

RENAN MARUCCI

**Desenvolvimento de uma nova liga quaternária $Ti_{25}Ta_{25}Nb_{4}Sn$
para aplicações biomédicas**

Renan Marucci

**Desenvolvimento de uma nova liga quaternária Ti₂₅Ta₂₅Nb₄Sn
para 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

Coorientador: MSc. Celso Bortolini Junior

M389d Marucci, Renan
Desenvolvimento de uma nova liga quaternária Ti₂₅Ta₂₅Nb₄Sn para aplicações biomédicas / Renan Marucci – Guaratinguetá, 2018.
48 f. : il.
Bibliografia: f. 42-48

Trabalho de Graduação em Engenharia de Materiais – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2018.
Orientadora: Prof^a. Dr^a Ana Paula Rosifini Alves Claro
Co-orientador: MSc Celso Bortolini Junior

1. Materiais biomédicos. 2. Ligas de titânio. 3. Sistemas biológicos.
I. Título.

CDU 620.1

Luciana Máximo

Bibliotecária CRB-8/3595

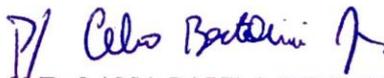
RENAN MARUCCI

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:


Prof.ª Dr.ª ANA PAULA ROSIFINI ALVES
CLARO
Orientadora/UNESP-FEG


MSc. ADELVAM PEREIRA JUNIOR
UNESP-FEG


Dr.ª NARA MIRANDA GUIMARÃES
UNESP-FEG

Novembro de 2019

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus, fonte da vida e da graça.

Aos meus pais Sergio Antonio Marucci Junior e Simone Cristina Schnetzler Litoldo Marucci, que a cima de quaisquer obstáculos, sempre me apoiaram e incentivaram meus estudos e sempre prezaram para não desistir dos meus sonhos e manter-me sempre firme quanto aos meus objetivos e decisões.

À minha avó Elizabete Rizzardo Marucci por todo apoio e incentivo aplicado durante toda minha jornada.

À minha orientadora, Prof.^a Dr.^a Ana Paula Rosifini Alves e ao meu coorientador MSc. Celso Bortolini Junior pela oportunidade, paciência, disponibilidade, incentivo e conselhos os quais contribuíram para os meus conhecimentos em geral. Sem a sua orientação, dedicação e auxílio, o estudo aqui apresentado seria praticamente impossível;

Aos professores e técnicos do DMT/FEG-UNESP pela dedicação e cooperação para a realização deste trabalho.

E também a todos que participaram direta ou indiretamente de toda minha jornada e sempre torceram pelo meu sucesso.

“Determinação, coragem e autoconfiança são fatores decisivos para o sucesso. Se estamos possuídos por uma inabalável determinação, conseguiremos superá-los. Independentemente das circunstâncias, devemos ser sempre humildes, recatados e despidos de orgulho.”

Dalai Lama

RESUMO

O crescente uso dos biomateriais em sistemas biológicos como o corpóreo, tem requerido estudos para desenvolvimento de novos materiais que, ao serem empregados em funções específicas, satisfaçam de modo eficiente ao que foram projetados, como por exemplo próteses e implantes dentários. Com isso, o uso do titânio e suas ligas cresceu de forma exponencial devido as suas excelentes propriedades como elevada resistência à corrosão, biocompatibilidade e baixo módulo de elasticidade. (Porém, estes materiais podem ser corroídos quando expostos em ambiente corpóreo. A liberação de íons metálicos pode produzir certa toxicidade, assim como as ligas NiTi e Ti6Al4V). Nesse estudo, uma nova liga quaternária com elementos não citotóxicos Ti, Ta, Nb e Sn, foi processada e avaliada. Para isso, os elementos foram fundidos em forno a arco voltaico em atmosfera inerte de gás argônio. Os lingotes obtidos foram submetidos a tratamento térmico de homogeneização (950 °C por 24 horas com resfriamento lento no forno) e então forjados a frio em forja rotativa com tratamento térmico posterior de solubilização. Em cada etapa do processo, foi retirada uma amostra para a realização de análises microestruturais (microscopia óptica e difração de raios-X) e para caracterização mecânica de microdureza e de resistência à corrosão (potencial em circuito aberto e polarização potenciodinâmica). As amostras apresentaram predominância da fase β em sua microestrutura, microdureza de 184 HV, e resistência à corrosão maior que o Ti CP e próxima a liga quaternária Ti₂₅Ta₂₅Nb₃Sn. Sendo assim, a liga quaternária Ti₂₅Ta₂₅Nb₄Sn apresentou resultados satisfatórios para possíveis aplicações biomédicas.

PALAVRAS-CHAVE: Biomateriais. Ligas de titânio. Ligas quaternárias. Aplicações biomédicas.

ABSTRACT

The increasing use of biomaterials in biological systems such as body environment has required studies to develop new materials that when used in specific functions, efficiently satisfy what they have been designated for, prostheses and dental implants. The use of titanium and its alloys grew exponentially because of this excellent properties such as high corrosion resistance, biocompatibility and low elasticity modulus. However, these materials can be corroded when exposed to body fluids. The release of metal ions can produce some toxicity, like NiTi and Ti6Al4V alloys. In this study, a new quaternary alloy with non-cytotoxic elements Ti, Ta, Nb and Sn was processed and evaluated. The casting process of the metals was obtained an arc melting furnace with inert atmosphere (argon). The obtained ingots were submitted to an homogenization heat treatment (950 °C for 24 hours with slow cooling inside the furnace) and then cold forged in a rotary forge with subsequent solubilization and stabilization heat treatment. At each stage of the process, a sample was taken for microstructural analyses (optical microscopy and x-rays diffraction) and mechanical characterization of microhardness and corrosion resistance (open circuit potential and potentiodynamic polarization). The samples showed predominance of the β phase in this microstructure, microhardness of 184 HV, and a higher corrosion resistance than Ti CP and similar to the quaternary alloy Ti₂₅Ta₂₅Nb₃Sn. Therefore, the Quaternary alloy Ti₂₅Ta₂₅Nb₄Sn presented satisfactory results for biomedical applications.

KEYWORDS: Biomaterials. Titanium alloys. Quaternary alloys. Biomedical applications.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Prótese coxo femoral isolada e aplicada	10
Figura 2 – Prótese mais antiga do mundo, confeccionada com dentes de diferentes pessoas em uma estrutura de ouro	14
Figura 3 – Ilmenita	15
Figura 4 – Efeito de elementos de liga nos diagramas de fase das ligas de titânio	17
Figura 5 – Fluxograma de desenvolvimento	24
Figura 6 – Sequencia utilizada no preparo das ligas, sendo: (a) metais para fusão alocados no cadinho de cobre; (b) Forno à arco voltaico utilizado; (c) Lingote obtido após processo de fusão	26
Figura 7 – Forno tubular usado para tratamentos térmicos, localizado no DMT da FEG-UNESP	27
Figura 8 – Vista frontal do Equipamento de forja com lingote a ser conformado (SWAGE 3F FENN – DEMAR/EEL-USP)	28
Figura 9 – Equipamentos utilizados: (a) equipamento de embutimento automático AROTEC – PRE 30Mi; (b) Politriz automática ALLIED – METPREP 3; (c) Amostra embutida, lixada e polida; (d) EPHIPOT 200 – NIKON	30
Figura 10 – Célula utilizada nos ensaios de corrosão	32
Figura 11 – Imagem de microscopia óptica da liga quaternária $Ti_{25}Ta_{25}Nb_4Sn$ na condição bruta de fusão	34
Figura 12 – Imagem de microscopia óptica da liga quaternária $Ti_{25}Ta_{25}Nb_4Sn$ após a homogeneização	34
Figura 13 – Imagem de microscopia óptica da liga quaternária $Ti_{25}Ta_{25}Nb_4Sn$ após a solubilização	35
Figura 14 – Espectro obtido por difração de raios-X da liga $Ti_{25}Ta_{25}Nb_4Sn$ nas condições avaliadas	36
Figura 15 – Curvas de polarização do OCP da liga quaternária $Ti_{25}Ta_{25}Nb_4Sn$ e Ti CP	38
Figura 16 – Curvas de polarização potenciodinâmica para liga quaternária $Ti_{25}Ta_{25}Nb_4Sn$ e Ti CP	39

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Impacto biológico dos materiais, onde a cor vermelha indica uma grande preocupação, a amarela indica uma preocupação moderada e a verde indica mínima ou nenhuma preocupação	22
Tabela 2 – Densidade e quantidade de cada material utilizado	26
Tabela 3 – Etapas aplicadas durante lixamento	29
Tabela 4 – Medidas de microdureza das amostras em cada condição de processamento da liga	37
Tabela 5 – Parâmetros eletroquímicos extraídos das curvas de polarização potenciodinâmica da liga quaternária Ti ₂₅ Ta ₂₅ Nb ₄ Sn e Ti CP	39

SUMÁRIO

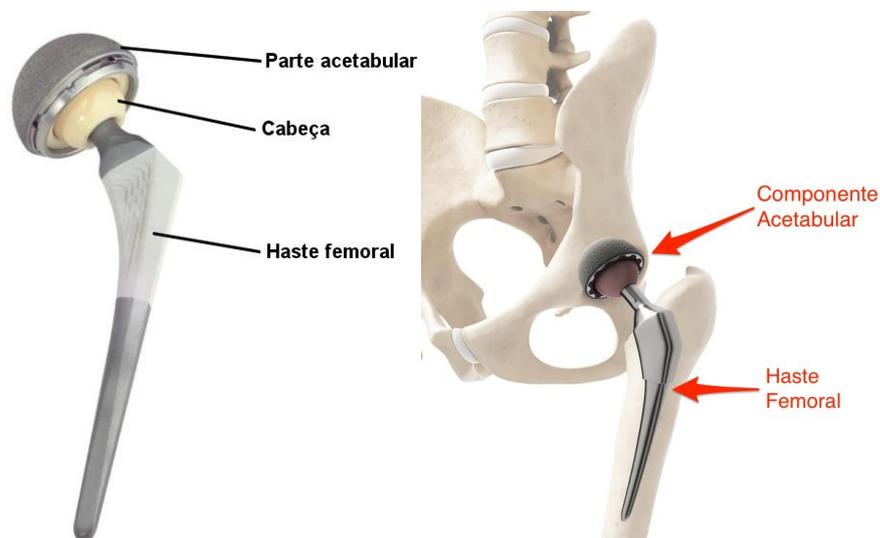
1	INTRODUÇÃO	10
2	OBJETIVOS	13
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
3.1	CONSIDERAÇÕES GERAIS	14
3.2	HISTÓRICO E DESENVOLVIMENTO DO TITÂNIO E SUAS LIGAS	15
3.3	CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E QUÍMICAS DO TITÂNIO	16
3.4	PROPRIEDADES MICROESTRUTURAIS DO TITÂNIO E SUAS LIGAS	17
3.5	LIGAS TERNÁRIAS DO TITÂNIO	19
3.6	RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO TITÂNIO E SUAS LIGAS	20
3.7	CITOTOXICIDADE	21
3.8	LIGAS QUATERNÁRIAS DE TITÂNIO	22
4	MATERIAIS E MÉTODOS	24
4.1	PREPARO DOS METAIS PARA FUSÃO	24
4.2	PROCESSAMENTO DA LIGA	25
4.3	TRATAMENTO TÉRMICO DE HOMOGENEIZAÇÃO E SOLUBILIZAÇÃO	27
4.4	CONFORMAÇÃO À FRIO DO LINGOTE	28
4.5	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	29
4.5.1	Microscopia Óptica	29
4.5.2	Análise por difração de Raios-x	30
4.6	CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA	30
4.6.1	Ensaio de Microdureza	30
4.7	RESISTÊNCIA À CORROSÃO	31
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
5.1	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	33
5.1.1	Microscopia Óptica	33
5.1.2	Difração de Raios-X	35
5.2	CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA	36
5.2.2	Medidas de Microdureza	36
5.3	RESISTÊNCIA À CORROSÃO	37
6	CONCLUSÃO	41
	REFERÊNCIAS	42

1 INTRODUÇÃO

O crescente uso dos biomateriais em sistemas biológicos como o corpóreo, tem requerido estudos para desenvolvimento de novos materiais que ao serem empregados em funções específicas, satisfaçam de modo eficiente a que foram projetados. Tais materiais podem ser constituídos por metais, cerâmicas e polímeros, os quais são definidos como biocompatíveis, podendo assim desempenhar diversos papéis em inúmeras partes do corpo humano. (KULKARNI et al., 2014).

A biocompatibilidade se refere a habilidade de um material desempenhar a função desejada no que diz respeito a uma terapia médica, sem provocar quaisquer efeitos locais ou sistêmicos indesejáveis no hospedeiro, mas gerando uma resposta celular ou tecidual benéfica naquela situação específica, e otimizando a atuação clínica relevante da mesma (WILLIANS, 2008), além de não causar quaisquer efeitos nocivos ao organismo no qual fora inserido, evitando assim o desencadeamento de reações alérgicas e ou inflamatórias quando em contato com tecidos vivos ou fluidos orgânicos corporais. (NIINOMI, 1998).

Figura 1 – Prótese coxo femoral isolada e aplicada.



Fonte: Greenhalgh (2009).

A aplicação de metais e suas ligas amplamente estudadas em aplicações biomédicas, devido as suas propriedades características, como resistência à corrosão e desgaste, biocompatibilidade e baixo módulo de elasticidade. Tais características são exigidas para aplicações biomédicas onde deve-se haver resistência no ambiente corpóreo (GEETHA et al., 2009; WILLIANS, 2009).

A partir de tais propriedades, o titânio e suas ligas que sempre foram utilizados em larga escala na indústria aeroespacial, química e esportiva de alta tecnologia, têm tido um bom papel na área biomédica desde 1960, sendo utilizados como materiais para implantes cirúrgicos devido a resistência à tração, aos efeitos dos fluidos corpóreos, flexibilidade e alto índice de resistência à corrosão. (AL-ZAIM et al., 2010; SUI et al., 2007; KANEKO et al., 2004; TARNITÃ et al., 2009.).

Um fator determinante para a biocompatibilidade é a resistência à corrosão, a qual no titânio e suas ligas deve-se a formação de óxidos estáveis em suas superfícies, e depende do meio ao qual está inserido, como por exemplo, fluídos fisiológicos à temperatura corpórea.

O titânio possui e exibe polimorfismo, ou seja, possui mais de uma forma cristalográfica, diferenciando-se de outros metais leves tais como o alumínio, possibilitando desenvolvimento de novas ligas a partir do titânio puro. Sua decomposição em soluções sólidas metaestáveis se torna possível, e também devido a suas transformações alotrópicas, fase intermediárias e intermetálicas resultam em diferentes microestruturas e propriedades. (ASM, 1980).

A partir de estudos realizados, surgiram as primeiras ligas compostas por níquel e titânio, apresentando propriedades tais como memória de forma e superelasticidade, sendo aplicadas atualmente na confecção de aparelhos ortodônticos, stents e clips (BIESIEKIERSKI et al., 2012; TAKAHASHI et al., 2002; LIU et al., 2007; ROSVALL et al., 2009; GERKE et al., 2009; BAUMANN, 2004).

Entretanto, casos de alergia e ou hipersensibilidade ao níquel, quando em contato com o corpo humano foram relatados (EL MEDAWAR et al., 2002; ELIADES et al., 2004; ALZAIN et al., 2010), sendo que o níquel é um composto químico apontado como possível causador de câncer aos seres humanos (LI et al., 2008).

Devido a citotoxicidade do níquel, aumentou-se o desenvolvimento de novas ligas a base de titânio com ausência de níquel, para que assim, fosse aumentado o grau de segurança dos materiais empregados nas diversas áreas biomédicas (AL-ZAIN et al., 2010 ; ARCINIEGAS et al., 2013).

Sendo assim, ligas de titânio com elementos beta estabilizadores como nióbio e tântalo apresentaram características potenciais para aplicações em materiais biomédicos, por possuírem propriedades como baixo módulo de elasticidade, memória de forma e biocompatibilidade (NIINOMI, 2003; BANERJEE et al., 2005; HAO et al., 2007; TONG et al., 2011). Dentre as ligas citadas, surgiu grande interesse sobre as binárias TiTa, devido a combinação de elevada resistência mecânica e baixo módulo de elasticidade, assim como as ligas binárias de TiNb, as quais apresentam menor citotoxicidade quando comparadas ao NiTi,

com reduzida liberação de íons nocivos ao organismo, decorrente da maior resistência a corrosão. (TONG et al., 2011; MCMAHON et al., 2012).

Foi verificado por Bertrand et al. (2010) que a liga ternária Ti₂₅Ta₂₅Nb apresenta resultados que mostram um aumento na resistência a passivação com o tempo de exposição em um meio corrosivo como o corpo humano, comprovando desta forma, que a adição dos elementos tântalo e nióbio influenciam de forma positiva no comportamento da liga (BERTRAND et al., 2010; DUTKIEWIEZ et al., 2005).

2 OBJETIVOS

O presente trabalho, tem como objetivo desenvolver e quantificar as principais características da liga quaternária de Titânio ($Ti_{25}Ta_{25}Nb_4Sn$) com o intuito de viabilizar seu uso como alternativa a outras ligas comumente utilizadas. Dessa forma, como objetivos específicos, esse trabalho se propõe a realizar as seguintes etapas:

- i. Processamento da liga;
- ii. Caracterização microestrutural da liga;
- iii. Caracterização mecânica da liga;
- iv. Ensaio de corrosão em comparativo com Ti CP e $Ti_{25}Ta_{25}Nb_3Sn$ desenvolvida anteriormente pelo grupo.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

Desde a antiguidade, utilizavam-se materiais naturais tais como madeira, ouro, marfim, couro, entre outros, como forma de substituir partes do corpo mutiladas (Huebsch, Mooney, 2009; Oladeji et al., 2012). Segundo Bergmann e Stumpf (2013) os primeiros biomateriais inertes usados pelos egípcios e romanos, foram o ouro e o marfim para substituição de ossos cranianos com avarias. A partir disso, os materiais foram sendo substituídos por aqueles de fácil acesso. Estudos arqueológicos concluíram que um osso de mandíbula humano, de origem Maia, que data do século 7 d.C., continha três pequenos fragmentos de coral que serviram como substitutos dos incisivos mandibulares, e com isso, os pesquisadores descobriram que houve formação de osso compacto em torno desses fragmentos de corais, integrando-o à mandíbula. Este caso foi considerado o exemplo mais antigo de implantes inseridos com sucesso em um ser humano vivo. Além disso, este exemplo demonstra que, durante muito tempo, materiais foram inseridos ao lado de tecidos orais como um substituto para dentes perdidos, sem conhecer seu efeito biológico. Esta prática primitiva continuou ao longo da Idade Média e Moderna, quando a odontologia foi considerada essencialmente o trabalho dos artesãos, sem qualquer base científica. (Bugarin Junior, Garrafa, 2007; Oladeji et al., 2012).

Figura 2 - Prótese mais antiga do mundo, confeccionada com dentes de diferentes pessoas em uma estrutura de ouro.



Fonte: Reuters (2010).

3.2 HISTÓRICO E DESENVOLVIMENTO DO TITÂNIO E SUAS LIGAS

O titânio obteve esse nome em homenagem aos titãs, que segundo a mitologia grega são filhos de Urano e Gaia, os quais foram presos na crosta terrestre de forma semelhante ao minério que contém tal elemento, o qual possui difícil extração. Sua primeira aparição na literatura data-se de 1791, em que um reverendo, mineralogista e químico britânico denominado Willian Gregor o encontrou a partir de um mineral conhecido como ilmenita, com composição FeTiO_3 . Em 1795 houve a primeira identificação do titânio como mineral, quando um químico alemão chamado Heinrich Klaproth conseguiu isolar o mineral em forma de óxido, denominando-o como rutilo ou TiO_2 , finalmente nomeando-o como titânio (LUTJERING & WILLIAMS, 2003).

Figura 3 – Ilmenita.



Fonte: UNESP do Campus de Rio Claro (2019).

Com a adição de alumínio, houve o aumento da resistência mecânica nas ligas de titânio, com isso houve uma maior procura de indústrias que produziram tais ligas para diversas aplicações. A liga Ti-5Al-2,5Sn foi a primeira a ser projetada para suportar aplicações em alta temperatura, tendo posteriormente a adição do molibdênio, β estabilizador, resultando na liga $\alpha + \beta$ Ti-7Al-4Mo, empregada quando maiores solicitações mecânicas eram requisitadas. Em 1954, uma liga $\alpha + \beta$ de maior destaque foi criada, a Ti-6Al-4V, aplicada ainda nos dias atuais, devido a excelente combinação de propriedades mecânicas, disponibilidade e custo, sendo essa a maior demanda no mercado de titânio mundial (WILLIAMS, 2003).

A liga Ti-6Al-4V inicialmente foi aplicada nas áreas militares e aeroespaciais, quando passou a ter utilidade na área biomédica devido a sua excelente resistência mecânica, mas com uma resistência a corrosão menor que a do titânio comercialmente puro. Porém, Walker et al., 1998, apontou em seus estudos possíveis danos em células do sistema nervoso central causadas por íons de alumínio, (sendo que a mesma, possuía baixa resistência ao desgaste e elevado módulo de elasticidade). (EISENBARTH et al., 2004; KOIKE et al., 2001). Diversos autores têm questionado a presença do alumínio e vanádio, uma vez que a liberação de íons desses elementos tem sido associada a doenças como mal de Alzheimer e inflamações nos tecidos, respectivamente (IKEDA et al., 2002; LIN et al., 2002).

Por essas razões relatadas anteriormente, novas ligas de titânio com a ausência de vanádio e alumínio são pesquisadas para aplicações biomédicas. Um exemplo foi a utilização da liga Ti-Al-Nb, que possui maior biocompatibilidade e propriedades mecânicas semelhantes da liga Ti-6Al-4V. (SEMLISTCH et al, 1992). Por outro lado, o tântalo é conhecido pela sua excelente tenacidade à fratura e facilidade quanto ao trabalho e manuseio do material. Sendo assim, o uso de ligas tendo em sua composição titânio e tântalo apresenta-se vantajoso na parte de pesquisa e aplicação. O efeito da presença de tântalo sobre o módulo de elasticidade dinâmico foi avaliado por ZHOU et al. (2004). Foram avaliados que as seguintes ligas: Ti-10Ta, Ti-20Ta, Ti-30Ta, Ti-40Ta, Ti-50Ta, Ti-60Ta, Ti-70Ta e Ti-80Ta têm como principal influencia o tântalo, o que se reflete nos resultados sendo que as ligas Ti-30Ta e Ti-70Ta exibiram os menores valores de módulo de elasticidade associados à melhor combinação de elevada resistência/baixo módulo, comparadas as outras composições avaliadas.

3.3 CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E QUÍMICAS DO TITÂNIO

De cor brilhante prateada, o elemento titânio de símbolo “Ti” e número atômico 22 é classificado como metal de transição do grupo 4. Apresenta excelente resistência mecânica específica (resistência à tração maior que 400 MPa e densidade 4,51 g/cm³), ponto de fusão em 1670 °C, a qual permite a formação de solução sólida substitucional com elementos de até 20% de seu raio atômico (0,145 nm). O estado de oxidação mais comum é o (+4), embora outros estados também sejam conhecidos, como (+3) e (+2). É um elemento altamente reativo e mesmo em temperaturas intermediárias forma solução sólida intersticial com elementos leves como hidrogênio, carbono, nitrogênio e oxigênio. Esses elementos são utilizados para aumento de resistência mecânica nos diversos graus do titânio comercialmente puro. (CALLISTER, 2002).

O titânio comercialmente puro é subdividido em quatro graus, os quais foram definidos pela American Society for Materials and Testing (ASTM), tais subdivisões diferem entre si basicamente pelo teor de ferro e dos elementos intersticiais, oxigênio e nitrogênio.

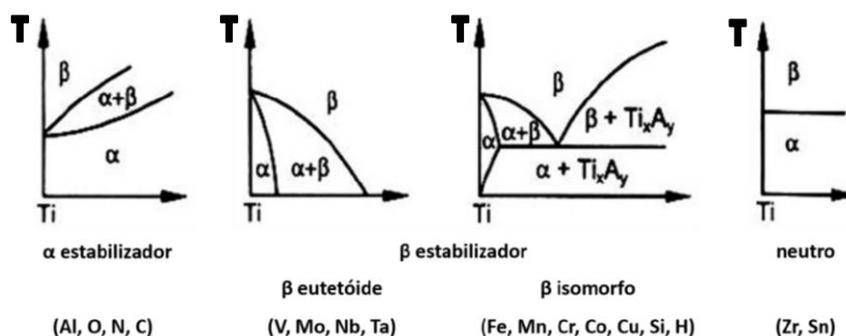
3.4 PROPRIEDADES MICROESTRUTURAIS DO TITÂNIO E SUAS LIGAS

Uma das principais características do titânio é a sua alotropia, em que o material possui a capacidade de apresentar mais de duas estruturas cristalinas diferentes. Em temperatura ambiente, apresenta-se com estrutura cristalina hexagonal compacta (HC), denominada fase alfa a qual mantém-se estável até 888°C, acima dessa temperatura, a estrutura passa para a cubica de corpo centrado (CCC), denominada como fase beta.

A temperatura de transformação de fase do titânio é chamada de β -transus, a qual recebe alta influência das adições de elementos substitutos e intersticiais. Tais elementos são classificados conforme a sua influência na temperatura de transformação de fase, podendo ser classificados como alfa-gênicos (α estabilizadores), beta-gênicos (β estabilizadores) ou neutros. Os responsáveis por elevar o valor da β transus são denominados de alfa-gênicos, enquanto que os quais reduzem são denominados de beta-gênicos, trazendo por consequência a ampliação da faixa de existência da fase β .

As ligas de titânio são classificadas como ligas alfa (α), alfa mais beta ($\alpha + \beta$) e beta (β), com subdivisões em near- α e β -metaestável. (LEYENS, PETERS, 2003). Dessa forma, os elementos de liga do titânio podem ser classificados como α estabilizadores (Al, O, N e C), β estabilizadores, que podem ser subdivididos em isomorfos (Mo, V, Nb e Ta) e eutetóides (Cr, Fe, Si, Ni, Cu, Mn e W), e elementos neutros (Zr e Sn). (LONG & RACK, 1998).

Figura 4 – Efeito de elementos de liga nos diagramas de fase das ligas de titânio (Representação genérica).



Fonte: Leyens, Peters (2003).

As ligas do tipo α são representadas pelo titânio comercialmente puro (Ti CP) e as ligas contendo elementos α estabilizadores. São denominadas como near- α , as quais possuem presença de menos de 10% de volume da fase β , devido a adição de elementos β estabilizadores. (LÜTJERING, WILLIAMS, 2003).

As ligas do tipo α e near- α não possuem transição dúctil-frágil, sendo, portanto, utilizadas para aplicações extremas baixas temperaturas (criogênicas). Elas também apresentam elevada resistência a fluência, o que garante o seu uso para altas temperaturas. (DESTEFANI & COMPANY, 1990). Tais ligas, apresentam como característica única a não alteração no 23 comportamento mecânico em confronto a tratamentos térmicos. (GILBERT, SHANNON, 1991; LÜTJERING, WILLIAMS, 2003).

As ligas do tipo $\alpha + \beta$ possuem como característica 10 a 50% em volume da fase β , tendo assim, uma grande variedade de microestruturas. (DESTEFANI & COMPANY, 1990; LÜTJERING, 1998). De maneira geral, essas ligas possuem boa resistência mecânica a temperatura ambiente e pode-se controlar suas propriedades, de uma forma geral, através de tratamentos térmicos. (DESTEFANI E COMPANY, 1990). Para tanto, sua aplicação é limitada em ambientes que exigem temperaturas elevadas, pois a presença da fase β diminui a resistência a fluência. (TITANIUM, 1998).

As ligas do tipo β possuem elementos β estabilizadores suficientes para evitar a transformação martensítica durante o resfriamento até temperatura ambiente. Com isso, tais ligas foram desenvolvidas como uma alternativa as do tipo $\alpha + \beta$, tendo visto que essas apresentam maior facilidade de conformação e podem ser endurecidas por precipitação. Por serem tratáveis termicamente, as ligas β apresentam uma resistência mecânica elevada, para temperaturas ambiente a aproximadamente 350°C. Esse aumento é devido a distribuição de fases obtidas após os tratamentos térmicos.

Em relação aos tratamentos térmicos, quando recozidas apresentam alta ductilidade (fator devido a estrutura CCC), e quando solubilizadas (o que retém grande parte de fase β) apresentam boa ductilidade, boa tenacidade, baixa resistência mecânica e excelente conformabilidade. As principais vantagens dessa classe de ligas são boa conformabilidade a frio quando solubilizadas, podendo ser atingida por envelhecimento níveis razoavelmente altos de resistência mecânica. Por outro lado, a alta densidade e baixa resistência à fluência são as principais desvantagens destas ligas, quando comparadas com as ligas de titânio do tipo $\alpha + \beta$. (MELLO, 2004).

Algumas ligas β apresentam valores de módulo de elasticidade próximos a 50 GPa. (YANG ZHANG, 2005).

O módulo de elasticidade é considerado uma propriedade chave quando trata-se de partes estruturais para implantes, sendo assim, o desenvolvimento de ligas de titânio tipo β podem ser uma grande alternativa na área biomédica, pois quanto mais próximo ao módulo do osso (o que está na faixa de 17 a 28 GPa) melhor a compatibilidade do material em substituição de uma função definida.

O módulo de elasticidade deve-se aproximar ao do osso devido ao efeito denominado *stress shielding*. Esse efeito é caracterizado pela transferência de carga dinâmica entre o implante e o osso, que é ocasionada pela diferença entre os seus módulos de elasticidade, acarretando em uma carga resultante insuficiente que o osso possa suportar, podendo levar à reabsorção óssea, falha do implante, e até mesmo o surgimento de uma nova fratura. (NIINOMI & NAKAI, 2011).

3.5 LIGAS TERNÁRIAS DO TITÂNIO

Como visto anteriormente, a liga de Ti-6Al-4V apresenta mais desvantagens do que vantagens, criando assim uma maior necessidade na geração de novas ligas de titânio. Com isso, algumas variações para as ligas contendo Ti-Ta-Nb e Ti-Nb-Sn foram estudadas nos últimos anos.

Takahashi et al. (2002) avaliaram no tratamento térmico um efeito com a microestrutura e com a adição de estanho em ligas compostas por Ti₁₆Nb₄Sn, o que levaram a concluir que o tratamento térmico possui grande influência na transformação de fase da liga estudada, e com isso a temperatura de transformação martensítica diminuiu de forma proporcional ao teor de estanho, constatando que para a cada acréscimo de 1% de estanho a uma diminuição de cerca de 120°C na temperatura de transformação martensítica.

Em outra linha de pesquisa, Rosalbino et al. (2012) avaliaram o comportamento corrosivo das ligas Ti₁₆Nb₅Sn e Ti₁₈Nb₄Sn, as quais foi possível obter resultados os quais apontaram que estas ligas formaram uma camada de passivação espontaneamente, assim como as ligas de NiTi. Contudo, a camada de passivação formada pelas ligas ternárias se mostrou mais resistente.

Bertrand et al. (2010; 2013) sugeriram uma nova liga contendo Ta e Nb em sua composição. A escolha de tais elementos deve-se à sua alta biocompatibilidade e capacidade de promover a redução do módulo de elasticidade. Esses elementos podem ser combinados com Zr, Sn ou Mo, podendo assim formar ligas ternárias e quaternárias de diferentes composições.

Em sua proposta na criação de uma liga ternária composta de Ti25Ta25Nb, pode-se constatar que na liga ocorre a estabilização da fase β após tratamento térmico de solubilização, devido a presença dos elementos tântalo e nióbio. Sendo que, verificaram um fenômeno de escoamento duplo na região elástica durante realização de ensaio de tração, devido a variação no módulo de elasticidade caracterizado pela transformação da fase β para α ". Tal fenômeno é indesejável para fabricação de próteses ortopédicas por possibilitar fraturas. (Li et al., 2008), mas, ao exibir comportamento superelástico, devido à transformação martensítica, pode ser uma ótima opção para aplicações ortodônticas.

Seguidamente de tal estudo, Tong et al. (2011) avaliaram duas ligas ternárias, Ti(35x)TaxSn e Ti(35x)TaxZr, onde ($x= 0,1 e 5$). Os resultados demonstraram que o estanho (Sn) foi considerado melhor β -estabilizador quando comparado ao zircônio (Zr). Além disso, também houve melhora na resistência a tração e corrosão da liga nos mesmos parâmetros de comparação. Dessa forma, os autores concluíram que o estudo dessa liga ternária visando o desenvolvimento de um novo biomaterial para aplicações biomédicas, é viável.

3.6 RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO TITÂNIO E SUAS LIGAS

Define-se como corrosão a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos. Tal deterioração representa alterações prejudiciais indesejáveis no material, tais como desgaste, variações químicas ou modificações estruturais, tornando-o inadequado para o uso a qual fora designado. Algumas variáveis precisam ser consideradas para quaisquer tipos de aplicação biomédica: material, meio e condições operacionais.

Outro importante aspecto que deve-se considerar é o pH do meio, o qual pode variar dependendo da ação local dos fluidos corpóreos e de biomoléculas como as proteínas podendo ocorrer a liberação de íons metálicos que podem combinar com estas biomoléculas de proteínas e enzimas, causando citotoxicidade e alergias ao organismo humano, assim como reações inflamatórias severas, resultando em dermatites de contato e lesões bucais (FIGUEIRA *et al.*, 2009).

Do ponto de vista biomédico, um pré-requisito fundamental para os biomateriais metálicos é que apresentem excelente resistência à corrosão quando em contato com fluidos corporais (GUO *et al.*, 2012). O titânio puro e as ligas a base de titânio, apresentam em sua superfície uma camada passiva constituída de dióxido de titânio (TiO₂), o que torna este material bioinerte e resistente à corrosão (MCMARON et al., 2012).

Vale salientar que alguns elementos de liga como nióbio e especialmente o tântalo apresentam uma excelente resistência a corrosão, sendo, portanto, ótimos elementos de liga para a área biomédica (BERTRAND et al., 2010). Porém, ligas de titânio biocompatíveis devem ser formadas por elementos atóxicos devido à liberação de íons induzida por fenômenos de corrosão no corpo humano. (GEETHA et al., 2009).

O titânio pode naturalmente formar alguns tipos de óxidos, como o TiO_2 , o qual é o mais estável e encontrado com maior facilidade na superfície do metal. De tal forma, ao entrar em contato com fluidos corpóreos, espera-se uma formação de uma camada passiva estável, a qual crie uma barreira eficiente contra a corrosão aplicada. Porém, a formação de tal filme não é estável, podendo ser vazado pontualmente em ambientes específicos, o que permite que haja o processo de corrosão, e com isso a liberação do produto obtido pela reação ao meio inserido, tendo assim conseqüentemente a liberação de possíveis efeitos nocivos ao organismo. (SUI et al., 2007).

3.7 CITOTOXICIDADE

A biocompatibilidade de um material deve-se à reação a qual ocorrerá ao corpo humano, com isso, os materiais com uso biomédico devem ser atóxicos sem provocar quaisquer reações alérgicas e/ou inflamatórias ao organismo humano.

São definidas como principais fatores de influência na biocompatibilidade a sua degradação quando inserido no ambiente corpóreo, e qual a resposta do hospedeiro, induzida pelo material.

Estudos comprovaram que elementos que possuem alto potencial de toxicidade como o Ni, Al e V, devem ser evitados na próxima geração de biomateriais. Com isso, houve um aumento no volume de tentativas para substituir tais elementos por outros de “liga β ” atóxicos (GEETHA et al., 2009; SMITH et al., 2011; BIESIEKIERSKI et al., 2012).

Algumas pesquisas mostraram que as novas ligas de titânio β obtiveram boas interações com as células humanas, comprovando assim que há uma boa biocompatibilidade entre eles, assim como elementos como Nb, Ta, Sn, entre outros, foram selecionados para o surgimento de novas ligas a base de titânio com menor módulo de elasticidade e elevada resistência mecânica e à corrosão. (CIMPEAN et al., 2012; NEACSU et al., 2015).

Tabela 1 – Impacto biológico dos materiais, onde a cor vermelha indica uma grande preocupação, a amarela indica uma preocupação moderada e a verde indica mínima ou nenhuma preocupação.

Elemento	Biocompatível	Carcinogênico	Genotóxico	Mutagênico	Citotóxico	Alergênico	Fácil Corrosão
Ti	SIM	NÃO	NÃO	NÃO	MÉDIO	NÃO	NÃO
Fe	NÃO	NÃO	SIM	MÉDIO	MÉDIO	NÃO	SIM
Ni	NÃO	SIM	SIM	SIM	SIM	SIM	SIM
Cu	NÃO	NÃO	SIM	SIM	SIM	SIM	SIM
Zr	SIM	NÃO	NÃO	NÃO	NÃO	NÃO	NÃO
Mo	NÃO	MÉDIO	SIM	SIM	NÃO	SIM	SIM
Ag	NÃO	NÃO	NÃO	NÃO	SIM	SIM	NÃO
Ta	SIM	NÃO	NÃO	NÃO	NÃO	NÃO	NÃO
Pt	NÃO	SIM	SIM	SIM	SIM	SIM	NÃO
Au	SIM	NÃO	NÃO	NÃO	SIM	NÃO	NÃO
Al	NÃO	NÃO	SIM	NÃO	NÃO	NÃO	NÃO
Sn	SIM	NÃO	NÃO	NÃO	NÃO	NÃO	NÃO

Fonte: Biesiekierski *et al.* (2012).

3.8 LIGAS QUATERNÁRIAS DE TITÂNIO

Assim como no caso das ligas ternárias contendo titânio na área biomédica, as ligas quaternárias tiveram o seu uso intensificado devido as excelentes propriedades mecânicas encontradas na obtenção de ligas com mais de três elementos. A busca da adição de outro elemento na liga de titânio deve-se à intenção de adicionar características próprias de outros elementos para que se obtenha uma liga com características desejadas as quais podem não ser atingidas em uma liga simples ou ternária.

A hipótese de se usar um elemento extra, deu-se por Bertrand *et al.* (2010; 2013), onde optou-se em adicionar ao titânio os elementos Tântalo e Nióbio, onde a escolha de tais elementos se deve à alta biocompatibilidade e capacidade de promover a redução do módulo de elasticidade de ligas de Titânio comercialmente comuns, como o caso das ligas NiTi.

Na proposta de Bertrand *et al.* (2010; 2013), obteve-se a liga ternária composta por Ti₂₅Ta₂₅Nb, onde constatou-se que houve a estabilização da fase β após realização de tratamento térmico, tendo de contrapartida a verificação do surgimento de um fenômeno indesejável, denominado de escoamento duplo na região elástica, o qual ocorre a transformação da fase β em fase α'' , o qual é indesejável na fabricação de próteses ortopédicas, pois possibilita fraturas. (Li *et al.*, 2008).

Devido ao surgimento do fenômeno de escoamento dupla na região elástica, houve a preocupação de encontrar uma solução para que assim, se torne viável o uso da liga ternária

de Ti₂₅Ta₂₅Nb para uso ortopédico, com isso, usou-se a avaliação de Takahashi et al. (2002) onde fora analisado, que a adição do elemento estanho tem forte influência sobre a transformação de fase da liga, uma vez que o estanho como dito anteriormente, é um elemento β estabilizador além de diminuir a temperatura de transformação martensítica. Outro fato importante observado quanto a adição de estanho fora analisado por Rosalbino et al. (2012) onde durante testes de corrosão as ligas contendo Sn possuíam camada de passivação mais resistentes do que as NiTi.

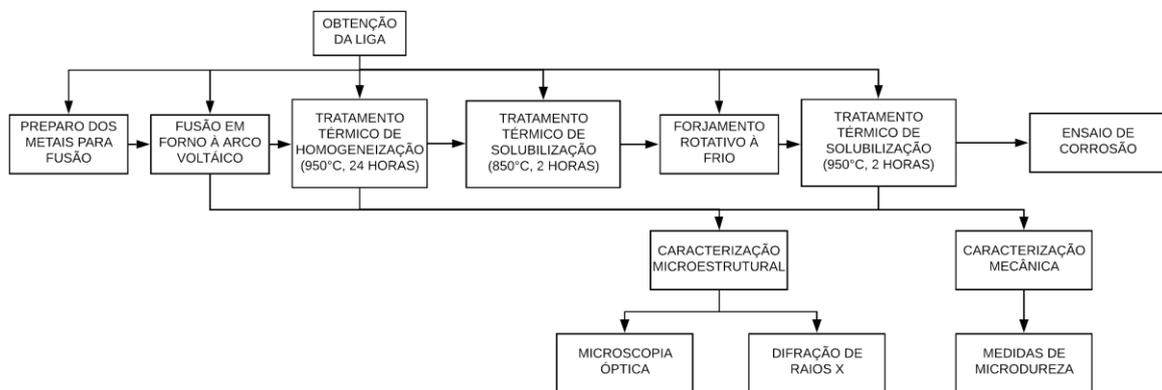
Tong et al. (2011) avaliaram duas ligas ternárias, Ti(35x)TaxSn e Ti(35x)TaxZr, sendo ($x= 0,1$ e 5). Os resultados demonstraram que o estanho foi considerado melhor β estabilizador quando comparado ao zircônio. Tendo em vista uma melhora na resistência a tração e corrosão da liga nos mesmos parâmetros de comparação. Sendo assim, fora concluído pelos autores que estudos de ligas contendo o estanho visando o desenvolvimento de um novo biomaterial para aplicações biomédicas é interessante.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Todo o processo de desenvolvimento, processamento e caracterização da liga de titânio Ti25Ta25Nb4Sn para aplicações biomédicas fora realizado da seguinte forma:

- Preparo dos metais para fusão e obtenção da liga;
- Processamento por fusão em forno de arco voltaico da liga obtida;
- Tratamentos térmicos (Homogeneização e Solubilização);
- Forjamento rotativo à frio;
- Tratamento térmico de Solubilização;
- Análises microestruturais (microscopia óptica e Difração de raios x);
- Análise mecânica (Microdureza);
- Ensaio de Corrosão (Curva de Polarização e Potencial em circuito Aberto)

Figura 5 – Fluxograma de desenvolvimento.



Fonte: Produção do próprio autor.

4.1 PREPARO DOS METAIS PARA FUSÃO

Para início da produção da liga, foi necessário a obtenção dos metais que seriam destinados à fusão sendo eles o titânio, tântalo, nióbio e estanho, os quais estavam em chapas metálicas de tamanho comercial (1 m x 1 m), que foram reduzidas a tamanhos variados (para conseguir atingir a massa desejada com a maior precisão possível) para que pudessem ser alocadas dentro do cadinho do forno de fusão a arco voltaico.

Após o processo anterior, os materiais passaram por processo de decapagem, o qual

possui como finalidade a limpeza e eliminação de possíveis óxidos presentes na superfície do metal, garantindo assim maior qualidade na liga a ser fundida. A decapagem constitui-se na imersão total o metal em uma solução química pré definida até que seja possível observar a limpeza na superfície do metal. Para o titânio e o tântalo utilizou-se uma mistura de HNO_3 – HF na proporção de 3:1, para o nióbio, HNO_3 – HF – H_2O na proporção de 2:2:1 e para o estanho, uma solução simples de 3% de HCl.

Após decapagem, os metais foram enxaguados em água corrente a fim de eliminar resquícios provenientes da decapagem, em seguida fora enxaguado com acetona e secados com o auxílio de um secador manual de ar quente.

4.2 PROCESSAMENTO DA LIGA

Com os metais devidamente preparados, foram pesados em balança analítica (SHIMADZU AY220) tendo como objetivo a obtenção de valores de massa próximos à proporção definida para a liga, a fim de garantir um controle na composição da mesma, a liga teve como composição 46% de titânio, 25% de tântalo, 25% de nióbio e 4% de estanho em massa.

Após procedimento de pesagem, os metais foram alocados, em ordem crescente de densidade para facilitar o processamento, pois quando ocorre a fusão, tendo o material de maior densidade na parte superior, faz com que haja maior homogeneização da mistura, no cadinho de cobre, o qual foi previamente higienizado, onde fora lixado para que houvesse total retirada de possíveis vestígios da última fusão realizada e posteriormente limpo com acetona e papel em todo o interior do forno e do cadinho. O cadinho fica disposto no interior do forno a arco voltaico, que possui uma câmara cilíndrica de aço inoxidável com paredes duplas para passagem de água para refrigeração, além de um sistema de vácuo dentro do forno com injeção de argônio, o qual além de transformar a atmosfera inerte, consegue por arraste retirar resquícios de quaisquer elementos que possam estar dentro da câmara devido ao seu grande tamanho de núcleo.

Tabela 2 – Densidade e quantidade de cada material utilizado.

Material	Quantidade	Densidade
Ta	25%	16,65 g/cm ³
Nb	25%	8,57 g/cm ³
Sn	4%	7,29 g/cm ³
Ti	46%	4,51 g/cm ³

Fonte: Produção do próprio autor.

A câmara possui janelas para fácil observação do que está sendo processado, um braço com uma ponta de tungstênio, a qual abre o arco voltaico com o material, realizando assim a fusão dos metais presentes.

Figura 6 – Sequencia utilizada no preparo das ligas, sendo: (a) metais para fusão alocados no cadinho de cobre; (b) Forno à arco voltaico utilizado; (c) Lingote obtido após processo de fusão.



Fonte: Produção do próprio autor.

O processo de fusão dos metais no forno consiste no emprego do princípio da soldagem, tendo como eletrodo de tungstênio com uma ponta de 45° e o ânodo sendo o cadinho de cobre refrigerado.

Antes da fusão é realizado o processo denominado de purga, que consiste no estabelecimento do vácuo na câmara de fusão, para retirada de oxigênio e outros elementos contaminantes, e posterior injeção de argônio, assegurando atmosfera inerte, repetindo-se esse processo por repetidas vezes.

Durante o processo de fusão dos metais, um braço flexível e rosqueado possibilita o

deslocamento linear do eletrodo sobre o material. Após cada passe os lingotes são rotacionados no cadinho sem a abertura do forno, sendo que são obtidos três lingotes menores (denominados botões) que darão origem ao lingote maior por união, tal metodologia é aplicada devido a capacidade volumétrica do cadinho de cobre, além de que garante total fusão de todos os metais usados.

4.3 TRATAMENTO TÉRMICO DE HOMOGENEIZAÇÃO E SOLUBILIZAÇÃO

Após obtenção pelo forno o lingote foi submetido a um tratamento térmico de homogeneização, em uma temperatura de 950°C em forno tubular de quartzo com atmosfera inerte de argônio e vácuo por 24 horas, seguido por um resfriamento lento no próprio forno, tal tratamento térmico possui o objetivo de o tornar o mais homogêneo possível.

Feito a homogeneização do lingote, o mesmo foi submetido a um tratamento térmico de solubilização com temperatura de 850°C em forno tubular com atmosfera inerte com argônio e vácuo por 2 horas, seguido de resfriamento brusco em água em temperatura ambiente. A solubilização teve como objetivo diminuir a dureza do lingote, para facilitar o próximo processo.

Figura 7 – Forno tubular usado para tratamentos térmicos, DMT da FEG-UNESP.



Fonte: Produção do próprio autor.

4.4 CONFORMAÇÃO À FRIO DO LINGOTE

Após os tratamentos os quais o material foi submetido, o mesmo passou por forjamento rotativo a frio (SWAGE) no Departamento de Materiais, do Campus de Lorena da Universidade de São Paulo, até que obtivesse um diâmetro final de 10 mm. O forjamento é um processo de conformação plástica que tem como objetivo modificar o formato do lingote, para facilitar a obtenção de corpos de prova para posteriores análises mecânicas. O processo constitui-se de atribuir compressão longitudinal ao lingote, através da passagem do mesmo por sequenciamento de martelos com tamanhos padronizados até atingir o diâmetro desejado.

Após forjamento, as barras foram submetidas a um novo tratamento térmico de solubilização a 950°C por 2 horas seguido de resfriamento rápido em água, nessa etapa a solubilização teve como objetivo reorganizar os grãos que foram fragilizados durante a forja, tendo assim um alívio das tensões presentes.

Figura 8 – Vista frontal do Equipamento de forja com lingote a ser conformado (SWAGE 3F FENN – DEMAR/EEL-USP).



Fonte: Produção do próprio autor.

4.5 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

As amostras de cada etapa do processo, sendo eles desde a bruta de fusão, até o tratamento térmico de solubilização final, foram retirados para que fossem analisadas as condições de processamento da liga quaternária Ti₂₅Ta₂₅Nb₄Sn. Para a realização da caracterização microestrutural, foram obtidas amostras que foram seccionadas transversalmente por um equipamento automático com posse de disco diamantado (ISOMET, BUEHLER), os quais geraram pequenas seções do lingote que foram embutidas em baquelite, para aquelas designadas para a microscopia óptica, e apenas separadas sem embutimento para aquelas designadas para a difração de raios-x.

4.5.1 Microscopia Óptica

As seções designadas para a caracterização por microscopia óptica foram embutidas em baquelite em uma temperatura de 170°C por um tempo de 7 minutos. O lixamento foi realizado por meio úmido com água e parafina, com o uso de lixas de carbetto de silício (SiC) de variadas granas da grandeza de 100 a 2000 em equipamento automatizado (METPREP 3), logo após cada passagem de lixa, aplicou-se banho ultrassônico nas amostras, a fim de remover partículas de SiC da superfície, o que poderia acarretar em danos superficiais.

Tabela 3 – Etapas aplicadas durante lixamento.

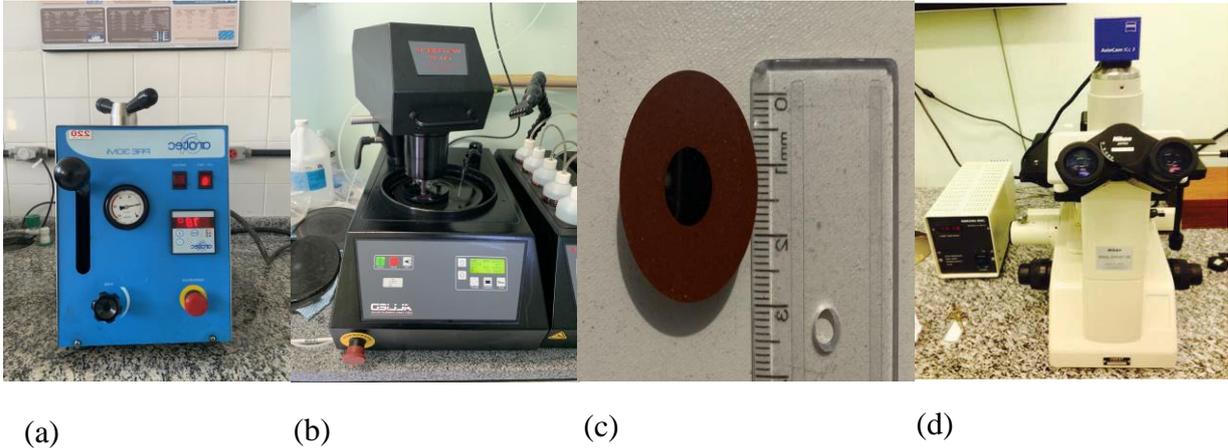
Número sequencial	Material utilizado	Tempo utilizado (minutos)
1	Água corrente	12
2	Banho ultrassônico em solução de água destilada com detergente comercial	15
3	Banho ultrassônico com álcool etílico - PA	10
4	Banho ultrassônico com Acetona - PA	10

Fonte: Produção do próprio autor.

Após lixamento e banho ultrassônico a fim de retirar resquícios das lixas, foi realizado o polimento em um pano especial (OP-CHEM, STRUES) e pasta de diamante (0,1µm a 1µm). Em seguida foi realizado o ataque químico, com uma solução de 10 mL de HF, 10 ml HNO₃ e

20 mL de glicerina, para análise da microestrutura em microscópio óptico (EPHIPOT 200, NIKON).

Figura 9 – Equipamentos utilizados: (a) equipamento de embutimento automático AROTEC – PRE 30Mi; (b) Politriz automática ALLIED – METPREP 3; (c) Amostra embutida, lixada e polida; (d) EPHIPOT 200 – NIKON.



Fonte: Produção do próprio autor.

4.5.2 Análise por difração de Raios-X

A análise das fases presentes foi feita por difração de raios-X no difratômetro da marca Rigaku modelo Dmax/2500PC (Japan), onde as amostras foram alocadas em um suporte e posicionadas em local determinado. Para a análise, foram utilizados os seguintes parâmetros de operação: potência de 40 kV, e corrente de 30 mA, comprimento de onda do Cu α , varredura entre os ângulos 30° e 90°, com velocidade angular de varredura de 0,2°/segundo.

4.6 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

4.6.1 Ensaio de Microdureza

Para a realização do ensaio foram reaproveitadas as amostras utilizadas para DRX. No ensaio de microdureza nas amostras empregou-se um microdurômetro 401WVY, WILSON INSTRUMENTS do Departamento de Materiais e Tecnologia, Faculdade de Engenharia, Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista. Sendo assim, foram realizadas 4 medidas em cada quadrante subdividido, totalizando 16 medidas por amostra, sendo utilizado

um penetrador com diamante tipo Vickers, de forma piramidal com base quadrada e ângulo de 136° entre seus planos, sendo usado os seguintes parâmetros: carga de 200 gramas (1,96 N) com tempo de aplicação de 10 segundos. Os resultados da microdureza foram fornecidos pelo próprio aparelho, o qual apresentava em um visor as diagonais das marcas produzidas para cada corpo de prova. Assim, a microdureza Vickers de cada amostra foi determinada através da média aritmética das leituras.

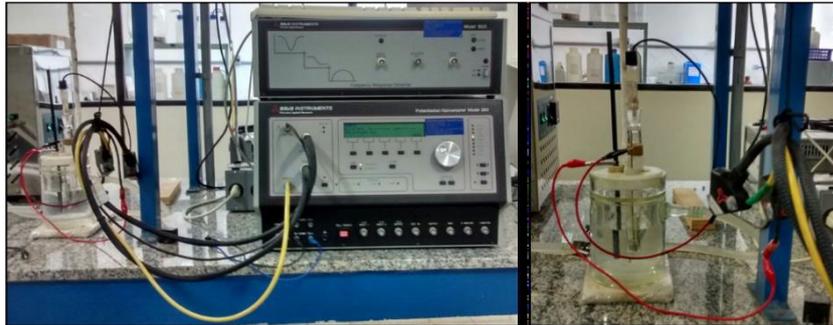
4.7 RESISTÊNCIA À CORROSÃO

Para avaliação da resistência a corrosão da liga quaternária Ti₂₅Ta₂₅Nb₄Sn, foram confeccionadas pastilhas (tablets) da liga quaternária e de Ti Cp, a fim de comparação, com dimensões de 8 mm de diâmetro por 3 mm de espessura, onde através de cola de prata, fixou-se de forma centralizada por 12 horas uma haste de cobre para obtenção do contato elétrico, tal conjunto fora embutido em resina epóxi que ficou totalmente curada após 24 horas da aplicação. Em seguida retirou-se a amostra do molde e a lixou com lixas de SiC com grana 100 de forma cautelosa até que a superfície a qual seria analisada ficasse totalmente exposta. Subsequentemente seguiu-se o processo de lixamento até grana 2000, com o propósito de deixar a superfície o mais plana possível.

Uma solução fora preparada anteriormente para uso no processo, no qual foi empregada uma solução com NaF 0,03 mol/L + NaCl 0,15 mol/L com um pH igual a 6, para o preparo de tal solução, calculou-se as massas necessárias de cada reagente, tendo uma massa de 1,262 g para o NaF e 8,859 g para o NaCl, os quais foram mensurados em uma balança analítica da marca SHIMDZU AY220, após pesagem dos sais, os mesmos foram adicionados em um balão de 1 L no qual mostrou um valor de pH igual a 6,01.

Assim que a amostra estivesse pronta, passou-se para a preparação do equipamento para o ensaio, o qual utilizou-se o EG&G INSTRUMENTS – PRINCETON APPLIED RESEARCH (PAR) – *Potenciostat/Galvanostat* Model 283 com banho com termostato, o qual foi devidamente higienizado para que assim fosse adicionada a solução previamente preparada. Após a adição da solução, o banho fora ligado com 30 minutos de antecedência numa temperatura pré-ajustada à 38°C , com o objetivo de garantir a homogeneidade da temperatura da solução pré-imersão da amostra. Após os 30 minutos, montou-se uma estrutura triangular composta de: eletrodo de trabalho, no caso a amostra, eletrodo referência ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$, $\text{KCl}_{\text{saturado}}$) e como contra eletrodo, o grafite.

Figura 10 – Célula utilizada nos ensaios de corrosão.



Fonte: Produção do próprio autor.

Iniciou-se o software do ensaio, denominado 352 SoftCorr III, o qual foi inicialmente resetado para que o mesmo estivesse sem informações que possam criar resultados falsos durante o processo de análise. Em seguida foram realizadas as ligações elétricas necessárias, sempre atentando para que todas as junções estivessem devidamente conectadas. Posteriormente o esquema triangular montado foi imergido tendo cautela para que a haste de cobre não estivesse em contato com a solução, com isso abriu-se a célula do equipamento e assim iniciou-se o software, o qual mediu-se o potencial em função do tempo o qual estava pré-determinado em 3 horas.

Após passado algum tempo desde a polarização em circuito aberto, fora inserido no software dados para prosseguir com o ensaio, variando o intervalo de -0,50 V a 3,0 V, com uma velocidade de varredura de potencial de 1 mV/s.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após realização de toda a parte de obtenção e processamento da liga de titânio, assim como ilustrado no fluxograma a cima, fora retiradas amostras das etapas dos processos realizados anteriormente, com o objetivo de observar o comportamento microestrutural e mecânico da liga comparando com resultados obtidos por outros autores.

5.1 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

5.1.1 Microscopia Óptica

Em toda a análise de microscopia óptica, observa-se que na liga de titânio $Ti_{25}Ta_{25}Nb_4Sn$ há mudanças microestruturais conforme a mesma passa por fusão em forno a arco voltaico e tratamentos térmicos como a homogeneização e solubilização.

Após fusão em forno a arco voltaico, onde ocorre o resfriamento rápido da liga devido ao uso do cadinho de cobre refrigerado a água, observa-se formação dendrítica típica de ligas monofásicas submetidas a resfriamento rápido, como pode ser observado na figura 11.

Posteriormente, na segunda condição analisada, houve a realização do tratamento térmico de homogeneização em forno tubular com atmosfera inerte de $950^{\circ}C$ por 24 horas seguido de resfriamento lento dentro do próprio forno, com isso, observou-se grãos grosseiros com tamanhos iguais ou maiores que 100μ , como é possível observar na figura 12.

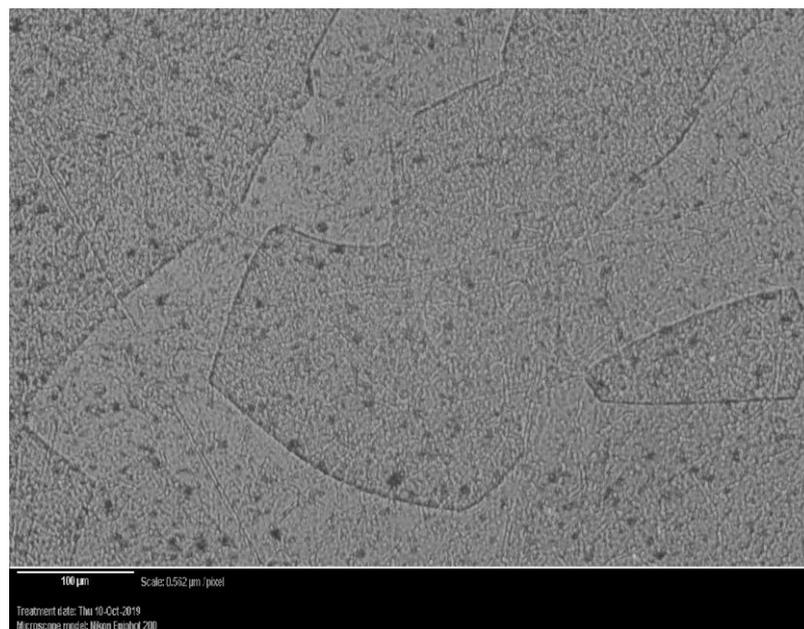
Na ultima condição de processamento, a liga foi solubilizada em forno tubular com atmosfera inerte com os parâmetros de $950^{\circ}C$ por 2 horas com resfriamento brusco em água corrente, no qual houve alívio das tensões de deformação ocasionadas pelo forjamento a frio, onde ocorreu redução de grão com a formação de uma micro estrutura refinada, conforme observado na figura 13.

Figura 11 – Imagem de microscopia óptica da liga quaternária Ti25Ta25Nb4Sn na condição bruta de fusão.



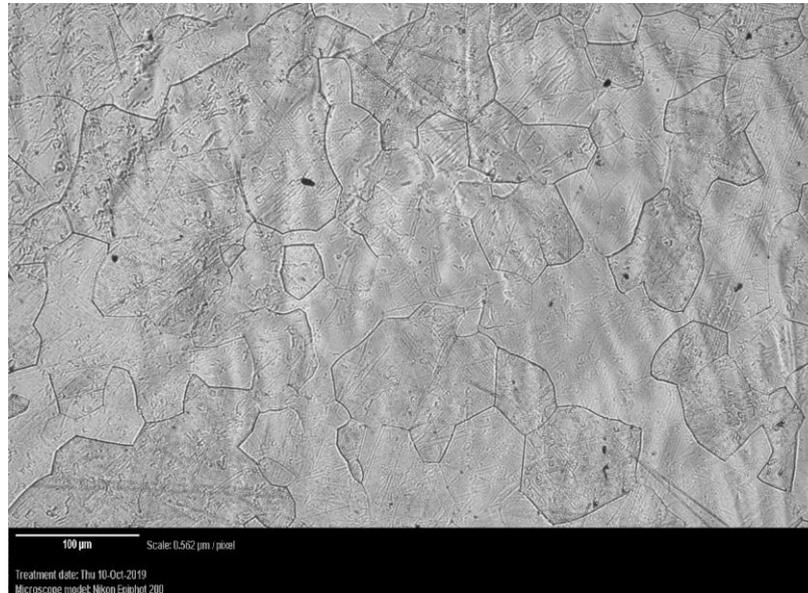
Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 12 – Imagem de microscopia óptica da liga quaternária Ti25Ta25Nb4Sn após a homogeneização.



Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 13 – Imagem de microscopia óptica da liga quaternária Ti25Ta25Nb4Sn após a solubilização.



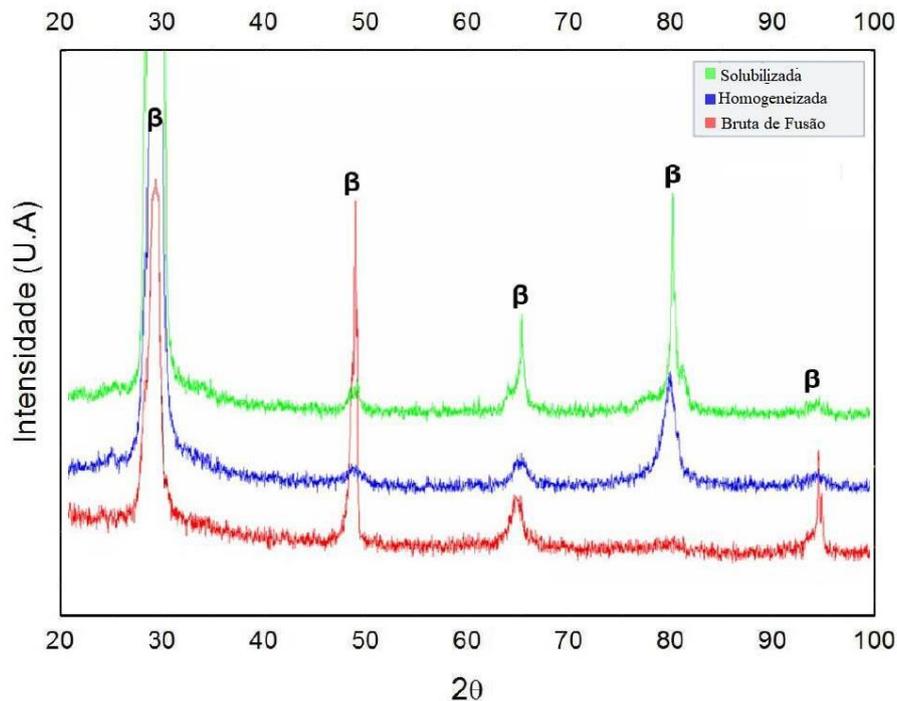
Fonte: Produção do próprio autor.

5.1.2 Difração de Raios-X

A análise realizada por difração de raios-X mostrou-se uma grande presença da fase β nas três condições avaliadas, como é possível observar na figura 14, sem a ocorrência de transformação de fase, mesmo após realização de diferentes tipos de tratamento térmico. Com isso, é possível observar em outro estudo, realizado por Bertrand et al. (2010), onde a liga ternária Ti25Ta25Nb possui presença da fase β , assim como no estudo de Seixas (2015) que observou que a fase β permaneceu estável mesmo após a adição de 3% de estanho.

Sendo assim, ao comparar os resultados citados a cima com os obtidos com a quaternária Ti25Ta25Nb4Sn, pode-se concluir que a fase β permanece estável mesmo após uma maior adição de estanho.

Figura 14 – Espectro obtido por difração de raios-X da liga Ti25Ta25Nb4Sn nas condições avaliadas.



Fonte: Produção do próprio autor.

5.2 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

Para a caracterização mecânica, foi realizado ensaio de microdureza nas amostras retiradas nas condições de bruta de fusão, homogeneização e solubilização.

5.2.1 Medidas de Microdureza

Como observado a partir da tabela 4, as análises de microdureza nas condições de bruta de fusão e homogeneização obtiveram valores próximos, sendo estes 194 HV e 202 HV respectivamente. Tais resultados mostram que houve uma pequena recristalização dos grãos, com a mudança e rearranjo da microestrutura. Os resultados obtidos após a solubilização foi de 184 HV, valor resultante devido a predominância da fase β . Vale salientar que tais valores são inferiores aos encontrados na literatura para a liga NiTi, o qual possui uma microdureza em torno de 280 HV, e por outro lado, próximos aos encontrados por Seixas (2015) para a liga quaternária Ti25Ta25Nb3Sn, os quais foram de 185 ± 6 HV para a condição bruta de fusão, 210 ± 9 HV para condição homogeneizada e 196 ± 8 HV para a solubilizada.

Tabela 4 – Medidas de microdureza das amostras em cada condição de processamento da liga.

MICRODUREZA		
Bruta de Fusão	Homogeneizada	Solubilizada
194 HV	202 HV	184 HV

Fonte: Produção do próprio autor.

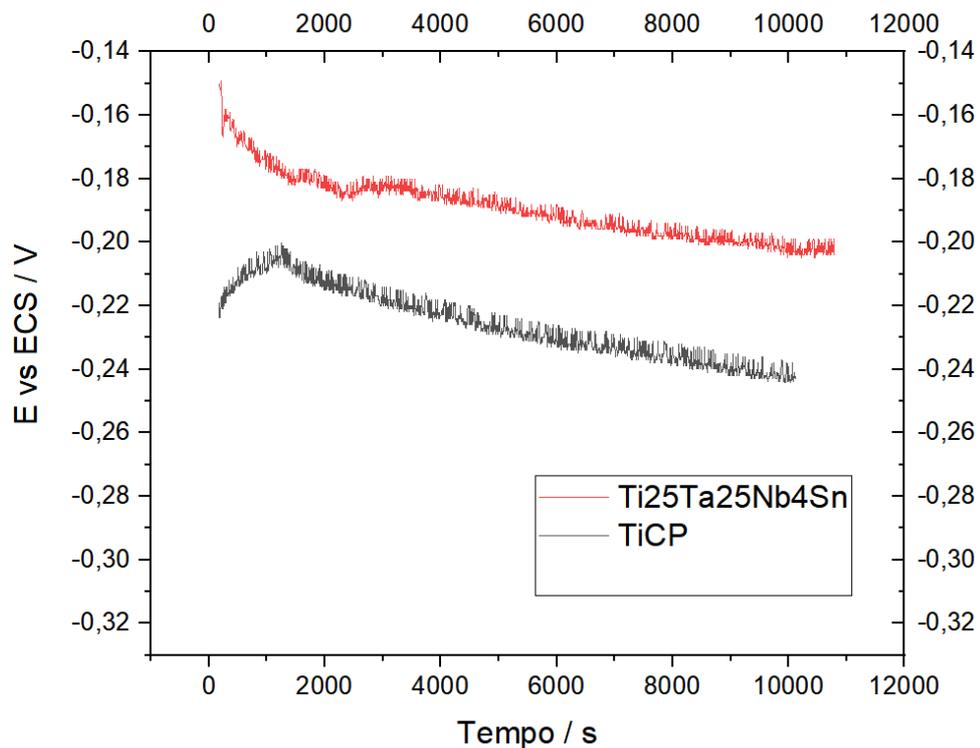
5.3 RESISTÊNCIA À CORROSÃO

O ensaio de resistência à corrosão na liga Ti₂₅Ta₂₅Nb₄Sn foi realizada a fim de comparar seu comportamento frente a um meio corrosivo (fluoretado) em comparação ao Ti CP e a liga quaternária Ti₂₅Ta₂₅Nb₃Sn frente a adição do elemento estanho.

Koibe et al. (2001) observaram que a resistência à corrosão do titânio puro em meios ácidos resulta em dissolução do mesmo quanto menor for o pH em que o metal está sujeito, na mesma linha, Castro et al. (2015) confirmaram em seus estudos em fios ortodônticos que em meios ácidos principalmente naqueles contendo íons fluoretos, ocorre a aceleração no processo de corrosão do titânio e suas ligas.

Com base nas pesquisas realizadas por Rezende et al. (2008) e Alves et al. (2004), neste estudo foram realizados ensaios eletroquímicos de monitorização do potencial de circuito aberto (OCP) e análise de curvas de polarização com o emprego de meio fluoretado. Como ilustrado na figura 15, a curva referente a liga quaternária Ti₂₅Ta₂₅Nb₄Sn se apresenta de forma mais positiva do que a curva designada ao titânio comercialmente puro, tal fato faz com que a liga quaternária seja considerada mais nobre do que o titânio comercialmente puro. Também é possível observar grande presença de ruídos em ambas as curvas, tal fato se deve a oscilações provocadas por fatores externos, sejam eles a superfície da amostra, constituição física e química dos eletrodos, aterramento do sistema elétrico do equipamento, entre outros.

Figura 15 – Curvas de polarização do OCP da liga quaternária Ti25Ta25Nb4Sn e Ti CP.

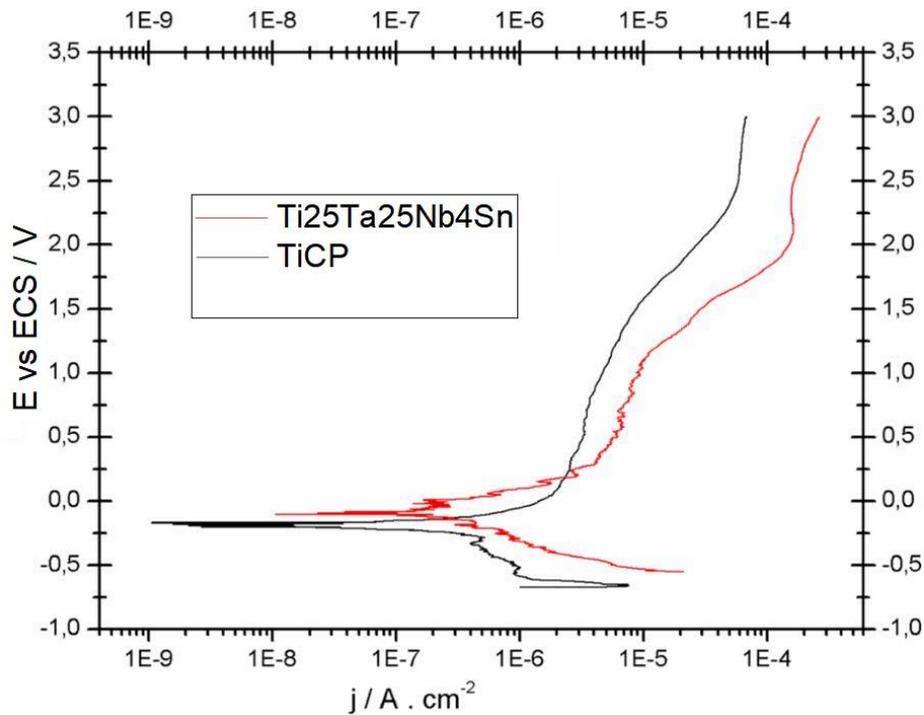


Fonte: Produção do próprio autor.

Vale salientar que o fato da liga ser considerada mais nobre, ou seja, ter valor de potencial mais positivo do que o titânio comercialmente puro, não significa que o mesmo possui necessariamente uma maior resistência à corrosão, mas sim que há maior formação de espécies mais estáveis, principalmente de óxidos de titânio, caracterizando assim uma melhor formação do filme passivo na superfície do material. Com isso, há certa coerência com o estudo recente de Wu et al. (2015), onde concluíram que a adição do elemento estanho faz com que haja a formação de uma camada passiva mais espessa e uniforme na superfície do material, mantendo assim uma maior estabilidade do mesmo.

Para a polarização potenciodinâmica, conforme a figura 16, é possível determinar a densidade de corrente de corrosão (j_{corr}) e o potencial de corrosão (E_{corr}) de cada um dos materiais, os quais são medidos através de linhas que tangenciam a região catódica ou anódica e interceptam o eixo de potencial medido como é possível observar na tabela 5.

Figura 16 – Curvas de polarização potenciodinâmica para liga quaternária Ti₂₅Ta₂₅Nb₄Sn e Ti CP.



Fonte: Produção do próprio autor.

Tabela 5 – Parâmetros eletroquímicos extraídos das curvas de polarização potenciodinâmica da liga quaternária Ti₂₅Ta₂₅Nb₄Sn e Ti CP.

AMOSTRA	E_{corr} (mV)	J_{corr} (A/cm ²)
Ti CP	-0,23	1,22 x 10 ⁻⁶
Ti ₂₅ Ta ₂₅ Nb ₄ Sn	-0,19	1,7 x 10 ⁻⁷

Fonte: Produção do próprio autor.

Com isso, é possível associar a densidade de corrente com a velocidade com que o material sofre corrosão em determinado meio, sendo assim, a liga quaternária Ti₂₅Ta₂₅Nb₄Sn apresenta menor valor de densidade de corrente quando comparada com o Ti CP pelo gráfico, e menor que a liga quaternária Ti₂₅Ta₂₅Nb₃Sn pela literatura.

Tal afirmação mostra que a liga quaternária aqui estudada apresenta maior resistência à corrosão dentre os materiais quais foram comparados, ou seja, a liga Ti₂₅Ta₂₅Nb₄Sn possui uma menor velocidade de quebra da camada passiva que é formada por óxidos de titânio na superfície do mesmo.

Bertrand et al. (2010) evidenciaram em seu estudo com a liga Ti₂₅Ta₂₅Nb que a mesma possui baixas taxas de densidade de corrosão em comparação ao Ti CP, caracterizando assim um material muito estável. As taxas de liberação de íons, ou seja, a taxa de corrosão, foram menores na liga ternária do que o Ti CP, mostrando assim os efeitos benéficos dos elementos tântalo e nióbio.

A presença do elemento estanho foi estudado por Guo et al. (2012), onde confirmaram que este elemento estabiliza uma maior quantidade de fase β na liga Ti₆₅Ta_(35-x)Sn_x (x=0,1,3,5), com uma melhora na resistência a corrosão devido à diminuição da densidade de corrente do material. Assim como Seixas (2015) em seu estudo com a liga quaternária Ti₂₅Ta₂₅Nb₃Sn, confirmou também uma densidade de corrente menor que a liga Ti₂₅Ta₂₅Nb e o Ti CP.

Com isso, é possível observar que ligas contendo elementos como titânio (Ti), tântalo (Ta), e nióbio (Nb) são promissoras a longo prazo na utilização em materiais biomédicos, assim como a adição do elemento estanho (Sn) pode contribuir para a melhora nas propriedades de corrosão das ligas a base de titânio.

6 CONCLUSÃO

Conclui-se que:

- Com as análises microestruturais realizadas comprovou-se a predominância da fase β ;
- Assim como a análise de raios-x evidenciou que mesmo após tratamentos térmicos, a fase β permanece predominante na liga;
- O tratamento térmico de homogeneização melhora a microestrutura do material;
- O tratamento térmico de solubilização além de promover o alívio de tensões ocasionados pelo forjamento a frio, faz com que haja um maior refino do tamanho de grão e mantendo a predominância da fase β na liga;
- Os ensaios de microdureza realizados na liga quaternária Ti₂₅Ta₂₅Nb₄Sn evidenciam valores inferiores aos encontrados no Ti CP e no Ti₂₅Ta₂₅Nb₃Sn, o que era esperado com o aumento em peso do Sn, elemento com baixa dureza;
- O ensaio de corrosão comprovou que a liga quaternária Ti₂₅Ta₂₅Nb₄Sn possui resultados satisfatórios de resistência à corrosão quando comparada com o Ti CP e a liga quaternária Ti₂₅Ta₂₅Nb₃Sn.

REFERÊNCIAS

- ACKERMAN, J. L. *et al.* Round table: nitinol wire. **Journal of Clinical Orthodontics**, Boulder, v. 12, n. 7, p. 479-85, jul. 1978. Disponível em: <https://www.jco-online.com/archive/1978/07/749/>. Acesso em: 20 abr. 2019.
- AL-ZAIN, Y. *et al.* Shape memory properties of Ti-Nb-Mo biomedical alloys. **Acta Materialia**, Amsterdam, v. 58, p. 4212-4223, 2010.
- AMERICAN SOCIETY FOR METALS (ASM). **Metals Handbook**. 9. ed. Ohio: ASN, 1980. v. 9. p. 456-475.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM F67**: standard specification for unalloyed titanium, for surgical implant applications. Philadelphia: ASTM, 2006.
- ANDERSON, C. *et al.* Corrosion resistant titanium alloys for medical tools and implants. **Journal of Powder Metallurgy & Mining**, Los Angeles, v. 2, n. 110, p. 2, ago. 2013. Disponível em: <https://www.omicsonline.org/open-access/corrosion-resistant-titanium-alloys-for-medical-tools-and-implants-2168-9806.1000110.php?aid=16574>. Acesso em: 20 abr. 2019.
- ARCINIEGAS, M. *et al.* New Ni-free superelastic alloy for orthodontic applications. **Materials Science and Engineering**. Amsterdam, v. 33, n. 6, p. 3325-3328, ago. 2013. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/23706217/>. Acesso em: 22 abr. 2019.
- BAUMANN, M. A. Nickel–titanium: options and challenges. **The Dental Clinics of North America**, Philadelphia, v. 48, p. 55-67, ago. 2004. Disponível em: <https://endoexperience.com/documents/nitioptionsandchallenges.pdf>. Acesso em: 19 abr. 2019.
- BERTRAND, E.; CASTANY, P.; GLORANT, T. Investigation of the martensitic transformation and the damping behavior of a superelastic Ti–Ta–Nb alloy. **Acta Materialia**, Amsterdam, v. 61, n. 2, p. 511-518, jan. 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645412006982>. Acesso em: 21 abr. 2019.
- BERTRAND, E. *et al.* Synthesis and characterisation of a new superelastic Ti–25Ta–25Nb biomedical alloy. **Journal of The Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, Amsterdam, v. 3, n. 8, p. 559-564, jul. 2010. Disponível em: <https://europepmc.org/article/med/20826361>. Acesso em: 25 abr. 2019.
- BIESIEKIERSKI, A. *et al.* A new look at biomedical Ti-based shape memory alloys. **Acta Biomaterialia**, Amsterdam, v. 8, n. 5, p. 1661-1669, maio 2012. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1742706112000256>. Acesso em: 28 abr. 2019.
- CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais**. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. p. 175-176.

DESTEFANI, J. D.; COMPANY, B. C. Introduction to Titanium and Titanium alloys. *In: AMERICAN SOCIETY FOR METALS (ASM). Properties and selection: nonferrous alloys and special-purpose materials. Handbook.* Ohio: ASM International, 1990. v. 2, p. 1770-1782.

DUAN, K.; WANG, R. Surface modifications of bone implants through wet chemistry. **Journal of Materials Chemistry**, Cambridge, v. 16, n. 24, p. 2309-2321, abr. 2006.

Disponível em:

<https://pubs.rsc.org/no/content/articlelanding/2006/jm/b517634d/unauth#!divAbstract>. Acesso em: 2 mar. 2019.

DUTKIEWICZ, J. *et al.* Microstructure and mechanical properties of nanocrystalline titanium and Ti-Ta-Nb alloy manufactured using various deformation methods. **Physica Status Solidi (a)**, v. 202, n. 12, p. 2309-2320, 2005.

EISENBARTH, E. *et al.* Biocompatibility of β -stabilizing elements of titanium alloys. **Biomaterials**, v. 25, p. 5705-5713, 2004.

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

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1389034402000412>. Acesso em: 1 mar. 2019.

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**, Philadelphia, v. 125, n. 1, p. 24-9, jan. 2004. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S088954060300742X>. Acesso em: 7 mar. 2019.

FIGUEIRA, N. *et al.* Corrosion behaviour of NiTi alloy. **Electrochimica Acta**, v. 54, p. 921-926, maio 2009.

GALL, K. *et al.* Effect of microstructure on the fatigue of hot-rolled and cold-drawn NiTi shape memory alloys. **Materials Science and Engineering A**, Amsterdam, v. 486, p. 389 – 403, jul. 2008. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509307018242>. Acesso em: 21 abr. 2019

GEETHA, M. *et al.* Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopedic implants: a review. **Progress in Materials Science**, Oxford, v. 54, p. 397-425, maio 2009. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079642508001126>. Acesso em: 25 abr. 2019

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

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897209003363>. Acesso em: 26 abr. 2019.

GILBERT, R.; SHANNON, R. heating treatment of titanium and titanium alloys. *In: AMERICAN SOCIETY FOR METALS (ASM). Heat Treating*. Handbook. Ohio: ASM International, 1991. v. 4, p. 2043-2071.

GUO, B. et al. Effect of Sn addition on the corrosion behavior of Ti-Ta alloy. **Materials and Corrosion**, Weinheim v. 63, n. 3, p. 259-263, set. 2010. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/maco.201005824>. Acesso em: 28 abr. 2019.

GURGEL, J. A.; RAMOS, A. L.; KERR, S. D. Fios Ortodônticos. **Dental Press Ortodontia Ortopedia Facial**. Maringá, v. 6, n. 4, p. 103-114, jul.- ago. 2001. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S1415-54192007000100008&script=sci_arttext&tlng=pt. Acesso em: 29 abr. 2019.

HAO, Y. L. *et al.* Elastic deformation behaviour of Ti-24Nb-4Zr-7.9Sn for biomedical applications. **Acta Biomaterialia**, Amsterdam, v. 3, n. 2, p. 277-286, jul. 2008. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1742706106001528>. Acesso em: 1 mar. 2019.

HEBING, C.; FRENZEL, J.; SHABALOVSKAYA, S. Effect of martensitic transformation on the performance of coated NiTi surfaces. **Materials Science and Engineering**, Amsterdam, v. 486, p. 461-469, 2008. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509307016632>. Acesso em: 5 mar. 2019.

JUANITO, G. M. P. *et al.* Effect of fluoride and bleaching agents on the degradation of titanium: literature review. **Dentistry**, Chicago, v. 5, n. 273, p. 2161-2162, 2015.

KANEKO, K. *et al.* Delayed fracture of beta titanium orthodontic wire in fluoride aqueous solution. **Biomaterials**, Amsterdam, v. 24, n. 12, p. 2113-2120, maio 2003. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142961202006427>. Acesso em: 16 abr. 2019.

KANEKO, K. *et 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**, Lawrence, v. 74, n. 4, p. 487-95, ago. 2004. Disponível em: <https://meridian.allenpress.com/angle-orthodontist/article/74/4/487/57890/Degradation-in-Performance-of-Orthodontic-Wires>. Acesso em: 22 maio 2019.

KOIKE, M.; FUJII, H. The corrosion resistance of pure titanium in organic acids. **Biomaterials**, Amsterdam, v. 22, n. 21, p. 2931-2936, nov. 2001. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142961201000400>. Acesso em: 7 maio 2019.

KULKARNI, M. *et al.* Biomaterial surface modification of titanium and titanium alloys for medical applications. **Nanomedicine**, London, v. 111, p. 111, maio 2014.

KUSY, R.P. Ongoing innovations in biomechanics and materials for the new millennium. **The Angle Orthodontist**, Lawrence, v. 117, p. 366-376, out. 2000. Disponível em: <https://meridian.allenpress.com/angle-orthodontist/article/70/5/366/57550/Ongoing-Innovations-in-Biomechanics-and-Materials>. Acesso em: 12 maio 2019.

LAHEURTE, P.; EBERHARDT, A.; PHILIPPE, M. J. Influence of the microstructure on the pseudoelasticity of a metastable beta titanium alloy. **Material Science and Engineering A396**, Abingdon, p. 23-230, abr. 2005. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509305000614>. Acesso em: 25 abr. 2019.

LEYENS, C.; PETERS, M. **Titanium and titanium alloys: fundamentals and applications**. Köln, Germany: DLR- German aerospace center, Institute of materials research, Wiley-VCH, 2003. p. 379.

LI, S. J. *et al.* Fatigue properties of a metastable β -type titanium alloy with reversible phase transformation. **Acta Biomaterialia**, Amsterdam, v. 4, n. 2, p. 305-317, mar. 2008.

Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S174270610700164X>. Acesso em: 29 abr. 2019.

LIU, Y. *et al.* Influence of calcium phosphate crystal assemblies on the proliferation and osteogenic gene expression of rat bone marrow stromal cells. **Biomaterials**, Brussels, v. 28, n. 7, p. 1393-1403, mar. 2007. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142961206009562>. Acesso em: 15 maio 2019.

LONG, M.; RACK, H. J. Titanium alloys in total replacement a material science perspective. **Biomaterials**, Amsterdam, v. 19, p. 1621-1639, set. 1998. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142961297001464>. Acesso em: 1 jun. 2019.

LUTJERING, G.; WILLIAMS, J. C. **Titanium: engineering materials and processes**. 2. ed. Berlin: Springer-Verlag, 2003. 441 p.

LUTJERING, G. C. **Materials Science & Engineering A**, v. 243, p. 32-45, 1998.

MCMAHON, R. E. *et al.* A comparative study of the cytotoxicity and corrosion resistance of nickel–titanium and titanium–niobium shape memory alloys. **Acta Biomaterialia**, Amsterdam, v. 8, n. 7, p. 2863-2870, 2012. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1742706112001298>. Acesso em: 29 abr. 2019.

MELLO, G. M. R. **Efeito de elementos betagênicos na estabilidade de fases e propriedades de ligas de Titânio para implantes ortopédicos**. 2004. 102 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual de Campinas, Guaratinguetá, 2004.

MIYAZAKI, S.; OTSUKA, K.; WAYMAN, C. M. **Medical and Dental Applications of Shape Memory Alloys**. Cambridge: Cambridge University Press, 1999.

NIINOMI, M. Mechanical properties of biomedical titanium alloys. **Materials Science & Engineering**, Bethesda, p. 231-236, mar. 1998. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092150939700806X>. Acesso em: 25 abr. 2019.

NIINOMI, M. Recent research and development in titanium alloys for biomedical applications and goods. **Science and Technology of Advanced Materials**, Abingdon, v. 4, p. 445-454, set. 2003. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1016/j.stam.2003.09.002/meta>. Acesso em: 21 maio 2019.

NIINOMI, M.; NAKAI, M. Titanium-based biomaterials for preventing stress shielding between implant devices and bone. **International Journal of Biomaterials**, London, v. 2011, p. 10, mar. 2011. Disponível em: <https://www.hindawi.com/journals/ijbm/2011/836587/>. Acesso em: 25 maio 2019.

OLIVEIRA, P. T.; NANJI, A. Nanotexturing of titanium-based surfaces upregulates expression of bone sialoprotein and osteopontin by cultured osteogenic cells. **Biomaterials**, Amsterdam, v. 25, p. 403-413, fev. 2004. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142961203005398>. Acesso em: 1 jun. 2019.

PÉRTILE, L. B. **Caracterização mecânica e eletroquímica in vitro e in vivo da liga NiTi**. 2005. Dissertação de mestrado - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

RACK, H. J.; QAZI, J. I. Titanium alloys for biomedical applications. **Materials Science and Engineering C**, Amsterdam, v. 26, p. 1269-1277, nov. 2004. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11837-004-0253-9>. Acesso em: 24 maio 2019.

RAHILLY, G., PRICE, N. Nickel allergy and orthodontics. **Journal of Orthodontics**, Oxford, v. 30, n. 2, p. 171-74, jun. 2003. Disponível em: <https://journals.sagepub.com/doi/abs/10.1093/ortho.30.2.171>. Acesso em: 5 maio 2019.

REIS, W. P.; ELIAS, C. N. Ligas de Ni-Ti com superelasticidade e memória de forma. **Revista Brasileira de Odontologia**, Rio de Janeiro, v. 58, n. 5, p. 300-304, set -out. 2001. Disponível em: <https://pesquisa.bvsalud.org/portal/resource/pt/lil-302488>. Acesso em 8 maio 2019.

ROSALBINO, F. *et al.* In vitro corrosion behaviour of ti–nb–sn shape memory alloys in Ringer's physiological solution. **Journal of Materials Science: materials in medicine**, v. 23, n. 4, p. 865-871, 2012.

ROSVALL, M. D. *et al.* Attractiveness, acceptability, and value of orthodontic appliances. **American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics**, Philadelphia, v. 135, n. 3, p. 276. e1-276, mar. 2009. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0889540608010226>. Acesso em: 6 maio 2019.

SEIXAS, M. R. **Desenvolvimento de uma nova liga quaternária Ti25Ta25Nb3Sn para aplicações odontológicas**. 2015. 89 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2015.

STØLEN, S.; GRAND, T. **Chemical thermodynamics of materials: macroscopic and microscopic aspects**. Nottingham: John Wiley & sons, 2004. 396 p.

SUI, J. H. *et al.* DLC films fabricated by plasma immersion ion implantation and deposition on the NiTi alloys for improving their corrosion resistance and biocompatibility. **Materials Science and Engineering A**, Amsterdam, v. 454-455, p. 472-476, abr. 2007. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509306025135>. Acesso em: 11 maio 2019.

TAKAHASHI, E. *et al.* Effect of heat treatment and Sn content on superelasticity in biocompatible TiNbSn alloys. **Materials Transactions**, Sendai, v. 43, n. 12, p. 2978 - 2983, maio 2002. Disponível em: https://www.jstage.jst.go.jp/article/matertrans/43/12/43_12_2978/_article/-char/ja/. Acesso em: 14 maio 2019.

TANG, X.; AHMED, T.; RACK, H. J. Phase transformations in Ti-Nb-Ta and Ti-Nb-Ta-Zr alloys. **Journal of Materials Science**, New York, v. 35, p. 1805-1811, abr. 2000. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1023/A:1004792922155>. Acesso em: 28 abr. 2019.

TARNITĂ, D. *et al.* Properties and medical applications of shape memory alloys. **Romanian Journal of Morphology and Embryology**, Bucharest, v. 50, n. 1, p. 15-21, 2009. Disponível em: https://www.researchgate.net/profile/Daniela_Tarnita/publication/253650605_Properties_and_medical_applications_of_shape_memory_alloys/links/0f317530d5d86a6fb6000000.pdf. Acesso em: 20 maio 2019.

TONG, Y.X. *et al.* Effects of Sn and Zr on the microstructure and mechanical properties of Ti-Ta-Based shape memory alloys. **Journal of Materials Engineering and Performance**, New York, v. 20, p. 765-766, jul. 2011. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11665-010-9817-8>. Acesso em: 9 maio 2019.

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**, Philadelphia, v. 127, n. 6, p. 662-669, jun. 2005. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S088954060500140X>. Acesso em: 28 abr. 2019.

WALKER, P. R.; LE BLANC, J.; SIKORKA, M. Effects of aluminum and other cations on the structure of brain and liver chromatin. **Biochemistry**, Washington v. 28, p. 3911-3915, jan. 1989. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/bi00435a043>. Acesso em: 26 abr. 2019.

WILLIAMS, D. F. On the mechanisms of biocompatibility. **Biomaterials**, Amsterdam, v. 29, n. 20, p. 2941-2953, jul. 2008. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142961208002676>. Acesso em: 3 maio 2019.

WILLIAMS, D. F. On the nature of biomaterials. **Biomaterials**, Amsterdam, v. 30, n. 30, p. 5897-5909, out. 2009. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142961209007261>. Acesso em: 18 maio 2019.

YANG, G.; ZHANG, T. Phase transformation and mechanical properties of the Ti₅₀Zr₃₀Nb₁₀Ta₁₀ alloy with low modulus and biocompatible. **Journal of Alloys and Compounds**, Amsterdam, v. 392, p. 291-294, abr. 2005. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838804011867>. Acesso em: 5 maio 2019.

YUE, T. M. *et al.* Excimer laser surface treatment of Ti-6Al-4V alloy for corrosion resistance enhancement. **Materials letters**, Amsterdam, v.52, p. 206-212, jan. 2002. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167577X01003950>. Acesso em: 11 maio 2019.

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**, Wilmington, v. 371, p. 283-290, abr. 2004. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509303014783>. Acesso em: 14 maio 2019.