

GUILHERME DE OLIVEIRA RIANI HILSDORF e
LAURA MARIA RAFAEL

Avaliação do Comportamento da Liga Ti-25Ta-25Nb-3Sn após Tratamento Térmico de
Envelhecimento

Guaratinguetá - SP

2016

**Guilherme de Oliveira Riani Hilsdorf e
Laura Maria Rafael**

**Avaliação do Comportamento da Liga Ti-25Ta-25Nb-3Sn após Tratamento
Térmico de Envelhecimento**

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: Profa. Dra. Ana Paula Rosifini
Alves Claro.

Guaratinguetá - SP
2016

H643a	Hilsdorf, Guilherme de Oliveira Riani Avaliação do comportamento da Liga Ti-25Ta-25Nb-3Sn após tratamento térmico de envelhecimento / Guilherme de Oliveira Riani, Laura Maria Rafael. – Guaratinguetá, 2017. 50 f. : il. Bibliografia: f. 45-48 Trabalho de Graduação em Engenharia de Materiais – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2017. Orientador: Profa. Dra. Ana Paula Rosifini Alves Claro 1. Titânio 2. Ligas de Titânio 3. Rafael, Laura Maria I.Título CDU 669.295
-------	---

GUILHERME DE OLIVEIRA RIANI HILSDORF e
LAURA MARIA RAFAEL

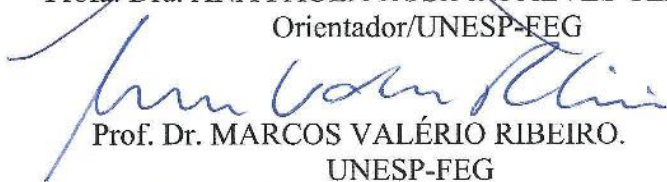
ESTE TRABALHO DE GRADUAÇÃO FOI JULGADO ADEQUADO COMO
PARTE DO REQUISITO PARA A OBTENÇÃO DO DIPLOMA DE
"ENGENHARIA DE MATERIAIS"

APROVADO EM SUA FORMA FINAL PELO CONSELHO DE CURSO
DE GRADUAÇÃO EM NOME DO CURSO

P/ 
Prof. Dr. MIGUEL ÁNGEL RAMÍREZ GIL .
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


Profa. Dra. ANA PAULA ROSIFINI ALVES CLARO.
Orientador/UNESP-FEG


Prof. Dr. MARCOS VALÉRIO RIBEIRO.
UNESP-FEG


CELSON BORTOLINI JÚNIOR, MSc.
UNESP-FEG

Dezembro de 2016

Este trabalho é dedicado ao nosso sobrinho Felipe e à nossa
afilhada Olívia, para os quais sempre tentaremos dar o melhor
exemplo possível.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos à nossa mãezinha, Nossa Senhora de Aparecida, por todos os momentos que nos deu força para seguir em frente com esperança e dedicação.

Agradecemos aos nossos pais, José Roberto e Eduardo, por todo suporte financeiro e psicológico nesses seis anos de graduação.

Agradecemos às nossas mães, Maria José e Marcia, por todas as orações, incentivos e carinho ao longo dos nossos dias longe de casa.

Agradecemos aos nossos irmãos, Lígia, Otávio e Fernando, por todo exemplo dado e por todos os momentos de gargalhadas e descontração.

Aos nossos amigos, de infância, de escola, de faculdade, de intercâmbio, por todos os momentos de paciência com nossa ausência ou com o nosso dia a dia de mau humor, além de todo companheirismo em bons e maus momentos.

Aos funcionários e docentes da Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá e, especialmente à Prof^a Dra. Ana Paula Rosifini Alves Claro e seu grupo de pesquisa, por toda dedicação em nos oferecer conhecimento e suporte nesse trabalho.

Eu, Laura, agradeço ao meu noivo Guilherme, por ter sido o meu companheiro nesses seis anos, por ter me ajudado a sempre seguir em frente com alegria.

Eu, Guilherme, agradeço à minha noiva Laura por todos os momentos que me deu suporte, carinho e atenção durante esses seis anos que se passaram, e a toda sua dedicação para com este trabalho.

“Quem caminha sozinho pode até chegar mais rápido, mas
aquele que vai acompanhado, com certeza vai mais longe.”

(Clarice Lispector)

RESUMO

O descobrimento do efeito memória de forma em ligas β de titânio, proporcionou a essas ligas uma nova gama de aplicações, inclusive biomédicas. Porém, os beta estabilizadores empregados nessas ligas estavam associados a problemas como alergias, dermatites de contato, e inclusive, mal de Alzheimer, impulsionando assim, mais pesquisas sobre novas ligas de titânio β . A liga abordada neste estudo é uma liga experimental de titânio com composição igual a Ti-25Ta-25Nb-3Sn, e o objetivo é entender o comportamento dessa liga após ser submetida ao tratamento de envelhecimento em diferentes temperaturas (de 200°C a 550°C, em passos de 50°C). Para tanto foram feitos os ensaios de difração de raios-x, microscopia óptica e microdureza. Os resultados encontrados mostraram que, para as temperaturas de envelhecimento entre 200°C e 350°C foi observada a ocorrência de precipitados, tanto de martensita ortorrômbica (fase α'') quanto de um composto intermetálico de titânio e estanho. Para temperaturas de envelhecimento entre 400°C e 550°C, a ocorrência de precipitados não foi percebida, e a amostra era, portanto, composta apenas pela fase β . A microscopia óptica também evidenciou um erro de processamento da liga, pois em todas as fotos havia a presença de porosidade.

PALAVRAS-CHAVE: Titânio. Ligas de Titânio. Titânio beta. Beta. Envelhecimento. Tratamento Térmico.

ABSTRACT

The discovery of the shape memory effect on β -titanium alloys has broadened the fields of application to these materials, including biomedical use. But, the beta stabilizers used in these alloys were associated with some problems, like allergies, contact dermatites, and even Alzheimer's disease, thus boosting further research on new β -titanium alloys. In this study we are trying to understand the behavior of the experimental titanium alloy Ti-25Ta-25Nb-3Sn under the aging heat treatment, carried out at different temperatures (from 200°C to 550°C, in steps of 50°C). To do so, we have used the x-ray diffraction essay, optical microscopy and micro-hardness. The results showed that, for the heat treatments with temperatures between 200°C and 350°C, there were a small occurrence of orthorhombic martensite (or α'' phase) and an intermetallic compound of titanium and tin. For the aging heat treatment of temperatures between 400°C and 550°C, no other occurrence besides the beta phase were noticed. The optical microscopy has also identified a mistake during the processing of the alloy because of the porosity seen on the photos.

KEYWORD: Titanium. Titanium alloy. Beta titanium. Aging Heat Treatment. Heat Treatment.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 - DIAGRAMA DE FASE DA LIGA NiTi.	16
FONTE: ADAPTADO DE FRENZEL ET AL., (2010).....	16
FIGURA 2 - DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DO TRATAMENTO DE SOLUBILIZAÇÃO E ENVELHECIMENTO.....	17
FIGURA 3 – MICROGRAFIAS ESQUEMÁTICAS: (A) GRÃOS DEFORMADOS; (B) LIGA BETA SOLUBILIZADA; (C) LIGA BETA ENVELHECIDA.	18
FIGURA 4 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DE BRAQUETE COMERCIAL COM AUMENTO DE 200X E DE 500X.	19
FIGURA 5 – EXEMPLIFICAÇÃO DO EFEITO MEMÓRIA DE FORMA.	21
FONTE: ADAPTADO DE DUCOS, (2006).....	21
FIGURA 6 - HISTERESE APRESENTADA POR DIFERENTES MATERIAIS.....	22
FIGURA 7 – DIAGRAMA DE TRANSFORMAÇÃO DE FASES (EM EQUILÍBRIO) PARA LIGAS DE TITÂNIO.....	23
FIGURA 8 – REPRESENTAÇÕES ESQUEMÁTICAS DE UMA CÉLULA UNITÁRIA HEXAGONAL COMPACTA (A) E DE UMA CÉLULA UNITÁRIA CÚBICA DE CORPO CENTRADO (B).....	24
FIGURA 9 – REPRESENTAÇÕES DOS DIAGRAMAS DE FASES PARA OS TIPOS DE BETA ESTABILIZADORES: ISOMORFOS (A) E EUTETOIDES (B).....	25
FIGURA 10 – TEORES MÍNIMOS DE ELEMENTOS ESTABILIZADORES β PARA 100% DE FASE β RETIDA EM LIGAS BINÁRIAS DE TITÂNIO.....	27
FIGURA 11 – OCORRÊNCIA DA FASE ω EM LIGAS DE TITÂNIO.	29
FIGURA 12 – DIAGRAMA DE FASES COM AS FASES α , β , β' E ω PARA TITÂNIO.....	30
FIGURA 13 - FORNO A ARCO UTILIZADO PARA A FUSÃO DA LIGA, DEPOSIÇÃO E SUBSEQUENTE FUSÃO DOS MATERIAIS NO FORNO.....	33
FIGURA 14 - FORNO TUBULAR RESISTIVO.....	33
FIGURA 15 - PRENSA ROTATIVA EMPREGADA PARA OBTENÇÃO DAS LIGAS.....	34
FIGURA 16 – ESQUEMA DO TRATAMENTO TÉRMICO APLICADO NAS OITO LIGAS.....	35
FIGURA 17 - ESQUEMA DE TOMADA DAS MEDIDAS DA MICRODUREZA EM CADA AMOSTRA.....	36
FIGURA 18 - COMPARAÇÃO ENTRE AS AMOSTRAS QUE SOFRERAM TRATAMENTO TÉRMICO DE ENVELHECIMENTO A (A) 200°C; (B) 250°C; (C) 300°C; (D) 350°C; (E) 400°C; (F) 450°C; (G) 500°C; (H) 550°C.....	38
FIGURA 19 - MICROSCOPIA REALIZADA PARA AS TEMPERATURAS DE ENVELHECIMENTO DE (A) 250°C AMPLIAÇÃO DE 20X, (B) 550°C AMPLIAÇÃO DE 20X, E (C) 300°C AMPLIAÇÃO DE 50X.....	39
FIGURA 20 – RESULTADOS DO DRX.....	40
FIGURA 21 - GRÁFICO DAS MÉDIAS DAS MICRODUREZAS ENCONTRADAS.....	42

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – RESULTADOS DA MICRODUREZA.....	41
---	----

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
1.1 OBJETIVOS	13
2 REVISÃO DA LITERATURA	14
2.1 HISTÓRICO DE LIGAS DE Ti EM BIOMATERIAIS	14
2.2 DEFINIÇÃO DE ENVELHECIMENTO	15
2.3 BIOCOMPATIBILIDADE	19
2.4 EFEITO MEMÓRIA DE FORMA E SUPERELASTICIDADE	20
2.5 LIGAS DE TITÂNIO	22
2.5.1 Ligas Alfa	25
2.5.2 Ligas Pseudo Alfa	26
2.5.3 Ligas Alfa + Beta	26
2.5.4 Ligas Pseudo Beta	26
2.5.5 Ligas Beta	26
2.5.6 Transformações Martensíticas	28
2.5.7 Fase Ômega	28
2.5.8 Fases Alfa e Beta	29
2.6 PROPRIEDADES MECÂNICAS EM LIGAS DE TITÂNIO	30
3 MATERIAIS E MÉTODOS	32
3.1 PROCESSAMENTO DA LIGA	32
3.1.1 Tratamento Térmico de Envelhecimento	34
3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	35
3.2.1 Difração de Raios-X (DRX)	35
3.2.2 Microscopia Óptica	36
3.2.3 Ensaio de Microdureza	36
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
4.1 MICROSCOPIA OPTICA	37
4.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS – X	40
4.3 MICRODUREZA	41
5 CONCLUSÃO	43
6 TRABALHOS FUTUROS	44
REFERÊNCIAS	45

1 INTRODUÇÃO

As ligas de titânio do tipo beta são amplamente estudadas para aplicações biomédicas devido ao seu baixo módulo de elasticidade (OH, 2005). Além dessa propriedade, o efeito memória de forma torna seu uso adequado na ortodontia, onde o material utilizado sofre constante carregamento (ACKERMAN et al., 1978).

Em meados da década de 70, começaram a ser usadas para ortodontia as ligas de titânio e níquel, conhecida como NITINOL. Esta liga foi desenvolvida na década de 1960 por Willian Buehler para fins bélicos. Na ortodontia essas ligas trouxeram mudanças nas técnicas aplicadas uma vez que, através de forças leves e constantes, permitiu grandes ativações, diminuindo o tempo do tratamento (GHERSEL, 2005).

Assim como outras ligas de titânio, o Nitinol apresenta em sua superfície uma camada de titânia (ou óxido de titânio, TiO_2), e sua presença melhora a resistência à corrosão, retardando assim a oxidação do níquel (KANEKO et al., 2004; TARNITĂ et al., 2009). Porém, essa camada apassivadora pode se romper, e sua quebra pode levar a liberação de íons de níquel (GUERKE et al., 2009).

A liberação desses íons está diretamente relacionada com dermatite de contato, reações alérgicas e processos patológicos (EL MEDAWAR et al., 2002; ELIADES et al., 2004). Outro agravante para essa liga em ambiente bucal é o fato de que a resistência do fio de NiTi pode ser afetada pelo uso constante de bochechos fluoretados, uma vez que os fluoretos são inimigos dos metais mais reativos, como no caso do titânio e suas ligas, especialmente em meio ácido (como a própria boca humana) causando a corrosão da camada passiva e perda das propriedades mecânicas (AL-MAYOUF et al., WALKER et al., 2005).

Em substituição ao Nitinol, outras ligas de titânio β foram desenvolvidas na década de 80, a primeira delas foi a TMA (Titanium Molybdenium Alloy), seus dois principais componentes, como o próprio nome diz, eram o titânio (Ti 79%) e o molibdênio (Mo 11%), porém essa liga continha também outros componentes em menor quantidade, são eles o zircônio (Zr 6%) e o estanho (Sn 4%). TMA também apresentava o efeito memória de forma, além de um módulo de elasticidade menor que o do aço inoxidável, e eram mais indicadas a pacientes com sensibilidade ao níquel (KANEKO et al., 2004; ANDRADE; SATO; KOZEL, 2007). No entanto, não eram muito boas para aplicações odontológicas, pois possuem alto atrito, chegando a oito vezes o atrito encontrado no aço inoxidável (GURGEL; RAMOS; KERR, 2001; KUSY, 1999).

Assim, novas ligas de titânio beta foram estudadas. No presente estudo, estamos avaliando a influência da temperatura no procedimento de endurecimento por envelhecimento para a liga quaternária de Ti₂₅Ta₂₅Nb₃Sn.

1.1 OBJETIVOS

Esse trabalho tem como objetivo geral avaliar o efeito do tratamento térmico de envelhecimento na microestrutura da liga Ti₂₅Ta₂₅Nb₃Sn, visando melhoras de propriedade mecânica. Para atingir esse objetivo geral, realizou-se os seguintes objetivos específicos de avaliar as mudanças de composição de fase e morfologia, para corpos de prova da liga mencionada (Ti₂₅Ta₂₅Nb₃Sn), que ficaram expostos, durante o mesmo tempo, a diferentes temperaturas de envelhecimento, variando de 200 a 550°C, e caracterizar as fases presentes em difração de raios-x.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 HISTÓRICO DE LIGAS DE Ti EM BIOMATERIAIS

Willian Buehler, no início dos anos 60, desenvolveu uma liga chamada Nitinol, essa liga era composta por 55%p de níquel e 45% de titânio. Seu nome, Nitinol, é um acrônimo das palavras Níquel, Titânio, e Naval Ordinance Laboratory, estas últimas compõem o nome no laboratório no qual a liga foi criada. Esta liga foi criada na busca de um material não magnético, que também fosse resistente a corrosão e de dureza elevada, visando confeccionar ferramentas e armas de mão (PERTILE, 2005).

Suas propriedades como superelasticidade, memória de forma, resistência a corrosão e biocompatibilidade, transformaram a liga equiatômica de níquel e titânio em umas das preferidas para aplicações biomédicas. E sua popularidade aumentou ainda mais com o passar dos anos devida a sua resposta única a tensão/deformação, que é parecida com àquela dos biomateriais, como o próprio osso humano (MAHTABI; SHAMSAEI; MITCHELL, 2015).

Na ortodontia, essas ligas foram inseridas a partir de 1975 por Andreasen que acabou criando novas técnicas com a utilização dessas (MANTOVANI, 2000). Isso porque, nas fases iniciais do tratamento, as ligas de NiTi simplificam o processo, uma vez que a troca constante de arcos de nivelamento se torna desnecessária, diferentemente do que ocorre com o aço inoxidável. Também devido as propriedades do NiTi de superelasticidade, e memória de forma, sabe-se que forças leves estão sendo aplicadas a todo momento, e estas forças contribuem para a redução do tempo de tratamento ortodôntico (ACKERMAN et al., 1978; FERREIRA, 2005).

Porém, apesar de sua boa resistência a corrosão, sua camada passiva, um filme fino de titânia (TiO_2), que atua no sentido de melhorar a camada superior da liga, servindo de barreira química e física contra oxidação do níquel, pode romper-se levando a liberação dos íons deste metal (Ni) que está associado à dermatite de contato, reações alérgicas e processos patológicos (GERKE et al., 2009; EL MEDAWAR et al., 2002; ELIADES et al., 2004). Vale ressaltar ainda que, em ambiente bucal onde se faz uso constante de enxaguantes fluoretados, a resistência dos fios de NiTi podem ser afetadas, pois os fluoretos atacam os metais reativos, como o titânio e suas ligas, principalmente em meio ácido, causando a corrosão da camada passiva, e comprometendo suas propriedades mecânicas (AL-MAYOUF et al., 2004; WALKER et al., 2005).

A partir de então, diversas pesquisas foram conduzidas, buscando sempre o desenvolvimento de ligas de titânio sem níquel. Como resultado disso, temos as ligas TMA (Titanium Molybdenum Alloy), que surgiram em 1979. Essas ligas possuem um módulo de elasticidade que é ao mesmo tempo menor que o do aço inoxidável, e maior que o da liga de níquel titânio, além disso, também apresentam o efeito memória de forma e excelente resistência à corrosão, sendo indicadas para os pacientes com hipersensibilidade ao níquel. Sua composição, ao contrário do nome, não é exclusivamente composta por titânio e molibdênio, elas contêm 79% de titânio, 11% de molibdênio, 6% de zircônio e 4% de estanho. (KANEKO et al., 2003; ANDRADE; SATO; KOZEL, 2007). Por outro lado, essas ligas de TMA apresentam alto atrito, chegando a ser oito vezes maior que o valor do atrito para o aço, o que é ruim para aplicação de fios ortodônticos (GURGEL; RAMOS; KERR, 2001; KUSY, 1999).

Durante a década de 80, visando aplicações médicas e odontológicas, foram desenvolvidas as ligas Ti5Al2,5Fe, Ti6Al7Nb e Ti6Al4V (WANG, 1996; 39). Esta última, Ti6Al4V, por apresentar, além das mesmas propriedades que as anteriormente citadas, como boas propriedades mecânicas, alta resistência a corrosão e biocompatibilidade, passou a ser amplamente utilizada como material para implantes cirúrgicos (KURODA et al., 1998).

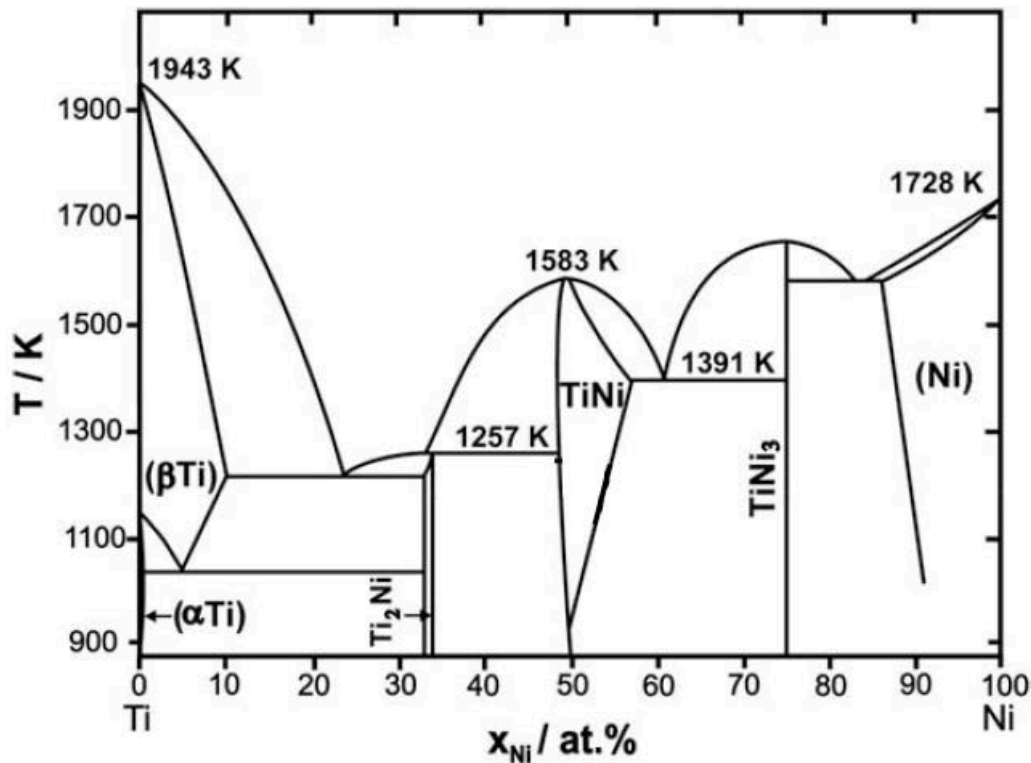
Porém, a presença dos íons de alumínio e vanádio, uma vez liberados, dentro do corpo humano têm sido relacionados a doenças como mal de Alzheimer e inflamações nos tecidos (IKEDA et al., 2002; LIN et al., 2002).

2.2 DEFINIÇÃO DE ENVELHECIMENTO

Para determinadas aplicações, os tratamentos térmicos em ligas de titânio são fundamentais. Estas etapas controladas de processamento são extremamente importantes para a obtenção de determinadas microestruturas, as quais definem as propriedades da liga.

Algumas ligas metálicas podem ter suas propriedades mecânicas otimizadas através da precipitação de partículas extremamente pequenas e uniformemente distribuídas de uma segunda fase em uma matriz de fase original. Esse processo pode ser chamado de endurecimento por envelhecimento uma vez que, durante esse tratamento térmico específico, a resistência de uma liga varia em função do tempo de exposição a uma temperatura, chamada de temperatura de envelhecimento (CALLISTER; RETHWISCH, 2012).

Figura 1 - Diagrama de fase da liga NiTi.



Fonte: Adaptado de Frenzel et al., (2010).

Para que o processo de endurecimento por envelhecimento seja possível, há alguns parâmetros que a liga em questão deve respeitar. O primeiro deles é de possuir mais de uma fase, uma vez que o material possua alotropia, então é necessário que haja uma solubilidade apreciável de uma fase na outra, posteriormente, esse limite de solubilidade deve variar rapidamente com a temperatura (CALLISTER; RETHWISCH, 2012).

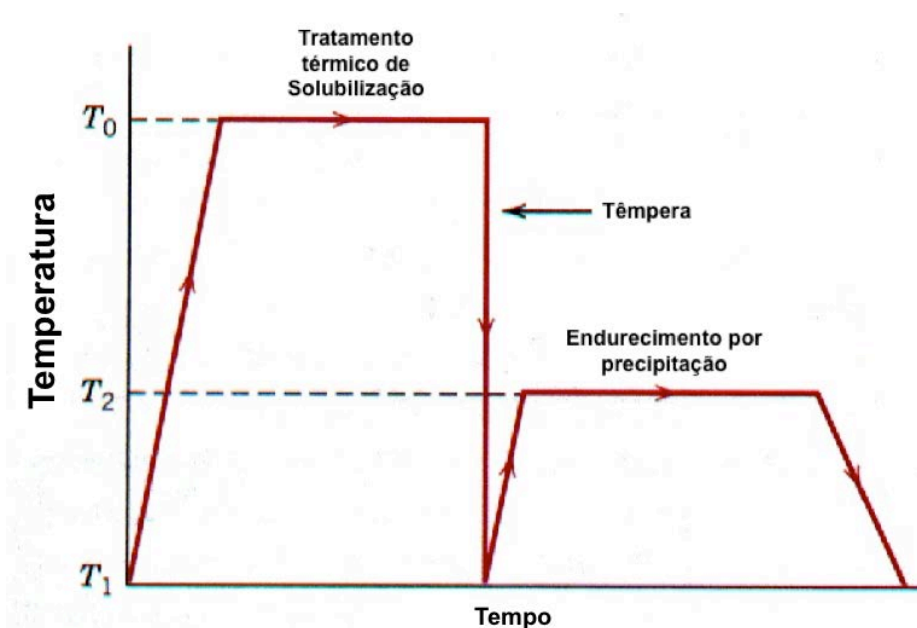
No diagrama de fase apresentado na figura 1 podemos observar que as regras citadas anteriormente são respeitadas. No canto esquerdo do diagrama, podemos notar duas fases distintas, a fase alfa, tão pequena que precisou ser apontada, bem próxima ao eixo T do gráfico, e mais acima, ocupando um espaço maior, porém em altas temperaturas, a fase beta, ficando claro que o material apresenta alotropia. É possível notar também que, por estarem uma acima da outra, com o aumento da temperatura, alfa é totalmente solúvel em beta, e esta somente é estável em altas temperaturas, indicando que o limite de solubilidade diminui a medida que a temperatura diminui. Os mesmos requisitos também são satisfeitos em torno de 50 % de níquel, no gráfico onde está escrito NiTi, região onde é formada a liga de nome comercial Nitinol.

Sendo assim, temos, para esta liga de titânio, a possibilidade de realizar o tratamento de envelhecimento. Para realizar este tratamento, formando no material finos precipitados de fase α na matriz de fase β precisamos seguir os seguintes passos (SJÖLANDER; SEIFEDDINE, 2010):

- Tratamento de solubilização, a fim de solubilizar as fase alfa em fase beta, e por isso deve ocorrer em alta temperatura, nesta etapa também temos uma homogeneização da liga, obtendo igual concentração dos elementos de liga em solução sólida (SJÖLANDER; SEIFEDDINE, 2010).
- O material sai do forno onde estava fazendo a solubilização e deve ser resfriado imediatamente a temperatura ambiente, realizando uma têmpera no material, a fim de criar uma solução sólida supersaturada (SJÖLANDER; SEIFEDDINE, 2010). Normalmente, as ligas β são aquecidas acima da temperatura de β -transus, onde há somente fase β .
- Endurecimento por envelhecimento, onde se aquece essa solução sólida supersaturada, a ponto de causar a precipitação da fase α na matriz de fase β (SJÖLANDER; SEIFEDDINE, 2010).

Normalmente, este tratamento térmico ocorre a temperaturas dentro do campo $\alpha + \beta$.

Figura 2 - Diagrama esquemático do tratamento de solubilização e envelhecimento.



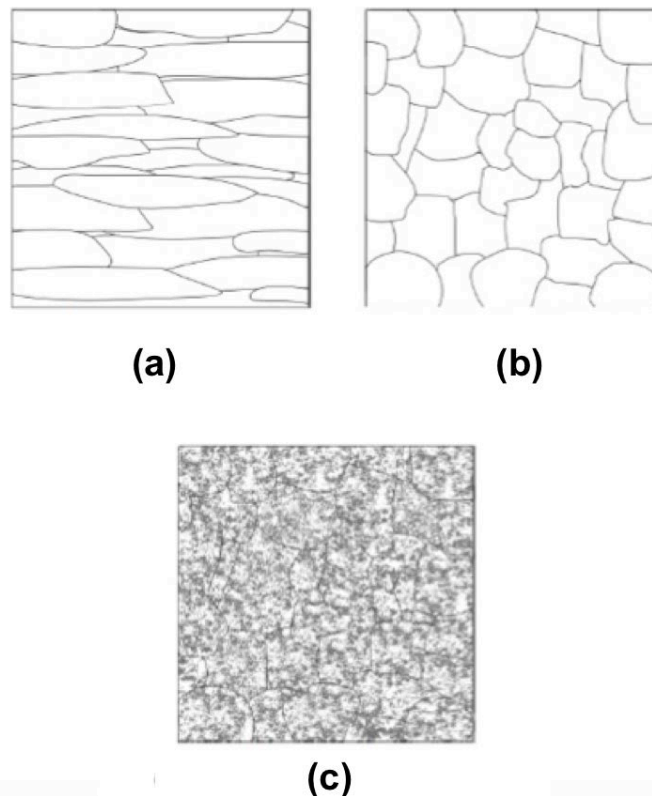
Fonte: Adaptado de Callister; Rethwisch, (2012).

O crescimento das partículas de alfa irá depender do tempo e da temperatura na qual o material será submetido durante a fase de precipitação. Este tratamento também é bastante aplicado a ligas de alumínio, e nesse caso é conhecido como T6 (CALLISTER; RETHWISCH, 2012; SJÖLANDER; SEIFEDDINE, 2010).

O ganho de propriedades mecânicas nesse caso se dá pois, ao criar no material pequenas partículas de uma outra fase, estamos criando pequenos obstáculos a propagação de defeitos como as discordâncias, e a movimentação desses defeitos em um material metálico está diretamente relacionado com as propriedades mecânicas do mesmo. No sentido de travar a movimentação, ou criar obstáculos para a mesma, torna o material mais resistente e mais duro mecanicamente (CALLISTER; RETHWISCH, 2012).

As figuras a seguir, ilustram as microestruturas nas condições deformada, solubilizada e envelhecida. Na figura onde mostra a condição solubilizada, são visíveis os contornos de grãos recristalizados. Na figura 3(c) de condição após envelhecimento, a precipitação da fase alfa escurece a microestrutura.

Figura 3 – Micrografias esquemáticas: (a) Grãos deformados; (b) Liga beta solubilizada; (c) Liga beta envelhecida.



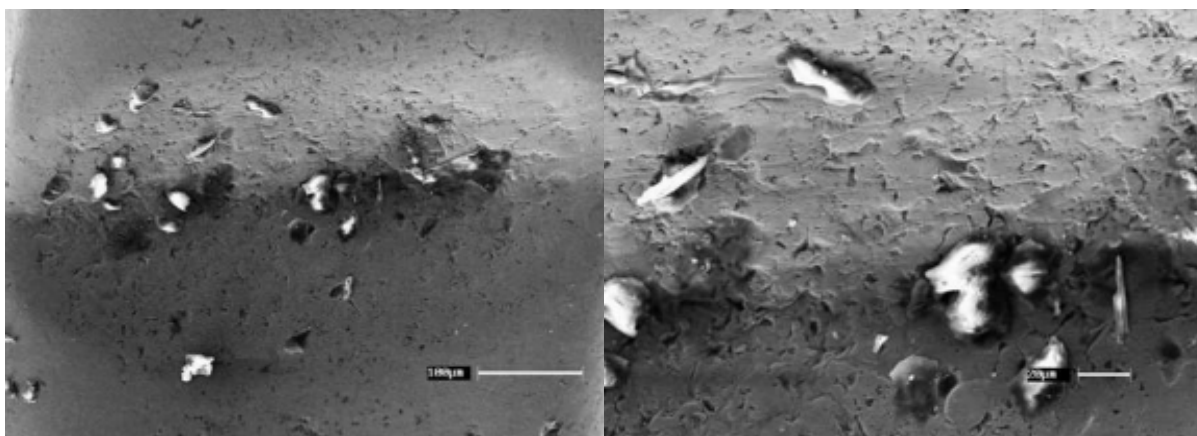
2.3 BIOCOMPATIBILIDADE

O aumento da preocupação com a estética e saúde bucal na segunda metade do século passado induziu a crescente necessidade de pesquisas e avanços no que diz respeito ao desenvolvimento de implantes dentários e os chamados aparelhos ortodônticos. Com a popularização dos tratamentos ortodônticos houve a necessidade de conhecimento sobre os efeitos que tais intervenções poderiam causar ao corpo durante o cuidado.

Devido à alta interação de íons metálicos em processos químicos e biológicos no corpo humano, esses podem ser envolvidos em algumas funções fisiológicas, como a reconstrução de um tecido e, até mesmo, no desenvolvimento de algumas desordens metabólicas e algumas doenças (WANG, 2016).

O conhecimento do comportamento do material a ser empregado no corpo humano é diretamente relacionado à sua capacidade de biocompatibilidade, sendo assim, o comportamento corrosivo tem um papel significativo na biocompatibilidade de produtos odontológicos (MEDVEDEV et al., 2016). Na figura 4, pode-se observar algumas fendas e ranhuras de um braquete após uso em pacientes através de imagens obtidas de um microscópio eletrônico de varredura (MEV).

Figura 4 – Microscopia eletrônica de varredura de braquete comercial com aumento de 200x e de 500x.



Fonte: Adaptado de Machado et al, (2007).

Os componentes metálicos, após sofrerem a corrosão, são oxidados para a sua forma iônica. Há diversas formas de corrosão, porém, ela pode ser diminuída ou retardada. A taxa de

ataque de uma corrosão genérica é muito baixa devido à presença de superfície passiva na maioria das ligas metálicas usadas (MEDVEDEV et al., 2016).

Para serem considerados como materiais biomédicos, esses precisam ser atóxicos ou bioinertes, não podendo provocar reações negativas ao bom funcionamento do organismo hospedeiro a curto e longo prazo, ou seja, não devem ser cancerígenos (que causam câncer), mutagênicos (que causam mutações genéticas), genotóxicos (que causam destruição de genes) ou citotóxicos (que causam destruição de células).

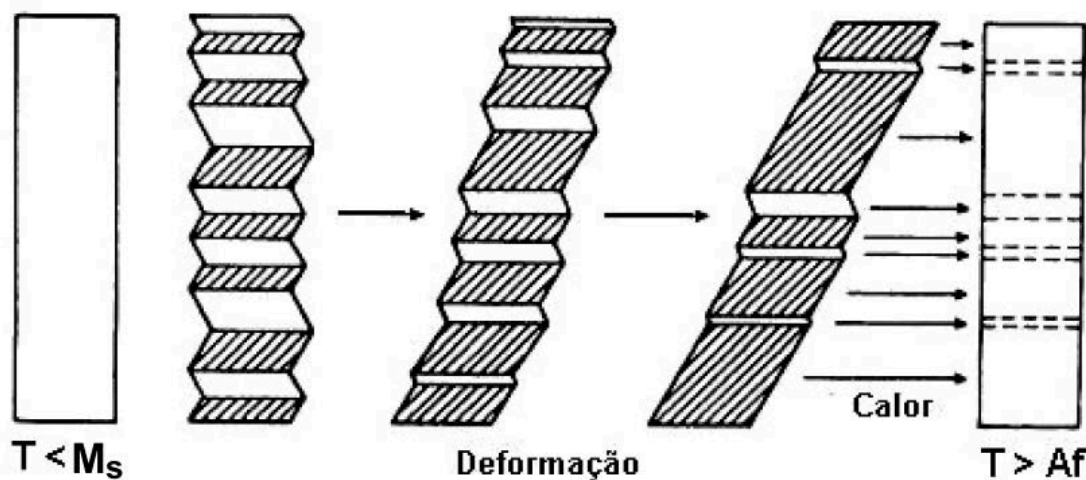
O titânio tem sido amplamente utilizado em aplicações ortodônticas devido à sua alta resistência à corrosão e biocompatibilidade, além de baixa citotoxicidade. Segundo Matsuno et al. (2000), a citotoxicidade está ligada à tendência de ionização do metal e, para a maioria dos metais, a resposta do organismo está relacionada com a posição dos mesmos na tabela periódica. Para o titânio, sua resistência de corrosão em fadiga é praticamente independente do valor de pH do meio, diferente do aço inoxidável, o qual tem a diminuição de sua resistência à corrosão em pH menores que 4.

O nióbio, metal de transição promissor da família 4d, o qual vem sendo utilizado em ligas ortodônticas, é extremamente biocompatível e resistente à corrosão, além de exibir baixa citotoxicidade in vitro, ótima biocompatibilidade in vivo e nenhuma evidência em ser cancerígeno ou mutagênico, em suma, o tântalo, elemento de transição da família 5d, apresenta boa resistência à corrosão e baixa citotoxicidade e, o estanho, devido à sua constante transformação iônica, apresenta-se como alternativa em aplicações biomédicas, pois também apresenta baixa citotoxicidade, alta resistência à corrosão (SCHIFF et al., 2001).

2.4 EFEITO MEMÓRIA DE FORMA E SUPERELASTICIDADE

O efeito memória de forma, ou transformação martensítica, está relacionada com a capacidade do material em retornar a uma geometria mesmo após ter sido deformado. Esse efeito está ligado a uma transformação de fase que ocorre no material, chamada de transformação, em estado sólido e com ausência de difusão. Este efeito é resultado da movimentação coordenada entre os átomos da fase matriz, produzindo uma fase produto. As duas fases que se revezam durante os ciclos de transformações são a austenita e a martensita (GIL e PLANELL, 1998; DUCOS, 2006).

Figura 5 – Exemplificação do efeito memória de forma.



Fonte: adaptado de Ducos, (2006).

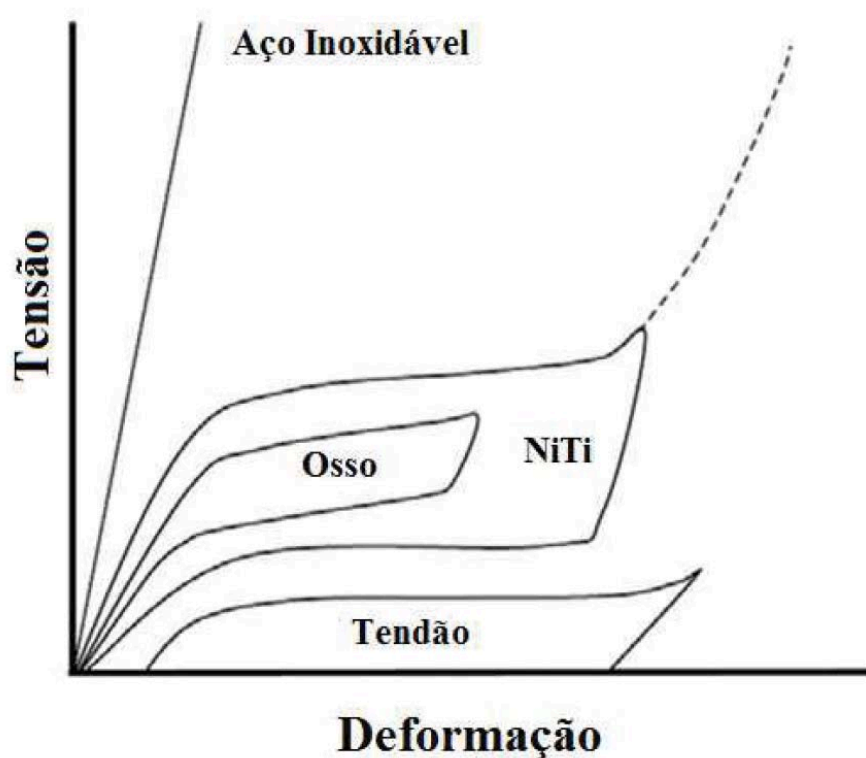
Essa transformação pode ocorrer de duas maneiras, quando ela é ativada somente pela temperatura, o efeito é chamado de memória de forma, porém, a transformação de fase pode ser desencadeada pela aplicação de uma tensão, e quando a transformação é ativada somente pela aplicação de uma tensão, o efeito é denominado pseudoelasticidade (DUCOS, 2006).

Para o efeito memória de forma, quando a transformação martensítica é ativada pela temperatura, a fase austenita se transforma em martensita através do resfriamento, começa ao passar por uma temperatura crítica denominada M_s (martensite start), e termina ao passar pela temperatura M_f (martensite finish), quando o material apresenta estrutura totalmente martensítica (ao menos que, por algum motivo, parte da austenita não tenha conseguido se transformar em martensita, e por isso é chamada de austenita retida). E ao contrário, quando a martensita se transforma em austenita, a transformação reversa se inicia no aquecimento ao passar pela temperatura A_s (austenite start), e termina quando o material passa pela temperatura A_f (austenite finish), com o material completamente austenítico. As temperaturas características dessa transformação podem variar de acordo com a composição da liga e também, de acordo com a história termomecânica da liga (HENRIQUES, MACHADO, HAYASAKI, 2002).

Na pseudoelasticidade, quando a transformação é desencadeada pela aplicação de uma tensão, o material é deformado além de seu ponto de escoamento aparente, porém sua forma inicial é recuperada totalmente quando a carga é retirada (DUCOS, 2006). Esse comportamento apresenta uma curva de histerese em relação a curva de carregamento e descarregamento do material. Materiais biológicos também são submetidos a carregamentos e descarregamentos, e portanto, apresentam uma curva de histerese, como o osso por exemplo,

e dessa forma, esses materiais metálicos se aproximam do material biológico, tornando-os mais adequados para aplicações como biomateriais (JANI et al., 2014).

Figura 6 - Histerese apresentada por diferentes materiais.



Fonte: Adaptado de Jani et al., (2014).

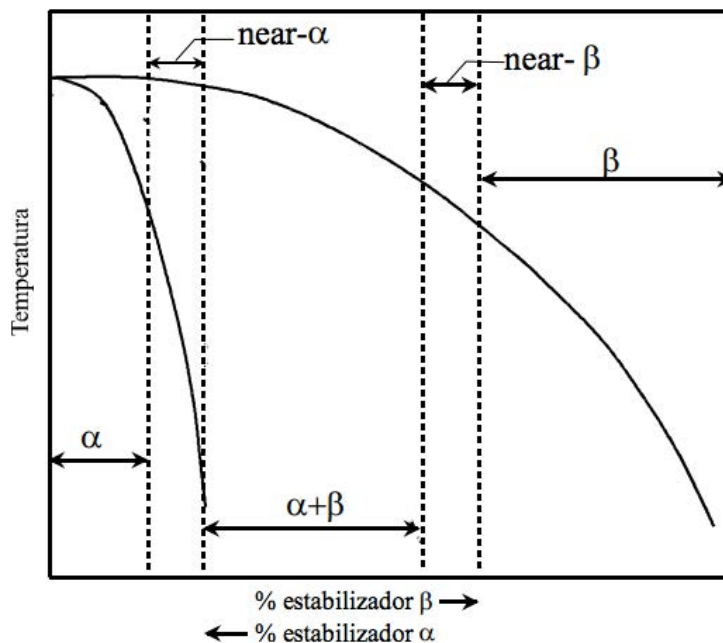
2.5 LIGAS DE TITÂNIO

O titânio é um dos elementos químicos mais abundantes na crosta terrestre. No entanto, devido ao seu processo de redução complexo, o custo de sua obtenção torna-se caro. Quando encontrado em seu estado puro, este metal apresenta-se branco e brilhante. Possui pontos de fusão e de ebulição próximos de 1.670°C e 3.260°C, respectivamente e, sua massa específica é de aproximadamente 4,45 g/cm³ (BETNER, 1985; MELLO, 2004).

As ligas de titânio, ou seja, titânio em sua maioria em conjunto com outros componentes químicos, podem ser classificadas como ligas α , ligas pseudo- α , ligas $\alpha+\beta$, ligas pseudo- β e ligas β . Tal classificação leva em conta a retenção da fase β em temperatura ambiente. A temperatura de transformação entre α e β é dependente do tipo e da quantidade dos elementos de liga. Entre os elementos de liga, há aqueles que são α estabilizadores, os quais aumentam a temperatura de transformação da fase α pra a fase β e, aqueles que são β

estabilizadores, promovendo a diminuição dessa temperatura de transformação (MELLO, 2004).

Figura 7 – Diagrama de transformação de fases (em equilíbrio) para ligas de titânio.

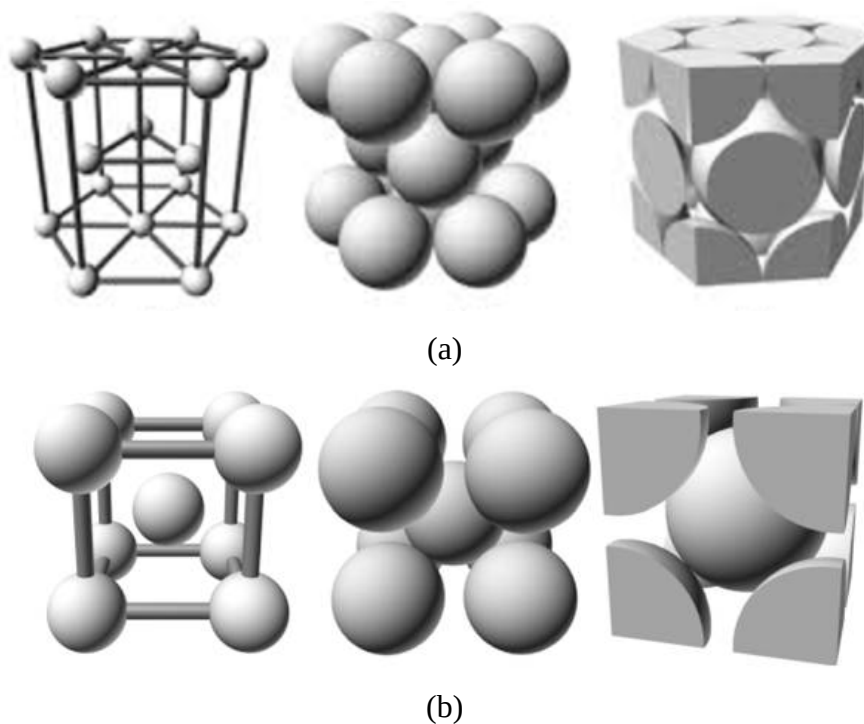


Fonte: Adaptado de Flower, 1990; Mello, (2004).

O titânio comercialmente puro (Ti cp) é classificado como uma liga α , na qual o teor de oxigênio determina o seu grau de resistência mecânica, podendo em princípio ser considerado como uma liga Ti-O. Os elementos químicos encontrados nessas ligas são o ferro e os intersticiais (carbono, oxigênio, nitrogênio e hidrogênio). Essas ligas possuem baixa resistência mecânica (240 e 550 MPa para titânio de grau 1 e grau 4, respectivamente) porém possuem excelente resistência a corrosão. (WEISS e SEMIATIN, 1999).

O titânio comercialmente puro possui como unidades formadoras células hexagonal compacta em sua estrutura cristalina em temperatura ambiente. As ligas de titânio α também possuem essa característica, a qual é obtida devido aos chamados estabilizadores alfa, como o alumínio, oxigênio, carbono e nitrogênio. Já as ligas de titânio β apresentam em sua estrutura cristalina as unidades formadoras células cúbica de corpo centrado. Segundo (STEINEMANN, 1998), os elementos β estabilizadores são aqueles que a fase β seja estável a temperaturas menores que a transição de α para β . Alguns exemplos de elementos que possuem esse comportamento são o vanádio, o molibdênio e o tântalo.

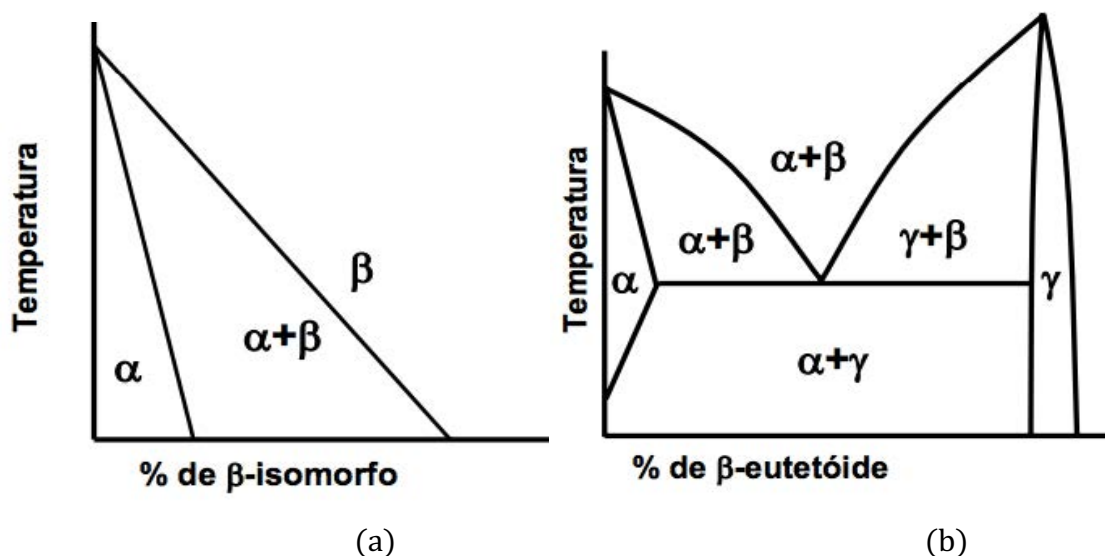
Figura 8 – Representações esquemáticas de uma célula unitária hexagonal compacta (a) e de uma célula unitária cúbica de corpo centrado (b).



Fonte: Adaptado de <http://engenharia.iblogger.org>

De acordo com Mello (2004), há dois tipos de β estabilizadores: os isomorfos e os eutetoides. A diferença entre esses, é que o primeiro é completamente miscível na fase β . Já o segundo, forma sistema eutetoide na fase β . Os elementos nióbio e tântalo são considerados estabilizadores β isomorfos. Exemplos de estabilizadores β eutetoides são: ferro, cromo e silício. A presença de estabilizadores eutetoides promovem a formação de uma mistura eutetoide entre a fase α e um composto intermetálico a partir da decomposição da fase β .

Figura 9 – Representações dos diagramas de fases para os tipos de beta estabilizadores: isomorfos (a) e eutetóides (b).



Fonte: Adaptado de Froes, 1985; Mello, (2004).

O estanho, metal que vem sendo amplamente estudado para aplicações biomédicas, é considerado um fraco estabilizador para ligas de titânio. Entretanto, sua utilização se deve à sua elevada solubilidade, agindo como elemento reforçador através da solução sólida, promovendo um atraso nas transformações de fase, e inibindo a formação de fase ômega, tornando os tratamentos térmicos mais acessíveis (MELLO, 2004).

Com relação ao tipo e quantidade do elemento de liga, esses modificam a posição e a forma das curvas do diagrama de fases, promovendo assim, a mudança do comportamento mecânico da liga, além da sua resposta aos tratamentos térmicos.

2.5.1 Ligas Alfa

As ligas α possuem, em temperatura ambiente, majoritariamente uma única fase e, a retenção da fase β não é possível nem na forma metaestável, transformando-se em fase α . Suas forças de tensão são relativamente baixas, no entanto, possuem alta estabilidade térmica, além de razoável dureza devido à estrutura e encruamento (WEISS; SEMIATIN, 1999). Além disso, essas ligas não podem ser endurecidas por tratamento térmico, conferindo-lhes boa soldabilidade (SEIXAS, 2015).

2.5.2 Ligas Pseudo Alfa

Com relação às ligas pseudo- α , esse tipo de liga, além de apresentar os chamados estabilizadores α , também apresentam estabilizadores β , porém, estes últimos, em quantidades muito pequenas (<2%) (WEISS; SEMIATIN, 1999). Essa pequena quantidade de estabilizadores β é suficiente para deslocar a linha de transformação $\alpha+\beta$ para temperaturas superiores, garantindo a presença de uma fase em temperatura ambiente, a qual não é a fase α . É importante ressaltar que essa nova fase possui estrutura martensítica hexagonal compacta.

2.5.3 Ligas Alfa + Beta

Já as ligas $\alpha+\beta$ apresentam as duas fases coexistindo em temperatura ambiente. Segundo (DONACHIE, 1982. MELLO, 2004), a quantidade de fase β presente nessas ligas é menor que a quantidade de fase α , podendo variar entre 10 e 50%.

2.5.4 Ligas Pseudo Beta

As ligas pseudo- β possuem pouca quantidade de solutos estabilizadores α , devido à lenta cinética de nucleação dessa fase, promovendo a estabilização da fase β em temperatura ambiente, mesmo sem a ocorrência de resfriamento rápido. O diagrama de fases dessas ligas possuem a linha de transformação martensítica abaixo da temperatura ambiente (MELLO, 2004).

2.5.5 Ligas Beta

As chamadas ligas β possuem concentrações de estabilizadores β muito altas, fazendo com que ocorra, em temperatura ambiente, fase β em equilíbrio termodinâmico. Essas ligas, à partir da quantidade de estabilizadores β , aumentam a faixa de temperatura na qual a fase beta é estável, facilitando a retenção desta em temperatura ambiente. Para altos teores de elementos estabilizadores β , a fase β chega a ser obtida até mesmo com resfriamento ao ar. Com relação à fase α nessas ligas, sua cinética de nucleação apresenta-se muito baixa, podendo não ocorrer tal fase, mesmo após tratamentos térmicos (DONACHIE, 1982;

MELLO, 2004). A figura 10 abaixo, nos informa a quantidade mínima no teor de elementos estabilizadores β para que se obtenha 100% de fase β retida.

Figura 10 – Teores mínimos de elementos estabilizadores β para 100% de fase β retida em ligas binárias de titânio.

Elemento β -estabilizador	Teor mínimo para 100% de β metaestável (% em peso)	Tipo de diagrama de fases
Mo	10,0	β -isomorfo
V	15,0	β -isomorfo
Nb	36,0	β -isomorfo
Ta	45,0	β -isomorfo
Mn	6,5	β -eutetóide
Fe	3,5	β -eutetóide
Cr	6,5	β -eutetóide
Co	7,0	β -eutetóide
Cu	13,0	β -eutetóide
Ni	9,0	β -eutetóide

Fonte: Adaptado de (WEISS, 1998. MELLO, 2004).

A alta densidade, baixa resistência à fluência e baixa ductilidade são as principais desvantagens destas ligas, quando comparadas com as ligas de titânio do tipo $\alpha+\beta$ (DONACHIE, 1989). No entanto, são uma das mais versáteis classes de materiais quando se trata de diferentes possibilidades de processamento, microestrutura e propriedades mecânicas. Esse tipo de material oferece uma atrativa alternativa para as ligas $\alpha+\beta$ devido às suas possibilidades de retrabalho com tratamentos térmicos, ampla relação entre resistência e peso, grande potencial de endurecimento, superior resistência à fadiga, a qual é resultante de sua estrutura cúbica de corpo centrado (WEISS; SEMIATIN, 1999).

Vale a pena ressaltar que as ligas β podem ser metaestáveis, pois o trabalho a frio ou o aquecimento durante o envelhecimento a uma temperatura elevada pode causar a transformação parcial de β em α abaixo da temperatura transus, formando uma estrutura $\alpha+\beta$. A fase α forma partículas finamente dispersas na fase β retida, fornecendo à liga níveis de tensão comparáveis ou superiores aqueles que as ligas $\alpha+\beta$ atingem quando encontram-se na

condição envelhecida (MELLO, 2004). Dentre as fases metaestáveis, há a matriz β , a fase α e a fase ω , a qual é uma fase atérmica ou isotérmica.

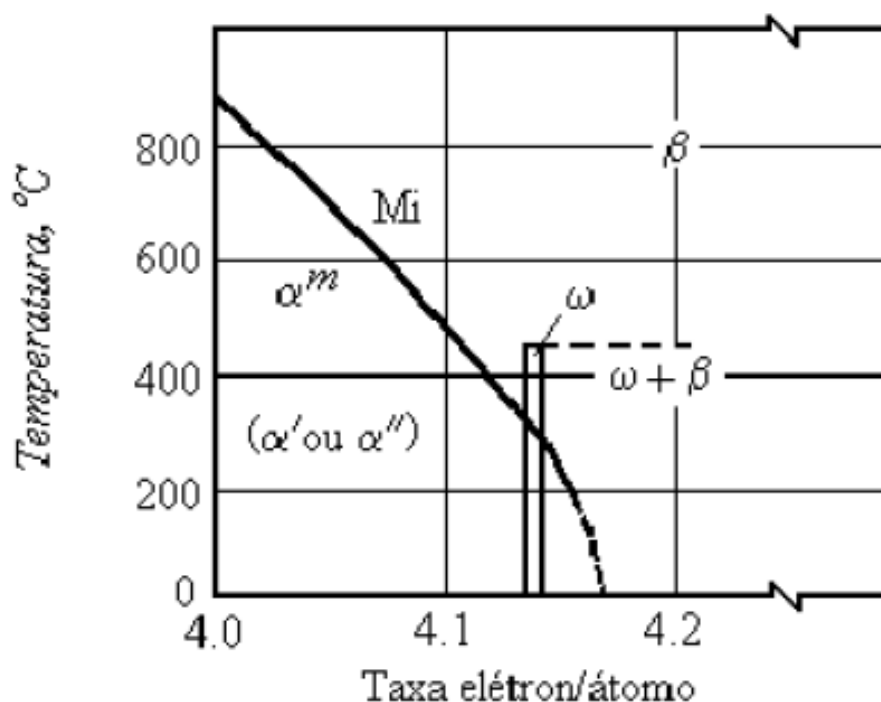
2.5.6 Transformações Martensíticas

A transformação martensítica é conhecida como sendo uma transformação de fase no estado sólido que não possui difusão. É resultante de um movimento coordenado entre átomos da fase matriz e átomos da fase produto, havendo mudança na estrutura cristalina (DUCOS, 2006). A martensita é resultado de resfriamentos suficientemente bruscos a fim de impedir a difusão e, conseqüentemente, a transformação em outras fases. Há dois tipos de martensita quando são referidas às ligas de titânio: a hexagonal (também conhecida como α') e a ortorrômbica (também conhecida como α'') (MELLO, 2004; ZHENG, 2016).

2.5.7 Fase Ômega

Voltando às fases metaestáveis, a fase ω é um precipitado de estrutura hexagonal, produzido pela vibração da rede cristalina cúbica de face centrada da fase β instável após resfriamento rápido. Essa fase provoca encruamento na rede cristalina, aumentando a resistência mecânica e diminuindo a ductilidade da liga, reduzindo, assim, a sua conformabilidade. Na maioria das vezes, essa fase é considerada como uma transição da fase β para a fase α . De acordo com (MELLO, 2004; DE FONTAINE, 1971; COLLINGS, 1984), essa fase pode ser atérmica, ou seja, sua ativação ocorre independentemente da temperatura, e sim, pela instabilidade da rede cristalina da fase β , além disso, este processo é completamente reversível. À partir da figura 11 abaixo, nota-se que a fase ω ocorre em uma faixa estreita de temperatura durante o resfriamento, formando um precipitado durante envelhecimento em torno de 400°C, sendo, nesse caso, denominada ω isotérmica. Além dos mecanismos já citados para se obter a fase ω , há também, a indução dessa fase através da deformação nas ligas β metaestáveis (COLLINGS, 1984) e, essa indução está totalmente ligada à composição química da liga, à temperatura de solubilização e à taxa de resfriamento (HANADA, 1986).

Figura 11 – Ocorrência da fase ω em ligas de titânio.



Fonte: Adaptado de Collings, (1984).

2.5.8 Fases Alfa e Beta

De acordo com Collings (1984), a decomposição da fase β devido ao seu equilíbrio metaestável abaixo da temperatura de transformação alotrópica, resulta em fase α com diferentes tipos de morfologias:

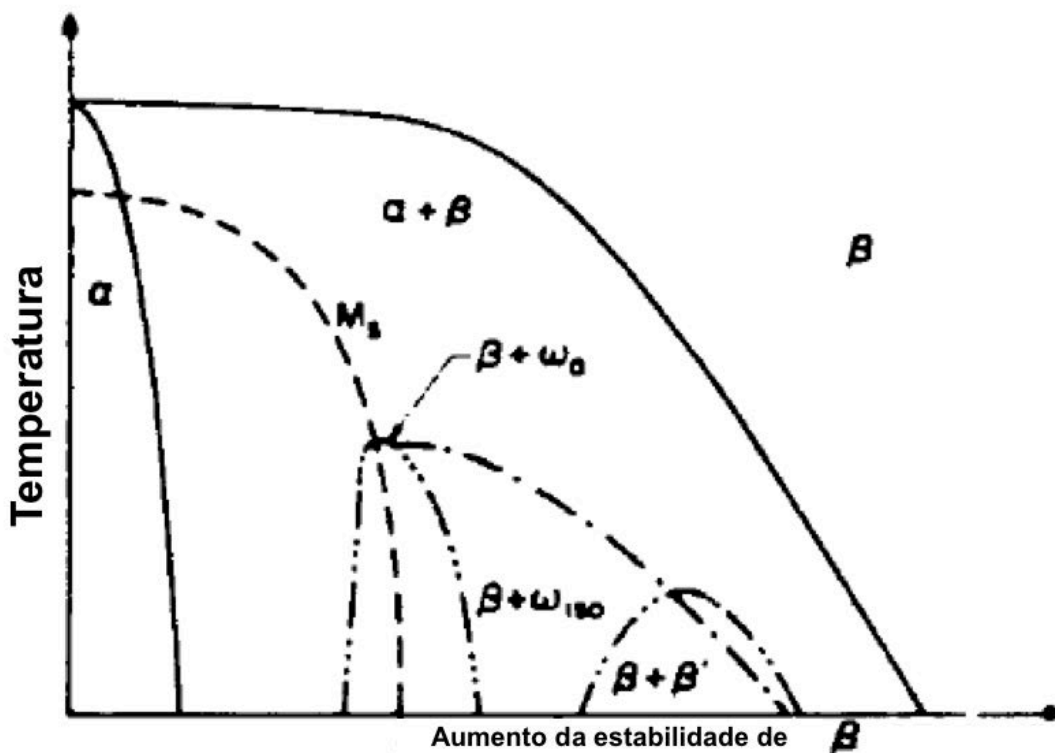
- Fase β em α a partir do resfriamento após solubilização dentro do campo $\beta + \alpha$, seguido ou não de envelhecimento nessa região;
- Precipitação da fase α a partir do envelhecimento no campo $\beta + \beta'$, onde β' é uma fase cúbica de corpo centrado pobre em soluto. A fase α apresenta-se entre a matriz β e o precipitado β' , ou ainda, no interior dessa última. A transformação de β' em α permite o crescimento de α acicular, ou seja, finamente dispersa, ou ainda, em sua forma globular;
- Precipitação da fase α na forma lamelar a partir da interface ω e β ou, ainda, através da conversão direta da fase ω em β . Essa morfologia ocorre devido ao superenvelhecimento dentro do campo $\omega + \beta$, sendo que a nucleação da fase α ocorre a partir de defeitos, como discordâncias ou contornos de grãos.

A fase α , basicamente, pode ser classificada em dois tipos: a primária, a qual se forma em tratamentos que envolvem recozimento e resfriamento a partir do campo β e, a secundária,

a qual se forma a partir de resfriamento rápido a partir do campo β até a temperatura ambiente e posterior envelhecimento.

A figura 12 abaixo ilustra um diagrama de fases entre as fases citadas acima.

Figura 12 – Diagrama de fases com as fases α , β , β' e ω para titânio.



Fonte: Adaptado de Froes, (1985).

Em suma, a morfologia, a distribuição e a presença de certas fases na matriz β em ligas de titânio determinam o comportamento mecânico das mesmas.

2.6 PROPRIEDADES MECÂNICAS EM LIGAS DE TITÂNIO

A fase α primária, quando se encontra na forma de plaquetas é favorável à resistência mecânica, porém, prejudicial à ductilidade da liga. Quando sua morfologia é equiaxial ou globular, é benéfica à ductilidade em tração, reduzindo sua resistência mecânica. Já a precipitação fina da fase α secundária, obtida por envelhecimento, aumenta significativamente a

resistência mecânica, afetando diretamente a tenacidade à fratura e a ductilidade da liga. (MELLO, 2004).

Com relação à solubilização, quando realizada em temperaturas dentro do campo $\alpha + \beta$, há a formação de precipitados lamelares de fase α , predominantemente secundária, após o envelhecimento, resultando em alta resistência mecânica e tenacidade moderada. Já temperaturas de solubilização dentro do campo $\alpha + \beta$ levam à formação, após o envelhecimento na região $\alpha + \beta$, de arranjos de agulhas ou de finas plaquetas de fase α , predominantemente primária, no interior e nos contornos da matriz β . Tais arranjos permitem uma combinação de alta tenacidade e moderada resistência mecânica. (MELLO, 2004).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 PROCESSAMENTO DA LIGA

Primeiramente foi feita a decapagem química dos metais formadores da liga, sendo eles, titânio comercialmente puro (grau 2), tântalo e estanho também comercialmente puros, em solução formada por 25% de HF e 75% HNO₃, e nióbio em solução de HNO₃, HF e H₂O em proporção de 2:2:1. Posteriormente os elementos foram pesados em balança analítica (0,001g de resolução) seguindo a composição que queríamos estudar, Ti-25Ta-25Nb-3Sn, 47%p de Ti, 25%p de Ta, 25%p de Nb e 3%p de Sn.

As amostras foram obtidas através da fusão dos elementos em forno a arco voltaico com atmosfera inerte de argônio, no forno, a câmara e o cadinho de cobre são refrigerados com água. Antes da fusão, foi realizada a purga, que consiste no estabelecimento do vácuo na câmara de fusão, a fim de retirar o oxigênio presente, e posterior injeção de argônio.

No equipamento, visto na figura 13, o eletrodo (catodo) é composto por uma ponta de tungstênio, o material a ser fundido é depositado no cadinho de cobre que neste caso funciona como o anodo. O arco é aberto através de um acionamento feito por um pedal que é ligado a uma fonte retificadora. O forno possui também um fole, que é flexível e rosqueado, permitindo um deslocamento linear do eletrodo sobre o material. Durante a fusão os lingotes são rotacionados, sem que se abra a porta do forno, sendo esse procedimento repetido pelo menos 10 vezes para garantir certa homogeneidade química.

Figura 13 - Forno a arco utilizado para a fusão da liga, deposição e subsequente fusão dos materiais no forno.



Fonte: próprio autor.

Depois de fundidos, os lingotes foram submetidos a tratamento térmico de homogeneização, neste tratamento os lingotes são aquecidos até 950°C durante um período de 24 horas em um forno tubular resistivo visto na figura 14 abaixo, e que também sofre um processo de purga a fim de retirar oxigênio da atmosfera. O resfriamento foi feito de forma lenta, dentro do próprio forno.

Figura 14 - Forno tubular resistivo.



Fonte: próprio autor.

O forjamento a frio foi feito em forja rotativa, o equipamento pode ser visto na figura 15, com diferentes martelos, até se obter uma barra com 8mm de diâmetro. Esta etapa foi realizada no Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), em São José dos Campos. A barra foi seccionada em discos, 8 no total, em uma serra de disco diamantado (Isomet, Buheler).

Figura 15 - Prensa rotativa empregada para obtenção das ligas.



Fonte: próprio autor.

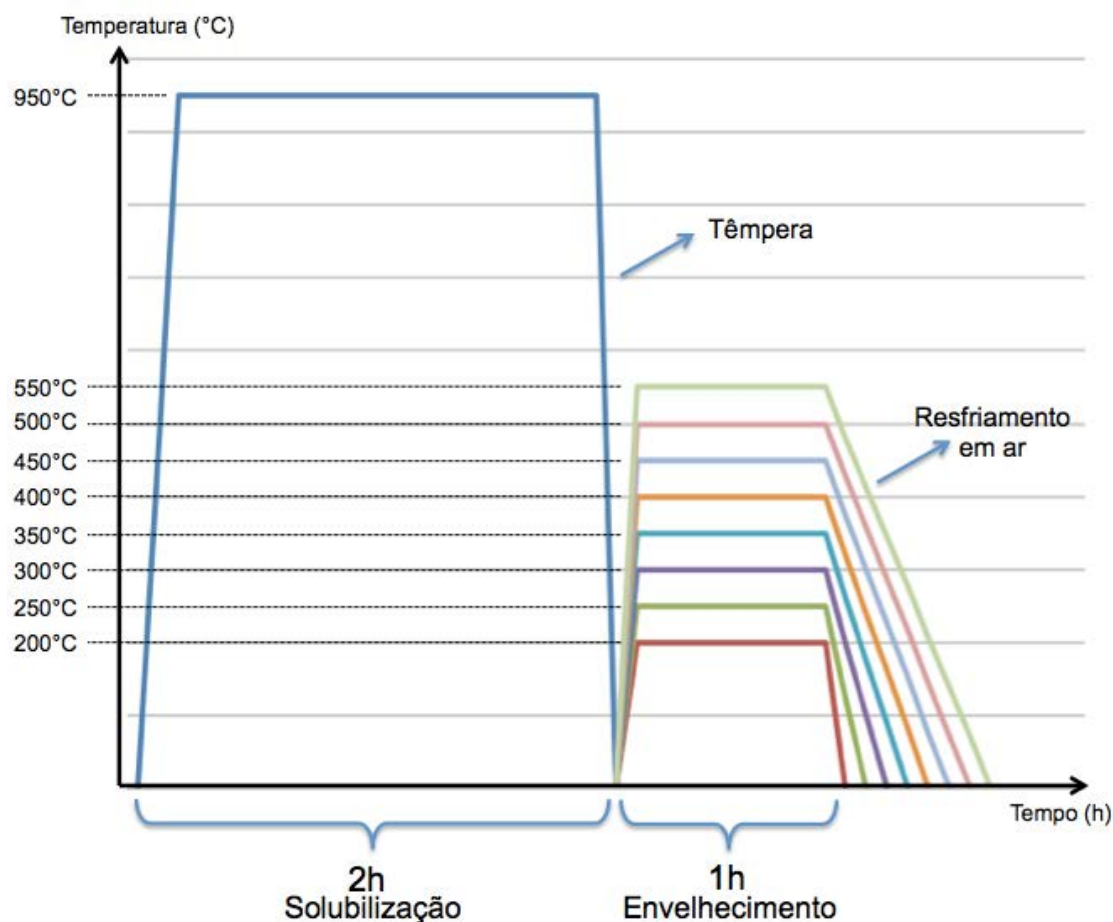
3.1.1 Tratamento Térmico de Envelhecimento

O tratamento térmico de envelhecimento foi realizado em duas etapas: solubilização e envelhecimento.

Os discos obtidos foram levados novamente ao forno tubular resistivo para o tratamento de solubilização. Nele, os discos foram aquecidos durante 2 horas em uma temperatura de 950°C, seguido de resfriamento em água. Então, cada um dos discos foi aquecido para uma temperatura de envelhecimento diferente.

Começando em 200°C, cada um dos 8 discos foram aquecidos em uma temperatura diferente, chegando até 550°C, com uma diferença de 50°C entre elas. Sendo assim temos as seguintes temperaturas aplicadas: 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500 e 550°C. O tempo em que o material foi mantido nessas temperaturas é de uma hora, seguido de resfriamento em ar. A figura 16 ilustra o tratamento térmico de envelhecimento aplicado nas oito amostras do trabalho.

Figura 16 – Esquema do tratamento térmico aplicado nas oito ligas.



Fonte: próprio autor.

3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

3.2.1 Difração de Raios-X (DRX)

A análise das fases presentes foi feita por difração de raios-x, através do equipamento (Bruker D8 ADVANCE) da Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, UNESP. As amostras foram colocadas dentro do difratômetro de raios-X por meio de um suporte no qual as amostras foram presas. Foram avaliados os seguintes parâmetros para cada amostra: Slit de 1mm; Tempo de cada passo 0,35 s; Passo do ensaio 0,02°; Voltagem de 40kV; Corrente de 25mA; e, por fim, varredura entre 10° e 90°.

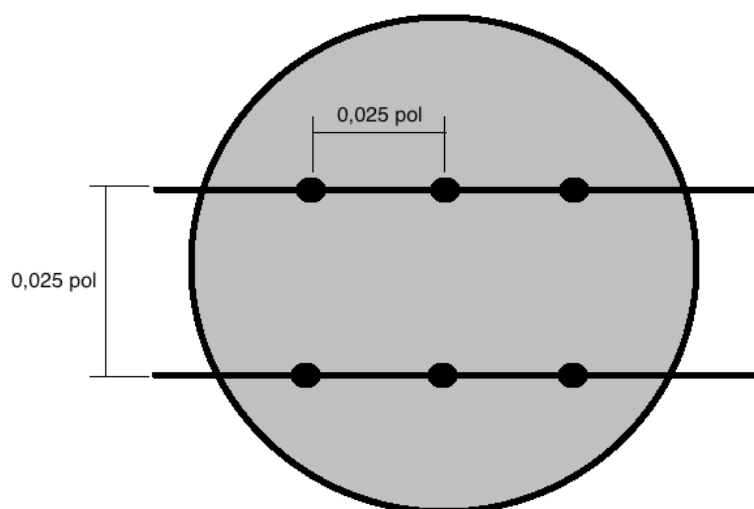
3.2.2 Microscopia Óptica

Após a difração de raios-x, as amostras foram submetidas ao preparo necessário para a microscopia óptica. Essa preparação consiste no embutimento das amostras em baquelite, seguido de lixamento úmido. O lixamento foi realizado com água e parafina, empregando lixas de carbeto de silício (SiC) com grana variando de 180 a 2400, seguido de polimento. O polimento foi realizado com um pano especial (OP-Chem, Struers) e ácido oxálico (5%) em politriz automática. Para revelar a microestrutura foi feito o ataque químico, com uma solução de 10ml de HF, 10ml HNO₃ e 20ml de glicerina, para análise da microestrutura em microscópio óptico (Epiphot 4, Nikon), presente no departamento de materiais e tecnologia, faculdade de engenharia, campus de Guaratinguetá, UNESP.

3.2.3 Ensaio de Microdureza

O ensaio de microdureza Vickers foi o último a ser realizado. Nele, foram tomadas seis medidas de microdureza Vickers, com o microdurômetro hmv 2t, Shimadzu, também presente no departamento de materiais e tecnologia da faculdade de engenharia UNESP, campus Guaratinguetá. Em cada uma das amostras, a posição em que as medidas foram tomadas segue o esquema representado pela figura 17.

Figura 17 - Esquema de tomada das medidas da microdureza em cada amostra.



Fonte: próprio autor.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 MICROSCOPIA OPTICA

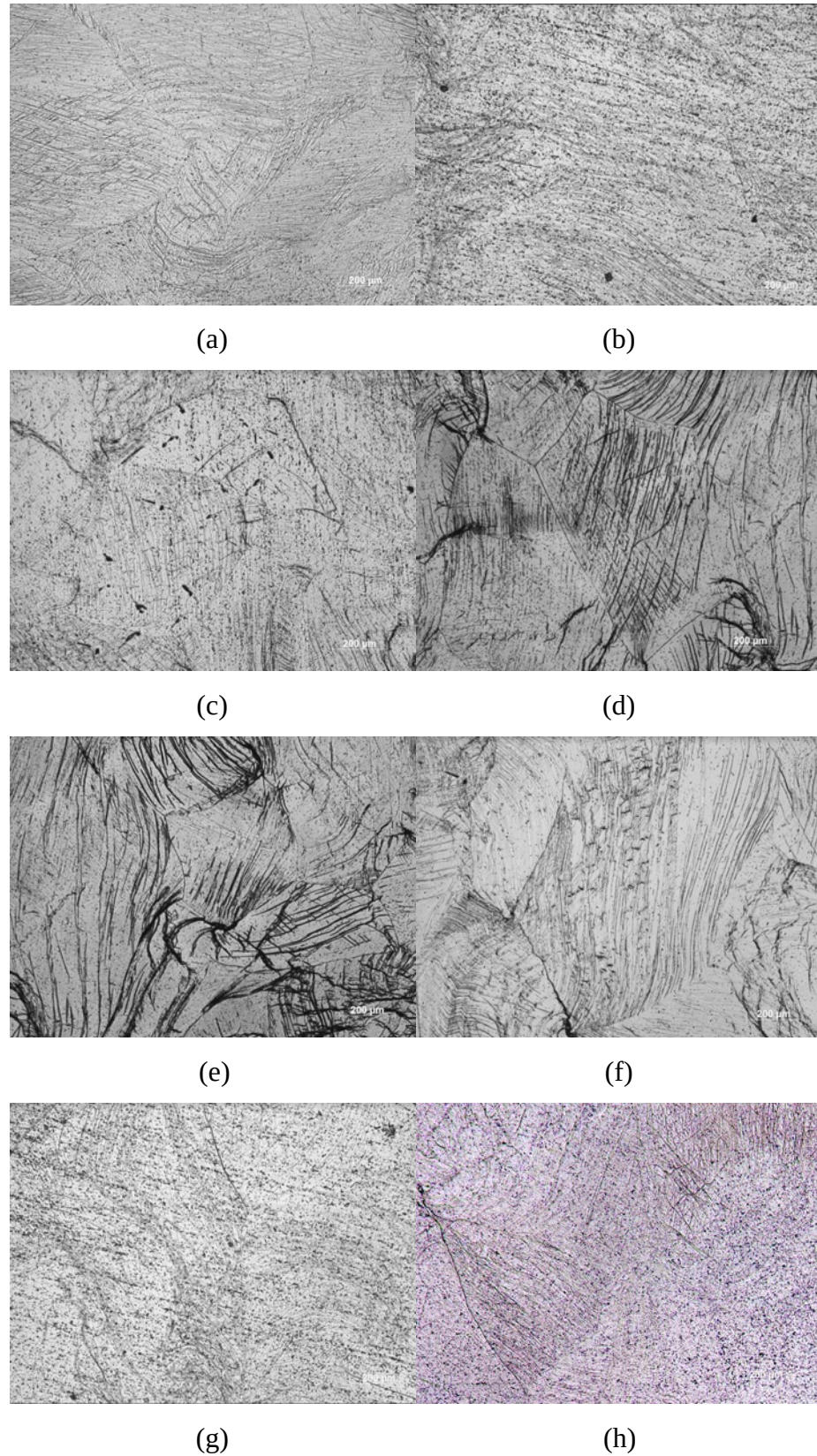
A partir da análise das micrografias não foi possível detectar grandes mudanças entre as amostras. Visualmente, as fotos tiradas são muito parecidas, como pode ser observado na figura 18, onde temos lado a lado, as micrografias nas diferentes temperaturas usadas para o tratamento de envelhecimento.

É valido ressaltar que as imagens presentes na figura 18 foram tiradas com a mesma ampliação, de 5x. Outra coisa que se pode perceber ao comparar as imagens é que todas apresentam uma grande quantidade de linhas de deformação, implicando que, apesar de terem sido submetidas a um tratamento de solubilização a 950°C por duas horas, e consecutivo envelhecimento por mais uma hora, nenhum dos tratamentos aplicados foram eficazes em proporcionar as ligas o completo relaxamento das tensões provenientes da conformação a frio que a liga sofreu durante o forjamento, porém, estas marcas diminuem a medida que a temperatura se aproxima de 500°C e 550°C.

Estas linhas de deformação estão mais evidentes nas figuras 18(d) e 18(e) que representam as temperaturas de 350°C e 400°C respectivamente, e vão diminuindo a medida que se aproxima da temperatura de 550°C, 18(h). Isto pode significar uma recristalização da liga, que devido a concentração de tensões presentes mais próximas das linhas de deformação, estas linhas devem concentrar a recristalização em seus arredores, e também deveria ser a região onde a corrosão ocorreria preferencialmente.

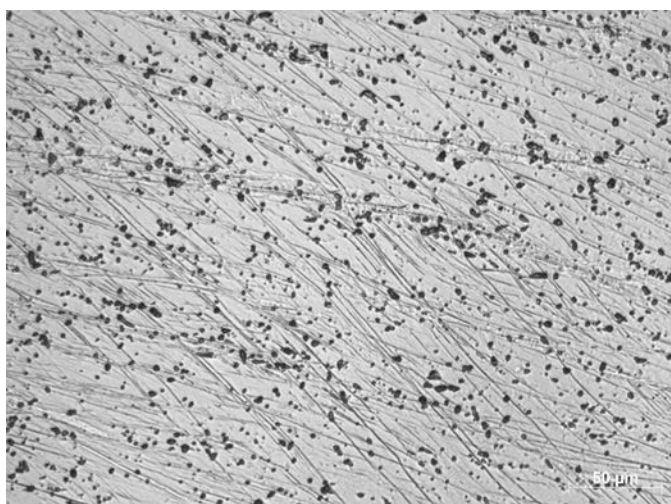
Em todas as imagens feitas, é possível perceber pontos mais escuros espalhados pela amostra. Como mostra a figura 19. Ao se analisar os resultados dos DRX com as micrografias obtidas para as ligas que sofreram o tratamento térmico de envelhecimento em uma temperatura abaixo de 400°C, a ocorrência de precipitados é esperada, tanto de martensita ortorrômbica quanto do produto intermetálico de titânio e estanho. Porém, estes pontos observados não ocorrem somente para temperaturas menores, mas também ocorrem para as ligas com temperaturas de envelhecimento acima de 400°C, as quais, de acordo com o DRX, não possuem outra fase se não a fase beta, como pode ser observado na figura 19(b). Analisando mais de perto, como na figura 19(c), de maior ampliação (50x), o que se pode ver é que estes pontos são na verdade pequenos vazios, não precipitados, indicando uma falha no processamento da liga.

Figura 18 - Comparação entre as amostras que sofreram tratamento térmico de envelhecimento a (a) 200°C; (b) 250°C; (c) 300°C; (d) 350°C; (e) 400°C; (f) 450°C; (g) 500°C; (h) 550°C.

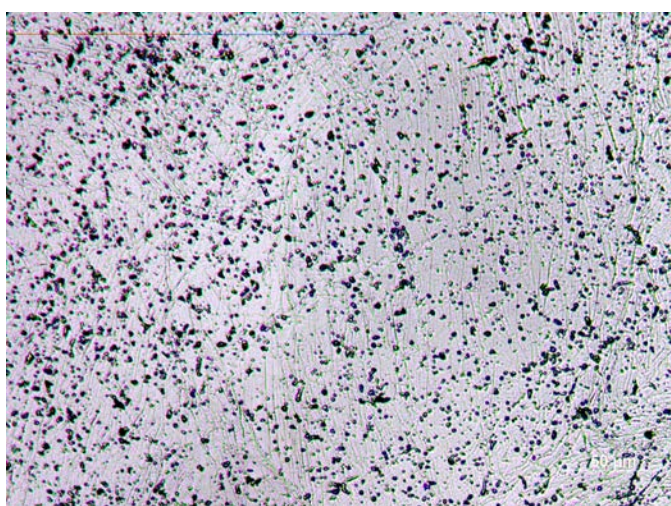


Fonte: próprio autor.

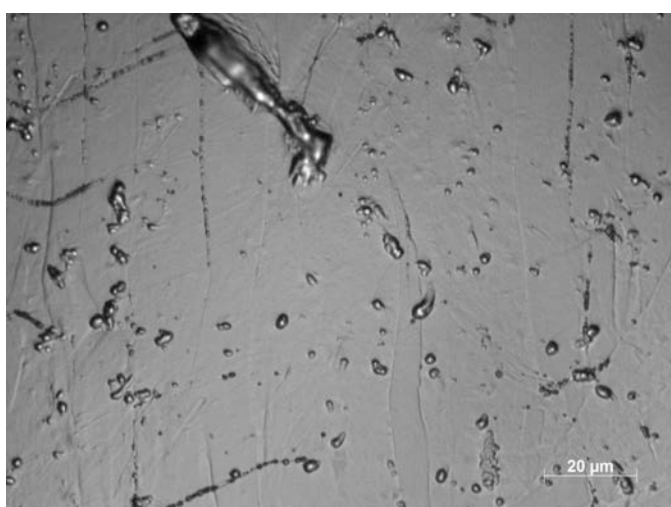
Figura 19 - Microscopia realizada para as temperaturas de envelhecimento de (a) 250°C ampliação de 20x, (b) 550°C ampliação de 20x, e (c) 300°C ampliação de 50x.



(a)



(b)



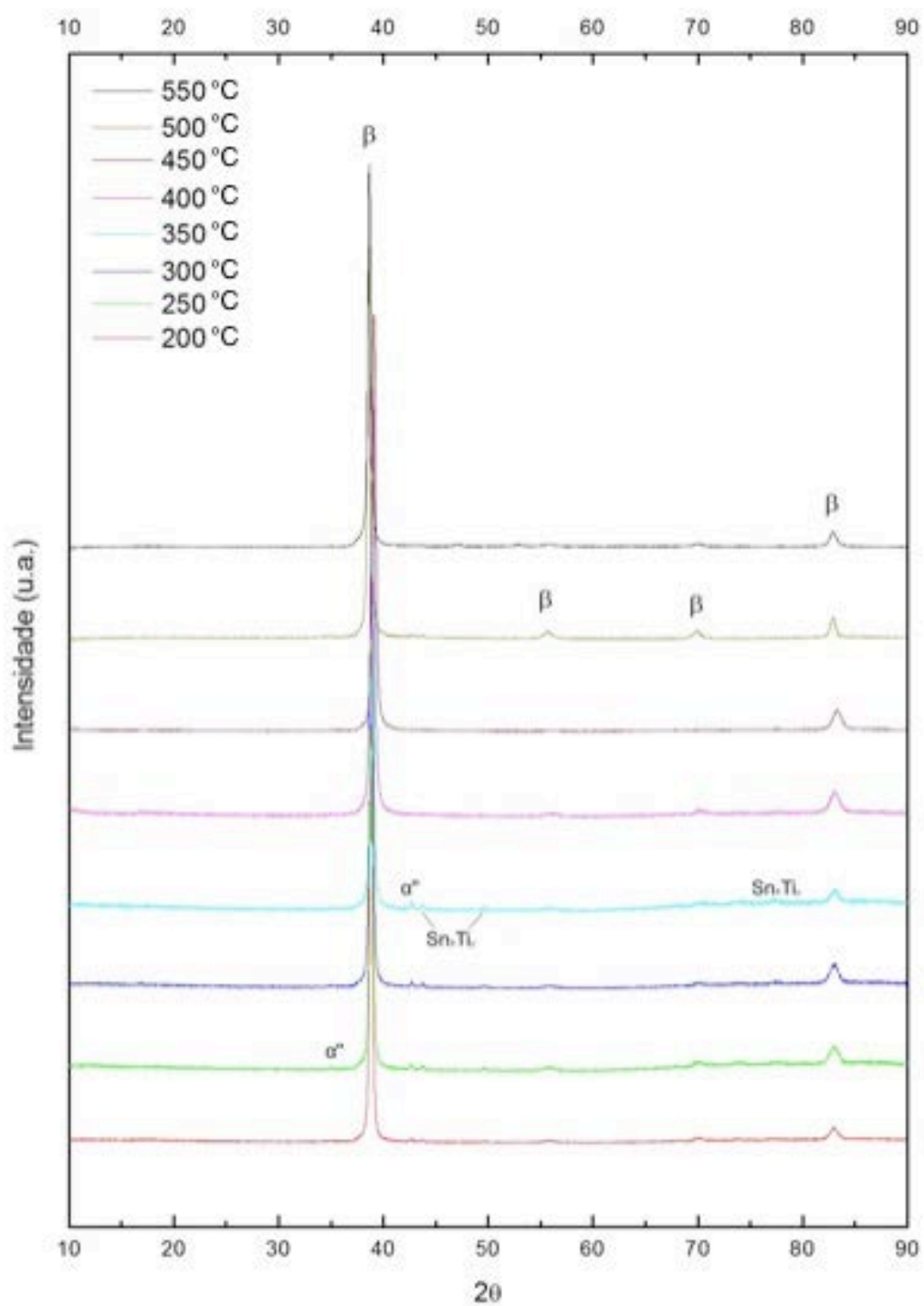
(c)

Fonte: próprio autor.

4.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS – X

Na figura 20 é possível observar os resultados obtidos após a análise por DRX.

Figura 20 – Resultados do DRX.



Fonte: próprio autor.

Para todas as amostras observadas no ensaio de difração de raios-x, se observou a fase beta. A alta intensidade e o pico relativamente estreito em 2θ próximo de 40° indicam que a fase beta é encontrada em maior proporção em todas as amostras, além disso, a mesma se mostra altamente cristalina.

As curvas, podem ser divididas em dois grupos, o primeiro deles consiste nas curvas para as temperaturas abaixo de 400°C , e o segundo composto pelas curvas localizadas a partir de 400°C . Este último grupo, que é composto das curvas obtidas depois do tratamento de envelhecimento acima de 400°C , contém apenas a fase β e, nenhum outro pico é percebido. Entretanto, o grupo composto das curvas obtidas após tratamento térmico de envelhecimento até 400°C , além de apresentar a fase β , também apresenta picos provenientes de duas outras fases, a martensita ortorrômbica (ou α'') e um composto intermetálico, oriundo da adição de estanho à liga, e portanto, um composto formado por titânio e estanho, em proporções desconhecidas, porém, com estrutura semelhante ao Ti_2Cu .

4.3 MICRODUREZA

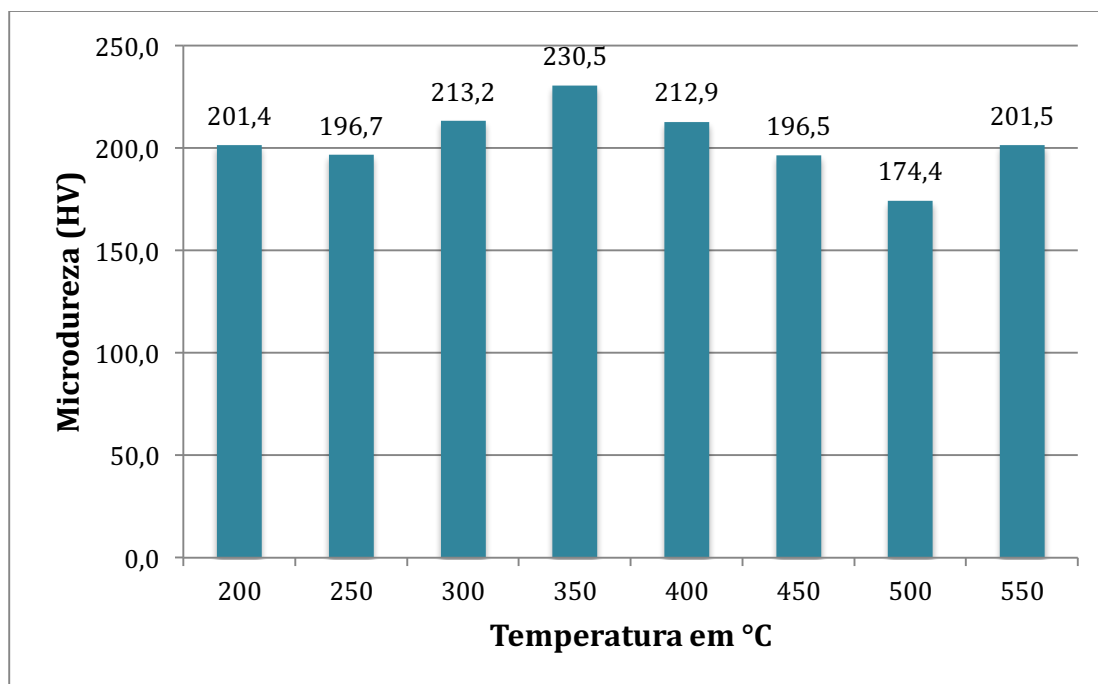
Os resultados obtidos pela microdureza podem ser vistos no quadro 1 abaixo. E, para um efeito visual melhor, a figura 21 apresenta um gráfico mostrando a evolução dos resultados em relação a temperatura de tratamento de envelhecimento.

Tabela 1 – Resultados da Microdureza.

Temperatura da amostra ($^\circ\text{C}$)	Medições (HV)						Média
	1	2	3	4	5	6	
200	208,6	200,3	202,5	196,5	194,7	205,9	201,4
250	190,6	193,2	200,9	190,2	202,8	202,4	196,7
300	209,6	200,1	219,2	217,1	211,8	221,5	213,2
350	248,5	240,2	228,3	224,5	220,1	221,5	230,5
400	200,6	211,2	208,8	219,5	215,7	221,4	212,9
450	200,1	195,2	193,5	190,7	202,3	197,1	196,5
500	179,5	178,0	167,9	173,4	171,5	176,1	174,4
550	204,8	197,8	187,5	204,0	212,2	202,6	201,5

Fonte: Próprio autor.

Figura 21 - Gráfico das médias das microdurezas encontradas.



Fonte: Próprio autor.

De maneira geral, os resultados obtidos foram de encontro com o resultado observado nas difrações de raios-x. Como esperado, entre 200°C e 350°C é possível encontrar um valor de microdureza que se eleva a medida que se aproxima de 350°C, isto pode ocorrer devido a ocorrência de precipitados, e quanto maior a temperatura de envelhecimento, maior a o número de precipitados, causando um aumento no valor da microdureza. Porém, apesar de aparecerem na difração de raio-x, estes precipitados não foram observados nas MO. Em contrapartida, para valores de temperatura entre 400°C e 550°C, como não há precipitados evidentes no DRX, a microdureza tende a se manter em uma média, ou, quando há relaxamento de tensões, a microdureza tende a diminuir com o aumento da temperatura.

5 CONCLUSÃO

O presente trabalho teve como principal objetivo avaliar o comportamento da liga Ti-25Ta-25Nb-3Sn sob tratamento térmico de solubilização e envelhecimento a diferentes temperaturas. Para tanto, foram aplicadas as técnicas de caracterização de difração de raios-x, microscopia óptica e microdureza.

Após a análise dos resultados do DRX e da microdureza, observou-se que, para envelhecimento da liga até 400°C, ocorreu a presença de precipitados das fases: martensita ortorrômbica e composto intermetálico de titânio e estanho, em pequenas quantidades. Com o aumento gradual da temperatura de envelhecimento de 200°C até 350°C houve um aumento da microdureza. A quantidade de precipitados em todas as temperaturas de tratamento térmico utilizadas não foi significativa a ponto de observá-los em microscopia óptica.

Com relação às amostras que sofreram envelhecimento entre 400°C e 550°C, tanto em DRX quanto em microdureza, essas mostraram que não houve ocorrência de precipitados.

Na análise de microscopia óptica, foi possível perceber que nem a temperatura de solubilização de 950°C durante duas horas, nem as diferentes temperaturas de envelhecimento foram suficientes para aliviar completamente as tensões provocadas na liga pelo forjamento a frio. Além disso, também observou-se na microscopia óptica que entre 350°C e 400°C pode ter ocorrido uma recristalização da liga durante o envelhecimento indicada pela concentração exacerbada de pontos mais escuros nas redondezas das linhas de deformação.

6 TRABALHOS FUTUROS

A fim de prosseguir com o estudo dessa liga, pode ser avaliado o efeito memória de forma após as diferentes temperaturas de envelhecimento utilizadas através da análise de calorimetria de varredura diferencial (DSC).

REFERÊNCIAS

ACKERMAN J. L.; CHANDA L. H.; CREEKMORE T. D.; MEYER M.; NESON, GD. Round table : nitinol wire. **Journal of clinical orthodontics**, v.12, n.7, p. 479-85, jul. 1978.

AL-MAYOUF, A. M., et al. Corrosion behavior of a new titanium alloy for dental implant applications in fluoride media. **Materials Chemistry and Physics**. v. 86, n.2-3, p.320-29 Aug. 2004.

ANDRADE, A. P. P. F.; SATO, C.; KOZEL, J. A. **Fios ortodônticos de última geração**. Sociedade Paulista de Ortodontia. Disponível em: <http://www.spo.org.br/det_texto_odonto.php?id_texto_odonto=128. >Acesso em: 17/02/2007.

BETNER, D. R., et. al., Introduction to titanium and its alloys. 9th Ed. Ohio: Metals Handbook, **American Society for Metals**, 1985. v. 3, p. 353 - 360.

CALLISTER, J. W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 8. ed. Rio de Janeiro: Grupo Editorial Nacional, 2012.

COLLINGS, E. W., The physical petallurgy of titanium alloys. **Ocean Engineering**; 1969. v. 1, p. 329-334.

DE FONTAINE, D. et al, The omega phase transformation in titanium alloys as an example of displacement controlled reactions, **Acta Metallurgica**, v. 19, n. 11, p. 1153 - 1162, 1971.

DONACHIE Jr., M. J. **Titanium a technical guide**. ASM International. 1989.

DONACHIE, M. J., Titanium: a technical guide. Metals Park. **American Society for Metals**, 1982.

DUCOS, P. C. D. **Transformações de fase em ligas de níquel: Titânio para ortodontia**. 2006. 74 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência dos Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2006.

ELIADES, T. et al. Characterization and cytotoxicity of ions released from stainless steel and nickel-titanium orthodontics alloys. **American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics**, v. 125, n.1, p.24-9, 2004.

EL MEDAWAR, L. et al. Electrochemical and cytocompatibility assessment of Nitinol-memory shape alloy for orthodontic use. Amsterdam: **Biomolecular Engineering**, v.19, n.2-6, p.153-160, 2002.

FRENZEL, J. et al. Influence of Ni on martensitic phase transformations in NiTi shape memory alloys. **Acta Materialia**, Bochum, p.3444-3458, 16 mar. 2010.

FROES, F. H.; EYLON, D.; BOMBERGER, H. B. Titanium technology: present status and future trends. **The Titanium Development Association**, 1985.

GERKE, L. et al. Adhesion and elasticity of plasma deposited wear resistant a-C:H coatings on nickel–titanium. **Surface and Coatings Technology**, v.203, n.20-21, p.3214- 3218, jul. 2009.

GHERSEL, H. **Relação entre força e deflexão na ativação e desativação de fios ortodônticos de NiTi**. Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo, Universidade de São Paulo, São Paulo, Tese de doutorado, 2005.

GIL, F. J.; PLANELL, J. A. Shape memory alloys for medical applications. **Proceedings Institution of Mechanical Engineers**, London. v. 212 , part H, p.473-488, 1998.

GURGEL, J. A.; RAMOS, A. L.; KERR, S. D. Fios Ortodônticos. **Revista DentalPress Ortodontia Ortopedia Facial**, Maringá, v. 6, n. 4, p. 103-114, jul.- ago. 2001.

HANADA, S.; IZUMI, O. **Transmission electron microscopic observations os mechanical twinning in metastable beta titanium alloys**, **Metallurgical Transactions**, v. 8A, n. 8, p. 1409 - 1420, 1986.

HENRIQUES, J. F. C.; MACHADO, D. T.; HAYASAKI, S. M.; Tração ortodôntica com finalidades protética e estética. In: CARDOSO, R.J.A, GONÇALVES, E. A. N. **Ortodontia e ortopedia funcional**. 1ªEd. São Paulo: Editora Artes Médicas, 2002. v.01, cap.06, p. 104 - 110.

IKEDA, M. et al. Aging behavior of the Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr new beta alloy for medical implantsts. **Metallurgical and Materials Transactions**. v. 33A , p. 487-493, 2002.

JANI, J.M; LEARY, M.; SUBIC, A.; GIBSON, M.A. A review of shape memory alloy research, applications and opportunities. **Materials and Design**. v. 56, p. 1078-1113, 2014.

KANEKO K. at al. **Degradation in performance of orthodontic wires caused by hydrogen absorption during short-term immersion in 2.0% acidulated phosphate fluoride solution**. The Angle Orthodontist. USA. v.74, n.4, p. 487-95, ago. 2004.

KANEKO K. at al, Delayed fracture of beta titanium orthodontic wire in fluoride aqueous solution. **Biomaterials**, v.24, n.12, p. 2113-2120, may. 2003.

KURODA, D. et al. Design and mechanical properties of new type titanium alloys for implant materials. **Materials Science and Engineering**. A243, p. 244-249, 1998.

KUSY, R.P.; WHITLEY, J.Q., Influence of archwire and bracket dimension on sliding mechanics: derivation and determinations of the critical contact angle for binding. **European Journal of Orthodontist**. v.21, p.199-208b, 1999

LIN, F. H.; HSU, Y. S.; LIN, S. H.; SUN. J. S. The effect of Ca/P concentration and temperature of simulated body fluid on the growth of hydroxyapatite coating on alkali-treated 316L stainless steel. **Biomaterials**. Bruxelas, v. 23, n. 19, p. 4029–4038, out. 2002.

MACHADO, G. R. et al. Avaliação da corrosão dos braquetes ortodônticos. **Sotau**, Taubaté, v. 1, p.15-27, 2007.

MAHTABI, M.j.; SHAMSAEI, Nima; MITCHELL, M.r.. Fatigue of Nitinol: The state-of-the-art and ongoing challenges. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**. Mississippi, p. 228-254. 16 jun. 2015.

MANTOVANI, D. Shape Memory Alloys: properties and Biomedical Applications. **JOM**. p. 36-44, out. 2000.

MATSUNO, H. et al. Biocompatibility and osteogenesis of refractory metal implants, titanium, hafnium, niobium, tantalum and rhenium. **Biomaterials**, Hokkaido, p.1253-1262, 02 ago. 2000.

MEDVEDEV, Alexander E. et al. Microstructure and mechanical properties of Ti-15Zr alloy used as dental implant material. **Acta Materialia**. Clayton, p. 384-398. set. 2016.

MELLO, G. M. R. **Efeitos de elementos betagênicos na estabilidade de fases e propriedades de ligas de titânio para implantes ortopédicos**. 2004. 113 p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual de Campinas.

OH, S.H., et al. Growth of nanoscale hydroxyapatite using chemically treated titanium oxide nanotubes. **Biomaterials**, Bruxelas, v.26, n.24, p. 4938-4943, ago.2005.

PÉRTILE, L.B. **Caracterização mecânica e eletroquímica in vitro e in vivo da liga NiTi**. 2005 Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Dissertação de Mestrado, 2005.

SEIXAS, M. R. **Desenvolvimento de uma nova liga quaternária Ti₂₅Ta₂₅Nb₃Sn para Aplicações Odontológicas**. 2015 Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia, Campus de Guaratinguetá, São Paulo, Guaratinguetá, 2015.

SCHIFF, Nicolas et al. Influence of fluoride content and pH on the corrosion resistance of titanium and its alloys. **Biomaterials**, Lyon, v. 23, p.1995-2002, 21 jul. 2001.

SJÖLANDER, Emma; SEIFEDDINE, Salem. The heat treatment of Al-Si-Cu-Mg casting alloys. **Journal of Materials Processing Technology**. Jönköping, p. 1249-1259. 21 mar. 2010.

STEINEMANN, S.G. Titanium: the material of choice? **Periodontology**. v.17, p7–21, 1998.

TARNITĂ, D. et al. Properties and medical applications of shape memory alloys. **Romanian Journal of Morphology and Embryology**. v.50, n.1, p. 15–21, 2009.

WALKER, M.P.; WHITE, R.J.; KULA, K.S. Effect of fluoride prophylactic agents on the mechanical properties of nickel-titanium-based orthodontic wires. **American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics**. v. 127, n.6, p. 662-669, 2005.

WANG, K. The use of titanium for medical applications in the USA. **Materials Science and Engineering**. v. 213, n. 1-2, p. 134-137, 1996.

WANG, Yingjun. Bioadaptability: An Innovative Concept for Biomaterials. **Journal of Materials Processing Technology**. Guangzhou, p. 801-809. 03 ago. 2016.

WEISS, I.; SEMIATIN, S. L. Thermomechanical processing of beta titanium alloys – an overview. **Materials Science and Engineering**. v.243, p. 46-65, 1999.

ZHENG, Yufeng. The effect of alloy composition on instabilities in the β phase of titanium alloys. **Scripta Materialia**. Ohio, p. 49-52. 06 fev. 2016.