

DANIELLE DUQUE DOMINGUES
KEROLENE BARBOZA DA SILVA

**Avaliação da Resistência à Corrosão da Liga Ti-30Ta Submetida a Diferentes Taxas de
Deformação Visando Aplicações Biomédicas**

DANIELLE DUQUE DOMINGUES
KEROLENE BARBOZA DA SILVA

Avaliação da Resistência à Corrosão da Liga Ti-30Ta Submetida a Diferentes Taxas de Deformação Visando Aplicações Biomédicas

Trabalho de Graduação apresentado ao Conselho de Curso de Graduação em Engenharia de Materiais da Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Graduação em Engenharia de Materiais.

Orientadora: Prof^a Dr^a Ana Paula Rosifini
Alves Claro

D671a	Domingues, Danielle Duque Avaliação da resistência à corrosão da liga Ti-30Ta submetida a diferentes taxas de deformação visando aplicações biomédicas / Danielle Duque Domingues, Kerolene Barboza da Silva. – Guaratinguetá , 2015 40 f. : il. Bibliografia: f. 39-40 Trabalho de Graduação em Engenharia de Materiais – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2015 Orientadora: Profa. Dra. Ana Paula Rosifini Alves Claro 1. Ligas de titânio 2. Corrosão 3. Silva, Kerolene Barboza da I. Título. CDU 669.295
-------	--

Danielle Duque Domingues, Kerolene Barboza da Silva

ESTE TRABALHO DE GRADUAÇÃO FOI JULGADO ADEQUADO COMO
PARTE DO REQUISITO PARA A OBTENÇÃO DO DIPLOMA DE
"GRADUADO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS"

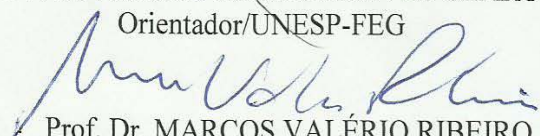
APROVADO EM SUA FORMA FINAL PELO CONSELHO DE CURSO DE
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

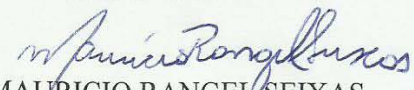

Prof. Dr. MIGUEL ANGEL RAMIREZ GIL
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


Dr.^a ANA PAULA ROSIFINI ALVES CLARO

Orientador/UNESP-FEG


Prof. Dr. MARCOS VALÉRIO RIBEIRO
UNESP-FEG


Eng. MAURICIO RANGEL SEIXAS
Membro externo

Fevereiro de 2015

DADOS CURRICULARES

Danielle Duque Domingues

NASCIMENTO 11.06.1990 – PINDAMONHANGABA / SP

FILIAÇÃO Manoel Wagner Guedes Domingues
Maria Wilza Gonçalves Duque Domingues

2010/2015 Curso de Graduação
Engenharia de Materiais - Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Campus de Guaratinguetá

Kerolene Barboza da Silva

NASCIMENTO 27.04.1988 - APARECIDA/ SP

FILIAÇÃO Sebastião Apolônio da Silva
Maria das Dores Barboza da Silva

2010/2014 Curso de Graduação
Engenharia de Materiais - Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Campus de Guaratinguetá

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradecemos a Deus, fonte da vida e da graça. Agradecemos pela vida, inteligência, nossas famílias e nossos amigos.

À nossa orientadora, Prof. Dr^a. Ana Paula Rosifini Alves Claro que jamais deixou de nos incentivar. Sem a sua orientação, dedicação e auxílio, o estudo aqui apresentado seria praticamente impossível.

Aos nossos pais, que apesar das dificuldades enfrentadas, sempre incentivaram nossos estudos.

Aos funcionários da Biblioteca do Campus de Guaratinguetá pela presteza e principalmente pela vontade de ajudar.

Aos técnicos e professores pela dedicação e alegria no atendimento.

“Você nunca sabe que resultados virão da sua ação.
Mas se você não fizer nada, não existirão resultados”.
Mahatma Gandhi

DOMINGUES, D. D; SILVA, K. B. **Avaliação da Resistência à Corrosão da Liga Ti-30Ta Submetida a Diferentes Taxas de Deformação Visando Aplicações Biomédicas.** 2015. 40 f. Trabalho de Graduação (Graduação em Engenharia de Materiais) - Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2015.

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo avaliar a resistência à corrosão da liga Ti-30Ta quando submetida a diferentes taxas de deformação. As amostras da liga de Ti-30Ta foram obtidas a partir da fusão de seus elementos em forno arco voltaico com atmosfera inerte (gás argônio). Em seguida, as amostras passaram por um tratamento térmico e foram submetidas a forjamento a frio para a obtenção dos lingotes. Após a conformação, as amostras foram usinadas de acordo com a norma ASTM E9-09 para a realização dos ensaios de compressão. Para a caracterização microestrutural as amostras foram seccionadas longitudinal e transversalmente e embutidas em baquelite. Após, foi realizado o lixamento úmido e o polimento, seguido de um ataque químico, para estudo da microestrutura em microscópio óptico. O ensaio de microdureza foi realizado nas amostras que foram submetidas à caracterização microestrutural empregando-se um microdurômetro. A superfície da amostra foi dividida em duas regiões, central e externa, onde se realizaram cinco medidas por região, totalizando dez medidas por corpo de prova. Feita a média aritmética das leituras, obteve-se a microdureza Vickers. As amostras foram seccionadas em discos para as análises por difratometria de raios-x. E por fim, foram realizados ensaios de corrosão.

PALAVRAS-CHAVE: Ligas de titânio. Tântalo. Ensaio de Corrosão. Taxas de Deformação. Aplicação Biomédica.

DOMINGUES, D. D; SILVA, K.B. **Evaluation of the Corrosion Resistance of Ti-30Ta alloy when subjected to Different Strain Rates for Biomedical Application.** 2015. 40 p. Graduate Work (Under Graduate in Materials Engineering) - Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, UNESP, Guaratinguetá, 2015.

ABSTRACT

This study aims to evaluate the corrosion resistance of Ti-30Ta alloy when subjected to different strain rates. Samples of the alloy Ti-30Ta were obtained from the melting of pure elements in the arc furnace in inert atmosphere (argon gas). Then, the samples were subjected to a thermal treatment and to cold worked to obtain bars. After forging, the samples were machined in accordance with ASTM E9-09 standard for carried out compression tests. To microstructural characterization, samples were sectioned longitudinal and transversally and embedded in resin. After, the wet sanding and polishing were performed, followed by a chemical attack, in order to study the microstructure under an optical microscope. Microhardness was measured on the samples that were subjected to microstructural characterization by using microhardness tester. Phases were evaluated by x-rays diffraction. Corrosion tests were carried out to evaluate the influence of deformation on the corrosion resistance. Results show that microstructure was not influenced by deformation.

KEYWORDS: Titanium Alloys. Tantalum. Corrosion Test. Strain Rate. Biomedical Application.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fluxograma da metodologia empregada.....	22
Figura 2 – Lingote obtido após fusão e sequência de tratamentos térmicos.....	23
Figura 3 – (a) Corpo de prova antes e (b) Após realização do ensaio de compressão.....	24
Figura 4 - (a) Corte do tarugo (b) Amostras após o corte longitudinal e transversal e (c) Embutimento em resina.....	25
Figura 5 – (a) Lixadeira manual (b) Politriz empregada para o polimento das amostras.....	26
Figura 6 – Divisão da amostra por região.....	27
Figura 7 - Microdurômetro empregado para ensaio de microdureza.....	27
Figura 8 – Célula empregada no ensaio de corrosão.....	28
Figura 9 – Potenciostato utilizado no ensaio eletroquímico.....	29
Figura 10 - Micrografia da liga Ti-30Ta sem deformação após ataque químico.....	30
Figura 11 – Micrografia da liga Ti-30Ta com 19% de deformação após ataque químico.....	31
Figura 12 - Micrografia da liga Ti-30Ta com 22,8% de deformação após ataque químico	31
Figura 13 - Micrografia da liga Ti-30Ta com 43% de deformação após ataque químico.....	32
Figura 14 - Difração de Raios X da liga de Ti-30Ta para diferentes taxas de deformação com indicações das fases presente.....	33
Figura 15 – Gráfico do Ti cp após o ensaio de corrosão.....	34

Figura 16 – Gráfico do Ti-30Ta após o ensaio de corrosão.....34

Figura 17 – Gráfico do Ti-30Ta com deformação após o ensaio de corrosão.....36

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Deformações das amostras.....	30
Tabela 2 - Valores de microdureza Vickers obtidos para cada taxa de deformação	33

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Propriedades mecânicas de ligas Ti-Ta.....	19
---	----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM	American Society for Testing and Materials
CCC	Estrutura Cristalina Cúbica de Corpo Centrado
FEG	Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá
HC	Estrutura Cristalina Hexagonal Compacta
UFSCar	Universidade Federal de São Carlos

LISTA DE SÍMBOLOS

Ti	Titânio
Ti cp	Titânio comercialmente puro
Ta	Tântalo
TiO ₂	Óxido de Titânio
Al	Alumínio
Pt	Platina
V	Vanádio
Nb	Nióbio
Zr	Zircônio
Mo	Molibdênio
Sn	Estanho
HF	Ácido Fluorídrico
HNO ₃	Ácido Nítrico
SiC	Carbeto de Silício
NaCl	Cloreto de Sódio
NaF	Fluoreto de Sódio
L ₀	Comprimento inicial
L _f	Comprimento final
HV	Dureza Vickers

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	BIOMATERIAIS	15
1.2	TITÂNIO E SUAS LIGAS	16
1.3	SISTEMA TI-TA.....	18
1.4	ENSAIO DE CORROSÃO	20
2	OBJETIVOS	21
3	MATERIAIS E MÉTODOS	22
3.1	OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS.....	22
3.2	ENSAIO DE COMPRESSÃO	24
3.3	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	25
3.4	ENSAIO DE RESISTÊNCIA À CORROSÃO.....	28
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	30
5	CONCLUSÃO.....	38
	REFERÊNCIAS	39

1 INTRODUÇÃO

1.1 Biomateriais

Atualmente, as aplicações médicas de biomateriais estão sendo cada vez mais diversificadas e com isso, o termo biocompatibilidade recebeu novos significados e tem sido constantemente redefinido.

Biomaterial é definido como uma substância ou uma mistura de substâncias, natural ou artificial, que atua nos sistemas biológicos com o objetivo de substituir, aumentar ou tratar. A presença de biomateriais é imprescindível para a fabricação de próteses, implantes, lentes de contato, marca passos entre outros.

Biomateriais metálicos são usados para restaurar a função de tecidos duros ou reforçar a estrutura, sendo utilizados em junções artificiais, aparelhos ortodônticos, parafusos, implantes dentários e ossos artificiais.

A interação entre o tecido e a superfície do implante é um processo dinâmico. Moléculas livres, água e íons dissolvidos circundam a superfície do implante durante os segundos iniciais após a implantação.

Estes materiais, utilizados como biomateriais, devem apresentar certos requisitos essenciais como: biocompatibilidade, biofuncionalidade, bioadesão, propriedades mecânicas semelhantes às do osso, tais como: módulo de elasticidade, resistência à tração e à fadiga, processabilidade, resistência à corrosão e preços condizentes com a realidade brasileira.

Entretanto, todos os aspectos considerados na seleção de qualquer material para ser utilizado no corpo humano podem ser resumidos na necessidade de que ele seja compatível com o meio no qual será implantado e que permita a recuperação da função perdida. É do cumprimento de cada um desses requisitos que se tem o conceito de biocompatibilidade e de biofuncionalidade (SCHNEIDER 2001).

A biocompatibilidade refere-se à situação criada quando o biomaterial é implantado num organismo vivo, no qual não deve exercer nenhuma influência negativa e nem ser influenciado pelo meio que o cerca. Os materiais são considerados biocompatíveis quando não causam a rejeição do meio biológico vivo e podem ser classificados quanto à interface implante/tecido, em bioinertes, bioativos, bioabsorvíveis ou biodegradáveis.

Materiais bioativos são materiais que permitem a troca de íons entre o implante e o tecido ósseo, proporcionando a osseointegração e favorecendo o crescimento de células ósseas. Materiais bioinertes são aqueles que quando implantados não são rejeitados pelo organismo, mas geralmente encapsulados por uma membrana fibrosa que os isolam do meio biológico ao qual foram implantados. Os bioabsorvíveis são aqueles que são degradados e absorvidos pelo hospedeiro, dando condições para o desenvolvimento do tecido.

Visando a melhoria da qualidade de vida das pessoas, vários autores têm desenvolvido trabalhos de investigação sobre próteses com desempenho superior, que atendam a função de suportar cargas e apresentem características biomecânicas de rigidez e dureza semelhantes ao osso humano.

Para muitos, o titânio e suas ligas são um dos materiais mais aconselháveis devido à combinação única de propriedades e, ainda, pelo tempo de emprego da prótese de cerca de 20 anos, não necessitando realizar nenhuma cirurgia de revisão.

1.2 Titânio e suas Ligas

A utilização do titânio e suas ligas vêm sendo largamente explorada devido à combinação de sua alta resistência mecânica com baixa densidade, excelente resistência à corrosão e ausência de reação alérgica quando em contato com tecidos vivos (KNOLL 2006). Tal resistência à corrosão deve-se à formação, na superfície do metal, de uma película protetora (TiO_2). Se esta película não for dissolvida no meio ambiente, pode-se considerar o titânio contido nela de uma resistência absoluta à corrosão, superando o aço inoxidável. Contudo, propriedades como resistência mecânica do titânio fundido limitam algumas de suas aplicações, fazendo-se necessário a adição de elementos de liga e desenvolvimento de novas ligas.

O titânio apresenta dois tipos distintos de formação cristalina, α e β . No estado puro e em temperatura ambiente a fase α é estável. A adição de elementos de liga ao titânio puro podem alterar a quantidade de cada fase presente e ainda, a temperatura em que ocorre a transformação de fase. Os elementos de liga são divididos em α e β estabilizadores de acordo com a sua influência sobre a temperatura de transformação alotrópica do titânio.

Os elementos que aumentam a temperatura de transformação alotrópica são denominados de α -estabilizadores. Pertencem a este grupo os elementos alumínio, gálio e germano, além dos intersticiais como o carbono, oxigênio e nitrogênio. Os β -estabilizadores são elementos que diminuem a temperatura de transformação alotrópica do titânio, eles podem ser divididos em β -isomorfos ou β -eutetóides de acordo com a formação ou não de um composto intermetálico. Os elementos β -isomorfos constituem o molibdênio, vanádio, tântalo e nióbio, enquanto os β -eutetóides são o ferro, manganês, cromo, cobalto, níquel, cobre, silício e hidrogênio. Os metais zircônio e estanho não provocam grandes alterações na temperatura alotrópica, sendo classificados como elementos neutros.

As ligas de titânio são classificadas de acordo com as fases presentes em sua microestrutura em temperatura ambiente. As ligas α apresentam boa resistência mecânica e tenacidade, mas possuem pouca conformabilidade devido à estrutura cristalina da fase α (HC). As ligas β possuem boa conformabilidade, devido à estrutura cristalina da fase β (CCC), boa resistência à fadiga a frio e a quente, porém apresentam grande vulnerabilidade à contaminação pela atmosfera. As ligas $\alpha+\beta$ apresentam uma combinação das características das duas fases presentes em sua microestrutura apresentando uma boa conformabilidade, boa resistência à fadiga a frio, mas são frágeis em altas temperaturas (KNOLL 2006).

As ligas de titânio foram inicialmente projetadas para utilização como materiais estruturais, especialmente para indústria aeronáutica. Porém, as propriedades do titânio e suas ligas, como resistências à corrosão, biocompatibilidade e propriedades mecânicas, tornaram algumas dessas ligas, como, por exemplo, a liga Ti-6Al-4V, muito atraente para a indústria biomédica (AZEVEDO 2003).

A liga Ti-6Al-4V, embora seja muito utilizada em implantes por suas excelentes resistência à corrosão e propriedades mecânicas, próteses constituídas por esse material formam óxido de vanádio em suas superfícies. Como esse óxido é termodinamicamente instável, há polêmicas sobre a sua toxicidade quando presente no organismo, podendo irritar o sistema respiratório, chegando até mesmo a comprometer o funcionamento dos pulmões. Atualmente tem-se estudado a substituição, nesta composição, de V por Nb (que é um material inerte), resultando na liga Ti - 6Al - 7Nb, com a expectativa de menor toxicidade.

Outra tendência atual é o desenvolvimento de ligas chamadas near β onde o alumínio, que estaria relacionado com o mal de Alzheimer, não está presente. (SCHNEIDER 2001).

Assim, tem-se intensificado os estudos para o desenvolvimento de novas ligas de titânio com a adição de elementos não citotóxicos como, Ta, Nb, Zr, Mo e Sn.

1.3 Sistema Ti-Ta

Estudos relatam que as ligas Ti-Ta têm propriedades mecânicas consideravelmente melhor e módulo de elasticidade menor em comparação com o titânio e o tântalo puro, indicando que estas ligas são mais adequadas do que os seus componentes para aplicações biomédicas.

O titânio exibe uma excelente resistência à corrosão ao oxidar ácidos, mas é atacado ao reduzir ácidos. De maneira oposta, o tântalo apresenta uma excelente resistência em ambos os casos, porém é limitado devido ao seu alto custo.

O equilíbrio das fases no sistema Ti-Ta são: uma solução sólida de estrutura “CCC” (β Ti, Ta) com uma completa e mútua solubilidade acima da temperatura de transição β Ti $\leftrightarrow$ (α Ti) do titânio puro (882°C) e uma solução sólida de estrutura “HC” (α Ti) em baixa temperatura, com restrita solubilidade. (MURRAY *et al.*, 1997).

A fase α é esperada para teores de tântalo inferiores a 12%, enquanto a fase β ocorre para teores superiores a 50%p.

De acordo com Zhou (2008) o módulo de elasticidade é uma característica natural e intrínseca dos materiais, que é determinado pela força de ligação dos átomos. E essa força de ligação está relacionada com a estrutura cristalina e distâncias entre os átomos, que pode ser afetada por elementos de liga, tratamentos térmicos e deformação plástica. As diferentes fases têm diferentes módulos de elasticidade e para liga com mais de um tipo de fase este é determinado a partir do módulo de elasticidade de cada fase. Para as ligas de titânio a fase β tem maior módulo de elasticidade do que a fase α , e a fase β tem o menor módulo das ligas de titânio.

Para o caso de aplicações biomédicas é interessante que a liga apresente baixo módulo de elasticidade, de forma a se aproximar do módulo de elasticidade do osso, evitando assim, possíveis lesões que podem ser ocasionadas devido à baixa capacidade de absorção de energia e deformação de materiais com alto módulo elasticidade.

Zhou *et al.* (2004) avaliou o módulo de elasticidade das ligas Ti-Ta com diferentes teores de Tântalo como, (Ti-10%Ta, Ti-20%Ta, Ti-30%Ta, Ti-40%Ta, Ti-50%Ta, Ti-60%Ta, Ti-70%Ta e Ti-80%Ta), e concluiu que de todas as porcentagens estudadas a liga Ti-30Ta e Ti-70Ta apresentaram resultados significativos de menor valor do módulo de elasticidade associados a melhor combinação de elevada resistência/ baixo módulo, como pode ser observado no quadro 1.

Quadro 1 - Propriedades mecânicas de ligas Ti-Ta

Liga	Módulo de elasticidade (GPa)	Limite de resistência à tração (MPa)	Razão força/módulo de elasticidade
Ti-10Ta	99	397	4
Ti-30Ta	69	480	7,5
Ti-40Ta	81	346	4,3
Ti-50Ta	88	380	4,3
Ti-60Ta	82	504	6,1
Ti-70Ta	67	374	5,6
Ti-80Ta	104	602	5,8

Fonte: (ZHOU et al., 2004)

O aumento do teor de tântalo em ligas com fase α' diminui seu módulo de elasticidade e aumenta sua resistência à tração. Por outro lado, o aumento do teor de tântalo em ligas com fase α'' aumenta o módulo de elasticidade da liga e diminui gradualmente a resistência à tração. Dessa forma, as ligas Ti-Ta cujas composições químicas estão próximas do limite entre a fase α' e α'' , devem apresentar tanto baixomódulo de elasticidade quanto elevada resistência, ideal para a utilização em aplicações biomédicas (ZHOU, 2009 Ti-25Ta).

Para a obtenção da liga devem-se preparar as amostras para depois fundir.

O tratamento térmico de homogeneização visa homogeneizar a composição química do material. Esse tratamento é comumente realizado em peças fundidas, seu tempo de duração é bastante longo e seguido de resfriamento lento.

As ligas $\alpha + \beta$ são extremamente sensíveis ao tratamento térmico. Quando estas ligas sofrem um resfriamento brusco, ou solubilização, ocorre uma transformação do tipo martensítica, produzindo-se principalmente a fase α sob a forma de agulhas, como mostrado nas microscopias, e fase β metaestável, ambas identificadas no difratograma.

A martensita é uma estrutura do tipo α supersaturada produzida por transformação da fase β . Há dois tipos de martensita: α' com estrutura cristalina hexagonal e α'' que possui estrutura cristalina ortorrômbica. A fase α'' pode ser formada a partir do resfriamento da liga no campo β ou por aplicação de tensão, como no caso deste estudo.

A formação de martensita nas ligas Ti-Ta depende do teor de tântalo presente, teores de 30-50% de tântalo, e da taxa de resfriamento.

O tratamento de solubilização envolve a eliminação total ou parcial de precipitados no material, as temperaturas empregadas são elevadas e mais próximas do ponto de fusão da liga, em regiões onde existe apenas uma fase.

O forjamento envolve operações de conformação mecânica efetuadas com esforço de compressão sobre um material dúctil, de tal modo que ele tende a assumir o contorno ou perfil da ferramenta de trabalho, de tal modo que, a pressão aplicada para gerar a deformação dos corpos provoca o surgimento de tensões internas. Para retornar a estrutura anterior e alívio de tensões, o tarugo é submetido ao tratamento térmico de solubilização.

1.4 Ensaio de corrosão

A corrosão de metais manifesta-se em diferentes tipos de meios, porém o meio em que ela ocorre com maior frequência é o aquoso. Nesse meio o mecanismo de corrosão é essencialmente eletroquímico. Assim, técnicas eletroquímicas podem ser utilizadas na avaliação, no controle e na investigação da corrosão de metais sofrendo diferentes tipos de ataque corrosivo. São os casos, por exemplo, da medida da taxa de corrosão por meio da técnica de polarização linear de um metal que sofre corrosão generalizada, ou da determinação da suscetibilidade de um metal à corrosão por pite através da determinação do potencial de pite por meio de curvas de polarização anódica. (WOLYNEC, 2003, p.11)

Todo material pode ser resistente à corrosão, dependendo do ambiente em que está inserido e do potencial aplicado. O titânio apresenta elevada resistência à corrosão devido à camada de óxido que se forma em sua superfície quando o mesmo está em contato com o meio oxidante. A camada de óxido de titânio, também chamada de camada passiva, é incolor e densa, e age como isolante, protegendo o metal contra a corrosão, assim o meio não consegue oxidar mais o metal. O potencial de corrosão é analisado para descobrir o ponto onde o titânio começa a oxidar e ocorre à formação da camada passiva, como pode ser observado no gráfico de análise de corrosão. A partir de um potencial de corrosão tem-se uma indicação da nobreza do material no referido meio.

Do gráfico de análise da resistência a corrosão, obtém-se a variação do fluxo de elétrons em função do potencial aplicado. No ensaio de corrosão mede-se o fluxo de corrente em função da variação de potencial. Dependendo do potencial existente entre o meio e o material, o mesmo comporta-se de maneira diferenciada. O tempo no qual a amostra permanece em um determinado potencial é o que indica a quantidade de oxidação, a variação da tensão mostra o comportamento do metal mediante uma tensão aplicada.

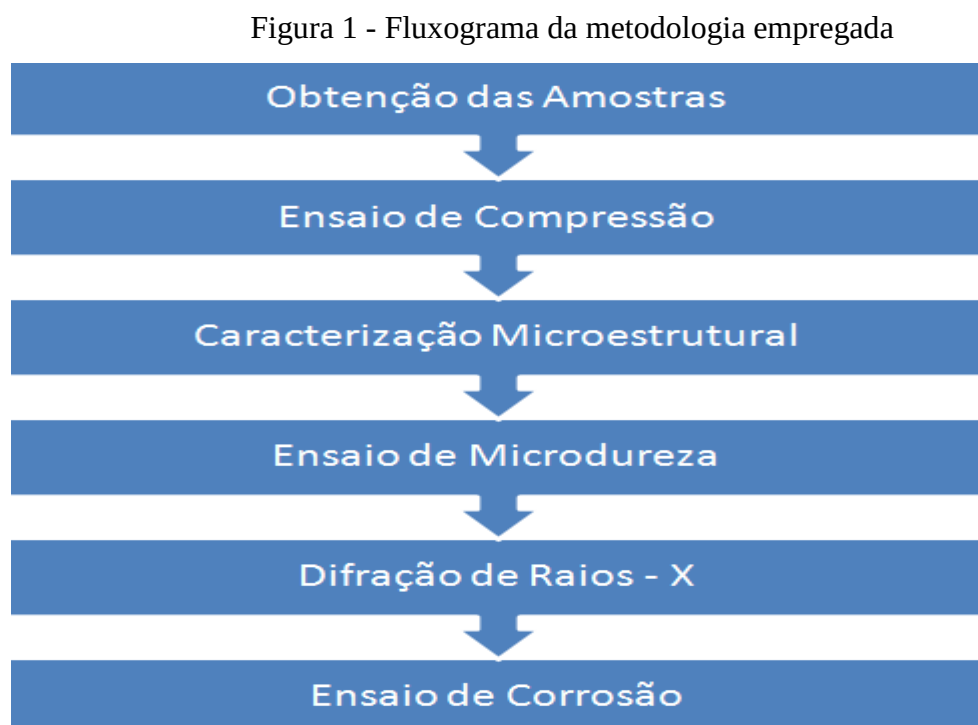
2 OBJETIVOS

O presente trabalho teve como objetivo avaliar o comportamento da liga Ti-30Ta quanto à corrosão, quando submetida a diferentes taxas de deformação.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

No início deste trabalho, foram realizadas as operações para obtenção das amostras partindo da fundição da liga Ti-30Ta, seguido de tratamento térmico de homogeneização e solubilização e ainda, forjamento a frio. Posteriormente, para a análise da deformação foram feitos o ensaio compressão, caracterização microestrutural, ensaio de microdureza e análise de difração de raios-x.

A Figura 1 representa o fluxograma da metodologia empregada.



Fonte: do próprio autor

3.1 Obtenção das amostras

As amostras foram obtidas a partir do titânio comercialmente puro (grau 1) e tântalo com 99,9% de pureza de acordo com a composição estudada (Ti-30Ta%p). No preparo das ligas foi empregada a seguinte metodologia: corte, limpeza e pesagem dos elementos.

O corte do material, inicialmente na forma de placas, foi realizado em uma guilhotina e a limpeza realizada empregando a decapagem química, no qual o titânio e tântalo foram limpos em uma solução de HF e HNO₃ na proporção de 1:3. Posteriormente, os materiais foram pesados em uma balança de precisão (0,001g de resolução) conforme a composição estudada (Ti-30Ta %p) e colocados no cadinho no interior do forno.

A fundição foi realizada em forno arco voltaico com atmosfera inerte (gás argônio), com cadinho de cobre, refrigerado com água.

Após o fechamento da câmara o oxigênio contido no seu interior é eliminado, com a realização da purga. Para tal, a bomba de vácuo foi acionada e assim mantida por cerca de trinta minutos, quando então o vácuo foi interrompido através de injeção de argônio. Este procedimento foi repetido por cerca de cinco vezes. O processo de fundição da amostra foi realizado com uma descarga elétrica no interior do forno, sendo a mesma refundida cinco vezes para garantir a homogeneidade da liga Ti-30Ta. A figura 2 ilustra as etapas do processo acima.

Após a fusão, os lingotes foram submetidos a um tratamento térmico de homogeneização a 900 °C por 24 horas para eliminar a segregação química. Em seguida, foi realizado o tratamento térmico de solubilização a 900 °C em forno tubular, com taxa de aquecimento de 15 °C/min, sendo manutenção por 2 horas e resfriado em água.

Na Figura 2 é possível observar o aspecto do lingote resultado da união de três botões.

Figura 2 – Lingote obtido após fusão e sequência de tratamentos térmicos



Fonte: do próprio autor

O forjamento a frio para a obtenção das barras foi realizado em forja rotativa (figura 4), utilizando o equipamento FENN modelos 6F (2" até 3/8") e 3F (1/2" até 1/8"), com potência de aproximadamente 30 CV (HP) e velocidade de 1700 rotações por minuto (rpm). A cada

passou ocorreu troca de matrizes (martelos), o que gerou uma redução da ordem de 20% no diâmetro ($\varnothing = 10$ mm).

Devido ao elevado grau de encruamento dessa etapa, a barra foi submetida ao tratamento térmico de solubilização nas mesmas condições anteriores.

3.2 Ensaio de compressão

Após a conformação, as amostras foram usinadas de acordo com a norma ASTM E9-09 a qual padroniza forma, tamanhos e diâmetros para a realização dos ensaios de compressão. De acordo com a norma, para este tipo de ensaio os corpos de prova devem ser preparados de forma a manter a razão comprimento/diâmetro igual a 2, o que levou a usinagem de corpos de prova medindo 10 mm de diâmetro e 20 mm de comprimento. Os ensaios foram realizados em uma máquina de ensaios universal com velocidade de deslocamento de 1 mm/mim. Para cada taxa de deformação avaliada foi registrada a força máxima e realizada a medida dos corpos de prova após a deformação. A Figura 3 representa os corpos de prova antes e após o ensaio de compressão.

Figura 3 – (a) corpo de prova antes e (b) após realização do ensaio de compressão

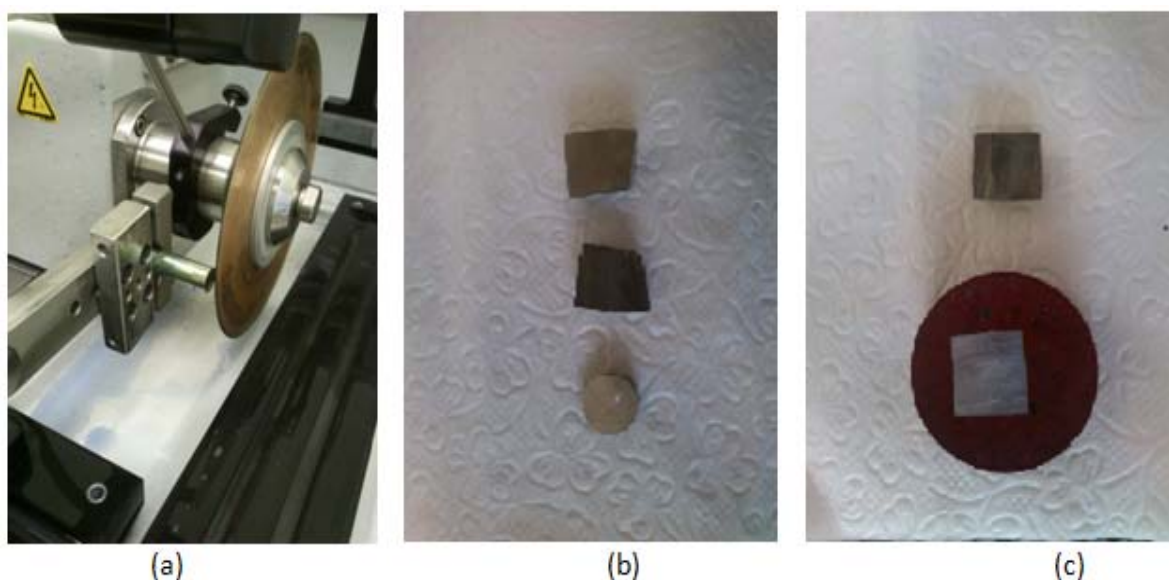


Fonte: do próprio autor

3.3 Caracterização das amostras

Para a caracterização microestrutural, os tarugos foram seccionados longitudinal e transversalmente em uma máquina automática com disco diamantado (Isomet, Buheler) para obtenção das amostras de trabalho que posteriormente foram embutidas em resina, para análise metalográfica.

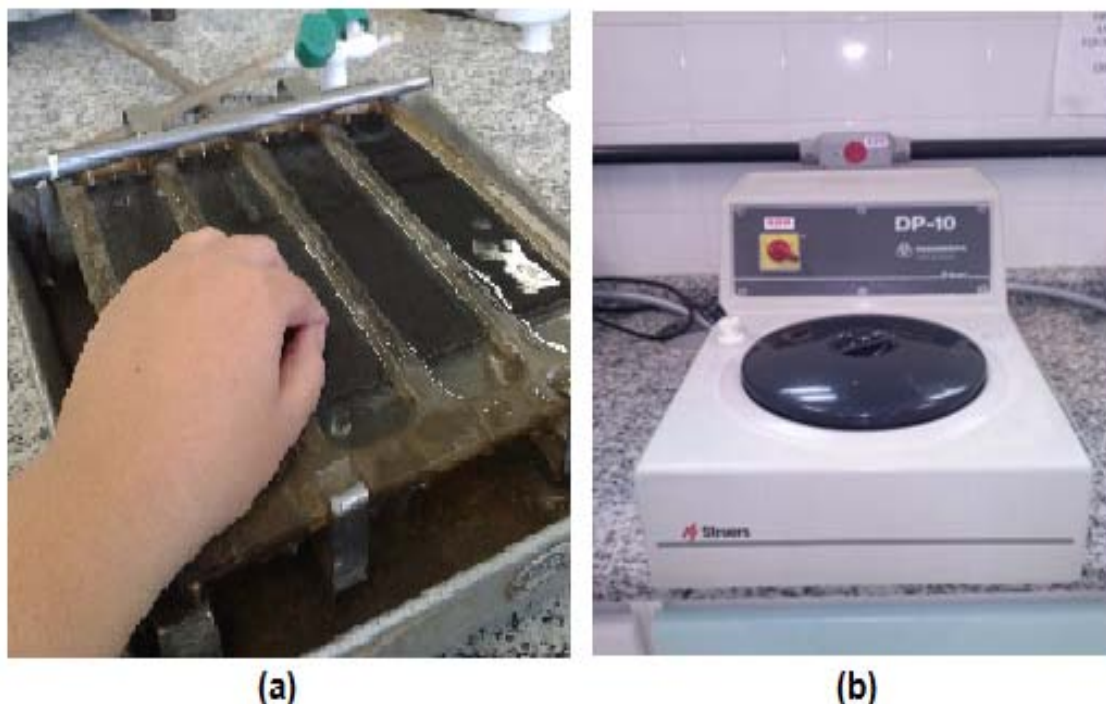
Figura 4 – (a) Máquina empregada para o corte do tarugo, (b) Amostras após o corte longitudinal e transversal e (c) Após embutimento em resina



Fonte: do próprio autor

O lixamento úmido foi realizado com água, empregando lixas de carbeto de silício (SiC) com granulometria variando de 100 a 2000. O polimento foi realizado com pano especial (OP-Chem, Struers) com uma solução formada por 30 mL de água e 30 mL de solução sílica coloidal e ainda, ácido oxálico (5%). Os equipamentos utilizados nessa etapa são apresentados na figura 5.

Figura 5 – (a) Lixadeira manual (b) Politriz empregada para o polimento das amostras



Fonte: do próprio autor

Em seguida, foi feito o ataque químico, com reagente constituído por 75% em volume de água, 15% em volume de HNO_3 e 10% em volume de HF, para análise da microestrutura em microscópio óptico (Epiphot 4, Nikkon) pertencente ao Departamento de Materiais e Tecnologia, Faculdade de Engenharia, Campus de Guaratinguetá, UNESP.

O ensaio de microdureza foi realizado nas mesmas amostras submetidas previamente à caracterização microestrutural empregando-se um microdurômetro hmv 2t, Shimadzu pertencente ao Laboratório de Polímeros da Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, UNESP. As amostras foram divididas em região central e externa (Figura 6), onde foram realizadas cinco medidas por região, totalizando 10 medidas por amostra. Para medidas foi empregado penetrador com diamante Vickers, com ângulo de 136° entre planos. Os resultados foram fornecidos pelo próprio aparelho, após medição das diagonais das massas produzidas para o corpo de prova. Realizou-se a média aritmética das leituras, obtendo-se a microdureza Vickers.

Figura 6 – Divisão da amostra por região



Fonte: do próprio autor

Figura 7 – Microdurômetro utilizado para ensaio de microdureza



Fonte: do próprio autor

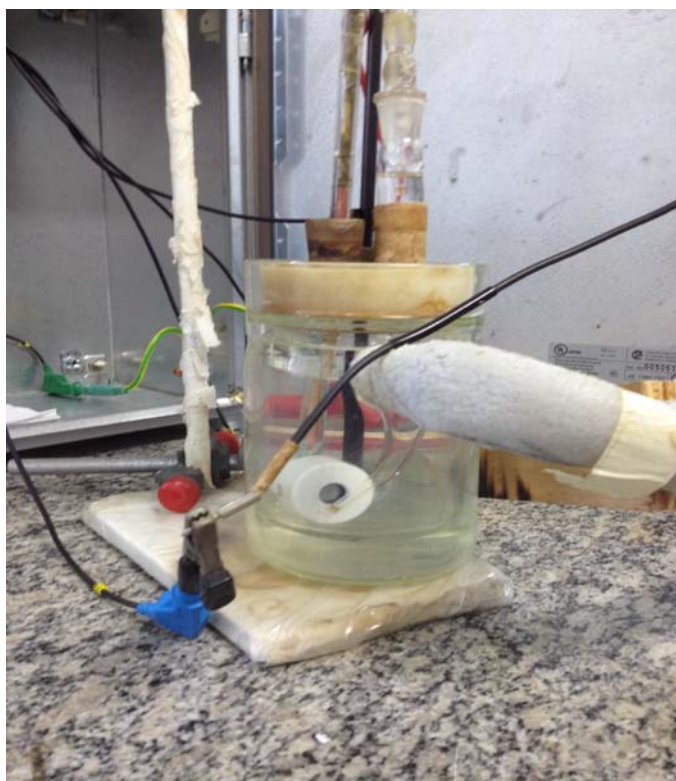
A análise de difração de raios-x foi realizada na UFSCar. As amostras analisadas foram as mesmas submetidas ao ensaio de microdureza, as quais foram seccionadas em tiras e para tal, foram retiradas do embutimento e a análise utilizou radiação $K\alpha$ do cobre

(comprimento de onda de 15,42 nm), com varredura em um intervalo de $10^\circ < 2\theta < 100^\circ$. Os espectros obtidos foram comparados com as análises realizadas por Zhou et al. (2005).

3.4 Ensaio de resistência à corrosão

Para o ensaio de corrosão foi utilizada uma solução de (NaCl 0,15M e NaF 0,03M) e o eletrodo de referência (calomelano). O eletrodo de referência é um parâmetro para quantificação do potencial necessário para reduzir/oxidar. Aplica-se uma carga e analisa-se como o meio se comporta em função do potencial. O contra eletrodo utilizado foi de Pt. A Figura 8 e Figura 9 representam o ensaio e o potenciostato empregados, respectivamente. As curvas potenciométricas e cronoamperométricas foram obtidas em um potenciostato EG & G PAR 283, pertencente ao Departamento de Química da Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá – UNESP.

Figura 8 – Célula empregada no ensaio de corrosão



Fonte: do próprio autor

Figura 9 – Potenciostato utilizado no ensaio eletroquímico



Fonte: do próprio autor

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Com a realização do ensaio de compressão, foram verificadas diferentes taxas de deformação para cada corpo de prova ensaiado, de acordo com a carga aplicada em cada um deles. A Tabela 1 apresenta os valores encontrados em cada uma das amostras.

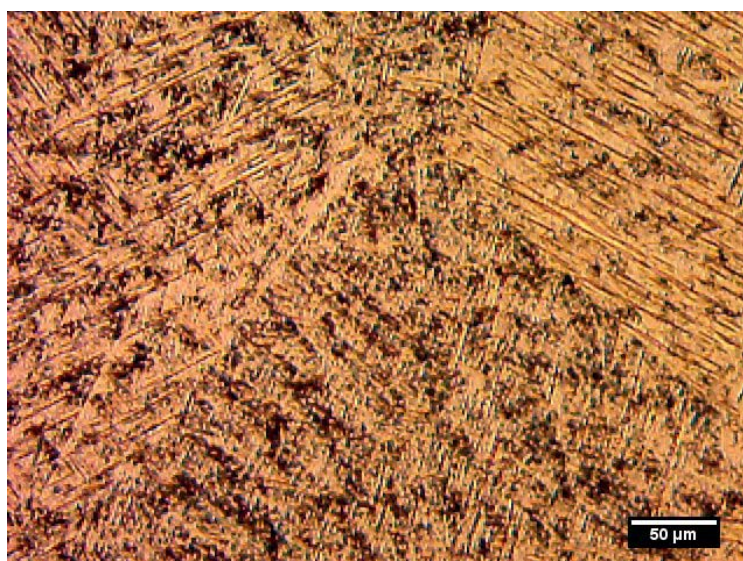
Tabela 1 – Deformações das amostras

	Comprimento inicial (L_0) (mm)	Comprimento final (L_f) (mm)	Força máxima (KN)	Deformação (%)
Amostra 1	20	16,25	78	19
Amostra 2	20	15,44	96	22,8
Amostra 3	20	11,40	181	43

Fonte: do próprio autor

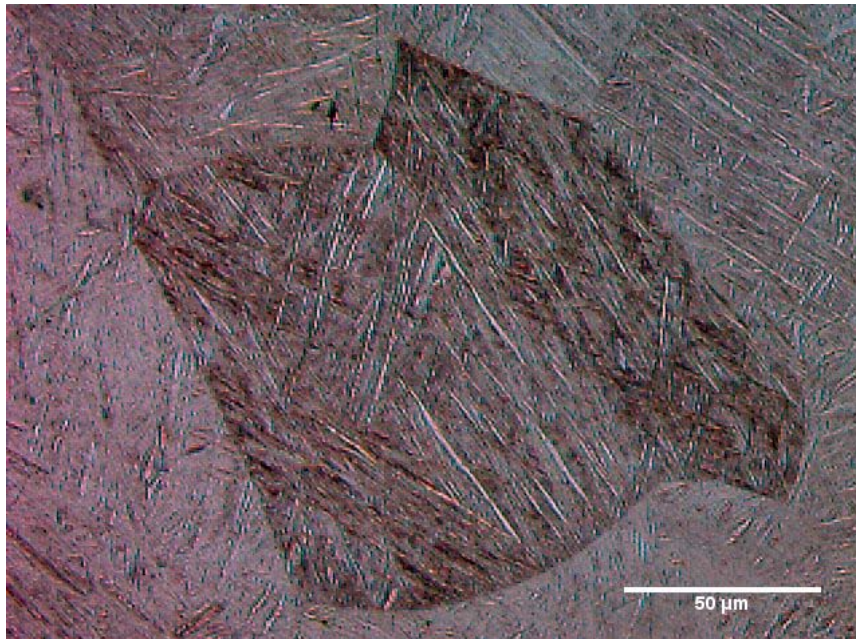
As micrografias obtidas em microscópio óptico para cada uma das amostras deformadas comparadas a liga sem deformação podem ser observadas na Figura 10, Figura 11, Figura 12 e Figura 13.

Figura 10 - Micrografia da liga Ti-30Ta, sem deformação após ataque químico



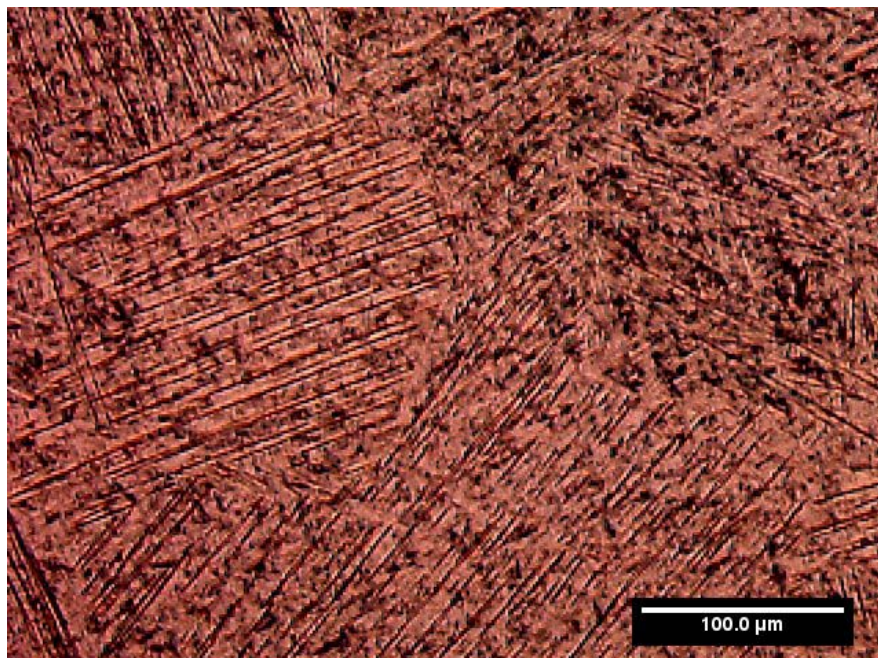
Fonte: do próprio autor

Figura 11 - Micrografia da liga Ti-30Ta com 19% de deformação após ataque químico



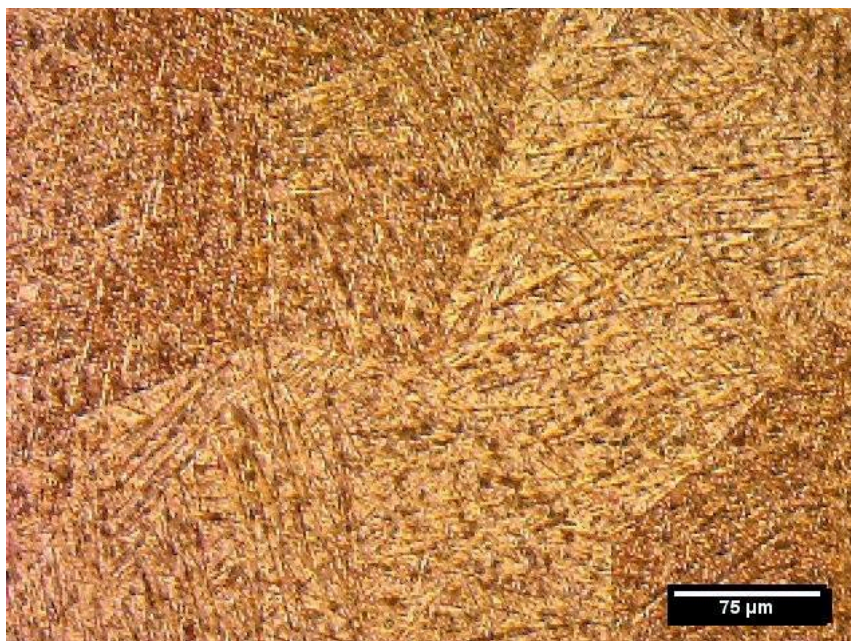
Fonte: do próprio autor

Figura 12 - Micrografia da liga Ti-30Ta com 22,8% de deformação após ataque químico



Fonte: do próprio autor

Figura 13 - Micrografia da liga Ti-30Ta com 43% de deformação após ataque químico



Fonte: do próprio autor

O tratamento térmico e o processamento das ligas influenciam na microestrutura principalmente. Se o trabalho é iniciado e completo nas temperaturas situadas no campo β , a estrutura resultante se transforma completamente e o produto de transformação será α acicular ou placas de α que se produzem de forma a mostrar indícios da estrutura β anterior.

A estrutura em forma de agulha evidencia a formação da fase α'' , ou martensita, que exhibe estruturas finas e paralelas. Comparando-se as microscopias da amostra sem deformação com as amostras deformadas é possível notar a maior ocorrência deste tipo de estrutura naquelas que apresentam alguma deformação, por exemplo, Figura 10 e Figura 12.

A amostra com menor deformação apresentou uma microestrutura com um menor grau de orientação em relação à amostra mais deformada. Na amostra com menor deformação ocorre o refinamento dos grãos, porém estes não sofrem uma orientação definida, enquanto para a amostra com maior deformação, as lamelas sofrem em alguns pontos, um curvamento e, em outros, uma orientação perpendicular ao eixo de compressão (ZHOU, 2008), Figura 11 e Figura 12.

As amostras avaliadas apresentaram resultados de durezas indicados na Tabela 2.

Tabela 2 – Valores de microdureza Vickers obtidos para cada taxa de deformação

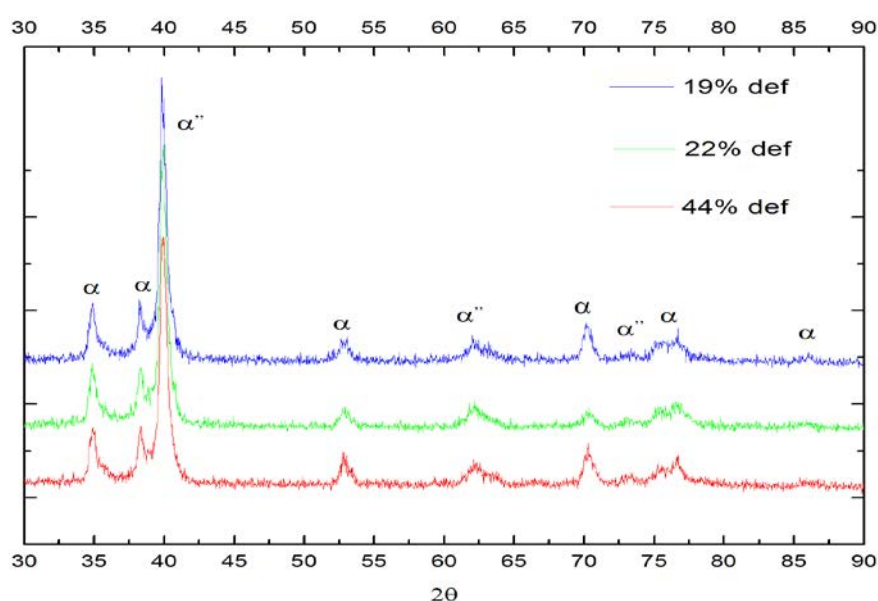
Amostra	Deformação (%)	Dureza (HV)
1	19	269,50
2	22,8	286,50
3	43	280,40

Fonte: do próprio autor

A deformação das amostras, em geral, resultou em um aumento nos valores de microdureza do material. Conforme aumenta o grau de deformação das amostras ocorre relativa elevação da sua dureza, como observado para as amostras deformadas em 19 e 22,8%. Para a amostra com deformação de 43% pode-se considerar início de cisalhamento do material, visto que sua dureza apresenta uma queda em relação à deformação anterior.

A dureza de um material é, portanto de particular interesse para avaliar a resistência ao desgaste do mesmo. Na Figura 14 observam-se os resultados da análise por difração de raios x das amostras estudadas. Houve formação de fase β e α'' , resultado da compressão do material.

Figura 14 - Difração de Raios X da liga de Ti-30Ta para diferentes taxas de deformação com indicações das fases presente

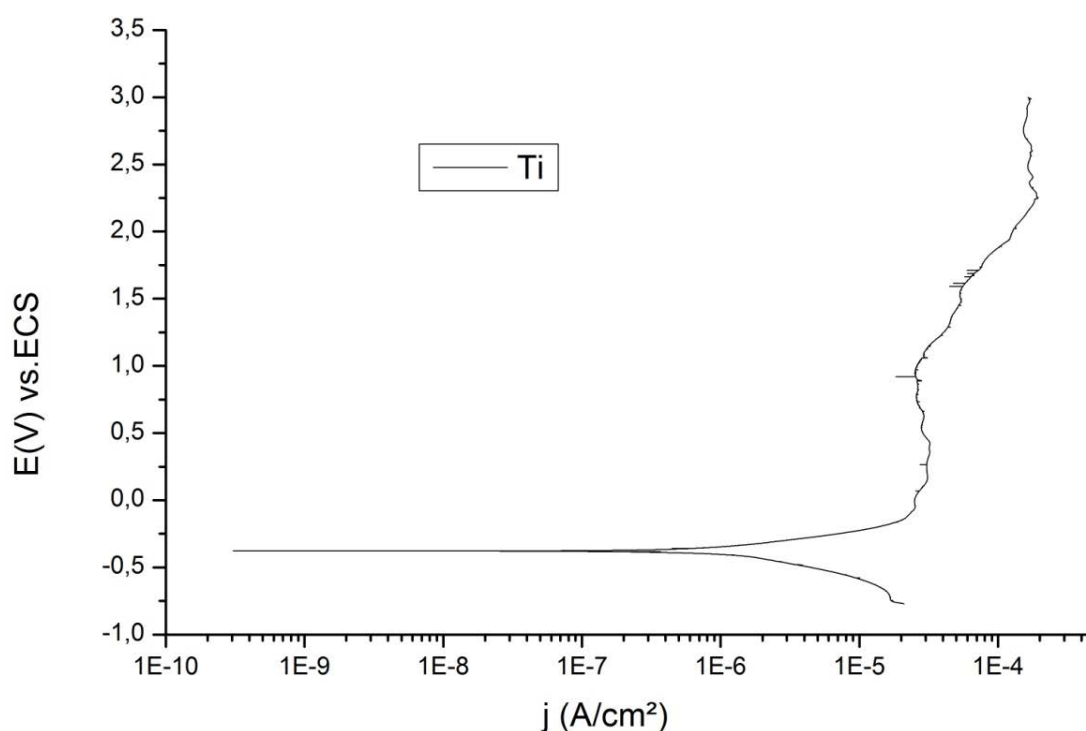


Fonte: do próprio autor

A partir da análise dos picos no difratograma se observa os mesmos picos para todas as condições avaliadas apesar do diferente grau de deformação.

Na Figura 15 pode-se observar o resultado obtido para o titânio comercialmente puro após o ensaio de corrosão. Para a solução de NaCl 0,15M e NaF 0,03M, o potencial de corrosão encontrado foi de -0,37 Volts. De acordo com o gráfico, o material começa a oxidar em uma densidade de corrente de $3,2 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ e a partir daí sofre variações características do processo de oxidação do titânio, com a formação da camada passiva acompanhada pela diminuição do fluxo de corrente que fica em torno de $1,66 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$.

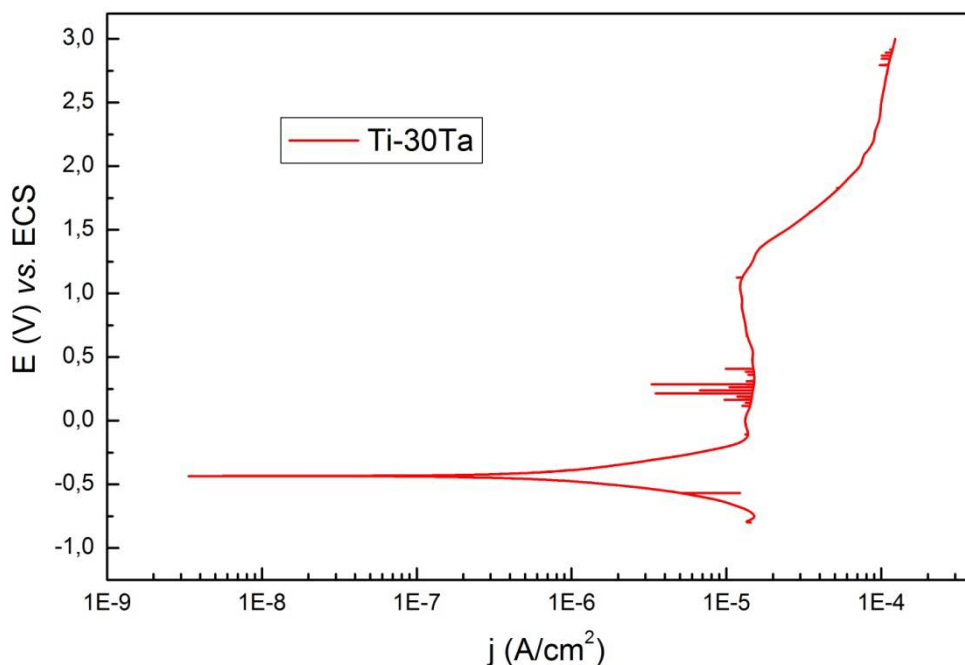
Figura 15 – Gráfico do Ti cp após o ensaio de corrosão



Fonte: do próprio autor

Na Figura 16 se observa o ensaio de corrosão do Ti-30Ta.

Figura 16 – Gráfico do Ti-30Ta após ensaio de corrosão



Fonte: do próprio autor

O titânio forma uma camada de óxido estável, ou seja, oxida de maneira contínua. De acordo com o gráfico obtido da análise de resistência a corrosão da liga, no início da varredura, ocorre a redução da água presente na solução até que seja atingido o potencial de corrosão de aproximadamente -0,42 Volts. O potencial de corrosão e redução é bastante parecido, por isso atingido o potencial de corrosão observa-se na parte inferior do gráfico um comportamento constante que comprova a coexistência de dois fenômenos, oxidação e redução, ocorrendo ao mesmo tempo e na mesma proporção. A curva torna-se ascendente quando a oxidação passa a ser maior. Nota-se ainda, que no tempo em que o fluxo de corrente fica constante, por volta de $1,39 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$, mediante a variação do potencial significa que há a formação e crescimento de um óxido estável sobre a liga.

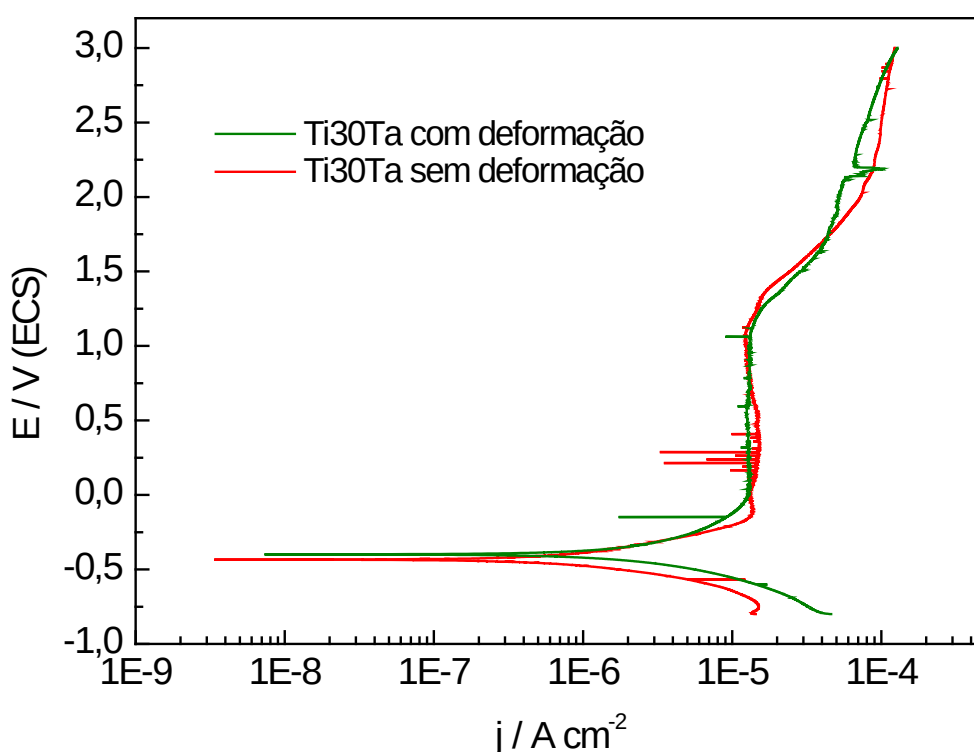
A passagem de corrente elétrica gera um campo magnético, o que pode causar interferências no sistema, resultando na presença de ruído, como pode ser visto no gráfico. Após esta estabilização do fluxo de corrente, a curva característica apresenta variações, atingindo corrente de $6,92 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$, evidenciando a existência de algum processo paralelo, que pode ser até mesmo a formação de outro óxido (TiO_4). O titânio forma

complexos com o íon fluoreto presente na solução, portanto parte do óxido pode dissolver com a formação dessas espécies, provocando também alterações no aspecto da curva. Após este desvio, a curva se estabiliza novamente em $1,02 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$, indicando a formação de um novo óxido, visto que possui potencial de 2,5 Volts e corrente diferente da estabilizada anteriormente, ou seja, maior resistência.

Em relação aos demais materiais, o titânio é mais vantajoso devido à sua alta resistência à corrosão. A característica mais relevante nesse caso é o óxido de titânio formar a camada passiva.

Na Figura 17 pode se observar o ensaio de corrosão do Ti-30Ta com deformação.

Figura 17 – Gráfico do Ti-30Ta com deformação após ensaio de corrosão



Fonte: do próprio autor

De acordo com o gráfico obtido da análise de resistência a corrosão do Ti-30Ta após a deformação, observa-se um potencial de corrosão de aproximadamente -0,39 Volts e densidade de corrente de $5,65 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$. A corrente na região passiva, mediante variação do potencial fica em torno de $1,3 \times 10^{-5}$ indicando a formação de óxido.

Após esta estabilização do fluxo de corrente, a curva característica apresenta variações, atingindo corrente de $6,92 \times 10^{-5}$ A/cm², novamente evidenciando a existência de algum processo paralelo, que pode ser até mesmo a formação de outro óxido (TiO₄) ou ainda, alteração de microestrutura do óxido formado. O titânio forma complexos com o íon fluoreto presente na solução, portanto parte do óxido pode dissolver com a formação dessas espécies, provocando também alterações no aspecto da curva.

Comparando com a liga de Ti-30Ta sem deformação, têm-se variações mínimas de comportamento, visto que os parâmetros analisados como, potencial de corrosão e densidade de corrente na região passiva são semelhantes.

4 CONCLUSÃO

Com a realização dos ensaios mecânico e de corrosão foi possível concluir que a liga de Ti-30Ta se mostrou satisfatória para a confecção de próteses para implantes.

- Além da particular biocompatibilidade do titânio e suas ligas, foi comprovado neste estudo que o forjamento a frio aumentou a dureza da liga melhorando sua resistência ao desgaste.
- Com a análise de microscopia óptica e difração de raios-x verificou-se a formação entre outras, da fase α'' ou estrutura martenítica, que é responsável pelas características de ductilidade e ainda, que não houve significativa alteração de fase entre os diferentes níveis de deformação estudados e aos quais eventualmente o material necessite ser forjado.
- Após a análise do resultado obtido do ensaio de corrosão foi possível notar que houve mínimas variações no potencial de corrosão e na densidade de corrente na região passiva entre os resultados da liga sem e com deformação.

REFERÊNCIAS

ASTM, E9-09, 2009.

AZEVEDO, C. R. F. **Microestrutura do Titânio e suas Ligas para Implantes Cirúrgicos**. São Paulo: Metalurgia & Materiais, julho, 2003. Caderno Técnico, p. 445-447.

DUVAIZEM, J. H. **Estudo das Propriedades Mecânicas e Microestruturais de Ligas à Base de titânio-nióbio-zircônio Processados com Hidrogênio e Metalurgia do Pó para Utilização em Implantes Dentários**. São Paulo: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2009, 93p. Dissertação (Mestrado) – Ciências na Área de Tecnologia Nuclear-Materiais, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

FONSECA, E. M. M.; MENDES, C. S.; NORONHA, J. K. **Estudo Comparativo da influência de diferentes materiais em prótese num fêmur humano**, 2010. Trabalho apresentado ao 8. Congresso Nacional de Mecânica Experimental, Guimarães, 2010.

LÜTJERING, G.; WILLIAMS, J. C. **Titanium – Engineering Materials and Processes**, Springer, New York, 2003.

METALS HANDBOOK, ASM, 1971.

MURRAY, G.T. **Handbooks of Materials Selection for Engineering Applications** (1997);

P. K. KNOLL, L. SCHAEFFER. **Análise microestrutural da liga de titânio, Ti-6Al-4V, forjada a quente**, 2006. Trabalho apresentado aos 17. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, 2006.

SCHNEIDER, S. G. **Obtenção e Caracterização da liga Ti-13Nb-13Zr para aplicação como biomaterial**, Tese de Doutorado, USP/IPEN, 2001.

ZHOU, Y.L.; NIINOMI, M.; AKAHORI, T. Effects of Ta content on Young's modulus and tensile properties of binary Ti-Ta alloys for biomedical applications. **Materials Science and Engineering A**, v.371, n.1-2, p. 283-290, abril. 2004.

ZHOU, Y.L.; NIINOMI, M.; AKAHORI, T.; FUKUI, H.; TODA, H. Corrosion resistance and biocompatibility of Ti-Ta alloys for biomedical applications. **Materials Science and Engineering A**, março. 2005.

ZHOU, Y.L.; NIINOMI, M. Ti–25Ta alloy with the best mechanical compatibility in Ti–Ta alloys for biomedical applications. **Materials Science and Engineering C**, v.29, n. 3, p.1061–1065, abril. 2009.

ZHOU, Y.L.; NIINOMI, M. Microstructures and mechanical properties of Ti-50 mass% Ta alloy for biomedical applications. **Journal of Alloys and Compounds**, 2008.

WATAHA, J. C. Alloys for prosthodontics restorations. *Journal of Prosthetic Dentistry*. V.87, p.351-363, abril. 2002.

WOLYNEC, S. Técnicas eletroquímicas em corrosão – São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2003.

Disponível em <http://pt.wikipedia.org/wiki/Dureza>, acessado em 17 de setembro de 2013.

Disponível em <http://www.spectru.com.br/Metalurgia/Nova%20pasta/titanio.htm>, acessado em 15 de setembro de 2013.

Disponível em http://www.intranet.foar.unesp.br/histologia/Blog/Bio_intro.htm, acessado em 15 de setembro de 2013.