

KEROLENE BARBOZA DA SILVA

ESTUDO DO COMPORTAMENTO EM FADIGA DA LIGA Ti30Ta APÓS
TRATAMENTO ALCALINO E TÉRMICO - APLICAÇÕES BIOMÉDICAS

KEROLENE BARBOZA DA SILVA

**Estudo do comportamento em fadiga da liga Ti30Ta após tratamento alcalino e térmico
- Aplicações biomédicas**

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica na área de projetos e materiais.

Orientador: Prof. Dr. Valdir Alves Guimarães
Co-orientadora: Prof^a Dr^a Ana Paula Rosifini Alves Claro

Guaratinguetá - SP
2017

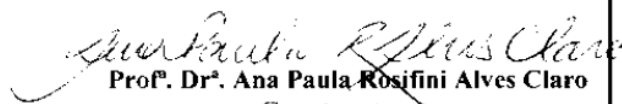
S586e	Silva, Kerolene Barboza da Estudo do comportamento em fadiga da liga Ti30Ta após tratamento alcalino e térmico – Aplicações biomédicas / Kerolene Barboza da Silva – Guaratinguetá, 2017. 73 f : il. Bibliografia: f. 68-73 Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2017. Orientador: Prof. Dr. Valdir Alves Guimarães Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Ana Paula Rosifini Alves Claro 1. Fadiga. 2. Ligas de titânio. 3. Materiais biomédicos. I. Título CDU 620.178.3(043)
-------	---

KEROLENE BARBOZA DA SILVA

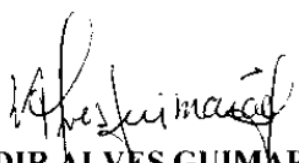
**ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
“MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA”**

**PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
ÁREA: MATERIAIS**

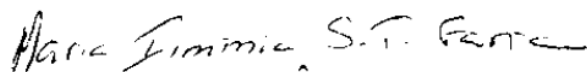
APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO


Prof. Dr.ª Ana Paula Rosifini Alves Claro
Coordenadora

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. VALDIR ALVES GUIMARÃES
Orientador - UNESP/FEG


Prof. Dr. MARCELINO PEREIRA DO NASCIMENTO
UNESP/FEG


Prof. Dr.ª MARIA ISMÊNIA SODERO TOLEDO
EEL/USP

Agosto de 2017

DADOS CURRICULARES

KEROLENE BARBOZA DA SILVA

NASCIMENTO	27.04.1988 – Aparecida / SP
FILIAÇÃO	Sebastião Apolônio da Silva Maria das Dores Barboza da Silva
2010/2014	Curso de Graduação em Engenharia de Materiais Faculdade de Engenharia do campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista/UNESP

Dedico este trabalho de modo especial,
aos meus familiares que, com muito carinho e apoio, não
mediram esforços para que eu chegasse até aqui.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus, por me guiar, iluminar e me dar perseverança para seguir em frente com meus objetivos e não desanimar. Agradeço pela minha vida, minha inteligência, minha família e meus amigos.

Ao Prof. Dr. Valdir Alves Guimarães pela dedicação na orientação deste trabalho, pelo incentivo e por estar sempre presente.

De maneira especial à Prof^a. Dr^a. Ana Paula Rosifini Alves Claro, por ceder o material para a realização deste trabalho, pelos ensinamentos, amizade e compreensão nos momentos de dificuldades.

À minha família, meus pais Sebastião e Maria das Dores e minhas irmãs Catilene e Karoline que sempre incentivaram meus estudos e me apoiaram em todas as minhas escolhas. Espero um dia poder retribuir todo o carinho.

Ao meu namorado Sinezio, pelo companheirismo, paciência e pelo verdadeiro amor dedicado em todos os momentos.

Aos amigos e companheiros do grupo de Biomateriais, pelo conhecimento, apoio e cooperação prestados.

Aos funcionários da Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá.

E a todos que de alguma forma estiveram relacionados direta ou indiretamente na realização deste trabalho.

Obrigada!

“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar. Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota.”

Madre Teresa de Calcutá

RESUMO

Titânio e suas ligas são considerados muito importantes na área médica devido a sua excelente biocompatibilidade e propriedades mecânicas. Nos últimos anos as superfícies dos implantes têm sido estudadas com o objetivo de melhorar suas respostas ósseas, levando há uma tendência de provocar alterações superficiais a fim de acelerar o processo de osseointegração. O tratamento alcalino e térmico é um método típico de modificação da superfície responsável pelo surgimento de uma camada microporosa de óxidos bioativos. No entanto, é importante lembrar que os implantes trabalham sob a ação de carregamentos mecânicos complexos e que, em várias situações, é bastante comum a ocorrência de falhas por fadiga. Visto que, a superfície do implante está sujeita a maiores solicitações que qualquer outra parte, suas características são muito importantes. O objetivo principal da presente pesquisa é estudar a influência da alteração de superfície, por meio da realização do tratamento alcalino e térmico, no comportamento em fadiga da liga Ti30Ta. O trabalho foi iniciado com a fusão dos elementos da liga em forno a arco voltaico em atmosfera de argônio, seguido de tratamento térmico e forjamento rotativo. Para o estudo de fadiga foram confeccionados corpos de provas padrão. A modificação da superfície foi realizada por meio do tratamento alcalino empregando-se solução de NaOH 1,5 M e tratamento térmico. Posteriormente, os corpos de prova foram ensaiados em fadiga. A caracterização utilizou técnicas de microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura, difração de raios X, rugosidade e ângulo de contato. Os resultados obtidos sugerem que a modificação da superfície, dentro das condições realizadas neste estudo, não influenciou no desempenho mecânico da liga Ti30Ta.

PALAVRAS-CHAVE: Fadiga. Ligas de titânio. Tratamento alcalino. Propriedades mecânicas. Biomateriais.

ABSTRACT

Titanium and its alloys are considered very important in the medical area because their excellent biocompatibility and mechanical properties. In recent years surfaces implant have been studied with the goal of improving their bone answers, leading to a tendency to cause superficial changes through the action of chemicals products in order to accelerate the osseointegration process. Alkaline and heat treatment is a typical method of surface modification by surface deposition of bioactive oxides with a porous surface. However it is important to remember that the implants work under the action of complex mechanical loads and the occurrence of failures due to fatigue is quite common in many situations. Since the surface implant is subject to greater demands than any other part, its characteristics are very important. The main goal of this research is to study the influence of modification surface on the fatigue behavior of the Ti30Ta alloy. This work was started with the experimental alloy obtained by melting of the elements in a voltaic arc furnace, heat treatment and cold work. For the fatigue study were prepared specimens. The surface modification was carried out by alkaline treatment using NaOH solution 1,5 M and heat treatment. Later, the specimens were tested in fatigue. The characterization was performed using optical microscopy, scanning electron microscopy, X - ray diffraction, roughness and contact angle. The results obtained suggested that surface modification didn't affected the Ti30Ta alloy mechanical performance.

KEYWORDS: Fatigue. Titanium alloys. Alkaline treatment. Mechanical properties. Biomaterials.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Superfície do titânio após tratamento alcalino e térmico	18
Figura 2 – Formas alotrópicas do titânio	21
Figura 3 – Influência dos elementos ligantes sobre a temperatura de transição β	22
Figura 4 – Diagrama de fases para a liga TiTa	25
Figura 5 – Módulo de elasticidade em função do teor de tântalo presente na liga	27
Figura 6 – Representação esquemática da formação e crescimento da trinca em metais	29
Figura 7 – (a) Representação esquemática (b) Aspecto superfície de fratura por fadiga	30
Figura 8 – Representação da curva S-N padrão para ligas ferrosas e não ferrosas	31
Figura 9 – Curva S-N para ligas de titânio	35
Figura 10 – Comportamento biológico dos materiais (a) bioinertes e biotoleráveis e (b) bioativos	37
Figura 11 – Representação esquemática da ativação da superfície após tratamento alcalino e térmico	39
Figura 12 – Fluxograma da metodologia empregada nesta pesquisa.....	40
Figura 13 – Decapagem química e pesagem dos elementos.....	41
Figura 14 – Rota de processamento da liga Ti30Ta (a) Forno arco voltaico, (b) Forno tubular e (c) Forja rotativa.....	41
Figura 15 – Lingote obtido após a fusão da liga Ti30Ta.....	42
Figura 16 – Forma e dimensões (mm) dos corpos de prova de fadiga.....	43
Figura 17 – Corpo de prova de fadiga.....	44
Figura 18 – Tratamento alcalino.....	45
Figura 19 – Tratamento térmico.....	46
Figura 20 – Equipamento empregado na realização do ensaio de fadiga – Instron	47
Figura 21 – Microscopia óptica (a) amostras analisadas e (b) Microscópio óptico Axio Imager.Z2m (Zeiss)	48
Figura 22 – Difratorômetro de raios X	49
Figura 23 – (a) Gota sobre a superfície da liga e (b) Goniômetro automatizado	50
Figura 24 – Rugosímetro	50
Figura 25 –Microscópio eletrônico de varredura (a) Zeiss - Evo LS 15, (b) FEI - Magellan 400 L e (c) TM3000 - HITACHI.....	51
Figura 26 – Tarugos obtidos após o processamento da liga Ti30Ta	52

Figura 27 – Imagem de microscopia óptica da liga Ti30Ta após seu processamento (a) ampliação de 10000x e (b) ampliação de 20000x	53
Figura 28 – Espectro de difração de raios X da liga Ti30Ta	54
Figura 29 – Micrografias da superfície das amostras obtidas por MEV (a) substrato (grupo controle) e (b) após tratamento alcalino e térmico	55
Figura 30 – Espectro de EDS da liga Ti30Ta após tratamento alcalino e térmico	56
Figura 31 – Imagem da gota de água sobre a amostra de Ti30Ta (a) substrato e (b) com tratamento alcalino e térmico	59
Figura 32 – Espectro de difração de raios X da liga Ti30Ta após tratamento alcalino e térmico.....	60
Figura 33 – Micrografias obtidas por MEV após ensaio de fadiga (a) substrato e (b) com tratamento alcalino e térmico.....	63
Figura 34 – Micrografias da superfície de fratura obtidas por MEV de um corpo de prova que rompeu na garra (a) aspecto geral e (b) região de início da trinca.....	65

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Propriedades das ligas comerciais	16
Quadro 2 – Propriedades específicas do titânio puro	20
Quadro 3 – Limites de impurezas para titânio puro	21
Quadro 4 – Classificação dos elementos adicionados às ligas de titânio	22
Quadro 5 – Propriedades do tântalo comercialmente puro.....	24

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades mecânicas da liga Ti30Ta	47
Tabela 2 – Medidas de ângulo de contato e rugosidade.....	58
Tabela 3 – Caracterização em fadiga da liga experimental Ti30Ta	61
Tabela 4 – Comportamento em fadiga das ligas de titânio	62
Tabela 5 – Dados de fadiga da liga experimental Ti30Ta, substrato (grupo controle)	64
Tabela 6 – Dados de fadiga da liga experimental Ti30Ta, após o tratamento alcalino e térmico.....	64

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	OBJETIVOS	19
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1	ASPECTOS GERAIS DO TITÂNIO E SUAS LIGAS	20
2.2	SISTEMA Ti-Ta	24
2.3	FADIGA	28
2.3.1	Mecanismo de falha por fadiga	28
2.3.2	Previsão da vida em fadiga - Abordagem da curva S-N	30
2.3.3	Fatores que afetam o limite de resistência à fadiga	32
2.4	RESISTÊNCIA À FADIGA DO TITÂNIO E SUAS LIGAS... ..	34
2.5	MODIFICAÇÃO DE SUPERFÍCIE EMPREGANDO TRATAMENTO ALCALINO E TÉRMICO	36
3	MATERIAIS E MÉTODOS	40
3.1	PROCESSAMENTO DA LIGA	40
3.2	OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS.....	43
3.3	TRATAMENTO ALCALINO E TÉRMICO.....	44
3.4	ENSAIO DE RESISTÊNCIA À FADIGA	46
3.5	CARACTERIZAÇÃO DA LIGA	48
3.5.1	Microscopia óptica.....	48
3.5.2	Difração de raios X	48
3.5.3	Ângulo de contato	49
3.5.4	Medida de rugosidade	50
3.5.5	Microscopia eletrônica de varredura.....	51
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	52
4.1	PROCESSAMENTO DA LIGA	52
4.2	CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE MODIFICADA.....	54
4.3	ANÁLISE DO COMPORTAMENTO EM FADIGA: ENSAIO E ANÁLISE DA SUPERFÍCIE DE FRATURA	61
5	CONCLUSÕES	67
5.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	67
	REFERÊNCIAS	68

1 INTRODUÇÃO

Os materiais empregados para a substituição e regeneração da estrutura óssea enquadram-se no grupo de materiais denominados biomateriais. Estes materiais devem oferecer um conjunto de propriedades físicas, químicas e biológicas que permitam exercer a função desejada, além de estimular uma resposta adequada dos tecidos vivos (GUASTALDI; APARECIDA, 2010).

A demanda por biomateriais cresce continuamente devido ao aumento da expectativa de vida. A população mundial está ficando cada vez mais velha e estima-se que no ano de 2050 21,1% da população mundial, mais de dois bilhões de pessoas, tenha idade superior a 60 anos. Também intensificam o mercado dos biomateriais, a elevação do poder aquisitivo das pessoas nos países emergentes, que propiciam o tratamento de vários tipos de doenças e ainda, os progressos tecnológicos na abordagem de enfermidades antes vistas como não tratáveis (PIRES; BIERHALZ; MORAES, 2015).

Nos últimos anos, houve um progresso significativo no uso de dispositivos médicos avançados e implantes. O mercado dos implantes foi avaliado em US\$ 79,1 bilhões em 2014, desde então, estima-se um crescimento de 6,73% ao ano atingindo US\$ 133 bilhões em 2022. Ainda em 2017, espera-se alcançar mais de cinco milhões de pessoas usuárias de algum tipo de implante (FLOROIAN *et al.*, 2016).

Em torno de 70 a 80% dos implantes são feitos a partir de biomateriais metálicos (NIINOMI; NAKAI; HIEDA, 2012). Os metais e suas ligas são amplamente utilizados nos diferentes campos da biomedicina, tais como aplicações ortopédicas, dentárias, cardiovasculares entre outros. A utilização de implantes metálicos é hoje uma opção para tratamento de ampliação ou substituição de quaisquer tecidos, órgãos ou funções corporais de um sistema (OLIVEIRA *et al.*, 2016).

São requisitos essenciais para a utilização de um biomaterial em implantes: elevada resistência à corrosão e mecânica, biocompatibilidade, módulo de elasticidade próximo ao do osso e resistência à fadiga (CAPELLATO *et al.*, 2013). O Quadro 1 apresenta algumas propriedades específicas das ligas comerciais mais utilizadas em implantes.

Quadro 1 – Propriedades das ligas comerciais

Liga	Módulo de elasticidade (GPa)	Limite de resistência à tração (MPa)	Limite de fadiga (MPa)
Aço inoxidável 316 L	200	585	295
Co-Cr-Mo	230	1200	500
Ti-6Al-4V	110	993	600
Ti cp	105	550	350
Ossos	10-30	130-150	-

Fonte: Adaptado Gepreel; Niinomi, 2013

Atualmente, as ligas a base de cobalto-cromo, titânio, titânio comercialmente puro (cp) e o aço inoxidável são os metais mais utilizados em aplicações biomédicas (KONATU *et al.*, 2016). As ligas de cobalto-cromo além de biocompatibilidade são fortes, duras e resistentes à corrosão e geralmente são usadas em implantes destinados a substituição de junção ou reparação de fraturas. O aço inoxidável exibe boa resistência à corrosão e propriedades mecânicas moderadas, seu uso é frequente em implantes que ajudam na reparação de fraturas como parafusos ou placas de ossos, pinos e hastes (GEPREEL; NIINOMI, 2013). O titânio e suas ligas são amplamente utilizados na reparação ou substituição óssea, e vêm conquistando cada vez mais espaço, devido à sua excelente resistência à corrosão, superior biocompatibilidade, elevada razão resistência/peso, e ainda menor módulo de elasticidade, o qual está mais próximo dos ossos quando comparado a outros materiais metálicos (MOHAMMED; KHAN; SIDDIQUEE, 2014).

A liga Ti-6Al-4V começou a substituir gradativamente o titânio cp na fabricação de próteses ortopédicas e implantes dentários devido à sua excelente resistência específica, resistência à corrosão e características de biocompatibilidade, no entanto, estudos relatam que os elementos presentes nesta liga, a longo prazo, podem ocasionar doenças degenerativas. Os íons de vanádio podem alterar a cinética da atividade associada às células de resposta inflamatória, enquanto a presença de alumínio aumenta o potencial para o desenvolvimento do mal de Alzheimer (KONATU *et al.*, 2016) (MOHAMMED; KHAN; SIDDIQUEE, 2014).

O módulo de elasticidade é considerado uma das propriedades mecânicas mais importantes por conta do efeito “*stress shielding*”, que é uma das principais causas de

cirurgias de revisão (HUSSEIN *et al.*, 2016). Devido à alta rigidez do material implantado o osso não está devidamente carregado, o que leva gradativamente a atrofia óssea e afrouxamento do implante. O uso de material de baixo módulo de elasticidade pode bloquear ou dificultar este efeito (KIRMANIDOU *et al.*, 2016).

Devido às exigências de qualidade de vida na sociedade moderna, os implantes devem servir para uma vida sem falha (HUSSEIN *et al.*, 2016). Portanto, diversos estudos têm sido realizados com Ti, Zr, Nb, Mo, Ta e Sn visando desenvolver novos materiais para implantação com melhores propriedades mecânicas, baixo módulo de elasticidade, excelente biocompatibilidade e que possam ser introduzidos com segurança no corpo humano (HUSSEIN *et al.*, 2016). O tântalo é um metal que, devido a sua biocompatibilidade e alta resistência à corrosão, vem sendo bastante utilizado em aplicações biomédicas. Conhecido por sua excelente tenacidade à fratura e trabalhabilidade, o tântalo tem sido uma das apostas consideradas na busca por melhores propriedades mecânicas e biológicas para as ligas de titânio (RODRIGUES, 2013).

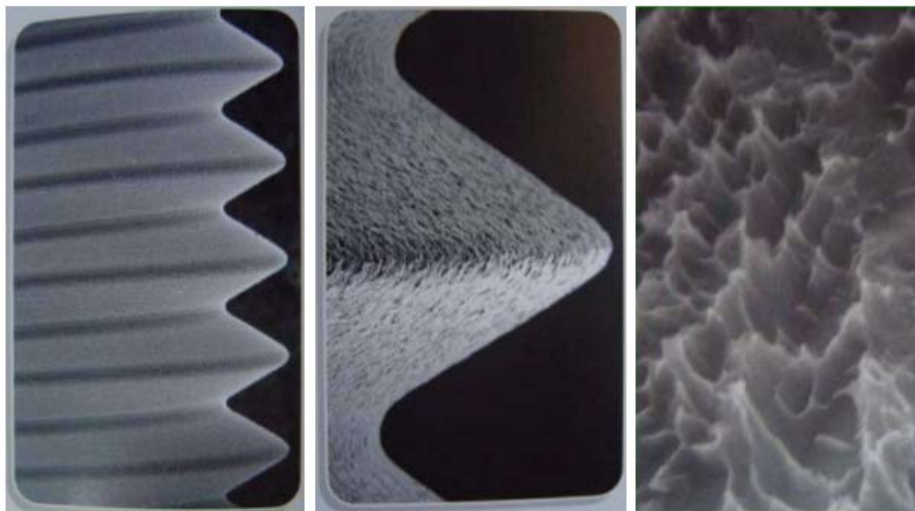
As ligas do sistema Ti-Ta têm sido estudadas na busca de proporções ideais de liga que possam oferecer propriedades mecânicas semelhantes ao tecido vivo e superior biocompatibilidade. Em particular, a liga Ti30Ta fornece propriedades mecânicas mais próximas do tecido natural do que os materiais metálicos disponíveis comercialmente, apresentando menor módulo de elasticidade, resistência à deformação melhorada e superior alongamento (Capellato *et al.*, 2012).

Além das propriedades já apresentadas, a osseointegração é um requisito fundamental na determinação do sucesso ou falha do implante. O termo trata da capacidade de interação direta entre o tecido ósseo e a superfície do biomaterial e descreve a formação de um novo osso. Abordagens atuais investem na modificação superficial com intuito de possibilitar a deposição de materiais análogos ao osso, como a apatita, por processos físicos e químicos, com o objetivo de favorecer ainda mais a formação e o crescimento ósseo neoformado e, com isso, diminuir o tempo de osseointegração (CAPELLATO *et al.*, 2013).

Uma das maneiras empregadas para aperfeiçoar o uso do titânio e suas ligas em implantes tem sido a modificação superficial através do tratamento alcalino e térmico. Este tratamento é um método químico de mudança da superfície responsável pelo surgimento de óxidos bioativos com uma superfície porosa nanoestruturada, como ilustra a Figura 1, que quando em contato com fluidos corpóreos é capaz de estimular a formação de apatita biologicamente ativa. Estudos realizados por Zareidoost *et al.* (2012) relataram que o aumento da rugosidade superficial do implante propicia a proliferação de células formadoras do tecido

ósseo, bem como o aumento da adsorção de proteínas, dessa forma acelerando o processo de osseointegração.

Figura 1 – Superfície do Ti cp após tratamento alcalino e térmico



Fonte: Adaptado Guastaldi; Aparecida, 2010

Ainda que vantagens biológicas sejam grandes, as modificações de superfície conferem imperfeições, entalhes, poros entre outros, que podem acarretar em falhas prematuras sob carregamentos cíclicos (OLIVEIRA *et al.*, 2017). De acordo com Claros *et al.* (2016) o comportamento em fadiga de um implante metálico, principalmente a nucleação de uma trinca, pode sofrer influência da modificação superficial. Uma superfície mais rugosa pode modificar o desempenho mecânico, diminuir a integridade estrutural e diminuir a resistência à fadiga, visto que a presença de elevadores de estresse em um espécime carregado acelera o estágio inicial de crescimento da trinca. Para Campanelli *et al.* (2017) a aplicação bem sucedida de materiais portadores de carga com superfície modificada, exige comprovada resistência à fadiga.

Como o equilíbrio entre propriedades biológicas e mecânicas é um desafio na concepção de um implante submetido a cargas cíclicas, a proposta do presente estudo é analisar o comportamento em fadiga da liga experimental Ti30Ta após tratamento alcalino e térmico. O resultado foi comparado com a resposta da mesma liga sem o referido tratamento.

1.1 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é verificar a influência do tratamento químico de superfície alcalino e térmico na resistência à fadiga da liga experimental Ti30Ta visando aplicações biomédicas.

Tendo em vista as fases de execução do projeto, os seguintes objetivos específicos foram traçados:

- Obtenção, processamento e caracterização da liga;
- Modificação da superfície empregando o tratamento alcalino e térmico preconizado pelo grupo de biomateriais em estudos anteriores;
- Análise de resistência à fadiga da liga, comparando os resultados obtidos antes e após a modificação de superfície.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ASPECTOS GERAIS DO TITÂNIO E SUAS LIGAS

O titânio foi encontrado pela primeira vez em minério de ferro (ilmenita) no ano de 1791 pelo mineralogista William Gregor. Em 1795, foi identificado e nomeado “titânio” pelo químico Martin Heinrich Klaproth. O titânio é um dos metais mais abundantes da crosta terrestre e da litosfera, porém não podia ser obtido separadamente em grande quantidade até 1946, quando foi inventado o processo Kroll pelo metalúrgico William Kroll (KIRMANIDOU *et al.*, 2016).

Atualmente, o titânio é o material mais utilizado na fabricação de próteses dentárias e ortopédicas devido a algumas propriedades específicas deste material, que incluem a combinação de elevada resistência à corrosão e excelente biocompatibilidade, associadas a um baixo módulo de elasticidade que facilita a transferência de carga para os tecidos vizinhos (KIRMANIDOU *et al.*, 2016). O Quadro 2 permite analisar algumas das propriedades do titânio comercialmente puro.

Quadro 2 – Propriedades específicas do titânio puro

Propriedade	Titânio
Número atômico	22
Peso atômico (g/mol)	7,9
Densidade (g/cm ³)	α : 4,51 a 20°C β : 4,35 a 885 °C
Estrutura cristalina	HCP, para T < 882 °C CCC, para T > 882 °C
Temperatura de fusão (°C)	1670
Módulo de elasticidade (GPa)	100

Fonte: Adaptado Khorasani *et al.*, 2015

O titânio comercialmente puro pode ser classificado de acordo com o teor de oxigênio e ferro presentes, de acordo com a Quadro 3. Os graus de maior pureza (menor conteúdo

intersticial) exibem menor resistência mecânica, dureza e temperatura de transformação do que aqueles com maior conteúdo intersticial (CHEN; THOUAS, 2015).

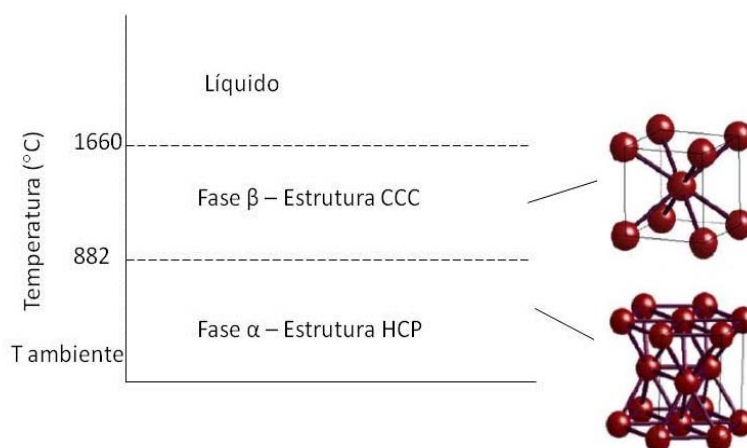
Quadro 3 - Limites de impurezas para titânio puro (% em peso)

Materiais	N	C	H	Fe	O
ASTM grau 1	0,03	0,08	0,015	0,20	0,18
ASTM grau 2	0,03	0,08	0,015	0,30	0,25
ASTM grau 3	0,05	0,08	0,015	0,30	0,35
ASTM grau 4	0,05	0,08	0,015	0,50	0,40

Fonte: Adaptado Chen; Thouas, 2015

O titânio puro é um elemento que sofre transformação alotrópica, ou seja, é capaz de existir em mais de uma forma cristalográfica, como pode ser observado na Figura 2. À temperatura ambiente, apresenta estrutura hexagonal compacta (HCP) chamada fase alfa (α), a qual passa por uma transformação cristalina acima de 882 °C, tornando-se uma estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) denominada fase beta (β), que tem um comportamento estável até o ponto de fusão do metal, em 1660 °C (MADHUKAR *et al.*, 2017).

Figura 2 – Formas alotrópicas do titânio



Fonte: Adaptado Prasad *et al.*, 2015

Para alcançar ligas de titânio com propriedades variadas, a alteração das características cristalográficas é feita por meio de processos termodinâmicos e da adição de elementos de

liga (PIRES; BIERHALZ; MORAES, 2015). Alguns elementos estabilizam a fase α , enquanto outros estabilizam a fase β e estes podem ser classificados de acordo com a sua influência sobre a temperatura de transformação alotrópica em: α -estabilizadores, β -estabilizadores ou neutros (MOHAMMED; KHAN; SIDDIQUEE, 2014). No Quadro 4 é possível identificar alguns destes elementos.

Quadro 4 – Classificação dos elementos adicionados às ligas de titânio

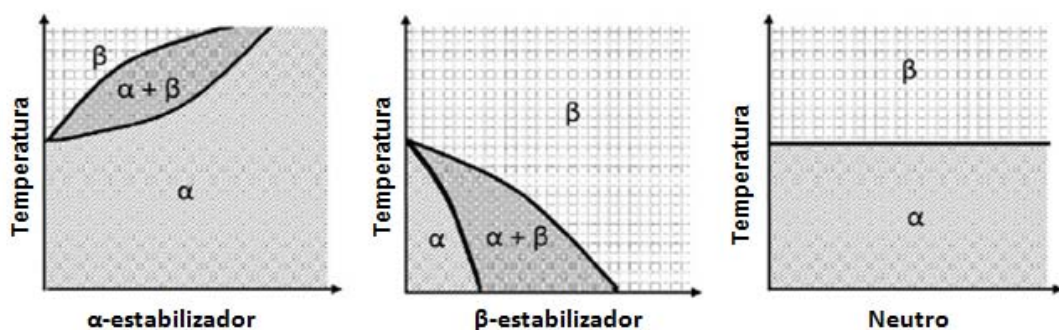
Tipo	Elemento	Influência na temperatura de transição
α -estabilizadores	Al, O, N, C	Aumenta
β -estabilizadores	Mo, V, Fe, Cr, Ni, Co, Nb	Diminui
Neutros	Zr, Sn	Não tem efeito significativo

Fonte: Adaptado Cordeiro; Barão, 2017

Os elementos β -estabilizadores são divididos em β -isomorfos e β -eutéticos. São considerados entre os β -isomorfos: molibdênio, vanádio e tântalo, que apresentam maior solubilidade no titânio. Os β -eutéticos são aqueles que levam a formação de compostos intermetálicos como, ferro, manganês, cromo, cobalto, níquel, cobre, silício e hidrogênio (BORTOLINI JÚNIOR, 2016).

Os elementos α -estabilizadores tendem a aumentar a temperatura de transformação alotrópica, enquanto os definidos como β -estabilizadores tendem a diminuir e os elementos neutros exercem pouca influência sobre esta temperatura, conforme esquematizado na Figura 3.

Figura 3 – Influência dos elementos ligantes sobre a temperatura de transição β



Fonte: Cordeiro; Barão, 2017

Baseado na sua microestrutura após o processamento, em geral, as ligas de titânio são classificadas em α , β ou $\alpha+\beta$ (MANAM *et al.*, 2017).

As ligas do tipo α são monofásicas e exibem estrutura cristalina hexagonal compacta em temperaturas abaixo de 882 °C e podem aumentar a temperatura de transformação alotrópica através da adição de elementos de liga como, alumínio, oxigênio, nitrogênio e carbono (α -estabilizadores). Em geral, exibem superior resistência à corrosão em relação às ligas do tipo β ou $\alpha+\beta$, no entanto, não são endurecíveis por tratamento térmico e apresentam módulo de elasticidade elevado (100 GPa) se comparado ao tecido ósseo. Sua aplicação na área biomédica é limitada devido a sua baixa resistência em condições ambientes (CHEN; THOUAS, 2015).

Ligas $\alpha+\beta$ são constituídas de um ou mais elementos β -estabilizadores em quantidades que possam resultar em uma microestrutura com 10 a 30% de fase β em temperatura ambiente. São caracterizadas por maior resistência, maior ductilidade e maior resistência à fadiga quando comparada com outros biomateriais metálicos. Ti-6Al-4V é atualmente a liga de titânio $\alpha+\beta$ mais utilizada em aplicações biomédicas (CORDEIRO; BARÃO, 2017).

As ligas β são ricas em elementos β -estabilizadores e apresentam algumas propriedades exclusivas como, baixo módulo de elasticidade e superior resistência à corrosão. São caracterizadas pela alta temperabilidade, boa conformabilidade à frio, elevada resistência à fadiga e tenacidade à fratura (MOHAMMED; KHAN; SIDDIQUEE, 2014).

A fase β é comumente dita metaestável, isto é, o aumento do teor de elementos β -estabilizadores pode induzir uma transformação martensítica, gerando novas estruturas. As fases α' , α'' e ω resultam da decomposição da fase β (CHEN; THOUAS, 2015).

As estruturas metaestáveis α' (hexagonal) e α'' (ortorrômbica) surgem como resultado do resfriamento rápido a partir da fase β , pois não há tempo suficiente para difusão atômica. A estrutura que será formada depende do teor de elementos β -estabilizadores presentes na liga (CHINNAPPAN; PANIGRAHI; WALLE, 2016).

A fase ω existe como um precipitado cristalino fino de α na matriz β dentro de uma faixa muito estreita de composição, nos contornos de fase martensita. Forma-se a partir da fase β , quando resfriada lentamente ou através do envelhecimento em baixas temperaturas (LI *et al.*, 2016). O aparecimento da fase ω provoca significativo aumento no módulo de elasticidade e propriedades mecânicas inferiores (WANG *et al.*, 2017).

2.2 SISTEMA Ti-Ta

O tântalo é um elemento metálico que apresenta excelentes propriedades, como elevada resistência à corrosão, flexibilidade e biocompatibilidade. Atualmente pode ser utilizado em aplicações odontológicas e ortopédicas, como marcadores ósseos radiográficos, cliques vasculares e como material para reparação de defeitos cranianos (NIINOMI; NAKAI; HIEDA, 2012).

Conhecido por sua excelente tenacidade à fratura e trabalhabilidade, o tântalo tem sido umas das apostas consideradas na busca por melhores propriedades mecânicas e biológicas para as ligas de titânio. O titânio quando ligado ao tântalo exibe propriedades mecânicas significativamente melhoradas em comparação com estes elementos puros (CAPELLATO *et al.*, 2013). O Quadro 5 apresenta algumas propriedades específicas do tântalo puro.

Quadro 5 – Propriedades do tântalo comercialmente puro

Propriedades	Tântalo
Número atômico	73
Peso atômico (g/mol)	180,95
Densidade (g/cm ³)	16,6
Estrutura cristalina	CCC
Temperatura de fusão (°C)	3020
Módulo de elasticidade (GPa)	186

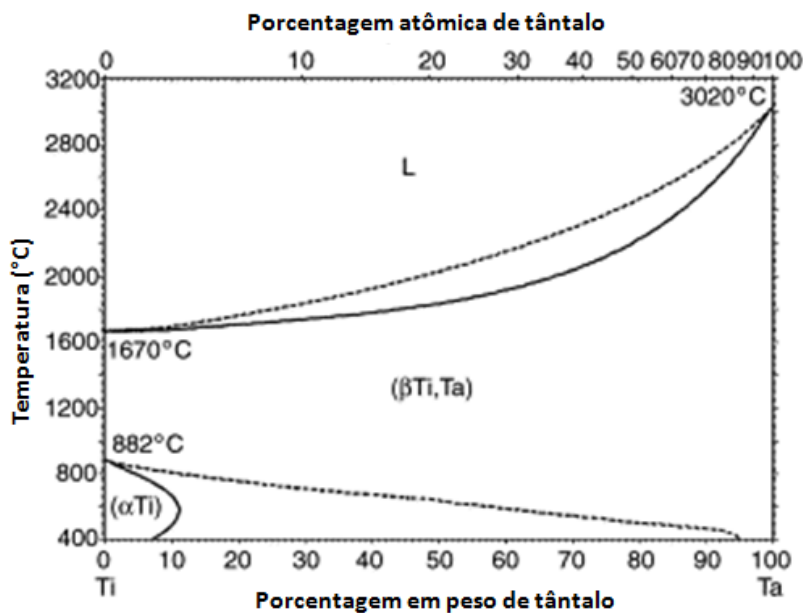
Fonte: Adaptado Askeland e Phulé, 2003

O tântalo, assim como o titânio, é um metal que exibe superior resistência à corrosão devido a sua alta afinidade com o oxigênio, que proporciona o crescimento de um filme óxido superficial altamente estável (Ta₂O₅), quando exposto às condições atmosféricas (KUNCICKÁ; KOCICH; LOWE, 2017).

Estudos recentes têm mostrado que o sistema binário Ti-Ta apresenta propriedades atraentes para aplicações biomédicas devido à boa combinação de baixo módulo de elasticidade e elevada resistência (CAPELLATO *et al.*, 2014).

As propriedades mecânicas da liga são determinadas pela concentração de tântalo. As diferentes fases do sistema proporcionam ampla gama de propriedades superiores em comparação com as ligas comumente usadas na área médica (SING; YEONG; WIRIA, 2016). Na Figura 4 é apresentado o diagrama de fases do sistema binário Ti-Ta e as fases esperadas para este sistema.

Figura 4 – Diagrama de fases para a liga Ti-Ta



Fonte: Souza; Robin (2003)

De acordo com o diagrama de fases é possível destacar que o titânio e o tântalo apresentam pontos de fusão extremamente distintos, enquanto o titânio tem ponto de fusão em 1670 °C o tântalo atinge em torno de 3020 °C.

O diagrama de equilíbrio de fase do sistema Ti-Ta apresenta apenas três fases: α , β e líquido. A estrutura monofásica α é encontrada apenas para teores de tântalo muito baixos entre aproximadamente 397 e 827 °C. O tântalo é um elemento β -estabilizador do tipo β -isomorfo, sua adição diminui simultaneamente a temperatura de transformação alotrópica do titânio e favorece a formação de fase β (CHINNAPPAN; PANIGRAHI; WALLE, 2016).

Em temperaturas abaixo de 600 °C, a linha de transformação $\alpha/\alpha+\beta$ torna-se muito acentuada, indicando uma diminuição na solubilidade de tântalo. Porém, o limite de fase $\alpha+\beta/\beta$ exibe um patamar mais extenso sugerindo um amplo domínio da estabilidade da fase β ,

entretanto, como a difusão do soluto acontece em taxas muito reduzidas é possível à ocorrência de fases metaestáveis através da manipulação de taxas de resfriamento a partir da fase β em alta temperatura (BEHERA *et al.*, 2014).

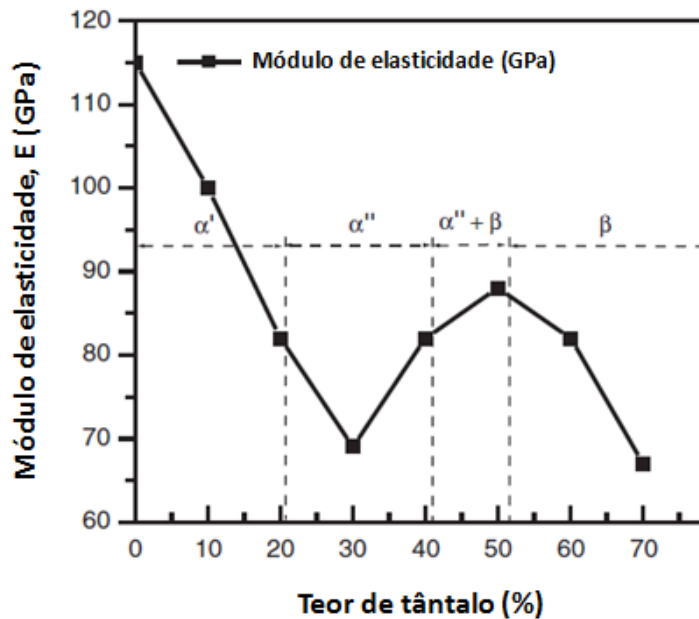
Em trabalhos prévios realizados por Zhou *et al.* (2004,2005) foram estudados o efeito do tântalo nas propriedades mecânicas, na microestrutura e na resistência à corrosão das ligas do sistema Ti-Ta.

Zhou *et al.* (2005), estudaram a resistência à corrosão de ligas Ti-Ta para aplicação odontológica. A resistência à corrosão das ligas Ti-10%Ta, Ti-30%Ta e Ti-70%Ta foram avaliadas e para comparação, os mesmos testes foram realizados para a liga Ti-6Al-4V, comumente utilizada em implantes e para o titânio comercialmente puro. Em todas as ligas estudadas foi possível observar o comportamento de passivação conferido pela camada de óxido sobre o implante, porém os autores afirmam que a resistência à corrosão das ligas de Ti-Ta foi superior à liga Ti-6Al-4V e ao titânio comercialmente puro devido à formação do óxido Ta₂O₅ na superfície do implante, mais estável que o óxido TiO₂.

Mais cedo, Zhou *et al.* (2004), produziram amostras da liga com teores de tântalo de 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 e 80% em massa. Das análises nas amostras com teores de tântalo de 10 e 20% foi possível perceber a formação de fases α' de morfologia lamelar (fase hexagonal oriunda de transformação martensítica). Em amostras com teores de tântalo entre 30 e 50%, houve a formação de fase α'' de morfologia acicular (fase ortorrômbica, oriunda de transformação martensítica). Para teores de tântalo de 60%, observaram-se as fases β de morfologia equiaxial e fase α'' de morfologia acicular. Em teores de tântalo superiores a 60%, a microestrutura da liga apresentou apenas fase β metaestável.

Sobre o efeito do teor de tântalo nas propriedades mecânicas nas ligas de Ti-Ta, os autores verificaram que as ligas Ti-30%Ta e Ti-70%Ta exibiram os menores valores de módulo de elasticidade (Figura 5) e as melhores combinações de elevada resistência/baixo módulo, comparadas as outras ligas avaliadas.

Figura 5 - Módulo de elasticidade em função do teor de tântalo presente na liga



Fonte: Zhou *et al.* (2007)

O estudo da formação e decomposição da fase α'' martensítica durante tratamentos térmicos de envelhecimento e as propriedades resultantes nas ligas de Ti-Ta com teores de 30, 40 e 50% em massa de tântalo foi realizado por Zhou *et al.* (2004). De acordo com o trabalho, o tratamento térmico de solubilização a 950 °C por 60 minutos, seguido de resfriamento rápido em água gelada provocou o aparecimento da fase α'' martensítica. Para a liga Ti30Ta o tratamento térmico de envelhecimento a 450 °C por 4320 minutos (72 horas) não apresentou mudança de fase na estrutura, o tratamento térmico de envelhecimento a 500 °C por 72 horas acarretou na decomposição da fase α'' em fase α e o envelhecimento a 550 e 600 °C houve a decomposição da fase α'' em fases ($\alpha + \beta$). Os autores sugerem a estabilidade térmica da liga Ti-30%Ta, visto que a estrutura não é alterada no primeiro tratamento térmico como aconteceu para as ligas Ti-40%Ta e Ti-50%Ta.

Diante do exposto, as ligas Ti-Ta apresentam propriedades particulares que as tornam fortes candidatas para aplicações biomédicas. A liga Ti30Ta se destaca em relação às outras ligas do sistema por exibir menor módulo de elasticidade, melhores combinações de elevada resistência/baixo módulo, elevada resistência à corrosão, além de apresentar melhor custo-benefício, uma vez que a limitação para que o uso do tântalo envolve o seu alto custo.

2.3 FADIGA

Antes de iniciar a aplicação comercial de qualquer material, o desempenho de suas propriedades mecânicas mediante as solicitações exigidas na função deve ser alvo de inúmeras pesquisas. A maior parte dos componentes mecânicos e estruturais, em situações práticas de projeto de engenharia, estão submetidos a carregamentos dinâmicos, que podem causar falha por fadiga (VOORWALD *et al.*, 2007).

Em geral, o termo fadiga é definido como uma degradação localizada, progressiva e permanente, caracterizada quando mediante esforços cíclicos microfraturas surgem na maioria das vezes na superfície do material, propagando-se para o seu núcleo, gerando trincas que acabam por permitir a ruptura final (OLIVEIRA, 2009). As trincas de fadiga comumente são iniciadas a partir de defeitos superficiais, que podem ser estruturais como as inclusões e distribuição de segunda fase, ou nascem durante processos de deformação ou usinagem (CLAROS *et al.*, 2016).

A resistência à fadiga ou limite de resistência refere-se à máxima amplitude de tensão cíclica que pode ser aplicado ao material sem causar sua ruptura. A resistência à fadiga de um material pode variar sensivelmente com a sua microestrutura, com a qualidade superficial e as condições de serviço como, frequência cíclica, desgaste e ambiente corrosivo (CHEN; THOUAS, 2015).

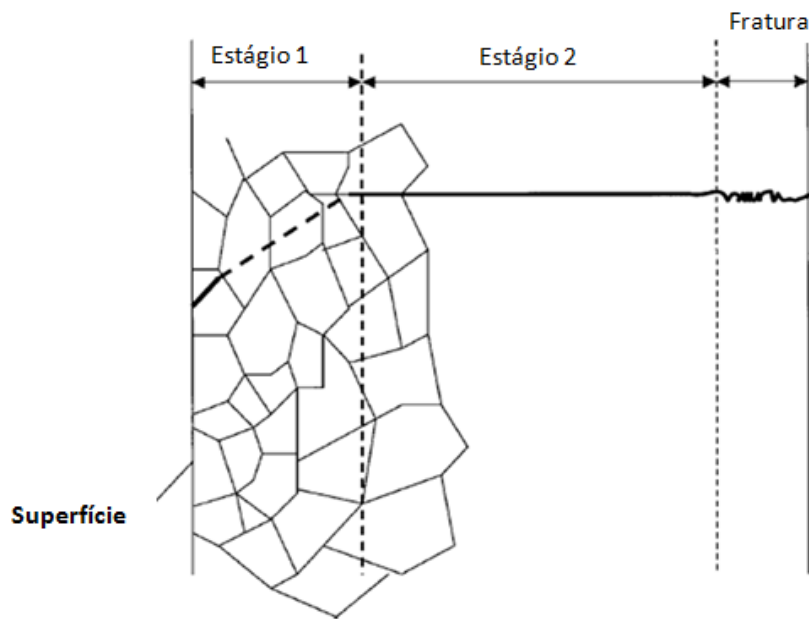
Todos os tipos de materiais estão sujeitos à falha por fadiga. Materiais metálicos, cerâmicos ou poliméricos submetidos a tensões flutuantes ou repetitivas rompem mesmo que o nível de tensões seja muito inferior às tensões de ruptura definidas pelos ensaios estáticos, sendo, nesses casos, uma ruptura por fadiga (HERNÁNDEZ, 2012).

Consideradas altamente perigosas, as falhas por fadiga ocorrem sem precedentes e em condições normais de serviço. Estruturas de pontes, aeronaves, implantes biomédicos e muitos outros componentes estão sujeitos à falha por fadiga. Assim, de maneira ideal, os dispositivos biomédicos devem ser originados a partir de materiais que possam suportar milhões de deformações cíclicas ao longo da vida, visto que a fadiga é a principal causa de falha prematura de implantes (CHEN; THOUAS, 2015).

2.3.1 Mecanismo de falha por fadiga

De acordo com Shigley (2005), o início e propagação da trinca de fadiga ocorrem em três estágios distintos para materiais dúcteis, como mostrado na Figura 6.

Figura 6 – Representação esquemática da formação e crescimento da trinca em metais



Fonte: Cui, 2002

O estágio I ou nucleação da trinca corresponde ao início de uma ou mais microtrincas causadas por deformação plástica cíclica seguida de propagação cristalográfica. A nucleação de trincas ocorre, preferencialmente, na superfície do material, devido a máxima tensão posicionada em algum ponto da superfície. Inclusões, contornos de grão, porosidade acentuada, defeitos de solidificação e pontos de corrosão são pontos de potencial nucleação de microtrincas. Existe a possibilidade da nucleação ocorrer no interior do material, sendo normalmente causada por descontinuidades ou defeitos internos. As trincas do estágio I não são normalmente visíveis a olho nu.

O estágio II ou propagação da trinca, envolve a progressão de micro a macrotrincas. As pontas das microtrincas funcionam como concentradores de tensão. Toda vez que uma tensão é aplicada, as trincas se alongam. O conjunto de planos de deslizamento cresce de tal maneira a transformar a microtrinca numa trinca. A região de uma superfície de fratura que se forma durante este estágio pode ser caracterizada por dois tipos de marcas, conhecidas por marcas de praia ou estrias. A propagação da trinca é relativamente lenta, porém muito importante.

Estágio III ou ruptura, ocorre quando o material remanescente não pode suportar as cargas, resultando em fratura rápida e repentina.

A falha por fadiga geralmente exibe duas fases distintas. A fase correspondente à propagação da trinca apresenta uma de aspecto polido e exibem as chamadas “marcas de praia”,

que sinalizam o local de origem e crescimento da microtrinca e a fase equivalente à ruptura súbita tem uma aparência áspera. (HERNÁNDEZ, 2012) A Figura 7 permite observar a aspecto de uma superfície fraturada por fadiga.

Figura 7 – (a) Representação esquemática (b) Aspecto superfície de fratura por fadiga



Fonte: Shigley, 2005; Autor

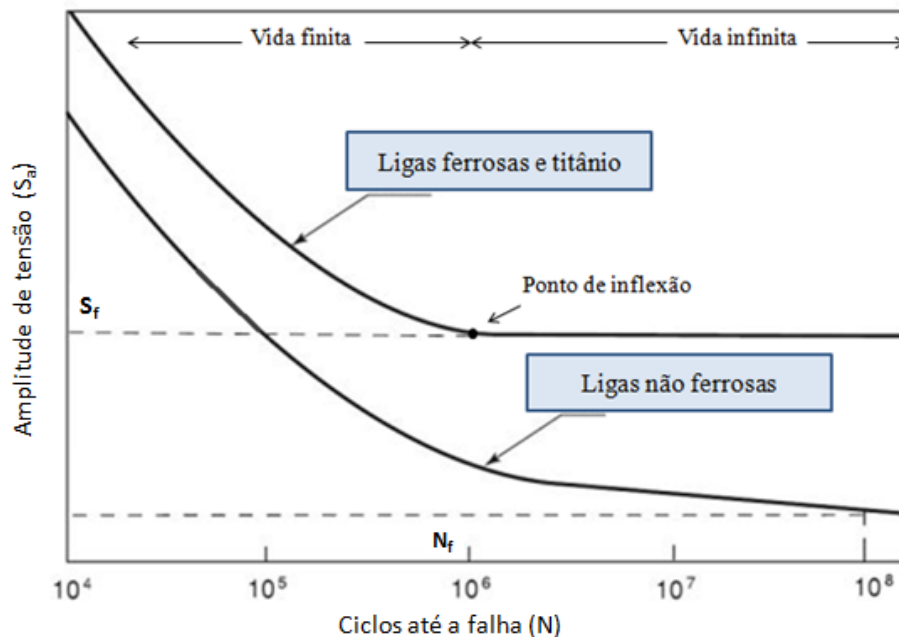
2.3.2 Previsão da vida em fadiga - Abordagem da curva S-N

A fratura por fadiga pode ocorrer a partir de danos acumulados sobre a estrutura do material provocados pelo carregamento cíclico. A teoria do dano de fadiga cumulativa (CFD) é a teoria tradicionalmente aplicada para a avaliação da resistência à fadiga. O dano por fadiga é resultado de mudanças microestruturais do material, tais como o deslocamento de estruturas atômicas (CUI, 2002).

Atualmente, o método mais empregado para determinar a resistência à fadiga de um material é o levantamento da curva S-N. Através desta, é possível prever a vida de um componente/material quando submetido a um nível de tensão específico. A curva S-N relaciona um valor de tensão (S) ao número de ciclos (N), que pode levar o material à ruptura. Visto que o fenômeno de fadiga apresenta natureza consideravelmente aleatória, é indispensável um grande número de testes para uma boa conformidade estatística desta curva. (HERNÁNDEZ, 2012)

A curva S-N padrão para ligas ferrosas e não ferrosas são apresentadas na Figura 8.

Figura 8 - Representação da curva S-N padrão para ligas ferrosas e não ferrosas



Fonte: Adaptado Millela, 2012

Onde,

S_f : É o limite de resistência à fadiga do material, caracteriza que abaixo de uma determinada amplitude de tensão aplicada em um material específico e esperada uma vida em fadiga infinita (DOWLING, 2007; SURESH, 1998).

N_f : É o número de ciclos para vida infinita, no qual ocorre o limite de resistência à fadiga do material (S_f). Ocorre geralmente acima de 10^6 ciclos. No caso de próteses odontológicas, o comportamento ideal descreve uma vida infinita em fadiga (KAYABAŞI, 2006);

Ponto de inflexão: A partir deste ponto o material terá vida infinita, isto é, para qualquer nível de tensão abaixo deste e para qualquer número de ciclos, não ocorrerá falha por fadiga.

Para determinadas aplicações em que os ciclos com baixa magnitude de tensão levam inicialmente a uma deformação predominantemente elástica, diz-se que o componente é desenvolvido para uma utilização em longa vida chamada fadiga de alto ciclo, que relaciona falhas correspondentes a ciclos de tensões maiores que 10^3 ciclos. Quando ocorre apreciável deformação plástica durante o carregamento cíclico, a vida em fadiga é reduzida e o regime é chamado de fadiga de baixo ciclo (DOWLING, 2007; SURESH, 1998).

A construção da curva S-N utiliza o método de ensaiar o corpo de prova com valor elevado de tensão, onde se espera que a fratura do corpo de prova ocorra para um baixo número de ciclos (N). Em seguida, é então diminuído progressivamente o valor da tensão até que não ocorra mais a fratura do corpo de prova, onde teoricamente para valores abaixo desta tensão, o material teria vida infinita (CUI, 2002).

É recomendado que mais de um corpo de prova seja ensaiado em cada um dos níveis de tensão avaliados. Testes com mais de uma amostra para cada amplitude de tensão são chamados de testes com replicagem de dados. Testes replicados são exigidos para estimar a variabilidade e a distribuição estatística da vida em fadiga.

De acordo com Shigley (2005) para se determinar o número de ciclos para uma vida finita, dada uma tensão de fadiga e/ou a tensão de fadiga para um dado número de ciclos, basta aproximar a curva do diagrama S-N (gráfico em escala di-logarítmica) para a expressão:

$$S_f = a_0 \cdot (N)^{b_0} \quad (6)$$

Onde,

$$a_0 = \frac{(f \cdot S_{rt})^2}{S_e} \quad (7)$$

$$b_0 = -1/3 \cdot \log \left(\frac{f \cdot S_{rt}}{S_e} \right) \quad (8)$$

S_{rt} : Limite de resistência à tração do material (MPa);

N: Número de ciclos do espécime para uma tensão alternada S_f ;

a_0 , b_0 : Coeficientes da reta;

f: Fração de resistência à fadiga.

Contudo, o comportamento em fadiga dos materiais, descrito pelas curvas S-N, pode ser influenciado por diversos parâmetros como, acabamento superficial, tensões residuais, geometria e tamanho, meio ambiente e temperatura, entre outros que deve ser considerados (SOUZA, 2011).

2.3.3 Fatores que afetam o limite de resistência à fadiga

A análise de fadiga para ser confiável precisa considerar os fatores externos que podem interferir no resultado dos ensaios, dentre os quais se podem destacar: acabamento superficial,

tensões residuais, tipo de carregamento aplicado, frequências de aplicações de cargas, condições do meio ambiente e a microestrutura do material (MANSUR *et al.*, 2011) (CUI, 2002).

As características da superfície são de extrema importância para a vida em fadiga do componente solicitado, visto que a nucleação de defeitos ocorre a partir desta que está sujeita a maiores solicitações que qualquer outra parte. A redução das irregularidades superficiais nitidamente aumenta a resistência à fadiga, pois entalhes macroscópicos e irregularidades superficiais microscópicas atuam como concentradores de tensão. Esses pontos sofrerão deformação plástica com cargas para as quais o material, como um todo, não se deforma (ABRAHÃO *et al.*, 2008).

Tensões residuais existem na estrutura do material como resultado de processos que podem causar deformação nas vizinhanças da superfície do material. Em geral, são definidas como tensões presentes no material mesmo na ausência de cargas externas ou variações de temperatura. Seus efeitos podem ser prejudiciais ou benéficos, dependendo da sua grandeza, sinal e distribuição em relação às cargas de serviço do componente ou da estrutura. Na maioria das vezes, tensões residuais trativas são prejudiciais e são fatores predominantes para a falha por fadiga e outras falhas estruturais, quando as tensões de serviço são superpostas às residuais já presentes na estrutura (MANSUR *et al.*, 2011).

As condições do meio ambiente podem influenciar significativamente no comportamento em fadiga dos materiais, por vezes até mais do que uma concentração de tensão, ou podem atuar de maneira quase inofensiva. Corrosão e temperatura são os principais fatores ambientais que interferem na vida em fadiga dos componentes metálicos. Fadiga em ambientes corrosivos promove o acúmulo de mecanismos de degradação, onde o estresse repetido acelera a ação corrosiva do meio e a ação corrosiva compromete a fadiga mecânica. Em temperaturas elevadas, os efeitos do carregamento cíclico são fortemente acentuados devido às interações entre fadiga, deslizamentos e ambiente. Da mesma forma, em temperaturas muito baixas, a resistência à fadiga é diminuída (CUI, 2002).

Com relação ao material, são parâmetros que afetam o comportamento em fadiga: o tipo de material, condições de processamento, tipo e tamanho de grão e suas propriedades fundamentais. A falha por fadiga é dita como local, portanto, a presença de defeitos oriundos principalmente do processo de fabricação terá grande influência sobre a vida em fadiga do material (CUI, 2002). De acordo com Raman; Jafari; Harandi, 2015 as trincas de fadiga podem ser iniciadas em pontos de concentração de tensão, tais como os defeitos criados durante a fabricação como, por exemplo, vazios de encolhimento, poros e inclusões formados

durante a fundição, defeitos de superfície, como entalhes e cantos que se desenvolvem durante o processo de usinagem.

No processo de falha de um determinado componente, o ponto de início da falha está localizado em um local onde o nível de solicitação ultrapassou o nível de resistência. Esta situação ocorre seja por uma baixa resistência localizada naquele ponto, ou por um aumento na solicitação local que atua no material, na forma de uma tensão ou uma deformação, mediante interferência dos fatores acima relacionados. Os fatores apresentados como críticos se corretamente minimizados permitem um uso mais eficiente do material (ROSA, 2002).

2.4 RESISTÊNCIA À FADIGA DO TITÂNIO E SUAS LIGAS

O fenômeno de fadiga tem sido frequentemente observado em titânio e suas ligas, e considerado como uma importante causa de falha desses materiais. Estudos relatam falhas por fadiga em implantes dentários, estrutura de prótese parcial removível, placas entre outras. O carregamento cíclico aplicado aos implantes durante o movimento do corpo resulta em deformação plástica alternada de zonas microscópicas de concentração de tensão produzidas por entalhes ou microestruturas não homogêneas (LIN; JU; LIN, 2005).

A resistência à fadiga é definida como o maior tempo de vida útil que a liga permanece em serviço e está relacionada à sua composição química e histórico de processamento termomecânico. Além disso, é também fortemente influenciada pelo acabamento e tratamento superficial (GEPREEL; NIINOMI, 2013).

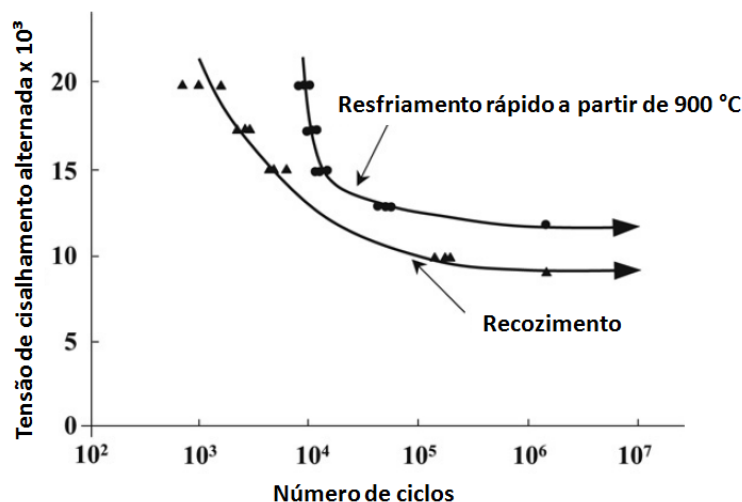
O titânio e suas ligas apresentam, em geral, baixa resistência à fadiga. As propriedades de fadiga do Ti cp e das ligas do tipo α na maioria das vezes não são suficientes para a ancoragem óssea em implantes articulares (KUNCICKÁ; KOCICH; LOWE, 2017). Strásky et al. (2011), relata que a resistência à fadiga destas ligas pode aumentar de acordo com o teor de oxigênio presente, e que o limite de fadiga do Ti cp em 10^7 ciclos com 0,085% em peso de O_2 fica em torno de 88 MPa, quando aumentada a fração de O_2 para 0,27% o limite de fadiga atinge 215 MPa. Fleck e Eifler (2010) mostram que a dureza e as condições de processamento são importantes fatores que determinam a resistência à fadiga. Os autores descrevem em suas investigações que o Ti cp grau 4 conformado à frio apresentou maior valor de resistência à fadiga quando comparado ao Ti cp grau 2 conformado à quente. Isto ocorre devido à composição química e ao endurecimento provocado pela deformação.

As ligas de titânio do tipo β são as que possuem os menores valores de limite de resistência à fadiga, entre 265 e 500 MPa (KUNCICKÁ; KOCICH; LOWE, 2017). Contudo,

existem duas maneiras de melhorar a resistência à fadiga destas ligas e ao mesmo tempo manter seu baixo módulo de elasticidade, característica que as tornam atraentes para aplicações biomédicas. Uma maneira seria a precipitação de pequena quantidade de fase ω através do envelhecimento da liga em baixas temperaturas por curto tempo. Outra, seria a adição de partículas de Y_2O_3 , SiO_2/ZrO_2 , SrO entre outras, que proporcionam o fortalecimento dos mecanismos de dispersão capazes de impedir o deslizamento dos planos através de um refinamento da microestrutura. Além das propriedades mecânicas, o acréscimo de Y_2O_3 também melhora a resistência à corrosão das ligas do tipo β (CHEN; THOUAS, 2014).

Geralmente, a fase β instável é retida a temperatura ambiente por meio de um resfriamento rápido a partir de temperaturas próximas a β transus. As ligas que apresentam esta fase metaestável em sua microestrutura podem sofrer transformação martensítica induzida por deformação. O fenômeno, melhora a resistência à fadiga, a tenacidade à fratura e a ductilidade das ligas de titânio (NIINOMI, 2008). A Figura 9 permite observar o aumento na resistência à fadiga da liga ocasionada pela transformação martensítica.

Figura 9 – Curva S-N para ligas de titânio



Fonte: Adaptado Niinomi, 2008

A Figura 9 mostra a curva S-N característica para uma liga de titânio submetida ao recozimento e tratada termicamente a 900 °C, seguido de resfriamento rápido. É possível perceber que a liga que foi resfriada rapidamente exibe maior resistência à fadiga, por conta da transformação martensítica.

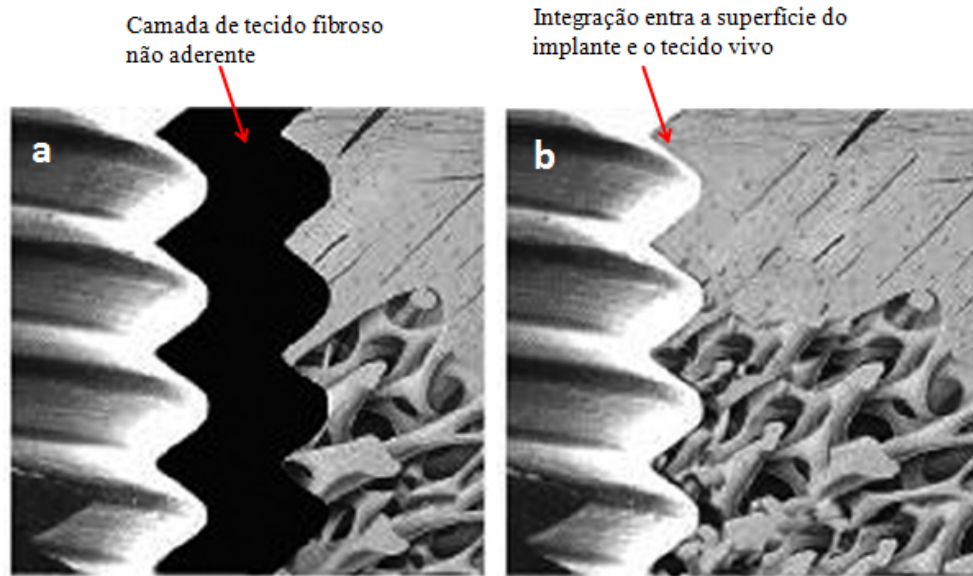
No caso das ligas do tipo $\alpha+\beta$, aquelas que apresentam microestrutura globular tem maior resistência à fadiga do que as que possuem microestrutura lamelar. A liga $\alpha+\beta$, Ti-6Al-4V, é a mais comumente utilizada em dispositivos implantáveis e por essa razão, sua resistência à fadiga foi estudada. O resultado mostrou que o limite de resistência em componentes com a superfície polida depende do tamanho de grão. Amostras com microestrutura lamelar obtiveram menores valores, cerca de 350 MPa, enquanto o valores para amostras com grãos equiaxiais ficaram em torno de 550 MPa (STRASKY *et al.*, 2011).

Métodos de endurecimento superficial como forjamento a frio ou *shot peening* podem induzir tensões residuais que aumentam o limite de resistência e diminui a velocidade de propagação da trinca. No entanto, no caso de relaxamento das tensões residuais provocado pela deformação plástica durante o carregamento cíclico, a influência da rugosidade superficial prevalece, de maneira que o limite de resistência e a velocidade de propagação da trinca são influenciados negativamente (CHEN; THOUAS, 2014).

2.5 MODIFICAÇÃO DE SUPERFÍCIE EMPREGANDO TRATAMENTO ALCALINO E TÉRMICO

Os biomateriais podem ser classificados em bioativos, bioinertes e biotoleráveis, de acordo com a resposta que induzem ao meio biológico quando implantados. Materiais bioativos são aqueles capazes de interagir com o tecido vivo, estabelecendo uma união química, sem a formação de uma camada fibrosa entre as partes. Quanto aos materiais bioinertes e biotoleráveis, estes levam a formação de uma camada fibrosa não aderente ao redor do componente implantado que parece ter uma espessura de 20-50 nm, dessa maneira, não permitindo quaisquer interações diretas com o tecido receptor. Neste caso, a ligação existente entre estes materiais e o tecido ósseo é puramente mecânica, o que exige um longo período de osseointegração e pode levar muitas vezes a movimentação da interface osso-implante (GUASTALDI; APARECIDA, 2010). A Figura 10 ilustra a interação das classes de biomateriais com o tecido vivo.

Figura 10 – Comportamento biológico dos materiais (a) bioinertes e biotoleráveis e (b) bioativos



Fonte: Adaptado Guastaldi; Aparecida, 2010

O titânio é considerado o material ideal para aplicações *in vivo* por conta de sua excelente biocompatibilidade, porém, quando inserido no corpo humano este se comporta de maneira inerte, ou seja, não induz nenhuma reação biológica. Nesses casos, o procedimento de osseointegração que tem início com a absorção de íons, proteínas e polissacarídeos pela camada de óxido de titânio e mais tarde, os macrófagos, os neutrófilos e as células do osteoprogenitor migram para a interface ósseo-implante, leva um período de tempo de pelo menos 3-5 meses para ser adequado, fato que muitas vezes complica o carregamento imediato de implantes ortopédicos e dentários (KIRMANIDOU *et al.*, 2016).

Nos últimos anos, diferentes técnicas de modificação de superfície têm sido estudadas em busca de torná-las bioativas, e assim alcançar melhor interação entre o material implantado e o osso, reduzindo o tempo de osseointegração e garantindo longevidade dos implantes de titânio (OLIVEIRA *et al.*, 2016).

O tratamento alcalino e térmico é um método químico de modificação superficial criado por Kim *et al.* (1996) que consiste na exposição do material a uma solução alcalina seguido de tratamento térmico.

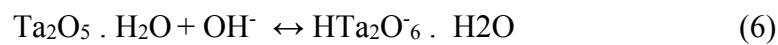
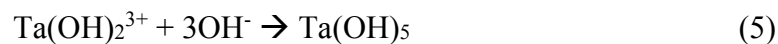
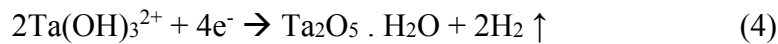
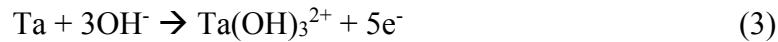
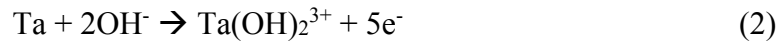
Para o sistema Ti-Ta, o tratamento alcalino é realizado em ligas recobertas espontaneamente com uma fina camada de óxido de tântalo (Ta_2O_5) que são inicialmente imersos por 24 horas em solução alcalina de hidróxido de sódio (NaOH) de baixa molaridade.

Segundo Miyazaki *et al.*(2000), as reações químicas envolvidas no método alcalino podem ser expressas da seguinte forma:

A camada passiva de óxido de tântalo reage primeiro com a solução de NaOH:



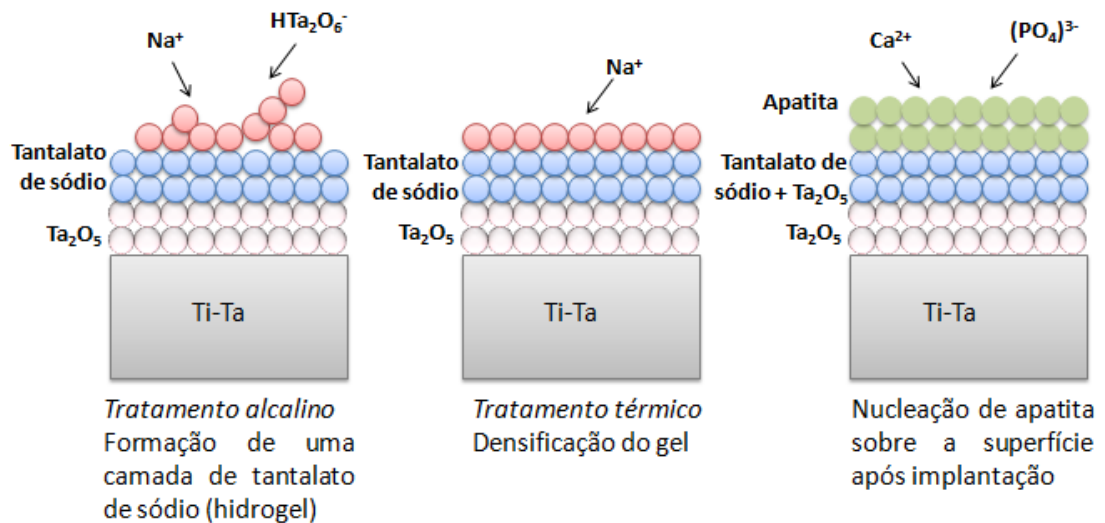
Em seguida, o substrato metálico começa a reagir com a solução de NaOH:



Durante a imersão em NaOH, uma camada microporosa de tantalato hidratado carregada negativamente se forma sobre a superfície da liga, que incorpora os íons Na^+ presentes na solução e produzem uma camada de hidrogel de tantalato de sódio (MIYAZAKI *et al.*, 2000).

O tratamento térmico é realizado a 300 °C e tem o intuito de estabilizar a camada porosa de tantalato de sódio promovendo sua desidratação. Após este tratamento tem-se uma camada estável de tantalato de sódio amorfo que quando em contato com os líquidos corporais se liga aos íons cálcio e fosfato, isto é, estimula o desenvolvimento de uma camada de apatita biologicamente ativa, capaz de se ligar ao osso (REZENDE *et al.*, 2011). A Figura 11 permite observar as etapas da ativação da superfície do titânio por meio do tratamento alcalino e térmico.

Figura 11 - Representação esquemática da ativação da superfície após tratamento alcalino e térmico



Fonte: Adaptado Filho, 2008

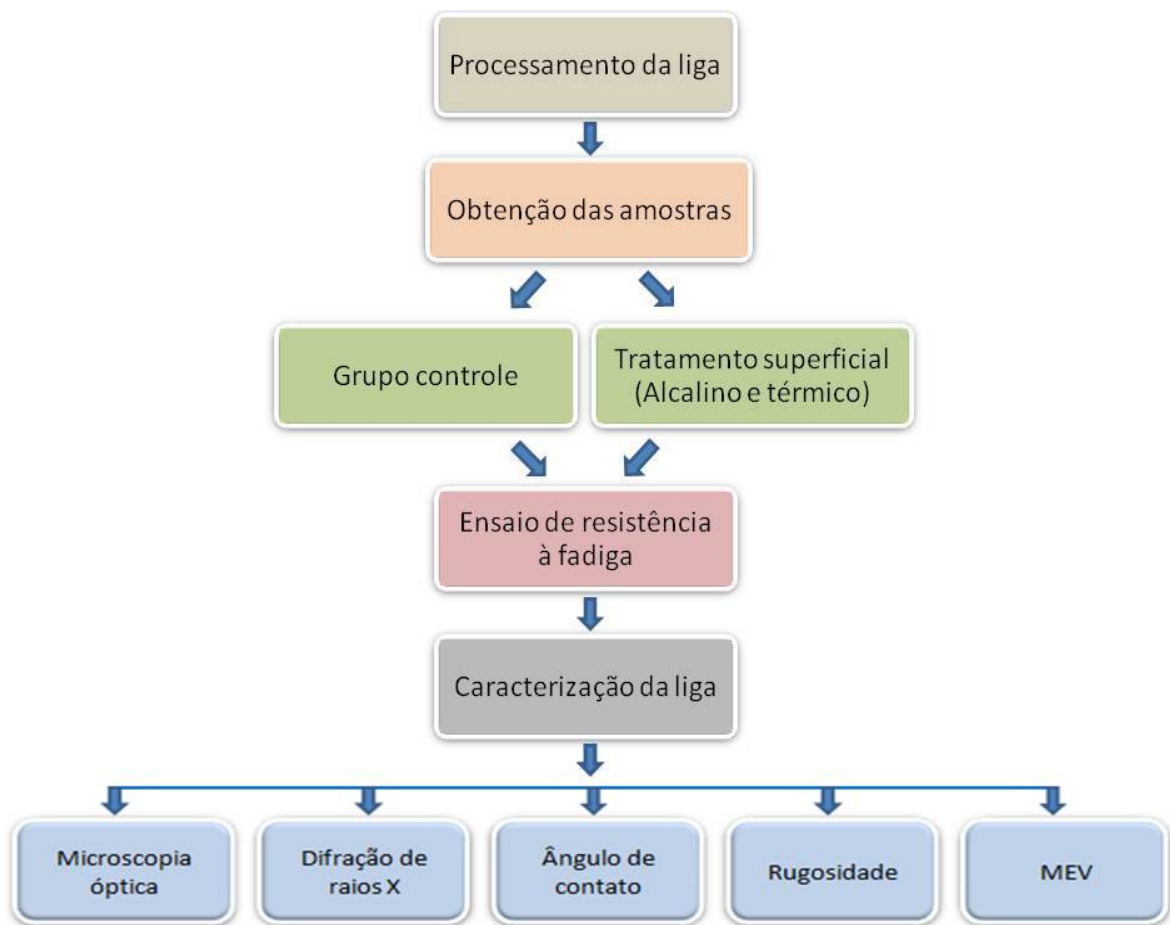
A formação de apatita na superfície do material é induzida pela camada tantalato de sódio resultante do tratamento alcalino e térmico. Esta camada, quando em contato com os fluidos corporais libera seus íons Na^+ que é substituído por íons H_3O^+ , formando muitos grupos Ta-OH carregados negativamente capazes de atrair os íons cálcio (Ca^{+2}) do fluido. O acúmulo de íons positivos de cálcio atrai os íons de fosfato (PO_4^{2-}) negativos, para a formação de fosfato de cálcio (CHO *et al.*, 2013).

Quando o tântalo é tratado em solução alcalina (NaOH) de baixa molaridade ocorre a formação de tantalato de sódio amorfo, que quando em contato os fluidos corporais induz o crescimento de apatita em aproximadamente uma semana. Porém, quando o tratamento acontece em solução de alta molaridade ocorre a fase cristalina, que não forma apatita mesmo após quatro semanas (MIYAZAKI *et al.*, 2000).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização dessa pesquisa foram executadas as etapas apresentadas no fluxograma da Figura 12.

Figura 12 – Fluxograma da metodologia empregada nesta pesquisa



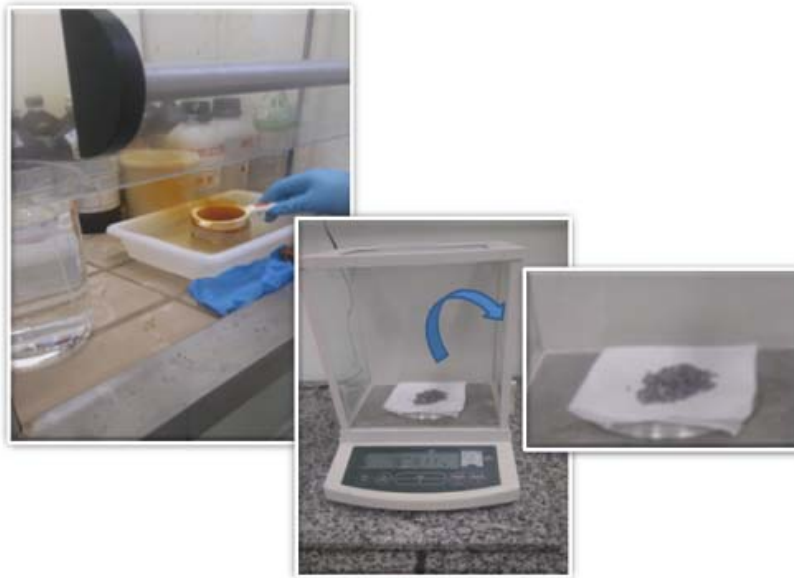
Fonte: Autor

3.1 PROCESSAMENTO DA LIGA

No início deste trabalho, foram realizadas as operações para obtenção da liga Ti30Ta%p a partir do titânio comercialmente puro (grau II) e tântalo com 99,9% de pureza. Antes da imediata fusão da liga, os materiais de sua composição passaram pelo processo de decapagem química visando à remoção das impurezas superficiais. Os metais foram cortados em pedaços menores e imersos em solução de HCl e HNO₃ (na proporção de 1:3) e em seguida foram

então pesados em balança analítica de acordo com a composição da liga, como apresentado na Figura 13.

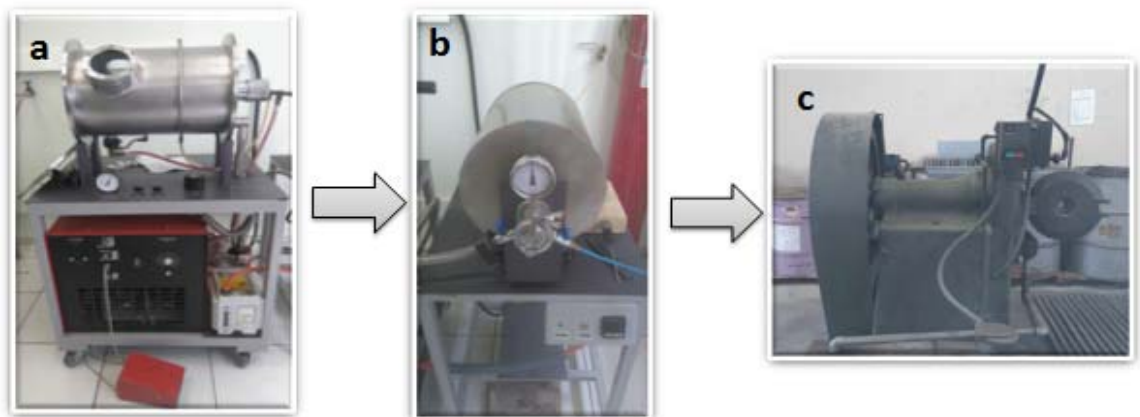
Figura 13 – Decapagem química e pesagem dos elementos



Fonte: Autor

A rota de processamento utilizada para a obtenção da liga envolve as etapas de fusão, tratamento térmico de homogeneização e solubilização e forjamento rotativo, na sequência apresentada no esquema da Figura 14.

Figura 14 – Rota de processamento da liga Ti30Ta (a) Forno arco voltaico, (b) Forno tubular e (c) Forja rotativa



Fonte: Autor

A fusão foi realizada em forno a arco voltaico com atmosfera inerte (gás argônio) e cadinho de cobre refrigerado, Figura 14 (a), onde os materiais foram dispostos por ordem de densidade, o mais denso (Ta) sobre o menos denso (Ti). Com o fechamento da câmara iniciou-se o procedimento de purga, comumente realizado para remoção de oxigênio do interior da câmara evitando assim, possível oxidação do material. Neste, é alternado o acionamento da bomba de vácuo e a injeção de gás argônio. O processo foi repetido pelo menos cinco vezes a fim de garantir que nenhum outro elemento do ar fique presente na câmara.

A fusão dos metais ocorre pela passagem de corrente elétrica entre o eletrodo inerte de tungstênio e o material sobre o cadinho de cobre, e resulta em um lingote como apresentado na Figura 15. A liga foi refundida por pelo menos 10 vezes para garantir a homogeneidade da composição.

Figura 15 – Lingote obtido após a fusão da liga Ti30Ta



Fonte: Autor

Após a fusão, os lingotes foram tratados termicamente para garantir a uniformidade da estrutura e estabilizar uma fase mais suscetível à deformação mecânica, respectivamente, visto que posteriormente seriam forjados à frio. O tratamento térmico de homogeneização foi realizado em forno tubular, como mostra a Figura 14 (b), onde os lingotes foram colocados em um cadinho de alumina e introduzidos em um tubo de quartzo do forno, para assim ser iniciado o processo de purga que antecede o tratamento. O forno foi aquecido a 1000 °C sob uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, mantido nesta temperatura por 1440 minutos (24 horas) e seguido do resfriamento lento dos lingotes, conservados dentro do forno até que fosse atingida a temperatura ambiente.

O tratamento térmico de solubilização foi realizado também em forno tubular, mediante o aquecimento da liga a 950 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. e mantido nesta temperatura por 120 minutos (2 horas). Em seguida, foram usados água e gelo para o resfriamento brusco.

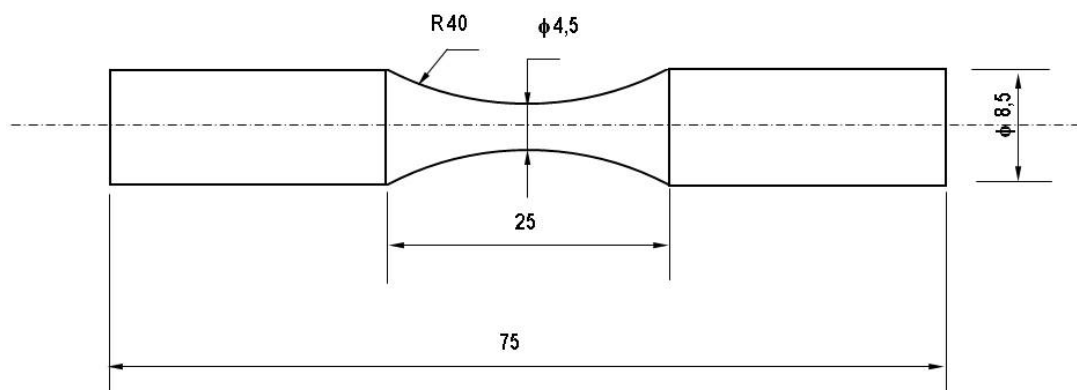
O forjamento dos lingotes faz-se necessário para a obtenção de amostras com dimensões regulares. Os tarugos foram forjados no Departamento de Engenharia de Materiais - EEL – USP, em forja rotativa FENN, Figura 14 (c). Os lingotes foram deformados através da aplicação de forças de compressão de forma radial, que a cada passe estabeleceu uma redução de cerca de 20% no diâmetro, permitindo um tarugo com diâmetro final de 9,5 mm.

Após o forjamento os tarugos foram novamente solubilizados, devido ao elevado grau de encruamento na etapa de forjamento. O tratamento térmico de solubilização foi realizado nas mesmas condições mencionadas.

3.2 OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS

Todos os tarugos obtidos foram destinados à confecção dos corpos de prova padrão para a realização do ensaio de fadiga. Cada tarugo foi então cortado e usinado de acordo com as dimensões apresentadas no esquema da Figura 16.

Figura 16 – Forma e dimensões (mm) dos corpos de prova de fadiga



Fonte: Autor

Novamente, após a etapa de usinagem, os corpos de prova foram solubilizados para remover possíveis tensões residuais. O tratamento de solubilização foi realizado nas mesmas condições previamente estabelecidas. A Figura 17 ilustra os corpos de prova confeccionados.

Figura 17 - Corpo de prova de fadiga



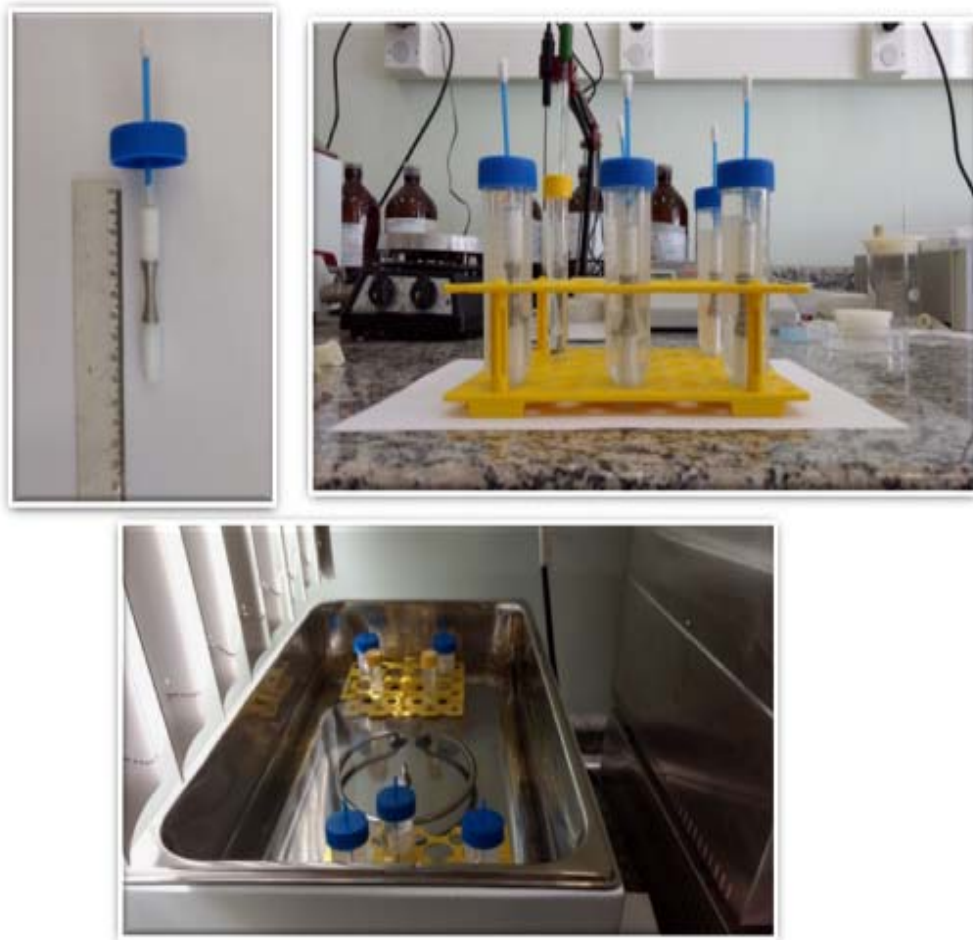
Fonte: Autor

Os corpos de prova de fadiga foram divididos em dois grupos: substrato (grupo controle) e tratamento alcalino e térmico.

3.3 TRATAMENTO ALCALINO E TÉRMICO

A metodologia utilizada para a realização do tratamento de superfície alcalino e térmico foi empregada por Capellato *et al.* (2013). O tratamento foi realizado diretamente nos corpos de prova de fadiga (Figura 18), que foram antecipadamente lixados com lixas de granulometria 100 e então lavados em ultrassom com água destilada e acetona por 30 minutos. Durante o tratamento alcalino, os corpos de prova estiveram imersos em solução de NaOH 1,5M, onde permaneceram em banho-maria (Technal) a 60 °C por 24 horas. Finalizado o tratamento alcalino, os corpos de prova foram lavados com água destilada e secos em estufa a 40 °C por 24 horas.

Figura 18 – Tratamento alcalino



Fonte: Autor

Em seguida, durante o tratamento térmico os corpos de prova foram mantidos a 300 °C por 1 hora, em forno tipo mufla - Quimis e resfriados lentamente até a temperatura ambiente, conforme apresentado na Figura 19. Os corpos de prova pertencentes ao grupo controle foram analisados sem o referido tratamento.

Figura 19 – Tratamento térmico



Fonte: Autor

3.4 ENSAIO DE RESISTÊNCIA À FADIGA

O ensaio de fadiga axial foi realizado de acordo com a norma ASTM E 466 em um equipamento servo-hidráulico (Instron) apresentado na Figura 20. Para o teste, foi utilizado um carregamento senoidal de amplitude constante com controle de carga, razão de carregamento $R=0,1$ e frequência de 10 Hz à temperatura ambiente.

Para a definição das tensões nas quais a liga foi ensaiada, partiu-se de parâmetros de propriedades estabelecidos em trabalhos previamente realizados pelo grupo de biomateriais. Bortolini Júnior (2016) realizou a caracterização mecânica da liga experimental Ti30Ta na condição solubilizada, conforme os seguintes dados da Tabela 1.

Tabela 1 - Propriedades mecânicas da liga Ti30Ta

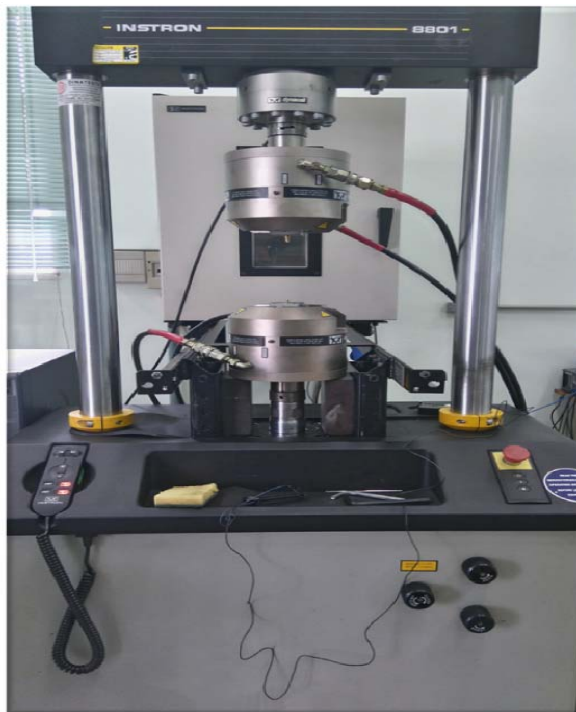
	Limite de resistência à tração (MPa)	Tensão de escoamento (MPa)	Módulo de elasticidade (GPa)	Deformação (%)
Ti30Ta Solubilizada	528	357	48	13,2

Fonte: Adaptado Bortolini Júnior, 2016

O critério inicialmente posto para a definição das tensões aplicadas foi baseado na tensão limite de resistência à tração da liga (528 MPa), sobre o qual se adotou 85%. As tensões seguintes foram progressivamente reduzidas.

Neste estudo, a resistência à fadiga foi definida como a tensão máxima na qual a amostra não falha em 10^6 ciclos pela primeira vez. Em cada nível de tensão estabelecida foram testadas apenas uma amostra de cada grupo.

Figura 20 – Equipamento empregado na realização do ensaio de fadiga – Instron



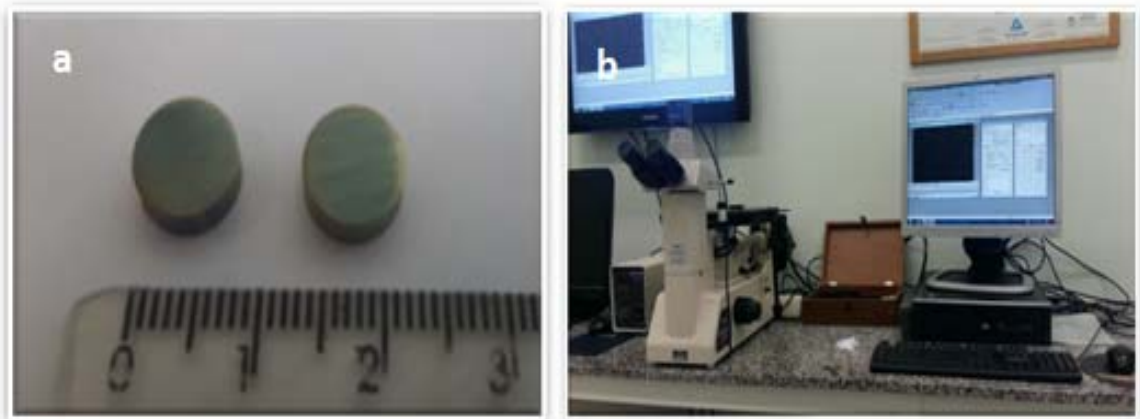
Fonte: Autor

3.5 CARACTERIZAÇÃO DA LIGA

3.5.1 Microscopia óptica

Amostras com 3 mm de espessura, Figura 21 (a), foram analisadas por microscopia óptica. Em preparação para a etapa de metalografia, estas foram embutidas em baquelite e limpas em banho ultrassônico. Posteriormente, as amostras passaram pelo lixamento úmido, onde foi empregado lixas d'água de carbeto de silício (SiC) com grana de 100 à 1500. Após o lixamento as amostras foram limpas em banho ultrassônico. O polimento foi realizado com solução de sílica coloidal e ácido oxálico (5%) e quando finalizado, as amostras foram novamente lavadas em banho ultrassônico. Em seguida, foi realizado o ataque químico em solução de 5 ml de HF, 30 ml de HNO₃ e 65 ml de H₂O com a imersão da superfície por 15 segundos seguido de lavagem em água corrente e secagem. As amostras foram levadas ao microscópio óptico Axio Imager.Z2m (Zeiss), Figura 21 (b), utilizando técnicas de campo claro e luz polarizada em ampliações variadas.

Figura 21 – Microscopia óptica (a) amostras analisadas e (b) Microscópio óptico Axio Imager.Z2m (Zeiss)



Fonte: Autor

3.5.2 Difração de raios X

Amostras com e sem tratamento alcalino e térmico, foram consideradas a fim de identificar as fases presentes e possíveis alterações provocadas pelo tratamento de modificação superficial. A análise de difração de raios X foi realizada no Departamento de Engenharia de Materiais - EEL –USP, em difratômetro PANalytical, modelo Empyrean (Figura 22) utilizando os seguintes parâmetros: potencia de 40 kV, corrente de 25 mA,

comprimento de onda do $\text{CuK}\alpha$, varredura entre os ângulos 20° e 90° , com velocidade angular de varredura de $0,02^\circ/\text{s}$.

Figura 22 – Difratorômetro de raios X

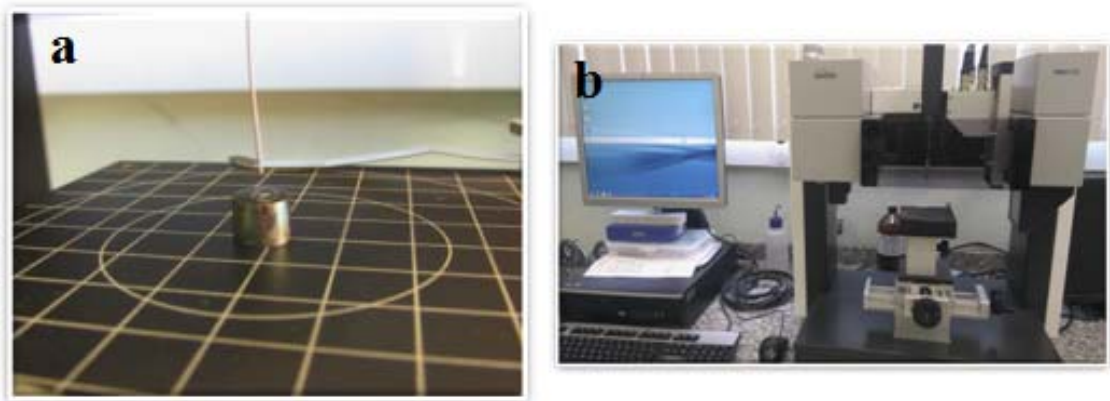


Fonte: Autor

3.5.3 Ângulo de contato

A molhabilidade da superfície foi avaliada por meio da medida do ângulo de contato em amostras com e sem tratamento alcalino e térmico. Um goniômetro automatizado Krüss, modelo DSA 100S, como apresentado na Figura 23, possui uma câmera capaz de captar a imagem de uma gota de solução depositada sobre a amostra e com auxílio de um software definir a curvatura da gota e assim, o ângulo de contato.

Figura 23 – (a) Gota sobre a superfície da liga e (b) Goniômetro automatizado



Fonte: Autor

3.5.4 Medida da Rugosidade

Para estimar as alterações de rugosidade na liga Ti30Ta induzidas pela modificação de superfície, foram realizadas medidas de rugosidade (R_a) com um rugosímetro Mahr – Marsurf M300, mostrado na Figura 24. As medidas foram registradas para as duas condições superficiais estudadas, substrato e com tratamento alcalino e térmico, em três pontos diferentes dentro do comprimento útil do corpo de prova e determinadas através da média aritmética dos valores obtidos.

Figura 24 – Rugosímetro



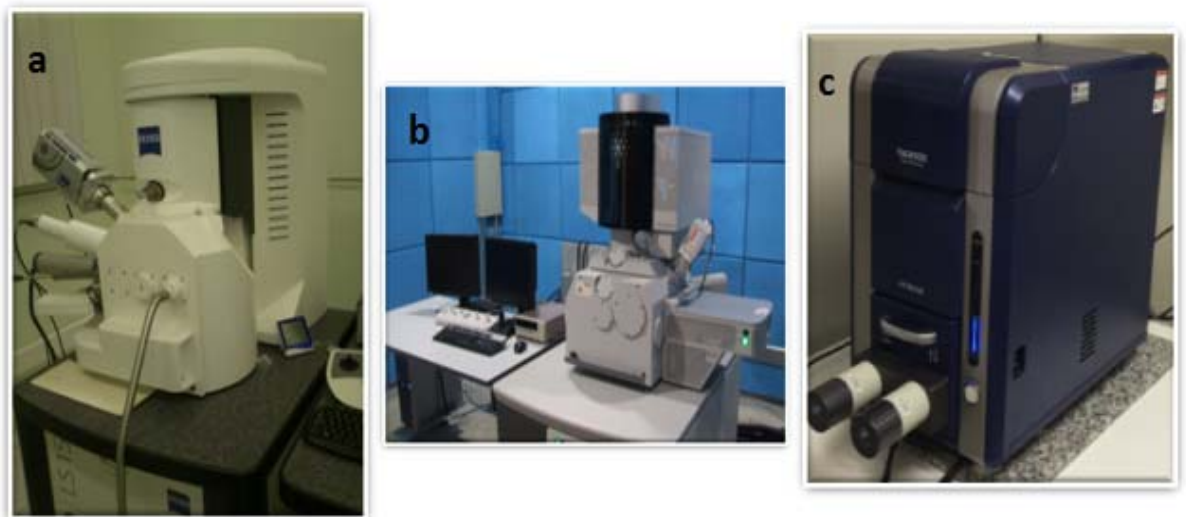
Fonte: Autor

3.5.5 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura foi empregada em duas ocasiões durante a execução deste trabalho. No primeiro momento, visando uma análise comparativa entre as duas condições, a morfologia superficial da liga com e sem tratamento alcalino e térmico foram analisadas a partir de amostras na forma de pequenos discos com 3 mm de espessura retirados dos corpos de prova previamente ensaiados.

Também foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura a superfície de fratura obtida após o teste de fadiga, a fim de determinar a causa de ruptura e a relação do modo de falha com a microestrutura do material em análise. As micrografias foram obtidas utilizando o microscópio eletrônico de varredura Zeiss - Evo LS 15, Figura 25 (a), no laboratório de caracterização da Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá – FEG/UNESP, utilizando também o microscópio eletrônico de varredura FEI - Magellan 400 L, Figura 25 (b), no laboratório de caracterização estrutural – UFSCar e o TM3000 - HITACHI, presente no Departamento de Materiais DEMAR-USP, Figura 25 (c).

Figura 25 – Microscópio eletrônico de varredura (a) Zeiss - Evo LS 15, (b) FEI - Magellan 400 L e (c) TM3000 - HITACHI



Fonte: Autor

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 PROCESSAMENTO DA LIGA

A rota de processamento da liga experimental Ti30Ta aplicada neste estudo foi previamente consolidada por meio de estudos realizados dentro do grupo de pesquisa de biomateriais da Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, liderado pela Prof^a. Dr^a. Ana Paula Rosifini Alves Claro. A sequência de preparação envolve as etapas de fusão, tratamento térmico de homogeneização, forjamento rotativo e tratamento térmico de solubilização. A Figura 26 permite observar os tarugos após todas as etapas de processamento.

Figura 26 – Tarugos obtidos após o processamento da liga Ti30Ta



Fonte: Autor

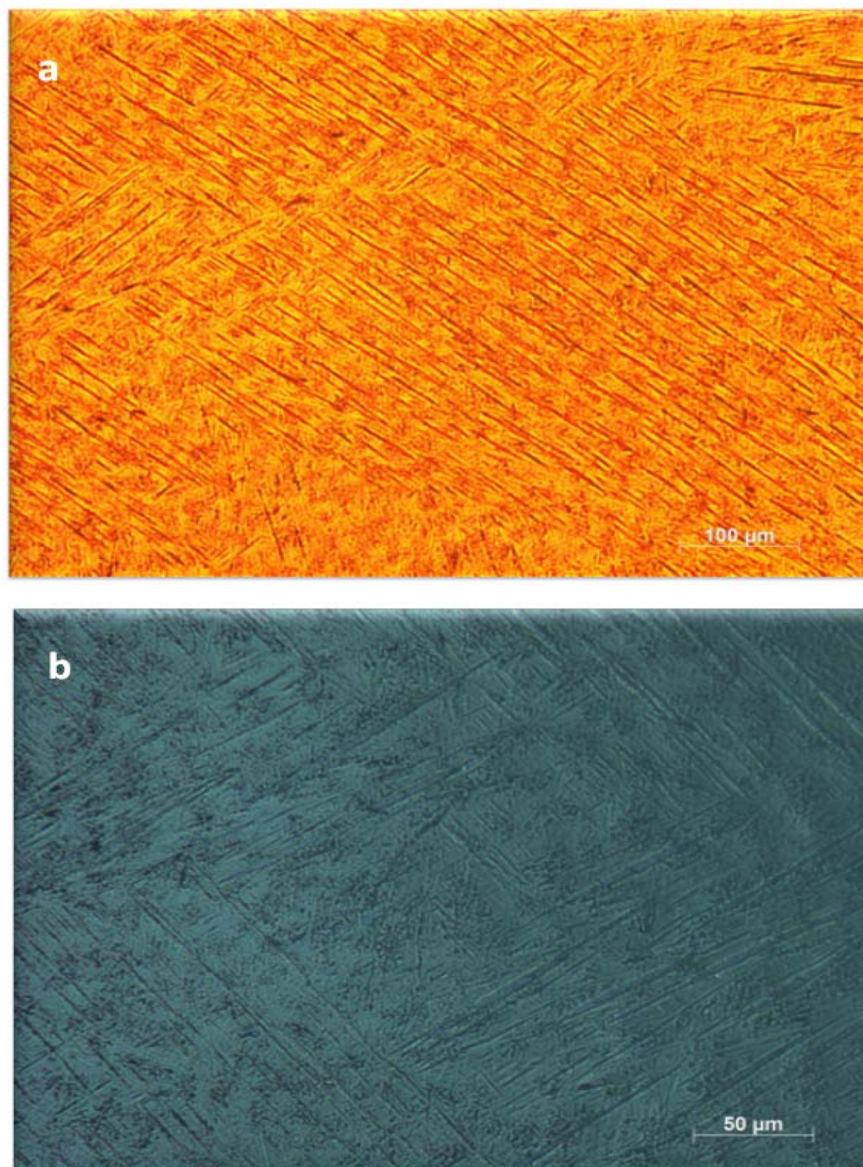
A microestrutura da liga Ti30Ta após o processamento é mostrada na Figura 27. As imagens revelam a presença da fase ortorrômbica α'' formada a partir do tratamento térmico de solubilização. As estruturas finas e paralelas, semelhante a uma agulha, que podem ser observadas evidenciam a existência desta fase.

As ligas de titânio com adição de tântalo apresentam uma redução na temperatura de transformação alotrópica, visto que o tântalo é classificado com um elemento β -estabilizador e facilita a formação de fase β . No entanto, para a liga de Ti30Ta a quantidade adicionada de tântalo não é suficiente para estabilizar por completo a fase β , tornando-a metaestável. (KONATU et al., 2016).

Zhou *et al.* (2004) verificou a formação de martensita ou fase α'' em ligas de TiTa, como resultado da decomposição da fase β , quando estas apresentaram teores de tântalo entre 30 e 50 % e foram resfriadas rapidamente a partir do campo β a 950 °C ou sofreram deformação mecânica.

De acordo com Zhou; Niinomi (2009), a fase metaestável α'' confere as ligas do sistema TiTa uma boa combinação de baixo módulo de elasticidade e superior resistência à deformação em relação à fase β .

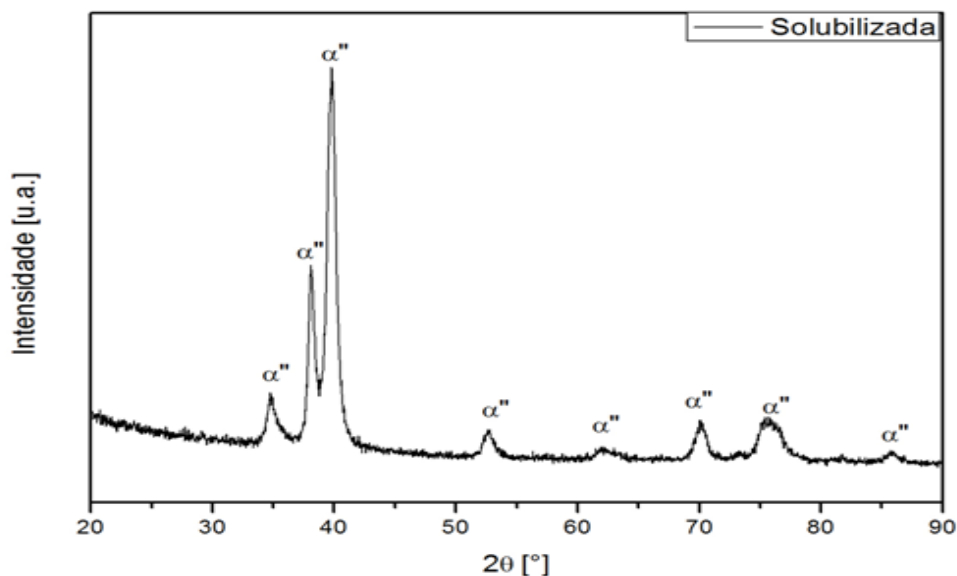
Figura 27 - Imagem de microscopia óptica da liga Ti30Ta após seu processamento (a) ampliação de 10000x e (b) ampliação de 20000x



Fonte: Autor

A microestrutura da liga Ti30Ta também foi investigada por difração de raios X. O espectro, Figura 28, apresentou picos característicos da fase α'' formada durante a solubilização. Estes resultados também foram verificados em estudos realizados para o sistema Ti-Ta por Konatu *et al.* (2016).

Figura 28 - Espectro de difração de raios X da liga Ti30Ta



Fonte: Autor

De acordo com Zhou *et al.* (2007) as ligas do sistema TiTa com teor de tântalo de 30%p levam a retenção de fase α'' à temperatura ambiente.

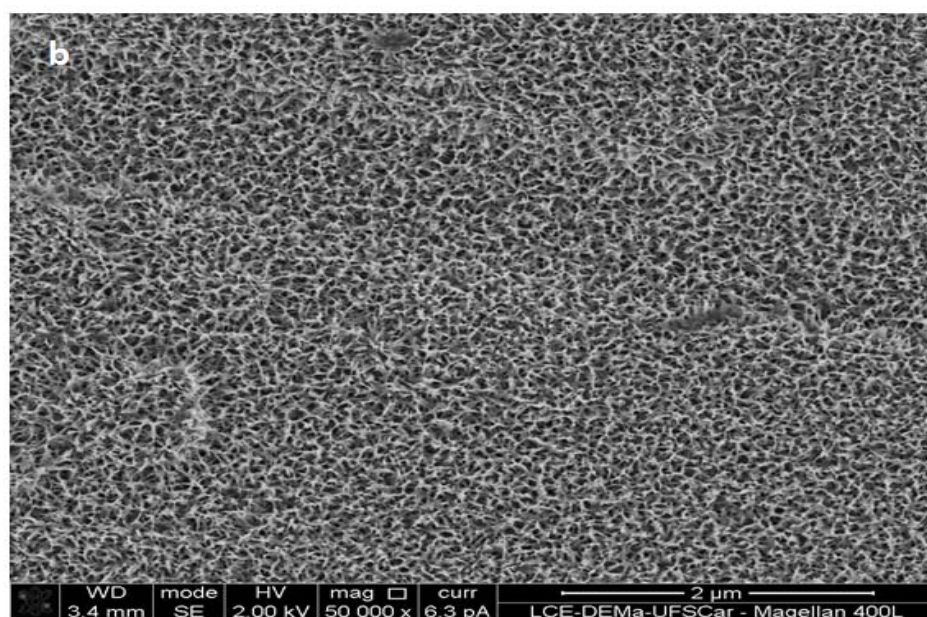
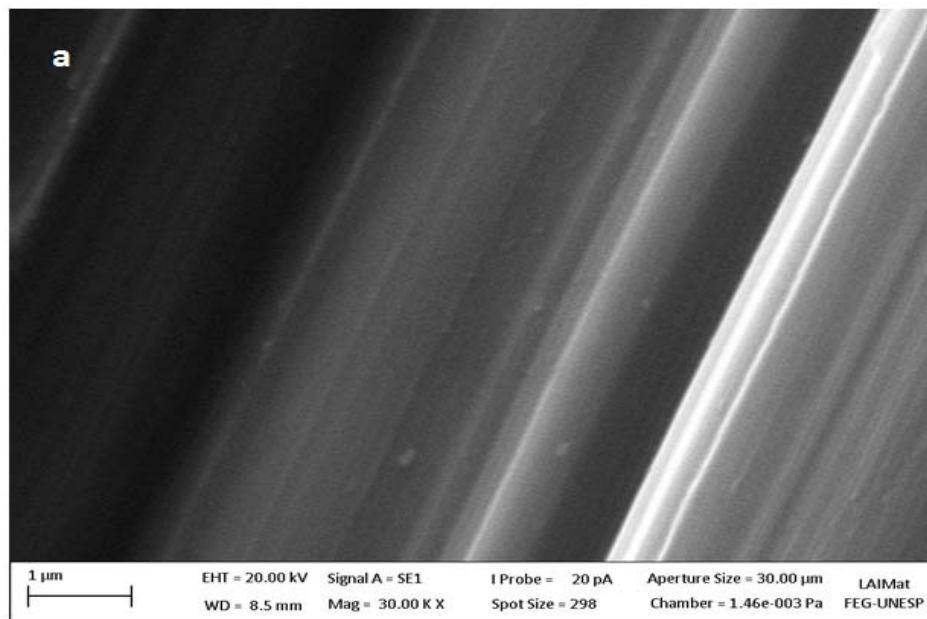
Segundo Ehtemam-Haghighi *et al.* (2016) o mecanismo de transformação martensítica que origina a fase ortorrômbica α'' pode ocorrer devido ao resfriamento rápido sem a presença de esforços mecânicos ou por meio de conformação mecânica. Esta fase também pode ser encontrada em ligas de titânio pertencentes a outros sistemas binários e ternários, como por exemplo, Ti7,5Mo e TiFeNb (HO *et al.*, 1999).

4.2 CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE MODIFICADA

As propriedades de superfície, por exemplo, composição química e topografia, exibem elevada influência na determinação do sucesso ou falha de um implante, pois interferem direta ou indiretamente na proliferação e diferenciação celular, e consequentemente na formação de apatita biologicamente ativa (CORDEIRO; BARÃO, 2017).

Na Figura 29, é mostrada uma sequência de imagens, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, com diferentes aumentos e detalhes, que permitem descrever as características da superfície da liga Ti30Ta, tanto substrato quanto após a modificação superficial com o tratamento alcalino e térmico.

Figura 29 - Micrografias da superfície das amostras obtidas por MEV (a) substrato (grupo controle) e (b) após tratamento alcalino e térmico

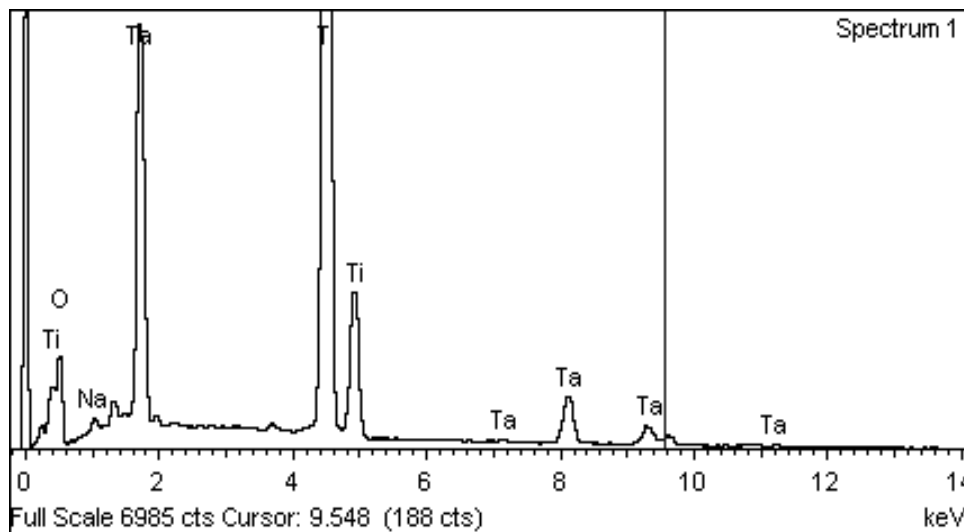


Fonte: Autor

Baseado nas imagens apresentadas é possível observar a formação de um filme poroso sobre a superfície após o tratamento alcalino e térmico, que ocasionou uma pequena alteração na topografia, Figura 29 (a), enquanto para o substrato apenas sulcos resultantes do lixamento podem ser notados, Figura 29 (b).

Uma análise qualitativa do filme formado após o tratamento de superfície pode ser obtida a partir da caracterização por EDS, que indicou a presença de elementos como Ti, Ta, Na e O₂. A composição química do filme óxido formado sugere a deposição de uma camada de tantalato de sódio sobre a superfície do substrato após a modificação com NaOH, conforme observado na Figura 30.

Figura 30 – Espectro de EDS da liga Ti30Ta após tratamento alcalino e térmico

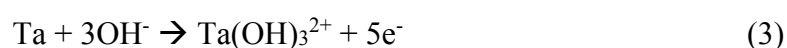
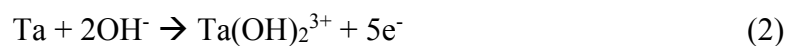


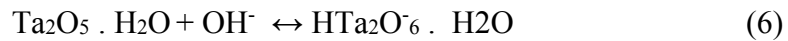
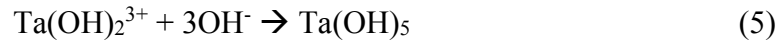
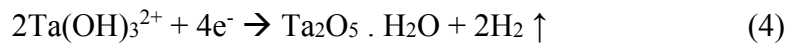
Fonte: Autor

De acordo com Miyazaki et al. (2000), durante o tratamento alcalino a camada de óxido de tântalo formada sobre a superfície da liga reage com a solução aquosa:



Em seguida o substrato metálico de tântalo reage com o NaOH como a seguir:





Uma camada de tantalato hidratado carregado negativamente forma-se sobre a superfície e incorpora íons Na^+ para manter a neutralidade. Como resultado é formado uma camada de tantalato de sódio na superfície da liga (WADA, 2016).

Os resultados também foram encontrados por Cho et al. (2013) indicando que a superfície da liga Ti30Ta submetida ao tratamento alcalino é composta principalmente por Na_5TaO_5 e $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}$. Capellato et al. (2013) sugere que superfície da liga Ti30Ta modificada quimicamente apresenta uma camada de hidrogel de tantalato de sódio amorfo.

De acordo com Asri et al. (2017), a mudança na rugosidade superficial provocada pelo surgimento de uma camada porosa de tantalato de sódio após tratamento químico com NaOH é introduzida nos implantes metálicos com o objetivo de melhorar sua adesão com o tecido ósseo. A rugosidade favorece a nucleação de apatita, pois aumenta a superfície total disponível para aposição óssea, que em maior quantidade é capaz de promover a rápida fixação biológica dos implantes.

No presente estudo foi verificado que a rugosidade média da superfície da liga de Ti30Ta aumentou após a modificação de superfície com tratamento alcalino e térmico, como mostrado na Tabela 2. O substrato (grupo controle) apresentou uma rugosidade de aproximadamente $1,31 \mu\text{m}$. Depois de realizado o tratamento alcalino e térmico a superfície apresentou-se mais rugosa do que inicialmente, com uma medida de $1,44 \mu\text{m}$.

Alguns estudos relatam que o aumento da rugosidade superficial estimula a atividade celular. E ainda, que as ligas de titânio com rugosidade superficial entre $0,80$ - $1,90 \mu\text{m}$ possuem melhores respostas celulares do que as ligas com rugosidade superficial de $0,2 \mu\text{m}$ (OU; WANG, 2016).

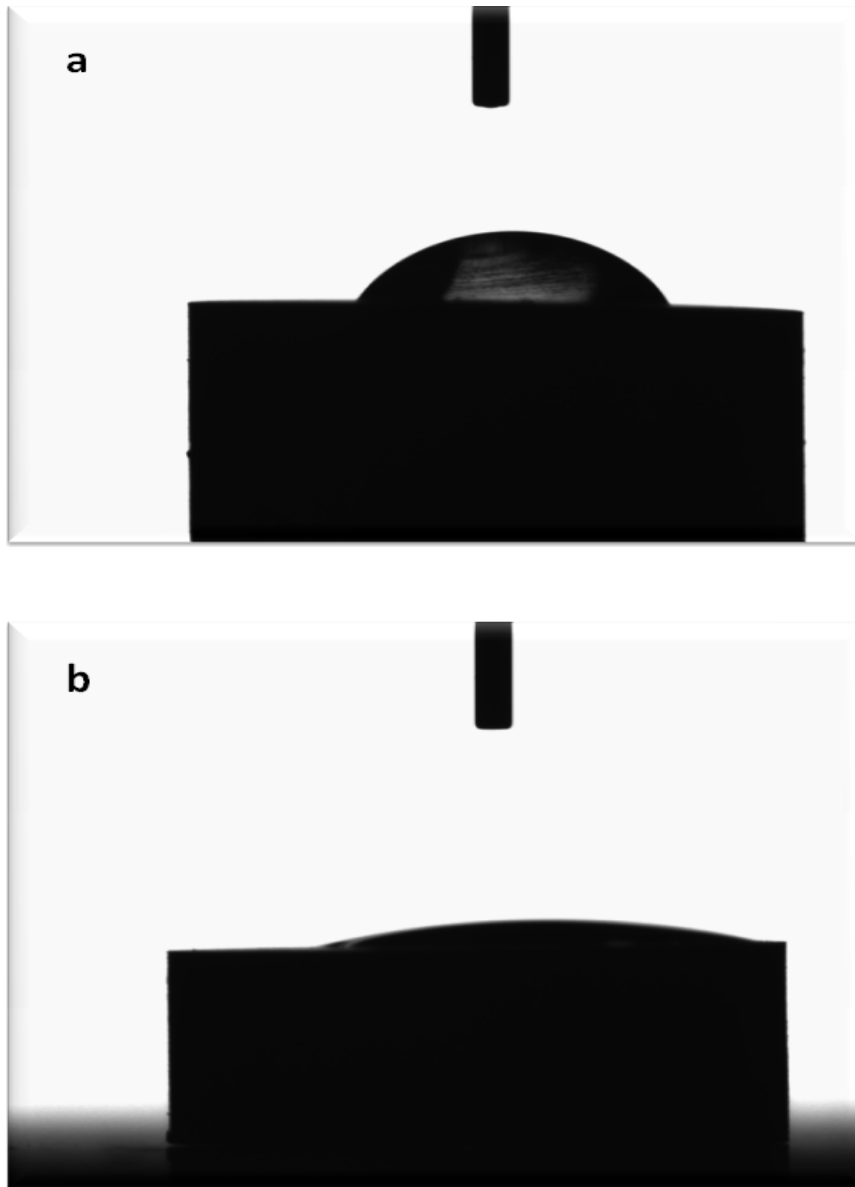
Tabela 2 – Medidas de ângulo de contato e rugosidade da superfície

Amostra	Ângulo de contato (°)	Rugosidade (μm)
Substrato (controle)	$61,0 \pm 0,97$	1,31
Tratamento alcalino e térmico	$21,1 \pm 0,68$	1,44

Fonte: Autor

A Tabela 2 permite observar também os resultados das medidas de ângulo de contato para as duas condições superficiais estudadas. O tratamento alcalino e térmico diminuiu o ângulo de contato da superfície em relação ao substrato, tornando-a mais hidrofílica. As medidas do ângulo de contato obtidas após tratamento alcalino e térmico foram semelhantes aos encontrados por Carvalho (2013). A Figura 31 permite observar a dispersão da gota sobre as diferentes condições superficiais.

Figura 31 – Imagem da gota de água sobre a amostra de Ti30Ta (a) substrato e (b) com tratamento alcalino e térmico



Fonte: Autor

O ângulo de contato é utilizado para determinar a molhabilidade. Este se relaciona com energia superficial de maneira que quanto menor o ângulo, maior a energia de superfície. Este comportamento é muito importante, uma vez que a adesão celular e bacteriana, adsorção de proteínas, adesão e ativação de plaquetas e coagulação do sangue podem ser comprometidas (CAPELLATO *et al.*, 2013).

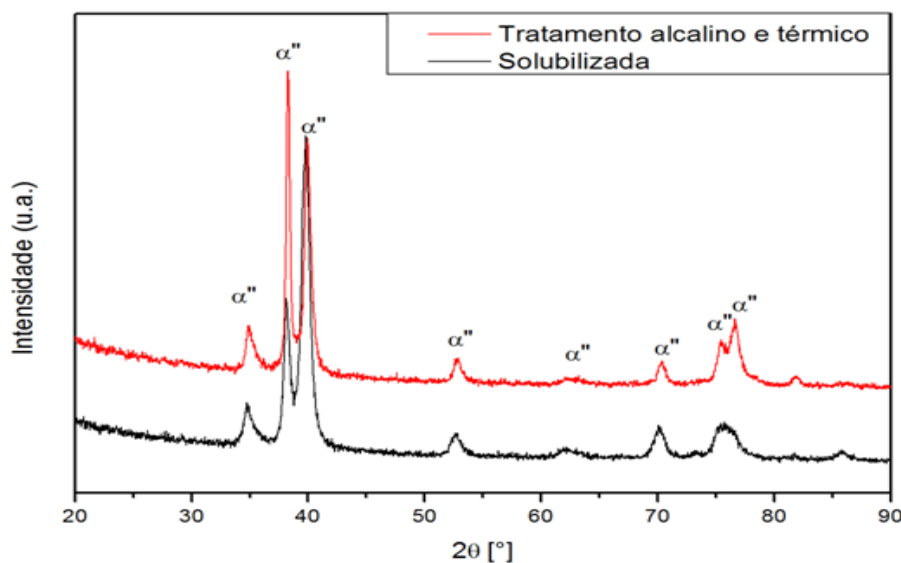
Uma superfície caracterizada por ângulo menor que 90° é denominada hidrofílica, e aquelas com ângulo superior a 90° , hidrofóbica. Estudos realizados por Eliaz *et al.* (2009)

verificou como a resposta celular pode ser influenciada pela energia de superfície, em amostras de titânio. Variando a molhabilidade, o autor comprovou que superfícies hidrofóbicas, de menor energia superficial, exibem menor densidade celular quando comparadas a superfícies hidrofílicas.

Os materiais para aplicação biomédica, via de regra devem ser mais hidrofílicos, pois este com maior energia superficial favorece a interação biológica (ESCADA *et al.*, 2010).

A fim de verificar as alterações na constituição das fases provocadas pelo tratamento alcalino e térmico, novamente a liga Ti30Ta foi avaliada por difração de raios X. A Figura 32 apresenta uma comparação no espectro de difração de raios X entre as condições superficiais estudadas. A fase α'' é identificada nas duas condições estudadas (substrato e com o tratamento alcalino e térmico).

Figura 32 – Espectro de difração de raios X da liga Ti30Ta após tratamento alcalino e térmico



Fonte: Autor

Para a amostra modificada com o tratamento alcalino e térmico, é possível observar na Figura 32, os picos característicos de fase α'' se mantiveram, indicando que o tratamento térmico posterior ao tratamento alcalino não alterou a fase formada.

4.3 ANÁLISE DO COMPORTAMENTO EM FADIGA: ENSAIO E ANÁLISE DA SUPERFÍCIE DE FRATURA

Os resultados obtidos a partir da realização dos ensaios de fadiga encontrados neste estudo da liga Ti30Ta são apresentados na Tabela 3. A partir da sua realização foi possível avaliar o comportamento da liga em fadiga após a modificação da superfície com tratamento alcalino e térmico empregando a superfície lixada como grupo controle.

Tabela 3 – Caracterização em fadiga da liga experimental Ti30Ta

Condição	Tensão [MPa]	Diâmetro [mm]	Número de ciclos	Imagem
Solubilizado	340	4,54	1000000	
Com tratamento alcalino e térmico	340	4,50	1000000	

Fonte: Autor

A partir dos dados da Tabela 3 é possível notar que em um nível de tensão específica (340 MPa) a liga Ti30Ta atinge 10^6 ciclos, entrando na categoria de vida infinita.

Após a implantação, o comportamento ideal dos dispositivos sugere seu funcionamento em regime de fadiga de alto ciclo, para usar com confiança os implantes por um longo período de tempo, visto que uma falha repentina pode acarretar sérios danos ao indivíduo (NIINOMI, 2007).

A equivalência dos dados obtidos indica que a vida em fadiga neste nível de tensão é idêntica dentro das condições superficiais analisadas. Esses resultados sugerem que a camada superficial modificada pelo tratamento alcalino e térmico com os parâmetros previamente especificados, tem pouca influência sobre o comportamento em fadiga da liga Ti30Ta,

principalmente no regime de fadiga de alto ciclo onde, segundo Campanelli *et al.* (2017) a nucleação de trinca é muito sensível a condição da superficial.

A análise comparativa entre o comportamento em fadiga da liga experimental Ti30Ta e ligas de titânio comercialmente usadas é apresentada na Tabela 4.

Tabela 4 – Comportamento em fadiga das ligas de titânio

Referências		Ti cp	Ti6Al4V	Ti30Ta
SING;YEONG;WIRIA,2016 BORTOLONI JR, 2016	Limite de resistência à tração (MPa)	700	1165	528
ZHOU; NIINOMI; AKAHORI, 2004	Módulo de elasticidade (GPa)	105	110	69
LIN; JU; LIN,2005 Autor	Limite de resistência à fadiga (MPa)	350	410	340

Fonte: Autor

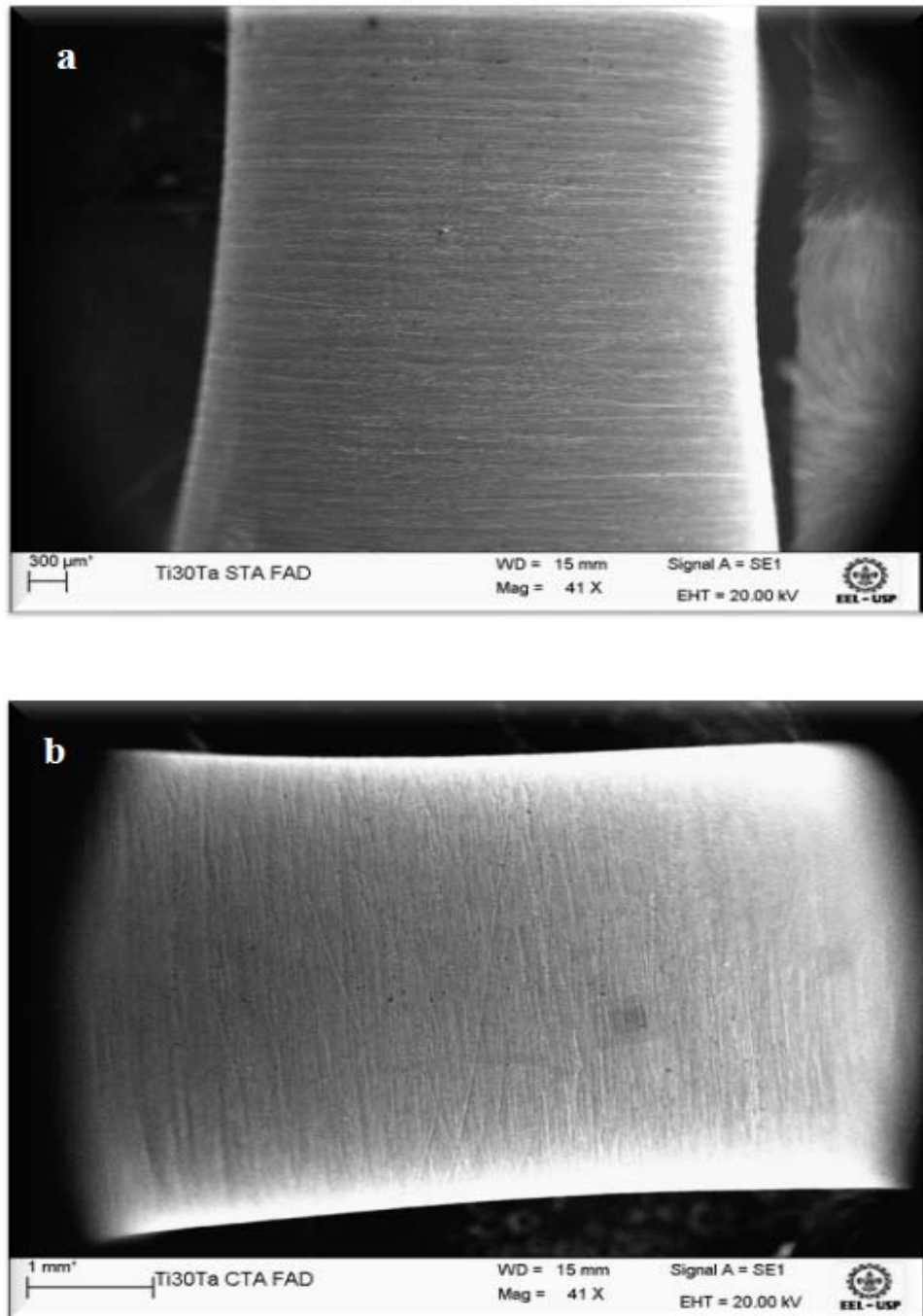
Diante dos dados apresentados na Tabela 4 é possível perceber que as ligas de titânio comercialmente usadas, Ti cp e Ti6Al4V alcançam vida infinita ou 10^6 ciclos em níveis de tensão de 350 e 410 MPa, respectivamente. A tensão em que foi verificada vida infinita para a liga experimental Ti30Ta apresentada neste estudo (340 MPa), apresenta pouca variação em relação ao Ti cp (350 MPa).

A adição do tântalo como elemento de liga beneficiou algumas propriedades mecânicas importantes para aplicação da liga Ti30Ta como biomateriais, como a diminuição do módulo de elasticidade e aumento do limite de resistência à tração. Em relação às propriedades de fadiga, o comportamento da liga teve um pequeno decréscimo quando comparado a liga Ti6Al4V que atinge 10^6 ciclos em níveis de tensão de 410 MPa. Porém quando comparada ao Ti cp, os níveis de tensão em que se alcança vida infinita (10^6 ciclos) apresentou diferença pouco significativa.

As superfícies dos corpos de provas após 10^6 ciclos foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (Figura 33) a fim de verificar sua integridade, uma vez que esta é

decisiva para o fenômeno de osseointegração, pois suas propriedades controlam as interações na interface entre o implante e o tecido vivo (BORTOLAN, 2016).

Figura 33 – Micrografias obtidas por MEV após ensaio de fadiga (a) substrato e (b) com tratamento alcalino e térmico



Fonte: Autor

Observando as micrografias (Figura 33) pode-se notar que não houve sinais de trincas crescendo no substrato e a superfície do material permanece livre de defeitos. Entretanto, se as fissuras ocorriam nessas regiões, não eram suficientes para afetar a integridade estrutural.

No caso de determinação da vida em fadiga da liga em níveis de tensão superiores a 340 MPa, os corpos de prova ensaiados responderam de maneira adversa desencadeando uma série de acontecimentos não previstos neste estudo, como o ponto de ruptura localizado fora do menor diâmetro ou mesmo na garra, e número de ciclos até a falha insuficiente para caracterização em fadiga.

As Tabelas 4 e 5 apresentam os valores de tensão atribuídos à liga Ti30Ta para o teste de fadiga e seu respectivo comportamento (número de ciclos) para as duas condições superficiais distintas, substrato e com tratamento alcalino e térmico.

Tabela 5 – Fadiga da liga experimental Ti30Ta, substrato (grupo controle)

Solubilizado (Grupo controle)				
Cdp	Tensão [MPa]	Diâmetro [mm]	Número de ciclos	Imagem
1	448,80	4,49	52705	
2	448,80	4,54	126326	
3	390	4,54	8900	
4	350	4,55	48505	

Fonte: Autor

Tabela 6 – Fadiga da liga experimental Ti30Ta, após o tratamento alcalino e térmico

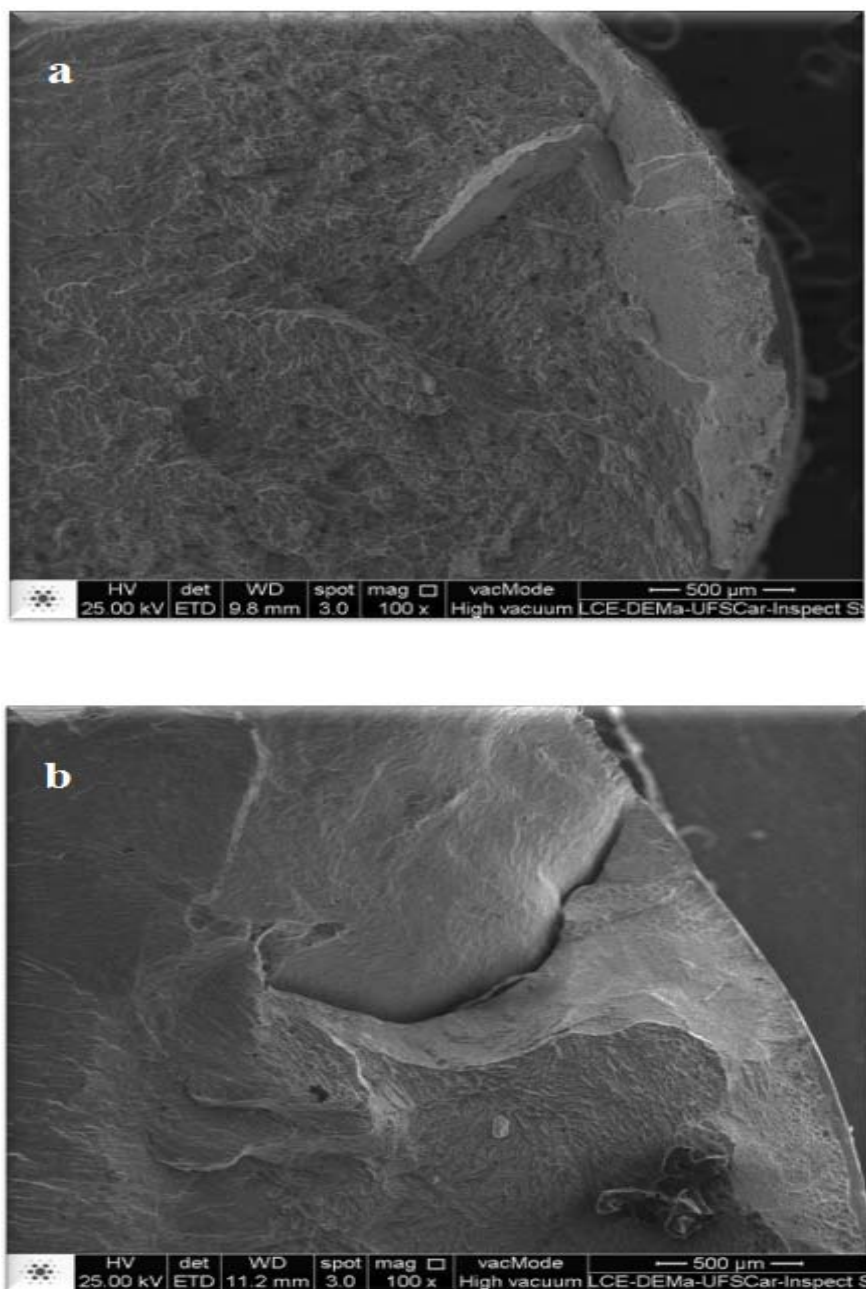
Após tratamento alcalino e térmico				
Cdp	Tensão [MPa]	Diâmetro [mm]	Número de ciclos	Imagem
1	448,80	4,64	11	
2	448,80	4,50	62819	
3	390	4,65	*	
4	350	4,66	*	

*Ruptura durante o carregamento

Fonte: Autor

Para localizar o ponto de início das trincas e ajudar a determinar os mecanismos de ruptura por fadiga, a superfície de fratura foi examinada por microscopia eletrônica de varredura, Figura 34. As fraturas não apresentaram o aspecto característico do processo de propagação de trinca, identificada pela região plana mais lisa e seguida da ruptura final mais rugosa.

Figura 34 – Micrografias da superfície de fratura obtidas por MEV de um corpo de prova que rompeu na garra (a) aspecto geral e (b) região de início da trinca



Fonte: Autor

O aspecto geral, Figura 34 (a) revela uma superfície de fratura atípica para as condições de carregamento utilizadas, as três regiões distintas características da fratura por fadiga não podem ser observadas. A nucleação da trinca ocorreu na superfície dos corpos de prova e avançaram para o interior do material à medida que os esforços cíclicos foram aplicados, Figura 34 (b).

O comportamento em fadiga, apresentado pela liga Ti30Ta, pode ter sido prejudicado pelo surgimento de tensões residuais oriundos da rota de processamento, principalmente pelo forjamento rotativo à frio, considerado um processo de deformação plástica severa. Segundo Khorasani et al. (2015) as ligas de titânio têm baixa capacidade de trabalho à frio, uma vez que sua combinação de baixo módulo de elasticidade e elevada resistência fica comprometida. O surgimento e tensões residuais indesejáveis e a diminuição da ductilidade das ligas, são alguns dos efeitos estimados.

O forjamento à frio empregado como parte do processamento da liga Ti30Ta neste estudo possivelmente gerou o acúmulo de tensões residuais sobre a superfície dos lingotes, acarretando no aparecimento de trincas superficiais. Durante a usinagem, parte desta superfície foi removida para que os corpos de prova tivessem as dimensões desejadas, entretanto, áreas específicas que sofreram menor redução no diâmetro como as garras, ainda boa parte destas tensões foram preservadas.

Claros, 2016 relata que a resistência à fadiga geralmente pode ser associada a aspectos superficiais do material, entre eles as tensões residuais na camada de superfície. Tensões residuais de tração pode ter um efeito adverso sobre a resistência à fadiga do componente.

Muitos estudos têm relatado casos em que a presença de tensões residuais foram fatores determinantes para a falha por fadiga e outras falhas estruturais. Isso geralmente ocorre quando as tensões de serviço se unem as tensões residuais existentes na estrutura (MANSUR *et al.*, 2011).

5 CONCLUSÕES

A partir deste trabalho foi possível concluir que:

- O tratamento alcalino e térmico, dentro dos parâmetros apresentados neste trabalho, mostrou-se eficaz na modificação da superfície. O filme microporoso formado possui características, que de acordo com a literatura, beneficia a formação de apatita e melhora a aderência entre o substrato e o tecido ósseo.
- O resultado do ensaio de fadiga sugere que a modificação da superfície empregando o tratamento alcalino e térmico não apresentou significativa influência sobre a resistência à fadiga da liga Ti30Ta, visto que o mesmo o comportamento foi observado em ambas as condições analisadas.
- O processamento empregado para a obtenção da liga Ti30Ta mostrou-se inadequado para a avaliação da vida em fadiga. Os resultados indicam que o forjamento rotativo à frio tenha induzido uma deformação brusca, e com isso o aparecimento de tensões residuais que comprometeram o comportamento em fadiga.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Baseado nos resultados obtidos, como sugestões para trabalhos futuros pode-se apontar:

- Estudo das propriedades mecânicas da liga Ti30Ta empregando forjamento à quente;
- Alteração da rota de processamento, com o emprego do forjamento à quente e avaliação do comportamento em fadiga da liga Ti30Ta;

REFERÊNCIAS

- ABRAHÃO, R. R.R.; BITTENCOURT, C.; TSURUTA, K. M.; RADE, R.S.L. **Fadiga de materiais – Uma revisão bibliográfica**. XII Seminário de iniciação científica – Universidade Federal de Uberlândia, 2008.
- ASKELAND, D.R.; PHULÉ, P.P. **The Science and Engineering of Materials**. 4.ed. California: Brooks/Cole-Thomson Learning, 2003.
- ASRI, R.I.M.; HARUN, W.S.W.; SAMYKANO, M.; LAH, N.A.C.; GHANI, S.A.C; TARLOCHAN, F.; RAZA, M.R. Corrosion and surface modification on biocompatible metals: A review. **Materials Science and Engineering**, v. 77, p. 1261–1274, 2017.
- BEHERA, M.; RAJU, S.; PANNEERSELVAM, G.; RANGACHARI, M.; SAIBABA, S. High temperature drop calorimetry measurements of enthalpy increment in Ti–xTa (x = 5, 10, 15, 20 mass%) alloys. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 75, p. 283–295, 2014.
- BORTOLAN, C.C. **Fadiga de ligas de titânio com superfície modificada com nanotubos**. 2016. 88 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2016.
- BORTOLINI JÚNIOR, C. **Influência da deformação a frio na recristalização da liga Ti30Ta para aplicações biomédicas**. 2016. 78 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia mecânica) – Universidade estadual paulista, Guaratinguetá, 2016.
- CAMPANELLI, L.C.; SILVA, P.S.C.P.; JUNIOR, A.M.J.; BOLFARINI, C. Effect of hydrogen on the fatigue behavior of the near- β Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr alloy. **Scripta Materialia**, v. 132, p. 39-43, 2017.
- CAPELLATO P.; SMITH, B.S; POPAT, K.C.; CLARO A.P.R.A. Fibroblast functionality on novel Ti-30Ta nanotube array. **Materials Science and Engineering C**, v. 32, p. 2060-2067, 2012.
- CAPELLATO, P.; RIEDEL, N.A.; WILLIAMS, J.D.; MACHADO, J.P.B.; KETUL, C.P.; CLARO, A.P.R.A. Engineering, **Surface Modification on Ti-30Ta Alloy for Biomedical Application**. v. 5, p. 707-713, 2013.
- CAPELLATO P.; ESCADA A.L.A.; POPAT, K.C.; CLARO A.P.R.A. Interaction between mesenchymal stem cells and Ti-30Ta alloy after surface treatment. **J Biomed Mater Res Part A**, v. 102, p. 2147–2156, 2014.
- CARVALHO, L.M.F. **Avaliação de implantes dentários da liga experimental Ti30Ta após tratamento de superfície biomimético e imobilização com bisfosfonato**. 2013. 69 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2013.
- CHEN, Q.; THOUAS, G.A. Metallic implant biomaterials. **Materials Science and Engineering**, v. 87, p. 1-57, 2015.

CHINNAPPAN, R.; PANIGRAHI B.K.; WALLE, A.V. **First-principles study of phase equilibrium in Ti-V, Ti-Nb, and Ti-Ta alloys**. CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, v. 54, p. 125-133, 2016.

CHO, K.; NIINOMI, M.; NAKAI, M.; HIEDA, J.; TAO, X. Effects of Alloying Elements on the HAp Formability on Ti Alloys after Alkali Treatment. **Materials Transactions**, v. 54, n. 8, p. 1295-1301, 2013.

CLAROS, C.A.E.; OLIVEIRA, D.P.; CAMPANELLI, L.C.; SILVA, P.S.C.P.; BOLFARINI, C. Fatigue behavior of Ti-6Al-4V alloy in saline solution with the surface modified at a micro- and nanoscale by chemical treatment. **Materials Science and Engineering**, v. 67, p. 425-432, 2016.

CLAROS, C.A.E. **Estudo da resistência à fadiga da liga Ti6Al4V com superfície modificada por tratamento químico**. 2016. 83f. Dissertação (Mestrado em Ciência e engenharia de materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2016.

CORDEIRO, J.M.; BARÃO, V.A.R. Is there scientific evidence favoring the substitution of commercially pure titanium with titanium alloys for the manufacture of dental implants? **Materials Science and Engineering**, v. 71, p. 1201-1215, 2017.

CUI, W. A state-of-the-art review on fatigue life prediction methods for metal structures. **Journal of Marine Science and Technology**, v. 7, p. 43-56, 2002.

DOWLING, N. E. **Mechanical behavior of materials**. 3.ed. New Jersey: Prentice- Hall, 2007, 773p. A state-of-the-art review on fatigue life prediction methods for metal structures

ELIAZ, N.; SHMUELI, S.; SHUR, I.; BENAYAHU, D.; ARONOV, D.; ROSENMAN, G. The effect of surface treatment on the surface texture and contact angle of electrochemically deposited hydroxyapatite coating and on its interaction with bone-forming cells. **Acta Biomaterialia**, v. 5, p. 3178-3191, 2009.

EHTERMAM-HAGHIGHI, S.; LUI, Y.; CAO, G.; ZHANG, L. Influence of Nb on the $\beta \rightarrow \alpha''$ martensitic phase transformation and properties of the newly designed Ti-Fe-Nb alloys. **Materials Science and Engineering C**, v. 60, p. 503-510, 2016.

ESCADA, A.L.A.; RODRIGUES JR, D.; MACHADO, J.P.B.; CLARO, A.P.R.A. Surface Characterization of Ti-7.5Mo Alloy Modified by Biomimetic Method. **Surface and Coatings Technology**, v. 205, n. 2, p. 383-387, 2010.

FILHO, E. A. **Avaliação do tratamento térmico em recobrimentos cerâmicos bioativos pelo método biomimético sobre titânio c.p. modificados pelo laser Nd: YAG**. 2008. 109 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2008.

FLECK, C.; EIFLER, D. Corrosion, fatigue and corrosion fatigue behaviour of metal implant materials, especially titanium alloys. **International Journal of Fatigue**, v. 32, p. 929-935, 2010.

FLOROIAN, L.; RISTOSCU, C.; MIHAILESCU, N.; NEGUT, I.; BADEA, M.; URSUTIU, D.; CHIFIRIUC, M.C.; URZICA, J.; DYIA, H.M.; BLEOTU, C.; MIHAILESCU, I.N.

Functionalized Antimicrobial Composite Thin Films Printing for Stainless Steel Implant Coatings. **Molecules**, v. 21, p. 2-18, 2016.

GEPREEL, M.A.H.; NIINOMI M. Biocompatibility of Ti-alloys for long-term implantation. **Journal of them mechanical behavior of biomedical materials**, v. 20, p. 407-415, 2013.

GUASTALDI, A.C.; APARECIDA, A.H. Fosfatos de cálcio de interesse biológico: Importância como biomateriais, propriedades e métodos de obtenção de recobrimentos. **Química Nova**, v. 33, n. 6, p. 1352-1358, 2010.

HERNÁNDEZ, A. F. **Avaliação do comportamento microestrutural e em fadiga da liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta sinterizada e termicamente tratada**. Tese (Doutorado em Ciências Mecânicas) – Universidade de Brasília, Brasília, 2012.

HO, W.F., JU, C.P., CHERN LIN, J.H. Structure and properties of cast binary Ti-Mo alloys. **Biomaterials**, v. 20, n. 22, p. 2115-2122, 1999.

HUSSEIN, A.H.; GEPREEL, M.A.H.; GOUDA, M.K.; HEFNAWY, A.M.; KANDIL, S.H. Biocompatibility of new Ti-Nb-Ta base alloys. **Materials Science and Engineering**, v. 61, p. 574-578, 2016.

KAYABASI, O.; YUZBASIOGLU, E.; ERZINCANLI, F. Static, dynamic and fatigue behaviors of dental implant using finite element method. **Advances in Engineering Software**, v.37, p. 649-658,

KHORASANI, A.M.; GOLDEBERG, M.; DOEVEN, E.H.; LITTLEFAIR, G. Titanium in Biomedical Applications-Properties and Fabrication: A Review. **Journal of Biomaterials and Tissue Engineering**, v. 5, p. 593-619, 2015.

KIM, H.M.; MIYAJI, F.; KOKUBO, T.; NAKAMURA, T. Preparation of bioactive Ti and its alloys via simple chemical surfaces. **Journal of Biomedical Materials Research**, Cleveland, v. 32, n.3, p.409-417, nov.1996.

KIRMANIDOU, Y.; SIDIRA, M.; DROSOU, M.E.; BENNANI, V.; BAKOPOULOU, A.; TSOUKNIDAS, A.; MICHAELIDIS, N.; MICHALAKIS, K. New Ti-Alloys and Surface Modifications to Improve the Mechanical Properties and the Biological Response to Orthopedic and Dental Implants: A Review. **BioMed Research International**, p. 1-21, 2016.

KONATU, R.T.; SILVA, K.B.; BARROS, F.S.; CLARO, A.P.R.A. Análise do processamento da liga Ti30Ta visando aplicação biomédica. **Arch Health Invest**, v. 5, p. 235-240, 2016.

KUNCICKÁ, L.; KOCICH, R.; LOWE, T.C. Advances in metals and alloys for joint replacement. **Progress in Materials Science**, v. 88, p. 232–280, 2017.

LI, T., KENT, D.; SHA, G.; STEPHENSON, L.T.; CEGUERRA, A.V.; RINGER, S.P.; DARGUSCH, M.S.; CAIRNEY, J. M. New insights into the phase transformations to isothermal ω and ω -assisted α in near β -Ti alloys. **Acta Materialia**, v. 106, p. 353-366, 2016.

LIN, C.W.; JU, C.P.; LIN, J.H.C. A comparison of the fatigue behavior of cast Ti–7.5Mo with c.p. titanium, Ti–6Al–4V and Ti–13Nb–13Zr alloys. **Biomaterials**, v. 26, p. 2899–2907, 2005.

MADHUKAR, S.; SAI, P.V.; KUMAR, S.; PRAKASH, D.J. Experimental Investigation on Effect of Heat Treatment on Mechanical Properties of Titanium Alloy (Ti-6Al-4V). **International Journal of Current Engineering and Technology**, v. 7, n. 1, p. 238-242, 2017.

MANAM, N.S.; HARUN, W.S.W.; SHRI, D.N.A.; GHANI, S.A.C.; KURNIAWAN, T.; ISMAIL, M.H.; IBRAHIM, M.H.I. Study of corrosion in biocompatible metals for implants: A review. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 701, p. 698-715, 2017.

MANSUR, T.R., FILHO, N.N.A., SILVA, L.L., BRACARENSE, A.Q. Study of residual stress in welds of dissimilar material and determination of fatigue strength limits of base metals. **Soldagem & inspeção**, v. 16, n. 3, p. 274-284, 2011.

MIYAZAKI, T.; KIM, H.M.; MIYAJI, F.; KOKUBO, T.; KATO, H.; NAKAMURA, T. Bioactive tantalum metal prepared by NaOH treatment. **John Wiley & Sons, Inc. J Biomed Mater Res**, v. 50, p. 35–42, 2000.

MILELLA, P. P. **Fatigue and Corrosion in Metals**. Springer, 2012. 844 p.

MOHAMMED, M.T.; KHAN, Z.A.; SIDDIQUEE, A.N. Surface Modifications of Titanium Materials for developing Corrosion Behavior in Human Body Environment: A Review. **Procedia Materials Science**, v. 6, p. 1610-1618, 2014.

NIINOMI, M. Fatigue characteristics of metallic biomaterials. **International Journal of Fatigue**, v. 29, p. 992 – 1000, 2007.

NIINOMI, M. Mechanical biocompatibilities of titanium alloys for biomedical applications. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v.1, p.30-42, 2008.

NIINOMI, M.; NAKAI, M.; HIEDA, J. Development of new metallic alloys for biomedical applications. **Acta Biomaterialia**, v. 8, p. 3888-3903, 2012.

OLIVEIRA, B.J.S.; CAMPANELLI, L.C.; OLIVEIRA, D.P.; GUERRA, A.P.B.; BOLFARINI, C. Surface characterization and fatigue performance of a chemical-etched Ti-6Al-4V femoral stem for cementless hip arthroplasty. **Surface & Coatings Technology**, v. 309, p. 1126-1134, 2017.

OLIVEIRA, L.L.; SILVA, K.B.; ESCADA, A.L.A.; CLARO, A.P.R.A. Caracterização da superfície da liga Ti-7.5Mo após crescimento organizado de nanotubos de TiO₂ via oxidação anódica para aplicações biomédicas. **Arch Health Invest**, v. 5, p. 160-164, 2016.

OLIVEIRA, F., FERREIRA, J. L. A., ARAÚJO, J. A. 2009. **Determinação da resistencia à fadiga do aço astm a743 – CA6NM**. Brasília: Universidade de Brasília, Tomo 1 Curva s-n, metodologia, ensaios e resultados.

OU, S., WANG, C. Fabrication of a hydroxyapatite-containing coating on Ti–Ta alloy by electrical discharge coating and hydrothermal treatment. **Surface & Coatings Technology**, v. 302, p. 238-243, 2016.

PIRES, A.L.R.; BIERHALZ, A.C.K.; MORAES, A.M. Biomateriais: tipos, aplicações e mercado. **Química nova**, v. 28, n. 7, p. 957-971, 2015.

PRASAD, S.; EHRENSBERGER, M.; GIBSON, M.P.; KIM, H.; MONACO JR, E. A. Biomaterial properties of titanium in dentistry. **Journal of oral Biosciences**, v. 52, p. 192-199, 2015.

RAMAN, R.K.S.; JAFARI, S.; HARANDI, S.E. Corrosion fatigue fracture of magnesium alloys in bioimplant applications: A review. **Engineering Fracture Mechanics**, v. 137, p. 97-108, 2015.

REZENDE, M.C.R.A., DEKON, S.F.C., GRANDINI, C.R., BERTOZ, A.P.M., CLARO, A.P.R.A. Tratamento de superfície de implantes dentários: SBF. **Revista odontológica de Araçatuba**, v. 32, n. 2, p. 38-43, 2011.

RODRIGUES, L.B. Aplicações biomédicas em ortopedia. **Estudos Tecnológicos em Engenharia**, v. 9, p. 63-76, 2013.

ROSA, E. **Análise de resistência mecânica**. GRANTE, Mecânica da fratura e fadiga. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

SING, S.L.; YEONG, W.Y.; WIRIA, F.E. Selective laser melting of titanium alloy with 50 wt% tantalum: Microstructure and mechanical properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 660, p. 461-470, 2016.

SHIGLEY, J. E., MISCHKE, C. R., BUDYNAS, R. G. **Projeto de engenharia mecânica** / tradução João Batista de Aguiar, Jose' Manoel de Aguiar. - 7. ed. - Porto Alegre : Bookman, 2005.

SOUZA, E. D. **Análise do efeito da tensão média sobre a resistência à fadiga do aço ASTM A743 CA6NM**. 2011. 53 f. Graduação (Engenharia mecânica) – Universidade de Brasília, Brasília, 2011.

SOUZA, K.A., ROBIN, A. Preparation and characterization of Ti–Ta alloys for application in corrosive media. **Materials letters**, v. 57, p. 3010-3016, 2003.

STRASKY, J., JANECEK, M., HARCUBA, P., BUKOVINA, M., WAGNER, L. The effect of microstructure on fatigue performance of Ti–6Al–4V alloy after EDM surface treatment for application in orthopaedics. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, v. 4, p. 1955-1962, 2011.

SURESH, S. **Fatigue of Materials**. 2.ed. Cambridge : Cambridge University Press, 1998, 679p.

VOORWALD, H.J.C., PADILHA, R., COSTA, M.Y.P., CIOFFI, M.O.H. Effect of electroless nickel interlayer on the fatigue strength of chromium electroplated AISI 4340 steel. **International Journal of Fatigue**, v. 29, n.4, p. 695-704, 2007.

WADA, C.M. **Estudo da osseointegração de implantes de liga Ti30Ta instalados sem estabilidade primária. Influência da associação adesivo fibrínico/ácido tranexâmico e da superfície bioativa.** 2016. 85 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2016.

WANG, P.; WU, L.; FENG, Y.; BAI, J.; ZHANG, B.; SONG, J.; GUAN, S. Microstructure and mechanical properties of a newly developed low Young's modulus Ti–15Zr–5Cr–2Al biomedical alloy. **Materials Science and Engineering**, v. 72, p. 536-542, 2107.

ZAREIDOOST, A., YOUSEFPOUR, M., GHASEME, B., AMANZADEH, A. The relationship of surface roughness and cell response of chemical surface modification of titanium. **J Mater Sci Mater Med**, v. 23, n. 6, p. 1479-88, 2012

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**, v. 371, p. 283–290, 2004.

ZHOU, Y.L.; NIINOMI, M.; AKAHORI, T.; FUKUI, H.; TODA, H. Corrosion resistance and biocompatibility of Ti–Ta alloys for biomedical applications. **Materials Science and Engineering**, v. 398, p. 28–36, 2005.

ZHOU, Y.L.; NIINOMI, M.; AKAHORI, T.; NAKAI, M.; FUKUI, H. Comparison of Various Properties between Titanium-Tantalum Alloy and Pure Titanium for Biomedical Applications. **Materials Transactions**, v. 48, n. 3, p.. 380-384, 2007.

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