

**MINISTÉRIO DA DEFESA
EXÉRCITO BRASILEIRO
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS**

BRUNO MARTINS DE SOUZA

**INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO TÉRMICO NA MORFOLOGIA E NA
RESISTÊNCIA À CORROSÃO DA LIGA TI-47Nb**

**RIO DE JANEIRO
2023**

BRUNO MARTINS DE SOUZA

INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO TÉRMICO NA MORFOLOGIA E NA
RESISTÊNCIA À CORROSÃO DA LIGA TI-47Nb

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em
Ciência de Materiais do Instituto Militar de Engenharia,
como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre
em Ciências em Ciência de Materiais.

Orientador(es): Carlos Nelson Elias, D.C.
Francielly Moura de Souza Soares, D.C.

Rio de Janeiro

2023

©2023

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

Praça General Tibúrcio, 80 – Praia Vermelha

Rio de Janeiro – RJ CEP: 22290-270

Este exemplar é de propriedade do Instituto Militar de Engenharia, que poderá incluí-lo em base de dados, armazenar em computador, microfilmear ou adotar qualquer forma de arquivamento.

É permitida a menção, reprodução parcial ou integral e a transmissão entre bibliotecas deste trabalho, sem modificação de seu texto, em qualquer meio que esteja ou venha a ser fixado, para pesquisa acadêmica, comentários e citações, desde que sem finalidade comercial e que seja feita a referência bibliográfica completa.

Os conceitos expressos neste trabalho são de responsabilidade do(s) autor(es) e do(s) orientador(es).

Souza, Bruno Martins de.

Influência do tratamento térmico na morfologia e na resistência à corrosão da liga Ti-47Nb / Bruno Martins de Souza. – Rio de Janeiro, 2023.

65 f.

Orientador(es): Carlos Nelson Elias e Francielly Moura de Souza Soares.

Dissertação (mestrado) – Instituto Militar de Engenharia, Ciência de Materiais, 2023.

1. Ti-Nb. 2. Tratamento térmico. 3. Corrosão. 4. Biomateriais. i. Nelson Elias, Carlos (orient.) ii. Souza Soares, Francielly Moura de (orient.) iii. Título

BRUNO MARTINS DE SOUZA

**Influência do tratamento térmico na morfologia e na
resistência à corrosão da liga Ti-47Nb**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência de Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências em Ciência de Materiais.

Orientador(es): Carlos Nelson Elias e Francielly Moura de Souza Soares.

Aprovada em 08 de fevereiro de 2023, pela seguinte banca examinadora:



Prof. **Carlos Nelson Elias** - D.C. do IME - Presidente



Prof. **Alaelson Vieira Gomes** - D.C. do IME



Prof. **Anderson dos Santos Paula** - D.C. do IME



Documento assinado digitalmente
CARLOS ROBERTO GRANDINI
Data: 10/03/2023 01:49:11-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Prof. **Carlos Roberto Grandini** - D.C da UNESP

Rio de Janeiro
2023

*Dedico este trabalho a Deus que é meu amparo e refúgio,
à minha esposa Nathalia, à meu mestre Elias,
à minha família e amigos que me motivaram para chegar até aqui.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus que sempre guardou e trilhou o caminho até que eu chegasse ao IME, mesmo quando eu achava que o plano era outro.

Aos meus pais Gilson e Alcione que dedicaram uma vida inteira de trabalho para me proporcionar a melhor educação que pudessem e me proporcionar seguir atrás de meus sonhos.

À minha Vó Clemilde pelo amor incondicional que me presentiu até o fim de sua vida.

À minha mãe Tânia e ao meu irmão Diego pelo apoio e torcida em prol dos meus projetos.

À minha esposa Nathalia, que sempre foi a minha maior incentivadora e que escolheu encarar essa jornada de mestrado no IME ao meu lado. Participando de uma rotina insana de estudos e descobertas, me acompanhando em todos os estudos, trabalhos e provas, sem se preocupar com horário, finais de semana ou férias.

Ao meu orientador e mestre Carlos Nelson Elias, por ter me dado a oportunidade de participar deste mestrado, por toda dedicação e zelo por transmitir o mais alto nível do conhecimento para mim e meus companheiros. Por tornar real o sonho de me tornar mestre.

À minha orientadora Francielly que além de amiga, empenhou grande parte do seu tempo em prol de ensinar conceitos de engenharia para um dentista, e cuidar para que cada parte da execução deste trabalho tivesse perfeição.

Aos meus companheiros do laboratório de biomateriais do IME: Manuela, Maj. Marques, Ten. PM Paloma Corado, Cap. Ana Nattrodt, Maj. Marcela, Ten. Ariany, Roberto Hirsch, Marvin Nascimento, Marcos Paulo, Cap. PM Larissa, Késia Simões, Alessandro Brito, Thays Obando, Dyanni Barbosa e Guilherme Torelly por me ajudarem em diversas etapas de meu estudo e fazerem parte da turma mais unida que este laboratório já possuiu.

À família Magro: Otto, Hugo, Ivan e Rita, minha segunda família, que sempre foram entusiastas desse sonho de me tornar mestre e sempre me trataram com muito amor e carinho.

Ao amigo João Luiz Bittencourt de Abreu que me auxiliou a montar o pré projeto, que viabilizou o meu aceite neste mestrado.

À Capes e PROEX pelos recursos de fomento disponibilizados ao PPGCM do IME que permitiram que essa dissertação fosse executada.

*“Se cheguei até aqui,
foi porque me apoiei no ombro de gigantes.
(Isaac Newton)”*

RESUMO

A seleção de ligas metálicas para utilização como implantes baseia-se na análise de diversos parâmetros, entre eles suas propriedades mecânicas, módulo de elasticidade, microestrutura, características da superfície e viabilidade de produção em escala industrial. Entre as diversas ligas metálicas empregadas como biomaterial, as ligas de titânio são as mais utilizadas devido ao seu módulo de elasticidade, sua potencial biocompatibilidade e a boa resistência à corrosão em meio biológico frente às demais ligas. Tais propriedades são responsáveis pelo desenvolvimento de pesquisas para obter ligas mais estáveis como por exemplo liga Ti-cp4 com tamanho de grão nanométrico, Ti-6Al-4V com tratamento de superfície para aumentar a resistência à corrosão. Neste cenário, a liga Ti-47Nb surge como uma interessante possibilidade para tais aplicações uma vez que a partir de tratamentos térmicos é possível obter a fase α' , α'' e β estável à temperatura ambiente proporcionando maior dureza e menor módulo de elasticidade quando comparada as outras ligas. O objetivo do presente trabalho é caracterizar a microestrutura e a resistência à corrosão da liga Ti-47Nb antes e após o tratamento térmico e avaliar sua influência na alteração de características mecânicas para uma eventual utilização como biomaterial.

Para a caracterização foram utilizadas as técnicas de microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura, difração de raios X, microdureza vickers, molhabilidade e resistência a corrosão. Os resultados obtidos foram comparados entre o grupo sem tratamento térmico e os grupos tratados termicamente nas condições 900 °C, 1000 °C e 1100 °C. Nos grupos tratados termicamente, observou-se o aparecimento de novas fases em microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura e a quantificação do tamanho médio de grão indicou que o tratamento escolhido promoveu o aumento do tamanho médio de grão. O resultado de difração de raios X confirmou a presença de novas fases e revelou o aparecimento da fase ω . A determinação da microdureza Vickers indicou que a têmpera foi capaz de elevar os valores deste parâmetro entre os diversos grupos. A análise da molhabilidade demonstrou que o tratamento térmico melhorou a energia livre de superfície nas amostras. Já a resistência a corrosão diminuiu nos grupos tratados termicamente em solução de NaCl 0,9%

Palavras-chave: Ti-Nb. Tratamento térmico. Corrosão. Biomateriais.

ABSTRACT

The selection of metal alloys for use as implants is based on the analysis of several parameters, including their mechanical properties, modulus of elasticity, microstructure, surface characteristics and feasibility of production on an industrial scale. Among the various metal alloys used as biomaterials, titanium alloys are the most used due to their modulus of elasticity, their potential biocompatibility and good resistance to corrosion in biological environments compared to other alloys. Such properties are responsible for the development of research to obtain more stable alloys such as Ticp4 alloy with nanometric grain size, Ti-6Al-4V with surface treatment to increase corrosion resistance. In this scenario, the Ti-47Nb alloy appears as an interesting possibility for such applications, since from heat treatments it is possible to obtain the phase α' , α'' and β stable at room temperature providing greater hardness and lower modulus of elasticity when compared to other alloys. The objective of this work is to characterize the microstructure and corrosion resistance of the Ti-47Nb alloy before and after heat treatment and to evaluate its influence on the alteration of mechanical characteristics for eventual use as a biomaterial.

For the characterization, optical microscopy, scanning electron microscopy, X-ray diffraction, Vickers microhardness, wettability and corrosion resistance techniques were used. The results obtained were compared between the group without thermal treatment and the groups treated thermally under conditions 900 °C, 1000 °C and 1100 °C. In the thermally treated groups, the appearance of new phases was observed in optical microscopy and scanning electronic microscopy and size quantification average grain size indicated that the chosen treatment promoted an increase in average grain size. The X-ray diffraction result confirmed the presence of new phases and revealed the appearance of the ω phase. The determination of Vickers microhardness indicated that tempering was able to increase the values of this parameter among the different groups. The wettability analysis showed that the heat treatment improved the surface free energy in the samples. Corrosion resistance decreased in groups thermally treated in 0.9% NaCl solution

Keywords: Ti-Nb. Heat Treatment. Corrosion. Biomaterials.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Diagrama de fase tridimensional para classificar o sistema Ti-Al-V . . .	20
Figura 2 – Diagrama de fases para o sistema Ti-Nb	22
Figura 3 – Letra a - estrutura cristalina α' . Um plano (0002) está sombreado em rosa. As linhas tracejadas delineiam as bordas de uma célula unitária ortorrômbica. Letra b - estrutura cristalina α'' . A localização dos átomos no plano (002) (sombreado em rosa) ao longo do (010). Letra c - A estrutura cristalina do hexagonal ω . Os átomos no plano (222) formam o plano (0002)	25
Figura 4 – Diagrama esquemático dos tratamentos térmicos e posteriores preparações adotadas nas amostras geradas no estudo.	28
Figura 5 – Diagrama esquemático das caracterizações e técnicas realizadas no estudo.	29
Figura 6 – Ilustração dos Ciclos Térmicos Adotados para o Tratamento Térmico em Estudo.	30
Figura 7 – Esquema ilustrativo contendo o equipamento utilizado e o esquema de montagem da célula para análise.	33
Figura 8 – EDS referente ao grupo que não sofreu tratamento térmico.	34
Figura 9 – EDS referente ao grupo tratado a 900 °C.	35
Figura 10 – EDS referente ao grupo tratado a 1000 °C.	36
Figura 11 – EDS referente ao grupo tratado a 1100 °C.	37
Figura 12 – Microscopia óptica sob aumento de 50X da amostra pertencente ao grupo STT em modo de observação em campo claro (letra A) e em campo escuro (letra B). Em destaque na imagem, a letra grega β representando o predomínio dessa fase.	38
Figura 13 – Microscopia óptica em campo claro para amostra tratada a 900 °C. As letras A, B, C, D representam a amostra nos aumentos de 50x, 100x, 200x e 400x. Em destaque na imagem, as letras gregas α e β representando o aparecimento dessas fases.	39
Figura 14 – Microscopia óptica em campo claro para amostra tratada a 1000 °C. As letras A, B, C, D representam a amostra nos aumentos de 50x, 100x, 200x e 400x. Em destaque na imagem, as letras gregas α e β representando o aparecimento dessas fases.	40
Figura 15 – Microscopia óptica em campo claro para amostra tratada a 1100 °C. As letras A, B, C, D representam a amostra nos aumentos de 50x, 100x, 200x e 400x. Em destaque na imagem, as letras gregas α e β representando o aparecimento dessas fases.	41
Figura 16 – Micrografias obtidas por MEV referente ao grupo sem tratamento térmico	42

Figura 17 – Micrografias obtidas por MEV referente ao grupo tratado a 900 °C . . .	42
Figura 18 – Micrografias obtidas por MEV referente ao grupo tratado a 1000 °C . . .	43
Figura 19 – Micrografias obtidas por MEV referente ao grupo tratado a 1100 °C . . .	44
Figura 20 – Micrografias e representações das linhas adotadas para adoção do método do intercepto de Heyn para contagem de grãos no Image J. . . .	45
Figura 21 – Gráfico comparativo do tamanho médio de grão da fase Beta entre os grupos.	46
Figura 22 – Difratoograma do grupo não submetido a tratamento térmico (STT) . . .	47
Figura 23 – Difratoograma do grupo tratado a 900 °C	48
Figura 24 – Difratoograma do grupo tratado a 1000 °C	49
Figura 25 – Difratoograma do grupo tratado a 1100 °C	50
Figura 26 – Difratoograma resultante dos dos grupos testados em sobreposição. . . .	51
Figura 27 – Resultado do ensaio de microindentação realizado, acompanhados dos valores obtidos nas regiões do centro das amostras. As letras A, B, C e D representam respectivamente as amostras STT, 900°C, 1000°C e 1100°C.	52
Figura 28 – Resultado do ensaio de microindentação realizado, acompanhados dos valores obtidos nas regiões de borda das amostras. As letras A, B, C e D representam respectivamente as amostras STT, 900°C, 1000°C e 1100°C.	53
Figura 29 – Resultado do ensaio realizado em goniômetro. As letras A, B, C e D representam respectivamente as amostras STT, 900 °C, 1000 °C e 1100 °C.	55
Figura 30 – Curvas de polarização potenciodinâmica. As letras A, B, C, D representam respectivamente as amostras STT, 900 °C, 1000 °C e 1100 °C.	57
Figura 31 – Curvas sobrepostas dos ensaios realizados nos diferentes grupos testados.	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Módulo de elasticidade em GPa de ligas utilizadas como implantes comparadas com valores de áreas do corpo humano.	23
Tabela 2 – Parâmetros utilizados para análise de DRX	31
Tabela 3 – Resultados obtidos após análise de acordo com a norma ASTM E112-13	45
Tabela 4 – Resultados obtidos nos ensaios de microindentação na região do centro das amostras.	52
Tabela 5 – Resultados obtidos nos ensaios de microindentação na região da borda das amostras.	53
Tabela 6 – Valores obtidos para os ângulos de contato entre os diferentes grupos testados	55
Tabela 7 – Dados obtidos das curvas de polarização anódica das ligas Ti-47Nb entre os diferentes grupos testados.	57

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<i>Ticp</i>	Titânio Comercialmente Puro
<i>ANVISA</i>	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
<i>RDC</i>	Resolução da Diretoria Colegiada
<i>mm</i>	Milímetro
μm	Micrômetro
<i>IME</i>	Instituto Militar de Engenharia
<i>ASTM</i>	<i>American Society for Testing Materials</i> (Sociedade Americana para Teste de Materiais)
<i>STT</i>	Sem Tratamento Térmico
<i>DRX</i>	Difração de raios X
<i>MO</i>	Microscopia Óptica
<i>MEV</i>	Microscopia eletrônica de varredura
<i>N</i>	Newton
<i>CCC</i>	Cúbico de Corpo Centrado
<i>HC</i>	Hexagonal Compacto
<i>HF</i>	Ácido fluorídrico
H_2SO_4	Ácido sulfúrico
HNO_3	Ácido Nítrico
<i>Ecorr</i>	Potencial de corrosão
<i>Icorr</i>	Corrente de passivação
<i>OCP</i>	Potencial de circuito aberto
<i>NaCl</i>	Cloreto de sódio

LISTA DE SÍMBOLOS

α	Fase Martensítica Alfa
α'	Fase Martensítica Alfa '
α''	Fase Martensítica Alfa ''
β	Fase Beta
ω	Fase Martensítica ômega

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	OBJETIVOS	19
2.1	OBJETIVO GERAL	19
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
3	REVISÃO DE LITERATURA	20
3.1	AS LIGAS DE TITÂNIO	20
3.2	AS LIGAS TI-NB	21
3.3	AS LIGAS DE TI-NB NA FABRICAÇÃO DE IMPLANTES	22
3.4	TRATAMENTO TÉRMICO DO TI-NB	23
3.5	AS FASES MARTENSÍTICAS NAS LIGAS TI-NB	24
3.6	DUREZA NAS LIGAS DE TI-NB	25
3.7	RESISTÊNCIA À CORROSÃO DAS LIGAS TI-NB	26
4	MATERIAL E MÉTODOS	28
4.1	ORIGEM DA LIGA OBJETO DE ESTUDO	28
4.2	METODOLOGIA	28
4.2.1	TRATAMENTO TÉRMICO	29
4.2.2	PREPARAÇÃO METALGRÁFICA	29
4.2.3	ANÁLISE EM MICROSCOPIA ÓPTICA	30
4.2.4	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	31
4.2.5	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	31
4.2.6	MICRODUREZA VICKERS	32
4.2.7	MOLHABILIDADE	32
4.2.8	ENSAIO DE CORROSÃO	32
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
5.1	ESPECTROSCOPIA	34
5.2	MICROESTRUTURA OBTIDA POR MICROSCOPIA ÓPTICA	38
5.3	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	41
5.4	QUANTIFICAÇÃO DO TAMANHO DE GRÃO	44
5.5	ANÁLISE DE DRX	46
5.6	DETERMINAÇÃO DA MICRODUREZA	50
5.7	ENSAIO DE MOLHABILIDADE	54
5.8	RESISTÊNCIA À CORROSÃO	55

6	CONCLUSÕES	59
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	60
	REFERÊNCIAS	61

1 INTRODUÇÃO

Considerando o aumento populacional, a maior expectativa de vida em nível mundial, a demanda por tratamentos ortopédicos e reabilitadores orais, tendem a aumentar de maneira proporcional conforme o tempo decorre. Com efeito, a busca por materiais que visem se aproximar ao até ser superior que o tecido alvo torna-se o objetivo comum de pesquisadores e desenvolvedores. O implante pode ser definido como um material natural ou artificialmente elaborado que é inserido em uma estrutura orgânica, e capaz de preencher o espaço perdido e reestabelecer a função ao portador (1) (2).

De acordo com Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), a classificação dos produtos para saúde é definida de acordo com determinados critérios, e para cada um, há uma regra associada em função de sua classe. Os implantes dentários estão incluídos na Resolução da Diretoria Colegiada (RDC) nº 185, que dispõe sobre produtos médicos implantáveis, cirurgicamente invasivo de uso prolongado e também quanto ao risco (3). Ainda quanto às normatizações, não há obrigatoriedade de identificação de todos os elementos que compõe a liga metálica ou o tratamento de superfície de materiais utilizados para esse fim. Há apenas um indicativo de não produzir efeitos biológicos prejudiciais à saúde, por permanecerem por longos períodos dentro do paciente (4).

Nesse sentido, os implantes dentários e ortopédicos podem ter em sua constituição titânio comercialmente puro (Ticp) ou ser formado por ligas de titânio. Por exemplo, a liga Ti6Al4V, apesar de poder ser usada para aplicações em implantes cirúrgicos de maneira geral (5), tem sido amplamente utilizada na implantodontia devido a propriedades mecânicas, resistência do material às forças da mastigação e resistência relativa à corrosão frente a ligas de Ti (6).

Outras ligas de Ti, como a liga composta por Ti-Nb-Zr, TMZF (Ti-12Mo-6Zr-2Fe) embora muito utilizadas em implantes ortopédicos devido ao seu baixo módulo de elasticidade não são adequadas para a implantodontia (7).

Quanto à questão da toxicidade, os íons vanádio e alumínio, liberados do Ti6Al4V foram considerados responsáveis por problemas de saúde de longo prazo, incluindo doença de Alzheimer, neuropatia e osteomalacia (8). Devido a liberação de íons metálicos por algumas ligas e a associação destes aos processos moleculares, pode ocorrer deposição em órgãos e sistemas. Como resultado é possível que haja alguma toxicidade ao organismo e doenças associadas (9)(10).

Baseado nisto, a engenharia de materiais deve considerar constantes melhorias tanto em seus projetos quanto nas composições dos implantes visando um modelo que seja semelhante ao tecido alvo que poderá ser utilizado com segurança (11).

Nas últimas décadas, a liga Ti-Nb, devido a suas propriedades mecânicas e físicas muito características, tem sido amplamente estudada para aplicação como peças para indústria aeronáutica, implantes ortopédicos e odontológicos. No entanto, apesar da grande importância dessa liga, ainda existem aspectos que precisam ser explorados e aprofundados para que seu uso seja ainda mais otimizado. Nesse sentido, discutir questões relacionadas às propriedades mecânicas, microestrutura, processamento e aplicações da liga possibilita o preenchimento de lacunas ainda não exploradas por alguns setores de pesquisa.

Entre os aspectos carentes de pesquisa, destacam-se a necessidade de se investigar o comportamento da liga em diferentes condições de processamento, bem como a influência da adição de outros elementos de liga na melhoria de suas propriedades mecânicas. Além disso, é importante investigar o comportamento da liga em condições extremas de temperatura e ambiente agressivo, a fim de avaliar sua aplicação em áreas diferentes da aeroespacial e biomédica.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho é analisar a influência do tratamento térmico na morfologia e resistência à corrosão da liga de Ti-47Nb, e avaliar as alterações de propriedades mecânicas que favoreçam uma possível utilização desta liga metálica como biomaterial.

2.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos adotados no presente trabalho, para se alcançar o objetivo geral proposto, foram:

- (i) Realizar tratamento térmico de têmpera da liga
- (ii) Analisar a influência do tratamento térmico no tamanho de grão
- (iii) Analisar a influência do tratamento térmico na morfologia;
- (iv) Analisar a influência do tratamento térmico na microdureza e
- (v) Analisar a influência do tratamento térmico na resistência a corrosão.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 As ligas de Titânio

O titânio e suas ligas fornecem a base para um grande número de aplicações já altamente bem-sucedidas e prospectivas nas áreas de biomédica e aeronáutica (12). Progressos significativos foram feitos nos últimos 20 anos para promover a compreensão geral da relação processamento-estrutura em prol de melhorar as propriedades desses materiais, levando a uma amplitude do seu uso tecnológico. Muitas das propriedades do Ti e suas ligas são derivadas da mudança estrutural alotrópica do Ti a 882°C, da fase β cúbica de corpo centrado (CCC) de alta temperatura para a fase α hexagonal compactada (HC) em baixa temperatura. A complexidade e variedade de transformações de fase encontradas nessas ligas oferecem um amplo espectro de configurações microestruturais para materiais estruturais e funcionais para as supracitadas finalidades. (12) (13) (14).

Os elementos de liga do titânio são classificados como neutros, α -estabilizadores ou β -estabilizadores. Dependendo de sua influência na temperatura β -transus. Os elementos estabilizadores α estendem o campo de fase α para temperaturas mais altas, enquanto os elementos estabilizadores β deslocam o campo de fase β para temperaturas mais baixas. Os elementos neutros têm apenas uma influência menor na temperatura β -transus conforme ilustrado na figura 1. Além dos elementos de liga regulares, também existem elementos não metálicos presentes como impurezas, a exemplo do oxigênio, nitrogênio e carbono.

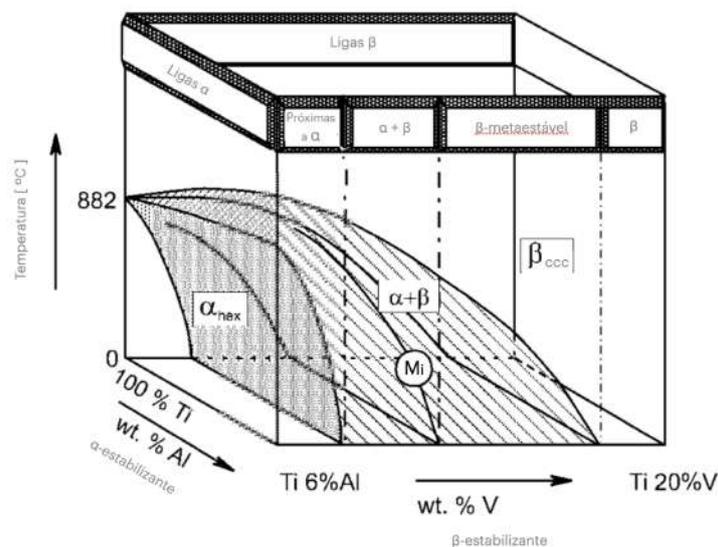


Figura 1 – Diagrama de fase tridimensional para classificar o sistema Ti-Al-V - Adaptado de (15)

Quando são adicionados elementos de liga como Nb, Mo, Fe, Cr, V e Mo, pode-se diminuir a temperatura de transformação de α para β . Estes elementos comportam-se como β -estabilizadores. Já elementos como o Al, O, N, C estabilizam a fase α , pois aumentam a temperatura de transformação de α para β (16).

Por outro lado, o Zr e Sn não atuam diretamente na estabilidade das fases, porém, estes elementos podem contribuir na estabilidade da fase β em alguns sistemas de Ti, como por exemplo, o sistema de Ti-Nb (17) (18).

As ligas de titânio são classificadas em função da proporção das fases α e β . Ligas de titânio constituídas exclusivamente por elementos α -estabilizadores são denominadas ligas α . Aquelas que apresentam 1-2% de elementos de liga β -estabilizadores, resultando em uma proporção entre 5-10% da fase β são denominadas ligas quase α . Ligas com quantidades superiores de elementos β -estabilizadores que resultam entre 10-30% da fase β são conhecidas como ligas $\alpha + \beta$.

Por último, ligas com quantidades superiores de β -estabilizadores, em que a fase β pode ser retida através de resfriamento rápido, são denominadas ligas β -metaestáveis (19). No entanto, dependendo da quantidade do elemento β estabilizador e se a temperatura M_i for abaixo da temperatura ambiente, um resfriamento lento até a temperatura ambiente pode ocasionar o aparecimento de uma fase β nesta temperatura (20).

3.2 As ligas Ti-Nb

O nióbio é um elemento β -estabilizador e assim como Ta, V, Mo e W, é um representante dos elementos β -isomorfos que exibem solubilidade completa ou quase completa em região β , mas mostram uma solubilidade limitada em região α (12) (21).

Além disso, esses sistemas são caracterizados pela ausência de fases intermetálicas levando a regiões bifásicas abrangendo quase toda a faixa de composição deste tipo de ligas de Ti.

Entre os elementos mencionados acima, V, Mo e W dão origem a uma lacuna de miscibilidade estável na fase β , resultando na presença de pontos monotetóides nos diagramas $\alpha - \beta$ desses sistemas de liga (12) (21) (22).

Além da transformação alotrópica estável a 882 °C envolvendo α e β , as ligas em fase β são ligas metálicas que têm uma estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC) na temperatura ambiente. Quando um ou mais elementos, incluindo um elemento β -estabilizante, são adicionados a uma liga beta com Ti como solvente, pode ocorrer a formação de uma fase ω durante o processo de envelhecimento.

A formação da fase ω ocorre quando os átomos de soluto se difundem dentro da rede cristalina da liga, substituindo os átomos de solvente em certas posições. À medida

que a difusão ocorre, novas estruturas cristalinas começam a se formar. Se as condições termodinâmicas forem favoráveis, a fase ω pode ser formada.

O elemento β -estabilizante ajuda a estabilizar a fase β , mas quando a concentração de soluto atinge um determinado limite, ele pode se tornar destabilizador e promover a formação da fase ω . A fase ω é uma fase metaestável com uma estrutura cristalina hexagonal compacta (HC) e pode ter propriedades mecânicas únicas. A existência de uma fase ω no Ti leva ao surgimento de diagramas de fase ω - β metaestáveis em ligas de Ti β -estabilizadas conforme elucidado na figura 2 (22) (23).

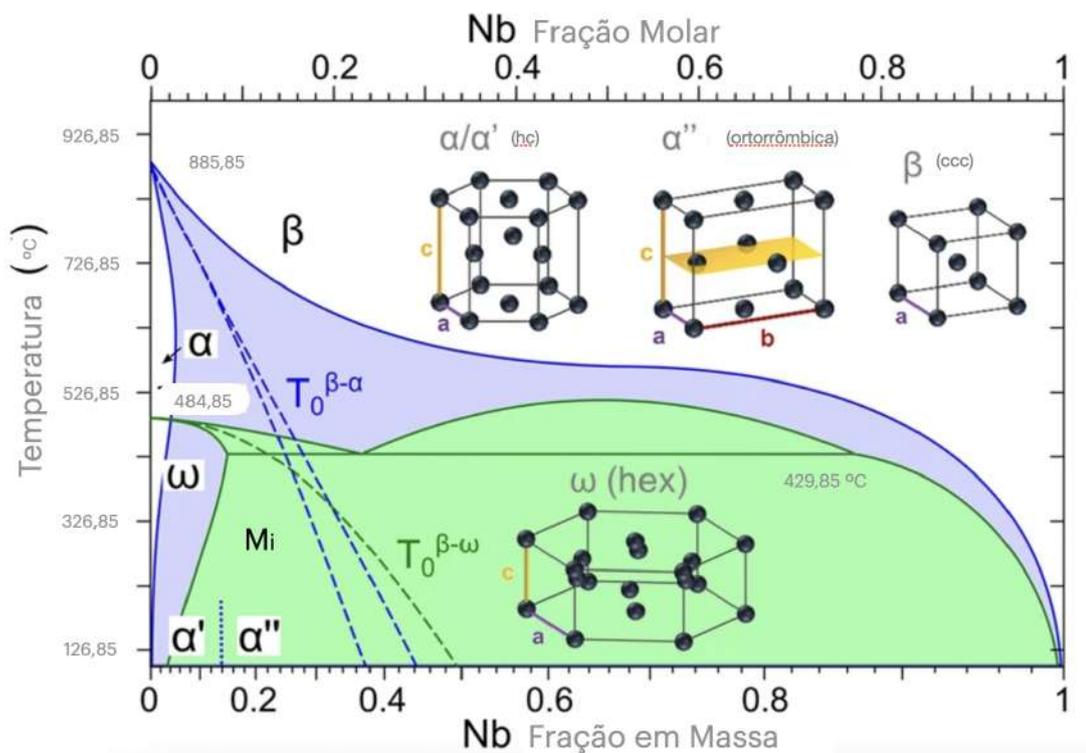


Figura 2 – Diagrama de fases para o sistema Ti-Nb - Adaptado de (24)

3.3 As Ligas de Ti-Nb na fabricação de implantes

Os materiais usados na fabricação de implantes na área biomédica devem apresentar alto limite de escoamento, resistência à corrosão, resistência à fadiga, baixo módulo de elasticidade e não devem apresentar elementos de liga citotóxicos (16).

Atualmente, um dos materiais mais usados para esta aplicação são algumas ligas de titânio (Ti), especialmente a liga Ti-6Al-4V (25)(26). No entanto, a presença de elementos como alumínio (Al) e vanádio (V) têm sido relacionados com citotoxicidade (27)(28)(29).

Uma outra preocupação na fabricação de implantes é a reabsorção óssea causada por stress shielding, que ocorre quando a diferença entre o módulo de elasticidade do implante e do osso é muito grande. O stress shielding é uma das causas mais importantes

Material	Manufatura	Condição	E(GPa)
Ticp	-	Grau 2	104
Ti-6Al-4V	Recozimento	Grau 5	110-114
Ti-6Al-4V ELI	Recozimento	Grau 5	101-110
Ti-6Al-7Nb	-	-	114
Ti-45Nb	Prensado à quente	-	60
Ti-26Nb	Lingote	-	69,9
Ti-42Nb	Aditiva	-	60,5
Material	Ensaio	Região	E(GPa)
Osso cortical	Tração	Fêmur	14-17
Osso cortical	Compressão	Fêmur	17,6

Tabela 1 – Módulo de elasticidade em GPa de ligas utilizadas como implantes comparadas com valores de áreas do corpo humano (31).

de perda de implantes (30), na Tabela 1 são apresentados os módulos de elasticidade de diferentes materiais usados na fabricação de implantes. Para reduzir este problema, ligas com baixo módulo e pesquisas no controle da textura em uma orientação preferencial têm ganhado importância (31).

Devido a esses dois problemas, citotoxicidade e reabsorção óssea, materiais que não reajam de maneira deletéria com o corpo humano e que possuam baixo módulo de elasticidade são procurados. É sabido que a adição do Nb como elemento de liga num sistema Ti-Nb estabiliza a fase β (CCC). Na liga Ti-53Nb a microestrutura é formada por fase β - metaestável (32).

3.4 Tratamento térmico do Ti-Nb

Os tratamentos térmicos realizados nas ligas Ti-Nb tem por objetivo melhorar as propriedades mecânicas através da modificação da microestrutura. Em geral, o tratamento térmico de solubilização é aplicado como uma etapa para obter uma matriz homogênea e isenta de segunda fase precipitada. A temperatura escolhida para a solubilização deve ser suficiente para promover a solubilização dos precipitados e colocar os elementos de liga em solução sólida. Neste processo, a temperatura deve ser superior à temperatura β -transus para obter uma matriz monofásica. A temperatura β -transus é a temperatura limite acima da qual a fase α deixa de existir e a liga tem somente a fase β . A linha β -transus pode ser observada no diagrama de fases do sistema Ti-Nb. A formação de uma solução sólida monofásica serve como ponto de partida para obter a transformação de fase posterior.

Levando em consideração que a cinética de crescimento de grão é afetada pela temperatura e pelo tempo de encharque na solubilização, o controle destes parâmetros possibilita obter melhores propriedades mecânicas das ligas de titânio β (33).

Após o tratamento térmico de solubilização, dependendo da composição da liga de titânio e o percentual de seus elementos de liga, pode-se obter as fases martensítica α' , α'' e ω . Estas fases apresentam boa ductilidade, mas baixa resistência mecânica quando comparado às ligas de Ticp constituída somente de fase alfa.

As propriedades do titânio e suas ligas podem ser controlados pela microestrutura resultante do tratamento térmico ou termomecânico empregado ao longo do processamento do lingote fundido. Sendo assim, as principais justificativas para tratar termicamente destas ligas são:

- Reduzir as tensões residuais oriundas do processo de fabricação;
- Melhorar a resistência mecânica por solubilização e envelhecimento;
- Associar ductilidade, usinabilidade, estabilidade estrutural e dimensional através de recozimento;
- Aumentar as propriedades mecânicas, tais como resistência à fadiga, resistência à fluência e tenacidade à fratura.

3.5 As fases martensíticas nas ligas Ti-Nb

Quando se adota uma taxa de resfriamento acima da crítica para inibir as transformações difusionais, em ligas de Ti-Nb duas formas martensíticas podem ocorrer dependendo do teor de Nb. Em ligas com baixo teor deste elemento (menos de 13,1% em peso), β se transforma martensiticamente em um produto que é cristalograficamente idêntico à fase HC α -Ti e que é comumente denotado como α' (34) (35).

A relação de orientação de Burgers também é válida para α' . Por esta razão e devido à igualdade estrutural de α e α' , considera-se que a correspondência de rede entre β e α implicada pela relação de orientação de Burgers se aplica da mesma forma para β e α' .

Em ligas contendo % em peso de Nb superiores a 13,1%, a martensita ortorrômbica α'' se forma em vez de da estrutura HC, da martensita α' , quando ocorre um resfriamento a partir de β com taxa suficiente para inibir a formação de α até que se ultrapasse a temperatura de transformação martensítica (M_i) (36). A fase α'' foi observada nos sistemas β -isomorfos Ti-X onde X = Nb, V, Ta, Mo, W (35).

A fase ω é uma fase de equilíbrio dos metais do grupo IV (Ti, Zr e Hf) a altas pressões e ocorre nesses metais e suas ligas em um estado metaestável à pressão ambiente. Sem a ajuda de um campo de tensão externo, ω pode se formar a partir da fase β de maneira termicamente ativada (36).

O produto desta transformação geralmente ocorre em pequenos volumes de alguns

nm de dimensão que são distribuídos homogeneamente dentro da matriz β , porém em alguns casos podem ser observados precipitados da fase ω com tamanhos superiores a 100 nm (37) (38). Na figura 3 é possível a visualização das estruturas α' , α'' e ω nas suas distintas representações cristalográficas e a localização dos átomos em seus planos.

O aumento da porcentagem de nióbio produz uma redução na temperatura da transformação alotrópica entre as fases β (CCC) e α (HC) do titânio, e da temperatura de transformação martensítica da fase β para fase α' (HC) ou fase α'' (ortorrômbica de corpo centrado) após o resfriamento acima da taxa crítica, a fase α' é formada. Uma fração maior de fase metaestável β pode ser obtida por meio do incremento de elementos β -estabilizadores na liga.

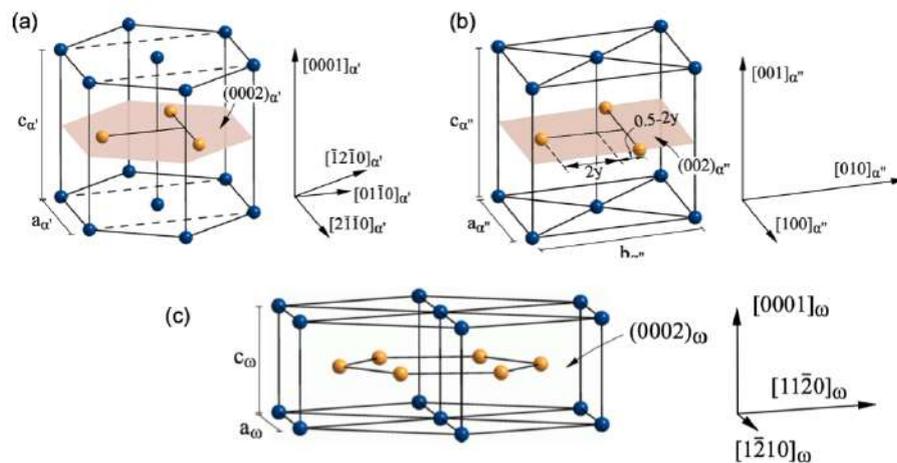


Figura 3 – Letra a - estrutura cristalina α' . Um plano (0002) está sombreado em rosa. As linhas tracejadas delineiam as bordas de uma célula unitária ortorrômbica. Letra b - estrutura cristalina α'' . A localização dos átomos no plano (002) (sombreado em rosa) ao longo do (010). Letra c - A estrutura cristalina do hexagonal ω . Os átomos no plano (222) formam o plano (0002) - Adaptado de (39)

3.6 Dureza nas ligas de Ti-Nb

Utiliza-se muito a dureza como propriedade mecânica parâmetro de análise para pesquisa, estudos e mais especificamente para determinação de profundidade de têmpera nos aços, profundidade de camadas de proteção superficial, profundidade de decarbonetação nos aços, para lâminas finíssimas, para ensaios de metais muito duros ou muito moles (40). Assim, o problema da determinação das profundidades de superfícies carbonetada, de têmpera, etc, além da determinação da dureza de constituintes individuais de uma microestrutura, de materiais frágeis, de peças pequeníssimas ou extremamente finas, é geralmente solucionado pelo uso a microdureza (40).

Em ligas Ti-Nb, a precipitação das fases α' , α'' e ω são capazes de modificar a matriz, levando tanto ao aumento de dureza quanto a uma diminuição no módulo de elasticidade.

A formação desses precipitados, sobretudo o ω parecem desempenhar um papel relativamente substancial no incremento da dureza dessas ligas. Curiosamente, na liga Ti-15Mo, a têmpera resulta em uma diminuição da dureza e no aumento no módulo de elasticidade e uma possível explicação para isto é que a diminuição do oxigênio em solução sólida tenha papel predominante sobre o endurecimento por precipitação de fase (41) (42).

3.7 Resistência à corrosão das ligas Ti-Nb

Para medir a resistência a corrosão dos materiais metálicos, algumas técnicas eletroquímicas são utilizadas. Como exemplo destas técnicas tem-se a polarização potenciodinâmica e potenciostática, impedância eletroquímica, dentre os outras (43). O processo de corrosão acontece por meio de reações de dissolução química dos átomos metálicos a um estado iônico não-metálico de compostos químicos ou íons dissolvidos.

Estas reações são geralmente de natureza oxi-redução e ocorrem na superfície dos materiais. A equação 3.1 é um exemplo de uma reação oxi-redução em meio aquoso, onde há presença de oxigênio. Nesta reação, o oxigênio é o agente oxidante e o metal é o agente redutor. Dessa maneira, tem-se como produto da reação, óxidos e hidróxidos metálicos ou óxidos hidratados. Em ambiente fisiológico, o processo de corrosão de maneira análogo ao anteriormente exposto (44) (45).



Os fluidos corpóreos são extremamente corrosivos para as superfícies dos implantes metálicos, o que pode provocar a liberação de íons não biocompatíveis (como exemplo Ni, Co, Cr, V, Al) no corpo humano. A presença destes íons provenientes do processo corrosivo no meio fisiológico pode provocar dores locais, infecções, alergias e inchaço. Além disso, diferentes processos corrosivos aceleram as falhas por fadiga e desgaste, podendo levar a perda dos implantes (46).

Como as reações de corrosão se processam na superfície, a resistência à corrosão dos materiais metálicos está estreitamente associada à formação da camada de filme de passivação que se forma na superfície destes. O titânio é diferentemente dos elementos supracitados, sofre um processo de corrosão extremamente lento dependendo das condições do meio. Quando a superfície do Ti entra em contato com o oxigênio, forma espontaneamente uma mistura de óxidos, que pode ser: TiO, Ti₂O₃, TiO₂ e TiO₃, os quais possuem uma constante dielétrica maior que a maioria dos óxidos dos demais metais (46)(47).

Ademais, a resistência à corrosão de materiais metálicos utilizados como biomateriais é um fator fundamental a ser considerado na análise da biocompatibilidade do mesmo. Sendo assim, investigar o comportamento dos implantes metálicos imersos em eletrólitos que simulam os fluidos corpóreos é uma etapa indispensável no desenvolvimento de um novo biomaterial.

A estabilidade eletroquímica da liga Ti-40Nb foi estudada através das técnicas de potencial de circuito aberto (OCP), polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica. Na comparação do comportamento desta liga com o Ti-cp e Nb-cp em sangue artificial, os valores obtidos indicaram alta resistência à corrosão e mostraram que essa liga específica tem o potencial de ser usada em aplicações biomédicas. (48).

De acordo com os autores, a presença de duas fases na microestrutura (β e α'') pode ter causado uma menor resistência à corrosão para a liga Ti-Nb. Por outro lado, as curvas de polarização potenciodinâmica indicaram que não houve quebra da camada de passivação, mostrando que os óxidos formados são estáveis e protetivos. Os resultados de impedância encontrados pelos autores corroboraram com o comportamento em polarização potenciodinâmica, indicando que a liga Ti-Nb apresenta boa estabilidade termodinâmica (48).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Origem da Liga objeto de Estudo

Lingotes da liga de Ti-47Nb objeto de estudo foram produzidos e fornecidos pelo Professor Dexue Liu (Lanzhou University of Technology, Lanzhou, China) a partir de uma parceria com o Laboratório de Biomateriais do IME. Para a produção da liga foi utilizada a técnica de fusão a arco elétrico (VAR) em atmosfera inerte de argônio, partindo-se de barras de Ti e Nb com grau de pureza superior a 99%. Para garantir a homogeneidade química, as ligas foram refundidas 3 a 5 vezes. Em um segundo momento, os lingotes resultantes foram refundidos e forjados a quente na forma de barra com diâmetro de 6 mm. Os lingotes foram novamente recozidos a 1000 °C por 8 h sob atmosfera de argônio e resfriados ao forno.

4.2 Metodologia

Um esquema geral da sucessão de eventos da parte experimental está representado nas Figuras 4 e 5, onde é possível acompanhar todas as etapas realizadas neste estudo desde os tratamentos térmicos adotados, as preparações das amostras resultantes e suas caracterização em confronto com a condição como recebida, ou seja, sem o tratamento térmico proposta para este estudo.



Figura 4 – Diagrama esquemático dos tratamentos térmicos e posteriores preparações adotadas nas amostras geradas no estudo.



Figura 5 – Diagrama esquemático das caracterizações e técnicas realizadas no estudo.

4.2.1 Tratamento térmico

Os tratamentos térmicos empregados neste trabalho tiveram por objetivo melhorar as propriedades mecânicas da ligas Ti-47Nb. E a partir dos resultados obtidos, avaliar o seu efeito nas características estruturais desta liga. Foram cortadas 20 amostras de Ti-47Nb com 3 mm de altura por 6 mm de diâmetro por meio do equipamento de corte de alta precisão (Minitom – Struers). Para o tratamento térmico foi utilizado um tubular do fabricante Nobody modelo NBD-O1200-50IC, foi definido que as amostras seriam divididas em 3 grupos contendo 5 amostras, sendo estas submetidas as temperaturas de 900 °C, 1000 °C, 1100 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/minuto, durante um período de 6 h, seguida de tempêra em água na temperatura ambiente. Sendo selecionado 1 grupo contendo amostras que não receberão tratamento térmico algum com o objetivo de comparar as modificações obtidas. Os tratamentos térmicos seguiram a rampa de aquecimento evidenciada na Figura 6.

4.2.2 Preparação metalográfica

As amostras destinadas as análises pelas técnicas de microscopia óptica e eletrônica de varredura foram preparadas por técnica metalográfica convencional, nas instalações do laboratório de metalografia do IME, de acordo com a norma ASTM E407 – 07, seguindo o seguinte procedimento:

1. Corte das amostras;
2. Embutimento das amostras em resina acrílica;
3. Lixamento com lixa de carboneto de silício nas granulometrias de 180, 400, 600, 800, 1200 e 2000, 4000 mesh;

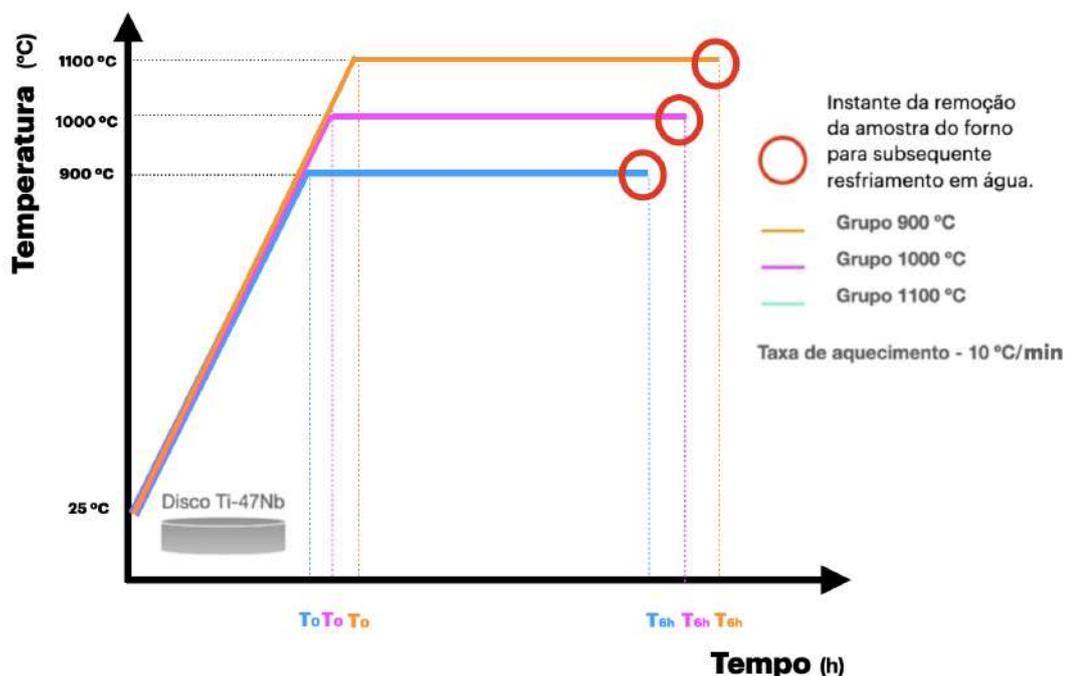


Figura 6 – Ilustração dos Ciclos Térmicos Adotados para o Tratamento Térmico em Estudo.

4. Polimento mecânico com pasta de diamante 1 μm ;
5. Ataque ácido com o reagente Kroll, que consiste em uma solução de HF, HNO₃ e H₂O nas proporções de 1:3:5 ml, respectivamente por esfregamento.

4.2.3 Análise em Microscopia Óptica

Após o processo de preparação das amostras no laboratório de metalografia do IME, as amostras foram avaliadas em um microscópio Zeiss modelo Axio Scope A1 pertencente ao laboratório de biomateriais do IME nos aumentos de 50x, 100x, 200x e 500x por meio do software ZEN Lite. Com a finalidade de observar a microestrutura quanto a morfologia e presença de precipitados, quantificação do tamanho de grão, comparando as amostras dos diferentes grupos (sem tratamento térmico e com distintas condições de tratamento térmico).

Devido ao grande número de amostras, utilizou-se um método semiautomático para a determinação do tamanho médio dos grãos de todas as amostras submetidas aos diferentes tratamentos térmicos. Foi utilizado o software Image J que utiliza o método de HEYN (interseções) sob a luz da norma ASTM E112(49). Para esta análise, foram utilizados 2 campos em cada uma das 5 amostras de cada grupo testado.

Parâmetros de DRX para a Liga Ti-47Nb	
Fonte de Radiação (Co)	$\lambda=1,789010$
Voltagem do Tubo	40 kV
Corrente do Tubo	45 mA
Filtro	Fe
Soller slit	0,04
Rad mask	5mm
Anti-scatter slit	1°
Divergence slit	1/2°
Step size	0,0197°
Contagem por segundo	150
Scan range (2θ)	20-150°

Tabela 2 – Parâmetros utilizados para análise de DRX

4.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

Para análise microestrutural, mais detalhada quanto a morfologia das fases presentes, e análise química elementar semiquantitativa foi utilizado o microscopia eletrônico de varredura (MEV) de emissão de campo (FEG), modelo Quanta 250 FEG, com uso do detector de elétrons secundários (SE), do tipo ETD (Everhart-Thornley detector) e do espectrômetro de raios X por energia dispersiva (EDS).

As análises forma conduzidas com tensão de aceleração de 20.00 kV, abertura 5, spot size 5.0 e distância de trabalho de aproximadamente 12.1 mm

A análise semiquantitativa da composição química da liga Ti-47Nb foi realizada por meio da técnica espectroscopia de raios X de dispersão de energia (EDS) acoplado ao microscópio eletrônico de varredura MEV FEG modelo QUANTA 250 FEG pertencente ao laboratório de microscopia eletrônica do IME com a finalidade de confirmação dos percentuais atômicos declarados no momento do recebimento da barra de Ti-47Nb.

4.2.5 Difração de Raios X

A caracterização por difração de raios X (DRX) foi empregada para acompanhar a evolução das fases após os diferentes tratamentos térmicos, em confronto com a condição sem tratamento térmico, e correlacionar o efeito das fases identificadas com os resultados de microdureza e de resistência à corrosão das ligas Ti-47Nb. Os corpos de prova receberam a mesma preparação para a análise metalográfica até o polimento mecânico, conforme descrito em 4.2.2 Preparação Metalográfica. O equipamento utilizado foi um difratômetro X'PERT PRO MRD da empresa PANalytical. Os ensaios foram realizados na configuração foco linha, utilizando-se o software X'Pert Data Collector versão 2.2j de 2010. Sendo adotados como parâmetros para estas análises o conteúdo da tabela 2

4.2.6 Microdureza Vickers

Os ensaios foram realizados com emprego do microdurômetro Shimadzu série HMV-G com auxílio do software AVPAK, seguindo os procedimentos preconizados pela norma ASTM E384-16. O ensaio foi conduzido com indentador do tipo Vickers, sendo aplicada uma carga de HV 0,2 (1961N) por 15 segundos. Foram realizadas 5 medidas para as regiões de centro e de borda de cada uma das amostras de todos os grupos, para fins de destacar a evolução da dureza em função dos tratamentos térmicos adotadas (medidas no centro da amostra) e efeito da oxidação resultante dos tratamentos térmicos na superfície/sub-superfície das amostras (medidas na borda da amostra).

4.2.7 Molhabilidade

A energia da superfície foi quantificada por meio do ensaio de molhabilidade mediante a medida do ângulo de contato de uma gota de água destilada contendo aproximadamente 2 mm³ com as superfícies dos corpos de prova, onde foram realizadas 5 medidas em cada amostra. Os ensaios foram realizados com as amostras pertencentes aos 4 grupos (STT, 900 °C, 1000 °C, 1100°C). O equipamento utilizado foi o goniômetro FTA 100 (First Ten Angstroms, Portsmouth, VG, EUA). A superfície de medidas das amostras foram preparadas conforme descrito em 4.2.2 Preparação Metalográfica.

4.2.8 Ensaio de corrosão

Para avaliar a susceptibilidade à corrosão dos materiais foram realizados ensaios eletroquímicos de medida polarização potenciodinâmica. A polarização potenciodinâmica é uma das principais técnicas eletroquímicas utilizada para analisar a resistência à corrosão. No presente trabalho as curvas foram obtidas após a estabilização do potencial de circuito aberto (OCP) durante 3600 s. Em seguida, foi realizada uma varredura anódica iniciando em -1,2 V até 2 V com velocidade de varredura de 0,001 V/s. Esse valor de sobretensão utilizado foi definido a partir de ensaios realizados no laboratório de biomateriais do IME e ensaios similares encontrados na literatura (50) (51)(52).

As amostras utilizadas para este ensaio, receberam no momento do seu embutimento, a soldagem de um fio de cobre em sua superfície com o objetivo de criar um ponto de ancoragem para o grampo do medidor do eletrodo de trabalho. Mostra-se na figura 7 o esquema da montagem da célula e o equipamento utilizado.

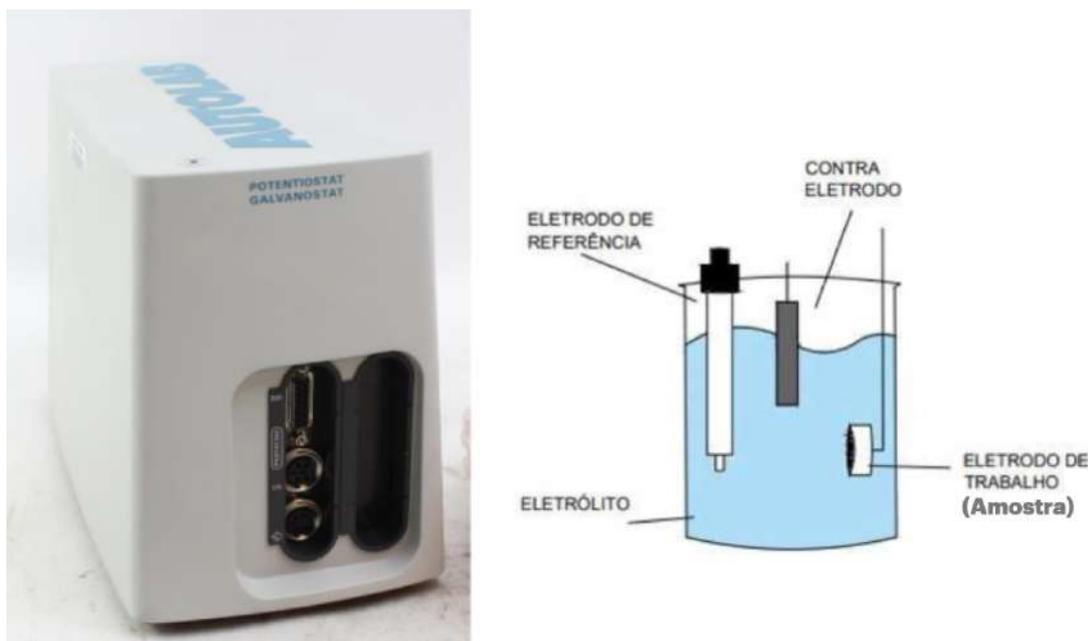


Figura 7 – Esquema ilustrativo contendo o equipamento utilizado e o esquema de montagem da célula para análise.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Espectroscopia

Neste estudo, foi utilizado uma análise química semiquantitativa por EDS acoplado ao MEV a fim de confrontar com a a composição química da liga especificada pela entidade doadora. Os resultados obtidos indicam que a liga Ti-47Nb apresenta composição química condizente com as especificações, apesar das ligeiras variações nas amostras dos diferentes grupos analisados. No entanto, a diferença de aumentos, tensão utilizada, spot size e distância de trabalho podem ter contribuído para tais variações.

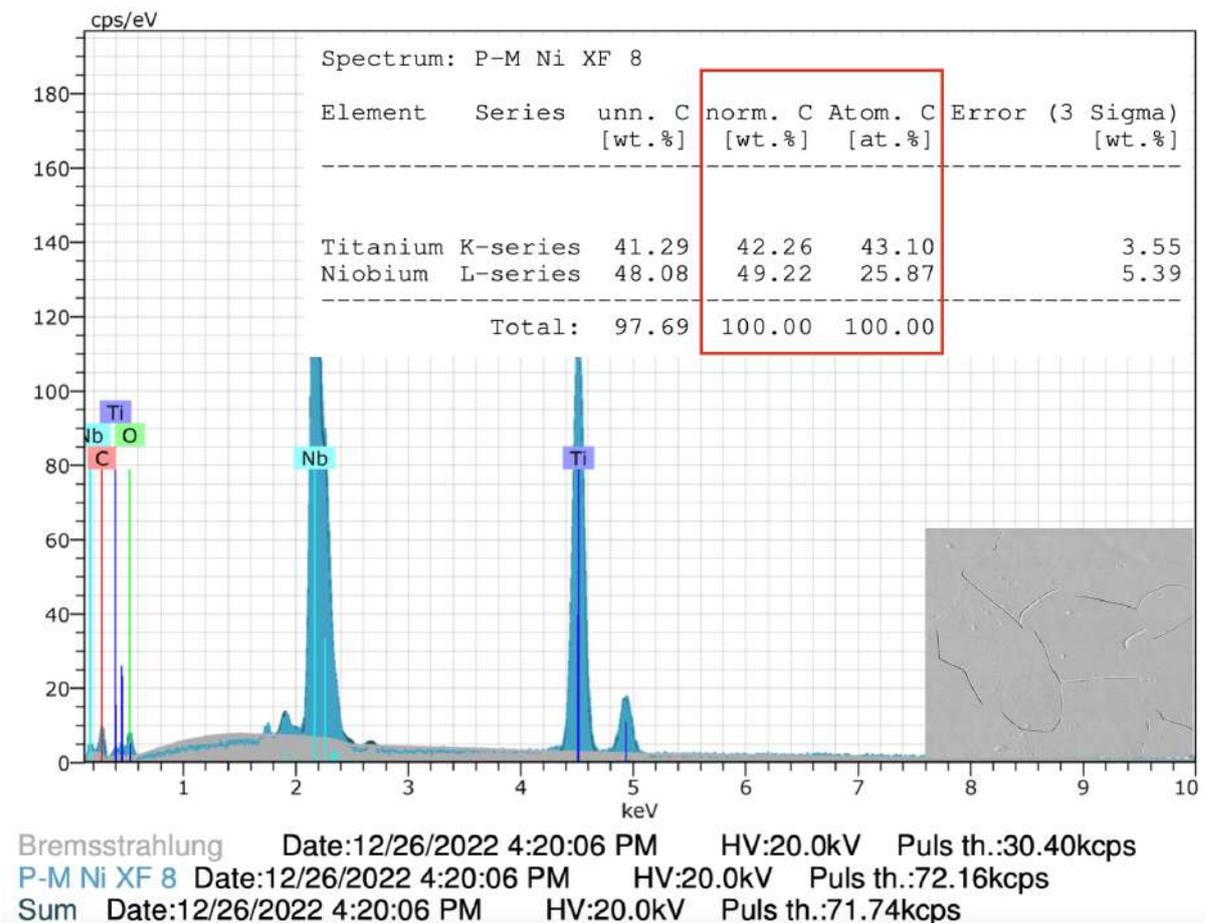


Figura 8 – EDS referente ao grupo que não sofreu tratamento térmico.

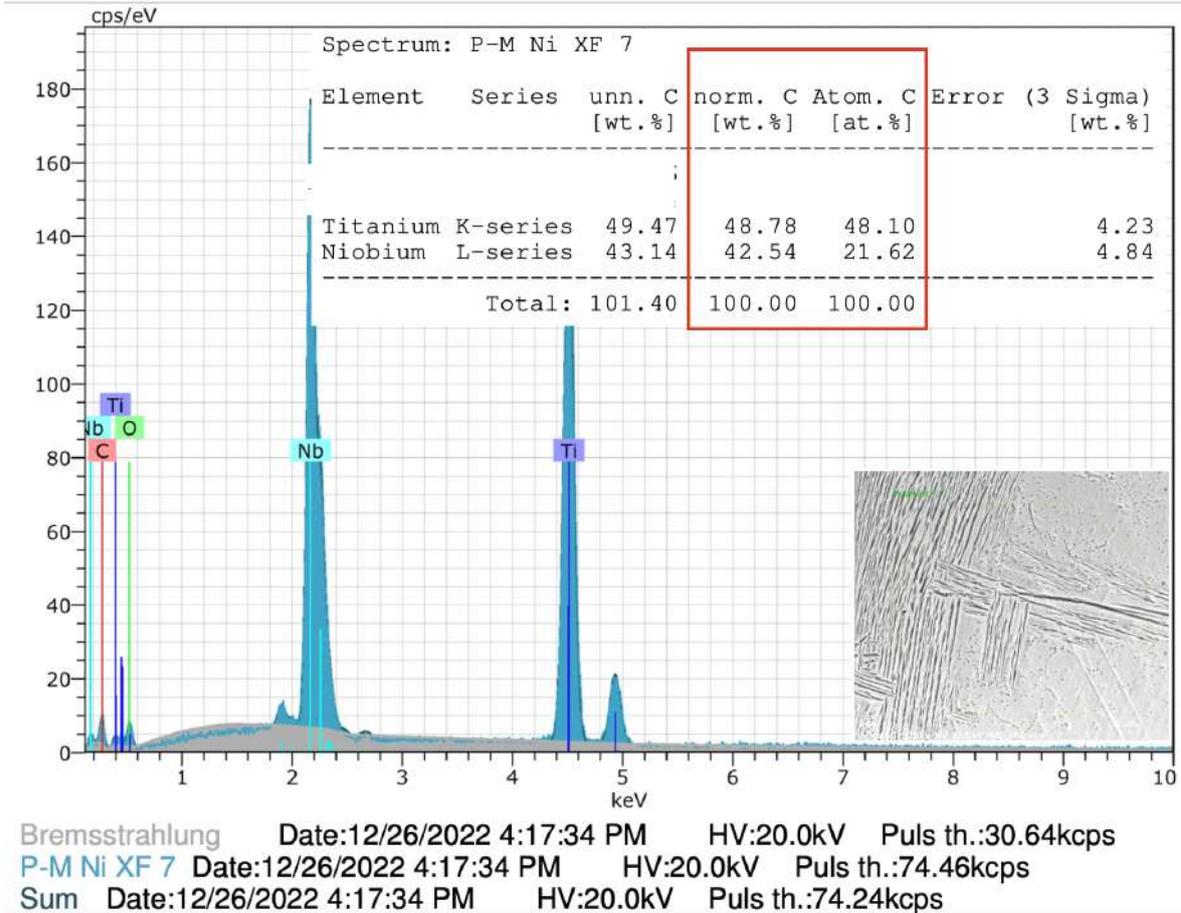


Figura 9 – EDS referente ao grupo tratado a 900 °C.

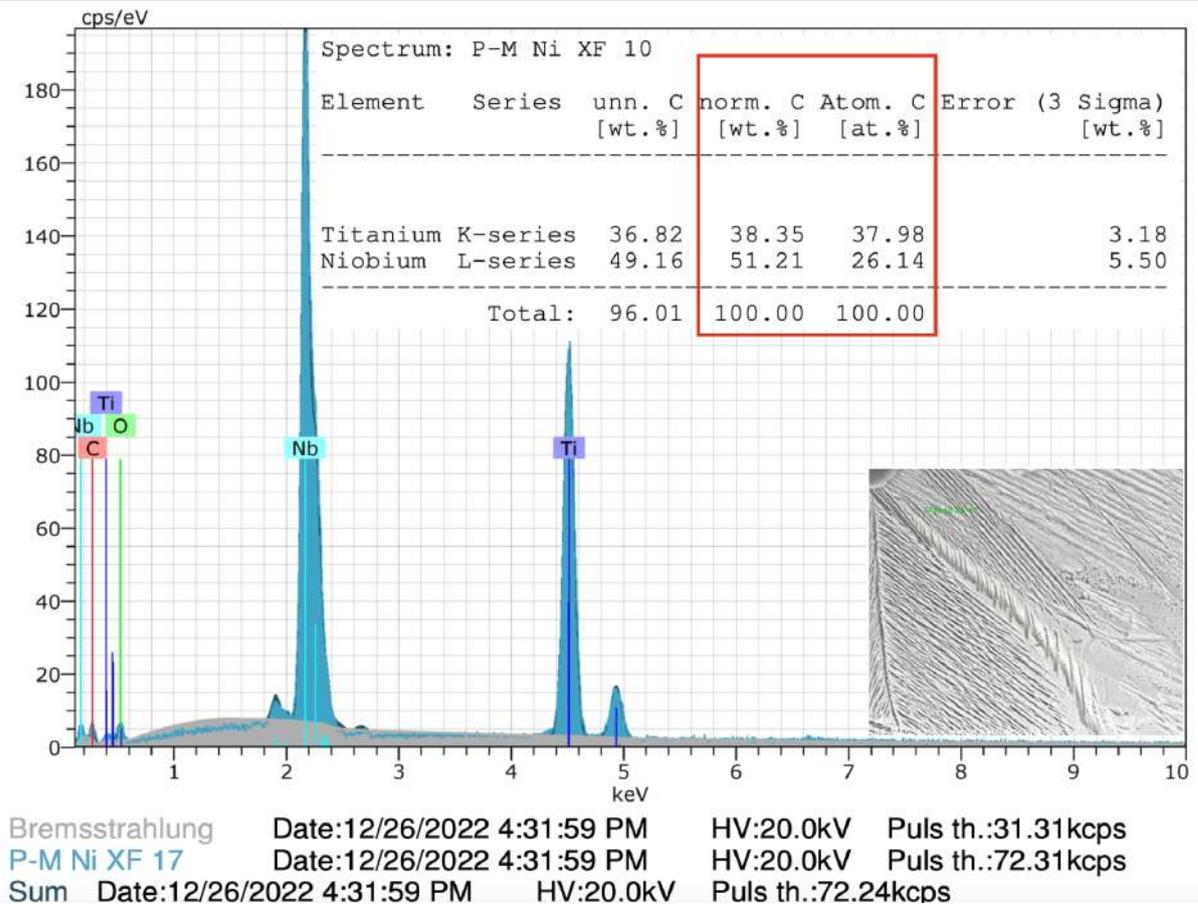


Figura 10 – EDS referente ao grupo tratado a 1000 °C.

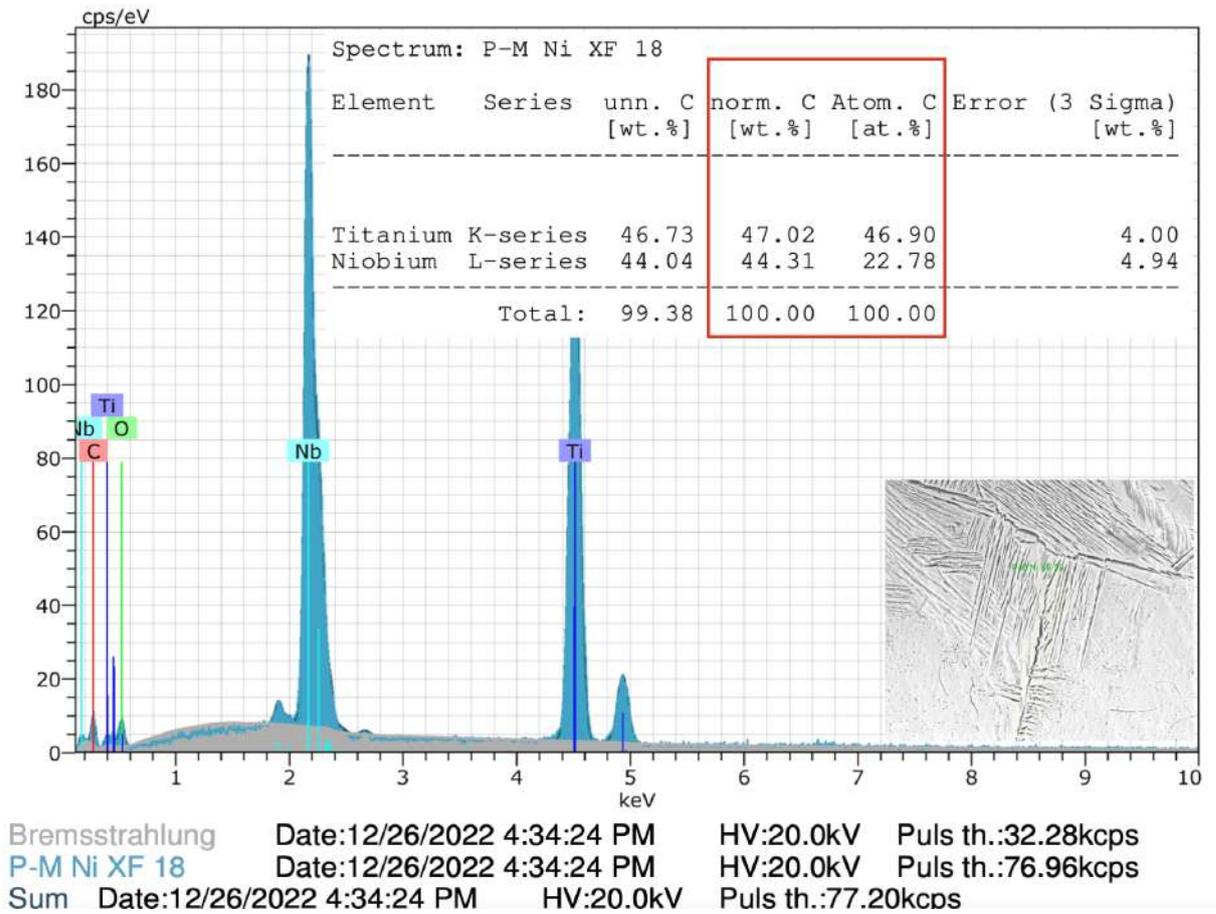


Figura 11 – EDS referente ao grupo tratado a 1100 °C.

5.2 Microestrutura obtida por Microscopia Óptica

Nas figuras 12, 13, 14 e 15 são apresentadas as imagens obtidas por microscopia óptica da liga Ti-47Nb sem tratamento térmico, e nas temperaturas de 900 °C, 1000 °C e 1100 °C após 6 horas no forno seguida de resfriamento em água no tratamento térmico de têmpera, com posterior ataque químico com reagente de Kroll. Em comum a todas as micrografias pode-se observar uma matriz composta predominante pela fase β .

A observância dos resultados de microscopia óptica para a liga Ti-47Nb sem tratamento térmico a um aumento de 50x (Figura 12), revela que os grãos se distribuem com tamanho uniforme e de forma equiaxial tanto na região da borda quanto no centro da amostra. Ademais é possível identificar ao longo de toda a área analisada contornos de grão pouco delimitados, mesmo depois do ataque com reagente de Kroll para revelação de microestrutura, sendo possível uma melhor visualização dos contornos apenas com modo de observação em campo escuro como evidenciado na figura 12.

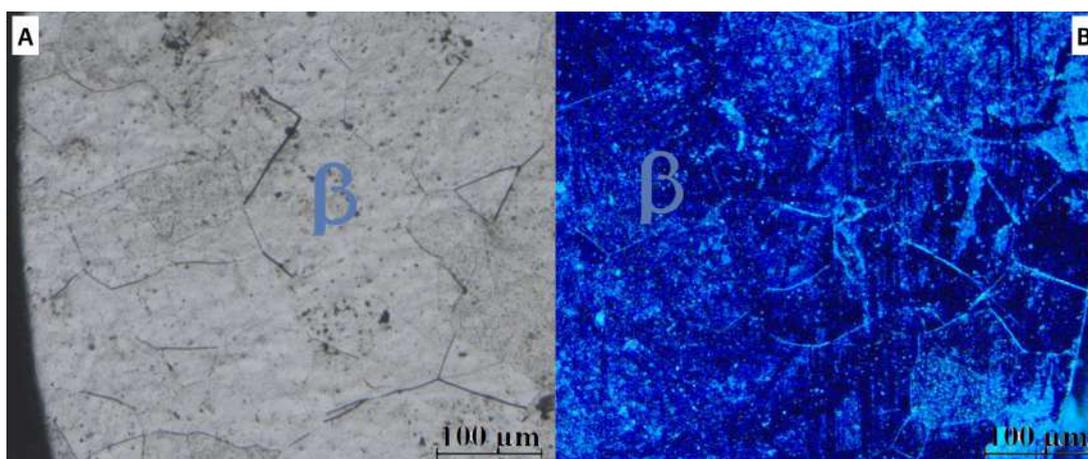


Figura 12 – Microscopia óptica sob aumento de 50X da amostra pertencente ao grupo STT em modo de observação em campo claro (letra A) e em campo escuro (letra B). Em destaque na imagem, a letra grega β representando o predomínio dessa fase.

Nos grupos de amostras tratadas termicamente seguida de têmpera, houve um aumento na ocorrência de precipitados, além do aparecimento de novas fases sobretudo na região de borda. As letras A,B,C, D nas figuras 13, 14 e 15 representam respectivamente os aumentos de 50x, 100x, 200x e 400x. Como característica comum às ligas tratadas termicamente, observa-se o aparecimento de novas fases, sobretudo na região das bordas.

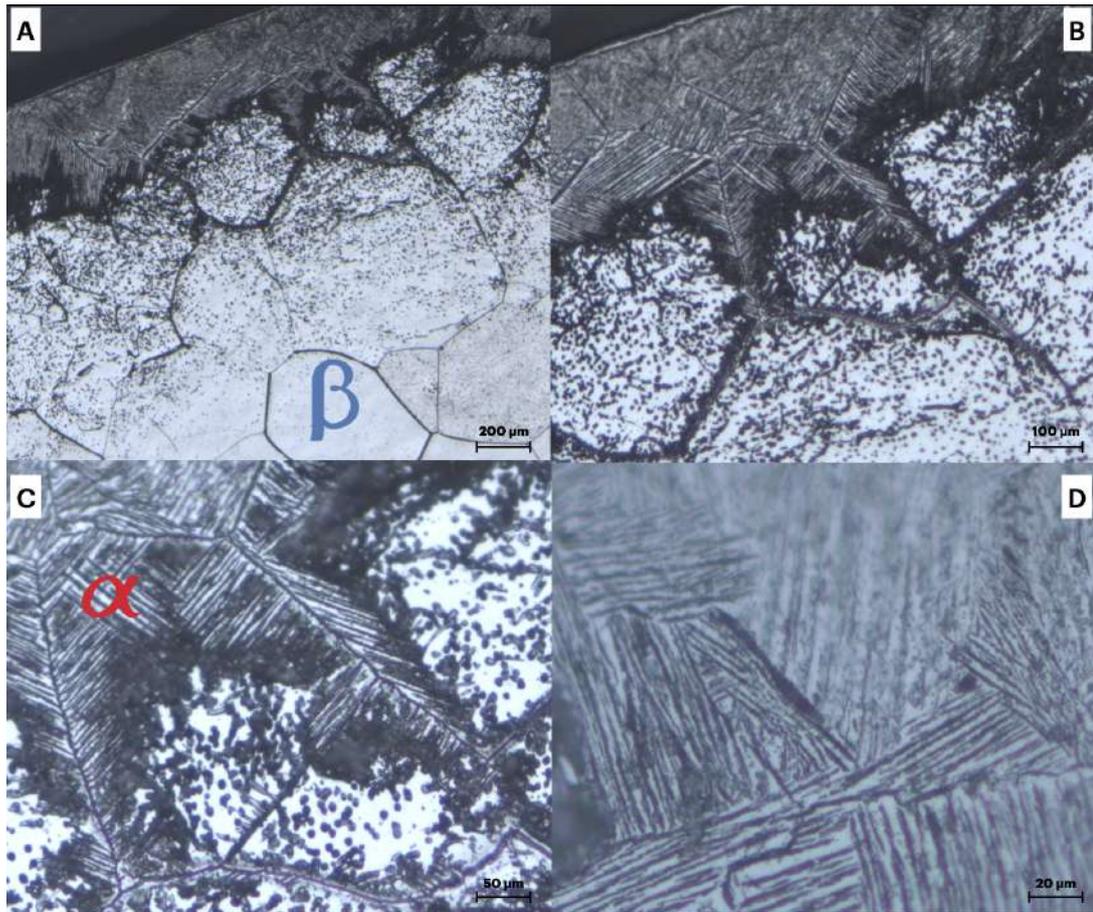


Figura 13 – Microscopia óptica em campo claro para amostra tratada a 900 °C. As letras A, B, C, D representam a amostra nos aumentos de 50x, 100x, 200x e 400x. Em destaque na imagem, as letras gregas α e β representando o aparecimento dessas fases.

As estruturas cristalinas das fases α' e α'' estão relacionadas às transformações martensíticas oriundas da fase β . Essas novas estruturas têm em comum a mudança no parâmetro de rede e por conseguinte a variação do volume de célula unitária ao qual a estrutura β que é cúbica de corpo centrado (CCC), passa a dar origem a martensita hexagonal α' ou a martensita ortorrômbica α'' . No resfriamento rápido da fase β , duas formas martensíticas podem ocorrer, dependendo do teor de Nb. Em ligas com baixo teor deste elemento (menos de 13,1% em peso), β se transforma martensiticamente em um produto que é cristalograficamente idêntico à fase α do titânio que é hexagonal compacta, porém estruturalmente diferente, sendo comumente denotado como α' . Dependendo da composição, tanto uma dilatação quanto uma contração de volume são encontradas e a mudança de volume pode influenciar se a martensita hexagonal α' ou a martensita ortorrômbica α'' se forma a partir de β após a têmpera.

Nas figuras 13 e 15 letras C e D, é possível evidenciar o surgimento da fase α' que se caracteriza como uma estrutura acicular que ocorre de maneira difusa e em diversas direções. Ademais, é possível observar a ocorrência da fase α'' que aparece de maneira mais

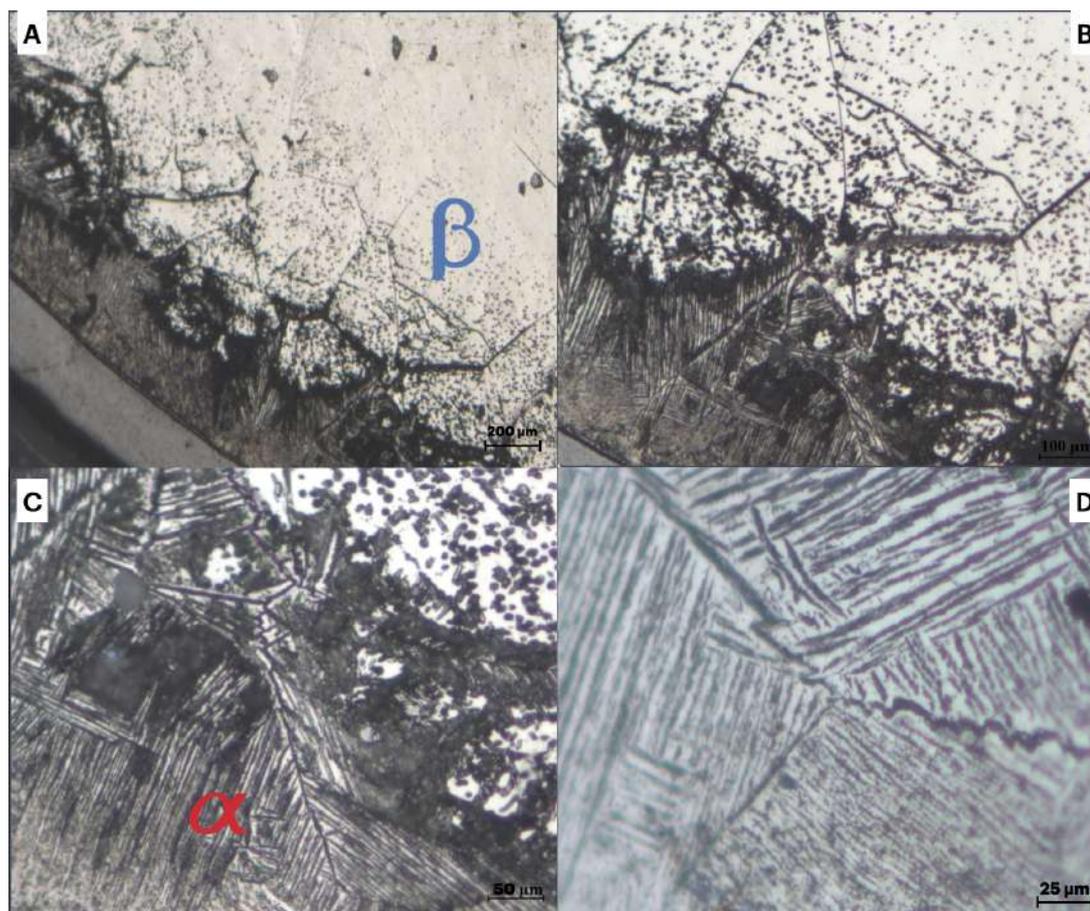


Figura 14 – Microscopia óptica em campo claro para amostra tratada a 1000 °C. As letras A, B, C, D representam a amostra nos aumentos de 50x, 100x, 200x e 400x. Em destaque na imagem, as letras gregas α e β representando o aparecimento dessas fases.

padronizada e caracteriza-se por uma estrutura acicular localizada de maneira inclinada e associada a região de contorno de grão.

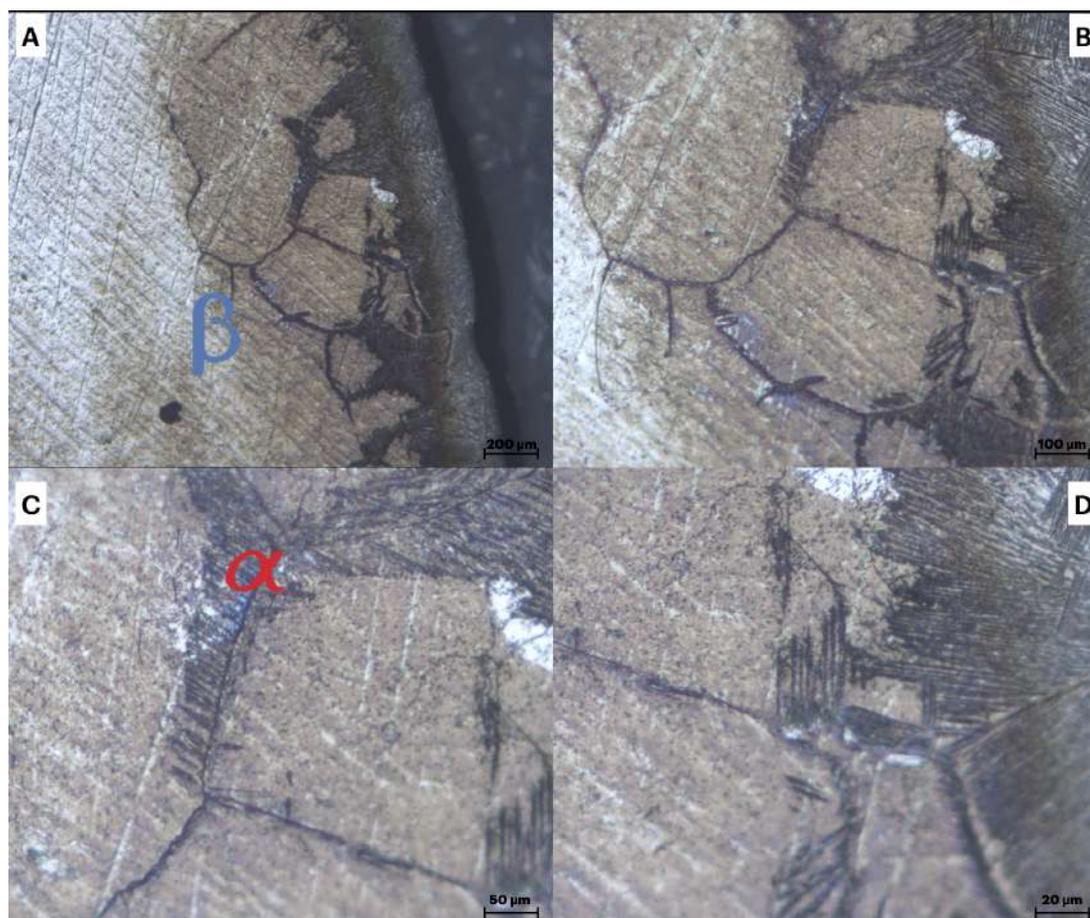


Figura 15 – Microscopia óptica em campo claro para amostra tratada a 1100 °C. As letras A, B, C, D representam a amostra nos aumentos de 50x, 100x, 200x e 400x. Em destaque na imagem, as letras gregas α e β representando o aparecimento dessas fases.

5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

A figura 16 é apresentado o aspecto microestrutural da liga Ti-47Nb sem tratamento térmico, onde diferente da micrografia obtida por microscopia óptica, quase não é possível observar os contornos de grão, mesmo depois do ataque com reagente para revelação dos contornos. No entanto, é possível observar que os grãos são relativamente grandes, justificando a redução das propriedades relacionadas a resistência mecânica como a dureza em relação aos outros grupos que sofreram tratamento térmico.

Diferente da estrutura mostrada em MEV para a liga sem tratamento térmico, as figuras 17, 18 e 19 evidenciam em melhor resolução a formação das fases ocorridas nas ligas tratadas termicamente por têmpera com resfriamento em água.

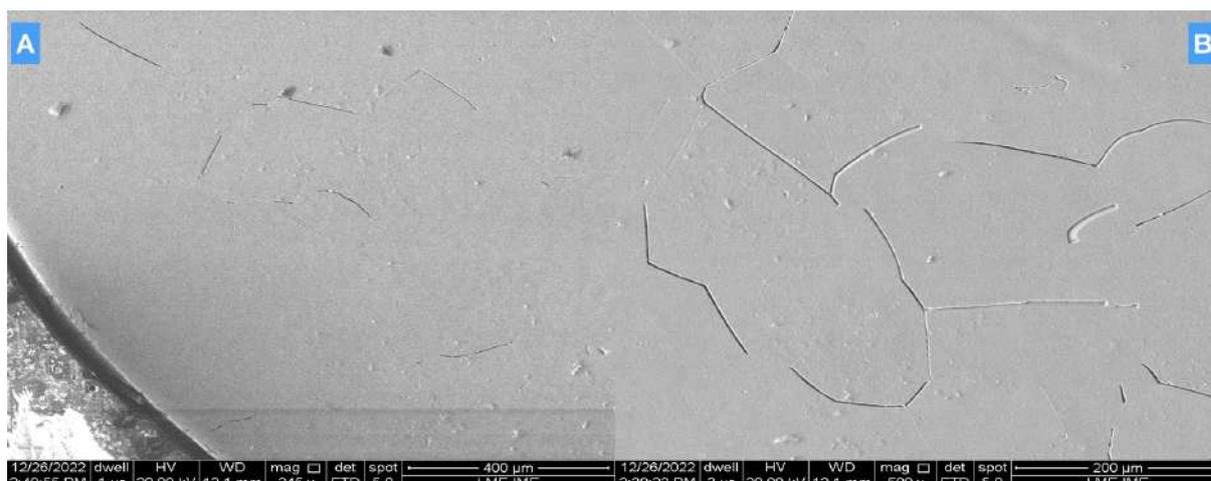


Figura 16 – Micrografias obtidas por MEV referente ao grupo sem tratamento térmico

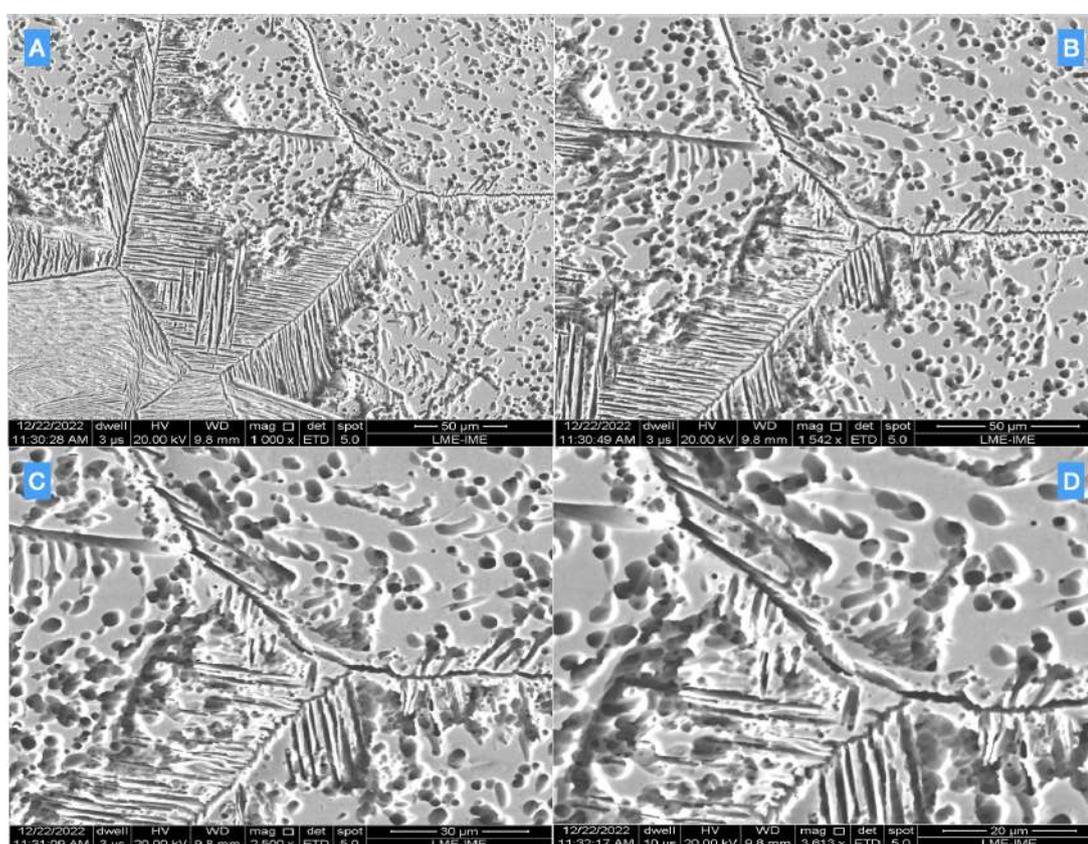


Figura 17 – Micrografias obtidas por MEV referente ao grupo tratado a 900 °C

Este tipo de microestrutura acicular é típico para ligas de titânio $\alpha + \beta$ e ligas β metaestáveis nas quais as lamelas α nucleam e crescem abaixo da temperatura β -transus em orientações determinadas pelos sistemas de deslizamento.

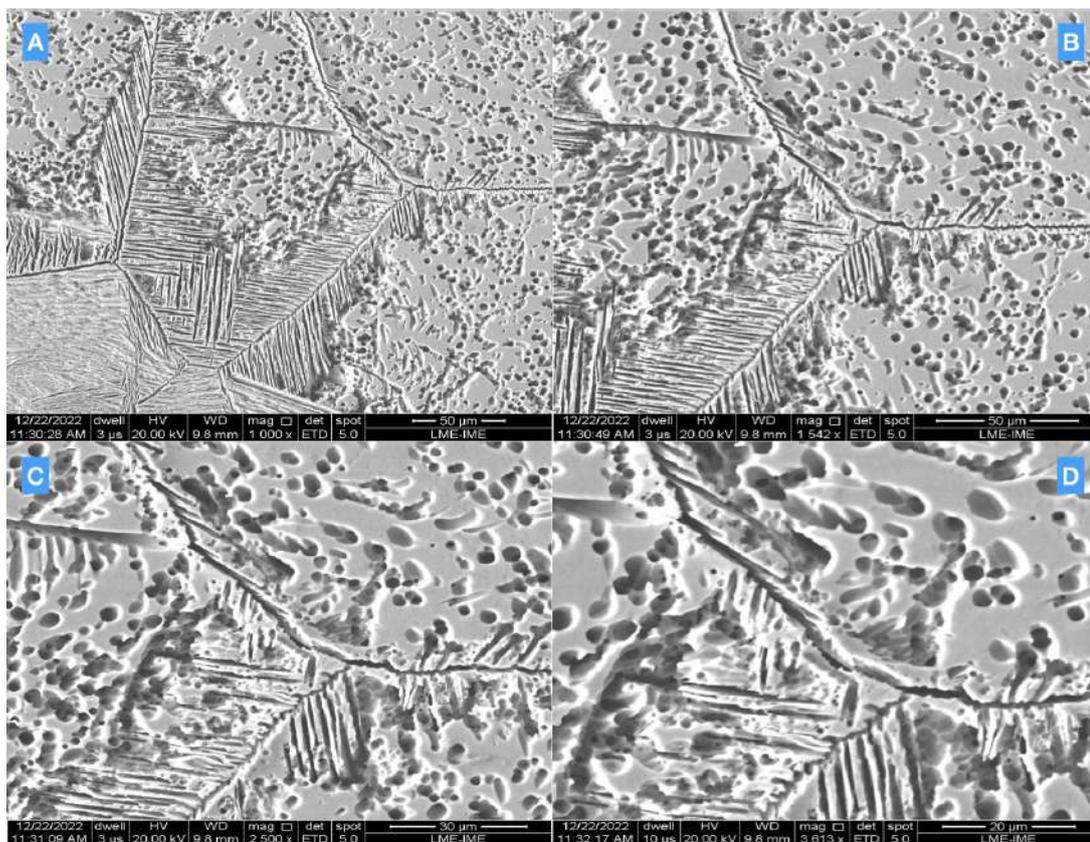


Figura 18 – Micrografias obtidas por MEV referente ao grupo tratado a 1000 °C

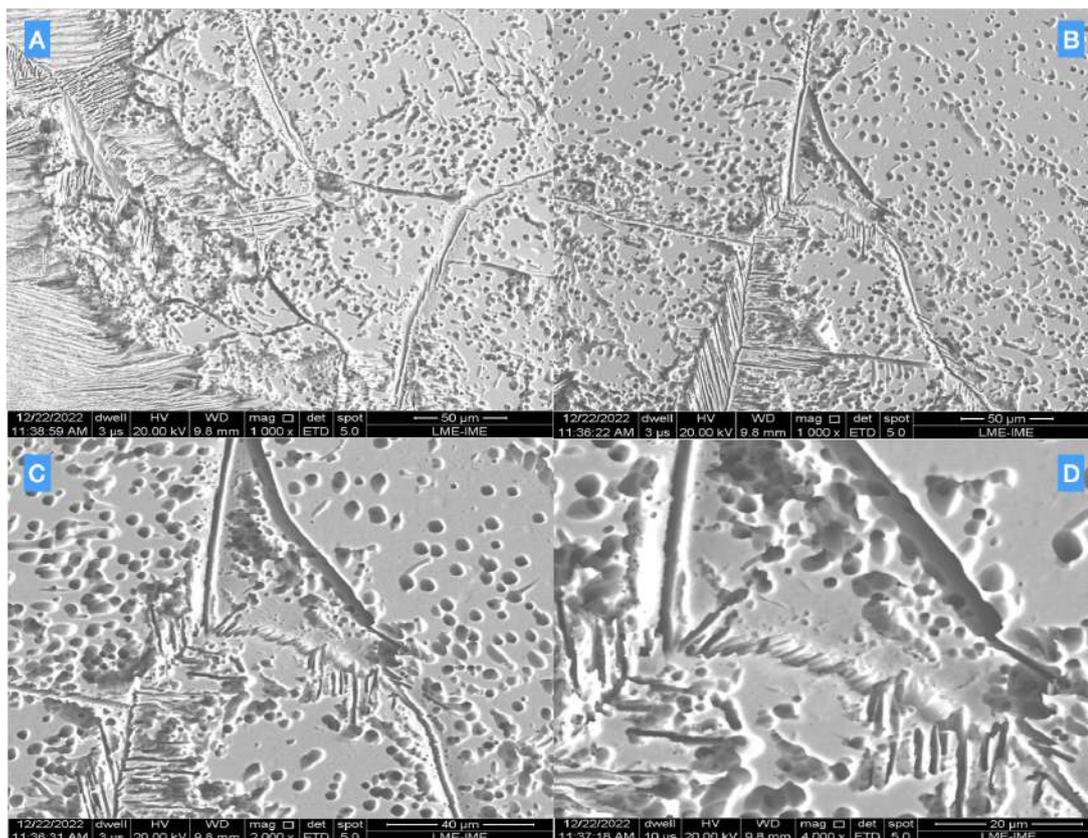


Figura 19 – Micrografias obtidas por MEV referente ao grupo tratado a 1100 °C

5.4 Quantificação do Tamanho de Grão

A quantificação do tamanho da grão da fase beta foi realizada por meio do software Image J, a partir das micrografias obtidas por microscopia óptica, com o objetivo de quantificar os efeitos do tratamento térmico na microestrutura, por meio de contagem do tamanho médio de grãos. A contagem de grãos seguiu os parâmetros estabelecidos na norma ASTM E-112-13 (49), como técnica de contagem, foi escolhido o método de Heyn. Nessa técnica são selecionadas micrografias com aumento de 50x, onde são delimitados 3 círculos concêntricos e 2 retas concorrentes que se cruzam no centro dos círculos e nesta área delimitada são contados os contornos de grão, e a resultante da soma dos perímetros dos círculos e retas é dividido pelo número de interceptos encontrados. Na figura 20 é mostrada a delimitação das áreas analisadas nas diferentes amostras.

A contagem de grãos foi realizada em 5 amostras de cada grupo e os resultados são exibidos na tabela 3.

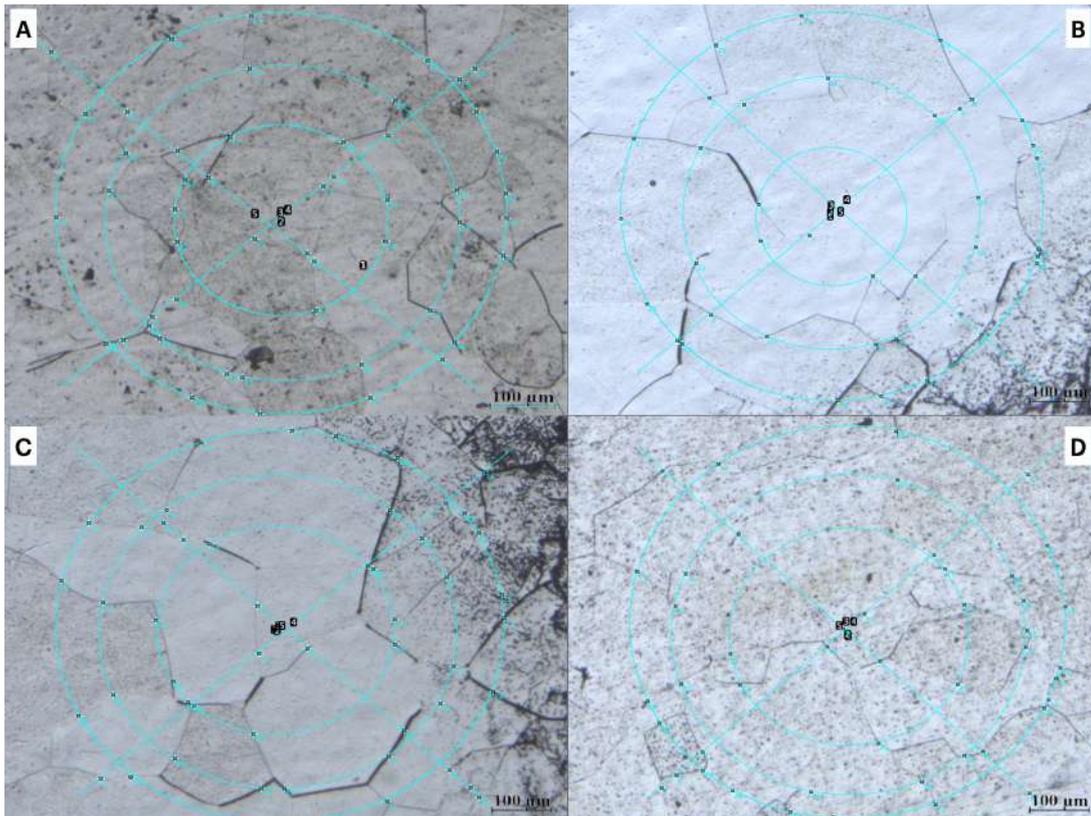


Figura 20 – Micrografias e representações das linhas adotadas para adoção do método do intercepto de Heyn para contagem de grãos no Image J.

Por meio da figura 21 que relaciona graficamente os resultados da contagem realizada no Image J, é possível perceber que após o tratamento térmico de têmpera houve um aumento do tamanho médio de grão. Dentre os grupos levados ao forno, os valores para tamanho médio de grão foi similar entre os grupos testados, indicando que tratamento é capaz de promover o aumento do tamanho de grão até um determinado patamar. Tais resultados estão em acordo com alguns estudos que versam sobre o efeito da temperatura e tempo de encharque no tratamento térmico de têmpera no tamanho médio do grão e inclusive associam esse resultado com melhorias no desempenho mecânico dessas ligas (53) (54).

Amostra	N° de Interceptos	Tam. Médio do Grão em μm
STT	$54 \pm 2,03$	134,45
900 °C	$39 \pm 3,12$	259,47
1000 °C	$45 \pm 3,43$	251,37
1100 °C	$47 \pm 2,86$	243,42

Tabela 3 – Resultados obtidos após análise de acordo com a norma ASTM E112-13 (49).

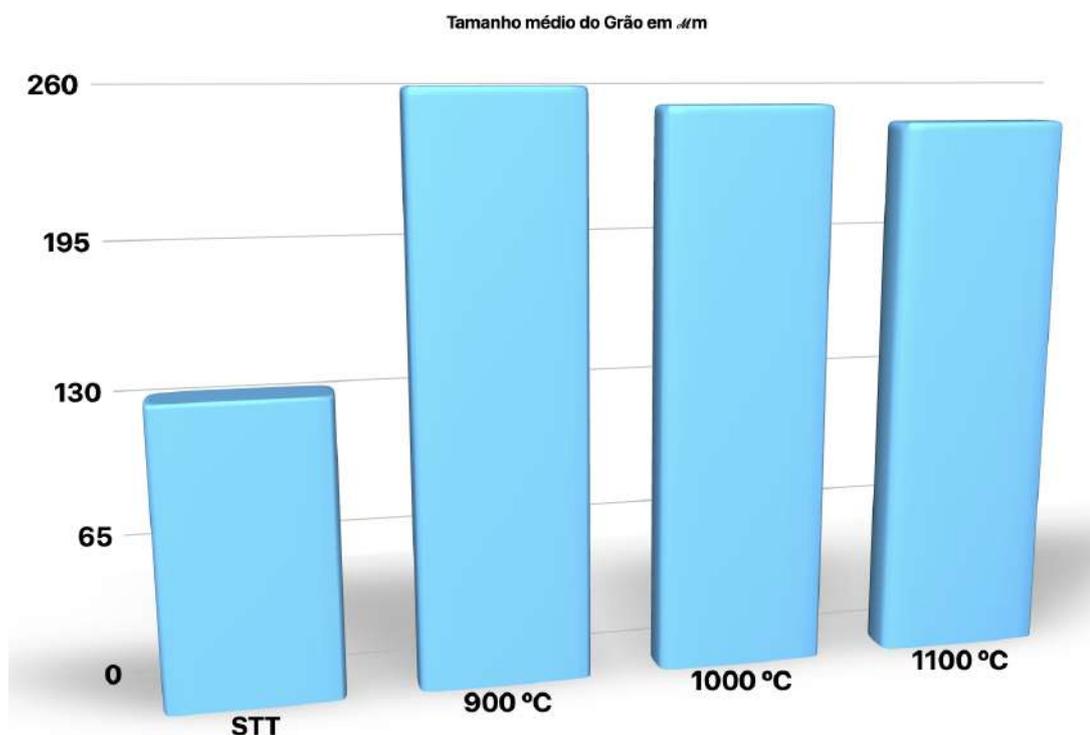


Figura 21 – Gráfico comparativo do tamanho médio de grão da fase β entre os grupos.

5.5 Análise de DRX

Para a identificação das fases presentes nas amostras a partir da análise qualitativa com auxílio do software foi utilizado o software X'Pert HighScore Plus versão 3.0 da PANalytical, no qual foram utilizados também os difratogramas obtidos dos bancos de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) e ICDD (International Centre for Diffraction Data) a fim de obter uma comparação mais fidedigna haja visto que tal liga não possui uma ficha catalográfica específica.

Na figura 22 é apresentado difratograma obtido para a liga sem tratamento térmico. Na imagem é possível observar tanto no seu espectro geral quanto em seus aumentos nos pontos de pico que a amostra é composta aparentemente exclusivamente pela fase β . Tal identificação corrobora achados de outros trabalhos com ligas Ti-Nb de percentuais semelhantes (19) (55).

A figura 23 é evidenciada o difratograma pertinente a liga tratada termicamente a 900 °C por 6 horas, destacando aspectos distintos da condição sem tratamento. O difratograma apresenta além dos já esperados picos compatíveis com a fase β , a presença de picos compatíveis com a fase α ". Tal fato confirma o efeito do tratamento térmico realizado no aparecimento das fases metaestáveis resultantes da têmpera (56). Além do pico compatível com a fase ω também consequência dos eventos supracitados (57).

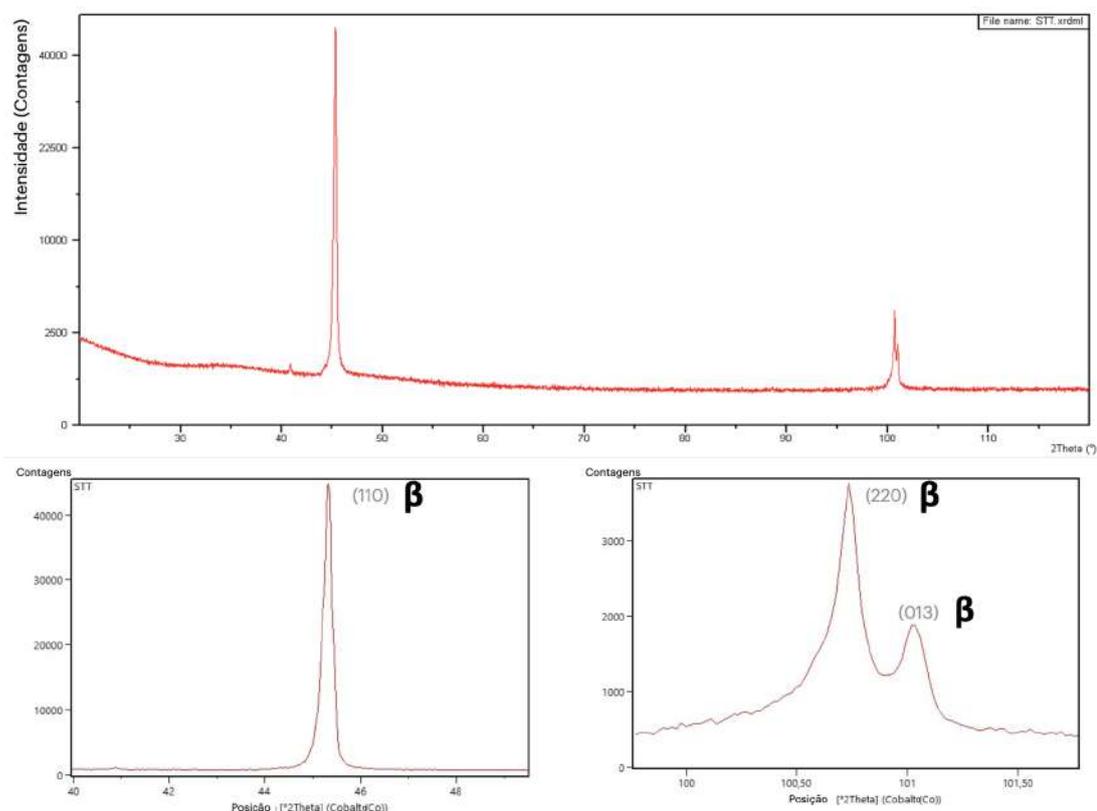


Figura 22 – Difratoograma do grupo não submetido a tratamento térmico (STT)

Destoando um pouco do padrão de resultados obtidos pelo tratamento térmico anterior, a liga do grupo tratado a 1000 °C exibiu um discreto pico compatível com a fase α ” porém não foi possível observar os picos compatíveis com as fases ω como é possível evidenciado na figura 24.

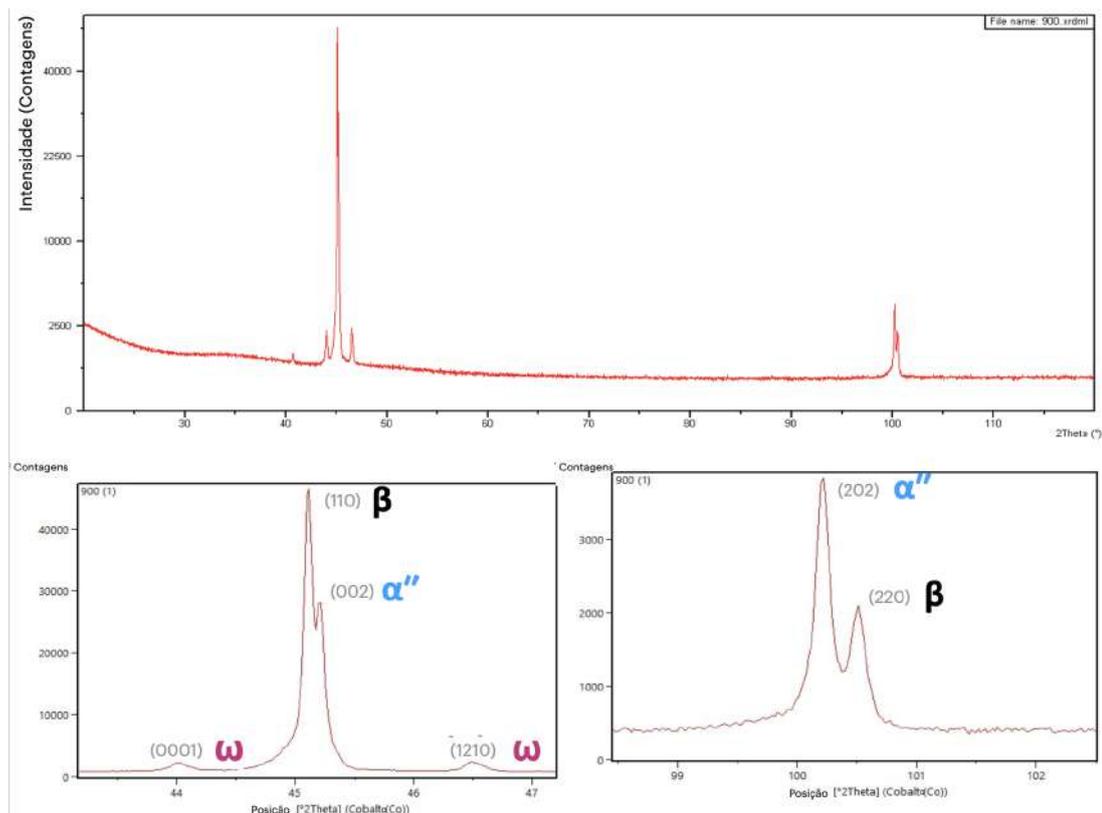


Figura 23 – Difratoograma do grupo tratado a 900 °C

No entanto na liga tratada a 1100 °C, exposto na figura 25, já é possível visualizar novamente os picos referentes as fases α'' quanto da fase ω .

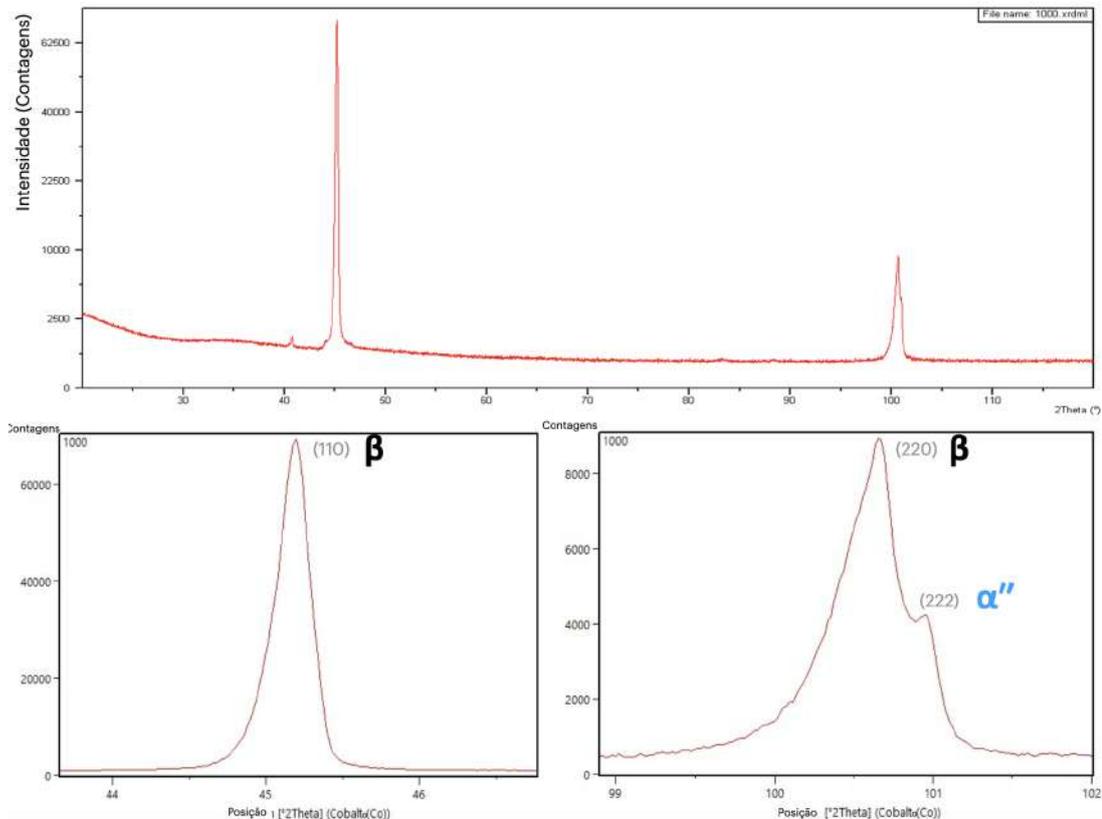


Figura 24 – Difratoograma do grupo tratado a 1000 °C

Quando se sobrepõem os difratogramas obtidos como representado na figura 26, percebe-se que as ligas Ti-47Nb que passaram por tratamento térmico tem por característica a estabilização de fases metaestáveis a temperatura ambiente. A estabilização dessas fases nas ligas de titânio tem por consequência um significativo aumento de dureza e uma redução de seus respectivos módulos de elasticidade (58). Tal característica pode ser vantajoso para algumas aplicações biomédicas ao passo que esta ocorrência é capaz de conferir a essas ligas alta resistência, alta ductilidade e módulo elástico muito baixo. Sendo esta última característica ser a responsável por proporcionar uma diminuição do efeito stress shielding.

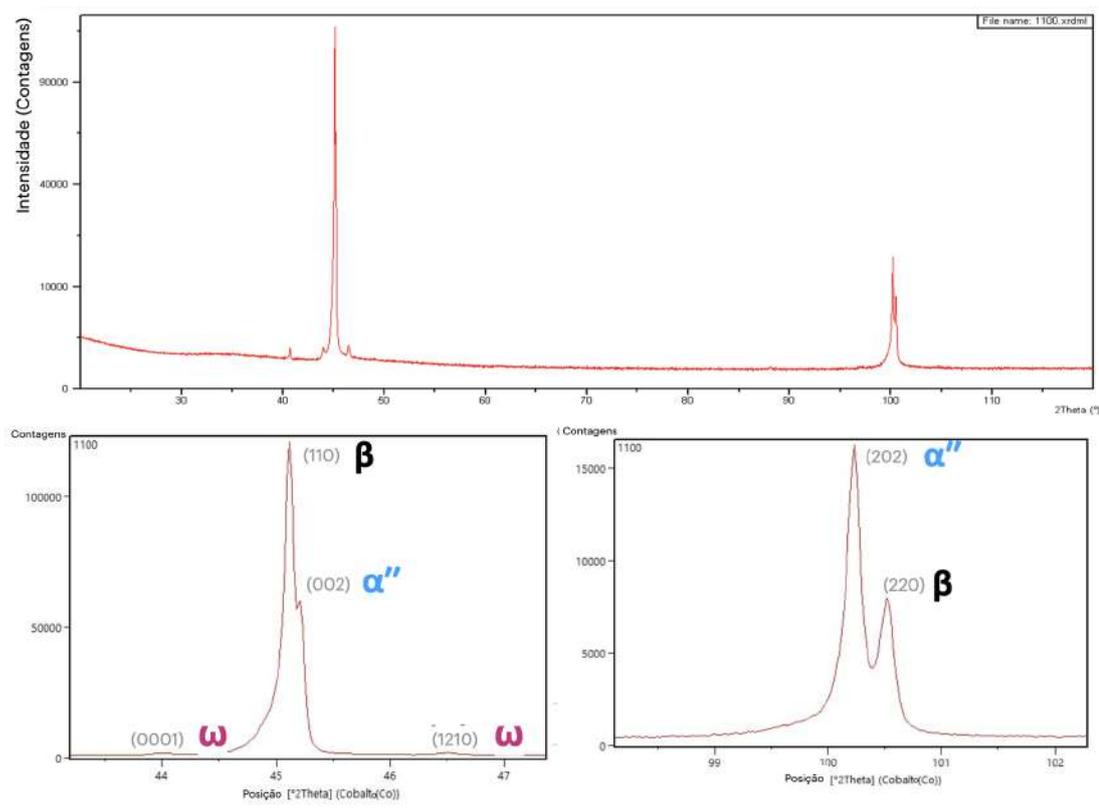


Figura 25 – Difratoograma do grupo tratado a 1100 °C

5.6 Determinação da Microdureza

O efeito do tratamento térmico no comportamento mecânico da liga foi avaliado por meio do ensaio de microdureza Vickers. Nas Figuras 27 e 28 estão representados algumas das imagens obtidas durante o ensaio. Para a avaliação, foram realizadas 10 microendentações em cada uma das amostras de cada um dos 4 grupos, sendo 5 endentações na área da borda e outras 5 endentações no centro das amostras, todas a uma mesma carga de 1961N.

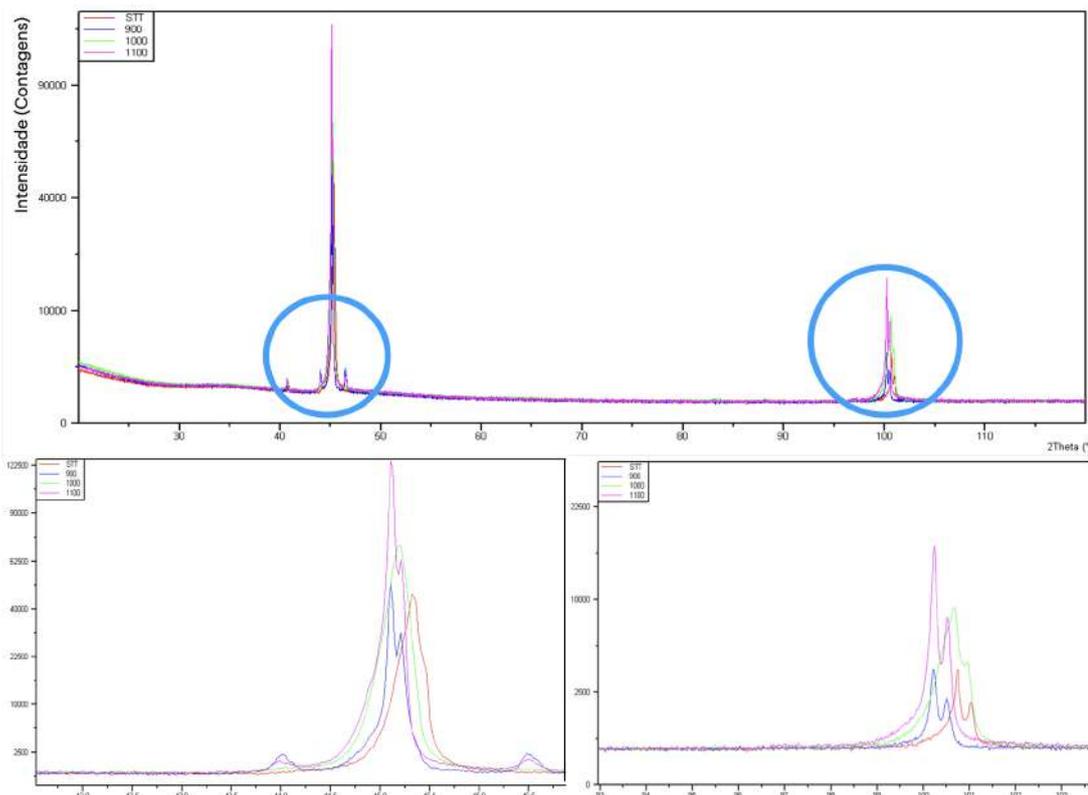


Figura 26 – Difratoograma resultante dos dos grupos testados em sobreposição.

O grupo contendo amostras de Ti-47Nb sem tratamento térmico apresentou valores de dureza relativamente menores quando comparado aos demais grupos devido a sua matriz predominantemente de fase β .

Nos grupos que sofreram tratamento térmico seguido de têmpera foi possível observar o aumento dos valores de dureza Vickers. Esse resultado está associado a detecção das fases α e ω que também foram validados por meio das análises de DRX, microscopia óptica e eletrônica. No entanto, esta distribuição dos precipitados não foi homogênea em virtude do rápido resfriamento, ficando assim mais concentrados a região da borda das amostras, justificando os destoantes valores obtidos nessas áreas, com destaque para o grupo tratado a 1100 °C onde os valores chegam a ser mais do que o triplo do valor de dureza Vickers encontrados no grupo sem tratamento térmico.

As tabelas 4 e 5 evidenciam os valores obtidos no ensaio, onde é possível observar que nas amostras do grupo controle (STT), não existem grandes diferenças dos valores de dureza obtidos, no entanto nos demais grupos já aparecem as discrepâncias entre regiões de borda e centro, com um destaque para a amostra do grupo tratado a 900 °C onde os valores resultantes das microindentações embora maiores na borda em relação ao meio, os valores não apresentam tanta variação entre as áreas como nas amostras tratadas a 1000 °C e 1100 °C.

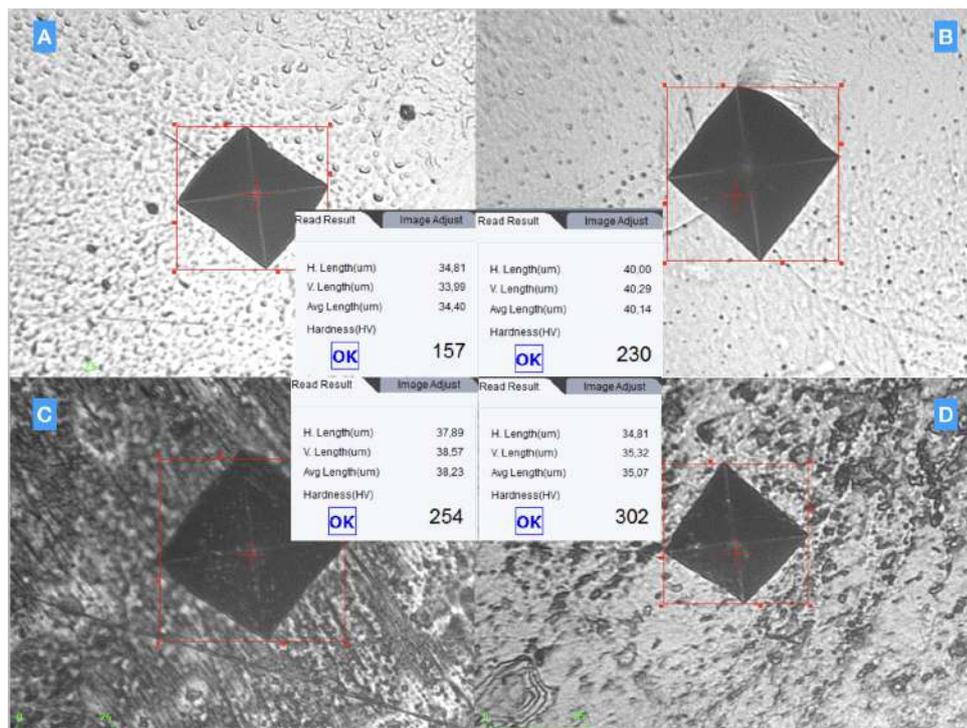


Figura 27 – Resultado do ensaio de microindentação realizado, acompanhados dos valores obtidos nas regiões do centro das amostras. As letras A, B, C e D representam respectivamente as amostras STT, 900°C, 1000°C e 1100°C.

Microdureza Vickers HV 0.2 (1961 N)				
CP	STT	900 °C - Meio	1000 °C - Meio	1100 °C - Meio
1	166,792	208,627	260,21	301,592
2	160,296	219,518	256,315	303,217
3	162,131	230,113	249,992	320,553
4	163,984	243,9	248,731	324,209
5	162,118	237,987	253,77	316,997
Média	163,1	228	253,8	313,3
Desvio Padrão	2,46	14,2	4,68	10,3
Coef. De Var.	1,51	6,22	1,84	3,29

Tabela 4 – Resultados obtidos nos ensaios de microindentação na região do centro das amostras.

Esses achados são consoantes a outros estudos de ligas de Ti-Nb com alto teor de Nb que passaram por rápido resfriamento. Esse tipo de tratamento térmico possibilitou o aparecimento de fases metaestáveis como α' e α'' e sobretudo ω . As altas taxas de resfriamento são capazes de provocar instabilidade nos parâmetros de rede da estrutura β que é tipicamente ccc, ocasionando a formação de diferentes parâmetros de rede. Tal modificação pode ser a responsável pelo aumento da dureza nesse tipo de liga (22) (23) (39).

Com base nos resultados e em comparação a valores de ligas comercialmente já

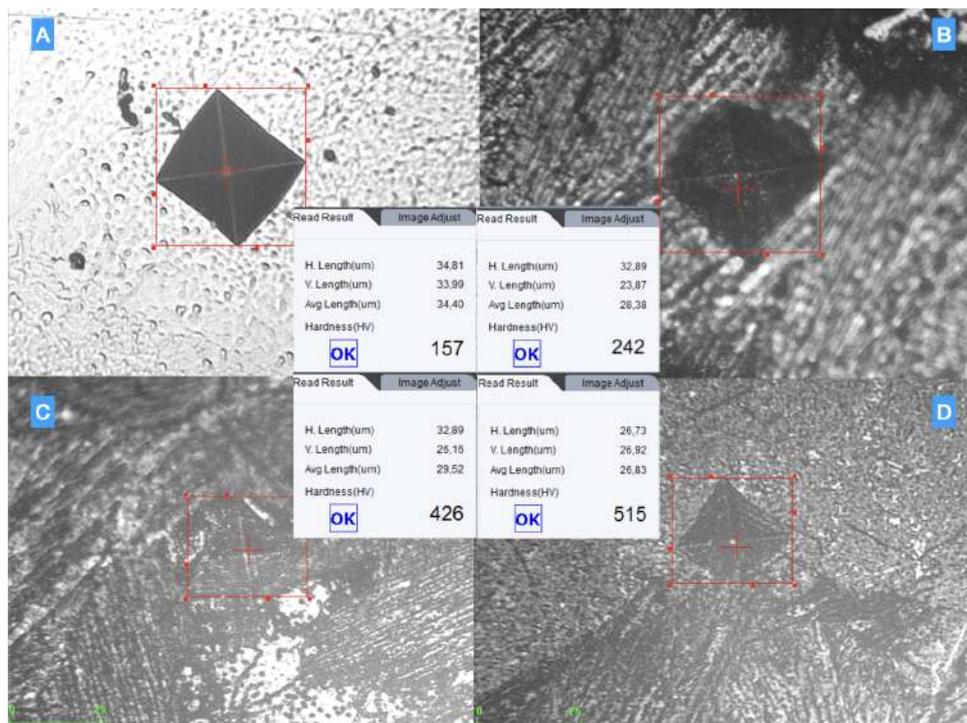


Figura 28 – Resultado do ensaio de microindentação realizado, acompanhados dos valores obtidos nas regiões de borda das amostras. As letras A, B, C e D representam respectivamente as amostras STT, 900°C, 1000°C e 1100°C.

Microdureza Vickers HV 0.2 (1961 N)				
CP	STT	900 °C - Borda	1000 °C - Borda	1100 °C - Borda
1	166,792	242,23	402,121	500,879
2	160,296	296,351	406,705	457,867
3	162,131	299,89	409,759	461,134
4	163,984	304,331	372,959	455,031
5	162,118	313,572	425,501	515,292
Média	163,1	291,27	403,4	478
Desvio Padrão	2,46	4,68	19,2	28
Coef. De Var.	1,51	1,84	4,75	5,85

Tabela 5 – Resultados obtidos nos ensaios de microindentação na região da borda das amostras.

utilizadas em escala industrial, em relação a microdureza Vickers, é possível afirmar que a liga Ti-47Nb apresenta-se como uma alternativa na utilização na área biomédica.

5.7 Ensaio de Molhabilidade

Na superfície de ligas metálicas, existem ligações que surgem devido a energia livre de superfície característica desse material. A sua magnitude pode determinar a natureza química dessa ligação e sua capacidade de interagir com a água ou proteínas. Em se tratando de uma liga com possível aplicação como biomaterial, a capacidade de interação com essas proteínas ou com o fluido sanguíneo pode ser um fator determinante em uma resposta cicatricial. Tal magnitude de energia pode ser quantificada por meio de ensaios de molhabilidade, onde por meio dele, é possível medir o ângulo de contato entre o líquido testado e a superfície da amostra. Quando a resultante desta interação gera ângulos de contato superiores a 90° , é possível afirmar que a superfície é hidrofóbica, e para resultados menores, conclui-se que a superfície é hidrofílica (59) (60).

A figura 29 mostra alguns dos resultados de molhabilidade obtidos para a liga Ti-47 Nb nas 4 condições desenhadas para este estudo. Para este ensaio, cada amostra foi testada 5 vezes com uma gota de água destilada contendo aproximadamente 2mm^3 .

Na tabela 6 é possível observar os valores dos ângulos de contato em função do tempo encontrados para as diferentes condições testadas.

A partir dos resultados obtidos, constata-se que houve uma relevante diminuição do ângulo de contato entre a liga sem tratamento térmico comparado com os grupos de amostras que sofreram tratamento térmico, sendo o menor valor de ângulo obtido para a amostra tratada a 1100°C .

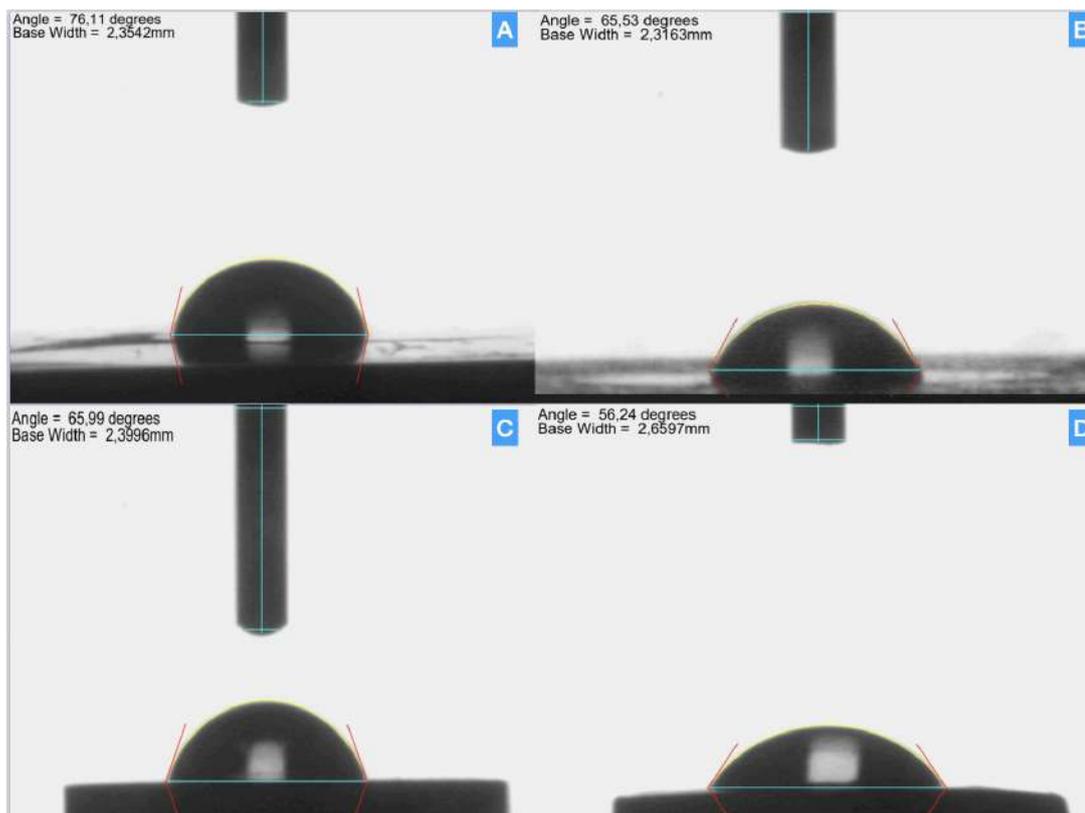
Como pode ser observado a partir das análises anteriores, as amostras que receberam tratamento térmico seguido de têmpera apresentaram alta presença de precipitados. Essa presença na matriz é responsável pelo aumento da energia livre de superfície, deixando a liga mais disponível para reações químicas.

Dos grupos analisados, os menores valores obtidos para os ângulos de contato foram respectivamente para as amostras de 1100°C , 900°C , 1000°C e STT. Tais resultados parecem refletir a presença das fases α e da fase ω , uma vez que a existência desses precipitados está associada a defeitos cristalinos resultantes do processo de têmpera, sobretudo na região de borda a qual a alta presença de contornos de grão representam regiões de alta energia, justificando, portanto, uma maior interação com o líquido e o menor ângulo de contato com as amostras.

Apesar de ligas tradicionalmente utilizadas em aplicações biomédicas como a F136 (Ti-6Al-4V ELI) tradicionalmente apresentarem valores menores de molhabilidade, a análise somente do ângulo de contato é um parâmetro incompleto, uma vez que a composição química da liga constitui alta relevância na biocompatibilidade. Sendo assim a busca por ligas com desempenho semelhante mas que apresentem maior biocompatibilidade, desperta interesse de pesquisadores por novas possibilidades (61) (62).

Ângulo de Contato ($^{\circ}$)			
Amostras	0 seg	15 seg	30 seg
STT	$62,75 \pm 3,51$	$57,66 \pm 6,35$	$56,67 \pm 1,35$
900 $^{\circ}\text{C}$	$63,23 \pm 4,42$	$57,86 \pm 2,83$	$54,48 \pm 3,06$
1000 $^{\circ}\text{C}$	$60,71 \pm 6,51$	$58,09 \pm 3,88$	$55,21 \pm 2,93$
1100 $^{\circ}\text{C}$	$50,33 \pm 3,74$	$48,46 \pm 5,03$	$47,49 \pm 5,12$

Tabela 6 – Valores obtidos para os ângulos de contato entre os diferentes grupos testados

Figura 29 – Resultado do ensaio realizado em goniômetro. As letras A, B, C e D representam respectivamente as amostras STT, 900 $^{\circ}\text{C}$, 1000 $^{\circ}\text{C}$ e 1100 $^{\circ}\text{C}$.

5.8 Resistência à Corrosão

Por meio das curvas de polarização é possível analisar o comportamento das ligas quanto à resistência à corrosão. De maneira geral, observa-se que o perfil das curvas descreve o comportamento típico de metais que sofrem passivação, onde um patamar de corrente é analisado devido à formação de um filme de óxido protetor sobre a superfície do metal, que inibe a evolução de processos corrosivos.

Baseado nesses princípios eletroquímicos, os valores de potenciais de corrosão (E_{corr}) e corrente de corrosão (C_{corr}) são utilizados para prever a resistência à corrosão dos materiais, maiores valores de E_{corr} e menores valores de C_{corr} indicam uma maior resistência à corrosão (63).

A figura 30 letras A, B, C, D correspondem as curvas de polarização potenciodinâmica obtidas para ensaios em solução de NaCl 0,9 % das ligas Ti-47Nb sem tratamento térmico e com tratamento térmico seguida de têmpera nas temperaturas de 900 °C, 1000 °C e 1100 °C respectivamente. Os resultados revelam que os ensaios realizados de maneira isolada entre os grupos, as amostras apresentaram uma resistência à corrosão semelhante.

As letras B, C e D da figura 30 indicam que a medida de polarização potenciodinâmica em NaCl 0,9% para os grupos que sofreram tratamento térmico apresentaram resistência à corrosão semelhante. As ligas apresentaram uma excelente resistência à corrosão com uma grande região passiva que é característica comum também das ligas de titânio sem elementos de liga (62).

Na figura 31 representa a sobreposição gráfica das curvas obtidas para os 4 grupos que participaram deste ensaio. A partir da imagem, é possível verificar que o deslocamento à direita das curvas referentes aos grupos tratados termicamente indica que a submissão das ligas à altas temperaturas seguidas de têmpera diminuiu a resistência à corrosão e isto pode estar associado a um aumento da energia de superfície que também foi observado nas análises de molhabilidade.

Apesar dos grupos submetidos à têmpera mostrarem valores próximos de resistência à corrosão entre si, como evidenciado na figura 31. Ainda é possível observar que existem diferenças no comportamento da curva relativa a cada grupo de amostras. Tal resultado parece ser consequência da formação das diferentes fases após o tratamento realizado. Dessa maneira, podemos dizer que a presença de diferentes fases afetou negativamente a resistência à corrosão. Observa-se que em todas as condições analisadas, a liga submetida aos tratamentos térmicos apresentou um maior valor de corrente comparado a condição sem tratamento.

As diferentes faixas de temperatura ao qual as ligas foram submetidas não afetou a formação da camada protetora de óxido, no entanto as condições de tratamento térmico geraram um deslocamento da região anódica da curva para maiores valores de densidade de corrente.

Tais resultados indicam que mesmo quando há quebra do filme passivo, o patamar de corrente é rapidamente reestabelecido com a repassivação do metal. Esse comportamento apresenta um importante papel na característica de corrosão de uma liga, evidenciando mais uma vez o excelente potencial da liga Ti-47Nb para aplicações biomédicas.

Dentre os grupos analisados a condição que foi submetida a tratamento térmico e apresentou melhor resistência à corrosão foi a liga a 900 °C. Pode se observar que esta apresentou uma menor corrente comparado com as demais. Essa menor corrente é observada tanto no ramo anódico quanto no ramo catódico.

A partir das curvas da figura 30 e 31 e os dados da tabela 7 verifica-se uma boa

Amostra	E _{corr} (V)	C _{corr} (A/cm ²)
Ti-47Nb STT	-0,304 ± 0,015	1,499x10 ⁻⁵ ± 0,018
Ti-47Nb 900 °C	-0,338 ± 0,021	2,382x10 ⁻⁵ ± 0,027
Ti-47Nb 1000 °C	-0,151 ± 0,028	5,211x10 ⁻⁶ ± 0,031
Ti-47Nb 1100 °C	-0,274 ± 0,031	1,972x10 ⁻⁶ ± 0,019

Tabela 7 – Dados obtidos das curvas de polarização anódica das ligas Ti-47Nb entre os diferentes grupos testados.

resistência à corrosão para todas as amostras Ti-47Nb analisadas. Baseado nos princípios eletroquímicos, os valores de potenciais de corrosão (E_{corr}) e corrente de corrosão (C_{corr}) são utilizados para prever a resistência à corrosão dos materiais. A condição que apresentou menor resistência à corrosão foi a amostra a 1000 °C. Nessa condição foi observado a presença de uma quebra de potencial, formando um potencial de pite, em que ocorre a quebra do filme próximo ao potencial de 2V.

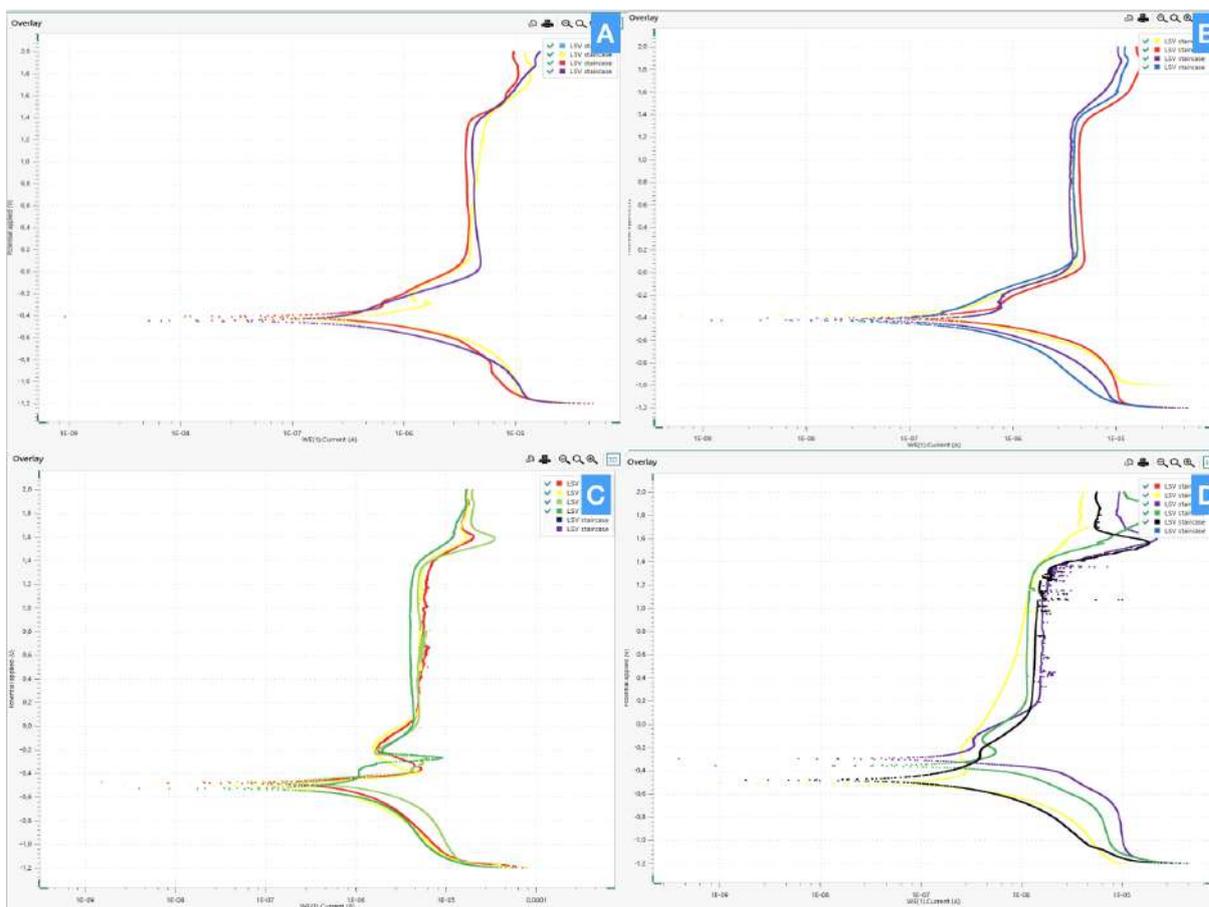


Figura 30 – Curvas de polarização potenciodinâmica. As letras A, B, C, D representam respectivamente as amostras STT, 900 °C, 1000 °C e 1100 °C.

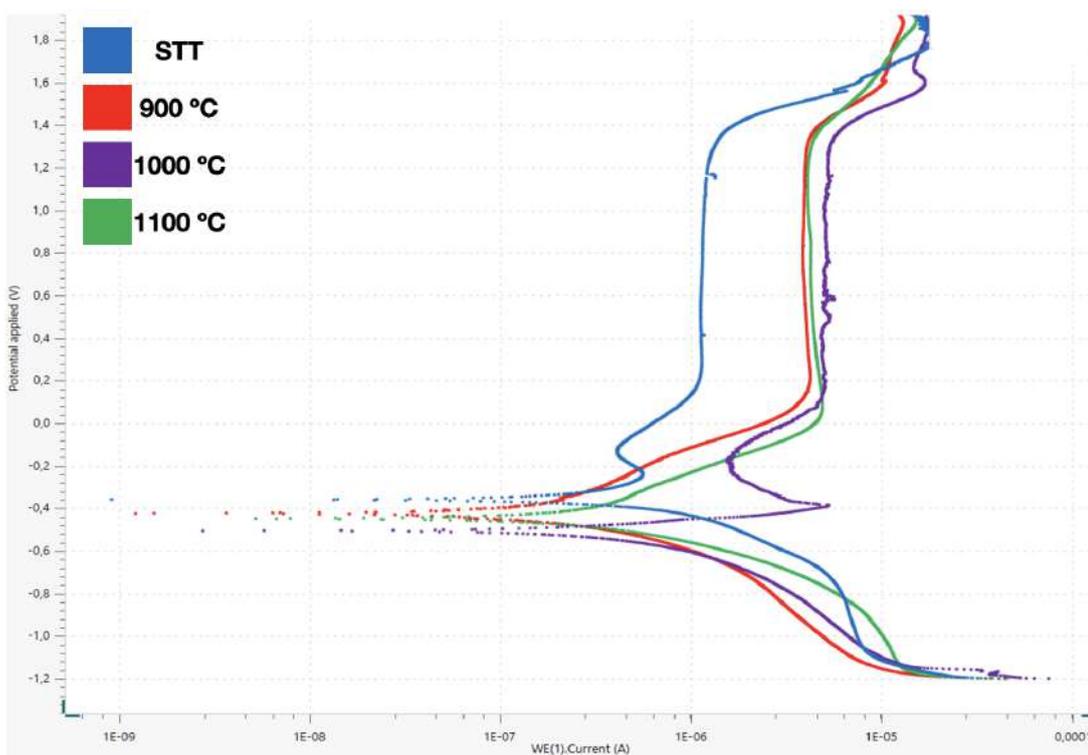


Figura 31 – Curvas sobrepostas dos ensaios realizados nos diferentes grupos testados.

6 CONCLUSÕES

Os resultados encontrados demonstram grande potencial de aplicação para a liga Ti-47Nb na utilização como biomaterial.

A liga Ti-47Nb na condição STT apresenta matriz β monofásica, no entanto, as ligas tratadas termicamente por 6 horas seguida de têmpera apresentaram matriz β com precipitados das fases α' e α'' em microscopia óptica e eletrônica de varredura.

Tais ocorrências foram confirmadas por meio das análises em microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e DRX, além de evidenciar o aparecimento da fase ω .

Quanto à microdureza Vickers, todas as amostras submetidas a tratamento térmico obtiveram aumento nos valores de dureza, sobretudo na região da borda das amostras. Tal efeito parece ser consequência da presença das fases β -metaestáveis. Dentre os grupos estudados, as amostras tratadas a 1100°C obtiveram os maiores valores de dureza na região de borda das amostras.

Para os ensaios de molhabilidade, o grupo submetido a temperatura de 1100°C obtiveram os menores valores de ângulo de contato, sugerindo uma melhor interação com fluidos corpóreos para esse tipo de tratamento.

Em relação a resistência à corrosão, foi verificado que a precipitação de novas fases aumentou a resistência à corrosão das ligas em meio de NaCl 0,9%.

Os resultados trazem indícios conclusivos de que o tratamento térmico seguido de têmpera é capaz de influenciar positivamente o desempenho mecânico e negativamente a resistência a corrosão da liga Ti-47Nb, justificando sua possível utilização como alternativa as demais ligas de Ti já disponíveis no setor biomédico com um olhar de ressalva para possíveis contraindicações.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Ante ao exposto neste trabalho e com o objetivo de obter um melhor entendimento do comportamento da liga Ti-47Nb, é sugerido a realização de novos tratamentos térmicos com as amostras encapsuladas em tubo de quartzo, ou então fazer o tratamento em vácuo, a fim de vislumbrar melhor a padronização do aparecimento dos precipitados α e ω .

Analisar a influência dos tratamentos térmicos no desempenho mecânico da liga por meio da avaliação do módulo de elasticidade sob diferentes condições.

Determinar outras propriedades mecânicas, tais como resistência à tração, limite de escoamento, resistência à compressão e resistência à fadiga.

Avaliar o efeito dos tratamentos térmicos na energia de superfície em meio aquoso e influência na rugosidade da superfície.

Investigar a resistência à corrosão por meio de análise do potencial de circuito aberto e polarização potencioestática, em meios fluoretados e sob fluidos sanguíneos.

Realizar ensaios de biocompatibilidade *in vitro* e *in vivo* comparando resultados em condições com e sem tratamentos térmicos.

REFERÊNCIAS

- 1 POWERS, J. M.; WATAHA, J. C. *Dental materials-E-book: properties and manipulation*. [S.l.]: Elsevier Health Sciences, 2014.
- 2 HADDAD, M. F.; PELLIZZER, E. P.; MAZARO, J. V. Q.; VERRI, F. R.; FALCÓN-ANTENUCCI, R. M. Conceitos básicos para a reabilitação oral por meio de implantes osseointegrados: parte i: influência do diâmetro e do comprimento. *Rev. Odontol. Araçatuba (Impr.)*, p. 30–37, 2008.
- 3 SOUSA, N. S. de. Anvisa-perguntas e respostas-rdc de 23/03/2020. ASF: Associação Saúde da Família, 2020.
- 4 BELLAN, N. *Diretrizes regulatórias aplicáveis à cadeia dos produtos para saúde*. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2016.
- 5 TORRES, C. A. M. P. et al. Caracterização de ligas de titânio em implantes dentários. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2021.
- 6 WATAHA, J. C. Biocompatibility of dental casting alloys: a review. *The Journal of prosthetic dentistry*, Elsevier, v. 83, n. 2, p. 223–234, 2000.
- 7 ZLOWODZKI, M.; WILLIAMSON, S.; COLE, P. A.; ZARDIACKAS, L. D.; KREGOR, P. J. Biomechanical evaluation of the less invasive stabilization system, angled blade plate, and retrograde intramedullary nail for the internal fixation of distal femur fractures. *Journal of orthopaedic trauma*, LWW, v. 18, n. 8, p. 494–502, 2004.
- 8 EISENBARTH, E.; VELTEN, D.; MÜLLER, M.; THULL, R.; BREME, J. Biocompatibility of β -stabilizing elements of titanium alloys. *Biomaterials*, Elsevier, v. 25, n. 26, p. 5705–5713, 2004.
- 9 THIRD, J. W.; KLAASSEN, C. *Fundamentos em toxicologia de Casaret e Doull*. [S.l.]: Porto Alegre: AMGH, 2012.
- 10 BRAY, J. Properties and selection: Nonferrous alloys and special purpose materials. *ASM Metals handbook*, ASM International, v. 92, 1990.
- 11 MISCH, C. *Implantes dentais contemporâneos*. [S.l.]: Elsevier Brasil, 2011.
- 12 BANERJEE, D.; WILLIAMS, J. Perspectives on titanium science and technology. *Acta Materialia*, Elsevier, v. 61, n. 3, p. 844–879, 2013.
- 13 GEPREEL, M. A. H.; NIINOMI, M. Biocompatibility of ti-alloys for long-term implantation. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, Elsevier, v. 20, p. 407–415, 2013.
- 14 CHEN, Q.; THOUAS, G. A. Metallic implant biomaterials. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, Elsevier, v. 87, p. 1–57, 2015.
- 15 LEYENS, C.; PETERS, M. *Titanium and titanium alloys: fundamentals and applications*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2003.

- 16 GEETHA, M.; SINGH, A. K.; ASOKAMANI, R.; GOGIA, A. K. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants—a review. *Progress in materials science*, Elsevier, v. 54, n. 3, p. 397–425, 2009.
- 17 HAO, Y.; LI, S.; SUN, S.; YANG, R. Effect of zr and sn on young's modulus and superelasticity of ti–nb-based alloys. *Materials Science and Engineering: A*, Elsevier, v. 441, n. 1-2, p. 112–118, 2006.
- 18 ABDEL-HADY, M.; FUWA, H.; HINOSHITA, K.; KIMURA, H.; SHINZATO, Y.; MORINAGA, M. Phase stability change with zr content in β -type ti–nb alloys. *Scripta Materialia*, Elsevier, v. 57, n. 11, p. 1000–1003, 2007.
- 19 GEETHA, M.; SINGH, A.; GOGIA, A.; ASOKAMANI, R. Effect of thermomechanical processing on evolution of various phases in ti–nb–zr alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 384, n. 1-2, p. 131–144, 2004.
- 20 SIGNOR, F. et al. Produção e caracterização de ligas de ti-nb sinterizados em sal fundido. Universidade Federal de Santa Maria, 2022.
- 21 BANERJEE, S.; MUKHOPADHYAY, P. *Phase transformations: examples from titanium and zirconium alloys*. [S.l.]: Elsevier, 2010.
- 22 ZHANG, Y.; LIU, H.; JIN, Z. Thermodynamic assessment of the nb-ti system. *Calphad*, Elsevier, v. 25, n. 2, p. 305–317, 2001.
- 23 MOFFAT, D.; LARBALESTIER, D. The competition between the alpha and omega phases in aged ti-nb alloys. *Metallurgical Transactions A*, Springer, v. 19, n. 7, p. 1687–1694, 1988.
- 24 BÖNISCH, M.; STOICA, M.; CALIN, M. Routes to control diffusive pathways and thermal expansion in ti-alloys. *Scientific reports*, Nature Publishing Group, v. 10, n. 1, p. 1–9, 2020.
- 25 LU, J.; GE, P.; LI, Q.; ZHANG, W.; HUO, W.; HU, J.; ZHANG, Y.; ZHAO, Y. Effect of microstructure characteristic on mechanical properties and corrosion behavior of new high strength ti-1300 beta titanium alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 727, p. 1126–1135, 2017.
- 26 NIINOMI, M.; LIU, Y.; NAKAI, M.; LIU, H.; LI, H. Biomedical titanium alloys with young's moduli close to that of cortical bone. *Regenerative biomaterials*, Oxford University Press, v. 3, n. 3, p. 173–185, 2016.
- 27 RAO, S.; USHIDA, T.; TATEISHI, T.; OKAZAKI, Y.; ASAO, S. Effect of ti, al, and v ions on the relative growth rate of fibroblasts (1929) and osteoblasts (mc3t3-e1) cells. *Bio-medical materials and engineering*, IOS Press, v. 6, n. 2, p. 79–86, 1996.
- 28 COSTA, B. C.; TOKUHARA, C. K.; ROCHA, L. A.; OLIVEIRA, R. C.; LISBOA-FILHO, P. N.; PESSOA, J. C. Vanadium ionic species from degradation of ti-6al-4v metallic implants: In vitro cytotoxicity and speciation evaluation. *Materials Science and Engineering: C*, Elsevier, v. 96, p. 730–739, 2019.
- 29 WILLIS, J.; LI, S.; CREAN, S. J.; BARRAK, F. N. Is titanium alloy ti-6al-4 v cytotoxic to gingival fibroblasts—a systematic review. *Clinical and experimental dental research*, Wiley Online Library, v. 7, n. 6, p. 1037–1044, 2021.

- 30 NIINOMI, M.; NAKAI, M. Titanium-based biomaterials for preventing stress shielding between implant devices and bone. *International journal of biomaterials*, Hindawi, v. 2011, 2011.
- 31 RAFFA, M. L.; NGUYEN, V.-H.; HERNIGOU, P.; FLOUZAT-LACHANIETTE, C.-H.; HAIAT, G. Stress shielding at the bone-implant interface: Influence of surface roughness and of the bone-implant contact ratio. *Journal of Orthopaedic Research®*, Wiley Online Library, v. 39, n. 6, p. 1174–1183, 2021.
- 32 HERNÁNDEZ, J. S. G. *Análises microestruturais e mecânica da liga Ti-53% Nb produzida por fusão seletiva a laser usando pós esféricos e irregulares*. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2020.
- 33 FAN, J.; LI, J.; KOU, H.; HUA, K.; TANG, B.; ZHANG, Y. Influence of solution treatment on microstructure and mechanical properties of a near β titanium alloy ti-7333. *Materials & Design*, Elsevier, v. 83, p. 499–507, 2015.
- 34 BAGARIATSKII, I. A.; NOSOVA, G.; TAGUNOVA, T. Factors in the formation of metastable phases in titanium-base alloys. In: *Soviet Physics Doklady*. [S.l.: s.n.], 1958. v. 3, p. 1014.
- 35 DOBROMYSLOV, A.; ELKIN, V. The orthorhombic α -phase in binary titanium-base alloys with d-metals of v–viii groups. *Materials Science and Engineering: A*, Elsevier, v. 438, p. 324–326, 2006.
- 36 BANUMATHY, S.; MANDAL, R.; SINGH, A. Structure of orthorhombic martensitic phase in binary ti–nb alloys. *Journal of Applied Physics*, American Institute of Physics, v. 106, n. 9, p. 093518, 2009.
- 37 BRAMMER, W. J.; RHODES, C. Determination of omega phase morphology in ti-35% nb by transmission electron microscopy. *Philosophical Magazine*, Taylor & Francis, v. 16, n. 141, p. 477–486, 1967.
- 38 NG, H. P.; DEVARAJ, A.; NAG, S.; BETTLES, C. J.; GIBSON, M.; FRASER, H. L.; MUDDLE, B. C.; BANERJEE, R. Phase separation and formation of omega phase in the beta matrix of a ti–v–cu alloy. *Acta Materialia*, Elsevier, v. 59, n. 8, p. 2981–2991, 2011.
- 39 BÖNISCH, M.; PANIGRAHI, A.; CALIN, M.; WAITZ, T.; ZEHETBAUER, M.; SKROTZKI, W.; ECKERT, J. Thermal stability and latent heat of nb–rich martensitic ti–nb alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 697, p. 300–309, 2017.
- 40 SOUZA, S. A. D. *Ensaio mecânicos de materiais metálicos: Fundamentos teóricos e práticos*. [S.l.]: Editora Blucher, 1982.
- 41 MARTINS, J. R. S. J. Efeito de oxigênio na biocompatibilidade e propriedades da liga ti-15mo. Universidade Estadual Paulista (Unesp), 2010.
- 42 NAG, S.; BANERJEE, R.; FRASER, H. Microstructural evolution and strengthening mechanisms in ti–nb–zr–ta, ti–mo–zr–fe and ti–15mo biocompatible alloys. *Materials Science and Engineering: C*, Elsevier, v. 25, n. 3, p. 357–362, 2005.
- 43 ALVES, V.; GONÇALVES, R.; APARECIDO, R.; STROPA, J.; VIEIRA, G.; CAVALHEIRO, A. Aspectos do processo de síntese da cerâmica do titanato de cobre e cálcio obtida pelo método sol-gel. *ANAIS DO ENIC*, 2017.

- 44 MORAIS, L. S. d.; GUIMARÃES, G. S.; ELIAS, C. N. Liberação de íons por biomateriais metálicos. *Revista Dental Press de Ortodontia e Ortopedia Facial*, SciELO Brasil, v. 12, p. 48–53, 2007.
- 45 MONTEIRO, E. dos S.; RESENDE, Y. F.; ALMEIDA, A. C. C. de; FERNANDES, D. J.; ELIAS, C. N. Cobem-2017-1016 mechanical properties of ti-47nb and ti-30nb-8zr alloys.
- 46 SABARÁ, E. W. F. Caracterização microestrutural e avaliação da resistência à corrosão de aços inoxidáveis austeníticos utilizados em aplicações como biomateriais. 2013.
- 47 FOOK, N. C. M. L. et al. Resistência a corrosão em ligas de tininb resultantes do processo de fusão a plasma-skull para aplicações como biomateriais. Universidade Federal de Campina Grande, 2021.
- 48 REYES, K.; KUROMOTO, N.; CLARO, A. A.; MARINO, C. Electrochemical stability of binary tinb for biomedical applications. *Materials Research Express*, IOP Publishing, v. 4, n. 7, p. 075402, 2017.
- 49 TESTING, A. A. S. for; MATERIALS. Astm e112-10: Standard test methods for determining average grain size. In: ASTM USA. [S.l.], 1996.
- 50 DAI, N.; ZHANG, L. C.; ZHANG, J.; CHEN, Q.; WU, M. Corrosion behavior of selective laser melted ti-6al-4 v alloy in nacl solution. *Corrosion Science*, Elsevier, v. 102, p. 484–489, 2016.
- 51 ZHAO, B.; WANG, H.; QIAO, N.; WANG, C.; HU, M. Corrosion resistance characteristics of a ti-6al-4v alloy scaffold that is fabricated by electron beam melting and selective laser melting for implantation in vivo. *Materials Science and Engineering: C*, Elsevier, v. 70, p. 832–841, 2017.
- 52 AFZALI, P.; GHOMASHCHI, R.; OSKOUEI, R. H. On the corrosion behaviour of low modulus titanium alloys for medical implant applications: A review. *Metals*, mdpi, v. 9, n. 8, p. 878, 2019.
- 53 HECHT, U.; WITUSIEWICZ, V.; DREVERMANN, A.; ZOLLINGER, J. Grain refinement by low boron additions in niobium-rich tial-based alloys. *Intermetallics*, Elsevier, v. 16, n. 8, p. 969–978, 2008.
- 54 KA, A.; HJ, K. The effects of heating rate on austenite grain growth in a ti-modified sae 8620 steel with controlled niobium additions. *ISIJ international*, The Iron and Steel Institute of Japan, v. 47, n. 7, p. 1034–1041, 2007.
- 55 HON, Y. H.; WANG, J. Y.; PAN, Y. N. Composition/phase structure and properties of titanium-niobium alloys. *Materials transactions*, The Japan Institute of Metals and Materials, v. 44, n. 11, p. 2384–2390, 2003.
- 56 ANDRADE, P. G. d. et al. Efeito do processo de recristalização na microestrutura e propriedades mecânicas da liga ti-nb-sn. Universidade Federal de Sergipe, 2017.
- 57 PEREZ, J. M. R. Refusão superficial por laser de ligas de ti-nb sinterizadas.
- 58 SUN, J. H. Examination of α'' , α' and ω phases in a β -type titanium–niobium metal. *Materials Testing*, De Gruyter, v. 64, n. 12, p. 1720–1732, 2022.

- 59 ELIAS, C. N.; OSHIDA, Y.; LIMA, J. H. C.; MULLER, C. A. Relationship between surface properties (roughness, wettability and morphology) of titanium and dental implant removal torque. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, Elsevier, v. 1, n. 3, p. 234–242, 2008.
- 60 GITTENS, R. A.; SCHEIDELER, L.; RUPP, F.; HYZY, S. L.; GEIS-GERSTORFER, J.; SCHWARTZ, Z.; BOYAN, B. D. A review on the wettability of dental implant surfaces ii: Biological and clinical aspects. *Acta biomaterialia*, Elsevier, v. 10, n. 7, p. 2907–2918, 2014.
- 61 NING, C.; DING, D.; DAI, K.; ZHAI, W.; CHEN, L. The effect of zr content on the microstructure, mechanical properties and cell attachment of ti–35nb–xzr alloys. *Biomedical Materials*, IOP Publishing, v. 5, n. 4, p. 045006, 2010.
- 62 MONTEIRO, E. dos S.; SOARES, F. M. de S.; NUNES, L. F.; SANTANA, A. I. C.; BIASI, R. S. de; ELIAS, C. N. Comparison of the wettability and corrosion resistance of two biomedical ti alloys free of toxic elements with those of the commercial astm f136 (ti–6al–4v) alloy. *Journal of Materials Research and Technology*, Elsevier, v. 9, n. 6, p. 16329–16338, 2020.
- 63 RAIMUNDO, L. B. *Avaliação da resistência à corrosão de titânio comercialmente puro submetido à desinfecção química e polarização em salivas artificiais com diferentes pHs*. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2010.