas por sua excelente resistência à corrosão e estabilidade térmica. Essas ligas apresentam propriedades mecânicas moderadas, com destaque para sua elevada ductilidade. Por exemplo, o titânio de alta pureza (99,98% Ti) possui dureza de 100 HV, limite de escoamento de 140 MPa e resistência à tração de 235 MPa, tornando-o adequado para aplicações onde a resistência química é mais importante do que a resistência mecânica. Já a liga Ti-5Al-2.5Sn, com adição de elementos como alumínio e estanho, apresenta um aumento

significativo na resistência mecânica, com dureza de 300 HV e limite de escoamento de 827 MPa, sem comprometer sua estabilidade térmica.

As ligas *near*-α combinam uma microestrutura predominantemente alfa com uma pequena fração de fase beta, o que aumenta a resistência mecânica e a tenacidade sem sacrificar a estabilidade em altas temperaturas. Por exemplo, a liga Ti-6-2-4-2-S, que contém elementos como zircônio, molibdênio e silício, apresenta dureza de 340 HV e resistência à tração de 1010 MPa, sendo ideal para aplicações aeroespaciais que exigem alta resistência mecânica e estabilidade térmica. Outras ligas dessa categoria, como a TIMETAL 1100, apresentam características semelhantes, com um bom equilíbrio entre rigidez e resistência em condições severas.

As ligas α+β são as mais amplamente utilizadas devido ao seu equilíbrio entre alta resistência mecânica, boa ductilidade e versatilidade. Essas ligas possuem proporções significativas das fases alfa e beta, o que proporciona propriedades mecânicas superiores. A Ti6Al4V, uma das ligas mais populares, apresenta dureza entre 300 e 400 HV e resistência à tração variando de 900 a 1200 MPa, sendo amplamente empregada em aplicações estruturais de alta performance. A presença de alumínio estabiliza a fase alfa, enquanto o vanádio expande o campo da fase beta, garantindo maior resistência. Ligas como a Ti-6-6-2, com maior conteúdo de elementos beta estabilizadores como vanádio e molibdênio, alcançam resistências ainda mais elevadas e são amplamente utilizadas na indústria aeroespacial.

As ligas *near*-β são ricas em elementos beta estabilizadores, como molibdênio, ferro e cromo, que reduzem a temperatura de transição beta e aumentam significativamente a resistência mecânica. Essas ligas apresentam alta tenacidade, mas um módulo de elasticidade mais baixo, o que as torna adequadas para aplicações que exigem alta deformação antes da falha. A liga SP 700, por exemplo, oferece resistência à tração de até 960 MPa e dureza entre 300 e 500 HV, sendo ideal para componentes que operam em condições térmicas moderadas. Ligas como Beta III e Beta C, com resistência à tração superior a 1300 MPa, destacam-se em aplicações que requerem alta resistência mecânica associada à boa deformabilidade.

Logo, é importante reforçar que a diversidade de propriedades mecânicas apresentadas pelas diferentes categorias de ligas de titânio permite que sejam amplamente empregadas em setores de alta exigência, como aeroespacial, biomédico e automotivo. Cada categoria oferece características únicas, com as ligas α

priorizando estabilidade térmica, as *near*-α oferecendo maior resistência em altas temperaturas, as α+β combinando resistência e ductilidade, e as *near*-β entregando alta resistência mecânica e tenacidade. A escolha da liga mais adequada depende das condições específicas de operação e do desempenho esperado para o material, que em média, justificam a utilização da liga Ti6Al4V para fabricação de implantes e peças de motores de aviões e de carros.

A clássica liga Ti6Al4V é geralmente empregada em duas condições metalúrgicas: recozida e tratada por solução e envelhecida. A Tabela 2.5 fornece a magnitude das propriedades selecionadas desta liga (Veiga, Celestino, J. Paulo Davim, 2012).

Tabela 2.5. Propriedades selecionadas da liga Ti6Al4V em suas duas principais condições metalúrgicas (Veiga, Celestino, J. Paulo Davim, 2012, modificado pelo autor).

Material	TS [MPa]	YS [MPa]	*E* [GPa]	Dureza [HV]	*K* [W/mK]	β-Transus[°C]
Ti-6Al-4V (annealed bar)	895	825	110	340	7.3	995
Ti-6Al-4V (solution + age bar)	1035	965	-	360	7.5	995

Na condição recozida, a liga apresenta uma resistência à tração (TS) de 895 MPa e um limite de escoamento (YS) de 825 MPa, com dureza de 340 HV. O módulo de elasticidade (E) nessa condição é de 110 GPa, enquanto a condutividade térmica (K) é de 7,3 W/mK. A temperatura de transição beta (β-Transus) permanece constante em 995 °C, como esperado, dado que o tratamento térmico não altera a composição química da liga.

Já na condição tratada por solução e envelhecimento, observa-se um aumento significativo nas propriedades mecânicas. A resistência à tração sobe para 1035 MPa, e o limite de escoamento aumenta para 965 MPa, refletindo o endurecimento resultante do tratamento térmico. A dureza também cresce para 360 HV, enquanto a condutividade térmica aumenta ligeiramente para 7,5 W/mK. O módulo de elasticidade não é informado para esta condição, mas espera-se que as mudanças sejam mínimas, já que o E é menos sensível ao estado de processamento

da liga.

Essa comparação ilustra como o tratamento térmico pode ser empregado para ajustar as propriedades da liga Ti6Al4V, tornando-a mais resistente para aplicações que exigem maior desempenho mecânico. No entanto, o aumento na resistência e dureza pode vir acompanhado de uma redução na ductilidade, o que deve ser considerado na seleção do material para aplicações específicas. A temperatura de transição beta permanece inalterada em ambas as condições, indicando que as mudanças observadas são resultado exclusivamente do tratamento térmico e da evolução microestrutural associada. No entanto, devido ao alto grau de utilização em conjuntos mecânicos e em solicitações cíclicas, é importante verificar como são os comportamentos das ligas em fadiga.

2.4. Fadiga

O início dos estudos de fadiga se iniciou em 1800 na Europa quando investigadores notaram que os componentes da ponte se quebravam após aplicações repetitivas de força. Após um século de desenvolvimento, com o avanço de máquinas e equipamentos, devido ao acoplamento dos conjuntos mecânicos sujeitos a aplicações de tensões, mais situações de quebra de peças começaram a ocorrer (Pook, 2007).

O pesquisador Woehler propôs que os componentes deveriam ser ensaiados sujeitos a tensões cíclicas para verificar o comportamento da amostra por meio desta configuração. A atuação de tensões cíclicas reduz a propriedade mecânica de carga que o material suporta em relação ao tempo. Mediante a nucleação e propagação de trincas, em função do número de ciclos de carregamento, ocorrem a falha ou a quebra do material analisado (Strzelecki and Sempruch, 2012).

As deformações plásticas, que ocorrem em função das tensões cíclicas, com o passar do tempo, promovem a deterioração do material principalmente onde a forma geométrica do produto, aliado a aplicação de tensões, favorece a propagação da trinca. Como um dos métodos de ensaio é manter as tensões constantes, devido ao fato da propagação da trinca estar ocorrendo, os limites de carregamento do material vão se reduzindo até que ocorra a falha ou quebra do material analisado (Pook, 2007).

O ensaio de tração determina as tensões de escoamento, máximas e de ruptura do material sendo considerado um ensaio estático porque é realizado em um único ciclo. As tensões avaliadas no ensaio de tração podem servir de parâmetros para considerar o comportamento do item de ensaio em fadiga. Considerando que a configuração das cargas atuantes seja semelhante, determina-se as propriedades de propagação da trinca pelo ensaio de tração e as propriedades de nucleação da trinca pelo ensaio de fadiga. Ambos são importantes para avaliar a tríade estrutura, propriedade e processamento do produto finalizado (Pook, 2007).

Nos ensaios de fadiga são determinadas as tensões média, máxima e mínima e então o ensaio é executado até a ocorrência de uma falha ou ruptura da amostra sendo determinados o limite de fadiga e a resistência a fadiga das peças ou dos componentes ensaiados. A fadiga é uma ocorrência de falha ou ruptura devido a aplicação de tensões dinâmicas ou oscilantes. O nível de tensão limitante é chamado de limite de resistência a fadiga e o nível de tensão no qual a falha pode ocorrer para um determinado número de ciclos, é definido como limite de fadiga. (Pook, 2007; Strzelecki and Sempruch, 2012). Essas tensões podem ser do tipo axial (tração/compressão), de dobramento (flexão) ou de torção. A diferença da tensão máxima pela tensão mínima dividida por dois é igual a tensão de amplitude.

$$(T_{máx} - T_{mín}) / 2 = T_{amplitude}$$

Portanto, o limite de fadiga é obtido através da curva de Woehler que é determinada com a medição da tensão de amplitude e o número de ciclos. O corpo de prova é posicionado em um suporte de teste e submetido a carregamentos cíclicos, geralmente aplicados com uma função de carga-tempo senoidal. Durante o teste de fadiga Woehler, a tensão média permanece constante. As amostras de uma série de testes são alternadamente carregadas pela deflexão de tensão (amplitude) em ambos os lados do nível de tensão média até que um critério de falha pré-definido seja atingido (Susmel, 2009; Strzelecki and Sempruch, 2012). Sendo que uma das propriedades a serem verificadas é o limite do número de ciclos que a amostra suporta, ou seja, quando atinge este limite é considerada aprovada.

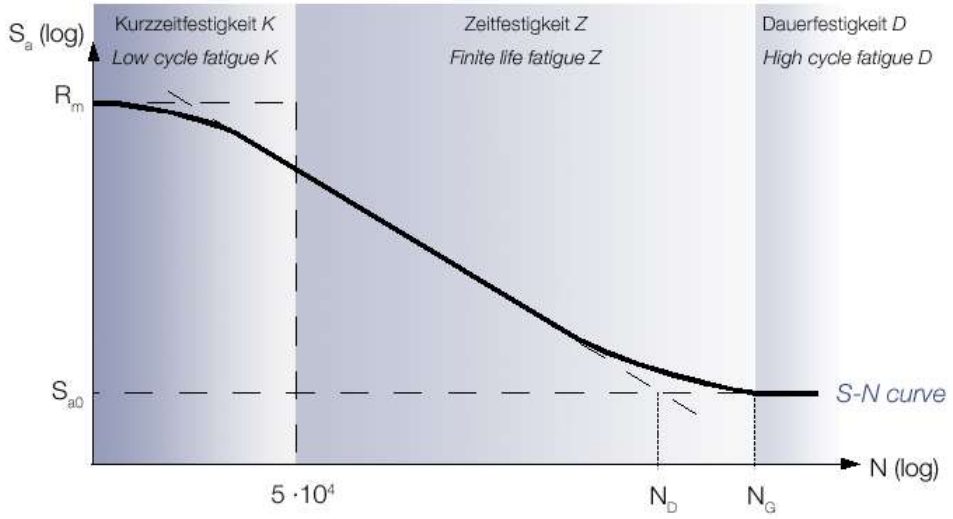


Figura 2.3 – Representação genérica da Curva de Woehler (ou S-N) (Strzelecki and Sempruch, 2012)

O ensaio gera a chamada curva de Woehler apresentada logo acima, que possui três regiões características (Pook, 2007; Strzelecki and Sempruch, 2012):

- Fadiga em baixo ciclo K (*Low Cycle Fatigue*): ocorre a falha ou trinca da amostra até um limite de 5 x10^4 ciclos. Esta faixa corresponde a ocorrência de deformação plástica da amostra;
- Limite de fadiga Z (*High Cycle Fatigue*): dependendo da amplitude da carga, a amostra suporta uma vida finita de ciclos e;
- Resistência em fadiga R (*Very High Cycle Fatigue*): a amostra possui comportamento linear atendendo ao número de ciclos definido no ensaio.

Na mesma curva, a região central define a reta de limite de fadiga. Cabe ressaltar que esta curva se modifica em função de fatores como: estrutura, propriedade e processamento da amostra. Alguns parâmetros convencionais a se considerar em relação ao item de ensaio são: matéria-prima, forma geométrica, esforços solicitantes e condições de processamento. Uma consideração importante é que a máquina de ensaios, ao gerar as amplitudes de carga, deve compensar a rigidez em função da amostra a ser ensaiada.

Este método resultou do diagrama “stress-life”, como sendo a vida em fadiga do conjunto ensaiado (ASM 19). Alguns dos materiais a serem ensaiados foram concreto e madeira e com isso foram necessários os desenvolvimentos de mais

modelos de máquinas a fim de suportar as condições do ensaio.

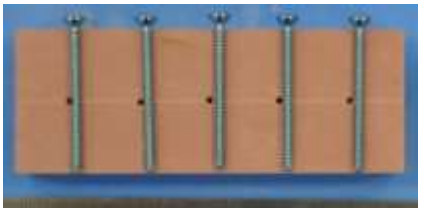
A norma TI6AL4V e a norma ABNT NBR ISO 5832-3:2022 especificam as características e os métodos de ensaios para a liga Ti6Al4V. Esta liga é amplamente utilizada para fabricação de implantes cirúrgicos. Produtos confeccionados pelos materiais que seguem uma norma, podem apresentar variações das propriedades elencadas na norma em função da alteração da forma geométrica ou propriedades pelo processo de fabricação a que foram submetidos.

O titânio é um material muito utilizado na fabricação de implantes ortopédicos. A liga Ti6Al4V, devido suas propriedades anticorrosivas, de resistência mecânica e biocompatível ao corpo humano, para ser caracterizada como material implantável, pode seguir as orientações da norma TI6AL4V ou da norma ABNT NBR ISO 5832-3.

Na área de implantes ortopédicos, produtos de materiais metálicos que substituem a articulação óssea, são caracterizados por ensaios estáticos e/ou de fadiga para a avaliação das propriedades mecânicas. O fabricante, ao desenvolver o produto que substitua o osso, em seu controle de projetos, através do registro histórico do projeto, escolhe o material de fabricação baseado nas propriedades do material, o processo de fabricação e a forma geométrica final (RDC 665/2022). Dessa forma, considerando o produto final, existem várias normas que indicam metodologias de ensaios para verificação das propriedades mecânicas. Com isso, dado o produto, que pode ser de componente único ou combinado, são fornecidos parâmetros para sua avaliação em propriedades mecânicas. A Figura 2.4 mostra tipos de implantes ortopédicos.

(a) Parafuso cortical

(b) Sistema de coluna



(c) Parafuso ósseo metálico de travamento.

(d) Placa óssea metálica reta com 10 furos.

(e) Placa óssea metálica curva

(f) Haste intramedular e parafuso de travamento

Figura 2.4 – Implantes ortopédicos. Do autor.

Neste tocante, a fadiga tem sido frequentemente observada no Ti puro e em suas ligas e é considerada uma causa importante de falha nesses materiais. Por exemplo, falhas por fadiga foram relatadas em implantes dentários, estruturas de próteses parciais removíveis, placas, parafusos pediculares e cabos (Rohlmann *et al.*, 1998; Lin, Ju and Chern Lin, 2005; Lewis, 1978; Garcia and Gorin, 2003). O carregamento cíclico aplicado a implantes ortopédicos durante os movimentos do corpo resulta em deformação plástica alternada de zonas microscopicamente pequenas de concentração de tensão, produzidas por entalhes ou heterogeneidades microestruturais (Lin, Ju and Chern Lin, 2005).

Os ambientes de fadiga podem ser divididos em dois grupos distintos: controlados por deformação e controlados por tensão. Embora, na prática, a maioria dos ambientes de fadiga no corpo humano seja uma combinação dos dois, a natureza altamente flexível dos materiais biológicos tende a colocá-los na direção da fadiga controlada por deformação (Lin, Ju and Chern Lin, 2005). Exemplos de aplicações controladas por deformação incluem fios de marcapassos, que requerem um metal condutivo capaz de suportar um número muito elevado de movimentos de flexão sem fraturar, e grampos de próteses parciais removíveis, que exigem retenção adequada para inserção e remoção do dispositivo (Vallittu and Kokkonen, 1995).

Foi sugerido que uma maior rigidez do implante está associada a uma maior taxa de fusão, ou seja osseointegração, enquanto uma menor rigidez está correlacionada a uma maior densidade óssea (Lin, Ju and Chern Lin, 2005). De acordo com os estudos, assumindo uma geometria cilíndrica concêntrica para o osso e a

prótese, o efeito de proteção contra tensão (stress shielding) poderia ser biomecanicamente reduzido com o uso de um dispositivo de módulo inferior (Mcafee, 1990).

Wu et al. (2024) exploraram a fadiga de ciclo muito alto (VHCF) em ligas de titânio, destacando o comportamento da Ti6Al4V, uma das ligas mais amplamente utilizadas na indústria aeroespacial. Eles relataram que essa liga apresenta uma resistência à fadiga de aproximadamente 500 MPa em 10^7 ciclos, reduzindo para cerca de 380 MPa em 10^9 ciclos. A curva S-N mostrou um comportamento em "duplo degrau", indicando que os mecanismos de iniciação de trincas mudam da superfície para o interior do material em ciclos superiores a 10^7. Além disso, o uso de testes de fadiga ultrassônica, com frequência de 20 kHz, foi identificado como uma estratégia eficaz para reduzir drasticamente o tempo necessário para realizar ensaios em 10^{10} ciclos, embora a ausência de padrões globais ainda represente um desafio para a validação dos resultados em diferentes laboratórios. Esses achados ressaltam a importância de métodos experimentais avançados para investigar a VHCF e melhorar o desempenho de materiais sob condições extremas (Wu *et al.*, 2024).

Seguindo essa linha de análise, Campanelli et al. (2021) direcionaram sua atenção para o impacto da fadiga em ligas de titânio destinadas a aplicações biomédicas, particularmente a Ti6Al4V. Eles observaram que modificações de superfície, como a aplicação de camadas porosas de óxido de titânio de 18-22 μm, reduziram a resistência à fadiga de 580 MPa em 10^6 ciclos para 270 MPa (Campanelli, 2021). Essas modificações, apesar de melhorarem a osseointegração, introduzem descontinuidades que atuam como concentradores de tensão e afetam negativamente a vida útil do material. Além disso, Campanelli ressaltou que as ligas β metastáveis, que apresentam precipitados como ω e α', possuem um comportamento de fadiga intrinsecamente complexo, mas promissor, com potencial para mitigar efeitos de "stress shielding" devido ao seu módulo elástico reduzido, em torno de 110 GPa, promovendo maior densidade óssea ao redor de implantes (Campanelli, 2021).

Contribuindo com uma perspectiva focada em microestruturas, Tan et al. (2020) compararam ligas Ti-6Al-2Sn-2Zr-3Mo-1Cr-2Nb-0.1Si com microestruturas bimodal (BM) e lamelar (LM) (Tan *et al.*, 2020). Eles relataram que a resistência à fadiga em 10^7 ciclos foi maior na microestrutura LM (650 MPa) em relação à BM (490 MPa). Essa diferença foi atribuída à maior homogeneidade estrutural e menor acúmulo

de tensões locais no LM. Usando a difração de elétrons retro-espalhados (EBSD), Tan et al. investigaram a irreversibilidade do deslizamento de discordâncias, destacando que microestruturas lamelares são mais eficazes em retardar a iniciação de trincas, devido à distribuição uniforme de tensões. Esses resultados fornecem *insights* sobre como a engenharia de microestruturas pode ser utilizada para melhorar a durabilidade mecânica em aplicações de alto ciclo.

Por fim, Ellard et al. (2023) concentraram-se em ligas intermetálicas γ-TiAl, que são altamente valorizadas por sua resistência a altas temperaturas e aplicações em motores aeronáuticos (Ellard *et al.*, 2023). Eles relataram que microestruturas com maior proporção de fase γ e lamelas finas melhoram significativamente a resistência à fadiga de baixo ciclo (LCF), alcançando tensões de limite de escoamento em torno de 600 MPa e resistências à tração superiores a 800 MPa em temperaturas de até 550 °C. O estudo enfatizou que a otimização de microestruturas, como o ajuste do tamanho das lamelas e da fração de fases, é essencial para melhorar a vida útil em ambientes cíclicos severos. Além disso, Ellard destacou que tratamentos térmicos específicos podem reduzir a propagação de trincas, proporcionando maior confiabilidade em componentes críticos.

Esses estudos convergem para uma compreensão mais profunda do comportamento de fadiga em ligas de titânio, enfatizando como fatores como microestrutura, modificações de superfície e métodos experimentais avançados influenciam diretamente a durabilidade mecânica. Juntos, eles oferecem diretrizes valiosas para o desenvolvimento de materiais otimizados para aplicações que exigem alta resistência em ambientes extremos, como na indústria biomédica. Na sessão a seguir, apresenta-se alguns elementos importantes quanto a normatização e avaliação mecânica para aplicação em implantes.

2.5. Normatização e Avaliação Mecânica de Implantes Ortopédicos e Dispositivos para Fixação da Coluna Vertebral.

Os implantes ortopédicos, quando normalizados, possuem propriedades mecânicas que podem ser estipuladas por ensaios estáticos e/ou de fadiga. A empresa, em seu controle de projetos, define as normas de materiais e de metodologias envolvidas para garantia da segurança e eficácia do produto.

Considerando o sistema ósseo do corpo humano, o implante ortopédico substitui o osso e então, ao ser fabricado possui forma geométrica similar ao osso substituído. No caso de traumas envolvendo fraturas ósseas, também podem ser considerados parafusos e placas a fim de tornar rígido o sistema traumatizado a fim de calcificação óssea. A Figura 2.5 mostra um exemplo de parafuso ósseo metálico.

Figura 2.5 – Parafuso Ósseo Metálico (Fonte própria)

Os parafusos ósseos metálicos, ao serem fabricados, podem seguir as diretrizes das normas ASTM F543 (ASTM F543-23) e ABNT NBR 15675, partes 1 à 6. A norma ASTM apresenta-se em documento único e a norma ABNT é subdividida em partes, entretanto os conteúdos não são idênticos. A terminologia a ser utilizada no relatório de ensaios, os cuidados para manuseio, os requisitos de desempenho, os requisitos de materiais, do acabamento do produto e sua marcação são estabelecidos pelas normas ASTM F543-23 e ABNT NBR 15675, parte 1 (ABNT NBR 15675-1:2022). Os ensaios estáticos de determinação da resistência a torção, determinação dos torques de inserção e remoção, determinação da resistência ao arrancamento axial e da determinação ao desempenho autoatarraxante são determinados pelas normas ASTM F543-23 e ABNT NBR 15675 partes 2,3 4 e 6. (ASTM F543-23; ABNT NBR 15675-2:2018; ABNT NBR 15675-3:2020; ABNT NBR 15675-4:2009; ABNT NBR 15675-6:2010). As especificações para conexões de ferramentas são apresentadas na norma ASTM F543 (ASTM F543-23) e ABNT NBR ISO 15675, parte 5 (ABNT NBR 15675-5:2009).

Abaixo, a Figura 2.6 mostra uma placa óssea metálica.

Figura 2.6 – Placas Ósseas Metálicas com 14 furos (Fonte própria)

As placas ósseas metálicas, ao serem fabricadas, podem seguir as diretrizes das normas ASTM 382 e ABNT NBR 15676, partes 1 à 3. A terminologia, classificação e requisitos são estabelecidos pelas normas ASTM F382 (ASTM F382-17) e ABNT NBR 15676, parte 1 (ABNT NBR 15676-1:2024). Os ensaios de flexão estática pelas normas ASTM F382 (ASTM F382-17) e ABNT NBR 15676, parte 2 (ABNT NBR 15676-2:2017) e os ensaios de flexão dinâmica (fadiga em flexão) determinados pelas normas ASTM F382 (ASTM F382-17) e ABNT NBR 15676, parte 3 (ABNT NBR 15676-3:2017).

A Figura 2.7 mostra uma haste intramedular reta e a Figura 2.8 mostra o parafuso ósseo metálico utilizado para travamento da haste intramedular.

Figura 2.7 – Hastes Intramedulares (Fonte própria)

Figura 2.8 – Parafuso de travamento utilizado junto a haste intramedular (Fonte própria)

As hastes intramedulares podem seguir as diretrizes das normas ASTM 1264 e ABNT NBR 15668, partes 1 à 5. As especificações, terminologia, classificação e requisitos são estabelecidos pelas normas ASTM F1264 (ASTM F1264-16e1) e ABNT NBR 15668, parte 1 (ABNT NBR 15668-1:2009). Os ensaios de flexão estática quatro pontos de haste pelas normas ASTM F1264 (ASTM F1264-16e1) e ABNT NBR 15668, parte 2 (ABNT NBR 15668-2:2009), os ensaios de torção pelas normas ASTM F1264 (ASTM F1264-16e1) e ABNT NBR 15668, parte 3 (ABNT NBR 15668-3:2009), os ensaios de fadiga à flexão determinados pelas normas ASTM F1264 (ASTM F1264-16e1) e ABNT NBR 15668, parte 4 (ABNT NBR 15668-4:2009) e os ensaios de fadiga à flexão para o parafuso de travamento pelas normas ASTM F1264 (ASTM F1264-16e1) e ABNT NBR 15668, parte 5 (ABNT NBR 15668-5:2009). A Figura 2.9 mostra

uma haste intramedular submetida ao ensaio estático de flexão.

Figura 2.9 – Hastes Intramedulares após o ensaio de flexão estática (Fonte própria)

2.6. Implantes de coluna.

Os dispositivos para fixação de coluna são combinações de componentes que possibilitam vários tipos de montagens de sistemas. Utilizando-se parafusos, placas, barras e conectores, as montagens são projetadas a fim de transferir o carregamento exercido sobre os ossos para elementos transversais e/ou longitudinais, que fornecem a estabilidade para a coluna no decorrer da artrodese.

A recomendação é de que o médico cirurgião selecione o dispositivo de coluna mais apropriado a indicação do problema a ser tratado. Na escolha, é necessário ter segurança dos tamanhos e formas geométricas e qual a instrumentação a ser utilizada.

A parte 1 da ABNT NBR 15728 estabelece esta uniformidade de designações, a terminologia, dimensões, propriedades mecânicas, materiais e exigências para fabricação de componentes e de sistemas. A norma informa especificações para componentes e identifica as metodologias de ensaio para avaliações de propriedades mecânicas pertinentes às aplicações destes produtos. As partes 2 à 8 da norma ABNT NBR 15728 tratam de metodologias de ensaios dos componentes do sistema de coluna; hastes, ganchos, placas, parafusos, combinados ou únicos. Apesar das condições de carregamento nos componentes *in vivo* possam ser diferentes das configurações referenciadas nas partes 2 à 8 da norma ABNT NBR 15728, os resultados obtidos podem ser úteis na comparação de propriedades

mecânicas de diferentes projetos ou componentes, desde que as comparações sejam criteriosas e com análises que considerem os efeitos de diferentes projetos em relação as configurações de carregamento estabelecendo dados das variações de projetos sobre a função e indicação.

As composições dos materiais referenciados na ABNT NBR 15728 têm sido empregadas com sucesso em aplicações de implantes humanos, porém, nenhum material para implante cirúrgico mostra ser completamente livre de reações adversas no corpo humano. Os documentos e materiais aplicáveis, refletem o atual estado-da-arte e, caso outros materiais mostrarem-se apropriados, deverão ser inseridos em futuras revisões da ABNT 15728, parte 1 (ABNT NBR 15728-1:2009).

Os componentes utilizados no sistema de coluna podem seguir as diretrizes das normas ASTM 2193 e ABNT NBR 15728, partes 2 e 5 (parafusos), 3 (placas) e 4 (hastes). As especificações, terminologia, classificação e requisitos são estabelecidos pelas normas ASTM F2193 (ASTM F2193-20) e ABNT NBR 15728, parte 1 (ABNT NBR 15728-1:2009). A Figura 2.10 mostra um parafuso ósseo metálico utilizado em sistemas de coluna.

Figura 2.10 – Parafusos Metálico utilizado em sistema de coluna (Fonte própria)

Na aplicação em de parafusos para uso em sistemas de coluna, são consideradas importantes as seguintes propriedades mecânicas:

a) torque máximo - característica que identifica o limite da capacidade de torção do parafuso.

b) torque de aparafusamento - característica que identifica o nível de concentração de tensão a que o parafuso é submetido durante sua inserção na estrutura óssea, sendo especialmente importante para parafusos autoperfurantes e auto-atarraxantes.

c) propriedades de flexão - característica crítica em parafusos para dispositivos para fixação de coluna, uma vez que fornecem o meio primário de

transferência de carga do elemento longitudinal para o osso. Parafusos de coluna são avaliadas estática e dinamicamente a flexão;

d) resistência ao arrancamento - característica crítica em parafusos para sistemas de coluna, visto que fornecem o meio primário de transferência de carga do elemento longitudinal para o osso.

Os ensaios de torção, inserção e remoção, arrancamento, autoatarraxamento e de flexão em balanço dinâmica em parafusos podem seguir as diretrizes das normas ASTM F2193 (ASTM F2193-20), ABNT NBR 15728-2, parte 2 (ABNT NBR 15728-2:2009) e parte 5 (ABNT NBR 15728-5:2009).

Os níveis iniciais de momento máximo sugeridos para o estudo de fadiga são 75 %, 50 % e 25 % do valor do limite de resistência à flexão determinado pelo ensaio estático. Recomenda-se que em um dos níveis de momento máximo os corpos-de-prova não falhem antes de 2 500 000 ciclos. A diferença entre o valor de máximo de momento que resulte em falha de corpos-de-prova e o valor da resistência à fadiga deve ser menor que 10 % do limite de resistência flexão. (ABNT NBR 15728-5:2009).

Na aplicação em sistemas de coluna vertebral, são consideradas importantes para o cirurgião as características mecânicas de desempenho em flexão de placas de coluna. Essas propriedades são críticas, pois as placas de coluna provêm o meio primário de estabilização dos seguimentos de movimentos. Além disto, a rigidez à flexão da placa pode afetar diretamente a taxa e a capacidade de cicatrização ou de fusão dos corpos ósseos. O ensaio de flexão em 4 pontos é mais indicado para placas de coluna, uma vez que a configuração do carregamento pode reproduzir as condições de tensão dominantes associadas ao produto quando implantado. Os ensaios de flexão estática e flexão dinâmica em placas podem seguir as normas ASTM F2193 (ASTM F2193-20) e ABNT NBR 15728-3, parte 3 (ABNT NBR 15728-3:2009).

No projeto de placas para sistema de coluna, são considerados para os ensaios de fadiga as seguintes definições:

Razão de carregamento é considerada a razão entre os valores máximo e mínimo dos parâmetros de carregamento de um ciclo de fadiga, dada por:

R = momento mínimo / momento máximo.

A Resistência à fadiga (N.m) é considerada o valor do momento máximo que pode ser aplicado a um componente em que todos os corpos-de-prova ensaiados, a uma dada razão de carregamento R, resistem a 2 500 000 de ciclos, sem apresentar falha.

A Resistência à fadiga mediana a 2 500 000 ciclos (N.m) é a estimativa do momento máximo no qual se espera que 50 % dos corpos-de-prova de uma dada amostra da população suporte 2 500 000 ciclos, a uma dada razão de carregamento, R.(ABNT NBR 15728-3:2009).

A parte 4 da ABNT NBR 15728 estabelece especificação para hastes utilizadas em sistema de coluna. São elementos de uso longitudinal de dispositivos implantáveis para fixação cirúrgica da coluna vertebral destinados a propiciar a artrodese do sistema esquelético da coluna.

Assim como nas placas, consideram-se críticas às propriedades de flexão de hastes de coluna, devido a estabilização dos movimentos, e poderem afetar diretamente a taxa e capacidade de cicatrização ou de fusão dos corpos ósseos.

Os ensaios de flexão estática e flexão dinâmica em hastes podem seguir as normas ASTM F2193 (ASTM F2193-20) e ABNT NBR 15728-4, parte 4 (ABNT NBR 15728-4:2009).

A resistência a fadiga e resistência a fadiga mediana são calculadas com base de 2.500.000 ciclos.

Subsistemas de coluna são mecanismos de interconexão e submontagens utilizados em sistemas de coluna e podem seguir as diretrizes das normas ASTM F1798 (ASTM F1798-21) e ABNT NBR 15728-6, parte 6 (ABNT NBR 15728-6:2009). As normas indicam a metodologia para avaliação das propriedades estáticas e dinâmicas dos mecanismos de interconexação utilizados em implantes para artrodese de coluna.

Os componentes; placas, hastes, ganchos, parafusos, quando conectados entre si, formam uma montagem de sistema ou subsistema para coluna. Ensaios de fadiga, ao serem realizados em meio aquoso, em solução que simula o líquido corpóreo, podem causar corrosão ou efeito de lubrificação nas interconexões e, consequentemente, afetar o desempenho dos dispositivos de ensaio. Dessa maneira,

o meio onde é realizado o ensaio, solução salina (9g NaCI por 1 000 mL de H20), com gotejamento salino, é uma característica importante que simula o fluido corpóreo.

No ensaio de fadiga, a carga é a variável independente. Deve-se consultar a bibliografia para obter uma descrição mais completa, utilizando números de amostras menores para estimar a resistência à fadiga. Da mesma forma, a frequência de carregamento não está especificada, uma vez que depende da máquina de ensaio e do corpo-de-prova. Entretanto, recomenda-se uma frequência máxima de 16 Hz. O número estimado de ciclos estimados *in vivo* em um período de 12 meses, que pode ser considerado o tempo médio aproximado até a artrodese, varia de 1 milhão a 2,5 milhões. Dobrando-se os 2,5 milhões de ciclos para 5 milhões, estabelece-se um fator de segurança, mas o custo dos ensaios aumenta substancialmente sem fornecer dados adicionais relevantes. Mesmo quando observada uma falha no intervalo de 2,5 milhões a 5 milhões de ciclos, ela geralmente ocorre na parte horizontal da curva de limite de fadiga, não afetando significativamente a curva em si. Desta forma, foi escolhido como limite de fadiga 2,5 milhões de ciclos para ensaios em componentes e subsistemas de coluna e 5 milhões para sistema de coluna (ABNT NBR 15728-6:2009 e ABNT NBR 15728-7:2021).

O Sistema completo de coluna é composto de vários componentes que, ao se unirem, formam um sistema montado projetado para propiciar estabilidade enquanto a artrodese se desenvolve (ABNT NBR 15728-7; ABNT NBR 15728-7:2021).

Uma montagem de sistema para coluna possui grupos de componentes para uma indicação clínica específica. Os métodos de ensaio contêm configurações para a avaliação das montagens, que simulam os requisitos clínicos para uma localização pretendida e métodos de inserção cirúrgica (método de aplicação). Os sistemas de coluna cervical, cervical-torácica, cervical-occipital e cervical-occipital-torácica são projetados para inserção via posterior. Estes sistemas podem incluir parafusos placas occipitais, parafusos pediculares, parafusos occipitais, ganchos, hastes e interconexões transversais (ABNT NBR 15728-8:2021).

Um sistema de coluna instalado em uma máquina de ensaio avalia simultaneamente todos os componentes de uma montagem no pior caso da configuração de ensaio (modelo de vertebrectomia). Uma vertebrectomia é a pior situação de carregamento, devido as cargas serem transferidas da instalação e transmitidas apenas para a montagem do implante. As configurações de ensaio propostas são baseadas em dimensões anatômicas. (ABNT NBR 15728-7:2021).

O objetivo dos implantes para coluna é prover uma estabilidade de curta duração enquanto uma artrodese ocorre no local, logo métodos de ensaio não se destinam a avaliar a estabilidade mecânica de longa duração, nem a avaliar implantes que não conduzam à fusão de corpos da coluna.

Os ensaios de fadiga estabelecem a resistência à fadiga onde todas as estruturas ensaiadas resistem a 5 000 000 ciclos sem falhar. Esta quantidade de ciclos representa o número de ciclos de carregamento a que uma amostra poderia ser submetida em dois anos de atividade moderada (aproximadamente, 7000 ciclos por dia) (ABNT NBR 15728-7:2021).

Os ensaios de flexão estática e flexão dinâmica em dispositivos para fixação da coluna vertebral podem seguir as normas ASTM F1717 (ASTM F1717-21), ABNT NBR 15728-7 (ABNT NBR 15728-7:2021) e ABNT NBR 15728-8 (ABNT NBR 15728-8:2021).

2.7. Sistema TiMoSn

O titânio e suas ligas são materiais promissores no campo odontológico porque possuem boa resistência à corrosão, densidade específica leve, excelente biocompatibilidade, propriedades mecânicas quase equivalentes às das ligas de ouro dentais e baixo custo. Como citado anteriormente, o Ti6Al4V é o mais utilizado como material de implante ortopédico devido à sua excelente combinação de biocompatibilidade, resistência à corrosão e propriedades mecânicas. Novos tipos de ligas têm sido desenvolvidas, principalmente em decorrência dos problemas da toxicidade dos elementos Al e V e ao desenvolvimento do desempenho necessário da liga. No entanto, em termos de propriedades mecânicas, elas são bastante semelhantes ao Ti6Al4V.

Módulo de elasticidade, dureza e limite de escoamento são propriedades mecânicas essenciais para materiais de implantes de carga de longo prazo. É significativo que a composição de fase das ligas de Ti afete as propriedades mecânicas, uma vez que as fases são estabilizadas pela adição de elementos de liga adequados. Como resultado, a liga de titânio pode melhorar suas propriedades mecânicas. Nas ligas de Ti, observam-se dois tipos de fases, fases estáveis ou de equilíbrio como α e β, e fases instáveis ou não equilibradas ou metastáveis como α', α'', ω e β fase metastável (Peng, Ju and Chern Lin, 2018; Moshokoa *et al.*, 2021).

Nas ligas de Ti próximas de β e β, a transformação de fase β para α torna-se fraca, resultando na precipitação de fases metastáveis. A dureza das diferentes fases nas ligas de Ti é em ordem crescente como Hα'' < Hβ < Hα < Hα' < Hω. O módulo de elasticidade das diferentes fases das ligas de Ti é em ordem crescente como Eβ < Eα'' < Eα' < Eα < Eω. A resistência das diferentes fases está na ordem crescente como Sα < Sβ < Sα'' < Sα' < Sω; a resistência da fase martensítica α'' é maior que a da fase β devido à estrutura cristalina ortorrômbica da fase α'' que possui menos sistemas de deslizamento comparados com a estrutura cúbica de corpo centrado da fase β, portanto, a fase martensítica α'' requer mais tensão para deformação plástica que a fase β (Banerjee and Williams, 2013).

Como resultado, Nb, Ta, Mo, Zr e Sn são selecionados como os elementos de liga mais seguros para o titânio. HO et al. estudaram as microestruturas e propriedades das ligas binárias de Ti-Mo fundidas. Os resultados mostram que a liga de Ti-Mo parece ter grande potencial para ser um novo candidato para material dentário. As características de desgaste constituem outro aspecto do desempenho das ligas dentárias. O acúmulo de detritos de desgaste pode produzir uma resposta celular adversa, que leva à inflamação, liberação de enzimas danosas, osteólise, infecção, soltura do implante e dor. Portanto, para selecionar um material dentário adequado, é importante entender o comportamento de desgaste dos materiais experimentais (Peng, Ju and Chern Lin, 2018; Moshokoa *et al.*, 2021).

O Molibdênio é um metal com número atômico 42 e ponto de fusão de 2623 °C. Ele pertence ao grupo VI da tabela periódica e exibe uma estrutura cristalina cúbica de corpo centrado. O Mo tem excelentes propriedades como material de implante devido à sua superior biocompatibilidade e alta resistência à corrosão. Devido às suas propriedades, o Mo é um estabilizador de fase β; o módulo de elasticidade geralmente diminui conforme o conteúdo de Mo aumenta. As ligas de Ti com menor conteúdo de Mo demonstraram comportamento de memória de forma. Até hoje, nenhum relatório sugere a citotoxicidade do Mo como elemento de liga em Ti (Peng, Ju and Chern Lin, 2018).

As ligas binárias de Ti-Mo são materiais de implante ortopédico potenciais devido à sua alta biocompatibilidade, baixo módulo de elasticidade e propriedades superelásticas satisfatórias. O comportamento superelástico é atribuído à transformação martensítica termoelástica de β para α''. Um aumento no conteúdo de

Mo diminui a temperatura de início da martensita (Ms) e a temperatura de início da transformação de fase β para ω. A transformação de fase β para α'' é parcialmente reduzida pela transformação de fase β para ω. Um menor conteúdo de Mo leva à transformação de fase β para α', um conteúdo moderado de Mo leva à transformação de fase β para α'', e com um alto conteúdo de Mo, uma fase β completa ou uma mistura de fase β+ω é formada. A Figura 2.12 apresenta o diagrama de fases Ti-Mo. Este diagrama apresenta o comportamento isomorfo do Mo adicionado ao Ti até aproximadamente 21% em massa de Mo (Peng, Ju and Chern Lin, 2018; Moshokoa *et al.*, 2021).

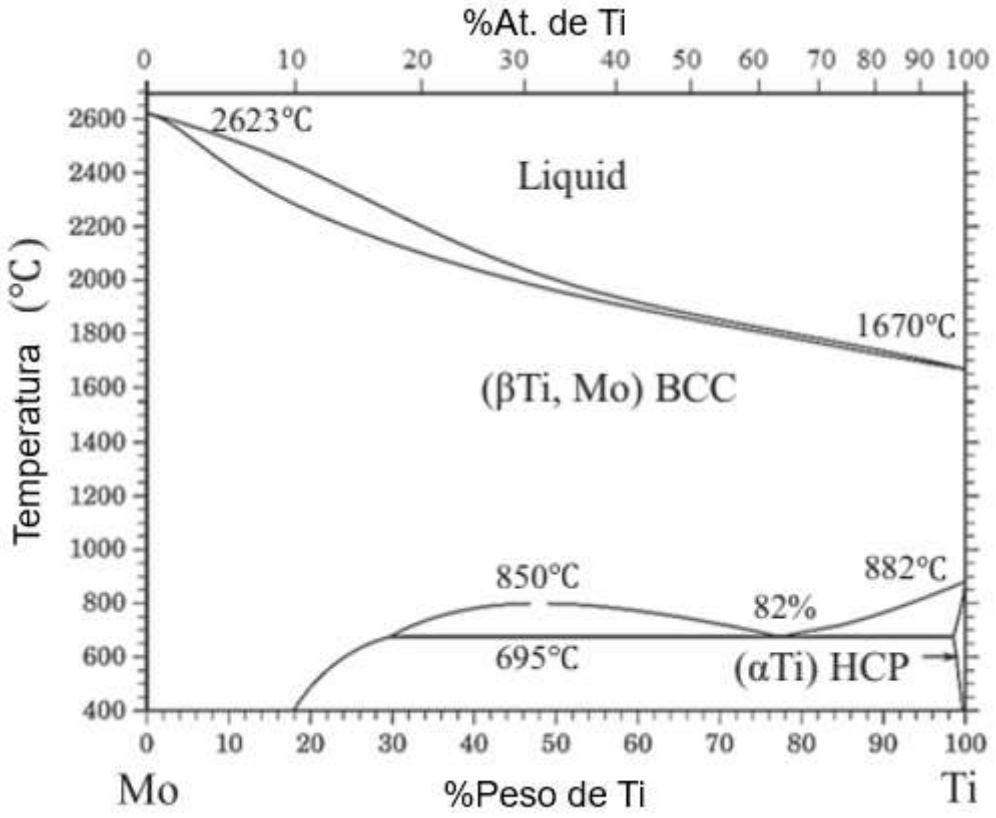


Figura 2.12. Diagrama de fases Ti-Mo (adaptado de Cotton et al (Cotton *et al.*, 2015).

A inclusão de Sn nas ligas de Ti-Mo não apenas reduz o módulo de elasticidade e a dureza pela eliminação da fase ω, mas também impacta a superelasticidade, conforme reportado por Maeshima e seus colaboradores em 2006 (Maeshima *et al.*, 2006). A ocorrência de superelasticidade e memória de forma nas

ligas é resultado da transformação martensítica reversível, que pode ser ativada por aquecimento ou alívio de tensão após a transformação martensítica induzida por deformação, sendo as temperaturas de início e fim da transformação martensítica (Ms e Mf) cruciais para essas propriedades. Maeshima e equipe observaram que a temperatura de transformação martensítica é reduzida com o aumento da quantidade de Sn, especificamente em ligas de Ti-10Mo com várias concentrações de Sn, chegando a até 13% em peso. Eles também descobriram que a superelasticidade à temperatura do corpo humano é alcançável em ligas de Ti-10Mo com mais de 9% de Sn em peso, ou no caso da liga Ti-10Mo-12Sn após um breve processo de envelhecimento térmico a 600 ºC por 300 segundos (Maeshima *et al.*, 2006).

Embora os estabilizadores de fase β reduzam a temperatura de transformação martensítica, facilitando a formação de ligas de titânio β metaestáveis com propriedades de superelasticidade, esses elementos também contraem os parâmetros de rede. Esta contração pode diminuir a deformação e afetar negativamente a capacidade de recuperação de forma do material. Portanto, a adição de elementos neutros como Sn e Zr tem mostrado ser uma estratégia eficaz no sistema de ligas Ti-Mo para superar essas limitações, conforme identificado por Endoh e colaboradores em 2017 (Endoh *et al.*, 2017).

3. Materiais e Métodos

O presente trabalho envolveu a preparação de ligas Ti-10Mo-3Sn por fusão em forno a arco voltaico, processamentos termomecânicos, usinagem, e finalmente, a caracterização microestrutural e mecânica.

3.1. Preparação das Ligas

A liga Ti6Al4V foi adquirida comercialmente pelo autor, segundo a norma Ti6Al4V, liga forjada de titânio-6alumínio-4vanádio para aplicações em implantes cirúrgicos, de modo a atender os requisitos para os ensaios e análises propostos na pesquisa, assim como ser comparável com a liga desenvolvida.

Os lingotes das ligas Ti-10Mo-3Sn foram fabricados utilizando-se um processo de fusão em forno de arco elétrico. O forno de arco utilizado possui uma câmara cilíndrica de aço inoxidável, com *design* de parede dupla para facilitar o resfriamento por meio da circulação de água, como ilustrado na Figura 3.1. Este equipamento é equipado com um cadinho de cobre, que é resfriado a água, e uma haste ajustável que suporta um eletrodo de tungstênio. Os elementos, nas proporções pré-determinadas, foram colocados dentro do cadinho de cobre. Para fundir os elementos, é essencial estabelecer uma atmosfera inerte, o que é conseguido através do uso de uma bomba de vácuo mecânica e injeção de gás inerte. O argônio (Ar) 5.0 analítico foi o gás escolhido para essa finalidade. Esta configuração induz a formação do arco elétrico entre o cadinho e o eletrodo, gerando um plasma pela ionização do argônio na atmosfera do forno, capaz de fundir com eficácia os metais utilizados.

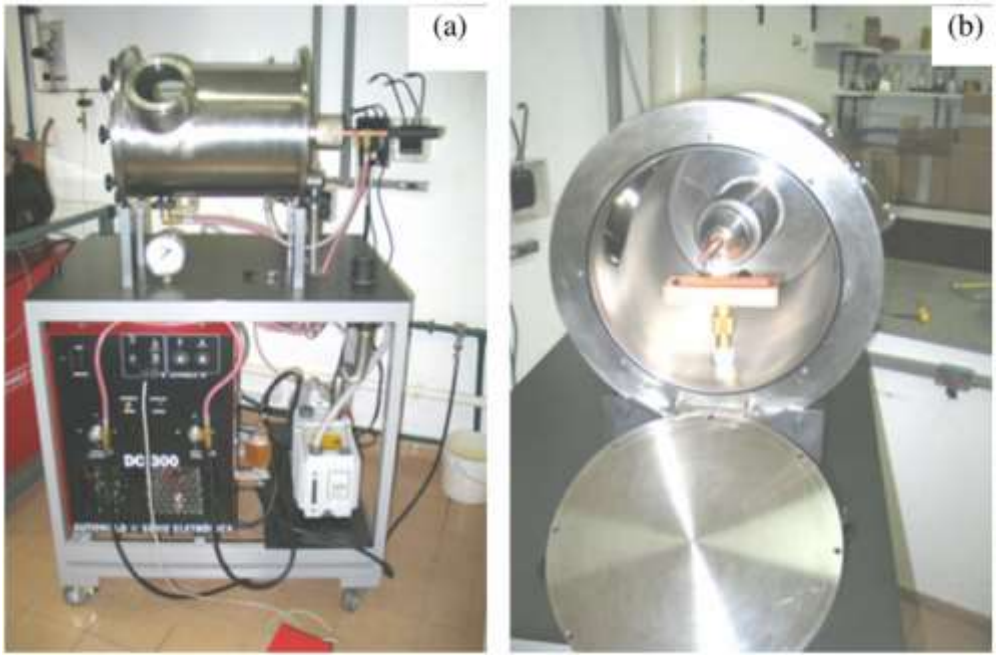


Figura 3.1 - Forno de fusão a arco: (a) vista frontal; (b) vista do interior do equipamento.

3.2. Conformação Plástica

O passo seguinte à fundição é o processo de conformação plástica a quente. Neste caso específico, a conformação foi realizada por meio de forjamento rotativo no equipamento FENN 2H (FEM/UNICAMP), conforme mostrado na Figura 3.2. O objetivo da conformação a quente do lingote é desintegrar e refinar a microestrutura originada no processo de fundição, tipicamente grosseira, e criar uma forma cilíndrica para facilitar a preparação de amostras para análises de propriedades mecânicas. Inicialmente, o lingote foi aquecido a uma temperatura de 900°C por 10 minutos e, em seguida, submetido a etapas de forjamento. Após cada etapa, a amostra era reaquecida a 900°C por mais 5 minutos.

Solicitação do professor Juliano para adicionar detalhes do lingote, dimensões? Etapas do forjamento?

Figura 3.2 - Forja rotativa FENN, modelo 2H da Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP (Laboratório de Tratamentos Termomecânicos).

A peça forjada passou por usinagem subsequente para eliminar a camada de óxido superficial e uniformizar as dimensões das amostras.

3.3. Tratamentos Térmicos

O processo de fusão do lingote e sua subsequente conformação mecânica podem resultar em segregações de soluto e uma microestrutura heterogênea. Para mitigar esse fenômeno, recorreu-se a um tratamento térmico de homogeneização. Assim, após a etapa de conformação, o lingote foi selado em um tubo de quartzo sob atmosfera inerte e submetido a um tratamento térmico na mufla EDG 700, ilustrado na Figura 3.3, a uma temperatura de 1000 °C (acima da transição beta) por 12 horas. Após o tratamento térmico, a amostra foi resfriada dentro da própria mufla.

Na sequência, de modo a obter informações sobre os efeitos dos tratamentos térmicos, parte das amostras (também encapsuladas) foram submetidas a novo tratamento térmico, por 1h à temperatura de 1000 °C, seguido de resfriamento em água (processo de tempera), sendo posteriormente essa condição a empregada para as análises mecânicas.

Figura 3.3. Mufla EDG, modelo 7000, da Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP (Laboratório de Tratamentos Termomecânicos).

Como resultado obteve-se as barras prontas a preparação de ensaios mecânicos, químicos e metalográficos. Já a amostra da liga Ti6Al4V foi obtida comercialmente em barras de 8mm.

Figura 3.4 - Barras das amostras Ti10Mo3Sn obtidas por forjamento rotativo.

3.4 Análise química

A análise química foi realizada pelos processos de espectrometria de emissão óptica por centelha, análise de gases hidrogênio, nitrogênio e oxigênio por combustão e pela análise dos teores de carbono e enxofre.

3.4.1 Espectrometria de Emissão Óptica por Centelha

Os ensaios foram realizados segundo as metodologias das normas ASTM E2626-08e1 Guia para Análise Espectrométrica de Metais Reativos e Refratários e/ou ASTM E2994-21 – Método de Teste para Análise de Titânio e Ligas de Titânio por Espectrometria de Emissão Atômica por Centelha.

O equipamento utilizado é do modelo SpectromaXx, Laboratório de Ensaios em Implantes – SENAI, onde utiliza superfície plana para a análise. A base de 16 mm de diâmetro, foi reduzida a 3 mm de diâmetro através do acessório disco de cerâmica. Dessa forma, a superfície necessária a análise consiste em cobrir uma região de 3 mm de diâmetro. Complementando, utiliza-se um acessório para encapsular o gás durante o ensaio.

Figura 3.6 – Espectrômetro de emissão óptica por centelha AMETEK/SpectromaXx, disponível no SENAI Rio Claro, Laboratório de Ensaios em Implantes.

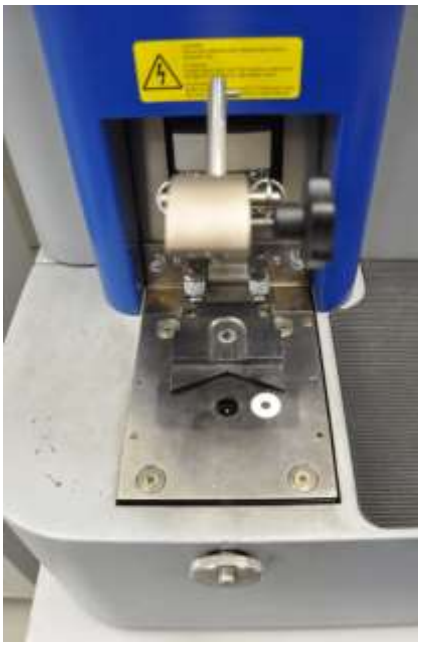


Figura 3.7a - Base onde é colocada a amostra e acessório disco de cerâmica.

Figura 3.7b – Base do espectrômetro pronta a realização do ensaio.

As amostras foram cortadas em tamanhos de 30 mm de comprimento e usinadas pelo processo de fresagem para obtenção de superfície lisa. Após, submeteu-se a superfície lisa ao processo de lixamento com lixa para metais grana 80 e lavagem com acetona para retirada das impurezas.

Para a liga Ti6Al4V, o propósito foi de determinar os teores de Fe, Al e V e para a liga Ti10Mo3Sn, o propósito foi de determinar os teores de F, Al, V, Mo e Sn sendo o componente “Ti” o elemento de balanço das amostras.

O ensaio foi realizado à temperatura de (22 ± 2) ºC onde são executadas três queimas em regiões adjuntas da amostra obtendo-se a média e o desvio padrão nos resultados.

3.4.2 Análise de gases Hidrogênio, Nitrogênio e Oxigênio

Os ensaios foram realizados segundo as metodologias das normas ASTM E1409-13(2021) Método de teste para determinação de oxigênio e nitrogênio em titânio e ligas de titânio por fusão de gás inerte e ASTM E1447-09(2016) Método de teste para determinação de Hidrogênio em Titânio e Ligas de Titânio por Fusão de Gás Inerte Condutividade Térmica/Método de Detecção por Infravermelho com o propósito de determinar o teor gases Nitrogênio, Oxigênio e Hidrogênio das amostras.

O equipamento utilizado é do modelo TCH600 onde utiliza amostras com massa na faixa de $0{,}075 < M_{amostra} < 0{,}125$ gramas.

Figura 3.8 – Analisador de gases Hidrogênio, Nitrogênio e Oxigênio LECO / TCH600, disponível no SENAI Rio Claro, Laboratório de Ensaios em Implantes.

As amostras foram cortadas em faca mecânica e, após o corte, são lavadas em acetona para retirada de impurezas e secadas a temperatura ambiente.

O propósito destes ensaios foi de determinar os teores de Hidrogênio, Nitrogênio e Oxigênio das amostras. O ensaio foi realizado à temperatura de (22 ± 2) ºC onde são executadas três queimas em itens de ensaios diferentes obtendo-se a média e o desvio padrão nos resultados.

3.4.3 Análise dos teores de Carbono

Os ensaios foram realizados segundo a metodologia da norma ASTM E1941 Método de Teste para Determinação de Carbono em Metais Refratários e Reativos e Suas Ligas por Análise de Combustão", com o propósito de determinar o teor do componente químico Carbono da amostra.

O equipamento utilizado é do modelo CS230 onde se utilizam amostras com massa na faixa de $0{,}075 < M_{amostra} < 0{,}125$ gramas.

Figura 3.9 – Analisador de teores de Carbono e Enxofre LECO / CS 230, disponível no SENAI Rio Claro, Laboratório de Ensaios em Implantes.

As amostras foram cortadas em faca mecânica e, após o corte, são lavadas em acetona para retirada de impurezas e secadas a temperatura ambiente.

O propósito destes ensaios foi de determinar os teores de Carbono das amostras. O ensaio foi realizado à temperatura de (22 ± 2) ºC onde são executadas três queimas em itens de ensaios diferentes obtendo-se a média e o desvio padrão nos resultados.

3.5 Análise metalográfica

As amostras foram preparadas de acordo com a metodologia de ataque químico da norma ASTM E407-23 e preparação de amostra segundo o "*Annual book of ASTM Standards*, seção 3ª e comparação qualitativa utilizando como referência a literatura "ASM Handbook Volume 9 Metallography and Microestructures (ASM 9).

A amostra da liga Ti10Mo3Sn passou pelas etapas de preparação dos lingotes (item 3.1), etapa de conformação plástica (item 3.2) e etapa de tratamento térmico (item 3.3) antes de serem usinadas. A liga Ti6Al4V foi obtida comercialmente e usinada para a verificação de microestrutura.

Os ensaios foram realizados com o propósito de verificar a microestrutura e a presença fase α acumulada na superfície da matéria prima (alpha-case), como determina a norma Ti6Al4V. O ensaio foi realizado à temperatura de (22 $\underline{+}$ 2) ºC e foram utilizados os equipamentos listados na Tabela 3.4.

Figura 3.10 - Embutidora metalográfica FORTEL, disponível no SENAI Rio Claro, Laboratório de Ensaios em Implantes.

Nesta etapa foram realizados os embutimentos e após lixamento e espelhamento. Foram utilizadas sequencialmente lixas grana 80, 120, 200, 420, 600, 1200 e 2400;

Figura 3.11 – Lixadeiras e politrizes Risitec, disponível no SENAI Rio Claro, Laboratório de Ensaios em Implantes.

- Após, foram coletadas imagens em um conjunto de microscópios motorizados com ampliação de 100 x.

Figura 3.12 – Conjunto de microscópios motorizados Zeiss / Axio, disponível no SENAI Rio Claro, Laboratório de Ensaios em Implantes.

3.6. Ensaios mecânicos

3.6.1. Ensaio de dureza Vickers

Os ensaios de dureza foram realizados segundo metodologia da norma ASTM E92 (ASTM E92:17). Foi utilizado o equipamento Vickers Hardness Tester – FV-700.

Figura 3.13 - Durômetro Vickers FV-700, disponível no SENAI Rio Claro, Laboratório de Ensaios em Implantes.

As medições foram realizadas na superfície da amostra, posteriormente, os resultados foram correlacionados a escala HRC utilizando a Tabela 1 da norma ASTM E140 (ASTM E140-12b(2019)e1). O ensaio foi realizado a temperatura de (22 ± 1) ºC.

Figura 3.14 – Visor Óptico e tela do ensaio, disponível no SENAI Rio Claro, Laboratório de Ensaios em Implantes.

3.6.2. Ensaio de Tração

O equipamento utilizado é uma máquina universal de ensaios do tipo Emic/DL10000. Os ensaios foram realizados segundo a metodologia da norma ASTM E8/E8M-2022, com o propósito de determinar as propriedades mecânicas das amostras. Em um item de ensaio foi verificado o módulo de elasticidade e em outro item foram verificadas as tensões de escoamento, a tensão máxima, o alongamento e a redução de área percentual. O item de ensaio foi confeccionado de acordo com as dimensões para corpo de prova (CP) cilíndrico reduzido do tipo E8-04 da norma ASTM E8/E8M-2022.

Figura 3.15 – Máquina universal de ensaios EMIC DL1000, disponível no SENAI Rio Claro, Laboratório de Ensaios em Implantes.

Com o uso da máquina universal de ensaios de tração/compressão e um extensômetro, foi possível determinar o módulo de elasticidade das ligas em uma amostra com um item de ensaio. Em seguida, ensaiando outra amostra com um item de ensaio, apenas com o uso da máquina universal de ensaios foram determinadas as propriedades mecânicas tensão máxima, tensão de escoamento, alongamento e redução de área percentual.

3.6.2.1. Módulo de elasticidade

Para a determinação do módulo de elasticidade, foram utilizados os

equipamentos da tabela 3.5, incluindo a utilização de um extensômetro.

Tabela 3.5. Equipamentos utilizados no ensaio de tração para obtenção do módulo de elasticidade.

Descrição	**Fabricante / Modelo**
Equipamento Universal de Ensaios 100 kN.	EMIC / DL10000
Célula de Carga para LEF-TR-01 de 100 kN.	EMIC / CCE100KN
Termômetro de Vidro 02 / 0 – 100ºC	INCOTERM / 57401/13
Extensômetro Eletrônico Máxima Deformação 12,5 mm - Deslocamento	EMIC / EE10
Paquímetro Digital 0 – 150 mm / 0,01 mm	PANTEC / 11112B-150
Micrômetro Analógico 0 - 25 mm / 0,01 mm	MITUTOYO / 0-25 mm / 0,01 mm
Medidor de Altura 0-300 mm	MITUTOYO / 0-300 mm

O item de ensaio utilizado partiu de uma barra cilíndrica Ø 8 mm. Após confeccionado pelo processo de usinagem foram consideradas as seguintes dimensões:

- Diâmetro inicial, D = 4,0 mm;
- Raio, R = 4,0 mm;
- Comprimento de Calibração, G = 4 * D = 16,0 mm;
- Comprimento paralelo, A = 23,0 mm;

A Figura 3.16 ilustra estes parâmetros.

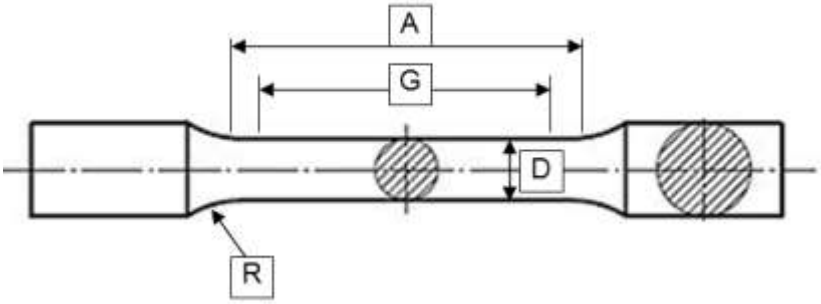


Figura 3.16 – Item de Ensaio Cilíndrico segundo ASTM E8/E8M: 2022.

O grau ao qual uma estrutura se deforma ou se esforça depende da magnitude da tensão imposta. A Lei de Hooke mostra esta relação.

$$T = E.\ \varepsilon \rightarrow T = E.\ ((L - L_o) / L_o)$$

onde:

T = tensão (MPa);

E = constante de proporcionalidade (GPa);

ε = deformação relativa;

L = comprimento final do item de ensaio

L_o = comprimento inicial do item de ensaio

O módulo de elasticidade foi calculado como a inclinação da curva dividindo-se a tensão pela deformação específica, Figura 3.17. Utilizada a equação da Lei de Hooke,

Figura 3.17. Curva característica do ensaio – (CALLISTER, 2002, p. 83)

Além desta técnica, medidas de módulo de elasticidade também foram efetuadas pela técnica de Excitação por Impulso. É um método não destrutivo utilizado para caracterizar os módulos elásticos e o amortecimento de materiais com base em sua resposta acústica. Essa técnica envolve a aplicação de um leve impulso mecânico, como uma pancada, na amostra, o que gera uma resposta vibracional

contendo as frequências naturais do material. Essas frequências estão diretamente relacionadas aos módulos elásticos da amostra, enquanto a taxa de atenuação da vibração fornece informações sobre o amortecimento. Todos os ensaios foram realizados de acordo com a norma referente (ASTM E1876 – 22).

A técnica é especialmente eficaz para amostras com geometrias regulares, como barras, cilindros, discos e anéis, pois, nesses casos, existem equações analíticas que correlacionam as frequências naturais de vibração com os módulos elásticos, as dimensões e a massa da amostra. Assim, ao medir as frequências naturais, juntamente com as dimensões e a massa do material, é possível calcular os módulos de elasticidade e o amortecimento com alta precisão. Essa abordagem permite uma análise detalhada das propriedades mecânicas sem comprometer a integridade da amostra, sendo amplamente utilizada em pesquisas de materiais e na indústria.

3.6.2.2. Resistência ao escoamento, resistência máxima, alongamento e redução de área

O ensaio de tração é utilizado para caracterização mecânica e tem como objetivo verificar as propriedades tensão de escoamento, tensão máxima, alongamento e redução de área percentual (Ti6Al4V).

A metodologia utilizada para a realização do ensaio de tração utilizou parâmetros de acordo com a norma ASTM E8/E8M-22 que indica a velocidade a ser utilizada na zona elástica e na zona plástica, o formato do item de ensaio e a temperatura a ser utilizada durante o ensaio. A Figura 3.18 mostra as dimensões utilizadas na confecção dos itens de ensaio.

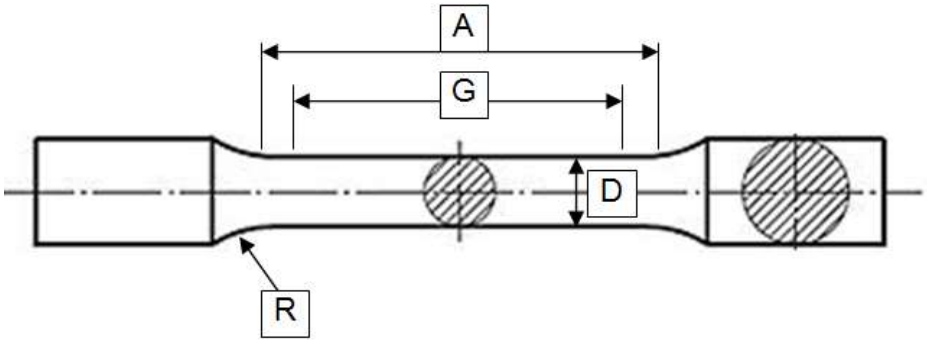


Figura 3.18 – Representação do item de ensaio cilíndrico do tipo E8-04

baseado na norma ASTM E8/E8M-22.

Foram consideradas as dimensões para Corpo de Prova (CP) cilíndrico reduzido do tipo E8-04 da norma ASTM E8/E8M-2022:

- Diâmetro inicial, D = 4,0 mm;

- Raio, R = 4,0 mm;

- Comprimento de Calibração, G = 4 * D = 16,0 mm;

- Comprimento paralelo, A = 23,0 mm;

A Figura 3.19 exibe um exemplo de imagem do item de ensaio utilizado para a liga de titânio Titânio Ti10Mo3Sn-3 e a figura 3.20 do item da liga comercial Ti6Al4V. Ambos os itens usinados para atender a norma ASTM E8/E8M-22.

Figura 3.19 – Imagem do item de ensaio da liga Ti10Mo3Sn segundo as dimensões do corpo de prova cilíndrico reduzido do tipo E8-04 norma ASTM E8/E8M-22.

Figura 3.20 – Imagem do item de ensaio da liga Ti6Al4V segundo as dimensões do corpo de prova cilíndrico reduzido do tipo E8-04 norma ASTM E8/E8M-22.

Os ensaios foram realizados com a velocidade de 0,6 mm/min até o limite de escoamento e de 2,5 mm/min até a ruptura. Nos ensaios foram utilizados os equipamentos listados na Tabela 3.6.

Tabela 3.6. Equipamentos utilizados no ensaio de tração.

Descrição	Fabricante / Modelo
Equipamento Universal de Ensaios 100 kN.	EMIC / DL10000
Célula de Carga para LEF-TR-01 de 100 kN.	EMIC / CCE100KN
Termômetro de Vidro 02 / 0 – 100ºC	INCOTERM / 57401/13
Paquímetro Digital 0 – 150 mm / 0,01 mm	PANTEC / 11112B-150
Micrômetro Analógico 0 - 25 mm / 0,01 mm	MITUTOYO / 0 - 25 mm / 0,01 mm
Medidor de Altura 0-300 mm	MITUTOYO / 0-300 mm

3.7. Ensaio de Fadiga

O equipamento utilizado foi uma máquina eletrodinâmica de ensaios de fadiga do tipo Instron E10000T, com o propósito de determinar as propriedades em fadiga das amostras. Foi confeccionado um dispositivo para fixação da amostra proporcionando tensões de tração/tração.

A forma geométrica utilizada foi a do corpo de prova cilíndrico reduzido do tipo E8-04 norma ASTM E8/E8M-22, idêntico ao corpo de prova utilizado no ensaio de tração para as propriedades tensões de escoamento, a tensão máxima, o alongamento e a redução de área percentual.

Figura 3.22 – Máquina de ensaios de fadiga Instron E10000T, disponível

no SENAI Rio Claro, Laboratório de Ensaios em Implantes.

Os ensaios foram realizados utilizando uma amostra com seis itens de ensaio com o propósito de determinar a curva Força [S] x Número de ciclos [N] para dez milhões de ciclos, razão R 0,1 e frequência 10 Hertz. Para o ensaio de fadiga foi utilizado como carga referencial o resultado da força de escoamento do ensaio de tração.

A metodologia utilizada consiste dos seguintes parâmetros:

- A carga referencial que provêm do ensaio de tração;

- Adotado que a curva a ser obtida fosse a de Força (S) x Número de ciclos (N);

- O limite do número de ciclos estabelecido foi de dez milhões chamado de “run out”;

- Na carga do “run out” foram ensaiados três itens de ensaio;

- A configuração utilizada no ensaio de fadiga consistiu na aplicação de forças tração/tração com uma razão de carregamento, R = 0,1;

- A frequência utilizada foi de 10 Hertz;

Cada item das amostras Ti10Mo3Sn e Ti6Al4V foram submetidas a um carregamento cíclico senoidal em tração com razão de carregamento R = 0,1 (Ratio) e frequência de 10 Hz. O ensaio foi realizado em meio seco e a temperatura ambiente de 22 ºC.

O ensaio foi conduzido de modo que, para cada item de ensaio, a carga aplicada “F” agiu axialmente fixada rigidamente com rosca na parte inferior da máquina e na parte superior do dispositivo de ensaio acoplado a célula de carga. O ensaio foi conduzido de maneira que a deformação linear máxima permitida via atuador fosse de 2 mm e o número de ciclos fosse registrado até a ocorrência de falha (deformação plástica ou ruptura) ou até o limite de dez milhões de ciclos. A Tabela 3.7 lista os equipamentos utilizados nos ensaios.

Tabela 3.7. Equipamentos utilizados no ensaio de fadiga.

Descrição	**Fabricante / Modelo**
Célula de Carga p/ LEF-TR-01 de 100 N - Tração e compressão	EMIC / CCE100N
Célula de Carga p/ LDE-EF-05 de 10 KN	INSTRON / Dynacell
Termômetro de Vidro 02 / 0 – 100ºC	INCOTERM / 57401/13
Paquímetro Digital 0 – 150 mm / 0,01 mm	PANTEC / 11112B-150
Micrômetro Analógico 0 - 25 mm / 0,01 mm	MITUTOYO / 0 - 25 mm / 0,01 mm
Medidor de Altura 0-300 mm	MITUTOYO / 0-300 mm

A Figura 3.23. mostra a configuração do ensaio de fadiga.

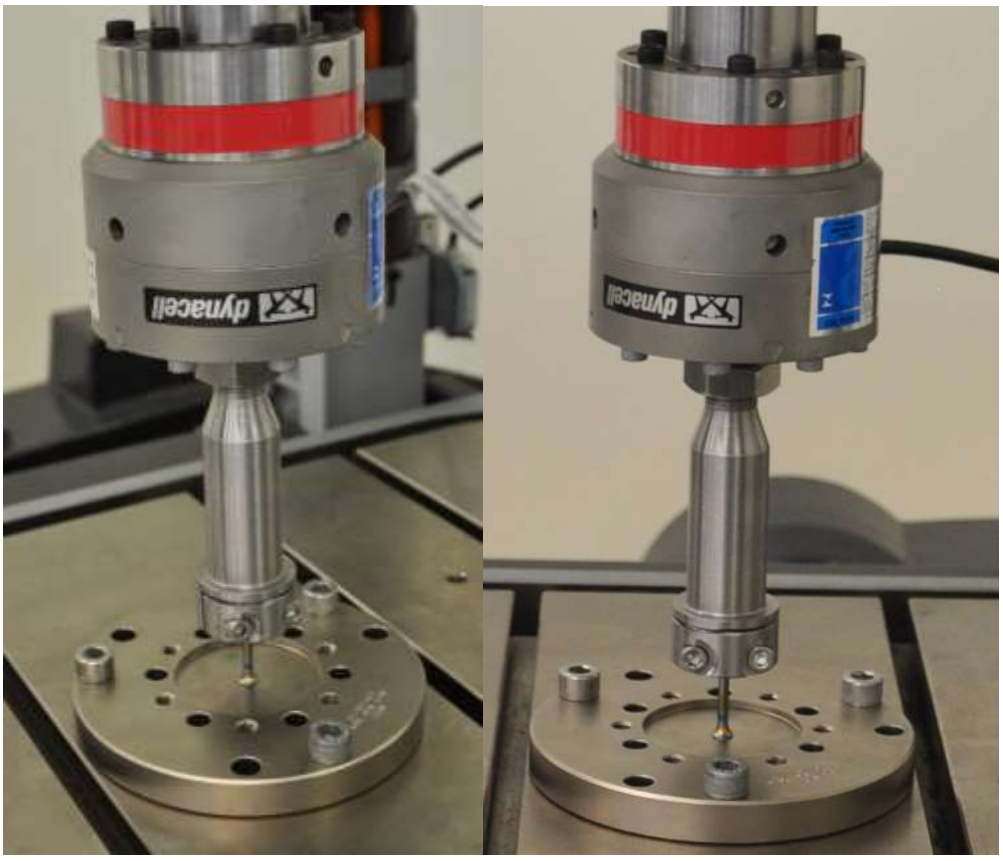


Figura 3.23. Configuração do ensaio de fadiga da amostra Ti10Mo3Sn.

A Figura 3.24 mostra a amostra Ti10Mo3Sn contendo seis itens de ensaio da amostra Ti10Mo3Sn.

Ti – Mo - Sn

Figura 3.24. Amostra Ti10Mo3Sn antes do ensaio de fadiga.

A Figura 3.25 mostra a amostra Ti6Al4V contendo seis itens de ensaio da amostra Ti6Al4V.

Ti – Al - V

Figura 3.25. Amostra Ti6Al4V antes do ensaio de fadiga.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Análise Microestrutural e Transformações de Fase

A liga Ti10Mo3Sn foi projetada com uma composição química que favorece a estabilização da fase β, essencial para aplicações biomédicas. Seus principais constituintes incluem 10,73% de molibdênio (Mo) e 3,30% de estanho (Sn), ambos estabilizadores β que promovem uma microestrutura predominantemente β. Além disso, a liga apresenta baixos níveis de elementos residuais, como ferro (Fe) em 0,085% e alumínio (Al) em 0,017%, garantindo a pureza do material.

Os teores de gases, que têm impacto direto na estabilidade microestrutural e nas propriedades mecânicas, são notáveis: o oxigênio (O) está presente em 0,146%, enquanto o nitrogênio (N) é de 0,0093% e o hidrogênio (H) é de 0,0039%. Esses valores indicam um controle rigoroso durante a fabricação, mantendo os teores dentro dos limites aceitáveis para ligas biomédicas. O carbono (C), encontrado em 0,008%, também contribui para a alta pureza da liga, reduzindo o risco de formação de fases indesejadas e garantindo resistência à corrosão. No entanto, a presença de ~10% de Mo na liga Ti-10Mo-3Sn não foi suficiente para torná-la completamente β-estabilizada, conforme indicado pela formulação da Equação de Molibdênio Equivalente utilizada para o desenvolvimento das ligas. A Figura 4.1 apresenta a localização da liga Ti-10Mo-3Sn de acordo com o diagrama Bo-Md proposto por Morinaga (Morinaga, Murata and Yukawa, 2004). Pelos resultados graficados, a liga deve apresentar baixo valor de módulo e basicamente, microestrutura formada apenas pela fase martensítica, α” (alfa duas linhas, de estrutura cristalina do tipo ortorrômbica).

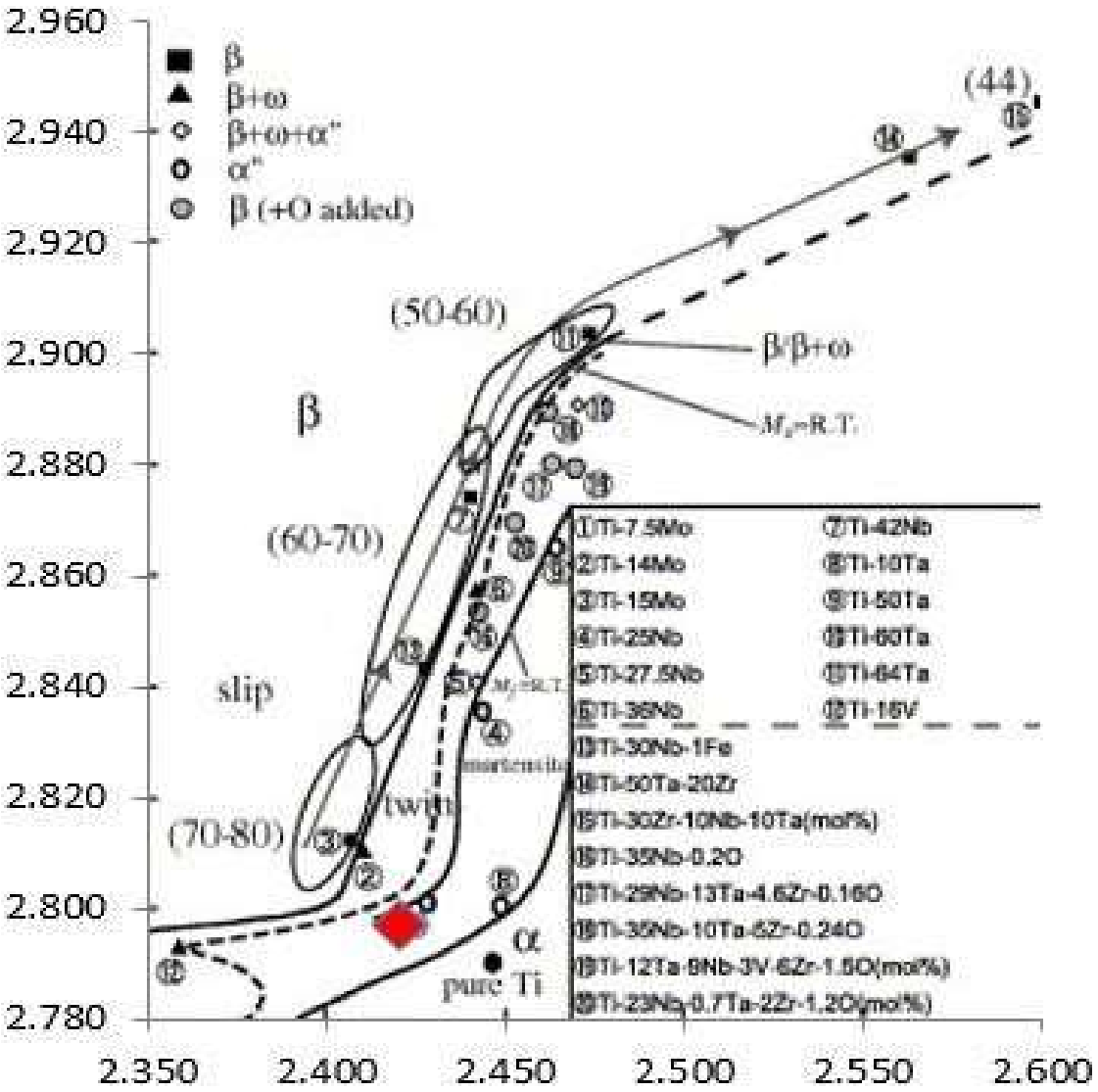


Figura 4.1 – Posicionamento de acordo com o Diagrama BoxMd para a liga Ti10Mo3Sn em % de peso

O modelo Bo-Md, proposto por Mohamed Abdel-Hady et al. (2006), utiliza parâmetros eletrônicos para correlacionar a estabilidade de fases e as propriedades elásticas de ligas de titânio β. O Bo (*Bond Order*) mede a força de ligação covalente entre o titânio e os elementos de liga, enquanto o Md (*Metal d-orbital energy level*) representa o nível de energia dos orbitais “d”, associado à eletronegatividade e ao raio metálico dos elementos (Abdel-hady, Hinoshita and Morinaga, 2006).

O modelo demonstra que a adição de estabilizadores β, como Nb, Ta e Mo, aumenta a estabilidade da fase β. Elementos como Al e O, embora estabilizadores α em condições normais, também podem estabilizar a fase β, reduzindo o módulo de elasticidade, como observado em ligas Ti-Nb com 2% de Al, que passaram de 60 GPa para 54 GPa.

O diagrama Bo-Md mapeia regiões de estabilidade de fases e limites para transformações martensíticas (Ms e Mf), permitindo prever como a composição influencia propriedades como o módulo de elasticidade. Isso torna o modelo uma ferramenta eficiente para projetar ligas de titânio otimizadas.

Complementarmente, a liga Ti6Al4V apresenta uma composição química clássica para ligas α+β, amplamente empregadas em implantes biomédicos. Sua formulação inclui 6,19% de alumínio (Al), um estabilizador da fase α, e 4,15% de vanádio (V), um estabilizador da fase β, proporcionando equilíbrio entre as fases e uma microestrutura robusta. Elementos residuais, como ferro (Fe), estão em níveis baixos, com 0,020%, demonstrando alta qualidade do material.

Os teores de gases são controlados para atender aos requisitos normativos. O oxigênio (O) está presente em 0,108%, ligeiramente menor que na Ti10Mo3Sn, enquanto o nitrogênio (N) é de 0,0039% e o hidrogênio (H) é de 0,0019%. Esses valores asseguram boa estabilidade microestrutural e resistência química. O carbono (C), encontrado em 0,011%, é ligeiramente superior ao da Ti10Mo3Sn, mas ainda dentro dos limites permitidos, garantindo a resistência à corrosão e integridade da microestrutura.

A Figura 4.2 apresenta os resultados de microscopia óptica e eletrônica de varredura de amostras da liga Ti-10Mo-3Sn quando processada por forjamento rotativo, tratamento térmico a 1.000 ^{o}C seguida de resfriamento em água e em

forno. Complementarmente, a figura 4.3 descreve os resultados da análise de difratometria de raios X de amostras processadas nas condições anteriores.

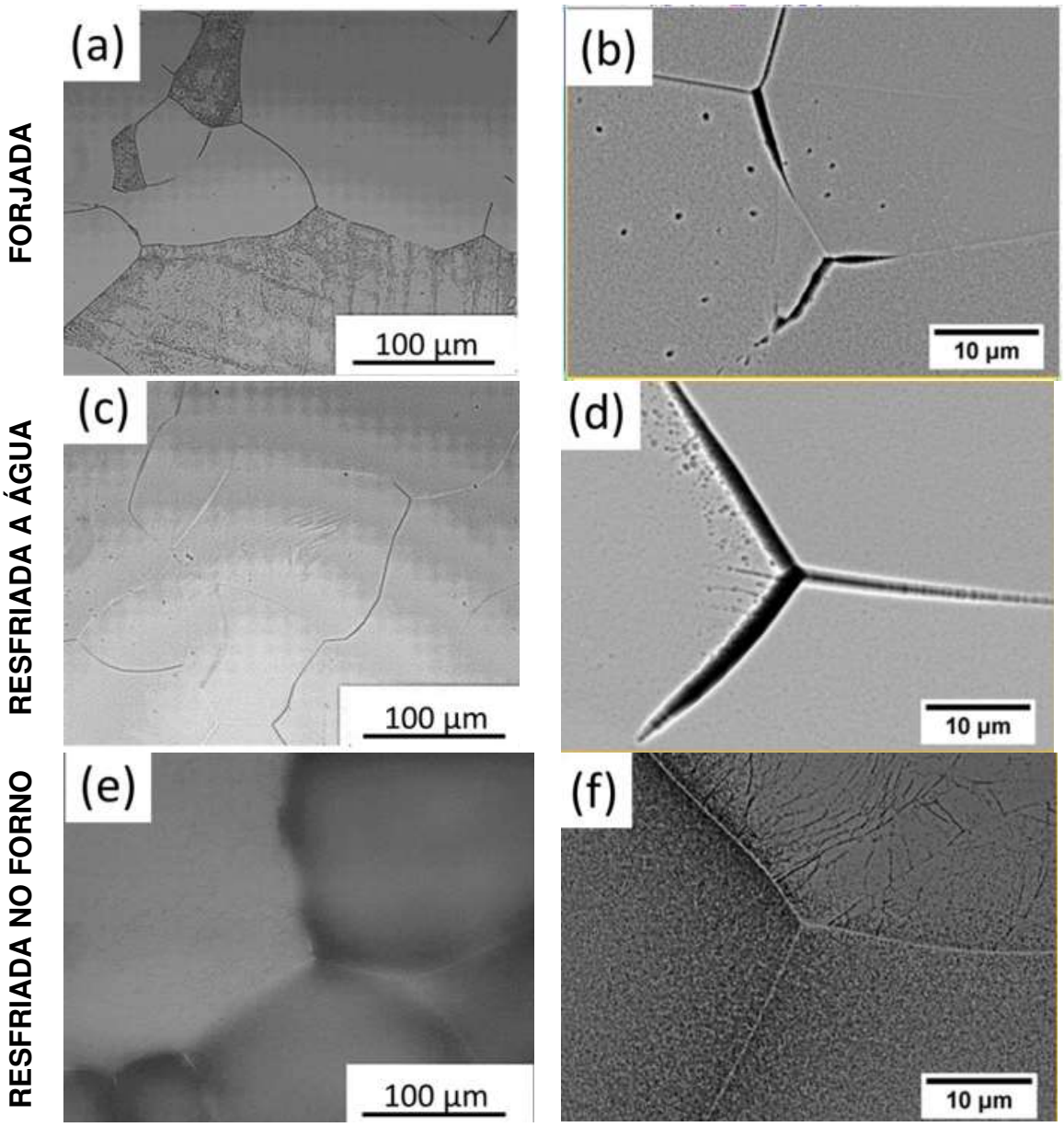


Figura 4.2 – Imagens de microscopia óptica e eletrônica de varredura (respectivamente) de amostras da liga Ti10Mo3Sn quando processada por forjamento rotativo (a-b), tratamento térmico a 1.000 ^{o}C seguida de resfriamento em água (c-d) e em forno (e-f).

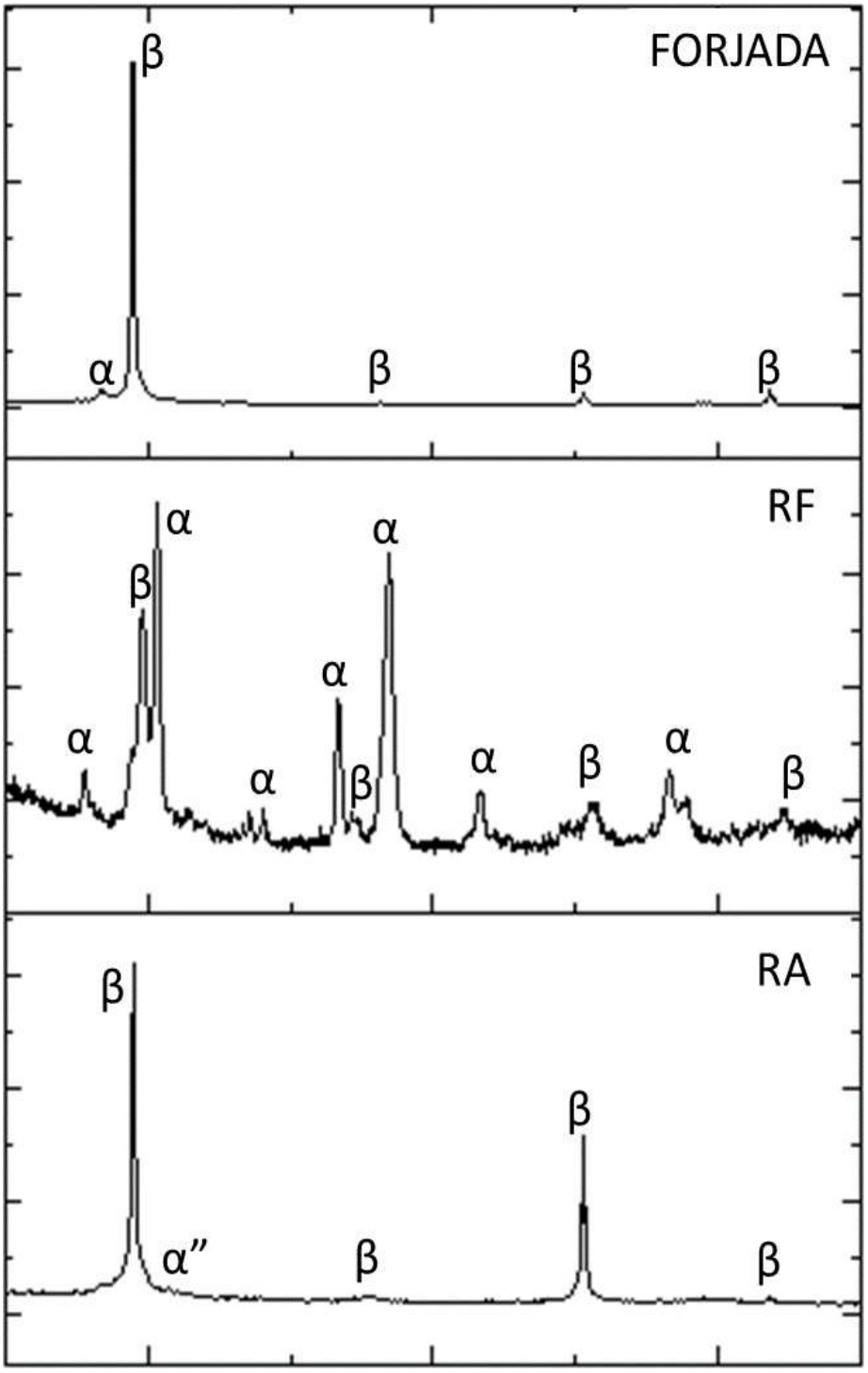


Figura 4.3 - Difratogramas de raios X de amostras da liga Ti10Mo3Sn quando processada por forjamento rotativo (a), tratamento térmico a 1.000 ^{o}C seguida de resfriamento em água (b) e em forno (c).

No estudo das amostras submetidas a tratamento térmico e resfriamento lento em forno, observou-se a formação de distintas frações volumétricas e tamanhos de precipitados da fase α. Em contraste, na condição de resfriamento rápido em água, a microestrutura predominante foi da fase β. Esses resultados são similares aos encontrados por Wang et al. (2016), que investigaram ligas de Ti-xMo (x = 10, 15 e 20% em peso), onde também foi constatada a presença da fase α" em matriz β para as ligas Ti-10Mo resfriadas em água (Wang *et al.*, 2016). Apesar de não ter sido detectada a presença da fase ômega por difração de raios X, é possível que essa fase esteja presente em baixa fração volumétrica e dispersa na fase beta em escala nanométrica, o que torna improvável sua detecção por essa técnica. Estudos recentes em outras ligas de titânio detectaram a fase ômega apenas por microscopia eletrônica de transmissão.

As propriedades mecânicas das ligas de titânio são diretamente afetadas pela fração volumétrica, distribuição, tamanho e morfologia das fases presentes na liga, as quais, por sua vez, são influenciadas pelo processamento termomecânico aplicado e pelos parâmetros do processo, como temperatura, tempo de permanência, taxa de aquecimento e resfriamento. As medidas de módulo de elasticidade foram realizadas para avaliar a influência das fases e de suas frações volumétricas, tamanho e morfologia nessas propriedades. Os ensaios foram realizados de acordo com a técnica de excitação por impulso descrita na sessão de materiais e métodos. Na amostra tratada termicamente e resfriada em forno, o módulo de elasticidade foi de 115,7 GPa. Já na condição de resfriamento rápido, o módulo de elasticidade foi mais baixo, de 80,2 GPa. Embora pequenas frações volumétricas de fase α" possam levar a uma grande redução do módulo de elasticidade, como observado em outros estudos, o módulo de elasticidade observado na liga Ti-10Mo-3Sn em comparação com a liga Ti-13Mo-6Sn apresentado em outros estudos do grupo de pesquisa e, de acordo com apontamentos da literatura (NARAYANAN GH and ARCHBOLD TF, 1970), sugerem a presença da fase ômega. Um estudo anterior realizado pelo grupo encontrou valores maiores para o módulo (~100 GPa). Possivelmente, a diferença pode ser atribuída a diferença entre técnicas aplicadas (Bueno, 2021).

No entanto, comparativamente a liga clássica Ti6Al4V, amplamente utilizada, apresenta valores de modulo de elasticidade superiores, em média 120

GPa, que representa um acréscimo da ordem de 25%, que quando comparado aos tecidos ósseos humanos, a tentativa de redução é interessante, mitigando os problemas elencados na sessão introdutória, como por exemplo, *Stress shielding*.

4.2. Propriedades Mecânicas Estáticas

4.2.1. Ensaio de dureza Vickers

Sabendo que o menor valor de módulo de elasticidade foi obtido na condição de resfriamento em água para a liga Ti-10Mo-3Sn, essa condição foi selecionada para a realização de todos os ensaios e análises subsequentes.

Em seguida, são apresentados os resultados de dureza dos materiais investigados. Esses resultados correspondem à média de cinco medições, conforme mostrado na Tabela 4.1, para a amostra Ti-10Mo-3Sn. Além disso, para aumentar a confiabilidade dos experimentos e avaliar a dispersão entre as amostras, novos ensaios de dureza foram realizados posteriormente, para cada ensaio específico (item de ensaio).

Tabela 4.1. Resultados obtidos para o ensaio de dureza Vickers – Ti10Mo3Sn

Item de Ensaio Amostra Ti10Mo3Sn	**Medições – Escala Vickers**					
	1	**2**	**3**	**4**	**5**	**Média ± Desvio Padrão**
Ti10Mo3Sn Amostra tração - Módulo de elasticidade	268	290	269	275	275	**278 HV10 ± 11**
Ti10Mo3Sn Amostra tração – Tensão de escoamento, máxima, alongamento e redução de área	297	272	289	281	285	**285 HV10 ± 9**
Ti10Mo3Sn Item de ensaio da amostra de ensaio de fadiga	270	281	273	298	271	**279 HV10 ± 12**

Os resultados apresentados na tabela mostram valores médios de dureza Vickers relativamente consistentes entre as diferentes condições de ensaio da liga Ti10Mo3Sn. As variações observadas nos desvios padrão podem ser atribuídas à dispersão natural intrínseca à técnica de medição de dureza Vickers, que é sensível a fatores como a preparação da superfície, variações locais de microestrutura e possíveis incertezas experimentais.

Embora pequenas diferenças nos valores médios e na dispersão sejam registradas, elas estão dentro de um intervalo esperado para esse tipo de técnica, não indicando variações significativas na microestrutura ou no comportamento mecânico entre as condições analisadas. Essa estabilidade nos resultados reflete a homogeneidade geral do material e a confiabilidade do método de caracterização utilizado.

A Tabela 4.2 mostra os resultados dos ensaios de dureza da amostra Ti6Al4V, ou seja, liga Ti6Al4V.

Tabela 4.2. Resultados obtidos para o ensaio de dureza Vickers – TI6AL4V

Item de Ensaio Amostra Ti6Al4V	**Medições – Escala Vickers**					
	1	**2**	**3**	**4**	**5**	**Média ± Desvio Padrão**
TI6AL4V Amostra tração - Módulo de elasticidade	315	316	313	317	318	**318 HV10 ± 2**
TI6AL4V Amostra tração – Tensão de escoamento, máxima, alongamento e redução de área	319	321	318	322	323	**321 HV10 ± 2**
TI6AL4V Item de ensaio da amostra de ensaio de fadiga	324	322	325	320	318	**322 HV 10 ± 3**

Os resultados apresentados na nova tabela indicam valores médios de dureza Vickers bastante consistentes entre as condições avaliadas para a amostra Ti6Al4V. As medições refletem pouca variação, com desvios padrão reduzidos, indicando alta uniformidade no comportamento mecânico da liga analisada. De modo geral, os resultados refletem uma alta estabilidade entre as condições analisadas e esses dados reforçam a confiabilidade da caracterização e a homogeneidade do material Ti6Al4V em todas as condições avaliadas.

4.2.2 Ensaio de Tração

Para aprofundar a compreensão das propriedades mecânicas das ligas desenvolvidas e investigadas, foram realizados ensaios de tração, nos quais foram determinados os valores de tensão de escoamento, tensão máxima, alongamento e redução de área.

A Tabela 4.3 informa os valores do resultado de ensaio e a Figura 4.4 mostra o gráfico Tensão (MPa) x Deformação (mm) da liga Ti10Mo3Sn.

Tabela 4.3. Resultados para a amostra da liga Ti10Mo3Sn.

Item de Ensaio	**Força de escoamento (N)**	**Tensão de escoamento *Yield Strength* 0,2% (MPa)**	**Força máxima (N)**	**Tensão máxima *Tensile strength* (MPa)**	**Alongamento percentual *Elongation min* A%**	**Redução percentual de área *Reduction in Area, min* Z %**
Ti10Mo3Sn	4.600	366	8.035	639	21,7	39,5
Incerteza	60	1	60	1	0,1	0,4

Os ensaios mecânicos realizados na liga Ti10Mo3Sn, indicam que a tensão de escoamento foi de 366 MPa, denotando a capacidade do material de suportar cargas significativas antes de sofrer deformação plástica permanente. Já a tensão máxima, de 639 MPa, evidencia a resistência máxima do material à carga até o

momento da ruptura, valores que demonstram um equilíbrio favorável entre resistência e ductilidade. O alongamento percentual, de 21,7%, reflete a boa capacidade do material de se deformar antes de romper, sendo uma característica essencial para aplicações que exigem resistência a fraturas em condições de carga dinâmica ou impacto. Além disso, a redução percentual de área, de 39,5%, destaca a tenacidade da liga, indicando sua capacidade de sofrer deformação plástica considerável antes da falha, o que é crucial em contextos onde concentrações de tensão ou trincas iniciais podem ocorrer. Os resultados obtidos são compatíveis com os encontrados na literatura para ligas do tipo Ti-10Mo (Zhou and Luo, 2011; Raganya *et al.*, 2021).

A baixa incerteza associada aos resultados demonstra a confiabilidade dos ensaios e a uniformidade na microestrutura da liga, da mesma forma que observado para os ensaios de dureza. Esses resultados confirmam o potencial da Ti10Mo3Sn para aplicações que exigem uma combinação de alta resistência, ductilidade e tenacidade, como na indústria biomédica. A composição da liga, aliada ao processamento aplicado, favoreceu uma microestrutura que atende às demandas de desempenho mecânico em condições críticas de uso (Niinomi, Kuo and Ma, 1998; Greiffo, 2012; Field, 2021).

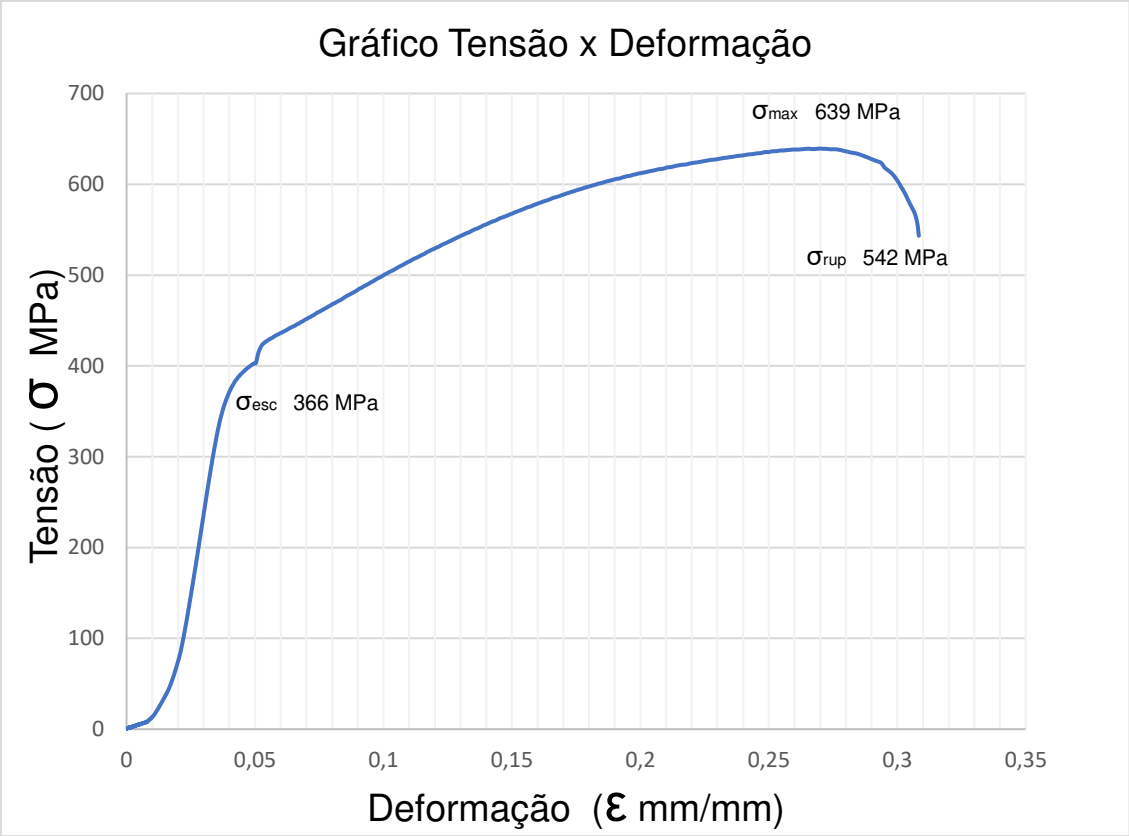


Figura 4.4. Gráfico Tensão x Deformação para a amostra Ti10Mo3Sn.

A Figura 4.5 mostra o item após o ensaio.

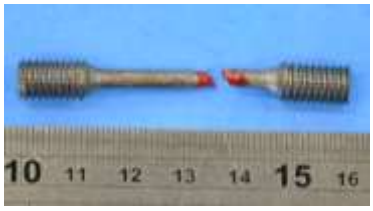


Figura 4.5 Item Ti10Mo3Sn após o ensaio.

A Tabela 4.4 obtida pelo ensaio representado pela figura 4.6 apresenta os resultados mecânicos realizados na liga Ti6Al4V, incluindo os valores de tensão de escoamento, tensão máxima, alongamento percentual e redução percentual de área. A tensão de escoamento foi de 879 MPa, enquanto a tensão máxima atingiu 998 MPa. O alongamento percentual foi de 19,4%, e a redução percentual de área foi de 41,1%. Esses valores indicam uma liga de elevada resistência mecânica, com propriedades adequadas para aplicações estruturais exigentes.

Comparando esses resultados com os da liga Ti10Mo3Sn (Tabela 4.3), observa-se que, embora a Ti6Al4V apresente valores superiores de tensão de escoamento e tensão máxima, a liga Ti10Mo3Sn demonstra maior ductilidade, refletida no alongamento percentual de 21,7% em comparação com os 19,4% da TI6AL4V. Essa maior capacidade de deformação é uma vantagem importante da Ti10Mo3Sn, especialmente em aplicações onde a resistência a fraturas e a absorção de energia durante impactos são fatores críticos. No mais, tal característica pode facilitar processos de conformação plástica e consequentemente, de fabricação de implantes de diferentes geometrias.

Além disso, a redução percentual de área da Ti10Mo3Sn (39,5%) é ligeiramente inferior à da TI6AL4V (41,1%), mas a diferença é mínima e está dentro de margens que podem ser atribuídas a variações experimentais. Considerando a tensão máxima de ambas as ligas, a Ti10Mo3Sn oferece um desempenho mecânico competitivo, com a vantagem adicional de ser projetada para um módulo de elasticidade mais baixo, o que a torna mais compatível com aplicações biomédicas onde é necessário minimizar o efeito de "*stress shielding*".

Portanto, embora a Ti6Al4V apresente maior resistência mecânica absoluta, a liga Ti10Mo3Sn se destaca por sua superior ductilidade e maior potencial de adequação em aplicações que exigem equilíbrio entre resistência, deformação e compatibilidade com tecidos ou ambientes estruturais dinâmicos. Isso evidencia que a liga Ti10Mo3Sn é uma alternativa promissora, especialmente em contextos onde a combinação de propriedades mecânicas otimizadas é essencial.

Tabela 4.4. Resultados para a amostra da liga Ti6Al4V.

Item de Ensaio	**Força de escoamento (N)**	**Tensão de escoamento *Yield Strength* 0,2% (MPa)**	**Força máxima (N)**	**Tensão máxima *Tensile strength* (MPa)**	**Alongamento percentual *Elongation min* A%**	**Redução percentual de área *Reduction in Area, min* Z %**
Ti6Al4V	11.050	879	12.551	998	19,4	41,1
Incerteza	60	1	60	1	0,1	0,4

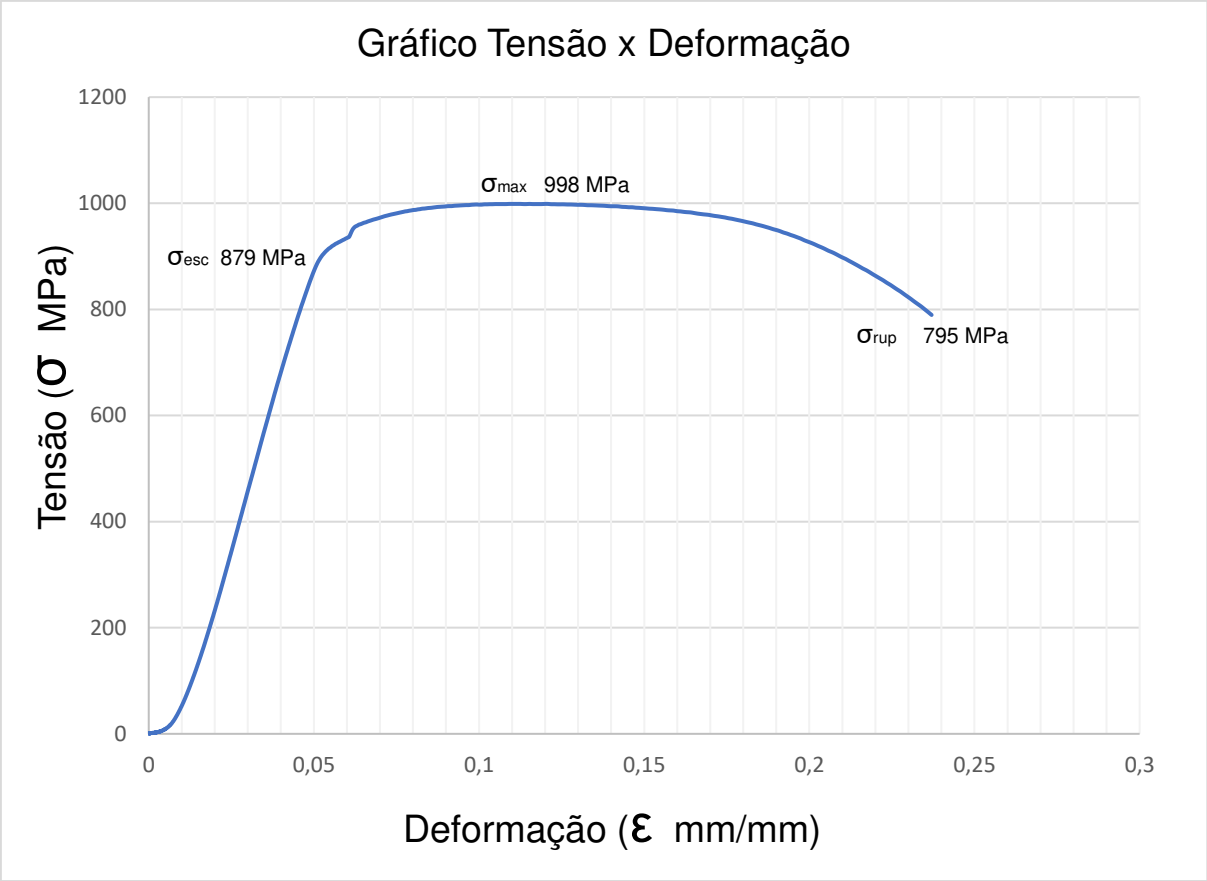


Figura 4.6. Gráfico Tensão x Deformação para a amostra Ti6Al4V.

A Figura 4.7 mostra o item após o ensaio.

Figura 4.7 Item Ti6Al4V após o ensaio.

A Figura 4.8 mostra uma comparação das propriedades mecânicas da liga Ti10Mo3Sn com a liga Ti6Al4V.

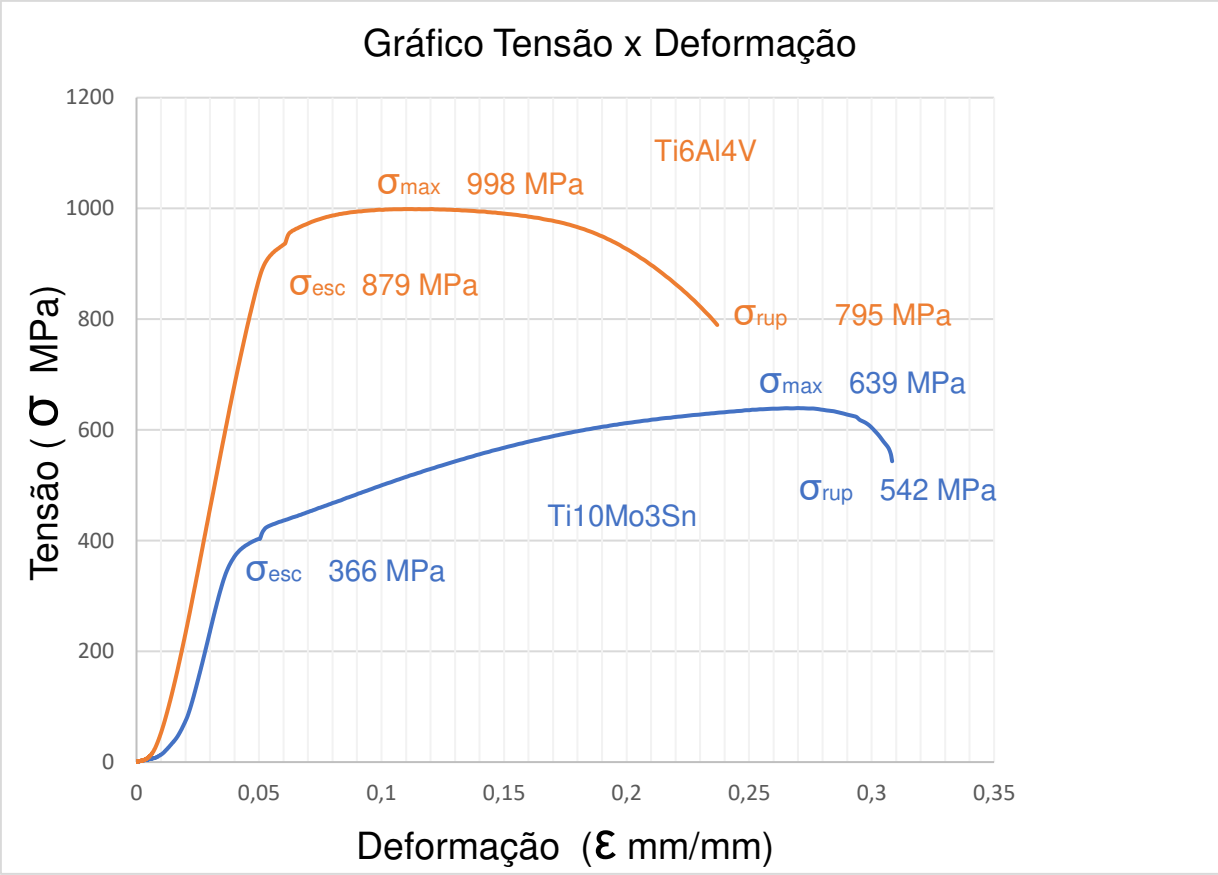


Figura 4.8. Gráfico Tensão x Deformação para as amostras das ligas Ti10Mo3Sn e Ti6Al4V.

Módulo de Elasticidade

A Tabela 4.5 apresenta os resultados do módulo de elasticidade obtidos a partir do ensaio de tração realizado na liga Ti10Mo3Sn. O módulo de elasticidade foi determinado como 88,2 GPa, com uma incerteza associada de ± 0,3 GPa. Esse valor, relativamente baixo para ligas metálicas, reflete uma característica desejável para aplicações biomédicas, como implantes, devido à maior compatibilidade mecânica com o tecido ósseo. Essa propriedade é crucial para minimizar o efeito de *stress shielding*, que pode prejudicar a integração do implante ao osso.

A Figura 4.9 apresenta a curva força-deslocamento da amostra, destacando a região elástica utilizada para o cálculo do módulo de elasticidade. A linha reta (em vermelho) representa a porção linear da curva, correspondente ao comportamento puramente elástico da liga. O ajuste linear realizado na região elástica gerou a equação y = 88243x + 31,283, com um coeficiente de determinação R^2 =

0,999, evidenciando a alta precisão do ajuste e a confiabilidade dos resultados obtidos. A Figura 4.10 mostra o item de ensaio Ti10Mo3Sn após o ensaio.

O módulo de elasticidade relativamente baixo da liga Ti10Mo3Sn, comparado com ligas de titânio tradicionais como a Ti6Al4V, que apresenta valores acima de 100 GPa, destaca o potencial da liga para uso em aplicações biomédicas. Ligas com elementos β-estabilizadores, como Mo e neutro como o Sn, tendem a apresentar menor rigidez, tornando-as mais adequadas para aplicações em que a compatibilidade mecânica com o tecido biológico é essencial.

Tabela 4.5. Resultado obtidos para a amostra Ti10Mo3Sn para o modulo de elasticidade.

Item de Ensaio	**Módulo de Elasticidade (GPa)**
Ti10Mo3Sn	88,2
Incerteza	0,3

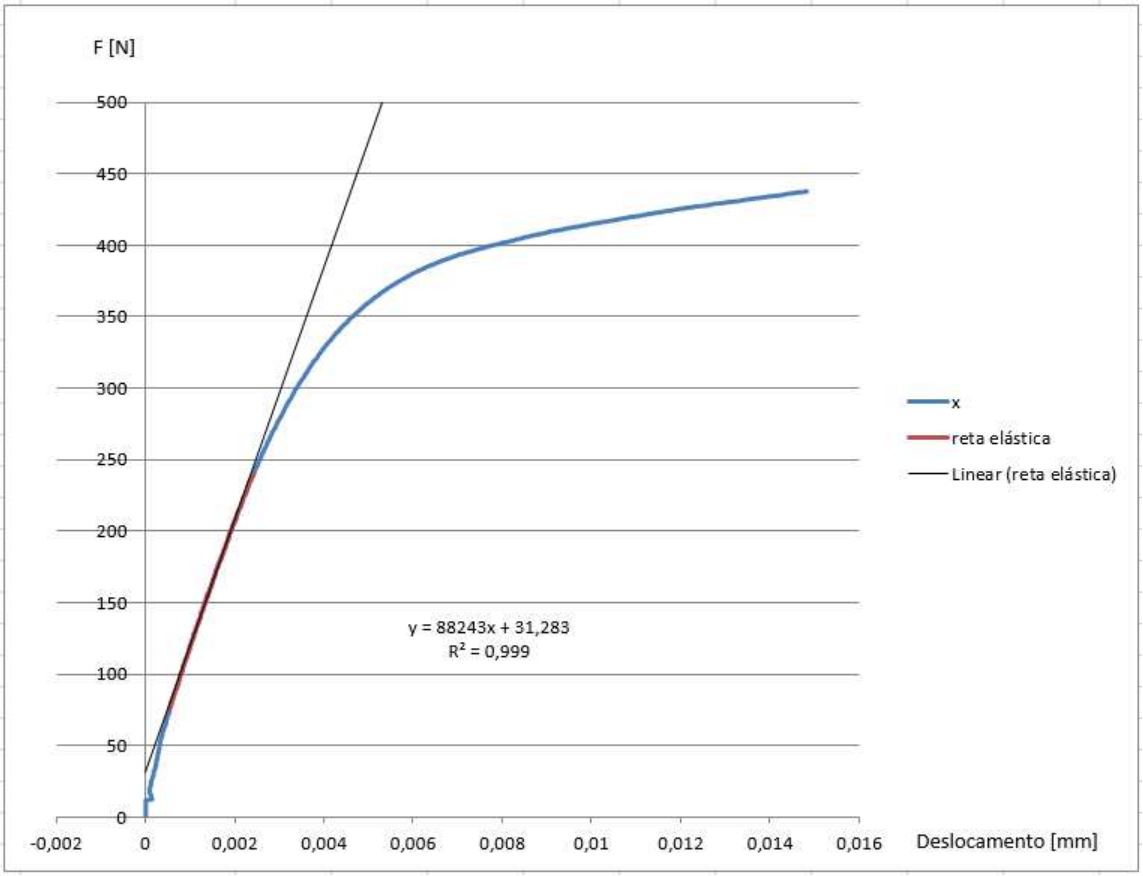


Figura 4.9. Região da curva, reta elástica em vermelho, considerada para o cálculo do módulo de elasticidade – Ti10Mo3Sn.

Figura 4.10. Item Ti10Mo3Sn após o ensaio de tração para obtenção do modulo de elasticidade.

A Tabela 4.6 e a Figura 4.11 apresentam os resultados do módulo de elasticidade da liga Ti6Al4V, obtidos por meio de ensaio de tração. O valor obtido para o módulo de elasticidade foi de 106,20 GPa, com uma incerteza de ± 0,6 GPa. Esse valor reflete a rigidez típica de ligas de titânio α+β, amplamente utilizadas em aplicações biomédicas e aeroespaciais devido à sua combinação de resistência e compatibilidade biológica. A Figura 4.11 apresenta a curva força-deslocamento da amostra, destacando a região elástica utilizada para o cálculo do módulo de elasticidade. A linha reta (em vermelho) representa a porção linear da curva, correspondente ao comportamento puramente elástico da liga. O ajuste linear realizado na região elástica gerou a equação y = 106198x + 4,5282, com um coeficiente de determinação R^2 = 0,999, evidenciando a alta precisão do ajuste e a confiabilidade dos resultados obtidos. A Figura 4.12 mostra o item de ensaio Ti6Al4V após o ensaio.

Tabela 4.6. Resultado obtidos para a amostra Ti6Al4V para o modulo de elasticidade.

Item de Ensaio	**Módulo de Elasticidade (GPa)**
Ti6Al4V	106,2
Incerteza	**0,6**

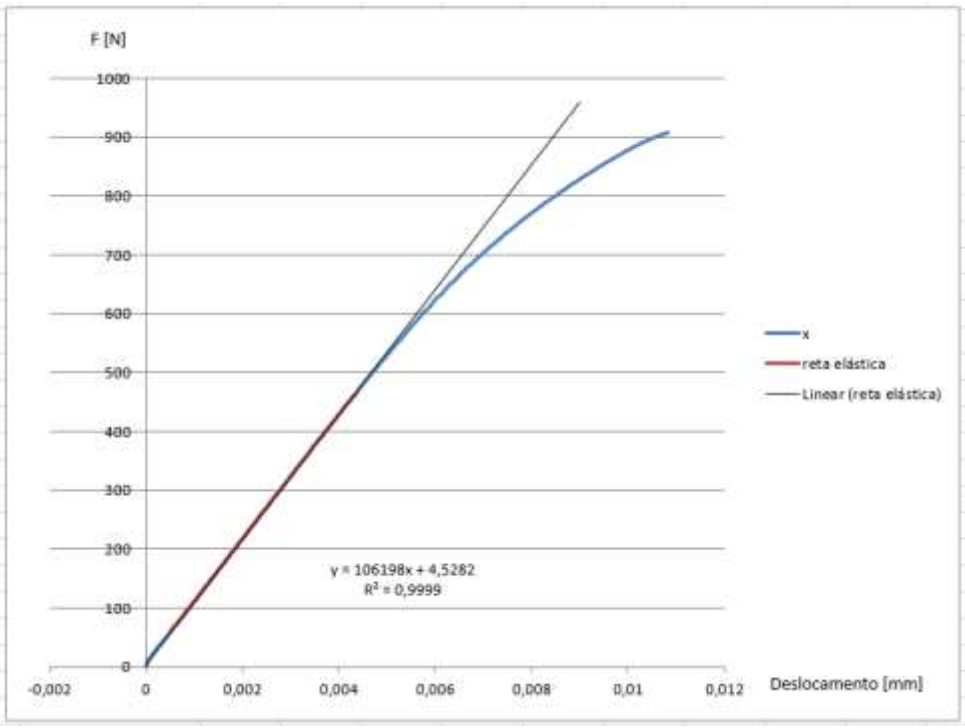


Figura 4.11. Região da curva, reta elástica, considerada para o cálculo do módulo de elasticidade – F136.

Figura 4.12. Item Ti6Al4V após o ensaio de tração para obtenção do modulo de elasticidade.

A Figura 4.11 ilustra a curva força-deslocamento correspondente à amostra, destacando a região elástica utilizada para o cálculo do módulo de elasticidade. A porção linear da curva, representada pela linha em vermelho, foi ajustada com a equação y = 106198x + 4,5282, apresentando um coeficiente de determinação R^2 = 0,9999. Este valor indica um excelente ajuste linear e demonstra a alta precisão dos dados experimentais.

Em comparação com a liga Ti10Mo3Sn, que apresentou um módulo de elasticidade de 88,2 GPa, a Ti6Al4V apresenta um valor significativamente maior,

indicando uma rigidez mais elevada. Essa característica pode ser uma vantagem em aplicações que exigem maior resistência a deformações, mas representa uma limitação para aplicações biomédicas, como implantes, onde um módulo mais baixo é desejável para minimizar o efeito de *stress shielding*. A maior rigidez da Ti6Al4V está diretamente associada à sua microestrutura α+β, que é menos deformável em comparação com a microestrutura dominada pela fase β da Ti10Mo3Sn.

4.3. Propriedades Mecânicas Dinâmicas

4.3.1. Ensaios de Fadiga

A Tabela 4.7 apresenta os parâmetros do ensaio de fadiga realizados para a liga TiMoSn. Os ensaios foram conduzidos utilizando a força de escoamento como carga referencial de 4.600 N, e os valores incluem o intervalo de carga, frequência de aplicação e o número máximo de ciclos estipulado como 10 milhões. Esses parâmetros foram projetados para avaliar o comportamento dinâmico da liga em diferentes frações de carga.

Os parâmetros escolhidos permitem analisar a resistência da liga em uma ampla faixa de cargas cíclicas, desde condições moderadas (50% da carga referencial) até severas (95% da carga referencial). Essa abordagem é essencial para identificar o comportamento em regimes de alta e baixa fadiga, conforme sugerido pela literatura (Pook, 2007), que correlaciona a amplitude da carga com a vida em fadiga.

Tabela 4.7 – Parâmetros indicados na execução do ensaio da amostra Ti10Mo3Sn.

Carga referencial (N)	% da carga referencial	frequência (Hz)	Força máxima (kN)	Força mínima (kN)	Força média (kN)	Amplitude (kN)	Ratio R	Limite estabelecido (Nº ciclos)
4.600	95	10	4,371	0,437	2,404	1,967	0,1	10.000.000
4.600	85	10	3,911	0,391	2,151	1,760	0,1	10.000.000
4.600	75	10	3,451	0,345	1,898	1,553	0,1	10.000.000
4.600	50	10	2,300	0,230	1,265	1,035	0,1	10.000.000

A Tabela 4.8 detalha os resultados dos ensaios de fadiga, indicando o número de ciclos suportados pela liga TiMoSn em diferentes níveis de carga (50% a

95% da carga referencial). Em cargas de 50% (2,3 kN), a liga atingiu o limite de 10 milhões de ciclos sem falha. Entretanto, em 95% da carga (4,37 kN), o número de ciclos foi reduzido para 36.516 antes da ruptura.

Esses resultados demonstram o comportamento típico de ligas metálicas, onde o aumento da carga reduz drasticamente a vida em fadiga. A alta resistência da liga em condições de baixa carga reflete uma microestrutura otimizada, com distribuição uniforme da fase β estabilizada pelo molibdênio. Essa estabilidade é fundamental para retardar a nucleação e propagação de trincas (Pook, 2007).

Tabela 4.8 – Parâmetros utilizados para a amostra Ti10Mo3Sn.

Identificação Solicitante	% da carga referencial	Ratio (R)	frequência (Hz)	Força máxima (kN)	Força mínima (kN)	Força média (kN)	Amplitude (kN)
CP Fadiga 1 - Ti10Mo3Sn	50 %	0,1	10	2,300	0,230	1,265	1,035
CP Fadiga 2 - Ti10Mo3Sn	50 %	0,1	10	2,300	0,230	1,265	1,035
CP Fadiga 3 - Ti10Mo3Sn	95 %	0,1	10	4,371	0,437	2,404	1,967
CP Fadiga 4 - Ti10Mo3Sn	85 %	0,1	10	3,911	0,391	2,151	1,760
CP Fadiga 5 - Ti10Mo3Sn	75 %	0,1	10	3,451	0,345	1,898	1,553
CP Fadiga 6 - Ti10Mo3Sn	50 %	0,1	10	2,300	0,230	1,265	1,035

A Tabela 4.9 resume os dados do número de ciclos para diferentes frações da carga referencial, enquanto a Figura 4.13 apresenta esses resultados sobre os corpos de prova, evidenciando a relação entre a carga aplicada e o número de ciclos até a falha.

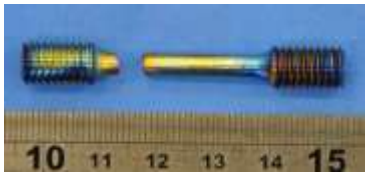
A representação gráfica confirma a robustez da TiMoSn em regimes de carga intermediária, onde a transição entre fadiga de baixa e alta ciclos é suave. A literatura destaca que ligas com maior fração de fase β apresentam melhor resistência em cargas moderadas devido à maior ductilidade e resistência ao crescimento de trincas iniciais.

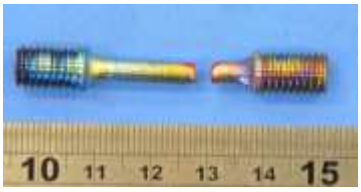
Tabela 4.9. Resultados obtidos amostra Ti10Mo3Sn.

Identificação Item de ensaio	Nível carregamento (%)	Número de Ciclos estabelecido	Número de Ciclos suportados	Modo de finalização do ensaio
CP Fadiga 1 - Ti10Mo3Sn	50	10.000.000	10.000.000	Sem falha
CP Fadiga 2 - Ti10Mo3Sn	50	10.000.000	10.000.000	Sem falha
CP Fadiga 3 - Ti10Mo3Sn	95	10.000.000	36.516	Ruptura no corpo
CP Fadiga 4 - Ti10Mo3Sn	85	10.000.000	135.183	Ruptura no corpo
CP Fadiga 5 - Ti10Mo3Sn	75	10.000.000	419.222	Ruptura no corpo
CP Fadiga 6 - Ti10Mo3Sn	50	10.000.000	10.000.000	Sem falha

CP Fadiga 1 - Ti10Mo3Sn

CP Fadiga 2 - Ti10Mo3Sn


CP Fadiga 3 - Ti10Mo3Sn


CP Fadiga 4 - Ti10Mo3Sn

CP Fadiga 5 - Ti10Mo3Sn

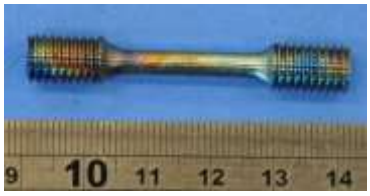

CP Fadiga 6 - Ti10Mo3Sn

Figura 4.13. Itens da amostra Ti10Mo3Sn após o ensaio de fadiga.

A Figura 4.14 mostra a curva S-N para a liga TiMoSn, enquanto a Figura 4.15 apresenta o intervalo de confiança associado aos resultados, conforme a norma ASTM E739-23. Para o cálculo do intervalo de confiança foi considerada a análise estatística com a curva S-N linearizada onde S se refere ao valor da tensão máxima, como variável independente. Para esta análise, assumiu-se que o número de ciclos (N) ou a vida em fadiga são distribuídos em escala logarítmica sendo sua variância constante durante o ensaio. Com isso é informada a curva de dispersão, orientada pela norma E739-23. A curva S-N indica uma resistência da liga em cargas cíclicas moderadas e baixas, com menor inclinação em comparação a liga F136. O intervalo

de confiança desta amostra, considerando fadiga, reflete a homogeneidade microestrutural da liga de acordo como elaborada e, indica uma previsibilidade de desempenho confiável.

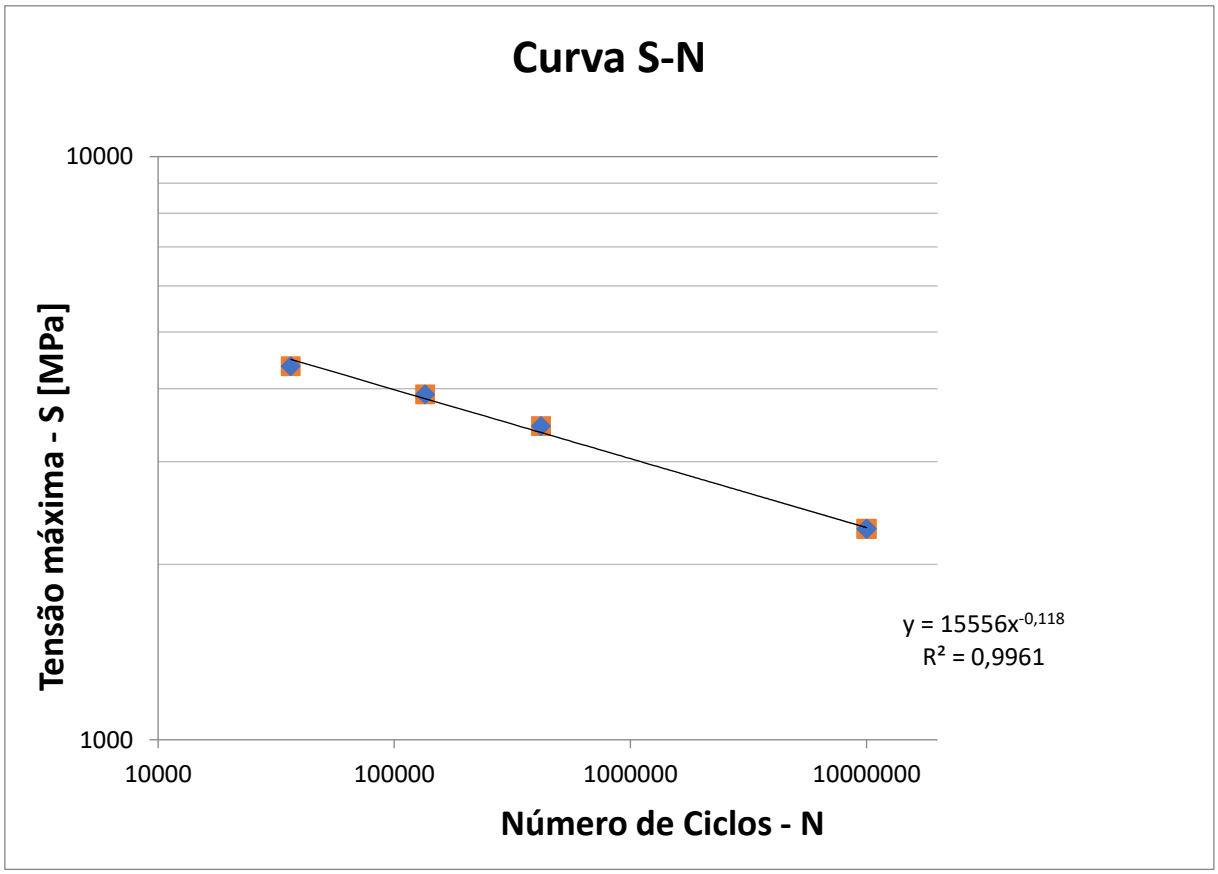


Figura 4.14 – Curva S-N. Tensão máxima – S [N] x Número de Ciclos – N – Ti10Mo3Sn.

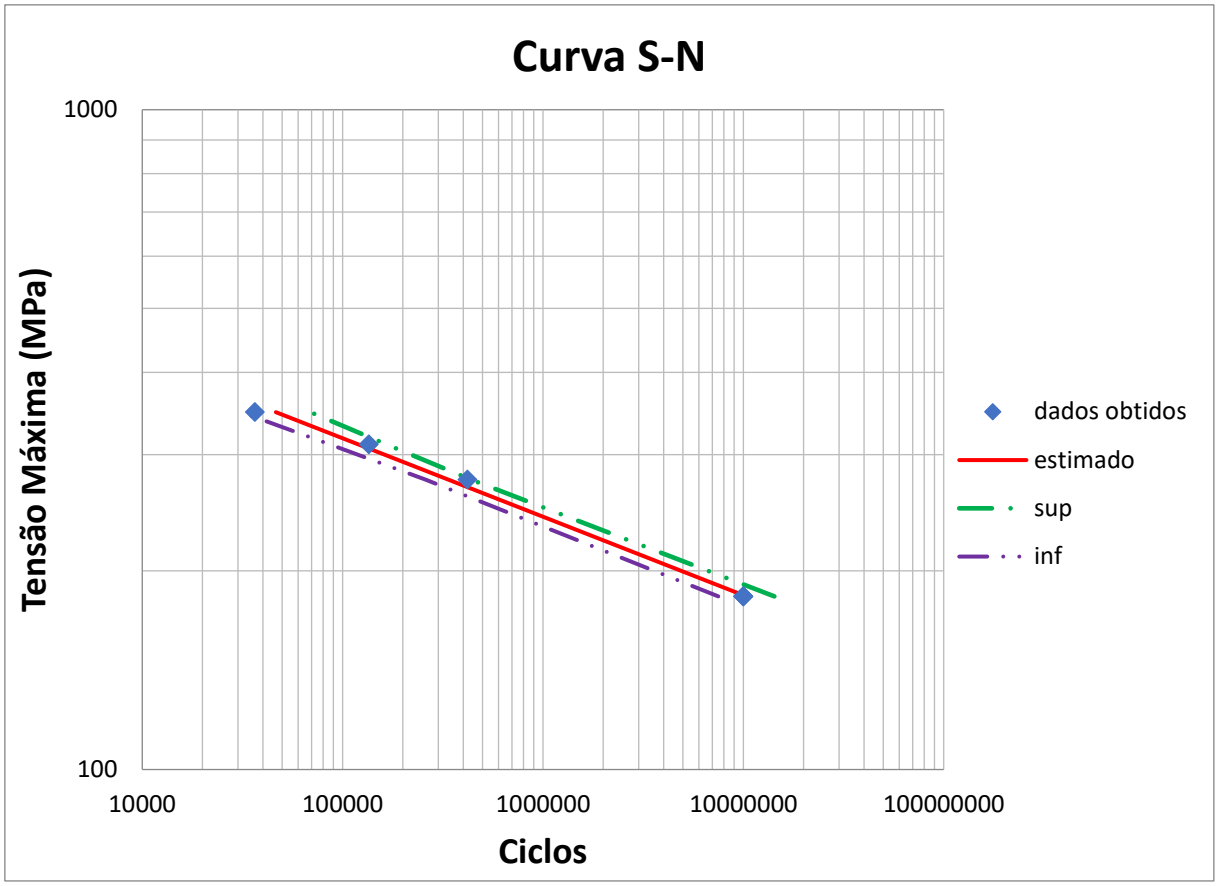


Figura 4.15. Curva S-N com intervalo de confiança – Ti10Mo3Sn.

A Tabela 4.10 apresenta os parâmetros utilizados no ensaio de fadiga para a liga Ti6Al4V. A carga referencial foi de 11.050 N, com frações de carga variando de 50% (5,52 kN) a 75% (8,29 kN).

Os parâmetros mostram uma carga referencial maior em relação à TiMoSn, refletindo a maior rigidez da liga. No entanto, conforme apontado por Peters et al (Peters and Lütjering, 2001), ligas α+β apresentam menor tolerância a cargas cíclicas elevadas, o que é evidenciado pelos resultados subsequentes.

Tabela 4.10 – Parâmetros indicados na execução do ensaio da amostra Ti6Al4V.

Carga referencial (N)	% da carga referencial	frequência (Hz)	Força máxima (kN)	Força mínima (kN)	Força média (kN)	Amplitude (kN)	Razão R	Limite estabelecido (Nº ciclos)
11.050	75	10	8,287	0,828	4,558	3,729	0,1	10.000.000
11.050	60	10	6,629	0,663	3,646	2,983	0,1	10.000.000
11.050	50	10	5,524	0,552	3,038	2,486	0,1	10.000.000

A Tabela 4.11 detalha os ciclos suportados pela liga Ti6Al4V em diferentes níveis de carga. Em 50% da carga referencial (5,52 kN), a liga atingiu 10 milhões de ciclos sem falha. Porém, em 75% (8,29 kN), falhou após 77.015 ciclos.

A redução significativa no número de ciclos em níveis mais altos de carga indica maior sensibilidade da TI6AL4V à nucleação e propagação de trincas sob fadiga. Essa fragilidade é atribuída à menor proporção de elementos β-estabilizadores, que contribuem para maior rigidez, mas reduzem a resistência à fadiga.

Tabela 4.11 – Parâmetros utilizados para a amostra Ti6Al4V.

Identificação Solicitante	% da carga referencial	Razão (R)	frequência (Hz)	Força máxima (kN)	Força mínima (kN)	Força média (kN)	Amplitude (kN)
CP Fadiga 1 – F136	75 %	0,1	10	8,287	0,828	4,558	3,729
CP Fadiga 2 – F136	50 %	0,1	10	5,524	0,552	3,038	2,486
CP Fadiga 3 – F136	75 %	0,1	10	8,287	0,828	4,558	3,729
CP Fadiga 4 – F136	50 %	0,1	10	5,524	0,552	3,038	2,486
CP Fadiga 5 – F136	60 %	0,1	10	6,629	0,663	3,646	2,983
CP Fadiga 6 – F136	50 %	0,1	10	5,524	0,552	3,038	2,486

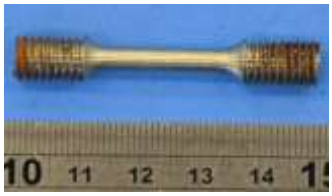
A Tabela 4.12 resume os ciclos suportados pela TI6AL4V, enquanto a Figura 4.16 apresenta esses resultados sobre os corpos de prova de fadiga, refletindo a sensibilidade da TI6AL4V à carga cíclica. Esse comportamento é típico de ligas α+β, que possuem maior rigidez, mas menor ductilidade.

Tabela 4.12. Resultados obtidos amostra TI6AL4V.

Identificação Item de ensaio	Nível carregamento (%)	Número de Ciclos estabelecido	Número de Ciclos suportados	Modo de finalização do ensaio
CP Fadiga 1 – F136	75	10.000.000	77.015	Ruptura no corpo
CP Fadiga 2 – F136	50	10.000.000	10.000.000	Sem falha
CP Fadiga 3 – F136	75	10.000.000	55.050	Ruptura no corpo
CP Fadiga 4 – F136	50	10.000.000	10.000.000	Sem falha
CP Fadiga 5 – F136	60	10.000.000	250.063	Ruptura no corpo
CP Fadiga 6 – F136	50	10.000.000	10.000.000	Sem falha

Portanto, a proposta é melhor em termos de menor módulo de elasticidade e alta resistência a fadiga.

CP Fadiga 1 – Ti6Al4V

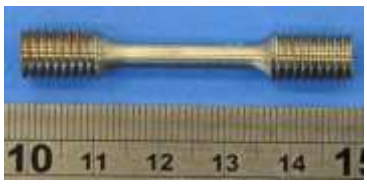


CP Fadiga 2 – Ti6Al4V

CP Fadiga 3 – Ti6Al4V

CP Fadiga 4 – Ti6Al4V

CP Fadiga 5 – Ti6Al4V



CP Fadiga 6 – Ti6Al4V

Figura 4.16. Itens da amostra Ti6Al4V após o ensaio de fadiga.

A Figura 4.17 mostra a curva S-N da Ti6Al4V, enquanto a Figura 4.18 apresenta o intervalo de confiança dos resultados.

A curva S-N da TI6AL4V apresenta uma inclinação mais acentuada e maior dispersão nos resultados, como evidenciado pelo intervalo de confiança mais amplo na Figura 4.18. Isso ocorre devido a carga referencial ter sido maior, refletindo menor uniformidade microestrutural e maior sensibilidade a defeitos locais.

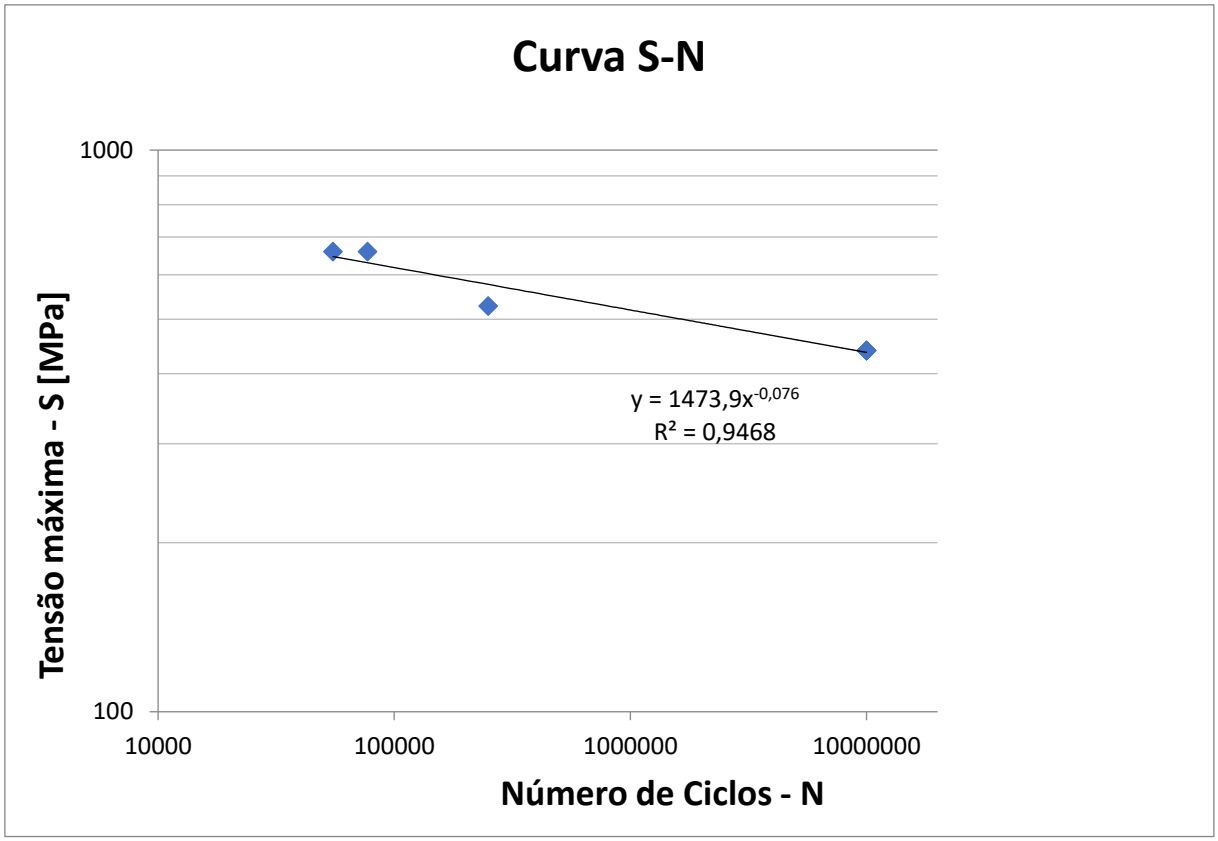


Figura 4.17 – Curva S-N. Tensão máxima – S [N] x Número de Ciclos – [N] – TI6AL4V.

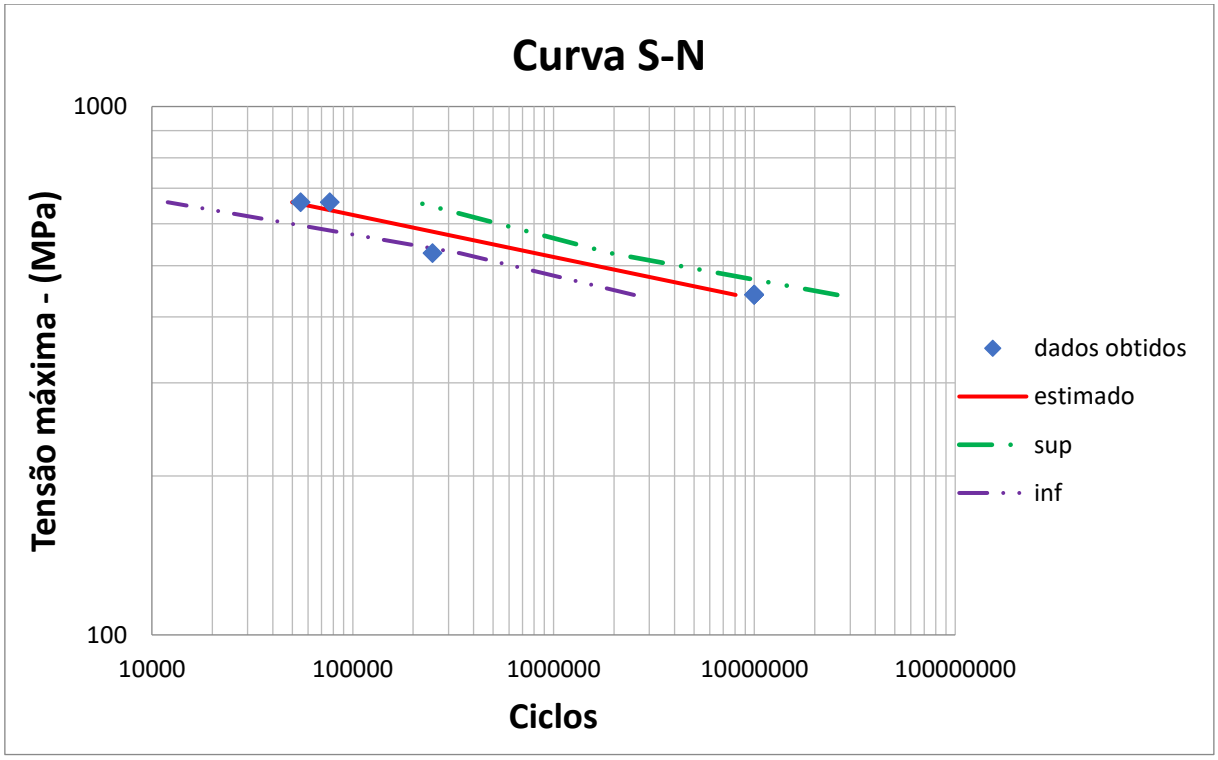


Figura 4.18. Curva S-N e intervalo de confiança – TI6AL4V.

De modo geral, a liga Ti10Mo3Sn se destaca em termos de resistência à fadiga. Sua curva S-N menos inclinada (Figura 4.14) e intervalo de confiança mais estreito (Figura 4.15) indicam maior previsibilidade e consistência nos resultados. Apesar da maior rigidez da TI6AL4V, comparados aos resultados da liga Ti10Mo3Sn, sua maior sensibilidade a cargas cíclicas reduz sua aplicabilidade em ambientes dinâmicos dentro do corpo humano. A TiMoSn, com sua microestrutura predominantemente β e maior resistência à nucleação de trincas, e devido ao menor módulo de elasticidade, é mais adequada para aplicações que demandem desempenho sob fadiga a altos ciclos, como fabricação de implantes ortopédicos.

Como a literatura sobre ensaios dinâmicos em ligas de Ti é extremamente escassa, os resultados obtidos para as ligas Ti10Mo3Sn e Ti6Al4V foram diretamente comparados aos apresentados no estudo de Lin (2005), envolvendo as ligas Ti7.5Mo, Ti CP e Ti6Al4V, de modo a validar ambos os estudos, destacando os aspectos positivos e limitações de cada material em relação às propriedades de fadiga (Lin, Ju and Chern Lin, 2005). As comparações foram realizadas para alta ciclagem e baixa ciclagem.

A resistência em alta ciclagem da Ti10Mo3Sn, que alcançou 10 milhões de ciclos sob 50% da carga referencial (2,3 kN), mostrou-se superior à da Ti7.5Mo, que falhou após 2 milhões de ciclos sob 85% da resistência à tração, e à Ti CP, que alcançou 3 milhões de ciclos sob 80% da resistência à tração no estudo de Lin. Essa diferença é atribuída à estabilização da fase β pela presença de 10,73% de molibdênio e 3,30% de estanho.

Quando comparada à Ti6Al4V, que no estudo de Lin suportou 10 milhões de ciclos sob 60% da resistência à tração, a Ti10Mo3Sn mostrou desempenho semelhante em condições moderadas, mas com maior previsibilidade, evidenciada pelo menor erro padrão da curva S-N. Isso reforça que a Ti10Mo3Sn combina resistência dinâmica superior com maior consistência nos resultados.

Já a comparação Ti6Al4V (Ti6Al4V desta pesquisa), embora também tenha atingido 10 milhões de ciclos em 50% da carga referencial (5,52 kN), apresentou uma curva S-N mais inclinada e maior dispersão nos resultados, com comportamento inferior à Ti6Al4V e Ti10Mo3Sn em termos de previsibilidade e resistência em alta ciclagem.

Sob cargas elevadas, em baixa ciclagem, a Ti10Mo3Sn destacou-se ao suportar 36.516 ciclos sob 95% da carga referencial (4,37 kN), superando claramente a Ti CP e Ti6Al4V, que no estudo de Lin falharam após 30.000 ciclos e 20.000 ciclos, respectivamente, sob 85% da resistência à tração (Lin, Ju and Chern Lin, 2005). Essa performance confirma o papel crítico do molibdênio na estabilização da fase β, permitindo maior dissipação de tensões e resistência à nucleação e propagação de trincas.

Embora a Ti7.5Mo tenha se mostrado superior em baixa ciclagem no estudo de Lin, suportando mais de 50.000 ciclos sob 90% da resistência à tração, a Ti10Mo3Sn apresenta um comportamento comparável, especialmente considerando sua maior resistência em alta ciclagem. A fase α" martensítica da Ti7.5Mo confere vantagens em baixa ciclagem, mas a Ti10Mo3Sn se destaca como um material mais equilibrado para aplicações que combinam alta e baixa ciclagem.

Já a liga Ti6Al4V, em contrapartida, falhou após 77.015 ciclos sob 75% da carga referencial (8,29 kN), confirmando limitações em condições de baixa ciclagem devido à menor capacidade de deformação plástica cíclica, semelhante ao comportamento observado para a Ti6Al4V no estudo de Lin.

Em resumo, a comparação destaca que, enquanto a Ti7.5Mo é otimizada para baixa ciclagem e a Ti6Al4V para alta rigidez e resistência estática, a Ti10Mo3Sn combina essas propriedades de forma equilibrada, tornando-se uma solução mais versátil para aplicações dinâmicas que exigem resistência em ambos os regimes de fadiga.

De modo a complementar as análises, imagens de superfícies de fratura a fadiga foram realizadas por microscopia eletrônica de varredura e são apresentadas a seguir.

A Figura 4.19 apresenta as imagens para a liga Ti10Mo3Sn. Observa-se que as trincas de fadiga foram iniciadas na superfície da amostra, e as trincas propagaram-se com uma superfície de fratura radial (Figura 4.19a). A inspeção da superfície de fratura na “região I” mostra linhas radiais apontando para uma origem na parte inferior da superfície de fratura. Com maior ampliação dessas linhas radiais (Figuras 4.19b), observa-se uma morfologia de fratura em "penas", muito semelhante ao encontrado em ligas do sistema Ti-Ni (Kim, 2002). A frente da trinca se subdivide localmente em diferentes planos, resultando em uma estrutura de múltiplos caminhos de trincas em linhas, quase que paralelos (setas brancas).

Na sequência do carregamento, a trinca continuou propagando-se de forma semicircular até aproximadamente um terço da seção transversal da sessão útil do corpo de prova antes da fratura final (“região II”). A Figura 4.19c apresenta detalhes desta região. Não foram observadas estrias de fadiga nestas ampliações, no entanto, foi observada a coalescência de microvazios (formação de *dimples*) também muito comum em ligas de titânio que indicam certa ductilidade geralmente decorrentes da fase β. Tal morfologia se estende até o ultimo terço da sessão transversal (figura 4.19d) culminando na fratura, em que a região III apresenta morfologia mais facetada.

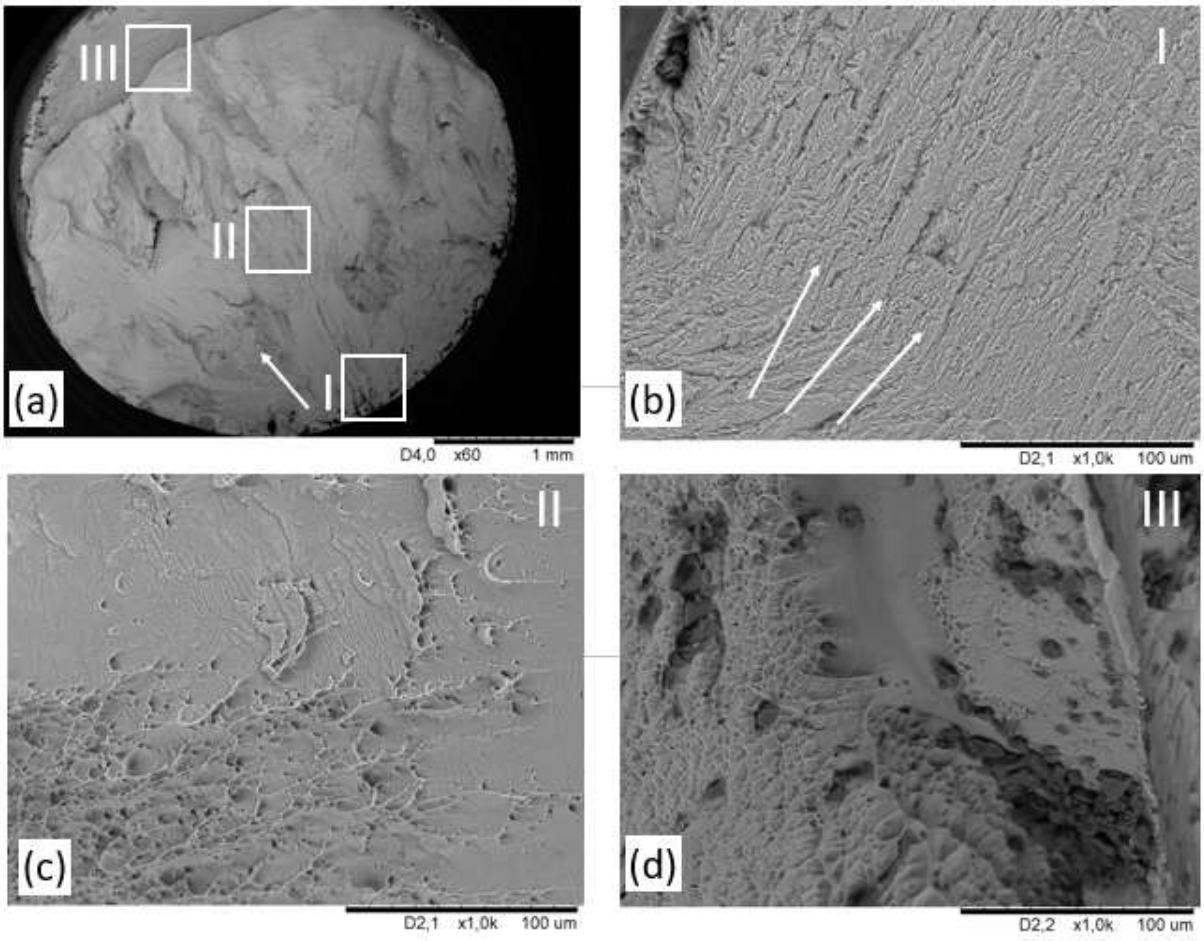


Figura 4.19. Morfologia da superfície de fratura por fadiga da liga Ti-10Mo-3Sn: (a) visão geral da superfície de fratura; (b) local de iniciação da trinca, capturado na área "I"; (c) local de propagação da trinca, capturado na área "II"; (d) local de sobrecarga, capturado na área "III".

A Figura 4.20a mostra a superfície de fratura da liga TI6AL4V. Nota-se que a trinca foi iniciada na superfície. Uma ampliação da área de iniciação da trinca é

apresentada na Figura 4.20b. A trinca propagou-se quase simetricamente em direção ao centro do espécime, conforme indicado pelas setas. Observa-se uma região semicircular (região II) propagando-se a partir da origem da trinca e, em uma magnificação maior podem ser vistas as estrias típicas de fadiga (figura 4.20c).

Na parte final do corpo de prova, Figura 4.20d nota-se uma região de transição de grânulos equiaxiais para o de formação de cavidades do tipo "dimples", indicando o micromecanismo de fratura do tipo dúctil.

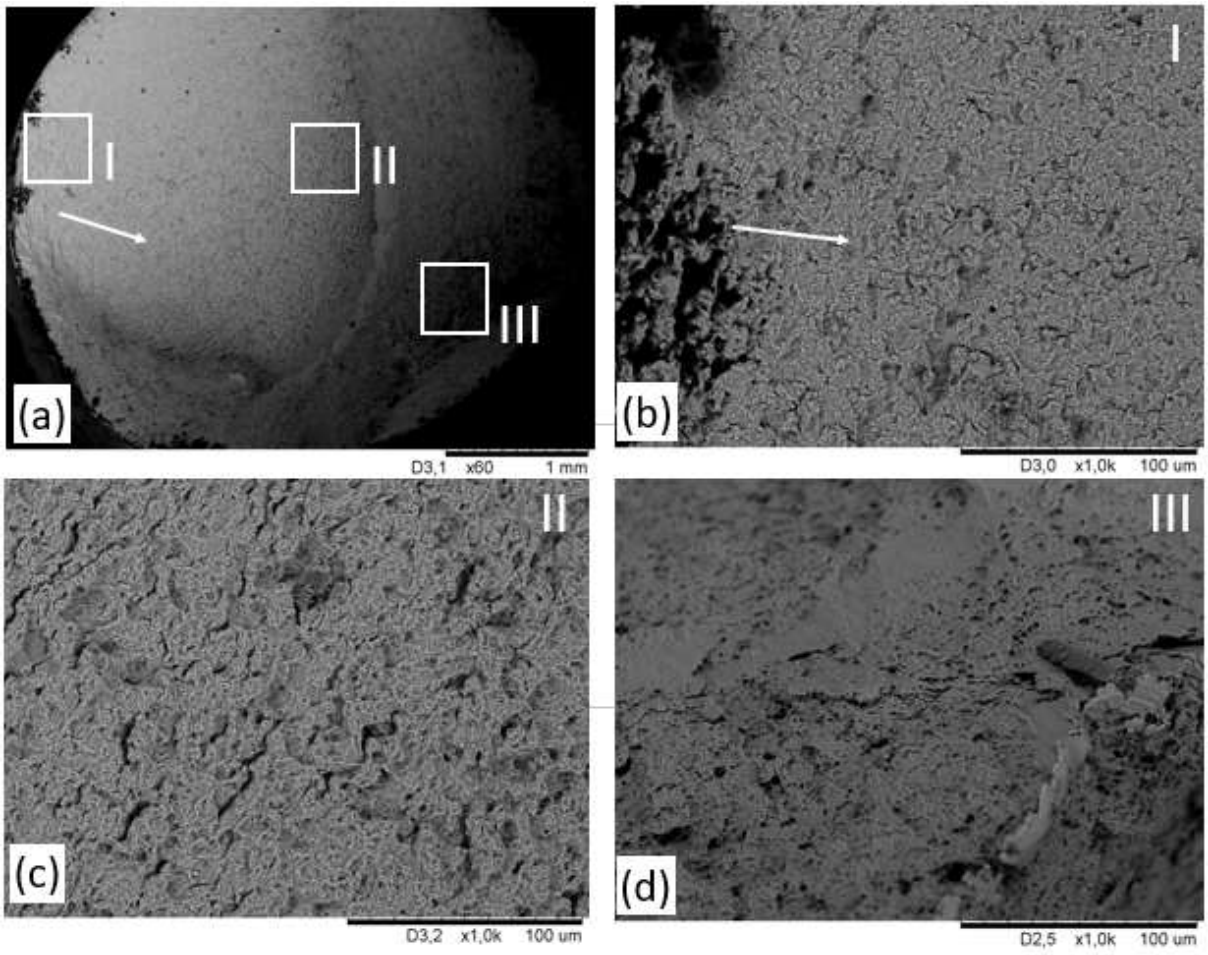


Figura 4.20. Morfologia da superfície de fratura por fadiga da liga TI6AL4V: (a) visão geral da superfície de fratura; (b) local de iniciação da trinca, capturado na área "I"; (c) local de propagação da trinca, capturado na área "II"; (d) local de sobrecarga, capturado na área "III".

5. CONCLUSÕES

A análise dos resultados obtidos na etapa experimental em vista dos objetivos estabelecidos permite extrair as seguintes conclusões:

A liga Ti10Mo3Sn, com maior teor de molibdênio, apresentou microestrutura predominantemente β, favorecendo maior ductilidade e menor módulo de elasticidade em comparação à TI6AL4V, que combina fases α+β;

O módulo de elasticidade da Ti10Mo3Sn (88 GPa) foi mais próximo ao do osso humano do que o da TI6AL4V (106 GPa), indicando menor risco de efeito de *stress shielding*;

A resistência ao escoamento e à tração da TI6AL4V foi superior, mas a Ti-10Mo-3Sn apresentou valores adequados para aplicações biomédicas;

A Ti10Mo3Sn mostrou desempenho confiável em regimes de alta ciclagem, com vida útil suficiente para aplicações médicas e vantagem em aplicações dinâmicas de implantes ortopédicos devido à sua maior proximidade com o módulo ósseo;

A Comparação entre as ligas TI6AL4V demonstrou maior rigidez e resistência em alta tensão, enquanto a Ti10Mo3Sn se destacou por sua compatibilidade biomecânica, sendo adequada para reduzir tensões em implantes;

A Ti010Mo3Sn é uma alternativa promissora para implantes ortopédicos, especialmente em situações que demandam menor rigidez e maior integração óssea. Estudos futuros devem refinar os fatores de dispersão apresentados com maior número de itens de ensaio em produtos implantáveis e validar suas propriedades em ensaios biológicos.

6. REFERÊNCIAS

ABNT NBR 15668-1:2009 Implantes para ortopedia - Dispositivos de fixação intramedular Parte 1: Especificações

ABNT NBR 15668-2:2009 Implantes para ortopedia - Dispositivos de fixação intramedular Parte 2: Método de ensaio para flexão estática em quatro pontos de haste intramedular

ABNT NBR 15668-3:2009 Implantes para ortopedia - Dispositivos de fixação intramedular Parte 3: Método de ensaio para torção estática da haste intramedular

ABNT NBR 15668-4:2009 Implantes para ortopedia - Dispositivos de fixação intramedular Parte 4: Método de ensaio de fadiga à flexão de haste intramedular

ABNT NBR 15668-5:2009 Implantes para ortopedia - Dispositivos de fixação intramedular Parte 5: Método de ensaio para fadiga à flexão de parafuso de travamento

ABNT NBR 15675-1:2022 Implantes para ortopedia - Parafusos ósseos metálicos Parte 1: Requisitos

ABNT NBR 15675-2:2018 Implantes para ortopedia - Parafusos ósseos metálicos Parte 2: Determinação das propriedades de torção

ABNT NBR 15675-3:2020 Implantes para ortopedia — Parafusos ósseos metálicos Parte 3: Método de ensaio para determinação dos torques de inserção e de remoção

ABNT NBR 15675-4:2009 Implantes para ortopedia - Parafusos ósseos metálicos Parte 4: Método de ensaio para determinação da resistência ao arrancamento axial

ABNT NBR 15675-5:2009 Implantes para ortopedia - Parafusos ósseos metálicos Parte 5: Especificações para conexões de ferramentas

ABNT NBR 15675-6:2010 Implantes para ortopedia - Parafusos ósseos metálicos Parte 6: Método de ensaio para determinação de desempenho de auto-atarraxamento para parafusos auto-atarraxantes

ABNT NBR 15676-1:2024 Implantes para ortopedia — Placas ósseas metálicas Parte 1: Requisitos

ABNT NBR 15676-2:2017 Implantes para ortopedia - Placas ósseas metálicas Parte 2: Método de ensaio de flexão estática

ABNT NBR 15676-3:2017 Implantes para ortopedia - Placas ósseas metálicas Parte 3: Método de ensaio dinâmico de flexão

ABNT NBR ISO 5832-3:2022 Implantes para cirurgia - Materiais metálicos Parte 3: Liga conformada de titânio 6-alumínio 4-vanádio

Alves, 2020

ASM Handbook Volume 19 Fatigue and Fracture – ASM international, 2012, 1057 p.

ASM Handbook Volume 9 Metallography and Microestructures – ASM international, 2004, 1184 p.

ASTM E1409-13(2021) Método de teste para determinação de oxigênio e nitrogênio em titânio e ligas de titânio por fusão de gás inerte

ASTM E1447-09(2016) Método de teste para determinação de Hidrogênio em Titânio e Ligas de Titânio por Fusão de Gás Inerte Condutividade Térmica/Método de Detecção por Infravermelho

ASTM E2371-21 Método de Teste para Análise de Titânio e Ligas de Titânio por Corrente Contínua Espectrometria de Emissão Atômica de Plasma e Plasma Acoplado Indutivamente.

ASTM E2994-21 – Método de Teste para Análise de Titânio e Ligas de Titânio por Espectrometria de Emissão Atômica por Centelha.

Callister, Willian D, Ciência e Engenharia de Materiais, Uma introdução. LTC Editora, 2002, 589 p.

E1941-10(2016) Standard Test Method for Determination of Carbon in Refractory and Reactive Metals and Their Alloys by Combustion Analysis

E407-23 Standard Practice for Microetching Metals and Alloys

E739-23 Standard Guide for Statistical Analysis of Linear or Linearized Stress-Life (S-N) and Strain-Life (ε-N) Fatigue Data (Withdrawn 2024)

E8/E8M-22 Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials

E92-23 Standard Test Methods for Vickers Hardness and Knoop Hardness of Metallic Materials

F1264-16e1 Standard Specification and Test Methods for Intramedullary Fixation Devices

Ti6Al4V Standard Specification for Wrought Titanium-6Aluminum-4Vanadium ELI (Extra Low Interstitial) Alloy for Surgical Implant Applications (UNS R56401)

F382-17 Standard Specification and Test Method for Metallic Bone Plates

F543-23 Standard Specification and Test Methods for Metallic Medical Bone Screws

NJR 16th Annual Report 2019 referência: National Joint Registry (2019). National joint registry- 16th annual report 2019. www.njrcentre. org.uk

RDC 665/2022 - 2f120843-4c93-4d88-956b-51a195e0d9f3 (anvisa.gov.br), acesso em 29/02/2024.

Abdel-hady, M., Hinoshita, K. and Morinaga, M. (2006) 'General approach to phase stability and elastic properties of b -type Ti-alloys using electronic parameters', 55, pp. 477–480. doi: 10.1016/j.scriptamat.2006.04.022.

Anusavice, K.J., Phillips, R.W., Shen, C. and Rawls, H.R. (2013) Phillips' Science of Dental Materials. 18th Edition, Elsevier/Saunders, St. Louis.

Bahl, S., Suwas, S. and Chatterjee, K. (2021) 'Comprehensive review on alloy design , processing , and performance of β Titanium alloys as biomedical materials', *International Materials Reviews*, 66(2), pp. 114–139. doi: 10.1080/09506608.2020.1735829.

Baker, T. N. (2019) 'Titanium microalloyed steels', *Ironmaking and Steelmaking*, 46(1), pp. 1–55. doi: 10.1080/03019233.2018.1446496.

Banerjee, D. and Williams, J. C. (2013) 'Perspectives on titanium science and technology', *Acta Materialia*. doi: 10.1016/j.actamat.2012.10.043.

Bueno, G. D. (2021) 'Guilherme domingues bueno'.

CALLISTER, W. D., Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução. John Wiley & Sons, Inc., 2002.

Campanelli, L. C. (2021) 'A review on the recent advances concerning the fatigue performance of titanium alloys for orthopedic applications', *Journal of Materials Research*, 36(1), pp. 151–165. doi: 10.1557/s43578-020-00087-0.

Cotton, J. D. *et al.* (2015) 'State of the Art in Beta Titanium Alloys for Airframe Applications', *Jom*, 67(6), pp. 1281–1303. doi: 10.1007/s11837-015-1442-4.

Delsmann, M. M. *et al.* (2021) 'High prevalence and undertreatment of osteoporosis in elderly patients undergoing total hip arthroplasty', *Osteoporosis International*, 32(8), pp. 1661–1668. doi: 10.1007/s00198-021-05881-y.

Ekzayez, A. *et al.* (2020) 'Chemical weapons and public health: Assessing impact and responses', *Journal of Public Health (United Kingdom)*, 42(3), pp. E334–E342. doi: 10.1093/pubmed/fdz145.

Ellard, J. J. M. *et al.* (2023) 'Low-Cycle Fatigue Behaviour of Titanium-Aluminium-

Based Intermetallic Alloys: A Short Review', *Metals*, 13(8). doi: 10.3390/met13081491.

Endoh, K. *et al.* (2017) 'Effect of Sn and Zr addition on the martensitic transformation behavior of Ti-Mo shape memory alloys', *Journal of Alloys and Compounds*, 695, pp. 76–82. doi: 10.1016/j.jallcom.2016.10.108.

Felipe, A. and Coelho, C. (2019) 'A MODULAÇÃO DOS EFEITOS DA SUBSTITUIÇÃO DA TR PELO IPCA- E NAS CONDENAÇÕES CONTRA A FAZENDA PÚBLICA : NOVA MORATÓRIA DOS PRECATÓRIOS , CALOTE PARCIAL OU QUEBRA DA ISONOMIA THE MODULATION OF THE EFFECTS FROM THE SUBSTITUTION OF TR BY IPCA-E IN THE CONVIC', pp. 311–337.

Field, B. (2021) 'Functional Gradient Metallic Biomaterials : Techniques , Current Scenery , and Future Prospects in the', 8(January). doi: 10.3389/fbioe.2020.616845.

Fray, D. J. (2008) 'Novel methods for the production of titanium', *International Materials Reviews*, 53(6), pp. 317–325. doi: 10.1179/174328008X324594.

Gao, F. *et al.* (2018) 'Environmental impacts analysis of titanium sponge production using Kroll process in China', *Journal of Cleaner Production*, 174, pp. 771–779. doi: 10.1016/j.jclepro.2017.09.240.

Garcia, R. and Gorin, S. (2003) 'Failure of posterior titanium atlantoaxial cable fixation', *Spine Journal*, 3(2), pp. 166–170. doi: 10.1016/S1529-9430(02)00541-7.

Greiffo, R. H. (2012) 'Critérios para utilização de implantes protéticos com o apoio da Sociedade Brasileira de Quadril: um guia prático'. Available at: http://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/handle/1/409.

Gummadi, J. and Alanka, S. (2023) 'Materials Today : Proceedings A review on titanium and titanium alloys with other metals for biomedical applications prepared by powder metallurgy techniques', *Materials Today: Proceedings*, (xxxx). doi: 10.1016/j.matpr.2023.04.387.

Kim, Y. (2002) 'Fatigue properties of the Ti-Ni base shape memory alloy wire', *Materials Transactions*, 43(7), pp. 1703–1706. doi: 10.2320/matertrans.43.1703.

Kolli, R. P. and Devaraj, A. (2018) 'A review of metastable beta titanium alloys', *Metals*, 8(7), pp. 1–41. doi: 10.3390/met8070506.

Lewis, A. J. (1978) 'Failure of removable partial denture castings during service', *The Journal of Prosthetic Dentistry*, 39(2), pp. 147–149. doi: 10.1016/S0022-3913(78)80011-0.

Lin, C. W., Ju, C. P. and Chern Lin, J. H. (2005) 'A comparison of the fatigue behavior of cast Ti-7.5Mo with c.p. titanium, Ti6Al4V and Ti-13Nb-13Zr alloys', *Biomaterials*,

26(16), pp. 2899–2907. doi: 10.1016/j.biomaterials.2004.09.007.

Lütjering, G. and Williams, J. C. (2006) *Titanium*. 2nd edn. Berlin Heidelberg.

Maeshima, T. *et al.* (2006) 'Effect of heat treatment on shape memory effect and superelasticity in Ti-Mo-Sn alloys', *Materials Science and Engineering: A*, 438–440(SPEC. ISS.), pp. 844–847. doi: 10.1016/j.msea.2006.05.092.

Mcafee, P. (1990) *The effect of Spinal Implant Rigidity on Vertebral Bone Density A canine model*.

Morinaga, M., Murata, Y. and Yukawa, H. (2004) 'Recent progress in molecular orbital approach to alloy design', *Materials Science Forum*, 449–452(I), pp. 37–42. doi: 10.4028/www.scientific.net/msf.449-452.37.

Moshokoa, N. A. *et al.* (2021) 'The effect of molybdenum content on the microstructural evolution and tensile properties of as-cast Ti-Mo alloys', *Materials Today Communications*, 27(April), p. 102347. doi: 10.1016/j.mtcomm.2021.102347.

Muraca (2019) 'Muraca', *Изв. Сарат. Ун-Та. Нов. Сер. Сер. Химия. Биология. Экология.*, 19(3), pp. 322–325. Available at: https://ichbe.sgu.ru/ru/articles/antimicrobial-photodynamic-effects-using-coatings-based-on-metal-nanoparticles-ag-au.

NARAYANAN GH and ARCHBOLD TF (1970) 'Decomposition of the Metastable Beta Phase in the All-Beta Alloy Ti-13V- 11Cr- 3a1', *Met Trans*, 1(8), pp. 2281–2290. doi: 10.1007/bf02643446.

National Joint Registry for England Wales Northern Ireland and the Isle of Man (2019) '16th Annual Report 2019:National Joint Registry for England, Wales, Northern Ireland and the Isle of Man', *NJR 16th Annual Report 2019*, (December 2018), pp. 1–248. Available at: https://www.hqip.org.uk/wp-content/uploads/2018/11/NJR-15th-Annual-Report-2018.pdf.

Niinomi, M., Kuo, C. K. and Ma, P. X. (1998) 'Niinomi-1998-Mechanical propertie.pdf', *Biomaterials*, 22(6), pp. 511–521.

Peng, Y. P., Ju, C. P. and Chern Lin, J. H. (2018) 'Effect of heat treatment within alpha/beta dual-phase field on the structure and tensile properties of binary TiMo alloys', *Materials Transactions*, 59(5), pp. 734–740. doi: 10.2320/matertrans.M2017371.

Peters, J. O. and Lütjering, G. (2001) 'Comparison of the fatigue and fracture of α + β and β titanium alloys', *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, 32(11), pp. 2805–2818. doi: 10.1007/s11661-001-1031-8.

Pook, L. (2007) *Metal fatigue what it is, Why it matters*, *Solid Mechanics and its Applications*.

Quinn, J. *et al.* (2020) 'Titanium for Orthopedic Applications: An Overview of Surface Modification to Improve Biocompatibility and Prevent Bacterial Biofilm Formation', *iScience*, 23(11), p. 101745. doi: 10.1016/j.isci.2020.101745.

Raganya, L. *et al.* (2021) 'Investigation of the tensile properties of heat treated Ti-Mo alloys', *Materials Today: Proceedings*, 38, pp. 1044–1048. doi: 10.1016/j.matpr.2020.05.782.

Rohlmann, A. *et al.* (1998) 'Placing a bone graft more posteriorly may reduce the risk of pedicle screw breakage: Analysis of an unexpected case of pedicle screw breakage', *Journal of Biomechanics*, 31(8), pp. 763–767. doi: 10.1016/S0021-9290(98)00073-6.

Sarraf, M. *et al.* (2022) 'A state - of - the - art review of the fabrication and characteristics of titanium and its alloys for biomedical applications', *Bio-Design and Manufacturing*, 5(2), pp. 371–395. doi: 10.1007/s42242-021-00170-3.

Song, Y. *et al.* (2020) 'Research Progress on the Extractive Metallurgy of Titanium and Its Alloys', *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 42(8), pp. 1–17. doi: 10.1080/08827508.2020.1793145.

Srikumar Banerjee, P. M. (2007) *Phase Transformation. Examples from Titanium and Zirconium Alloys*. Elsevier Science.

Strzelecki, P. and Sempruch, J. (2012) 'Experimental verification of the analytical method for estimated S-N curve in limited fatigue life', *Materials Science Forum*, 726(1), pp. 11–16. doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.726.11.

Susmel, L. (2009) 'Three different ways of using the Modified Wöhler Curve Method to perform the multiaxial fatigue assessment of steel and aluminium welded joints', *Engineering Failure Analysis*, 16(4), pp. 1074–1089. doi: 10.1016/j.engfailanal.2008.05.016.

Tan, C. *et al.* (2020) 'High-cycle fatigue of a titanium alloy: the role of microstructure in slip irreversibility and crack initiation', *Journal of Materials Science*, 55(26), pp. 12476–12487. doi: 10.1007/s10853-020-04845-7.

Vallittu, P. K. and Kokkonen, M. (1995) 'Deflection fatigue of cobalt-chromium, titanium, and gold alloy cast denture clasp', *The Journal of Prosthetic Dentistry*, 74(4), pp. 412–419. doi: 10.1016/S0022-3913(05)80384-1.

Veiga, Celestino, J. Paulo Davim, and A. J. R. L. (2012) 'Properties and applications

of titanium alloys: a brief review', *Rev. Adv. Mater. Sci*, 2(December), pp. 837–844.

Wagner, L. and Wollmann, M. (2013) *Titanium and Titanium Alloys*, *Structural Materials and Processes in Transportation*. doi: 10.1002/9783527649846.ch4.

Wang, J. *et al.* (2016) 'Ambient-temperature and High-temperature Tensile Properties of Investment Casted Titanium Matrix Composites with B 4 C Additions', 849, pp. 443–451. doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.849.443.

Wu, Y. *et al.* (2024) 'Titanium Alloy Materials with Very High Cycle Fatigue: A Review', *Materials*, 17(12). doi: 10.3390/ma17122987.

Zhang, L. and Chen, L. (2019) 'A Review on Biomedical Titanium Alloys : Recent Progress and Prospect', 1801215, pp. 1–29. doi: 10.1002/adem.201801215.

Zhou, Y. L. and Luo, D. M. (2011) 'Microstructures and mechanical properties of Ti-Mo alloys cold-rolled and heat treated', *Materials Characterization*, 62(10), pp. 931–937. doi: 10.1016/j.matchar.2011.07.010.