

ADELVAM PEREIRA JÚNIOR

Caracterização microestrutural e mecânica da liga Ti25Ta25Nb para aplicações biomédicas

Guaratinguetá
2016

Adelvam Pereira Júnior

Caracterização microestrutural e mecânica da liga Ti25Ta25Nb para aplicações biomédicas

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

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Ana Paula Rosifini Alves Claro
Coorientador: MSc. Celso Bortolini Junior

Guaratinguetá - SP
2016

P436c	Pereira Júnior, Adelvam Caracterização microestrutural e mecânica da liga Ti25Ta25Nb para aplicações biomédicas / Adelvam Pereira Júnior– Guaratinguetá, 2016. 56 f. : il. Bibliografia: f. 51-56 Trabalho de Graduação em Engenharia de Materiais – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2016. Orientadora: Profª Drª Ana Paula Rosifini Alves Claro Coorientador: MSc.Celso Bortolini Junior 1. Ligas de titânio 2. Materiais biomédicos 3. Microestrutura I.Título CDU 669.295
-------	---

ADELVAM PEREIRA JÚNIOR

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

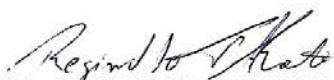
APROVADO EM SUA FORMA FINAL PELO CONSELHO DE CURSO DE
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS


Prof. Dr. MIGUEL ANGEL RAMIREZ GIL
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr^a ANA PAULA ROSI FELL ALVES CLARO
Orientadora/ UNESP - FEG


Prof. Dr. ANGELO CAPORALLE FILHO
UNESP - FEG


MSc. REGINALDO TOSHIHIRO KONATU
UNESP - FEG

Dezembro de 2016

AGRADECIMENTOS

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

Aos meus pais Adelvan Pereira e Maria Inês de Siqueira Pereira, que apesar das dificuldades enfrentadas, sempre incentivaram meus estudos.

À minha orientadora, Prof.^a Dr.^a Ana Paula Rosifini Alves Claro pela oportunidade, incentivo e conselhos, que foram fundamentais para engrandecer meus conhecimentos pessoal, profissional e intelectual.

Ao meu coorientador, MSc. Celso Bortolini Junior pela paciência e disponibilidade na elaboração deste trabalho.

Aos meus colegas de grupo de pesquisa, MSc. Reginaldo Toshihiro Konatu, João Pedro Aquiles Carobolante e André Luiz Reis Rangel por todo conhecimento transmitido.

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

Ao DEMAR/EEL-USP e FEM/UNICAMP por todo apoio na realização deste trabalho.

Aos meus amigos Ana Carolina Rosifini Alves Claro, Adriany Rodrigues Barbosa, Amira Ahmad Abou Hamia, Vilmar João de Souza Junior e Patrick Eduardo Moreira Guimarães por toda amizade, apoio e incentivo para não desistir dos meus sonhos e manter-me sempre firme quanto aos meus objetivos e decisões.

E também a todos que torceram pelo meu sucesso e fizeram parte direta e indiretamente para isso.

“ Nunca perca a fé na humanidade, pois ela é como um oceano. Só porque existem algumas gotas de água suja nele, não quer dizer que ele esteja sujo por completo. ”

Mahatma Gandhi

RESUMO

Biomateriais metálicos são geralmente empregados para restaurar a função de tecidos duros, sendo usados, por exemplo, na fabricação de próteses e implantes dentários. O titânio e suas ligas são empregados em aplicações biomédicas devido as suas excelentes propriedades tais como: elevada resistência à corrosão, biocompatibilidade e propriedades mecânicas. Na ortodontia, é comum o emprego de ligas metálicas e não metálicas, para confecção de aparelhos corretivos fixos formados por bandas, braquetes, fios ortodônticos, amarrilhos e ligadura. Inicialmente, na ortodontia, era comum o emprego de ligas de níquel-titânio, no entanto devido a reações alérgicas do níquel em pacientes, iniciou-se o estudo da substituição deste elemento e o desenvolvimento de novas ligas de titânio contendo outros elementos como nióbio e tântalo. A liga Ti25Ta25Nb apresenta um módulo de elasticidade mais baixo do que ligas de titânio- β , sendo considerada, portanto, uma liga de grande interesse para aplicações ortodônticas. Devido a esse interesse esse trabalho tem como objetivo processar a liga Ti25Ta25Nb caracterizando-a quanto a sua microestrutura, propriedades mecânicas e resistência a corrosão. Para tanto se realizou a fundição dos metais em forno a arco voltaico em atmosfera inerte de gás argônio. Os lingotes obtidos foram submetidos a tratamento térmico de homogeneização (950°C por 24 horas com resfriamento em forno) e solubilização (850°C por 2 horas com resfriamento em água) e então forjados a frio em forja rotativa com posterior tratamento térmico após a forja de solubilização. Em cada etapa do processo foi retirada uma amostra para análise de microestrutura e das fases presentes (microscopia óptica e difração de raios-x). Para caracterização mecânica (microdureza e ensaio de tração) e de resistência a corrosão (potencial em circuito aberto e polarização potenciodinâmica). As amostras mostraram uma microestrutura com predominância da fase β , microdureza e módulo de elasticidade (166 HV e 55 GPa), e resistência a corrosão maior que o titânio CP e ligas de titânio utilizadas como biomateriais. Dessa maneira, portanto, a liga Ti25Ta25Nb apresentou resultados satisfatórios e de possível desenvolvimento do mesmo para aplicação odontológica.

PALAVRAS-CHAVE: *Biomateriais, Ligas de titânio, Aplicações biomédicas.*

ABSTRACT

Metallic biomaterials are usually used for restore the function of hard tissues and also are used, for example, in the manufacture of dental prostheses and dental implants. Titanium and its alloys have been used in biomedical applications because of their excellent properties such as high corrosion resistance, biocompatibility and mechanical properties. In orthodontics, it is common to use metallic and non-metallic alloys to produce braces composed by bands, brackets, orthodontic wires and ligatures. Initially in orthodontics, it was common to use nickel-titanium alloys, however due to allergic reactions with nickel in patients, it has began study of the substitution of this element and the development of new titanium alloys containing other elements such as niobium and tantalum. The Ti25Ta25Nb alloy has a lower modulus of elasticity than titanium- β alloys, being, therefore, considered an alloy of great interest for orthodontic applications. Due to this, the present study aims to process the Ti25Ta25Nb alloy, characterizing its microstructure, mechanical properties and resistance to corrosion. For this purpose, the casting of the metals was obtained in an arc melting furnace with an inert atmosphere of argon gas. The obtained ingots were submitted to a homogenization heat treatment (950 ° C for 24 hours with slow cooling in furnace) and solubilization (850 ° C for 2 hours with fast cooling in water) and then cold forged in a rotary forge with subsequent heat treatment of solubilization. At each step of the process a sample was taken for microstructural analysis (optical microscopy and x-rays diffraction). For mechanical characterization (microhardness and tensile test) and corrosion resistance (open circuit potential and potentiodynamic polarization). The samples showed a microstructure with predominance of β phase, microhardness and modulus of elasticity (166 HV and 55 GPa), and higher resistance to corrosion when compared to titanium CP and titanium alloys used as biomaterials. Therefore, the Ti25Ta25Nb alloy presented satisfactory results and possible development of the alloy for dental application.

KEY WORDS: *Biomaterials, Titanium alloys, Biomedical applications.*

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Diferentes materiais exercendo mesma funcionalidade em uma prótese de coxo femoral.....	12
Figura 2 – Aplicação de mola de Ni-Ti na ortodontia (compensação de Classe II).....	18
Figura 3 – Mecanismo de transformação de fase em ligas com memória de forma	19
Figura 4 – Alotropia do titânio.	21
Figura 5 – Efeito de elementos de liga nos diagramas de fase das ligas de titânio.	22
Figura 6 – Diagrama de fase binário parcial com elemento β estabilizador.	23
Figura 7 – Fluxograma do desenvolvimento do trabalho.	29
Figura 8 – Metais utilizados como matéria prima: (a) titânio, (b) tântalo e (c) nióbio.	30
Figura 9 – Forno a arco voltaico (DMT/FEG-UNESP): (a) vista total, (b) detalhe do braço (responsável pela movimentação do eletrodo) e (c) detalhe do cadinho.	32
Figura 10 – Obtenção do lingote da liga.....	32
Figura 11 – Forno tubular para tratamento térmico (DMT/FEG-UNESP).	33
Figura 12 – Equipamento de forja (SWAGE 3F FENN - DEMAR/EEL-USP): (a) vista lateral e (b) vista frontal.....	33
Figura 13 – Lingote forjado.....	34
Figura 14 – Microscópio óptico (Epiphot 200, Nikon - DMT/FEG-UNESP).	35
Figura 15 – Difratômetro de raios X (PANalytical Empyrean - DEMAR/EEL-USP): (a) vista externa e (b) vista interna.	36
Figura 16 – Microdurômetro (DMT/FEG-UNESP).	37
Figura 17 – Dimensionamento do corpo de prova de tração.....	38
Figura 18 – (a) Máquina universal empregada para ensaios de tração (b) detalhe da amostra durante o ensaio (FEM/UNICAMP).....	38
Figura 19 – Amostra do ensaio de corrosão: (a) vista lateral e (b) vista frontal.	39
Figura 20 – Esquema de montagem do equipamento para ensaio de corrosão (DFQ/FEG-UNESP).	40
Figura 21 – Micrografia da condição bruta de fusão.....	41
Figura 22 – Micrografia da condição homogeneizada a 950°C por 24 horas.	42
Figura 23 – Micrografia da condição após forjamento a frio.	42
Figura 24 – Micrografia da condição solubilizada a 850°C por 2 horas.	43
Figura 25 – Espectro obtido por difração de raios-X da liga Ti25Ta25Nb em cada etapa do processo.	44

Figura 26 – Curva tensão-deformação da liga Ti ₂₅ Ta ₂₅ Nb.	45
Figura 27 – Medidas de microdureza das amostras em cada condição de processamento da liga.	46
Figura 28 – Curvas de polarização de OCP da liga ternária Ti ₂₅ Ta ₂₅ Nb e Ti CP.....	47
Figura 29 – Curvas de polarização potenciodinâmica da liga ternária Ti ₂₅ Ta ₂₅ Nb e Ti CP..	48

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição do Ti CP.....	21
Tabela 2 – Composição da liga estudada.....	31
Tabela 3 – Etapas de limpeza aplicadas em banho ultrassônico.	35
Tabela 4 – Resultados extraídos do ensaio de tração e valores encontrados para o Ti CP.	45
Tabela 5 – Parâmetros eletroquímicos extraídos das curvas de polarização potenciodinâmica da liga ternária Ti ₂₅ Ta ₂₅ Nb e Ti CP.	48

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	OBJETIVOS	15
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1	HISTÓRICO E DESENVOLVIMENTO DO TITÂNIO E SUAS LIGAS NA ODONTOLOGIA	16
3.2	CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E QUÍMICAS DO TITÂNIO	20
3.3	PROPRIEDADES MICROESTRUTURAIS DO TITÂNIO E SUAS LIGAS	21
3.4	LIGAS TERNÁRIAS DE TITÂNIO	25
3.5	RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO TITÂNIO E SUAS LIGAS	26
4	MATERIAIS E MÉTODOS	29
4.1	PREPARO DAS MATÉRIAS PRIMAS	29
4.2	PROCESSAMENTO DA LIGA	30
4.3	TRATAMENTO TÉRMICO DE HOMOGENEIZAÇÃO E SOLUBILIZAÇÃO	32
4.4	CONFORMAÇÃO A FRIO DO LINGOTE	33
4.5	TRATAMENTO TÉRMICO DE SOLUBILIZAÇÃO APÓS FORJAMENTO	34
4.6	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	34
4.6.1	Microscopia óptica	35
4.6.2	Análise por difração de raios-x	36
4.7	CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA	36
4.7.1	Medidas de microdureza	36
4.7.2	Ensaio de tração	37
4.8	ENSAIO DE CORROSÃO	38
5	RESULTADOS	41
5.1	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	41
5.1.1	Microscopia óptica	41
5.1.2	Difração de raios-x	43

5.2	CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA	44
5.2.1	Ensaio de tração	44
5.2.2	Medidas de microdureza	46
5.3	RESISTÊNCIA A CORROSÃO	46
6	CONCLUSÃO	50
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	51

1 INTRODUÇÃO

O crescente uso dos biomateriais em sistemas biológicos tem buscado através de estudos e desenvolvimentos de novos materiais que satisfaçam de forma eficiente o emprego pelo qual será atribuído ao mesmo. Esses materiais podem se apresentar como metais, cerâmicas e polímeros são definidos como biocompatíveis, podendo ser utilizados em inúmeras partes no corpo humano. (KULKARNI et al., 2014)

Figura 1 – Diferentes materiais exercendo mesma funcionalidade em uma prótese de coxo femural.



Fonte: Produção do próprio autor.

Os biomateriais podem ser de origem natural ou sintética, além de poderem ser utilizados por tempo indeterminado na substituição total ou parcial de tecidos biológicos, sendo esse tempo relativo à sua composição, função e complexidade. Eles apresentam um conjunto de propriedades e características que incluem além da compatibilidade física e mecânica com o tecido a ser substituído ou função a ser desempenhada, elevada biocompatibilidade e excelente resistência a corrosão. Além de poder facilitar, por exemplo, na recuperação de um tecido lesionado e proporcionar a melhora na qualidade de vida do ser humano ou de animais. (OLIVEIRA, P. T. & NANJI, A., 2004)

Os biomateriais possuem como característica essencial a biocompatibilidade, que segundo Williams (2008), se refere a habilidade de um material desempenhar a função desejada no que diz respeito a uma terapia médica, sem provocar quaisquer efeitos locais ou sistêmicos indesejáveis no hospedeiro da terapia, mas gerando a melhor resposta celular ou tecidual benéfica naquela situação específica, e otimizando a atuação clínica relevante da terapia, não

causando qualquer efeito nocivo ao organismo ao qual o mesmo for inserido. Eles apresentam, também, um requisito de funcionalidade para o qual são desenvolvidos, ocasionando o mínimo de reações alérgicas ou inflamatórias, quando em contato com tecidos vivos ou fluidos orgânicos corporais. (NIINOMI, M., 1998).

A aplicação de metais e ligas metálicas na área biomédica exige um conjunto de diferentes propriedades, tais como, biocompatibilidade e propriedades mecânicas, combinação de resistência ao desgaste e baixo módulo de elasticidade, além de resistência à corrosão em ambiente corpóreo. (GEETHA et al., 2009; WILLIAMS, 2009; BERTRAND et al., 2010)

Dessa forma, o titânio e suas ligas, amplamente utilizados nas áreas aeroespacial, química e de equipamentos esportivos e industriais, têm sido utilizados, desde 1960, como materiais para implantes cirúrgicos devido a sua resistência aos efeitos dos fluidos corporais, excelente resistência à tração, flexibilidade e elevada resistência à corrosão. (AL-ZAIM et al., 2010; SUI et al., 2007; KANEKO et al., 2004; TARNITĂ et al., 2009; YUE, T. M. et al., 2002)

A resistência a corrosão, fator determinante de biocompatibilidade, do titânio e de suas ligas se deve a formação de óxidos estáveis em suas superfícies, podendo essa resistência dependente do meio no qual é inserido, como por exemplo, fluidos fisiológicos à temperatura do corpo humano.

O titânio apresenta característica de polimorfismo, ou seja, possui mais de uma forma cristalográfica, diferindo-se de outros metais leves como o alumínio e magnésio, o que permite o desenvolvimento de novas ligas. Dessa forma, sua decomposição em soluções sólidas metaestáveis se torna possível e também devido a suas transformações alotrópicas, fase intermediárias e intermetálicas permitem a obtenção de diferentes microestruturas e propriedades. (ASM, 1980)

As primeiras ligas de titânio compostas por níquel e titânio, apresentam propriedades diferenciadas como memória de forma e superelasticidade, sendo, portanto aplicadas até hoje, na confecção de aparelhos ortodônticos, stents e clips (BIESIEKIERSKI et al., 2012; TAKAHASHI et al., 2002; LIU et al., 2007; ROSVALL et al., 2009; GERKE et al., 2009; BAUMANN, 2004)

Entretanto, a utilização das ligas de NiTi relataram casos de alergia e hipersensibilidade ao níquel. Sendo que, ele é um composto químico associado como possível causador de câncer para os seres humanos. (EL MEDAWAR et al., 2002; ELIADES et al., 2004; AL-ZAIN, 2010; LI et al., 2008)

Devido a citotoxicidade do níquel, novas ligas a base de titânio têm sido desenvolvidas para aumentar o grau de segurança dos materiais empregados nas diversas áreas biomédicas. (AL-ZAIN et al., 2010; ARCINIEGAS et al., 2013)

Dessa forma ligas de titânio com elementos beta estabilizadores como nióbio e tântalo apresentam características potenciais para aplicações como materiais biomédicos, por apresentarem propriedades como baixo módulo de elasticidade, memória de forma e biocompatibilidade. (NIINOMI, 2003; BANERJEE et al., 2005; HAO et al., 2007; TONG et al., 2011)

Dentre estas ligas, as binárias TiTa demonstraram grande interesse devido a sua boa combinação de elevada resistência mecânica e baixo módulo de elasticidade. Da mesma forma, as ligas binárias TiNb, apresentaram menor citotoxicidade quando comparadas ao NiTi, menor liberação de íons nocivos ao organismo, devido a maior resistência a corrosão. (TONG et al., 2011; MCMAHON et al., 2012)

Bertrand et al. (2010) estudaram ligas contendo ambos elementos citados anteriormente, obtendo resultados que mostraram que a resistência a passivação dessas ligas aumentou quando expostas a um meio corrosivo como o corpo humano. Dessa forma, se verifica que a adição de tântalo e nióbio influenciam positivamente o comportamento da liga. (BERTRAND et al., 2010; DUTKIEWIEZ et al., 2005)

2 OBJETIVOS

O presente trabalho, tem como objetivo desenvolver, produzir, processar e caracterizar uma liga de titânio contendo Ta e Nb, partindo da composição de $Ti_{25}Ta_{25}Nb$, com o intuito de utilização na área biomédica visando a ortodontia. Dessa forma, como objetivos específicos, esse trabalho se propõe a:

- i. Processamento da liga;
- ii. Caracterização microestrutural em todas as etapas do processamento da liga;
- iii. Caracterização mecânica da liga;
- iv. Ensaio de corrosão em comparativo com Ti CP.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 HISTÓRICO E DESENVOLVIMENTO DO TITÂNIO E SUAS LIGAS NA ODONTOLOGIA

O titânio recebeu esse nome devido a uma homenagem aos titãs, filhos de Urano e Gaia da mitologia grega, devido eles terem sido, segundo a mitologia, presos na crosta terrestre de maneira semelhante ao minério contendo o elemento, que é de difícil extração. Ele foi primeiramente identificado na Inglaterra em 1791 pelo reverendo, mineralogista e químico britânico William Gregor a partir de um mineral conhecido como ilmenita cuja composição é FeTiO_3 . Anos após a primeira identificação do titânio como mineral, em 1795, um químico alemão chamado Heinrich Klaproth conseguiu isolar o mineral na forma de óxido, denominado de rutilo ou TiO_2 , assim nomeando-o finalmente como titânio. (LUTJERING & WILLIAMS, 2003)

Dali em diante inúmeras tentativas foram feitas para isolar o elemento titânio com alto grau de pureza. Foram necessários mais de 100 anos para que o titânio fosse isolado com teor de pureza elevado. Em 1910, Mathew Albert Hunter conseguiu produzir titânio metálico puro, com teor de 99,9% de pureza, aquecendo tetracloreto de titânio (TiCl_4) com sódio em um reator de aço. Embora Hunter tenha proposto um excelente método de obtenção de titânio com grau de pureza em pequena quantidade, foi somente por volta 1940, em Luxemburgo, que um processo permitiu a produção do titânio em larga escala. Esse processo ficou conhecido como processo Kroll, o qual foi proposto por Wilhelm Justin Kroll. O processo Kroll, permite obter o titânio a partir do rutilo, convertendo o óxido, primeiramente em tetracloreto de titânio, utilizando, geralmente, o magnésio para a conversão do óxido em cloreto e produzir titânio na forma de esponja e cloreto de magnésio. Embora outros processos de produção do titânio tenham sido propostos, o processo Kroll é de longe o mais empregado na produção industrial. (LUTJERING & WILLIAMS, 2003)

Após a Segunda Guerra, as ligas de titânio foram consideradas materiais importantes no desenvolvimento da engenharia aeronáutica. Em 1948, a empresa DuPont foi a primeira a produzir comercialmente o titânio. Atualmente, a indústria aeroespacial é a principal consumidora do titânio e de suas ligas, porém esse metal é também utilizado em outras áreas, tais como na arquitetura, na indústria química, na medicina, na geração de energia e na produção de petróleo. (LEYENS & PETERS, 2003)

Na década de 1960, a liga Ti-6Al-4V, inicialmente empregada em aplicações militares e aeroespaciais, passou a ser utilizada na área biomédica devido principalmente a sua excelente resistência mecânica, apesar de sua resistência à corrosão ser inferior a do titânio CP. No entanto, em seu estudo, Walker et al., 1998, já apontavam os possíveis danos em células do sistema nervoso causados por íons de alumínio, além de que apresentavam baixa resistência ao desgaste e elevado módulo de elasticidade. Restrições passaram a ser feitas quanto ao emprego dessa liga, também, devido à presença do vanádio, que tanto no estado elementar, quanto na forma do óxido V_2O_5 é tóxico. (EISENBARTH et al., 2004; KOIKE et al., 2001). Devido a esse fator de toxicidade ao organismo humano, uma liga ausente de vanádio, composta por Ti-Al-Nb, passou a ser utilizada como substituinte da Ti6Al4V, devido a maior biocompatibilidade e propriedades mecânicas semelhantes, sendo a composição mais adequada para a substituição a de Ti6Al7V. (SEMLISTCH et al, 1992)

Por essa razão, novas ligas de titânio (sem vanádio e alumínio) como por exemplo, Ti-13Nb-13Zr e Ti-12Mo-6Zr foram pesquisadas nos últimos anos para essas aplicações. O tântalo é conhecido pela sua excelente tenacidade à fratura e trabalhabilidade. Dessa forma o uso de ligas empregando esses dois materiais torna-se extremamente interessante.

O efeito do conteúdo de tântalo sobre o módulo de elasticidade dinâmico foi avaliado por ZHOU et al. (2004). Os autores avaliaram as seguintes ligas: Ti-10%Ta, Ti-20%Ta, Ti-30%Ta, Ti-40%Ta, Ti-50%Ta, Ti-60%Ta, Ti-70%Ta e Ti-80%Ta e concluíram que o teor de tântalo influenciou significativamente os resultados, sendo que as ligas Ti-30Ta e Ti-70Ta exibiram os menores valores de módulo de elasticidade associados à melhor combinação de elevada resistência/baixo módulo, comparadas as outras composições avaliadas.

Na ortodontia, é comum o emprego de materiais metálicos (ligas metálicas) e não metálicos (cerâmicas, compósitos e policarbonatos) na confecção de aparelhos corretivos fixos (GURGEL et al., 2001), formados por bandas, braquetes, fios ortodônticos, amarrilhos e ligaduras, para a correção e posicionamento de dentes e ossos maxilares.

As ligas de titânio, como mencionado anteriormente, revolucionaram vários setores da indústria, se destacando na área biomédica por apresentar baixo custo, quando comparada as demais ligas com memória de forma. (REIS & ELIAS, 2001)

Nos anos de 1960, surgiram as ligas compostas por níquel-titânio, desenvolvidas pelo pesquisador americano Willian Buehler no laboratório de Armamentos Navais da Marinha Americana (Naval Ordinance Laboratory). Ele desenvolveu uma liga composta por 55%at de níquel e 45%at de titânio, a qual foi denominada “NITINOL”, referenciando neste acrônimo as

iniciais dos elementos níquel (Ni), titânio (Ti) e Naval Ordnance Laboratory. (NOL). (BAUMANN, 2004; PÉRTILE, 2005)

Posteriormente em 1975, Andreasen introduziu novas técnicas para o tratamento ortodôntico, as quais consistiam na utilização de fios metálicos compostos pela liga de NiTi. A utilização desses fios resultou em grandes ativações com uso de cargas menores e constantes, conforme ilustrado na figura 2. (MANTOVANI, 2000; GHERSEL, 2005)

Figura 2 – Aplicação de mola de Ni-Ti na ortodontia (compensação de Classe II).

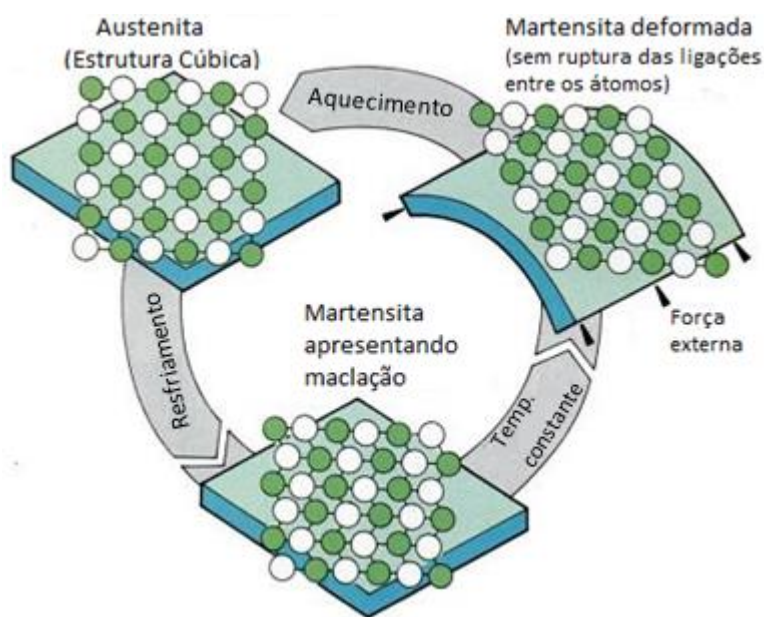


Fonte: Ortodontista Lucas Mendes

Com a introdução do NiTi, como fios ortodônticos, no meio bucal as forças liberadas pelos mesmos são suaves e constantes, melhorando assim o efeito sobre o ligamento periodontal. (WALKER et al., 2005)

A utilização de fios de NiTi nas fases iniciais do tratamento ortodôntico simplifica esta etapa, pois não há necessidade de troca constante de arcos de nivelamento, como ocorre com os fios de aço inoxidável, aumentando assim a rigidez (ACKERMAN et al., 1978). A diminuição da troca de arcos se deve ao fator do efeito memória de forma que é a capacidade do material de voltar ao estado inicial (dimensionamento) após sofrer deformação. Outro fator observado, é a superelasticidade (pseudo-elasticidade), que é a recuperação instantânea do material após remoção de uma carga atribuída a uma transformação de fases austenita-martensita. Esse mecanismo pode ser ilustrado na figura 2. (GIL & PLANELL, 1998; GALL, 2008; HEBING et al., 2008)

Figura 3 – Mecanismo de transformação de fase em ligas com memória de forma



Fonte: Adaptado por Raychem Corp. (Leyens, 2003).

Essas ligas possuem um filme composto por óxido de titânio (TiO_2) em sua superfície (KANEKO et al., 2004) e sua presença melhora a resistência à corrosão apresentada por este metal, atuando tanto para melhorar a camada superficial da liga protegendo a maior parte do material da corrosão, quanto como barreira física e química contra oxidação do níquel, modificando os caminhos para a oxidação deste elemento químico. (TARNITÃ et al., 2009)

No entanto, a quebra da camada passiva pode levar a liberação de íons de níquel (GERKE et al., 2009) que está associado à dermatite de contato, casos de reações alérgicas e processos patológicos (EL MEDAWAR et al., 2002; ELIADES et. al., 2004) quando comparados à liberação de íons de outras ligas metálicas. (RAHILLY & PRICE, 2003)

Assim, diversas pesquisas foram realizadas buscando o desenvolvimento de ligas de titânio sem níquel (níquel free). Em 1979, a liga beta titânio TMA (Titanium Molybdenum Alloy), contendo 79% Ti, 11% Mo, 6% Zr e 4% Sn, foi introduzida na ortodontia. Ela possui módulo de elasticidade menor que o aço inoxidável e maior que a liga de níquel titânio, exibindo efeito memória de forma, excelente resistência à corrosão, podendo ser soldada por calor. As forças geradas por estes fios são intermediárias entre o aço inoxidável e o Nitinol, os fios aceitam dobras e são indicados principalmente para pacientes com hipersensibilidade ao níquel sendo de grande utilidade nas fases intermediária e final do tratamento ortodôntico. (KANEKO et al., 2003). No entanto, a principal desvantagem desta liga é o alto atrito, sendo oito vezes maior que o aço. (GURGEL et al., 2001; KUSY, 2000).

3.2 CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E QUÍMICAS DO TITÂNIO

O titânio é quarto metal disponível em abundância na crosta terrestre, perdendo somente para o alumínio, o ferro e o magnésio. Como mencionado no item anterior ele é difícil de ser extraído, sendo encontrado em rochas ígneas e sedimentos derivados dela. Suas principais fontes minerais são a ilmenita, o rutilo e o esfênio.

O titânio é um elemento químico de símbolo “Ti”, número atômico 22, classifica-se na tabela periódica como metal de transição do grupo 4, apresentando uma camada de elétrons incompleta, o que permite a formação de uma solução sólida substitucional com elementos com diferença de raio atômico de até 20%, e ainda, apresenta como característica física a cor prateada brilhante.

A solubilidade do titânio é dependente do tamanho do raio atômico dos elementos a serem inseridos, dessa forma elementos que possuam faixa de 0,85 e 1,15 do raio atômico do titânio (0,145 nm) formam uma solução sólida substitucional com elevada solubilidade na rede cristalina. Contudo, elementos com raio atômico menor que 0,59 do raio atômico do titânio ocupam interstícios da rede e possuem, também, considerável solubilidade nesse metal.

O titânio é classificado como metal leve e por isso apresenta uma excelente razão resistência mecânica (em temperatura ambiente, tem limite de resistência à tração de aproximadamente 400 MPa) e densidade (4,51 g/cm³). Além de apresentar ponto de fusão e ebulição de 1660 e 3280°C, e excelente resistência à corrosão em baixas temperaturas, sendo praticamente imune ao ar, meios marinhos e uma variedade de ambientes industriais. (CALLISTER, 2002)

A American Society for Materials and Testing (ASTM) subdivide o titânio comercialmente puro em quatro graus. Tais subdivisões são basicamente diferenciadas pelo teor de ferro e dos elementos intersticiais oxigênio e nitrogênio. Na tabela 1, são apresentadas as composições químicas das principais subdivisões do Ti CP.

Tabela 1 – Composição do Ti CP.

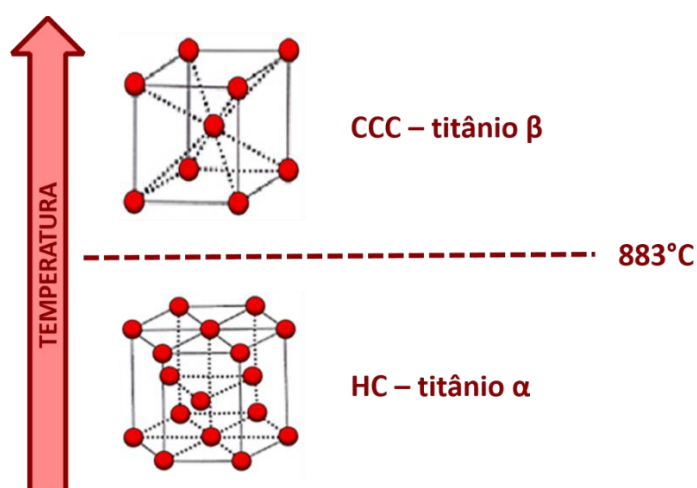
Elemento	Composição (% peso)			
	Grau 1	Grau 2	Grau 3	Grau 4
	UNS R50250	UNS R50400	UNS R50550	UNS R50700
Nitrogênio, máx.	0,03	0,03	0,05	0,05
Carbono, máx.	0,08	0,08	0,08	0,08
Hidrogênio, máx.	0,015	0,015	0,015	0,015
Ferro, máx.	0,20	0,30	0,30	0,50
Oxigênio, máx.	0,18	0,25	0,35	0,40
Titânio	Balanço	Balanço	Balanço	Balanço

Fonte: (ASTM F67, 2006).

3.3 PROPRIEDADES MICROESTRUTURAIS DO TITÂNIO E SUAS LIGAS

Uma propriedade interessante do titânio é a alotropia, que pode ser definida como a capacidade de o material apresentar duas ou mais estruturas cristalinas diferentes. A temperatura ambiente o titânio apresenta uma estrutura cristalina hexagonal compacta (HC), denominada de fase alfa, sendo essa estável até 883°C. Acima dessa temperatura a estrutura passa a ser cúbica de corpo centrado, o qual denomina-se de fase beta. Tal fenômeno pode ser ilustrado na figura 4.

Figura 4 – Alotropia do titânio.

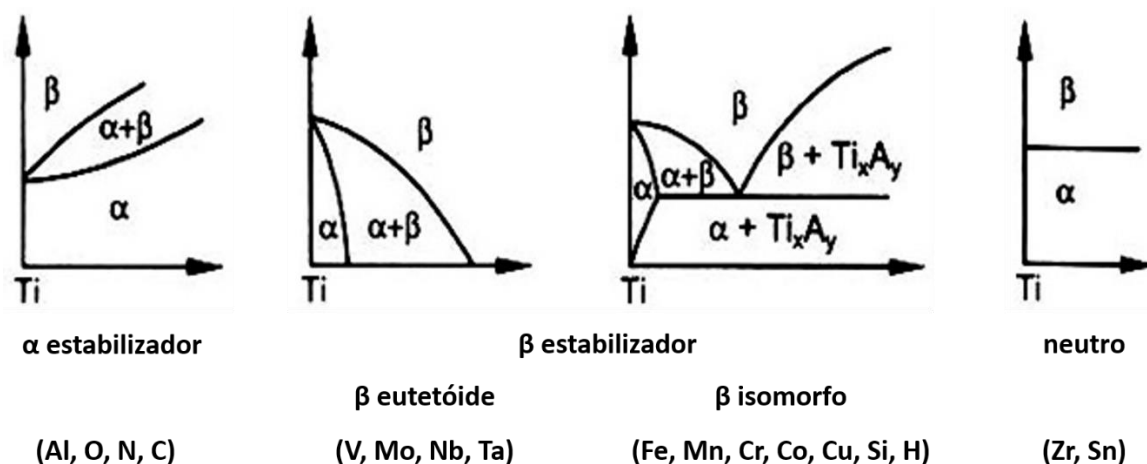


Fonte: Produção do próprio autor.

Essa temperatura de transformação de fase do titânio, denominada de β -*transus*, é fortemente influenciada pela adição de elementos substitucionais e intersticiais. Esses elementos são considerados e classificados de acordo com a influência sob a temperatura de transformação de fase, podendo ser classificados como alfa-gênicos (α estabilizadores), beta-gênicos (β estabilizadores) ou neutros. Os alfa-gênicos são responsáveis por elevar a β -*transus*, enquanto que os beta-gênicos a reduzem, trazendo por consequência a ampliação da faixa de existência da fase β .

As ligas de titânio são classificadas como ligas alfa (α), alfa mais beta ($\alpha + \beta$) e beta (β), com subdivisões em *near- α* e β -metaestável. (LEYENS, 2003). Dessa forma, os elementos de liga do titânio podem ser classificados como α estabilizadores (Al, O, N e C), β estabilizadores, que podem ser subdivididos em isomorfos (Mo, V, Nb e Ta) e eutetóides (Cr, Fe, Si, Ni, Cu, Mn e W), e elementos neutros (Zr e Sn). (LONG & RACK, 1998). Tal classificação pode ser observada nos diagramas de fases ilustrado na figura 5.

Figura 5 – Efeito de elementos de liga nos diagramas de fase das ligas de titânio.



Fonte: (LEYENS, 2003).

As ligas do tipo α são compreendidas pelo titânio em grau de pureza comercial (Ti CP) e as ligas contendo elementos α estabilizadores. Sendo para as denominadas *near- α* , caracterizada pela presença de menos de 10% de fração volumétrica da fase β , devido a adição de elementos β estabilizadores. (LÜTJERING & WILLIAMS, 2003)

As ligas do tipo α e *near- α* não possuem transição dúctil-frágil, sendo, portanto, utilizadas para aplicações extremas baixas temperaturas (criogênicas). Elas também apresentam elevada resistência a fluência, o que garante o seu uso para altas temperaturas. (DESTEFANI & COMPANY, 1990). Tais ligas, apresentam como característica única a não alteração no

β , como mencionado anteriormente, foram desenvolvidas como uma alternativa as ligas do tipo $\alpha + \beta$, visto que essas apresentam maior facilidade de conformação e podem ser endurecidas por precipitação. Por serem tratáveis termicamente, as ligas β apresentam uma resistência mecânica elevada, para temperaturas entre a ambiente e 350°C. Esse aumento é devido a distribuição de fases obtidas após os tratamentos térmicos. Em relação aos tratamentos térmicos, quando recozidas apresentam alta ductilidade (fator atribuído a estrutura CCC), e quando solubilizadas (tratamento que retém elevada porcentagem de fase β) apresentam boa ductilidade, boa tenacidade, baixa resistência mecânica e excelente conformabilidade. As principais vantagens dessa classe de ligas são boa conformabilidade a frio quando solubilizadas, podendo atingir por envelhecimento, níveis razoavelmente altos de resistência mecânica. Por outro lado, a alta densidade e baixa resistência à fluência são as principais desvantagens destas ligas, quando comparadas com as ligas de titânio do tipo $\alpha + \beta$. (MELLO, 2004).

Algumas ligas β apresentam valores de módulo próximo de 50 GPa. (YANG & ZHANG, 2005). Quando se trata de materiais estruturais para implantes o módulo de elasticidade é considerado uma propriedade chave, sendo assim, o desenvolvimento de ligas de titânio tipo β podem ser uma grande alternativa na área biomédica, pois quanto mais próximo ao módulo do osso (17-28 GPa) melhor se torna a compatibilidade do material em substituição de uma função.

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

Por fim, para as ligas tipo β , tem-se as subdivisões de fases denominadas metaestáveis, ou melhor, essas fases são formadas quando um sistema aparenta ter atingido o equilíbrio e preenche os requisitos para tal, mas não está em um estado de equilíbrio verdadeiro (STØLEN, 2004). As taxas pelas quais sistemas dirigem-se ao estado de equilíbrio podem variar entre muito rápida até muito lenta. Dessa forma, algumas fases metaestáveis são formadas em ligas de titânio, principalmente, por cisalhamento de planos atômicos, colapso de planos atômicos e separação de fases. Para as fases metaestáveis do titânio tipo β , tem-se a fase α' , α'' e ω .

A fase α' é uma estrutura supersaturada da fase α produzida por transformação martensítica (cisalhamento de planos atômicos) a partir da fase β . Acima de determinados teores de elementos β estabilizadores, a fase α' , produto da transformação martensítica de β em α' , sofre distorção dando origem a fase martensítica ortorrômbica α'' . Porém, o aumento

demasiado do teor de elementos betagênicos reduz também a temperatura final da transformação martensítica, o que poderá se situar abaixo da temperatura ambiente, resultando, conseqüentemente, à permanência da fase β mesmo para resfriamentos rápidos. Dessa maneira, pode-se dizer que basicamente dois mecanismos dão origem a fase α'' : resfriamento rápido em temperaturas na região β (processo de transformação por cisalhamento microscópico e homogêneo) (LÜTJERING & WILLIAMS, 2003), e/ou por tensão mecânica a temperatura ambiente (induz a transformação martensítica) (LAHEURT et al., 2005).

A fase metaestável e nanométrica (0,5-300 nm) ω é classificada como uma fase de transição que é formada durante a transformação β em α , em ligas de titânio β metaestáveis. Ela ocorre durante resfriamento rápido para certas composições, na condição de envelhecimento a baixas temperaturas ou por indução à altas pressões hidrostáticas à temperatura ambiente, durante a deformação a frio e usinagem (ASM, 1990). Além de que a fase ω divide-se em fase ω atômica (formada durante o resfriamento rápido, caracterizando-se pela ausência de difusão atômica e manutenção de composição química da matriz) e em fase ω isotérmica (formada de resfriamento lento e processos de envelhecimento em temperaturas acima de 300°C, caracterizando-se por presença de difusão atômica, devido a presença de condições favoráveis para a mesma). (TANG et al., 2000).

3.4 LIGAS TERNÁRIAS DE TITÂNIO

Os primeiros usos de ligas ternárias contendo titânio na área biomédica, se deu na década de 1960, com a utilização da liga de Ti6Al4V, que anteriormente era utilizada para finalidades militares e aeroespaciais. O seu uso na área biomédica foi, principalmente, devido a excelente resistência mecânica, apesar de apresentar uma inferior resistência à corrosão quando comparada ao Ti CP. Porém o uso dessa liga passou a ter restrições, devido a presença do vanádio, que tanto no estado elementar, quanto na forma de óxido (V_2O_5) é tóxico ao organismo humano. (EISENBARTH et al., 2004; KOIKE et al., 2005)

Dessa maneira, alguns pesquisadores propuseram a substituição do vanádio por nióbio, pois esse apresenta um menor risco biológico, além de conseguir manter a mesma formulação da liga ternária. (WATANABE & OPHAM, 2004). No entanto, em 1998, Walker et. al., demonstraram possíveis danos em células do sistema nervoso ocasionadas pela presença de íons de alumínio. Além das desvantagens de toxicidade, a liga apresenta baixa resistência ao desgaste e elevado módulo de elasticidade (WALKER et al., 1998)

Devido a liga de Ti6Al4V apresentar mais desvantagens do que vantagens, novas ligas de titânio, sem vanádio e alumínio, têm sido estudadas nos últimos anos para aplicações biomédicas. (MIYAZAKI et al., 1999; TAKAHASHI et al., 2002; TONG et al., 2011; ROSALBINO et al., 2012; BERTRAND et al., 2013)

Várias composições, para as ligas contendo TiTaNb e TiNbSn foram estudadas nos últimos anos.

Takahashi et al. (2002) avaliaram o efeito do tratamento térmico na microestrutura e da adição de estanho em ligas compostas por Ti16Nb4Sn, o que levaram a concluir que o tratamento térmico apresenta forte influência na transformação de fase da liga e que a temperatura de transformação martensítica diminuiu com o aumento do teor de estanho, constatando que para a cada acréscimo de 1% de estanho a temperatura de transformação martensítica diminui cerca de 120°C.

Rosalbino et al. (2012) avaliaram o comportamento corrosivo das ligas Ti16Nb5Sn e Ti18Nb4Sn, as quais puderam anotar resultados muito satisfatórios, mostrando que estas ligas formaram uma camada de passivação espontaneamente, assim como as ligas de NiTi. Contudo, a camada de passivação formada pelas ligas ternárias se mostrou mais resistente.

Uma nova liga contendo Ta e Nb foi proposta por Bertrand et al. (2010; 2013). O uso desses elementos se deve à alta biocompatibilidade e capacidade de promover a redução do módulo de elasticidade. Esses elementos podem ser combinados com Zr, Sn ou Mo, podendo-se formar ligas ternárias e quaternárias. Na proposta de Bertrand et. al (2010; 2013), de uma liga ternária composta de Ti25Ta25Nb, puderam constatar que na liga ocorre a estabilização da fase β após tratamento térmico de solubilização, devido a presença dos elementos tântalo e nióbio. Além de que, verificaram um fenômeno de escoamento duplo na região elástica durante realização de ensaio de tração, devido a variação no módulo de elasticidade caracterizado pela transformação da fase β em α'' . Tal fenômeno é indesejável para fabricação de próteses ortopédicas por possibilitar fraturas. (Li et al., 2008), porém por exibir comportamento superelástico, devido à transformação martensítica, pode ser uma liga interessante para aplicações ortodônticas.

3.5 RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO TITÂNIO E SUAS LIGAS

A corrosão pode ser definida como a degeneração de um material metálico por ação química ou eletroquímica do meio ambiente associado ou não a esforços mecânicos. Esse fenômeno causado pela interação físico-química do material com o meio ao qual é inserido é

indesejável, pois representa mudanças, tais como desgaste, variações químicas ou modificações estruturais, que podem vir a ser prejudiciais ao desempenho ou função do material.

Algumas variáveis, como material, meio e condições operacionais, devem ser consideradas. Outra variável a ser considerada para a aplicação biomédica, é o pH do meio, o qual pode variar dependendo da ação local dos fluidos corporais e de biomoléculas como as proteínas podendo ocorrer a liberação de íons metálicos que podem combinar com estas biomoléculas causando citotoxicidade e alergias ao organismo humano, assim como possíveis reações inflamatórias, resultando em dermatites de contato e lesões bucais. (FIGUEIRA et al., 2009)

Do ponto de vista biomédico, um pré-requisito fundamental para os biomateriais metálicos é que apresentem excelente resistência à corrosão quando em contato com fluidos corporais (GUO et al., 2012). O titânio puro e as ligas a base de titânio, apresentam em sua superfície uma camada passiva cuja composição é de dióxido de titânio (TiO_2), o que torna este material bioinerte e resistente à corrosão (MCMAHON et al., 2012). Vale ressaltar que alguns elementos de liga como nióbio e especialmente o tântalo apresentam como característica uma excelente resistência a corrosão, sendo, portanto, excelentes elementos de liga potenciais para a área biomédica (BERTRAND et al., 2010). No entanto, ligas de titânio biocompatíveis devem ser formadas por elementos atóxicos devido à liberação de íons induzida por fenômenos de corrosão no corpo humano. (GEETHA et al., 2009).

O titânio pode formar vários tipos de óxidos, como TiO , Ti_2O_3 e TiO_2 . Dentre esses óxidos, o TiO_2 é o mais estável, sendo encontrado facilmente na superfície do metal. Dessa maneira, na presença de fluidos corporais se espera a formação de uma camada passiva estável, a qual proporcione uma barreira eficiente contra a corrosão.

A elevada relação resistência, baixo peso e resistência à corrosão do titânio e suas ligas têm levado a sua aplicação na área biomédica, bem como na indústria aeroespacial, automotiva, fabricação de produtos químicos, geração de energia, esportes e outras grandes indústrias. Especificamente como materiais biomédicos são aplicados na fabricação de diversos tipos de implantes, porta agulhas, pinças de fixação, válvulas cardíacas dentre outros. Devido a sua baixa densidade, resistência mecânica e biocompatibilidade o titânio é um dos poucos materiais que correspondem aos requisitos necessários para ser implantado no corpo humano (DUAN & WANG, 2006; ANDERSON et al., 2013). No entanto, a formação do filme passivo na superfície de ligas de Ti não é estável, podendo ser destruído localmente, em alguns ambientes específicos, o que permite o processo de corrosão e consequente liberação do resultado da reação no meio inserido, causando possíveis efeitos nocivos ao organismo. (SUI et al., 2007).

Embora o titânio e suas ligas possuam excelente resistência à corrosão, a liberação de íons metálicos e partículas no ambiente corpóreo pode ocorrer devido a degradação da camada passiva, resultante da ação simultânea da corrosão e desgaste, por exemplo, no meio bucal, podendo levar a toxicidade local e sistêmica (JUANITO et al., 2015).

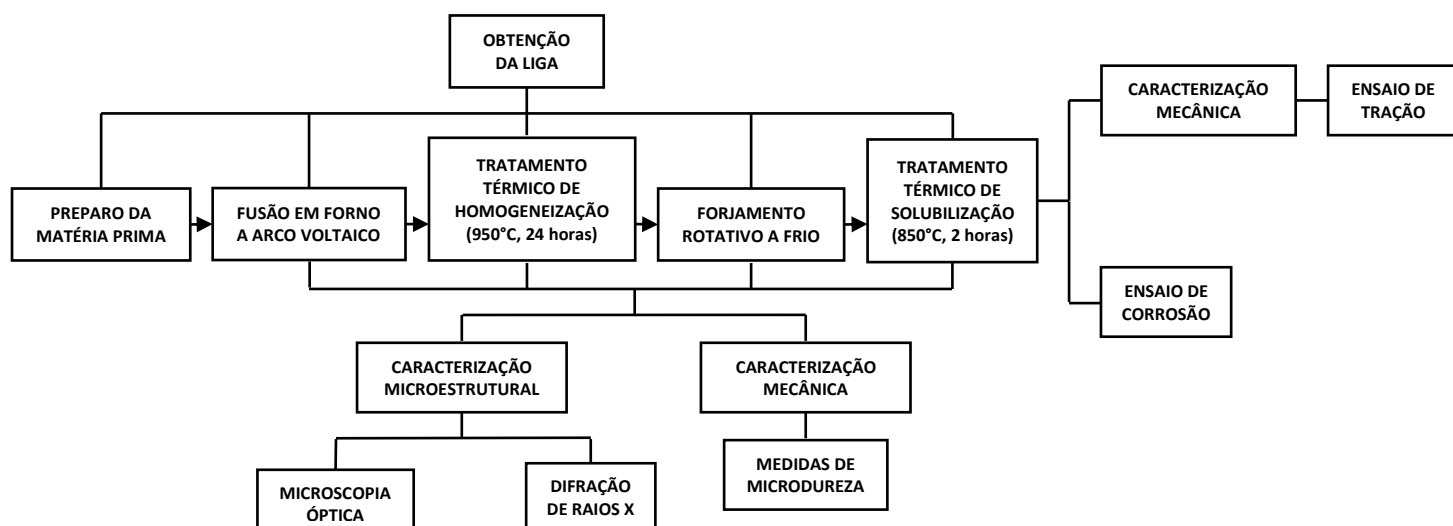
Diversas técnicas podem ser empregadas na análise da resistência à corrosão de materiais. O potencial de circuito aberto (OCP) pode ser definido como o potencial para o qual uma liga se encontra em equilíbrio com um meio específico, variando-se o potencial em função do tempo, no entanto, após um certo período ocorre estabilização para um dado valor. A natureza do eletrólito ao qual o material é exposto varia com o tempo, e dessa forma o potencial de circuito aberto será influenciado pela composição, temperatura e conteúdo de oxigênio no eletrólito, além do aspecto da superfície do metal. As ligas com potencial mais negativo são mais suscetíveis a corrosão do que ligas com valores mais positivos (ROSALBINO et al., 2012).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho teve como objetivo desenvolver, produzir, processar e caracterizar uma liga de titânio contendo elementos de liga de Ta e Nb, com composição de Ti25Ta25Nb, para aplicações biomédicas na área odontológica. Dessa forma, para o desenvolvimento do trabalho procedeu-se da seguinte forma:

- Preparo das matérias primas para obtenção da liga;
- Processamento da liga através de fusão em forno a arco voltaico;
- Tratamento térmico de homogeneização e solubilização;
- Forjamento rotativo a frio;
- Tratamento térmico de solubilização;
- Análise microestrutural (DRX e MO);
- Análise mecânica (Microdureza e Ensaio de Tração);
- Ensaio de corrosão (Potencial em Circuito Aberto e Curva de Polarização)

Figura 7 – Fluxograma do desenvolvimento do trabalho.



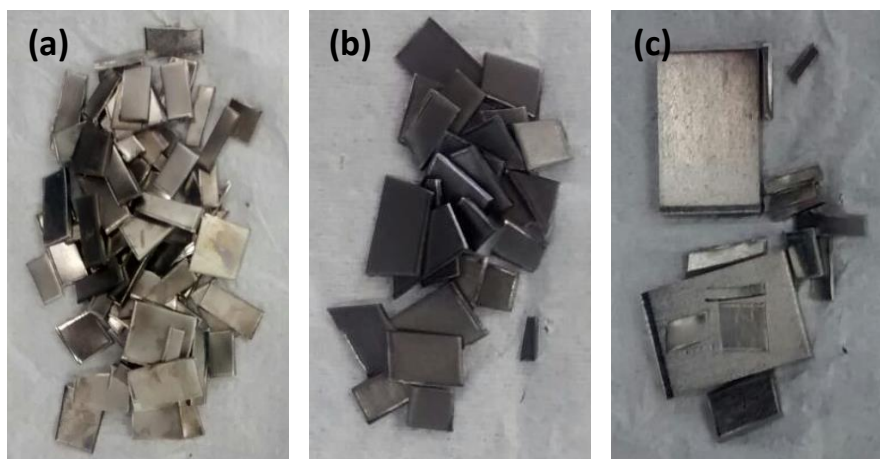
Fonte: Produção do próprio autor.

4.1 PREPARO DAS MATÉRIAS PRIMAS

Para início do trabalho, foi necessário cortar as matérias primas em guilhotina manual de modo que as mesmas tivessem tamanho suficiente para acomodá-las dentro do cadinho do forno

de fusão a arco. Vale ressaltar que as matérias primas ou os metais constituintes da liga em questão estavam dispostos em chapas.

Figura 8 – Metais utilizados como matéria prima: (a) titânio, (b) tântalo e (c) nióbio.



Fonte: Produção do próprio autor.

Após cortadas as chapas de titânio (grau 2), nióbio e tântalo comercialmente puros, as mesmas foram submetidas a decapagem química, a qual tem como finalidade a limpeza e eliminação de possíveis óxidos presentes na superfície do metal garantindo-se assim maior qualidade a liga fundida. Tal processo constitui-se na imersão do metal em uma solução química até observar a limpeza da superfície do metal. Para tanto, utilizou-se para o titânio e tântalo uma mistura de HNO_3 e HF , na proporção 3:1 e para o nióbio, HNO_3 , HF e H_2O na proporção de 2:2:1.

Após a decapagem, os metais foram enxaguados abundantemente em água corrente, em acetona e seco com auxílio de um secador manual de ar quente. Com isso, os metais foram estocados adequadamente.

4.2 PROCESSAMENTO DA LIGA

Com os metais devidamente preparados para fusão, procedeu-se a pesagem dos mesmos em balança analítica (SHIMADZU AY220) visando atingir, valores de massas mais próximos possíveis, a fim de garantir um controle na composição da liga estudada na dada proporção constituinte conforme observado na tabela 2:

Tabela 2 – Composição da liga estudada.

Composição da liga	Elementos constituintes (% peso)		
	Ti	Ta	Nb
Ti25Ta25Nb	50	25	25

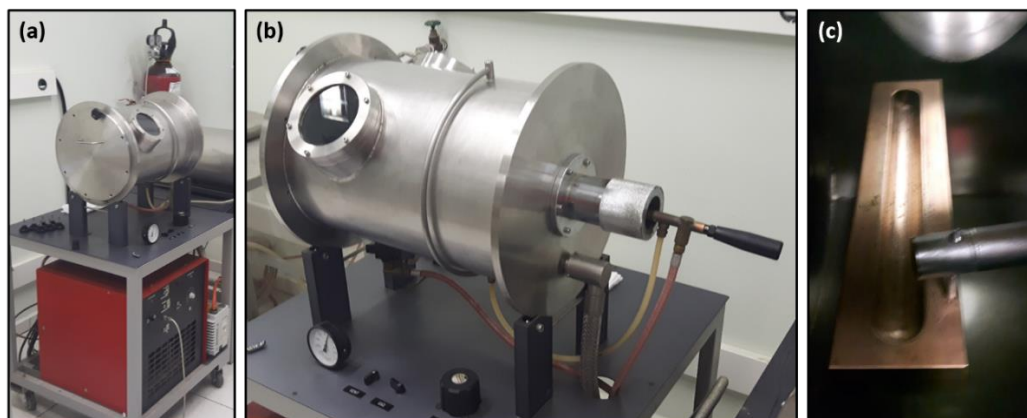
Fonte: Produção do próprio autor.

Após o processo de pesagem dos metais, os mesmos foram dispostos, na ordem crescente de densidade para facilitar o processamento da liga, no cadinho de cobre localizado no interior do forno a arco voltaico (figura 9), que é constituído de uma câmara cilíndrica de aço inoxidável, com parede dupla para permitir a refrigeração do mesmo com água. O conjunto possui sistemas de vácuo e de injeção de argônio, que permitem obter atmosfera inerte, garantindo homogeneidade química da liga. A câmara possui duas janelas que auxiliam a visualização da fusão e auxiliam na garantia de proximidade de homogeneização do processo, além de assegurar a permanência do material na cavidade do cadinho, sendo este último também refrigerado com água.

O processo de fusão dos metais consiste em empregar o princípio da soldagem, sendo o eletrodo uma ponta de tungstênio contida no seu interior e o ânodo o cadinho de cobre refrigerado. Antes da fusão realiza-se a purga, a qual consiste no estabelecimento do vácuo na câmara de fusão, para retirada de oxigênio e outros elementos contaminantes, e posterior injeção de argônio, assegurando atmosfera inerte, repetindo-se esse processo por mais 8 vezes. Durante o processo de fusão dos metais, um fole flexível e rosqueado possibilita o deslocamento linear do eletrodo sobre o material. Após cada passe os lingotes são rotacionados no cadinho sem a abertura do forno sendo esse procedimento repetido pelo menos 10 vezes para garantir que todos os metais sejam fundidos.

Devido a capacidade volumétrica do cadinho e também garantir que todos os metais da liga sejam fundidos, o lingote da liga é obtido pela união de três elementos ou lingotes menores (denominados de botões).

Figura 9 – Forno a arco voltaico (DMT/FEG-UNESP): (a) vista total, (b) detalhe do braço (responsável pela movimentação do eletrodo) e (c) detalhe do cadinho.



Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 10 – Obtenção do lingote da liga.



Fonte: Produção do próprio autor.

4.3 TRATAMENTO TÉRMICO DE HOMOGENEIZAÇÃO E SOLUBILIZAÇÃO

Após a fusão da liga, o lingote foi submetido a um tratamento térmico de homogeneização, com aquecimento de 950°C em forno tubular com atmosfera inerte de argônio e vácuo por 24 horas, seguido de resfriamento lento no próprio forno. Esse tratamento térmico tem como finalidade garantir que a solução sólida se torne mais homogênea possível.

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

Figura 11 – Forno tubular para tratamento térmico (DMT/FEG-UNESP).

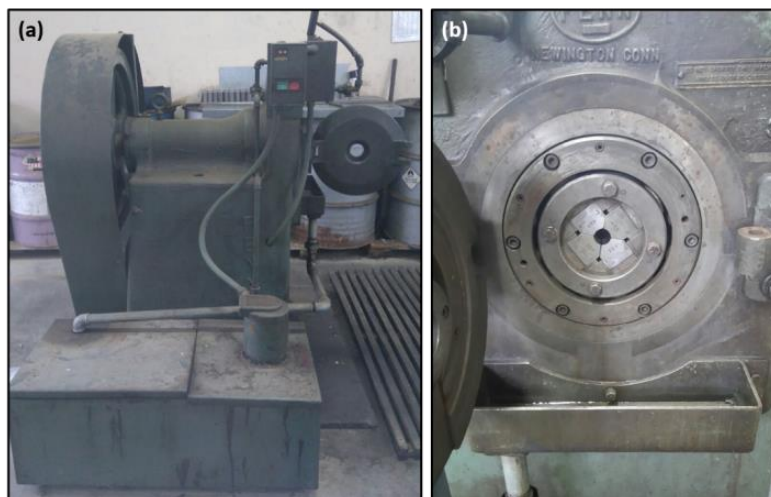


Fonte: Produção do próprio autor.

4.4 CONFORMAÇÃO A FRIO DO LINGOTE

Seguido do tratamento térmico de solubilização, o lingote foi submetido a forjamento rotativo a frio (SWAGE) até obter um diâmetro final de 10 mm, sendo a forja utilizada localizada no Departamento de Materiais, Laboratório de Forjamento, Escola de Engenharia, Campus de Lorena, Universidade de São Paulo. O forjamento é um processo de conformação plástica que tem como objetivo modificar o formato do lingote, para facilitar a obtenção de corpos de prova para posteriores análises mecânicas. O processo constitui-se de atribuir compressão longitudinal ao lingote, através da passagem do mesmo por sequenciamento de martelos com tamanhos padronizados até atingir o diâmetro desejado.

Figura 12 – Equipamento de forja (SWAGE 3F FENN - DEMAR/EEL-USP): (a) vista lateral e (b) vista frontal.



Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 13 – Lingote forjado.



Fonte: Produção do próprio autor.

4.5 TRATAMENTO TÉRMICO DE SOLUBILIZAÇÃO APÓS FORJAMENTO

Posteriormente ao forjamento foi realizado um tratamento térmico de solubilização, com aquecimento de 850°C em forno tubular com atmosfera inerte argônio e vácuo por 2 horas, seguido de resfriamento brusco em água. A solubilização nesse caso teve como objetivo remover a tensão e deformação da microestrutura.

Então, após esse tratamento térmico foi finalizado a etapa de obtenção da liga, sendo agora necessários as caracterizações microestrutural e mecânica.

4.6 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

As amostras submetidas à caracterização microestrutural (análise por difração de raios-x e microscopia óptica) foram retiradas em cada etapa de processo, ou seja, desde a estrutura bruta de fusão até o tratamento térmico final.

Para tanto, as amostras foram seccionadas transversalmente em uma máquina automática com disco diamantado (ISOMET, BUHELER), sendo para a microscopia óptica as amostras embutidas em baquelite e para a difração de raios-x não.

4.6.1 Microscopia óptica

Após embutidas, as amostras foram submetidas a um processo metalográfico, constituído de lixamento das amostras em presença de água, empregando-se nesse processo lixas de carbeto de silício (SiC) com grana variando de 80 a 2000. Feito o lixamento de todas as amostras, aplicou-se o banho ultrassônico nas mesmas, com a finalidade de remover partículas de SiC da superfície, conforme tabela 3.

Tabela 3 – Etapas de limpeza aplicadas em banho ultrassônico.

Sequência	Composição do banho	Tempo (minutos)
1	Água corrente	10
2	Solução de água destilada e detergente comercial	10
3	Água destilada	15
4	Álcool Etílico - PA	10
5	Acetona - PA	10

Fonte: Produção do próprio autor.

Depois do banho de ultrassom as amostras foram polidas com pano especial (OP-Chem, Struers), com solução de sílica coloidal e solução de 3% m/V de ácido oxálico.

Então, com as amostras polidas, foi realizado o ataque químico com reagente Kroll (solução contendo 3 mL de HF, 6 mL de HNO₃ e 91 mL de água destilada), com o intuito de revelar as fases presentes na amostra, sendo essas fases analisadas em microscópio óptico (Epiphot 200, Nikon).

Figura 14 – Microscópio óptico (Epiphot 200, Nikon - DMT/FEG-UNESP).

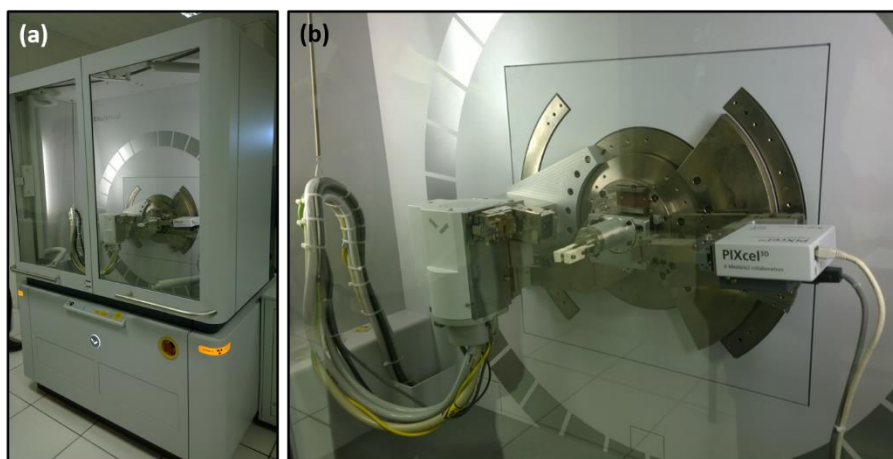


Fonte: Produção do próprio autor.

4.6.2 Análise por difração de raios-x

A análise das fases presentes foi feita por difração de raios-x no Departamento de Materiais, Laboratório de Fluorescência e Difração de Raios-X, Escola de Engenharia, Campus de Lorena, Universidade de São Paulo. As amostras foram presas a um suporte e posicionadas no equipamento de difração de raios x da (PANalytical, modelo Empyrean). Foram utilizados os seguintes parâmetros de operação: potência de 40 kV, e corrente de 30 mA, comprimento de onda do Cu α , varredura entre os ângulos 30° e 120°, com velocidade angular de varredura de 0,2°/segundo.

Figura 15 – Difratorômetro de raios X (PANalytical Empyrean - DEMAR/EEL-USP): (a) vista externa e (b) vista interna.



Fonte: Produção do próprio autor.

4.7 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

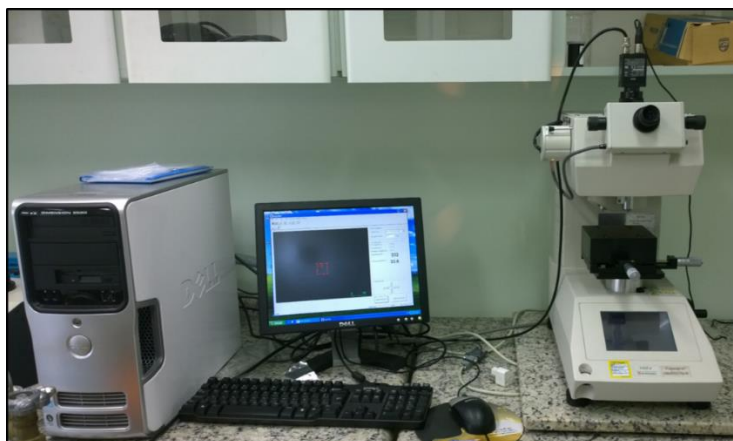
Assim como para a caracterização microestrutural as amostras foram retiradas em cada etapa do processamento da liga para as medidas de microdureza. Para o ensaio de tração, utilizou-se somente amostras obtidas após tratamento térmico posterior ao forjamento, ou seja, as solubilizadas e forjadas.

4.7.1 Medidas de microdureza

Para a realização do ensaio, reaproveitou-se as amostras utilizadas para DRX. No ensaio de microdureza nas amostras empregou-se um microdurômetro HMV 2t, Shimadzu do

Departamento de Materiais e Tecnologia, Laboratório de Polímeros, Faculdade de Engenharia, Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista. Dessa forma, realizou-se 3 medidas por quadrante, totalizando 12 medidas por amostra, sendo para esse ensaio utilizado um penetrador com diamante tipo Vickers, piramidal de base quadrada com ângulo de 136° entre planos, com os seguintes parâmetros: carga de 50 gramas ($490,5 \mu\text{N}$) com tempo de carga aplicada de 15 segundos. Os resultados da microdureza foram fornecidos pelo próprio aparelho, com o auxílio de um software, cujo qual media as diagonais das marcas produzidas para cada corpo de prova. Assim, a microdureza Vickers de cada amostra foi determinada através da média aritmética das leituras.

Figura 16 – Microdurômetro (DMT/FEG-UNESP).

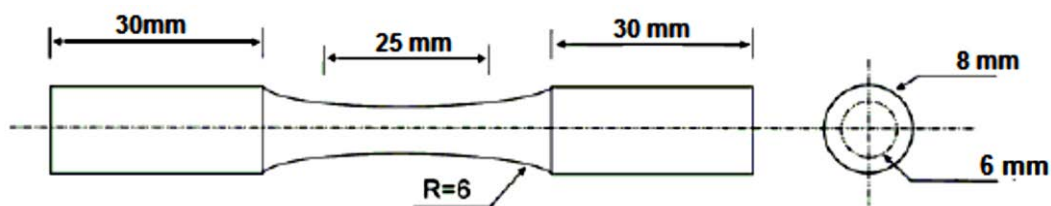


Fonte: Produção do próprio autor.

4.7.2 Ensaio de tração

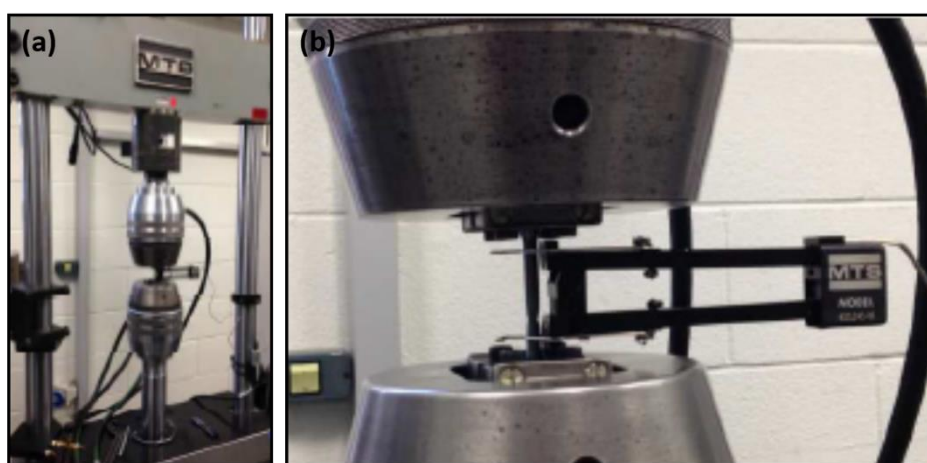
Após o forjamento e tratamento térmico de solubilização, os corpos de prova foram usinados de acordo com a norma ASTM E 8M e submetidos a um carregamento uniaxial de tração ao longo de seus eixos. Os ensaios foram realizados utilizando uma velocidade de $0,5 \text{ mm/min}$ em uma máquina de ensaios mecânicos, MTS, modelo 632.24C-50 no Laboratório de Ensaios Mecânicos, Departamento de Engenharia de Manufatura e Materiais, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas.

Figura 17 – Dimensionamento do corpo de prova de tração.



Fonte: Adaptação (ASTM E 8M).

Figura 18 – (a) Máquina universal empregada para ensaios de tração (b) detalhe da amostra durante o ensaio (FEM/UNICAMP).



Fonte: Produção do próprio autor.

4.8 ENSAIO DE CORROSÃO

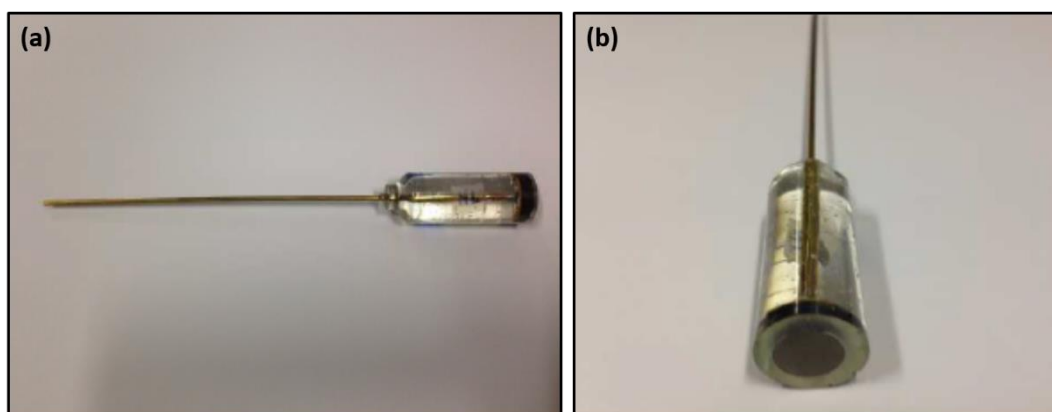
Para a realização da análise eletroquímica ou ensaio de corrosão da liga a ser realizado do Departamento de Física e Química, Laboratório de Eletroquímica, Faculdade de Engenharia, Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, retirou-se uma amostra da condição forjada solubilizada, assim como para o ensaio de tração.

Com isso, se fez necessário preparar a solução na qual a amostra será exposta, denominada de meio de corrosão, sendo essa composta de uma solução de 0,03 mol/L de NaF e 0,15 mol/L de NaCl, com pH igual a 6,0. Para o preparo da solução calculou-se as massas necessárias de cada reagente, anotando-se para 1,259 g para o NaF e 8,768 g para o NaCl, medidos em balança analítica (SHIMADZU AY220). Depois de pesados os sais, adicionou-se os mesmos em um béquer até dissolução completa dos sais, adicionando-se o resultado da dissolução em um balão volumétrico com capacidade para 1000,0 mL. Em seguida, mediu-se o pH da solução, cujo qual marcou 6,02. Esse último é um fator importante para o meio

corrosivo, se esse estivesse significativamente maior que 6,0 seria necessário adicionar solução de HCl de baixa concentração, assim como se estivesse menor que 6,0, seria necessário adicionar solução de NaOH de baixa concentração. (SEIXAS, 2015)

Depois de preparado o meio corrosivo, pegou-se a amostra e lixou-se suas superfícies com lixa de SiC com grana variando de 100 a 600. Depois disso, fixou-se com solda de Sn, uma haste de latão em um tarugo de cobre de 6 mm de diâmetro, mantendo esse conjunto o mais plano possível. Com o conjunto devidamente preparado, fixou-se a amostra ao mesmo com o auxílio de uma cola de Ag, de modo que a mesma ficasse alinhada e centralizada ao conjunto, deixando-se secar por 12 horas. Decorrido o tempo, colocou-se a amostra com a haste e o tarugo, dentro de um molde apropriado e preenchendo-se o mesmo com resina epóxi, deixando curar a resina por 24 horas.

Figura 19 – Amostra do ensaio de corrosão: (a) vista lateral e (b) vista frontal.



Fonte: Produção do próprio autor.

Posteriormente, retirou-se cuidadosamente a amostra do molde, e com o auxílio de uma politriz automática (POLIPAN) com lixa de SiC com grana de 100 eliminando a resina sobressalente até expor a superfície da amostra a ser analisada. Após isso, na própria politriz lixou-se a superfície da amostra variando a grana das lixas em 320, 600 e 1200, a fim de garantir que a superfície esteja mais exposta e plana possível.

Após o preparo da amostra para o ensaio de corrosão, foi preparado o equipamento da EG&G INSTRUMENTS – Princeton Applied Research (PAR) – *Potenciostat/Galvanostat* Model 283 e o banho termostatzado. Esse último devidamente limpo com água destilada, antes de adicionar a solução previamente preparada. Depois de adicionada a solução, ligou-se com 30 minutos de antecedência o banho, que já estava pré-ajustado a temperatura de 38°C, afim de garantir homogeneidade de temperatura da solução antes de imergir a amostra. Passados os 30

minutos, montou-se o esquema triangular: eletrodo de trabalho (amostra), eletrodo referência (ESC – $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$) e contraeletrodo (grafite). Antes de montar o esquema triangular algumas verificações devem ser feitas. O ECS deve sempre estar com solução de KCl saturada suficiente para cobrir o $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ e a posição do eletrodo de trabalho deve estar apontado para o ESC e na mesma altura.

Figura 20 – Esquema de montagem do equipamento para ensaio de corrosão (DFQ/FEG-UNESP).



Fonte: Produção do próprio autor.

Com o esquema triangular montado, iniciou-se o software 352 SoftCorr III, ligou-se o equipamento, resetando-o a fim de que o mesmo esteja sem nenhuma informação que possa tornar os resultados duvidosos. Em seguida, fez-se as devidas ligações elétricas, do esquema com o equipamento, menos o do eletrodo de trabalho, tomando-se cuidado para que as junções estivessem devidamente conectadas. Por fim imergiu-se o esquema triangular, tomando-se cuidado para que a haste de latão não estivesse em contato com a solução, abriu-se a célula do equipamento e iniciou-se o software, garantindo-se o início do ensaio de corrosão. Para tanto, após ligar a célula conectou-se devidamente o eletrodo de trabalho, o qual em primeira instância, mediu potencial em função do tempo, esse último pré-determinado para 3 horas.

Decorrido o tempo de polarização em circuito aberto, no próprio software inseriu-se alguns dados para prosseguir com a polarização potenciodinâmica, variando-se o intervalo de -0,3 V do valor registrado pelo equipamento no potencial em circuito aberto até 3 V, com velocidade de medida de potencial de 1 mV/s. Depois de ajustada as condições acima, iniciou-se o outro ensaio, o qual registrou o log de densidade de corrente em função do potencial.

5 RESULTADOS

Após o processamento da liga, como mencionado no item anterior, foi retirada uma amostra de cada etapa de processo a fim de se analisar, observar e comprovar o comportamento microestrutural e mecânico, tendo como comparativo resultados obtidos por outros autores.

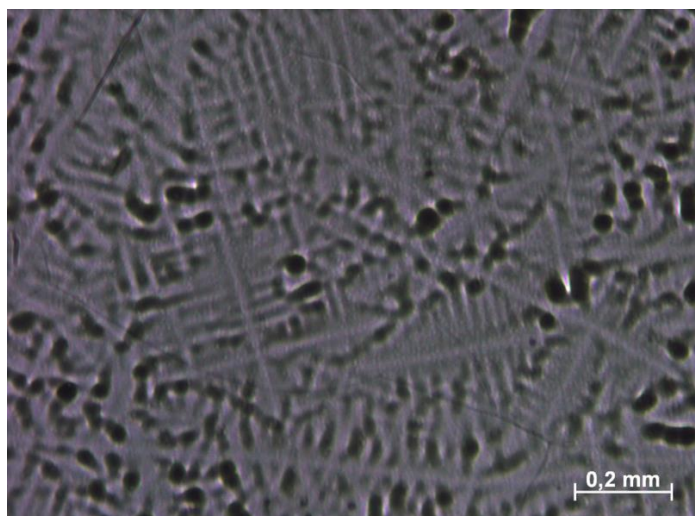
5.1 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

5.1.1 Microscopia óptica

Para a microscopia óptica observa-se nas micrografias para a liga ternária de Ti25Ta25Nb, que elas apresentam mudanças microestruturais nas amostras após fusão em forno a arco voltaico, homogeneização (aquecimento a 950°C por 24 horas seguido de resfriamento lento em forno), forjamento rotativo e solubilização (aquecimento a 850°C por 2 horas seguido de resfriamento brusco em água).

A primeira condição, dita como bruta de fusão, apresenta uma formação de microestrutura dendrítica, típica de ligas monofásicas submetidas a resfriamento rápido, esse último pode ser comprovado devido ao resfriamento do cadinho de cobre que envolve a amostra durante o processo de fusão da liga, o qual ocorre de maneira rápida devido ao alto fluxo de água que percorre o mesmo.

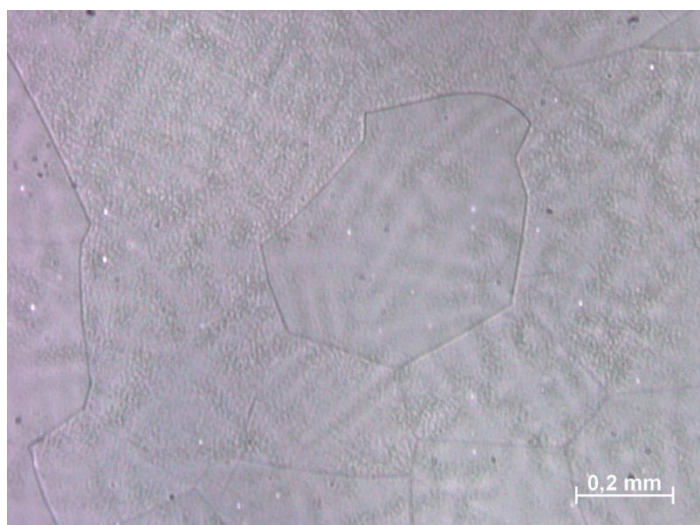
Figura 21 – Micrografia da condição bruta de fusão.



Fonte: Produção do próprio autor.

A segunda condição foi a de homogeneização sob os parâmetros de aquecimento em forno tubular com atmosfera inerte de 950°C por 24 horas seguido de resfriamento lento em forno, observou-se ainda a presença da microestrutura dendrítica, porém nota-se que existe diferença de contraste, o que caracteriza em uma transformação de fase. E devido não ter havido um processo de refino de estrutura, pode-se observar grãos de cerca de 100 μm .

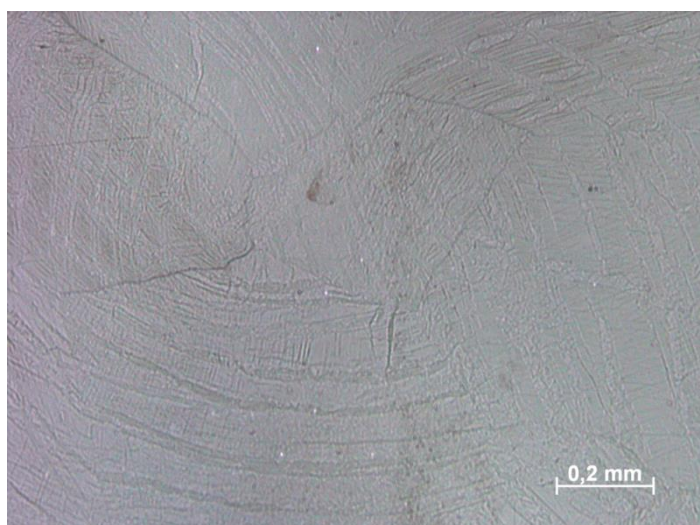
Figura 22 – Micrografia da condição homogeneizada a 950°C por 24 horas.



Fonte: Produção do próprio autor.

A terceira condição, foi a de forjamento. Nela foi possível observar a deformação dos grãos da segunda condição.

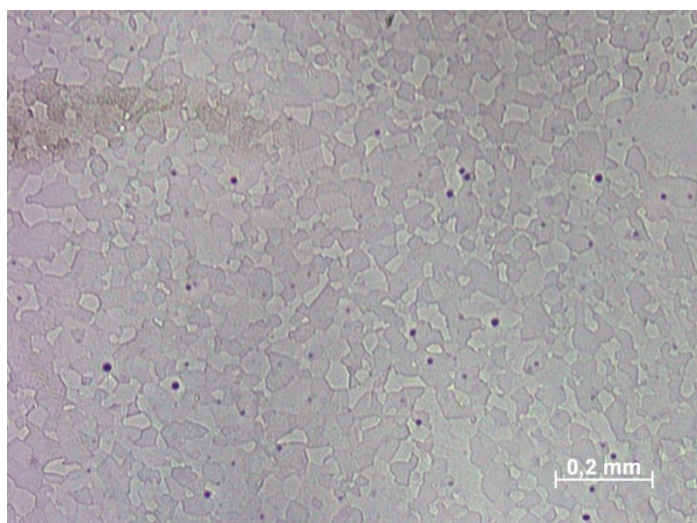
Figura 23 – Micrografia da condição após forjamento a frio.



Fonte: Produção do próprio autor.

A última condição de processamento foi a de solubilização sob os parâmetros de aquecimento em forno tubular com atmosfera inerte de 850°C por 2 horas seguido de resfriamento brusco em água corrente, a qual apresentou alívio de tensão e deformação na microestrutura, onde foi possível observar uma redução do tamanho de grão originando uma microestrutura refinada, conforme observada na figura 27.

Figura 24 – Micrografia da condição solubilizada a 850°C por 2 horas.

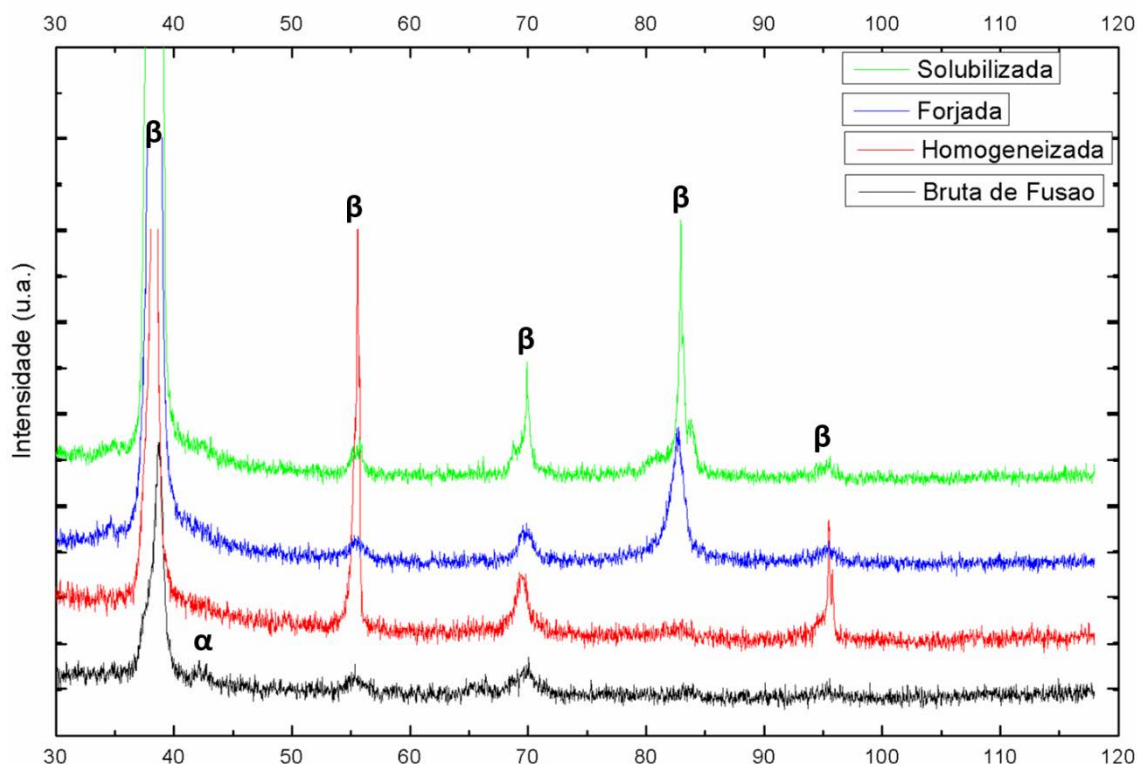


Fonte: Produção do próprio autor.

5.1.2 Difração de raios-x

A análise por difração de raios-X mostrou a predominância da presença da fase β para as todas as condições avaliadas conforme os picos apresentados na figura 28. Sendo assim pode-se dizer que a estrutura bruta de fusão foi a única que apresentou a presença de uma outra fase em sua estrutura, o que também pôde ter sido notada na figura 24, pela diferença de contraste entre a fase β (mais clara) e a fase α (mais escura). Nota-se também que o tratamento térmico de homogeneização foi suficiente para converter a fase α em β . Além de que, observa-se que não ocorre diferentes transformações de fase durante as demais etapas de processamento da liga mesmo após os diferentes tratamentos térmicos realizados, comprovando o estudo realizado por Bertrand et al. (2010), onde foi observada na liga ternária Ti25Ta25Nb a presença da fase β .

Figura 25 – Espectro obtido por difração de raios-X da liga Ti25Ta25Nb em cada etapa do processo.



Fonte: Produção do próprio autor.

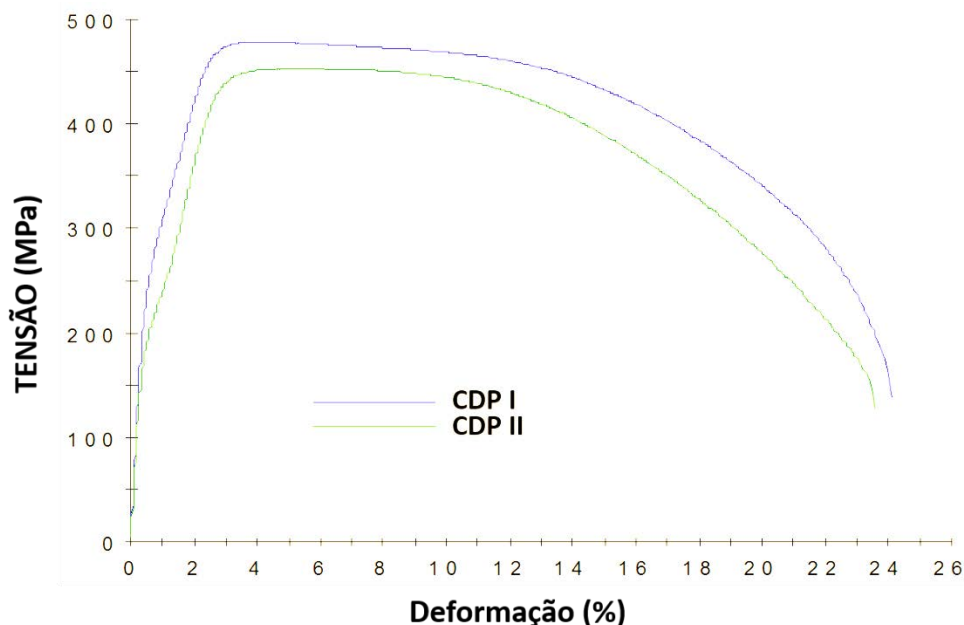
5.2 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

Para a caracterização mecânica foi realizado o ensaio de tração e microdureza, sendo para o ensaio de tração apenas as amostras sujeitas ao processo de solubilização após forjamento.

5.2.1 Ensaio de tração

Para o ensaio de tração obteve-se o seguinte gráfico ilustrado na figura 29. Desse ensaio foi possível obter os valores de limite de resistência à tração, limite de resistência ao escoamento, módulo de elasticidade e deformação, os quais podem ser observados na tabela 4. Com os resultados obtidos fez-se um comparativo com os dados encontrados para Ti CP.

Figura 26 – Curva tensão-deformação da liga Ti25Ta25Nb.



Fonte: Produção do próprio autor.

Tabela 4 – Resultados extraídos do ensaio de tração e valores encontrados para o Ti CP.

Propriedades mecânicas	Ti CP	Ti25Ta25Nb
LRT (MPa)	360	530
σ_e (MPa)	310	210 / 480
E (GPa)	105 – 110	55
ϵ (%)	16	20

Fonte: Produção do próprio autor.

Comparando-se os resultados da tabela 4, observa-se que a presença da fase β do titânio proporciona a liga ternária um efeito de “duplo escoamento”, razão pela qual é observado, na região elástica, dois valores de tensão de escoamento. De acordo com Li et al. (2008) este fenômeno corresponde ao valor crítico da tensão necessária para transformar β em α'' e este efeito pode não ser benéfico durante o uso dessas ligas em aplicações que envolvem cargas, por exemplo, próteses. Visando aplicação da liga, observa-se um reduzido módulo de elasticidade quando comparado ao Ti CP, mostrando-se bem mais próximo ao módulo de elasticidade do osso do corpo humano que pode variar de 10 a 30 GPa. Além de apresentar outras propriedades

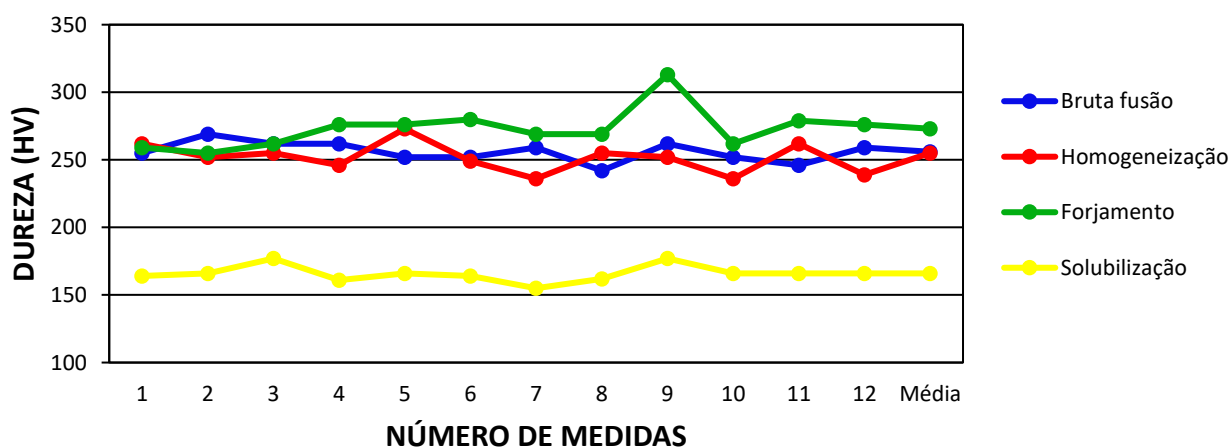
mecânicas melhores que o Ti CP para aplicações ortodônticas, como superior limite de resistência a tração, quase o dobro, e significativa deformação.

5.2.2 Medidas de microdureza

Outro ensaio para caracterização mecânica da liga em estudo, foi a microdureza, os quais estão dispostos na figura 27.

Dessa forma, os valores obtidos de microdureza nas condições de bruta fusão e homogeneização foram praticamente os mesmos, 256 HV e 255 HV, respectivamente. O resultado implica que houve pequena recristalização dos grãos, com a mudança da estrutura dendrítica e rearranjo da microestrutura. Após o forjamento, verificou-se um aumento de valor, anotando-se 273 HV, o que é esperado em um processo de conformação a frio, pois apresenta deformação na microestrutura e por consequência geram zonas de tensão sob a mesma ocasionando o aumento da dureza. Por fim, após a solubilização o valor de microdureza foi equivalente 166 HV devido a predominância da fase beta e ausência de encruamento. Esses valores são inferiores ao da liga Ni-Ti que possui valores de dureza em torno de 280 HV de acordo com a literatura.

Figura 27 – Medidas de microdureza das amostras em cada condição de processamento da liga.



Fonte: Produção do próprio autor.

5.3 RESISTÊNCIA A CORROSÃO

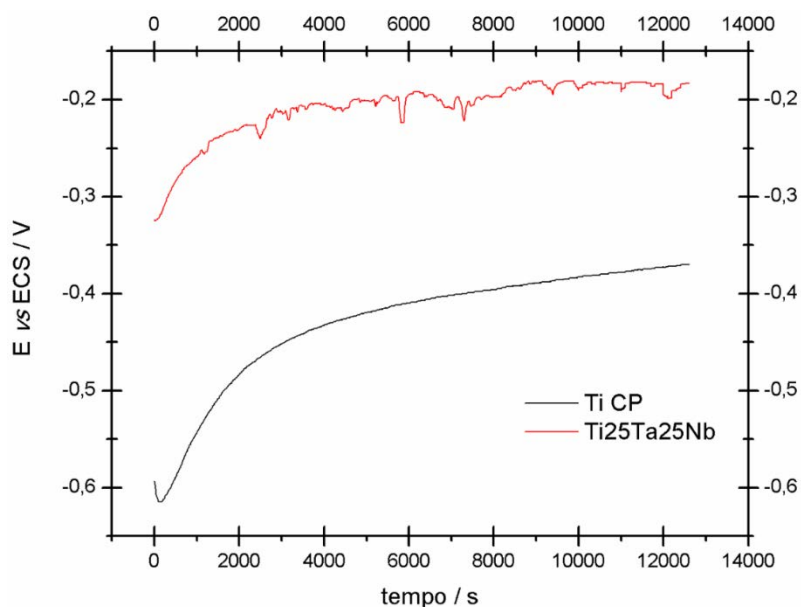
A ensaio de corrosão foi utilizado para avaliar o comportamento da liga de Ti25Ta25Nb em comparação ao Ti CP, frente a um meio corrosivo (fluoretado).

Em 2001 Koibe et al. verificaram a resistência a corrosão de titânio puro e puderam concluir que em meios ácidos quanto menor for o pH ao qual o metal sujeito, maior será a tendência de dissolução do mesmo. Em 2015, Castro et al. confirmaram esse resultado em seus trabalhos sobre corrosão em fios ortodônticos. Eles puderam concluir que em meios ácidos, principalmente contendo íons fluoretos, ocorre a aceleração no processo de corrosão do titânio e também de suas ligas.

Baseado em pesquisas anteriores (Rezende et al. 2008; Alves et al. 2004), no presente estudo foram realizados ensaios eletroquímicos de monitorização do potencial de circuito aberto (OCP) e análise de curvas de polarização, empregando-se meio fluoretado.

Para o OCP obteve-se a seguinte curva ilustrada na figura 25. Pode-se observar que a curva referente a liga ternária se apresenta mais positiva em relação ao titânio, sendo, portanto, considerada mais nobre. Outra observação constatada na curva é a presença de oscilações na curva do ensaio para a liga ternária, denominadas de ruídos. Esses ruídos são fatores que não podem ser mensurados, porém podem ser associados a fatores externos, como aterramento do sistema elétrico do equipamento, a superfície da amostra, coerência da solução do eletrólito e constituição física e química dos eletrodos.

Figura 28 – Curvas de polarização de OCP da liga ternária Ti25Ta25Nb e Ti CP



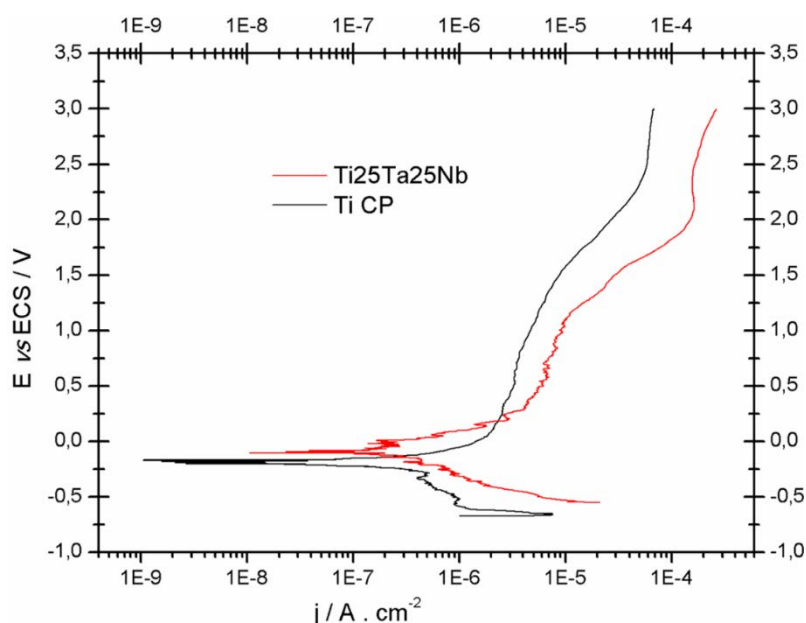
Fonte: Produção do próprio autor.

O fato de um material ser mais nobre que o outro não significa necessariamente que este apresente maior resistência a corrosão. O valor mais positivo observado na curva de OCP indica a formação de espécies, geralmente óxidos, mais estáveis, que por sua vez tem como

característica uma melhor formação da camada passiva sob a superfície do material. O Ti CP por não apresentar elementos de liga, apresenta a formação de um óxido mais compacto, o que o torna mais protegido, enquanto que as ligas de titânio formam óxidos mais porosos, podendo criar regiões mais susceptíveis a corrosão. A formação de resultados de passivação está diretamente ligada a homogeneidade da liga, sendo que para essa, devido a presença de outros elementos, formam uma mistura de óxidos. Uma maneira de melhorar o comportamento da liga seria anodizar a superfície, pois assim na superfície iria formar óxidos mais compactos.

Para a polarização potenciodinâmica foram obtidas as seguintes curvas observadas na figura 26. Por meio da análise dessas curvas, foi possível determinar a densidade de corrente de corrosão (j_{corr}) e o potencial de corrosão (E_{corr}) que é a medida traçando linhas que tangenciam a região catódica ou anódica e interceptam o eixo de potencial medido. Os resultados extraídos das curvas estão localizados na tabela 6.

Figura 29 – Curvas de polarização potenciodinâmica da liga ternária Ti25Ta25Nb e Ti CP.



Fonte: Produção do próprio autor.

Tabela 5 – Parâmetros eletroquímicos extraídos das curvas de polarização potenciodinâmica da liga ternária Ti25Ta25Nb e Ti CP.

Amostra	E_{corr} (mV)	j_{corr} (A/cm ²)
Ti CP	-187,9	$1,948 \times 10^{-7}$
Ti-25Ta-25Nb	-96,85	$9,564 \times 10^{-7}$

Fonte: Produção do próprio autor.

Observando-se os parâmetros eletroquímicos obtidos é possível constatar que a densidade de corrente da liga ternária Ti25Ta25Nb apresenta maior valor que o Ti CP, o que nos leva a uma pequena associação e por consequência conclusão. Se a densidade de corrente de corrosão for associada a velocidade com que o material sofre corrosão em um determinado meio, pode-se concluir que devido ao valor menor que o Ti CP, a liga ternária Ti25Ta25Nb apresenta maior resistência a corrosão, pois apresenta uma menor velocidade de quebra da camada passiva formada em sua superfície.

Em 2010, Bertrand et al. estudaram a liga Ti25Ta25Nb, revelando baixas taxas de densidade de corrosão (j_{corr}), o que caracteriza este material como muito estável.

As taxas de corrosão e consequente liberação de íons foram mais baixas para a liga Ti25Ta25Nb do que para o Ti CP, e os elementos tântalo (Ta) e nióbio (Nb) apresentam os mesmos efeitos benéficos.

Todas estas características demonstram que ligas contendo elementos com titânio (Ti), tântalo (Ta), e nióbio (Nb) são realmente promissoras para utilização a longo prazo como biomaterial.

6 CONCLUSÃO

A partir da realização deste trabalho foi possível concluir:

- As análises microestruturais comprovaram a predominância da fase β .
- De acordo com a análise de raios-x, somente a condição bruta de fusão mostrou a presença da fase α .
- O tratamento térmico de homogeneização foi suficiente para transformar a fase α em β .
- O forjamento rotativo não alterou as fases presentes na estrutura, porém ocasionou deformação severa dos grãos.
- O tratamento térmico de solubilização foi suficiente para promover o alívio de tensões na estrutura, removendo a deformação dos grãos, dando origem a uma estrutura contendo predominância de fase β .
- Os ensaios mecânicos mostraram resultados de módulo de elasticidade e microdureza inferiores ao Ti CP e outras ligas de titânio. Sendo assim, para aplicação biomédica a liga em estudo se mostra mais apropriada, pois diminui o efeito de *stress shielding*, por apresentarem valores de propriedades mecânicas mais próximas ao do osso.
- O ensaio de corrosão comprovou que a liga Ti25Ta25Nb se mostra mais resistente à corrosão quando comparada a outras ligas de titânio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACKERMAN J. L., CHANDA L. H., CREEKMORE, T. D., MEYER, M., NESON, G. D. Round table – Nitinol wire. **Journal of Clinical Orthodontics**. USA. V.12, n.7, p 479-85, jul. 1978.
- AL-ZAIN, Y., KIM, H. Y., HOSODA, H., NAM, T. H., MIYAZAKI, S. Shape memory properties of Ti-Nb-Mo biomedical alloys. **Acta Materialia**. v. 58, p. 4212-4223, 2010.
- AMERICAN SOCIETY FOR METALS (ASM). **Metals handbook**, ed. 9, v. 9, 456-475, 1980.
- AMERICAN SOCIETY FOR METALS (ASM). **Metals Handbook**. 10ed. Edition Metals Handbook, v.2, 3470p, 1990.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS (ASTM) F67. **Standard Specification for Unalloyed Titanium, for Surgical Implant Applications**. Philadelphia, 2006.
- ANDERSON, C. MIKABERIDZE, M., GORDEZIANI, G., GOSALISHVILI, E., AKHVLEDIANI, L., RAMAZASHVILI, D. Corrosion Resistant Titanium Alloys for Medical Tools and Implants. **J Powder Metall Min**, v. 2, n. 110, p. 2, 2013.
- ARCINIEGAS, M., MANERO, J. M., ESPINAR, E., LLAMAS, J. M., BARRERA, J. M., GIL, F. J. New Ni-free superelastic alloy for orthodontic applications. **Materials Science and Engineering**. v. 33, n. 6, p. 3325-3328, 2013.
- BANERJEE, S.; HEMRAJ-BENNY, T.; WONG, S. S. Covalent surface chemistry of single walled carbon nanotubes. **Advanced Materials**, v. 17, n. 1, p. 17-29, 2005.
- BAUMANN, M.A. Nickel–titanium: options and challenges. **The Dental Clinics of North America**, v. 48, p.55-67, 2004.
- BERTRAND, E., CASTANY, P., GLORANT, T. Investigation of the martensitic transformation and the damping behavior of a superelastic Ti–Ta–Nb alloy. **Acta Materialia**, v. 61, n. 2, p. 511-518, 2013.
- BERTRAND, E., GLORANT, T., GORDIN, D. M., VASILESCU, E., DROB, P., VASILESCU, C., DROB, S. I. Synthesis and characterisation of a new superelastic Ti–25Ta–25Nb biomedical alloy. **Journal of the mechanical behavior of biomedical materials**, v. 3, n.8, p. 559-564, 2010.
- BIESIEKIERSKI, A., WANG, J., GEPREEL, M. A., WEN, C. A new look at biomedical Ti-based shape memory alloys. **Acta biomaterialia**, v. 8, n. 5, p. 1661-1669, 2012.
- CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais**. Editora LTC, p. 175-176, 2002.
- DESTEFANI, J. D., COMPANY, B. C. Introduction to Titanium and Titanium Alloys. ASM, Handbook, **Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials**, USA: ASM International, v. 2, pp. 1770-1782, 1990.

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

DUTKIEWICZ, J., KUŚNIERZ, J., MAZIARZ, W., LEJKOWSKA, M., GARBACZ, H., LEWANDOWSKA, M., DOBOMYSLOV, A. V., KURZYDŁOWSKI, K. J. Microstructure and mechanical properties of nanocrystalline titanium and Ti-Ta-Nb alloy manufactured using various deformation methods. **Physica Status Solidi (a)**, v. 202, n. 12, p. 2309-2320, 2005.

EISENBARTH, E., VELTEN, D., MÜLLER, M., THULL, R., BREME, J. Biocompatibility of β -stabilizing elements of titanium alloys. **Biomaterials**, v. 25, p. 5705-5713, 2004.

EL MEDAWAR, L., ROCHER, P., HORNEZ, J. C., TRAISNEL, M., BREME, J., HILDEBRAND, H. F. Electrochemical and cytocompatibility assessment of Nitinolmemory shape alloy for orthodontic use. **Biomolecular Engineering**, Amsterdam, v.19, n.2-6, p.153-160, 2002.

ELIADES, T., PRATSINIS, H., KLETSAS, D., ELIADES, G., MAKOU, M. Characterization and cytotoxicity of ions released from stainless steel and nickel-titanium orthodontics alloys. **American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics**, USA, v. 125, n.1, p.24-9, 2004.

FIGUEIRA N., SILVA, T. M., CARMEZIM, M. J., FERNANDES, J. C. S. Corrosion behaviour of NiTi alloy. **Electrochimica Acta**, v.54, p. 921-926, 2009.

GALL, K., TYBER, J., WILKESANDERS, G., ROBERTSON, S. W., RITCHIE, R. O., MAIER, H. J. Effect of microstructure on the fatigue of hot-rolled and cold-drawn NiTi shape memory alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 486, p. 389 – 403, 2008.

GEETHA, M., SINGH, A. K., ASOKAMANI, R., GOGIA, A. K. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopedic implants – A review. **Progress in Materials Science**, v. 54, p. 397-425, 2009.

GERKE, L., SCHAUER, J. C., POHL, M., WINTER, J. Adhesion and elasticity of plasma deposited wear resistant a-C:H coatings on nickel–titanium. **Surface and Coatings Technology**, v.203, n.20-21, 3214-3218, julho 2009.

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

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

GILBERT, R., SHANNON, R. Heating Treatment of Titanium and Titanium Alloys. **ASM, Handbook, Heat Treating**, USA: ASM International, v. 4, pp. 2043-2071, 1991.

GUO, B., TONG, Y. X., CHEN, F., ZHENG, Y. F., LI, L., CHUNG, C. Y. Effect of Sn addition on the corrosion behavior of Ti-Ta alloy. **Materials and Corrosion**, v. 63, n. 3, p. 259-263, 2012.

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

HAO, Y. L., LI, S. J., SUN, S. Y., ZHENG, C. Y., YANG, R. Elastic deformation behaviour of Ti-24Nb-4Zr-7.9Sn for biomedical applications. **Acta biomaterialia**, v. 3, n. 2, p. 277-286, 2007.

HEBING, C., FRENZEL, J., SHABALOVSKAYA, S. Effect of martensitic transformation on the performance of coated NiTi surfaces. **Materials Science and Engineering A**. v.486, p. 461-469, 2008.

JUANITO, G. M. P., MORSCH, C. S., BENFATTI, C. A., FREDEL, M. C., MAGINI, R. S., SOUZA, J. C. M. Effect of Fluoride and Bleaching Agents on the degradation of Titanium: Literature Review. **Dentistry**. v. 5, n. 273, p. 2161-2162, 2015.

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

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

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

KOIKE, M., FUJII, H. The corrosion resistance of pure titanium in organic acids. **Biomaterials**, v. 22, n. 21, p. 2931-2936, 2001.

KULKARNI, M., MAZARE, A., SCHMUKI, P., IGLIČ, A. Biomaterial surface modification of titanium and titanium alloys for medical applications. **Nanomedicine**, v. 111, p. 111, 2014.

KUSY, R.P., Ongoing innovations in biomechanics and materials for the new millennium. **The Angle Orthodontist**. v.117, p.366-376, 2000.

LAHEURTE, P., EBERHARDT, A., PHILIPPE, M.J. Influence of the microstructure on the pseudoelasticity of a metastable beta titanium alloy. **Material Science and Engineering A396**, pp 223-230, 2005.

LEYENS, C., PETERS, M. Titanium and Titanium Alloys – Fundamentals and Applications. **DLR, German Aerospace Center, Institute of Materials Research, Wiley-VCH**, Köln, Germany, p. 379, 2003.

LI, S. J., CUI, T. C., HAO, Y. L., YANG, R. Fatigue properties of a metastable β -type titanium alloy with reversible phase transformation. **Acta Biomaterialia**, 4(2), 305-317, 2008.

LIU, Y., COOPER, P. R., BARRALET, J. F., SHELTON, R. M. Influence of calcium phosphate crystal assemblies on the proliferation and osteogenic gene expression of rat bone marrow stromal cells. **Biomaterials**. Bruxelas, v. 28, n. 7, p. 1393-1403, mar 2007.

LONG, M., RACK, H. J. Titanium alloys in total replacement a material science perspective. **Biomaterials**, 19: 1621-1639, 1998.

LUTJERING, G. & WILLIAMS, J. C. **Titanium – Engineering Materials and Processes**. Berlin, Springer-Verlag, 2003.

LUTJERING, G. Influence of processing on microstructure and mechanical properties of ($\alpha+\beta$) titanium alloys. **Materials Science & Engineering A**, v.243, pp.32-45, 1998.

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

MCMAHON, R. E., MA, J., VERKHOUTUROV, S. V., PINTO, D. M., KARAMAN, I., RUBITSCHKE, F., MAIER, H. J., HAHN, M. S. A comparative study of the cytotoxicity and corrosion resistance of nickel–titanium and titanium–niobium shape memory alloys. **Acta biomaterialia**, v. 8, n. 7, p. 2863-2870, 2012.

MELLO, G. M. R. **Efeito de Elementos Betagênicos na Estabilidade de Fases e Propriedades de Ligas de Titânio para Implantes Ortopédicos**. Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia mecânica, Universidade Estadual de Campinas, f 131, 2004.

MIYAZAKI, S., OTSUKA, K., WAYMAN, C. M. **Medical and dental applications of shape memory alloys**. Cambridge: Cambridge University Press. 1999.

NIINOMI, M. Mechanical properties of biomedical titanium alloys. **Materials Science & Engineering**, A243, p. 231-236, 1998.

NIINOMI, M. Recent research and development in titanium alloys for biomedical applications and healthcare goods. **Science and Technology of Advanced Materials**, v.4, pp.445-454, 2003.

NIINOMI, M., NAKAI, M. ***Titanium-Based biomaterials for preventing stress shielding between implant devices and bone***. International journal of biomaterials, 2011.

OLIVEIRA, P. T. & NANJI, A. Nanotexturing of titanium-based surfaces upregulates expression of bone sialoprotein and osteopontin by cultured osteogenic cells. **Biomaterials**, 25, p. 403-413, 2004.

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

RACK, H. J., QAZI, J. I. Titanium Alloys for Biomedical Applications, **Materials Science and Engineering C**, v. 26, pp. 1269-1277, 2006.

RAHILLY, G., PRICE, N. Nickel allergy and orthodontics. **Journal of Orthodontics**. Oxford, v.30, n.2, p.171-74, jun. 2003.

REIS, W. P.; ELIAS, C. N. Ligas de Ni-Ti com superelasticidade e memória de forma. **Revista Brasileira de Odontologia**, v. 58, n. 5, p.300-304, Set./Out., 2001.

ROSALBINO, F., MACCIÒ, D., SCAVINO, G., SACCONI, A. In vitro corrosion behaviour of ti-nb-sn shape memory alloys in Ringer's physiological solution. **Journal Of Materials Science: Materials In Medicine**. V. 23, N.4, P. 865-871, 2012.

ROSVALL, M. D., FIELDS, H. W., ZIUCHKOVSKI, J., ROSENTIEL, S. F., JOHNSTON, W. M. Attractiveness, acceptability, and value of orthodontic appliances. **American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics**. v. 135, n. 3, p. 276. e1-276. e12, 2009.

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

SEMLITSCH, M. F., WEBER, H., STREICHER, R. M., SCHÖN, R. Joint Replacement Components Made of Hot-Forged and Surface Treated Ti-6Al-7Nb Alloy. **Biomaterials**, 13, 781 (1992).

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

SUI, J. H., GAO, Z. Y., CAI, W., ZHANG, Z. G. DLC films fabricated by plasma immersion ion implantation and deposition on the NiTi alloys for improving their corrosion resistance and biocompatibility. **Materials Science and Engineering A**. v. 454-455, p. 472-476, 2007.

TAKAHASHI, E., SAKURAI, T., WATANABE, A., MASAHASHI, N., HANADA, S. Effect of heat treatment and Sn content on superelasticity in biocompatible TiNbSn alloys. **Materials Transactions**. v, 43, n. 12, p. 2978 - 2983, 2002.

TANG, X., AHMED, T., RACK, H. J. Phase transformations in Ti-Nb-Ta and Ti-Nb-Ta-Zr alloys. **Journal of Materials Science**, v.35, pp.1805-1811, 2000.

TARNITĂ, D., TARNITĂ, D. N., BÎZDOACĂ, N., MÎNDRILĂ, I., VASILESCU, M. Properties and medical applications of shape memory alloys. **Romanian Journal of Morphology and Embryology**. v.50, n.1, p. 15–21, 2009.

TITANIUM: Military Handbook, Metallic Materials and Elements for Aerospace Vehicle Structures, **USA: MIL-HDBK-5H**, Chap. 5, pp.861-1002, 1998.

TONG, Y.X., GUO, B., ZHENG, Y. F., CHUNG, C. Y., MA, L. W. Effects of Sn and Zr on the microstructure and mechanical properties of Ti-Ta-Based shape memory alloys. **Journal of Materials Engineering and Performance**. v. 20, p. 765-766, 2011.

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

WALKER, P. R.; LE BLANC, J; SIKORKA, M. Effects of aluminum and other cations on the structure of brain and liver chromatin. **Biochemistry** 28, p. 3911-3915, 1998.

WATANABE, I., TOPHAM, D. Tensile strength and elongation of laser-welded Ti and Ti-6Al-4V. **J Biomed Mater, Appl Biomater**, 71B, 46-51, 2004.

WILLIAMS, D. F. On the mechanisms of biocompatibility. **Biomaterials**, v. 29, n. 20, p. 2941-2953, 2008.

WILLIAMS, D. F. On the nature of biomaterials. **Biomaterials**, v. 30, n. 30, p. 5897-5909, 2009.

YANG, G. & ZHANG, T. Phase Transformation and Mechanical Properties of the Ti50Zr30Nb10Ta10 Alloy with Low Modulus and Biocompatible, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 392, pp. 291-294, 2005.

YUE, T. M., YU, J. K., MEI, Z., MAN, H. C. Excimer laser surface treatment of Ti-6Al-4V alloy for corrosion resistance enhancement. **Materials Letters**, 52, p. 206-212, 2002.

ZHOU, Y. L., NIINOMI, M., AKAHORI, T. Effects of Ta content on Young's Modulus and Tensile Properties of Binary Ti-Ta Alloys for Biomedical Applications. **Materials Science and Engineering A**, v. 371, pp. 283-290, 2004.