

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Basílio Serrano de Sousa Filho

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO EM CORROSÃO DE LIGAS TITÂNIO-NÍOBIO
OBTIDAS POR FUSÃO A PLASMA E INJEÇÃO EM MOLDE METÁLICO VISANDO
APLICAÇÕES BIOMÉDICAS**

Campina Grande – PB

2015

Basílio Serrano de Sousa Filho

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO EM CORROSÃO DE LIGAS TITÂNIO-NÍOBIO
OBTIDAS POR FUSÃO A PLASMA E INJEÇÃO EM MOLDE METÁLICO
VISANDO APLICAÇÕES BIOMÉDICAS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de **Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais**.

Orientador: Prof. Dr. Carlos José de Araújo

Co-Orientador: Prof. Dr. Renato Alexandre Costa de Santana

Campina Grande – PB

2015

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

S725e Sousa Filho, Basílio Serrano de.
Estudo do comportamento em corrosão de ligas titânio-nióbio obtidas por fusão a plasma e injeção em molde metálico visando aplicações biomédicas / Basílio Serrano de Sousa Filho. – Campina Grande, 2015.
145 f. : il. color.

Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia dos Materiais) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2015.
"Orientação: Prof. Dr. Carlos José de Araújo, Prof. Dr. Renato Alexandre Costa de Santana".
Referências.

1. Ligas de Titânio. 2. Ligas de Ti-Nb. 3. Resistência à Corrosão.
4. Biomateriais. I. Araújo, Carlos José de. II. Santana, Renato Alexandre Costa de. III. Título.

CDU 669.295(043)

VITAE DO CANDIDATO

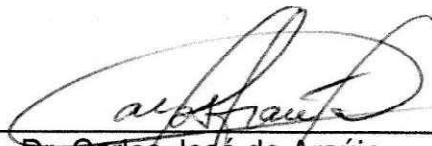
- Graduação em Medicina pela Universidade Federal da Paraíba (1979).
- Especialista em Cardiologia e Cirurgia Cardiovascular pela SBC e CFM.
- Mestre em Ciências e Engenharia de Materiais pela UFCG (2010).

BASÍLIO SERRANO DE SOUSA FILHO

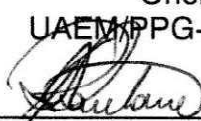
**ESTUDO DO COMPORTAMENTO EM CORROSÃO DE LIGAS TITÂNIO – NIÓBIO
POR FUSÃO A PLASMA E INJEÇÃO EM MOLDE METÁLICO VISANDO
APLICAÇÕES BIOMÉDICAS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de **Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais**.

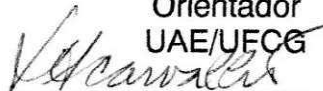
Aprovado em: 31/08/2015



Dr. Carlos José de Araújo
Orientador
UAEM/PPG-CEMat/UFCG



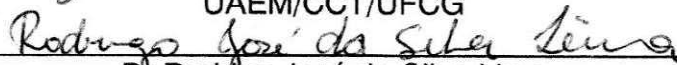
Dr. Renato Alexandre Costa de Santana
Orientador
UAE/UFCG



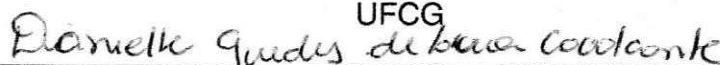
Dr.ª Laura Hecker de Carvalho
Examinadora Interna
UAEMa/PPG-CEMat/UFCG



Dr. Wanderley Ferreira de Amorim Junior
Examinador Externo
UAEM/CCT/UFCG



Dr. Rodrigo José da Silva Lima
Examinador Externo
UFCG



Dr.ª Danielle Guedes de Lima Cavalcante
Examinadora Externa
DEMA/UFPB

À Deus, à minha família, aos meus mestres e aos meus orientadores, pela confiança em me conceder mais este desafio. Agradeço a proteção e a força para a conclusão deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Aos professores doutores Luciana da G. Fernandes Vieira, Gelmires de Araújo Neves, Romualdo R. Menezes, últimos coordenadores do PPG-CEMat, aos membros dos respectivos colegiados, pela convivência, pela amizade, quando da nossa participação no referido Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da UAEMat da UFCG.

À professora Laura Hecker de Carvalho pela orientação durante a conclusão da dissertação de mestrado. Agradeço de coração, o incentivo, a dedicação, o carinho, a compreensão e a amizade dedicada a esse “desorientado”.

Ao professor Carlos José de Araújo pela convivência, pelo incentivo pelo ingresso as bases tecnológicas dos metais inteligentes, pela motivação, imprescindíveis, na concretização deste trabalho. Agradeço pela amizade “forjada” nos momentos mais difíceis.

Ao professor Renato Alexandre Costa de Santana pela postura “emocionante”, pioneira, fundando e incentivando laboratórios de eletroquímica, no Curso de Química do CES da UFCG em Cuité e na UAEM do campus de Campina Grande, cuja orientação e colaboração foram marcantes na conclusão deste trabalho. Agradeço a essa convivência e amizade resistiva “à corrosão”.

Ao Prof. Wanderley Ferreira de Amorim Júnior, da UAEM-UFCG, pela maneira como se dedicou aos projetos que resultaram na conclusão da célula eletroquímica e da bancada hemodinâmica, sem as quais este trabalho não teria sido concluído.

Aos docentes do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia dos Materiais, em especial aos professores: Prof. Marcus Vinícius, Prof. Heber Carlos, Prof^a. Crislene, Prof. Rodrigo, Prof. Hélio, Prof. Tomás, pela colaboração, pelo incentivo durante o mestrado, durante a seleção do doutorado e durante a submissão de trabalhos à REMAP.

A todos docentes da Unidade Acadêmica de Engenharia Mecânica da UFCG, especialmente Prof. Marco Antônio, Prof. Walman, Prof. João Batista, Prof.

Manassés, Prof. Juscelino, Prof. Celso e tantos outros, pela amizade, pelo (como me receberam nas dependências da Unidade, pelos incentivos, pelas orientações nas disciplinas da pós-graduação.

À minha amiga Márcia pela amizade, carinho e atenção, também por me ajudar com as suas orientações, e pela sua intransigência na defesa do regulamento do Programa.

Aos meus queridos amigos e colegas do PPG-CEMat e PPGEM, especialmente Tatianny, Zoroastro, Leonardo, Luiz, Fernandinho, Jackson, João Vitor, Rafael, Emerson, Anderson, Arthur, Márcio, Diego, Eudes e todos aqueles que de alguma forma contribuíram, com este trabalho, pela acolhida, pela ajuda, e pelo carinho que me trataram durante todo este tempo.

Aos mestrandos e doutorandos do LaMMEA-UAEM-UFCG, do CERTIBIO-PPGCEMat-UFCG, PPGEM-UFCG, CES-CUITÉ-UFCG, aos amigos do SENAI-CG, sem os quais os projetos e os ensaios realizados, não teriam se tornado realidade.

Aos amigos, colegas, e colaboradores do ICCP, CARDIODIAGNÓSTICO, RADIOIMAGEM, ANGIOCARDIO, da UAMED-UFCG, do HU-ALCIDES CARNEIRO, do HOSPITAL JOÃO XXIII e da CLÍNICA SANTA CLARA, pelo carinho, pela compreensão e por não deixarem na minha ausência, durante o curso de mestrado e no doutorado, comprometer nossos atendimentos.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo suporte financeiro para a condução desta pesquisa,

Agradeço a todos meus irmãos e irmã, Piragibe, Breno (in memoriam), Paulo, Jorge e Fabíola, sobrinhos e sobrinhas, a todos que direta ou indiretamente me incentivaram ou contribuíram para a realização deste sonho. A conclusão deste trabalho não seria possível sem a presença, apoio e amizade de todos vocês.

RESUMO

O objetivo deste trabalho é produzir ligas de titânio-nióbio (Ti-Nb) pelo processo de fusão a plasma seguido de moldagem por injeção em molde metálico (PSPP, plasma skull push-pull). As ligas de Ti-Nb foram produzidas com teores crescentes de nióbio correspondentes a 5, 10, 15, 20 e 30 % (em peso). Essas ligas foram caracterizadas quanto a sua composição química, microestrutura, propriedades mecânicas e resistência à corrosão, visando futuras aplicações biomédicas. A microestrutura observada nestas ligas variou em função da concentração de Nb, manifestando-se na variação dos tamanhos de grãos, estando presentes nos contornos de grãos camadas de fase α nucleadas, placas de Widmanstätten e inclusas na matriz intragranular lamelas da fase α ou fase β nucleadas. As análises de difração de raios X revelaram picos característicos das fases α , α' , α'' e β . Nas concentrações entre 5 a 10%p de Nb, observou-se predominantemente as fases α e α' . Nas concentrações entre 15 e 20%p de Nb se alternaram as fases α , α' , α'' e β . A concentração de 30%p de Nb apresentou as fases α'' e β , sendo a β em maiores proporções. Os resultados de microdureza registraram a dependência quanto à microestrutura, presente em cada composição. O módulo de elasticidade (E) foi influenciado pelas fases constituintes, por alterações da microestrutura, apresentando correlação direta com o teor de Nb. As ligas Ti-Nb foram submetidas a ensaios eletroquímicos de corrosão segundo a norma ASTM F2129-15, e utilizando fluido corporal simulado (SBF), à temperatura corpórea (37°C). Avaliou-se a influência dos teores de Nb sobre as medidas de polarização potenciodinâmica linear (PPL) e a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). A resistência à corrosão das ligas Ti-10Nb e Ti-30Nb foi superior à das outras composições, embora haja ocorrência de formação de filmes de passivação em todas as ligas estudadas. O circuito elétrico equivalente, obtido dos diagramas de impedância, confirma a formação dos filmes de passivação, mais evidentes nas concentrações anteriormente citadas.

Palavras-Chave: Ligas de titânio, Ligas Ti-Nb, Resistência à corrosão, Biomateriais, Microdureza, Módulo de elasticidade.

ABSTRACT

The objective of this work is to produce titanium alloys, niobium (Nb-Ti) by plasma fusion process followed by injection molding metal mold (PSPP, plasma push-pull skull). The Ti-Nb alloys were produced with increasing levels of niobium corresponding to 5, 10, 15, 20 and 30% (by weight). These alloys were characterized for their chemical composition, microstructure, mechanical properties and corrosion resistance, aiming future biomedical applications. The microstructure observed in such alloys varies with the concentration of Nb, manifesting itself in the range of grain sizes being present in the contours of grain layers of α nucleated phase Widmanstätten plates and included in the intragranular array plates of the α phase or phase β nucleated. The analysis of X-ray diffraction showed the characteristic peaks of phases α , α' , α'' and β . At concentrations of 5 to 10 wt% of Nb, it was observed predominantly the α phase and α' . In concentrations between 15 and 20 wt% Nb alternated phases α , α' , α'' and β . The concentration of 30 wt% Nb presented phases α' and β , with the β in higher proportions. The microhardness results reported in dependence on the microstructure present in each composition. The modulus of elasticity (E) is influenced by the constituent phases, changes the microstructure, having a direct correlation with the Nb content. The Ti-Nb alloys were subjected to electrochemical corrosion tests according to ASTM F2129-15, and using simulated body fluid (SBF) at body temperature (37 °C). We evaluated the influence of N levels on linear potentiodynamic polarization measurements (PPL) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The corrosion resistance of Ti-10Nb and Ti-30Nb alloy was superior to other compositions, although there is occurrence of formation of passivating films on all studied alloys. The electrical equivalent circuit obtained from the impedance diagrams, confirms the formation of passivation films, most evident in the concentrations mentioned above.

Keywords: titanium alloys, Ti-Nb alloys, corrosion resistance, Biomaterials, Microhardness, modulus.

PUBLICAÇÕES

SOUSA FILHO, B. S.; RODRIGUES, L. F. A.; BARBOZA, K. R. A., ARAÚJO, C. J.; CARVALHO, L. H. Preliminary characterization of Ni-Ti shape memory alloys for surface treatment by laser. In: Brazilian MRS Meeting (XI Encontro da SBPMat), Florianópolis-SC, 2012.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Classificação dos biomateriais	20
Figura 2 - Comparação de densidade de alguns elementos metálicos	25
Figura 3 – Formação de ligas de titânio. (a) Células unitárias das fases β e α do titânio. (b) Diagramas de fases esquemáticos mostrando a influência de diferentes elementos de liga no titânio.....	27
Figura 4 – Diagrama de fases do titânio em função da temperatura e pressão.	35
Figura 5 - (a) Célula unitária da estrutura ortorrômbica da fase α' e (b) Célula unitária da estrutura hexagonal da fase ω	36
Figura 6 - Representação esquemática de célula unitária hexagonal compacta da fase α onde, para o titânio puro, $a = 0,295$ nm, $c = 0,468$ nm com os átomos posicionados em (0,0,0) e (1/3, 2/3, 1/2).....	37
Figura 7 - Influência dos elementos de liga no diagrama de equilíbrio das ligas de titânio.....	39
Figura 8 - Representação esquemática da célula unitária cúbica de corpo centrado da fase β com $a = 0,328$ nm com os átomos posicionados em (0,0,0) e (1/2, 1/2, 1/2)	40
Figura 9 - Processo de deformação em fases $\alpha+\beta$ – fragmentação e globularização da fase α	43
Figura 10 - Relação entre (E) e teor de Nb em ligas binárias temperadas e envelhecidas	44
Figura 11 - Módulos de Elasticidade de diversas ligas para aplicações biomédicas.	45
Figura 12 - Efeito do teor de elementos intersticiais na resistência mecânica e na ductilidade do titânio puro	46
Figura 13 - Diagrama de fases do sistema binário Ti-Nb	48
Figura 14 - Diagrama de fases binário exibindo possíveis transformações de fase em ligas de titânio com produtos de decomposição da fase β	48
Figura 15 - Transformações de fases no estado sólido observadas em ligas de titânio isomorfos.....	51
Figura 16 - Efeito de elementos de liga na estabilidade das fases α e β em ligas de titânio.....	55
Figura 17 - Diagrama de Pourbaix para o nióbio e o titânio, ambos diluídos com água a 25 °C	60
Figura 18 – Dupla camada de Helmholtz	62
Figura 19 - Modelos de Dupla Camada Elétrica:a) Modelo de Helmholtz; b) Modelo de Gouy e Chapman; c) Modelo de Stern; d) Modelo de Grahame.	63
Figura 20 - Diagrama de Evans: conceito de polarização de uma pilha de corrosão. (Ec) potencial catódico em circuito aberto; (Ea) potencial anódico em circuito aberto;	

(E_{corr}) potencial de corrosão; (I_o) densidade de corrente de intercâmbio; (I_{corr}) densidade de corrente de corrosão.....	65
Figura 21 - Gráfico obtido durante um teste de polarização cíclica.....	66
Figura 22 - Diagrama que mostra o efeito do oxigênio sobre a densidade de corrente (Sato, 1978).....	69
Figura 23 - Representação de uma curva de polarização anódica exibindo passividade (Destefani, 1990).....	72
Figura 24 - Representação esquemática da estrutura cristalina (célula unitária) do rutilo – TiO_2	75
Figura 25 - Representação esquemática da estrutura cristalina (célula unitária) do pentóxido de nióbio Nb_2O_5	76
Figura 26 - Retas de Tafel.....	80
Figura 27 – O potencial de corrosão (E_{corr}), ou potencial de estabilização, é calculado onde as taxas de corrosão das reações anódicas e catódicas são iguais	81
Figura 28 - Fabricação das ligas Ti-Nb. (a) Diagrama esquemático mostrando o processamento das ligas; (b) Forno a plasma, modelo Discovery All, marca EDG Equipamentos e Controles. Ao lado do mesmo encontra-se o molde de conformação do lingote Ti-Nb (Lammea – UAEM – UFCG).	86
Figura 29 - Imagem da célula de corrosão com o permutador de calor e do equipamento PG STAT 30 da AUTOLAB utilizados nas medidas de corrosão (Laboratório de corrosão eletroquímica – CES – UFCG).	89
Figura 30 – Tarugos de Ti-Nb como produzidos (as cast) e posteriormente fatiados em forma de disco.....	90
Figura 31 – Imagens de microscopia óptica da superfície da liga Ti-5Nb com ampliações de 50x e 100x.....	91
Figura 32 – Imagens de MEV da liga Ti-5Nb com ampliação de 1000x (a) Imagem obtida com elétrons secundários, (b) Imagem obtida com elétrons retroespalhados.	92
Figura 33 – Imagens de microscopia óptica da superfície da liga Ti-10Nb com ampliações de 50x e 100x.....	92
Figura 34 – Imagens de MEV da liga Ti-10Nb com ampliação de 1000x (a) Imagem obtida com elétrons secundários e (b) Imagem obtida com elétrons retroespalhados.	93
Figura 35 – Imagens de microscopia óptica da liga Ti-15Nb com ampliações de 50x e 100x.	94
Figura 36 – Imagens de MEV da liga Ti-15Nb com ampliação de 1000x (a) Imagem obtida com elétrons secundários e (b) Imagem obtida com elétrons retroespalhados.	94
Figura 37 – Imagens de microscopia óptica da liga Ti-20Nb com ampliações de 50x e 100x.	95

Figura 38 – Imagens de MEV da liga Ti-20Nb com ampliação de 1000x (a) Imagem obtida com elétrons secundários e (b) Imagem obtida com elétrons retroespalhados.	95
Figura 39 – Imagens de microscopia óptica da liga Ti-30Nb com ampliações de 50x e 100x.	96
Figura 40 – Imagens de MEV da liga Ti-30Nb com ampliação de 300x (a) Imagem obtida com elétrons secundários e (b) Imagem obtida com elétrons retroespalhados.	96
Figura 41 – Imagem do MEV e espectro de EDS da liga Ti-5Nb (fase α)	98
Figura 42 - Imagem do MEV e espectro de EDS da liga Ti-10Nb (fase α).	99
Figura 43 - Imagem do MEV e espectro de EDS da liga Ti-15Nb (fase α + fase β).	100
Figura 44 - Imagem do MEV e espectro de EDS da liga Ti-20Nb (fase α + fase β).	101
Figura 45- Imagem do MEV e espectro de EDX da liga Ti-30Nb (fase β).	102
Figura 46 - Estruturas cristalinas existentes no Ti cp.	103
Figura 47 - Difrátogramas de raios X para as ligas Ti-Nb nas diferentes proporções comparadas com o Ti-cp.	105
Figura 48 - Padrões de DRX e refinamento Rietveld das ligas Ti-Nb com 5%, 10% e 15% (em peso) de Nb.	106
Figura 49 - Padrões de DRX e refinamento Rietveld das ligas Ti-Nb 20% e 30% (em peso) de Nb.	106
Figura 50 – Valores de microdureza e módulo de elasticidade das ligas Ti-Nb.	112
Figura 51- Curvas de PPL para as ligas Ti-Nb sem tratamento térmico.	114
Figura 52–Diagramas de impedância de Nyquist para as ligas Ti-Nb obtidas em potencial de circuito aberto.	116
Figura 53- Circuitos elétricos equivalentes para a análise dos espectros de impedância.	116
Figura 54 – Esquema da célula encamisada para ensaios de corrosão aquosa.	130
Figura 55 – Fotografia da célula encamisada para ensaios de corrosão aquosa.	130
Figura 56 – Projeto detalhado da célula encamisada para ensaios de corrosão aquosa	131
Figura 57 - Imagem da célula de corrosão com o permutador de calor e do equipamento PG STAT 30 da AUTOLAB utilizados nas medidas de corrosão (Laboratório de corrosão eletroquímica – CES – UFCG).	131
Figura 58 – Fotografia da bancada hemodinâmica (corrosão sob fadiga).	132

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Elementos estabilizadores e neutros utilizados pelas ligas de titânio	26
Tabela 2 - Propriedades e características selecionadas do titânio, comparada com alguns metais competidores.....	28
Tabela 3 - Sumário de propriedades do nióbio forjado.....	41
Tabela 4 - Composição química nominal em peso das ligas Ti-Nb produzidas nesse trabalho.	86
Tabela 5–Medidas de composição química da liga Ti-5Nb por espectrometria de energia de raios X em MEV.....	97
Tabela 6 - Medidas de composição química da liga Ti-10Nb por espectrometria de energia de raios X em MEV.....	98
Tabela 7 - Medidas de composição química da liga Ti-15Nb por espectrometria de energia de raios X em MEV.....	99
Tabela 8 - Medidas de composição química da liga Ti-20Nb por espectrometria de energia de raios X em MEV.....	100
Tabela 9 - Medidas de composição química da liga Ti-30Nb por espectrometria de energia de raios X em MEV.....	101
Tabela 10- Parâmetros cristalográficos da liga Ti-5Nb.....	107
Tabela 11- Parâmetros cristalográficos da liga Ti-10Nb.....	107
Tabela 12 - Parâmetros cristalográficos da liga Ti-15Nb.....	108
Tabela 13 - Parâmetros cristalográficos da liga Ti-20Nb.....	109
Tabela 14 - Parâmetros cristalográficos da liga Ti-30Nb.....	110
Tabela 15-. Valores de (E_{corr}) e (R_p) para as ligas Ti-Nb.....	113

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- AVC** - Derrames cerebrais
- ATC** - Angioplastia Transluminal Coronariana Percutânea
- ANVISA** - Agência Nacional de Vigilância Sanitária
- A_f** - Temperatura de Término da Transformação Austenítica;
- A_i** - Temperatura de Início da Transformação Austenítica;
- CCC** - Cúbica de Corpo Centrado
- CNPq** - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico;
- CE** - Células Endoteliais
- CML** - Células Musculares Lisas
- DAC** – Doença arterial coronariana
- DALYs**- *Disability Adjusted Life Years*
- DRX** - Difractometria de raios-X
- DSC** - Calorimetria exploratória diferencial
- DCVs** - Disfunção da Homeostase Genética
- EMF** –Efeito Memória de Forma;
- EMFR** - Efeito Memória de Forma Reversível;
- EMFS** - Efeito Memória de Forma Simples;
- HCP** - Hexagonal Compacta
- IBGE** -Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
- IAM**- Infarto agudo do miocárdio
- ICC** - insuficiência cardíaca
- IR** - insuficiência renal
- LMF** - Ligas com efeito de Memória de Forma
- LaMMEA**-Laboratório Multidisciplinar de Materiais e Estruturas Ativas
- M_i**- Temperatura de Início da Transformação Martensítica;
- M_f** - Temperatura de Término da Transformação Martensítica;
- MO** - Microscopia Ótica,
- MEV** - Microscopia eletrônica de varredura
- MS** - Morte súbita
- OMS** - Organização Mundial da Saúde
- PSP** -Plasma Skull Push-Pull
- Ra** - Rugosidade de Superfície

RL - Rugosimetria a laser

SMA - Shape Memory Alloys

T – Temperatura;

T_f - Temperatura do Ponto de Fusão

TV - Ponto de Vaporização

UFCG – Universidade Federal de Campina Grande

USP – Universidade de São Paulo

UNESP- Universidade Estadual Paulista

UNICAMP – Universidade Estadual de Campinas

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
2.1	Aspectos metalúrgicos das ligas de titânio	23
2.2	Classificação das ligas de titânio	29
2.2.1	Ligas de titânio α e quase- α	30
2.2.2	Ligas de titânio $\alpha+\beta$	30
2.2.3	Ligas de titânio quase- β	31
2.2.4	Ligas de titânio β	32
2.2.5	Ligas β -metaestáveis e β -estáveis.....	33
2.4	Ligas β -titânio (titânio-nióbio).....	41
2.5	Noções básicas de corrosão.....	56
2.5.1	Termodinâmica, cinética e passividade	58
2.5.2	Resistência à corrosão	73
2.5.3	Corrosão em meios aquosos (líquidos corpóreos).....	76
2.5.4	Técnicas de polarização cíclica	78
2.5.5	Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	82
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	84
3.1	Fabricação das ligas Ti-Nb	84
3.2	Técnicas de Caracterização	86
3.2.1	Metalografia	86
3.2.2	Microscopia ótica	87
3.2.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	87
3.2.5	Refinamento de Rietveld.....	88
3.2.6	Microdureza e módulo de elasticidade.....	88
3.2.7	Avaliação da resistência à corrosão	88
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	90
4.1	Fabricação das ligas Ti-Nb	90

4.2 Análise de microestrutura por microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura	91
4.3 Análise composicional por espectroscopia de energia dispersiva (EDS).....	96
4.4 Difração de raios X (DRX)	102
4.5 Avaliações de dureza e módulo de elasticidade	111
4.6 Avaliação da resistência à corrosão	113
5 CONCLUSÕES	117
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	119
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	120
ANEXO 1 – CÉLULAS DE ENSAIOS DE CORROSÃO	130
ANEXO 2 – BANCADA DE ENSAIO DE CORROSÃO ESTÁTICA EM OPERAÇÃO	131
ANEXO 3 – BANCADA HEMODINÂMICA DE ENSAIO EM OPERAÇÃO	132

1 INTRODUÇÃO

O século XXI tem assistido a aumentos ímpares na expectativa de vida da população mundial. Ao longo dos dois últimos séculos, com o advento das ondas de desenvolvimento humano, modificações dos perfis ambientais e transformações socioeconômicas, a civilização humana conquistou um futuro de criatividade, informação, tecnologia e significativa modificação dos padrões epidemiológicos das doenças e das principais causas de morte na escala planetária (Tofler, 1980).

O pool genético (patrimônio genético), a partir do qual derivaram os genótipos individuais dos seres humanos atuais, mudou muito pouco nos últimos 35 mil anos, considerado o último período de tempo durante o qual esse patrimônio genético humano coletivo interagiu com as circunstâncias bioambientais típicas daquelas para as quais foi originalmente selecionado (Eaton *et al.*, 1988). Na época pré-histórica surgiu o Genótipo de Poupança (Thrifty Genotype), de vital importância para os nossos ancestrais pré-históricos, que eram basicamente caçadores e, não raramente passavam dias sem conseguir o alimento (Eaton *et al.*, 1988).

Essa incompatibilidade entre a nossa formatação original e as circunstâncias ambientais atuais, determinando uma dissonância entre os genes da “idade da pedra” e o ambiente da “sociedade da informação, da era espacial e mais recentemente do autoconhecimento”, leva a uma ruptura dos complexos sistemas homeostáticos ancestrais. As rápidas alterações culturais que ocorreram durante os últimos 10 mil anos não foram acompanhadas por quaisquer adaptações genéticas possíveis, especificamente porque muitas destas alterações culturais ocorreram em apenas 200 anos (Abuissa *et al.*, 2005).

Desde 2008, e nos anos subsequentes, 54% da população do mundo passaram a habitar em áreas urbanas. A melhoria na qualidade de vida decorre de avanços no campo da medicina, de controles epidemiológicos e de políticas públicas de saneamento básico, aumentando expressivamente a expectativa de vida da população mundial, alcançando índices superiores aos 70 anos, nos países mais desenvolvidos. Estudos do Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada (IPEA) indicam que em 2050, a população com idade acima de 60 anos passará de 20,3% para 36,6% no continente europeu, de 16,2% para 27,2% na América do Norte e de 8%

para 22,5% na América Latina e Caribe. Em relação ao Brasil, a estimativa é que na metade desse século a população acima de 60 anos atinja a marca de 30%, sendo 6% desse montante com idade superior a 80 anos (Jaccoud *et al.*, 2005).

Diante dos resultados desses estudos, efetivou-se planejar, aplicar e fortalecer políticas de saúde que ampliem os serviços de prevenção e tratamento de doenças que afetam pessoas idosas, tais como as doenças crônico-degenerativas (doenças cérebro cardiovasculares, doenças pulmonares crônicas, diabetes mellitus, artrites, artroses, etc), acidentes (trânsito - responsável por 2,1% das mortes mundiais e domésticos), perda da mobilidade resultante de fraturas e à degeneração das articulações (OMS, 2015).

Em paralelo, estes dados também indicam a necessidade do incremento de pesquisas científicas para o desenvolvimento de biomateriais inorgânicos (poliméricos, cerâmicos, compósitos e metálicos) e orgânicos, calcados em imprescindíveis observações clínicas, avaliações de biocompatibilidade relacionadas a interações moleculares (orgânicas e inorgânicas), bem como entre um implante e o seu sítio hospedeiro (Ratner *et al.*, 2004). A Figura 1 mostra a classificação dos materiais usados em bioimplantes.



Figura 1 - Classificação dos biomateriais

Adicionalmente, os biomateriais metálicos se tornaram os materiais bioimplantáveis mais utilizados, e entre eles destacam-se o aço inoxidável (ASTM F138), o Titânio puro (c.p.), as ligas β -titânio (Nitinol, Ti_6Al_4V e mais recentemente as ligas β -titânio não tóxicas), as ligas de Ni-Ti (Nitinol) e a liga Cr-Co. Tecnicamente, o método mais eficaz para melhorar a biocompatibilidade desses materiais é melhorar sua bioatividade (composição química, microestrutura, porosidade, rugosidade), bem como suas propriedades gerais (toxicidade, métodos de processamento, módulo de elasticidade, resistência mecânica, resistência à corrosão, etc.).

Estudos recentes demonstram que os implantes biometálicos trabalham sob a ação de complexos carregamentos mecânicos em meios orgânicos. A redução do módulo de elasticidade a valores mais próximos aos dos tecidos orgânicos, adjacentes ao local do implante, visam a evitar o fenômeno de “stress shielding”. Esse fenômeno ocorre devido à transferência não homogênea de tensões entre o implante e o tecido adjacente (mais evidente no osso), sendo responsável pela condução da reabsorção tecidual (osso) (James *et al.*, 2008).

Para estudar a bioatividade dos materiais implantáveis, vários modelos, *in vitro*, tem sido propostos com o objetivo de compreender as respostas (reações) imunológicas que ocorrem entre o bioimplante e o tecido vivo do hospedeiro (apoptose, necrose, e secreção de matriz extracelular (MEC)), no caso de materiais tóxicos; formação de uma cápsula de tecido fibroso (reação de corpo estranho (RCE), no caso de materiais atóxicos inertes; formação de uma interface contínua entre o tecido e o implante (sinalização célula à célula, a correlação entre componentes de atividades celulares), e substituição tecidual no caso de materiais biodegradáveis (Kasemo, 1983).

Ensaio mecânicos de tração, impacto, compressão, flexão, dureza, fadiga, e fluência determinam a tolerância ao carregamento dos materiais metálicos com aplicação em bioimplantes. Estudos visando a compreensão dos fenômenos de resistência à corrosão, em meio fisiológico, demonstraram a dissolução de metais como níquel (Ni), alumínio (Al) e vanádio (V); estes responsáveis pela liberação de mediadores pró-inflamatórios e osteolíticos. O Ni é responsável por reações de hipersensibilidade dermatológicas, respiratórias e renais (Park e Shearer, 1983). O Al ficou em desuso graças à descoberta da sua relação com doenças neurodegenerativas, incluindo a encefalopatia da diálise, a esclerose lateral

amiotrófica, a demência do Parkinsonismo e a doença de Alzheimer (Kawahara, 2005). O Vanádio também está em desuso, pela sua dificuldade na osteointegração e limitação do tempo de vida útil das próteses, bem como pelo elevado módulo de elasticidade das ligas de titânio com adição de vanádio, em relação ao osso (100 GPa vs 10 a 30 GPa do osso humano) (Morais *et al.*, 2007).

Neste contexto, as ligas binárias de Titânio, especialmente as ligas β -titânio, classificadas como “níquel free”, compostas pelos seguintes elementos Nb, Mo, Ta e Zr, vêm sendo desenvolvidas para diferentes aplicações como material biometálico. No presente trabalho, foram produzidas e caracterizadas ligas metálicas β -titânio do sistema Ti-Nb, com quantidades de nióbio variando entre 5 e 30 % em peso. As ligas foram produzidas por fusão a plasma seguida de injeção em molde metálico, sendo posteriormente analisadas em seu estado “como produzido”, sem qualquer tratamento térmico posterior. Foram realizados ensaios de caracterização da composição química (EDS), física (microestrutura, difração de raio-X), propriedades mecânicas (microdureza, módulo de elasticidade) e resistência à corrosão segundo a norma ASTM F2129-15, utilizando ensaios eletroquímicos com fluido corporal simulado (SBF), à temperatura do corpo humano (37°C). Avaliou-se a influência dos teores de nióbio sobre os resultados dos valores da polarização potenciodinâmica linear (PPL) e da espectroscopia de impedância de eletroquímica (EIE), em cada uma das composições das ligas metálicas Ti-Nb, para posterior confirmação da formação de filmes de passivação, pelo uso de circuitos elétricos equivalentes.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica para esta pesquisa teve por objetivo principal fornecer uma visão geral da investigação científica sobre as ligas de titânio (ligas β -titânio), isentas de níquel e outros elementos tóxicos aos meios orgânicos, quanto à sua composição química, propriedades químicas, físicas, tribológicas, funcionais, mecânicas, técnicas de processamento, biocompatibilidade e resistência à corrosão.

2.1 Aspectos metalúrgicos das ligas de titânio

Em contraste com outros materiais em uso na antiguidade, e com as necessidades crescentes à sobrevivência de nossos ancestrais, o desenvolvimento de utensílios, armas e produtos metálicos dependiam da invenção e controle dos processos metalúrgicos. No princípio, na idade do bronze (2200-800 a.C.), esse desenvolvimento ocorreu pela união do cobre ao estanho, seguindo-se a idade do ferro (1100-450 a.C.), quando técnicas de fundição e forjas foram desenvolvidas.

A ocorrência de um novo e desconhecido elemento em areias ferruginosas (Cornwall, Inglaterra), negra e magnética (a ilmenite, FeTiO_3) foi relatada em 1791. Depois de isolar a "areia preta" conhecida como "ilmenita" (FeTiO_3), William Justin Gregor (1791), retirou o ferro e produziu um óxido impuro de um novo elemento, que ele chamou de "mechanite" devido à localização onde foi encontrado. Quatro anos depois, Martin Heinrich Klaproth, um químico alemão, isolou o óxido de titânio a partir de um tipo de mineral produzido na Hungria conhecido como "rutilio" (TiO_2), que de forma independente o nomeou o elemento de "Titanium" em homenagem aos Titãs (filhos poderosos de Urano e Gaia, da mitologia grega), para indicar a dificuldade de extraí-lo do mineral (Zhang *et al.*, 2011).

O titânio (Ti) é um metal de transição (22º elemento da tabela periódica), com número de massa 47.867 g/mol, cuja configuração eletrônica é $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^2, 4s^2$ (Leyens, 2003). A camada "d" é parcialmente preenchida, com grande possibilidade para formação de soluções sólidas substitucionais com a maioria dos elementos de liga, com mais ou menos 20% do raio atômico do titânio (Long e Rack, 1998).

Em sua forma elementar, o Ti possui alto ponto de fusão, da ordem de 1678 °C, ponto de ebulição a 3270°C e massa específica variando entre 4,51 g/cm³ (α) a 20°C e 4,35 g/cm³ (β) a 885°C, excelente razão entre resistência mecânica (>400 MPa) e densidade (4,51 g/cm³) (Lutjering e Williams, 2003).

No ano de 1932, o "pai da indústria do titânio", o químico luxemburguês Milhelm Justin Kroll, utilizou o cálcio para produzir uma quantidade significativa de tetracloreto de titânio (TiCl₄), um raro haleto metálico, altamente volátil. No entanto, as propriedades metalúrgicas do Ti ganharam interesse mais tarde, no início da segunda Guerra Mundial, pela modificação do método de obtenção, utilizando-se o magnésio em vez do cálcio para reduzir o TiCl₄ em atmosfera inerte (argônio). Este método é chamado de "processo de Kroll", e ainda é o processo comercial mais utilizado (Processo de Kroll: $2 \text{ Mg} + \text{TiCl}_4 \rightarrow 2 \text{ MgCl}_2 + \text{Ti}$) (Gerdemann, 2001).

O titânio ocupa o posto de quarto elemento mais abundante depois do alumínio, ferro e magnésio, correspondendo a 0,6% entre os minerais encontrados na crosta terrestre. No entanto, nem o titânio em estado puro, nem minérios contendo alta concentração de titânio, foram encontrados na natureza (ilmenita e rutilo). Não há, até o presente momento, um processo contínuo para produzir titânio como ocorre com outros metais estruturais (Gerdemann, 2001).

Um elemento importante do custo de produção do Ti é a necessidade de reduzir os óxidos ou cloretos de Ti para a forma metálica. Ainda prevalece o modelo concebido por Kroll, com intenso consumo de energia. A TMCA (*Titanium Metals Company of America*), a primeira produtora comercial do titânio (1950), é até hoje rigidamente controlada pela associação americana para testes e materiais (ASTM) que padroniza testes para análise de materiais e estabelece, entre várias de suas normas, aquelas específicas para determinar os graus de contaminação do titânio e suas ligas, destinadas a suas inúmeras aplicações, sobretudo para aplicações médicas. Durante os últimos 20 anos, as práticas de produção do titânio e de suas ligas amadureceram mais rapidamente do que talvez qualquer outro material estrutural na história mundial da metalurgia (Wang, 1996).

As diferenças entre o titânio puro e os metais leves como magnésio e alumínio devem-se principalmente ao seu polimorfismo. A baixa densidade do Ti (aproximadamente 4,51g/cm³), associada à sua elevada resistência mecânica, conferem a este metal uma similaridade em relação às ligas duralumínicas, além do possível ganho de resistência mecânica por meio de tratamentos térmicos ou com a

adição de elementos na liga que mantenham sua baixa densidade, como mostra a Figura 2, comparando a densidade do Ti com outros elementos metálicos (Gerdemann, 2001).

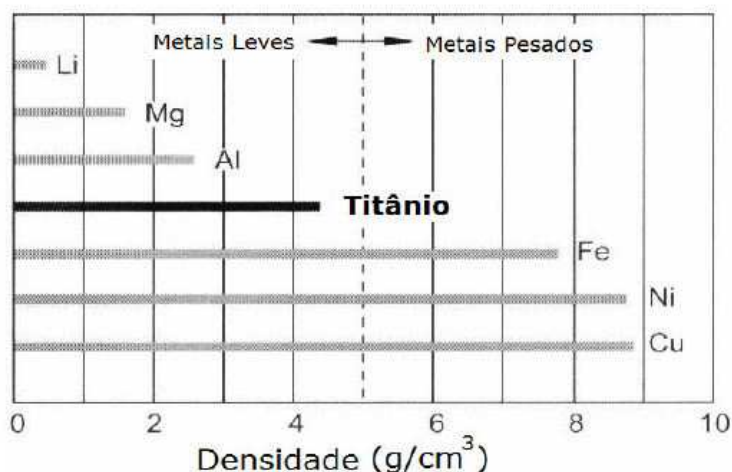


Figura 2 - Comparação de densidade de alguns elementos metálicos (Leyens, 2003).

O maior consumo de titânio ocorre na indústria química, devido à sua excelente resistência à corrosão, especialmente na presença de ácidos oxidantes. Em seguida vem a área aeroespacial, por suas propriedades adicionais de baixa taxa de fluência e boa resistência mecânica e à fadiga de baixo ciclo (ideal para uso em lâminas de rotação de turbinas e motores à gás), aplicações estruturais na aeronáutica, embarcações e automóveis de alta performance (eu prefiro o termo alto desempenho), relacionados ao fator peso/resistência, reduzindo significativamente o consumo de combustível (Donachie, 2000).

São encontrados cinco isótopos estáveis na natureza: Ti-46, Ti-47, Ti-48, Ti-49 e Ti-50, sendo o Ti-48 o mais abundante (73,8%). Ainda podem ser encontrados outros 11 radioisótopos, sendo os mais estáveis o Ti-44, com uma meia-vida de 5,76 minutos e o Ti-52, de 1,7 minutos. Para os demais, suas meia-vidas são de menos de 33 segundos, e a maioria destes com menos de meio segundo.

A manipulação microestrutural das ligas de titânio por meio de tratamentos térmicos baseia-se na nucleação e crescimento da fase α a partir da fase β ao se resfriar o material (Murakami, 1980). A estrutura hexagonal compacta do titânio puro (liga α -Ti com uma densidade de empacotamento estimada em $K_{hcp} = 0,74$) a baixas temperaturas transforma-se numa estrutura cúbica de corpo centrado (liga β -

Ti com densidade de empacotamento estimada em Kbcc = 0,68) em altas temperaturas (Banerjee e Williams, 2013). A temperatura exata de transformação ($\beta \rightarrow \alpha$), conhecida como β -transus, é fortemente influenciada por elementos intersticiais e substitucionais e dependem da pureza do metal (Silva *et al.*, 2012).

Os elementos intersticiais e substitucionais podem ser classificados como α -estabilizadores quando apresentam a característica de aumentar a temperatura da transformação alotrópica (elementos do grupo IIIA e IVA: alumínio, gálio e estanho) e elementos intersticiais (hidrogênio, carbono, nitrogênio e oxigênio). Já os β -estabilizadores reduzem a temperatura de transformação alotrópica (exemplo: elementos β -isomórficos, com destaques para os elementos de transição: vanádio, molibdênio e nióbio e elementos β -eutóides com destaques para o cromo, ferro e silício) e ainda o níquel, cobre e manganês. A Tabela 1 mostra os elementos estabilizadores e neutros utilizados nas ligas de titânio. Ao contrário dos α -estabilizadores, os β -estabilizadores dependem muito da concentração e da natureza dos elementos de liga, bem como da velocidade de resfriamento e da temperatura a partir da qual o resfriamento foi realizado (Lutjering e Williams, 2003).

Tabela 1 - Elementos estabilizadores e neutros utilizados pelas ligas de titânio

Estabilizadores		
	fase α	fase β
Intersticiais	carbono, nitrogênio, oxigênio	hidrogênio
Substitucionais	Adições de Al, Nd, B (estabilizam a fase α através de uma reação peritetoide)	Adições de V, Nb, Zr, Ta e Hf (promovem a decomposição desta fase por uma reação isomorfa) Adições de Fe, Mn, Pd e Si (promovem sua decomposição por reação do tipo eutetoide)

Fonte: Gerdemann (2001)

Outros elementos considerados neutros, como o estanho e o zircônio, apresentam pouca influência sobre a temperatura β -transus, podendo atuar como β -

estabilizadores quando utilizados em baixas concentrações (mais acentuados se incorpora a outros elementos betagênicos) e α -estabilizadores quando utilizados em altas concentrações (Banerjee e Williams, 2014).

A adição de elementos alfa-gênicos e beta-gênicos pode dar origem a uma região relativamente ampla, onde ambas as fases, α e β , coexistem (α , $\alpha+\beta$ e β) (Abuissa *et al.*, 2005), constituindo as bases para o desenvolvimento de uma grande diversidade de ligas com propriedades características, tornando possível trabalhar não só com a decomposição de soluções sólidas metaestáveis, mas também com as transformações alotrópicas, fases intermediárias e intermetálicas, que permitem a obtenção de diferentes microestruturas e propriedades (Kasemo, 1983) (Hann, 2006). A capacidade de manipulação destas propriedades depende do efeito da estabilidade da liga, e do comportamento físico e mecânico destas duas fases, tanto individualmente quanto em uma variedade de permutações e combinações microestruturais (Silva *et al.*, 2012). A inclusão de diferentes elementos de liga ao titânio provoca mudanças no aparecimento dessas novas fases, conforme pode ser observado na Figura 3 (Nag, 2008).

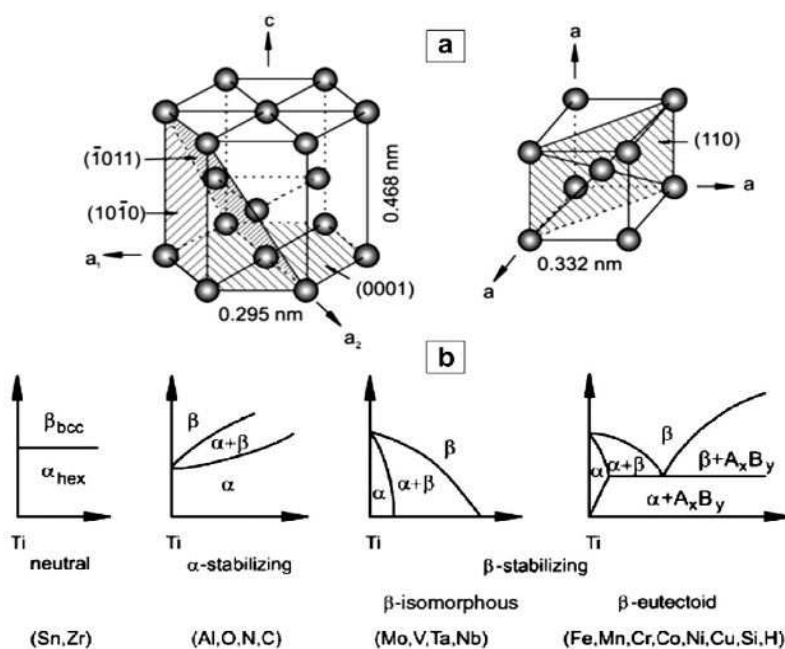


Figura 3 – Formação de ligas de titânio. (a) Células unitárias das fases β e α do titânio. (b) Diagramas de fases esquemáticos mostrando a influência de diferentes elementos de liga no titânio (Nag, 2008).

Quando as condições de equilíbrio são atingidas, a formação de fases estáveis é controlada pela minimização da energia livre de Gibbs (G). Caso essas condições não sejam alcançadas, são formadas as fases metaestáveis (em equilíbrio ou distante do mesmo), envolvendo respectivamente as fases α e β ou as fases α' , α'' e ω , decorrentes do aumento da energia livre de Gibbs e, resultantes da ação de tratamentos térmicos (aquecimento e/ou resfriamento) ou ainda, de variações de pressão (Souza, 2008). Dependendo do tipo de fase metaestável precipitada (em função do equilíbrio termodinâmico), é possível alterar propriedades, o que eventualmente, pode ser de interesse tecnológico.

Assim, as ligas fase α , são amplamente utilizadas em aplicações menos exigentes em termos de resistência mecânica e mais exigentes no que se refere à resistência à corrosão. O titânio e as suas ligas são reconhecidos por maximizar a eficiência da resistência mecânica e a estabilidade metalúrgica em altas temperaturas, por baixas taxas de fluência e previsível ruptura por tensão e fadiga de baixo ciclo (Donachie, 2000).

Na Tabela 2 foram selecionadas algumas propriedades e características do titânio.

Tabela 2 - Propriedades e características selecionadas do titânio, comparada com alguns metais competidores.

Propriedades Físicas	Ti	Nb	Al	Fe	Ni
Densidade (g/cm ³)	4.5	8.57	2.7	7.9	8.9
Ponto de Fusão (°C)	1670	2750	660	1538	1455
Condutividade térmica (W/mK) ⁴	15-22	53.7	221-	68-80	72-92
Módulo de Elasticidade (GPa)	Alta ⁺	Alta	72	Baixa	Baixa
Reatividade com Oxigênio			Alta		
Resistência à Corrosão					

Fonte: Hammond e Nutting (1977) – adaptada

Alternativamente, as ligas β , permitem o desenvolvimento de composições químicas e rotas de processamento que podem satisfazer diversificados requisitos que exigem adequada resistência mecânica, elevada resistência à fadiga, propriedades funcionais como memória de forma e superelasticidade, requisitos de baixo módulo de elasticidade, biocompatibilidade, e excelente resistência à corrosão devido à formação de filmes superficiais de TiO_2 , densos e aderentes e, bastante usados em aplicações médicas (Leyens, 2003).

O endurecimento dessas ligas de titânio pode ser obtido por intermédio do controle de grãos (por meio da formação de uma solução sólida e/ou precipitação de elementos intermetálicos). Estas ligas podem ser utilizadas no estado recozido ou recristalizado, para eliminar as tensões residuais causadas pelo processo de fabricação. A invariabilidade microestrutural favorece a pouca ou, a estreita faixa de forjamento, baixa ductilidade com forte tendência à formação de trincas internas e superficiais, boa resistência à fluência, provocando aumento da resistência mecânica e redução da tenacidade (Stepanov, 2012).

A grande afinidade do titânio pelo oxigênio permite a auto passivação, correspondente a formação de filmes superficiais densos e aderentes, compostos principalmente por óxidos de titânio (TiO_2), o que faz com que o material apresente grande resistência à corrosão (Joshi, 2006).

A solubilidade do nitrogênio, bem como a do oxigênio, também torna este metal incomum. Estes elementos são extremamente fortes α -estabilizadores, criando uma situação invulgar, onde a forma alotrópica com mais baixa temperatura (fase α) pode formar-se diretamente a partir do líquido, como uma fase intermediária desordenada (ex. Ti-27% em Sn). Também o Al, e o C atuam como fortes estabilizadores α , sendo mais utilizados para aumentar a temperatura de transformação alotrópica (Long e Rack, 1998). O hidrogênio estabiliza a fase β e se enquadra na categoria de formadores de eutetóide. Altos teores de oxigênio, como constituinte da liga, comprometem a resistência à fadiga e sua ductilidade, tornando estas ligas mais frágeis (Polemar, 1995).

2.2. Classificação das ligas de titânio

Nesta seção serão mostradas as classificações das ligas de titânio e suas principais aplicações.

2.2.1 Ligas de titânio α e quase- α

As ligas α são formadas por uma solução sólida de única fase (α), contendo apenas elementos alfa gênicos ou com pequenos teores de elementos β -estabilizantes (entre 2 a 5%), podendo ser encontradas comercialmente em quatro graus de acordo com a ASTM (American Society for Testing and Materials). Estas ligas não permitem qualquer retenção de fase β à temperatura ambiente, mesmo na forma metaestável. Esta subdivisão baseia-se na presença de teores de ferro, e de elementos α -estabilizadores, como o carbono, hidrogênio e oxigênio, que elevam as linhas de transformação α para $\alpha+\beta$ e de $\alpha+\beta$ para β , fazendo com que, mesmo uma liga resfriada no campo $\alpha+\beta$, permaneça termodinamicamente instável, transformando-se em α à temperatura ambiente (Oliveira *et al.*, 2007).

As ligas *near- α* possuem uma pequena fração volumétrica da fase β , inferior a 10%, devido à adição de elementos β -estabilizadores. Pequenas quantidades de elementos estabilizadores da fase β , fazem com que a expansão do campo $\alpha+\beta$ seja o suficiente para permitir que uma pequena quantidade de fase β possa ser retida em temperatura ambiente em equilíbrio metaestável, permitindo a transformação martensítica da fase β em α' (hexagonal compacta), dentro de uma faixa muito limitada, obtida com taxas de resfriamento rápidas, a partir do campo $\alpha+\beta$. Cada uma de suas formas alotrópicas exibem plasticidade distintas, resultante da sua estrutura cristalina e do número de diferentes sistemas de escorregamento. As tensões críticas de cisalhamento ocorrem em função dos intervalos de temperatura e do conteúdo de impurezas e elementos intersticiais (Zwicker, 2001).

As ligas *near- α* tem aplicação em altas temperaturas por combinarem resistência à fluência (característica das ligas α), com a resistência mecânica das ligas $\alpha+\beta$. Ambas as ligas não sofrem modificações no comportamento mecânico a partir de tratamentos térmicos (Lutjering e Williams, 2003).

2.2.2 Ligas de titânio $\alpha+\beta$

Estas ligas são formuladas para que a fase α (hexagonal compacta) e a fase β (cúbica de corpo centrado) coexistam em equilíbrio termodinâmico à temperatura ambiente, com quantidade, em volume, de fase β entre 10 e 30%. Estas ligas podem

ser obtidas utilizando-se elementos α -estabilizadores, para estabilizar a fase α e, β -estabilizadores, para estabilizar a fase β (Geetha *et al.*, 2009).

Alternativamente, ligas $\alpha+\beta$, compostas de duas fases oferecem uma gama de combinações de resistência, dureza e de elevada temperatura de aplicações. Estas propriedades as tornam atraentes em aplicações na indústria aeroespacial e na fabricação de outros produtos que exijam propriedades específicas em altas temperaturas de trabalho. É possível alterar a concentração dos elementos de liga, nas suas respectivas fases, devido à maior afinidade dos elementos com a estrutura cristalina (CCC), pela fase β . Em concentrações ainda mais altas de β -estabilizadores, onde a fase β pode ser retida pelo resfriamento rápido, estas ligas são conhecidas como ligas β metaestáveis (Lee *et al.*, 2002).

Além da composição química, distintos tratamentos térmicos aplicados (estas ligas possuem temperaturas de transição alotrópicas relativamente baixas), permitem variar amplamente a microestrutura (lamelar ou de Widmanstätten, equiaxial e bimodal) dessas ligas. A partir do controle dos tratamentos termomecânicos, é possível melhorar suas propriedades mecânicas, sensíveis às variações volumétricas das fases $\alpha+\beta$. De forma geral a precipitação da fase α , no resfriamento, ocorre preferencialmente nos contornos de grãos (Henning *et al.*, 2005).

2.2.3 Ligas de titânio quase- β

Estas ligas são desenvolvidas a partir da adição de elementos estabilizadores da fase β , em quantidade suficiente para que as linhas de transformação martensítica passem abaixo da temperatura ambiente, e para que a linha $\alpha+\beta/\beta$ -transus fique bem abaixo da temperatura de transformação alotrópica do titânio puro. Podem apresentar baixos teores de solutos estabilizadores de fase α , permitindo assim serem trabalhadas dentro do campo β à 800°C. A cinética da nucleação e crescimento da fase estável α é bastante lenta, possibilitando a manutenção da fase β metaestável à temperatura ambiente sem necessidade de resfriamento rápido.

A estrutura das ligas com β -estabilizadores é caracterizada por elevada resistência mecânica, baixa densidade, ótima estabilidade química e excelente combinação entre baixo módulo de elasticidade, elevada resistência à corrosão e

osteointegração. A quantidade de elementos β -estabilizadores é suficiente para reter um volume da fase β em temperaturas abaixo de 590 °C (equilíbrio termodinâmico), maior que 50%. Isto é causado pela fase β -metaestável que fica completamente retida durante resfriamentos lentos e rápidos (Laheurte *et al.*, 2010).

2.2.4 Ligas de titânio β

Nas ligas β , as concentrações de estabilizadores da fase β são suficientes apenas para que esta fase esteja em equilíbrio termodinâmico à temperatura ambiente, ou ainda, com cinética de nucleação e crescimento de α tão baixa que não há a ocorrência de α ou $\alpha + \beta$, predominando a fase β , após os tratamentos térmicos convencionais (Collings, 1984). Quando elementos estabilizadores de fase β , tais como o vanádio ou o molibdênio, e o próprio nióbio, são adicionados em quantidades superiores a um valor crítico, a estrutura à temperatura ambiente permanecerá inteiramente na fase β . Nesta formação as ligas de titânio apresentam uma estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC), onde predomina a fase beta (β -titânio). A fase β (beta) é encontrada apenas em temperaturas muito elevadas, a não ser que a liga de titânio seja misturada com elementos específicos (Weiss *et al.*, 1996).

Nas ligas de titânio contendo elementos de transição β -estabilizadores eutetóides (Fe, Mn, Cr), a transformação β eutetóide ($\alpha+\gamma$) ocorre lentamente. À velocidade de resfriamento normal, o ponto eutetóide está ausente, todavia à temperatura ambiente a estrutura pode revelar a fase β . Com elementos β -estabilizadores eutetóides simples (Cu, Au, Ag), a transformação β eutóide ($\alpha+\gamma$) ocorre mais rapidamente à temperatura ambiente, e a fase β , pode não aparecer. A presença do composto intermetálico γ pode levar à fragilidade e piorar as propriedades mecânicas da liga (Watters *et al.*, 2005).

Uma vez que as ligas β têm uma microestrutura metaestável, com tendência a se transformar gerando um equilíbrio das duas estruturas em condições de temperatura e pressão (atmosférica). A sua resistência mecânica é derivada da resistência intrínseca da estrutura β , mais a precipitação da fase α e de outras fases a partir da liga, através do tratamento térmico. No entanto, devido à instabilidade microestrutural destas ligas, a sua utilização é limitada a temperaturas inferiores a 250 °C (Destefani, 1990).

A fase β , apesar de apresentar estrutura cristalina CCC, não apresenta maior ductilidade quando comparada à fase α . Isto porque a estrutura hexagonal permite maclação, criando planos de deslizamento, além dos planos basais. A têmpera (com o resfriamento rápido) da fase β , em ligas de titânio contendo elementos de transição, provoca a transformação de fase pelo mecanismo martensítico com a formação de estruturas martensíticas metaestáveis α' (HCP) e α'' (ortorrômbica). Por esse motivo, esta liga apresenta maior densidade, menor resistência à fluência, e outra peculiaridade é que ocorre precipitação martensítica a partir da fase metaestável quando trabalhada a frio (Pathak *et al.*, 2014).

O pequeno tamanho de grão das ligas β e a estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) também determinam sua alta maleabilidade, que é a sua principal propriedade. As ligas β têm excelentes propriedades de endurecimento e respondem prontamente ao tratamento térmico. A formação de partículas α normalmente dispersas na fase β , e finalmente retidas, decorre dos tratamentos térmicos (Zhou *et al.*, 2003). Um tratamento térmico implica no tratamento comum da solução sólida, seguido de envelhecimento em temperaturas na faixa de 450-650 °C. As principais vantagens são a maior capacidade de trabalho a frio, comparada às ligas α , excelente usinabilidade, boa capacidade de endurecimento, resistência à corrosão e excelente comportamento de resistência à fadiga/ruptura (Watters *et al.*, 2005).

Uma desvantagem das ligas β é que a solubilidade do oxigênio nesta fase é limitada em comparação com as outras fases, devido à existência de menos interstícios na rede cúbica (menor densidade de empacotamento atômico). Em comparação com as ligas α de titânio, estas ligas (β -titânio) apresentam maior tensão de escoamento, e podem ser processadas a baixas temperaturas. Algumas ligas β -titânio podem ser deformáveis a frio e, podem alcançar maior resistência à corrosão (Murakami, 1980).

2.2.5 Ligas β -metaestáveis e β -estáveis

Ao contrário das ligas de titânio ($\alpha+\beta$), as ligas β -titânio metaestáveis não apresentam transformações martensíticas sobre têmpera à temperatura ambiente, resultando numa fase β -metastável.

As ligas de titânio puro (ASTM F67), Ti-6Al-4V (ASTM F1472), predominam entre os materiais para aplicação biomédica. No entanto, quando compostas por

materiais não tóxicos (Mo, Nb, Ta e Zn), tornam-se mais atraentes devido à sua biocompatibilidade mecânica (Watters *et al.*, 2005).

As variáveis de processamento podem ser mais facilmente controladas em relação às ligas do tipo α , ou $(\alpha+\beta)$, com o intuito de melhorar as propriedades, tais como menor módulo de elasticidade, aumento da resistência à corrosão e uma melhor resposta à integração tecidual (Souza, 2009).

As ligas de titânio respondem a tratamentos térmicos quando apresentam quantidade de fase β suficiente para que ocorra uma transformação microestrutural. O aquecimento das ligas temperadas (numa estreita faixa de temperatura), induz a uma decomposição das fases metaestáveis (α' , α'' e a fase ω). Caso esses processos se realizem nas estruturas iniciais α' ou α'' , trata-se de recozimento, caso se realizem na estrutura inicial de β (ω), trata-se do processo de envelhecimento (Watters *et al.*, 2005).

A têmpera do titânio deve ser realizada com uma taxa de resfriamento alta o suficiente para impedir a difusão durante o resfriamento. A ausência de difusão impede a decomposição da fase β durante o envelhecimento (aumento da resistência do material) (Niinomi *et al.*, 1999).

As ligas de titânio β -metaestáveis e β -estáveis não são termodinamicamente estáveis abaixo 883 °C. A micro-segregação é observada com o aumento do conteúdo do β -estabilizador. Análises de coeficientes de partição indicam que o nióbio e o molibdênio são os elementos mais susceptíveis de segregar. Quando há menores quantidades de elementos β -estabilizadores, a liga é classificada como β -metaestável, sendo a quantidade destes elementos suficientes para reter um volume da fase- β na temperatura ambiente, maior de 50%. Os elementos Fe, Cr, Si, Mn, Ni, Cu e H são considerados os β -eutetóides mais potentes, decompondo-se em $\alpha + \text{Ti}_x\text{A}_y$, onde A é o elemento betagênico adicionado (Moffat e Larbaleister, 1988).

Dependendo do tipo de fase metaestável precipitada por alteração das condições termodinâmicas, é possível alterar propriedades, o que eventualmente pode ser de interesse tecnológico. A têmpera com resfriamento rápido pode resultar no aparecimento da fase ω , por vibração da rede cristalina da fase β (CCC), sendo o precipitado de estrutura hexagonal. Essa vibração na rede cristalina é causada pela instabilidade da fase β decorrente do processo de resfriamento, e em algumas ocasiões transcorre da transição da fase β para a fase α , formada por processos de nucleação e crescimento. Ela aparece em ligas com fase β metaestável e pode levar

à fragilização. As temperaturas críticas dependem da concentração do β -estabilizador e pode provocar aumento considerável da dureza. A formação da fase ω pelo aumento da pressão produz um material altamente frágil (Oliveira *et al.*, 2007). Um diagrama de fases de titânio é mostrado na Figura 4, ilustrando a ocorrência das diferentes estruturas cristalinas de titânio à medida que se modifica a temperatura e a pressão.

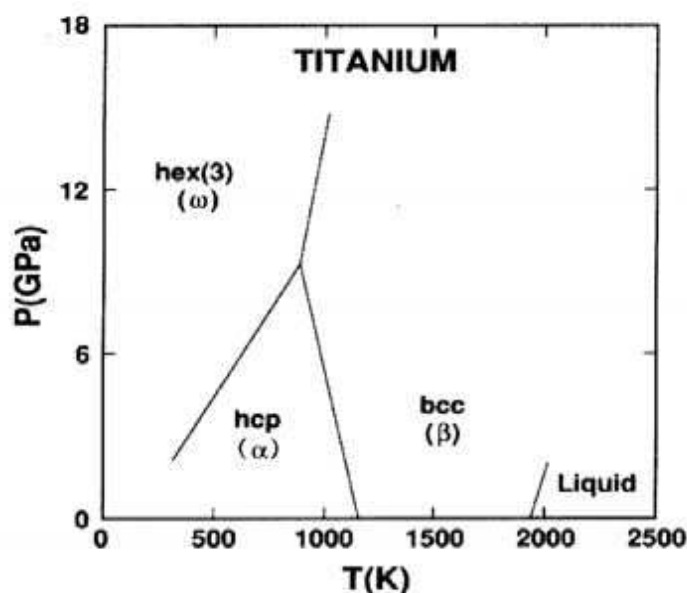


Figura 4 – Diagrama de fases do titânio em função da temperatura e pressão (Souza, 2008).

Algumas das ligas de titânio com elementos de estabilização β , abaixo deste valor crítico, podem ser resfriadas rapidamente a partir da fase $(\alpha+\beta)$ para a fase β -transus, com a finalidade de manter uma estrutura metaestável de fase β à temperatura ambiente. Este é o estado, da maioria das ligas beta e, por isso mesmo, chamadas apenas quase- β' , sendo referidas simplesmente como ligas β' (Veiga *et al.*, 2012).

A fase ω pode ocorrer como um precipitado da decomposição da fase β durante o envelhecimento em temperaturas em torno de 400 °C, gerada por meio do resfriamento rápido a partir do campo β (fase ω atérmica) ou por meio de tratamentos térmicos de envelhecimento (fase ω isotérmica), sendo um precipitado de estrutura hexagonal (Leyens, 2003).

Também pode ser induzida por deformação nas ligas β -metaestáveis. Neste caso, a fase ω é tida como uma estrutura intermediária na transformação induzida por deformação de β na martensita α' (Watters *et al.*, 2005).

No processo de seleção de novas ligas de titânio para aplicações cirúrgicas, a maioria delas pertence à classe de fase ($\alpha+\beta$) ou β -metaestável, devido ao seu baixo módulo de elasticidade, mostrando que a precipitação da fase ω isotérmica está associada à perda da ductilidade e ao aumento da dureza nas ligas de titânio. Além disso, diminuindo o módulo de Young (E) e, aumentando a taxa de fase β , ocorre uma redução da defasagem entre a rigidez do implante e osso do hospedeiro (Long, 1998). A fase ω que se forma em ligas de titânio- β metaestáveis pobres em estabilizador- β , esta pode se formar atermicamente ou isotermicamente, sendo que neste último caso se forma em temperaturas na faixa de 200 - 500 °C. A Figura 5 mostra as células unitárias da fase α e da fase ω .

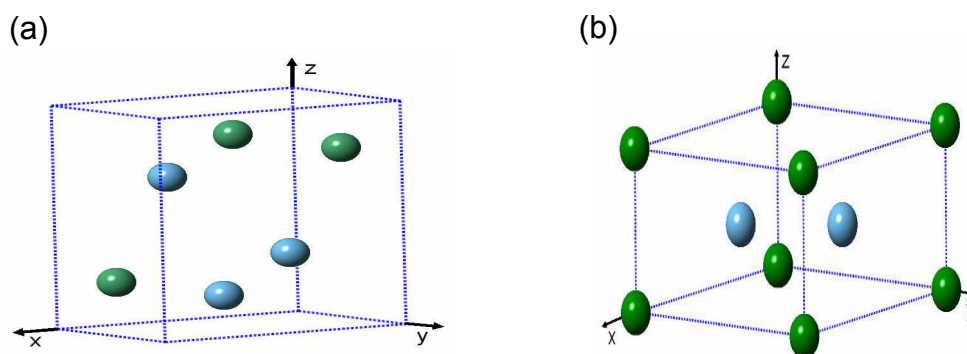


Figura 5 - (a) Célula unitária da estrutura ortorrômbica da fase α' e (b) Célula unitária da estrutura hexagonal da fase ω (Kim *et al.*, 2006).

2.3 Transformações de fases nas ligas de titânio

O titânio cp. é um elemento alotrópico, que apresenta uma mudança de estrutura cristalina de hexagonal compacta (fase α) para cúbica de corpo centrado (fase β) em torno de 883°C como demonstra a Figura 6.

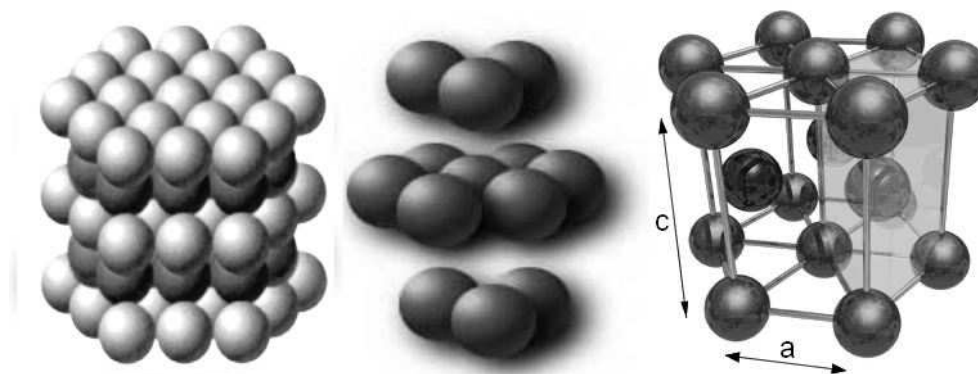


Figura 6 - Representação esquemática de célula unitária hexagonal compacta da fase α onde, para o titânio puro, $a = 0,295$ nm, $c = 0,468$ nm com os átomos posicionados em $(0,0,0)$ e $(1/3, 2/3, 1/2)$ (Toffler, 1980).

As transformações de fases em ligas de titânio ocorrem com a adição de elementos de liga, e dependem da composição química e das condições de tratamentos termomecânicos, em diferentes estados, em função do calor ou da energia gerada durante esses processos.

O processo de transformação martensítica é adifusional (a energia de deformação da rede distorcida controla a cinética e a morfologia do produto durante a transformação), envolvendo movimento cooperativo de átomos que resultam numa deformação homogênea (rede Bravais), constituída por mudanças microscópicas dos cristais da rede, transformando-se de uma estrutura hexagonal compacta (fase α) a baixas temperaturas (nucleação e crescimento da fase α a partir da fase β), para uma estrutura cúbica de corpo centrado (fase β), permanecendo estável em altas temperaturas até o ponto de fusão do material (1670 °C) (Murakami, 1980).

Picos endotérmicos ou exotérmicos são formados durante a transformação e estão relacionados com a transformação inversa da α'' de martensita para a fase β , a precipitação da fase ω ou o transus β . Por outro lado, os picos exotérmicos indicam a precipitação da fase α (Murakami, 1980). Enfim os processos utilizados pela indústria metalúrgica, através de tratamentos termomecânicos e técnicas de envelhecimento, podem melhorar a ductilidade, aliviar as tensões internas, refinar o tamanho de grão, aumentar a dureza, ou elevar a resistência à tração e levar a mudanças na composição química da superfície do metal (Stølen e Grand, 2004).

Os métodos de recozimento, alívio de tensões e envelhecimento são os tipos mais comuns de tratamentos térmicos utilizados na atualidade para com as ligas de titânio. O tratamento de alívio de tensões reduz as tensões residuais

indesejáveis devido ao trabalho a frio, não-uniforme, de forjamento a quente e solidificação.

A remoção destas tensões ajuda a manter a estabilidade da forma, e elimina condições desfavoráveis, podendo ser feitos com resfriamento à temperatura ambiente, ou por resfriamento mais lento. O recozimento melhora a resistência mecânica, a ductilidade, a estabilidade dimensional e térmica e a deformação até a ruptura. Um bom controle da temperatura é essencial para assegurar que o material não entre em uma região- β . Este método é usado principalmente em ligas $\alpha+\beta$ e β , a fim de se obter uma vasta gama de níveis de resistência mecânica (Dieter, 1988).

O processo de envelhecimento é para ser realizado a uma temperatura correspondente ao campo ($\alpha+\beta$), para obter uma liga com ductilidade adequada. Tanto a martensita primária (α') como a primária dupla (α''), aparecem devido ao resfriamento rápido e são obtidas a partir da fase α e da fase β através de dois mecanismos:

(i) resfriamento rápido a partir de altas temperaturas no campo β , devido ao movimento coordenado de átomos por uma espécie de processo de transformação por cisalhamento microscópico e homogêneo (deformação de Bain mais rotação do corpo rígido) ou,

(ii) pela transformação martensítica induzida por tensão mecânica à temperatura ambiente, embora possa ocorrer acima da temperatura de início da transformação martensítica (M_i). A forma massiva ocorre no caso do titânio puro (cp) ou no caso das ligas de titânio solúveis quais a M_i é elevada (Lutjering e Williams, 2003).

A fase α' é uma estrutura supersaturada da fase α produzida por transformação martensítica (cisalhamento de planos atômicos), resultante de tratamentos que envolvam recozimento e resfriamento a partir da fase β . A quantidade de fase (α'), presente a temperatura ambiente, depende da taxa de resfriamento, ou seja, quanto mais lento for o resfriamento, maior a quantidade de fase α' , que pode apresentar duas morfologias distintas: uma estrutura em forma de agulhas (martensita massiva presente no Ti puro) e a martensita fase α'' (acicular, ortorrômbica), que ocorre em ligas com elevado conteúdo de solutos, ou submetidas posteriormente ao envelhecimento (Lutjering e Williams, 2003). A transformação da fase β é reversível ou parcialmente reversível, e a transformação reversa da fase α''

para a fase β , causa recuperação da estrutura e é ativada a determinados níveis de tensão (Zhao *et al.*, 2011).

Quando a concentração de elementos β -estáveis se eleva, as temperaturas M_i , a partir da qual se inicia formação de martensita, podem se encontrar abaixo da temperatura ambiente. A fase β pode transformar-se em fase ω durante processos de deformação plástica e/ou resfriamento rápido (atérica) ou durante processos térmicos de envelhecimento e/ou resfriamento rápido (isotérmicas) (Laheurte *et al.*, 2005).

A transição da martensita hexagonal para a ortorrômbica em ligas de titânio binárias depende da posição que o elemento de liga ocupa na tabela periódica. A fase metaestável ω é nanométrica (0,5 – 300 nm), e classificada como uma fase de transição que é formada durante a transformação $\beta \rightarrow \alpha$, em ligas de titânio β -metaestáveis dos sistemas Ti-Mo e Ti-Nb (Cremasco *et al.*, 2012). A Figura 7 ilustra a influência das transformações de fases e a influência dos elementos de liga no diagrama de equilíbrio das ligas de titânio.

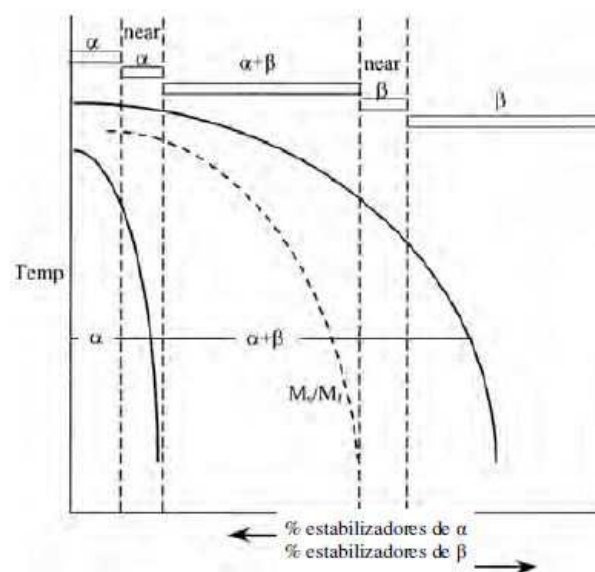


Figura 7 - Influência dos elementos de liga no diagrama de equilíbrio das ligas de titânio (Moffat e Larbaleister, 1988).

O fenômeno de separação de fases $\beta \rightarrow \beta' + \beta$, é observado em alguns sistemas, tais como no Ti-Cr, no Ti-V, no Ti-Mo e no Ti-Nb (Kim *et al.*, 2006). Em altas temperaturas, ou quando os teores de soluto são elevados o suficiente para não prover condições termodinâmicas para a precipitação da fase ω -iso, uma fase

com estrutura cúbica de corpo centrado e pobre em soluto, denominada β' , separa-se da matriz.

A temperatura de transformação martensítica, $M(i)$, depende da taxa de resfriamento crítica (R_c), que depende do aumento da concentração do elemento β -estável (Kobayashi *et al.*, 2004).

Ligas Ti β solubilizadas no campo β , seguidas por um resfriamento rápido exibem duas estruturas distintas (hexagonal e trigonal) e valores baixos de módulo de elasticidade e de boa resistência mecânica comparada às ligas Ti α e ($\alpha+\beta$). No entanto, estudos recentes têm demonstrado que uma fase ω anteriormente precipitada pode atuar como substrato para a nucleação da fase α , que permite obter uma distribuição fina e uniforme da fase α na fase de matriz β (Murakami, 1980). A Figura 8 apresenta uma célula da fase β (CCC).

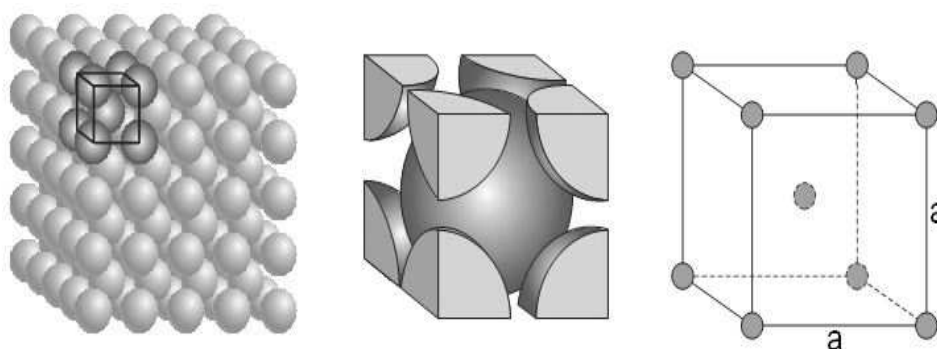


Figura 8 - Representação esquemática da célula unitária cúbica de corpo centrado da fase β com $a = 0,328$ nm com os átomos posicionados em $(0,0,0)$ e $(1/2, 1/2, 1/2)$ (Zeng e Bieler, 2005).

As fases α e β (estáveis), ou as fases α' , α'' , ω e β' (distantes do equilíbrio), Zhou *et al* (2004a) e Li (2008), ocorrem quando as condições se tornam favoráveis.

Entretanto, algumas ligas β -titânio com elevados teores de elementos betagênicos, apresentam regiões com ausência de miscibilidade, dentro das quais a fase β se decompõe termodinamicamente em duas fases com estruturas cúbicas de corpo centrado, sendo uma delas rica em soluto (β), e a outra pobre em soluto (Mantani e Tajima, 2006).

A região pobre em soluto apresenta uma estrutura distorcida propensa à formação de fases metaestáveis, denominadas β' (Cremasco *et al.*, 2012). A deformação plástica por escorregamento presente nestas ligas, está basicamente

confinada à planos de baixos índices, os quais apresentam maior densidade de átomos por unidade de área do que à planos de altos índices.

Em certos casos, grandes deformações (obtidas como resultado do carregamento) podem ser recuperadas no descarregamento porque a martensita que foi induzida durante a deformação desaparece quando a tensão é aliviada. Esse fenômeno é chamado de pseudoelasticidade ou superelasticidade e ocorre tipicamente após o resfriamento rápido para certas composições, no envelhecimento à baixas temperaturas ou induzida por altas pressões hidrostáticas à temperatura ambiente, durante a deformação à frio e usinagem (ASM, 1990; Malinov *et al.*, 2002).

2.4 Ligas β -titânio (titânio-nióbio)

Em meados do século XVII, ao longo das margens do rio Columbia, a descoberta de um mineral com raias de ouro foi relatada por Charles Hatchett, (1801), e identificado como um novo elemento, nomeado de Columbium. Durante muito tempo este elemento foi confundido com seu irmão gêmeo, o tântalo (Ta). Por apresentarem propriedades químicas muito semelhantes, são frequentemente encontrados na natureza em minerais idênticos, capazes um de substituir o outro.

Em 1844, Heinrich Rose, um químico alemão esclareceu a situação, demonstrando as inequívocas diferenças entre os dois elementos. Hoje esse metal é reconhecido por nióbio (Nb), em homenagem a Níobe, filha de Tântalo, general da mitologia grega (Serjak, 2000). O nióbio puro apresenta uma estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), permitindo o deslizamento dos planos cristalinos, tornando o metal puro, dúctil e de baixa dureza, com densidade estimada em 8,57 g/cm³, inferior à densidade do molibdênio e metade da densidade do tântalo, que é de 16,65 g/cm³. Possui número atômico 41 (tabela periódica), e elevado ponto de fusão, de 2467 a 2468 °C.

Tabela 3 - Sumário de propriedades do nióbio forjado

Propriedades Físicas	
Densidade (g/cm ³)	8.60 g/cc
Peso atômico	92.906 g/mol

Rede cristalina	CCC
Ponto de Fusão (°C)	2468°C
Condutividade térmica (293K)	52.3 (W/mK) ⁴
Coefficiente linear de expansão (293K)	7.10 K x 10 ⁻⁶ /K
Resistividade Elétrica (393K)	1.51 x 10 ⁻⁷ ohm.m

O nióbio apresenta boa condutividade elétrica e térmica, é altamente conformável, pode sofrer 90% de redução de área à temperatura ambiente, antes de qualquer tratamento térmico intermediário. A ocorrência de nióbio na natureza está associada aos pegmatitos, sob a forma de Colombita (com predominância de nióbio) e Tantalita (com predominância de tântalo), ou associado à carbonitos de maciços alcalinos (Pirocloro) (CBM, 2014).

O principal processo para obtenção do nióbio é o da redução aluminotérmica do pentóxido de nióbio (columbita) (Bayot e Devillers, 2006). O elemento tântalo, geralmente é identificado como a principal impureza. Embora a pureza do nióbio seja motivo de muita preocupação, o tântalo não tem efeito prejudicial sobre a maioria das aplicações do nióbio.

Tanto a difusão eletrônica como a deformação plástica das ligas β -titânio estão intimamente ligadas as respectivas estruturas cristalinas dos alótropos do Ti cp. A difusão eletrônica na estrutura hexagonal compacta (HCP) é muito mais lenta do que na estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), muito mais aberta. A estrutura cristalina hexagonal compacta (HCP), apresenta anisotropia elástica pronunciada e módulo de elasticidade (E) em torno de 145 Gp, resultando numa menor resistência à deformação (módulos de E de fase única são anisotrópicos).

Acredita-se ainda que, a estabilização preferencial de uma estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), proporciona uma maior quantidade de planos de deslizamento. Logo, a adição do nióbio como estabilizador de fase β , pode atuar de forma decisiva na redução do módulo de elasticidade (Raub e Roschel, 1963).

Pesquisas desenvolvidas com ligas β -titânio com adição de nióbio, mostram a ocorrência de instabilidade estrutural acionada por alta pressão, promovendo a transferência eletrônica, e forçando a proximidade física dos elétrons da banda-d do nióbio, aos elétrons da banda-s do titânio. Essa mudança de estabilidade da fase-mãe, oferece a possibilidade de ajustar o módulo de elasticidade (E) das ligas β -

titânio para obter-se uma melhor adaptação ao tipo de aplicação (ex: ao osso humano), bem como melhorar as propriedades elásticas e superelásticas das ligas β -titânio.

O módulo de elasticidade de ligas binárias policristalinas do tipo Ti-X, é calculada a partir das constantes elásticas do cristal único, através do método Voigt-Reuss-Hill ou Bounding Average Method (BAM).

A deformação das ligas β -titânio ocorre de maneira a promover a distorção, fragmentação e globularização dos grãos, resultando no final desse processo, grãos alongados, com orientação particular, dispostos ao longo da direção onde ocorre a deformação máxima como mostra a Figura 9.

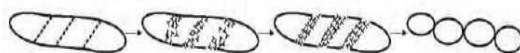


Figura 9 - Processo de deformação em fases $\alpha+\beta$ – fragmentação e globularização da fase α (Leyens e Peters, 2003).

Em se tratando de dispositivos para aplicação médica, o módulo de elasticidade influi na distribuição de tensões nos tecidos próximos aos implantes. A baixa resistência ao desgaste desses materiais é uma das características indesejáveis (Leyens e Peters, 2003).

Devido a uma grande combinação de propriedades físicas e mecânicas, os dispositivos bioimplantáveis a base de ligas de titânio, tem um futuro promissor, sendo sua microestrutura responsável por suas propriedades e performances, especialmente a escala de tamanho, distribuição e volumes da fração de fase precipitada na matriz da fase mãe em contraste com dispositivos de titânio cp. que exibem um módulo de elasticidade (E) bem mais elevado do que os ossos humanos cujo módulo varia entre 17 a 30 GPa.

A Figura 10 a seguir demonstra a relação entre o módulo de E e o teor de nióbio na liga:

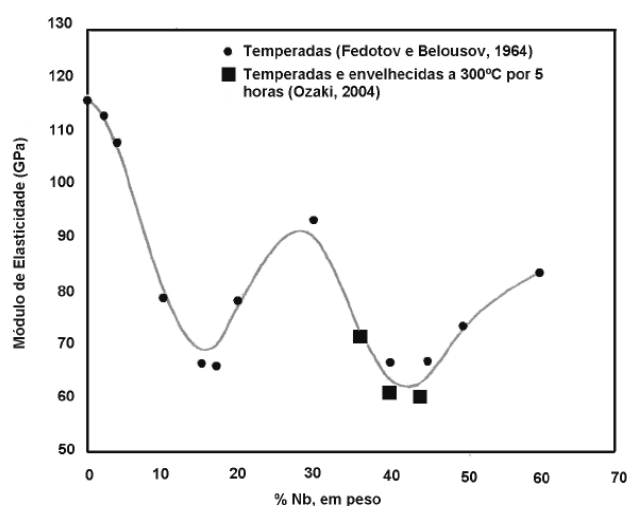


Figura 10 - Relação entre (E) e teor de Nb em ligas binárias temperadas e envelhecidas (Ozaki *et al.*, 2004 - adaptado)

O alto teor de Nb, Mo (grupo dos metais de transição 4d) ou Ta (grupo dos metais de transição 5d), nestas ligas contribui para estabilizar a fase β e para reduzir o módulo de elasticidade em, aproximadamente, 30% em relação as tradicionais ligas β -titânio como Ti_6Al_4V e Ti_6Al_7Nb , ainda dominantes na aplicação médica. Por estar o nióbio dentre os metais considerados inertes, apresentando-se como o principal estabilizador da fase β do titânio, quando acrescido ao titânio na faixa entre 10 e 20 % em peso, ou numa faixa alternativa entre 35 e 50%, produz ligas β -titânio com módulo de elasticidade abaixo de 85 GPa.

Além disso, as propriedades elásticas e o aumento relativo do atrito interno da rede cristalina nas ligas titânio-nióbio, pode resultar em uma elevada capacidade de amortecimento (Nag *et al.*, 2007). A natureza elástica deste fenômeno ficou estabelecido por Snoek, que postulou que estes átomos se reorientam sob a ação de uma tensão externa aplicada (o espectro de atrito interno em função da temperatura, também reconhecido como Pico de Snoek).

Dispositivos implantáveis produzidos a partir de ligas metálicas com elevados módulos de elasticidade (E), pode resultar em uma ineficiência na transferência de carga do implante para o osso adjacente, causando o fenômeno chamado “escudo de tensão” ou “blindagem”, que leva a uma potencial reabsorção óssea ao redor do implante e eventual falha, logo o material para reposição óssea, ou seja, o implante não deve ser somente biocompatível, mas também mecanicamente compatível (Long e Rack, 1998).

Segundo a lei de Wolff, o tecido orgânico (ex. o osso) modifica sua arquitetura interna à forma externa, em resposta às solicitações mecânicas que o mesmo percebe.

A Figura 11 mostra os módulos de elasticidade de várias ligas para aplicação biomédica.

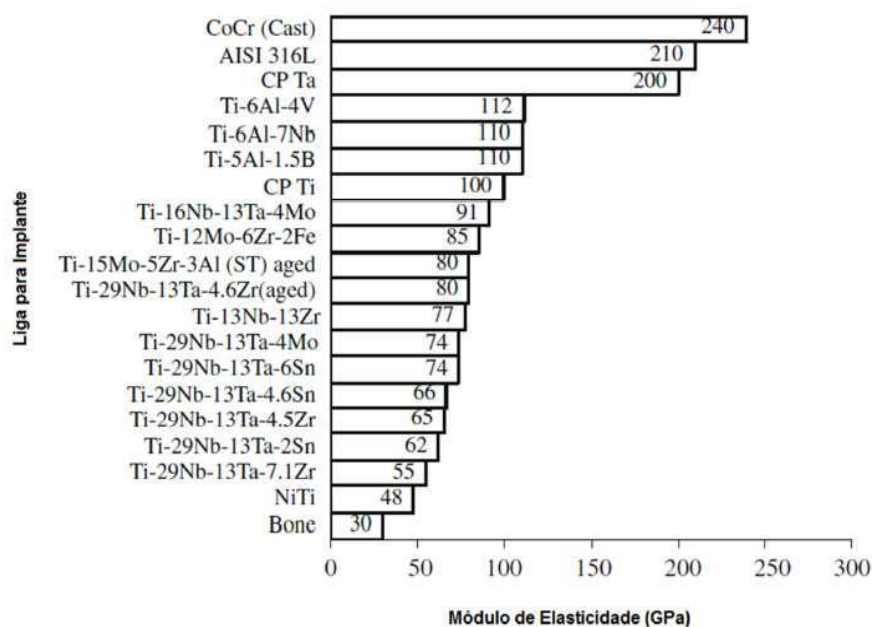


Figura 11 - Módulos de Elasticidade de diversas ligas para aplicações biomédicas (Seshacharyulu *et al.*, 2002).

Estudos recentes visam compreender o comportamento bioquímico e mecânico das ligas β -titânio associadas a adição de nióbio, molibdênio ou tântalo (metais de transição não tóxico aos organismos vivos), a partir de métodos metalúrgicos de produção (fusão) e subseqüentes tratamentos termomecânicos, na presença de elementos intersticiais (oxigênio, carbono, nitrogênio, hidrogênio e enxofre).

Os elementos intersticiais alteram de maneira significativa as propriedades mecânicas e elétricas dessas ligas (Bayot e Devillers, 2006). Tais elementos intersticiais localizam-se geralmente em sítios octaédricos, que na presença de uma tensão mecânica externa, se redistribuem nos diferentes sítios causando perda na energia elástica, difundindo-se na matriz metálica por meio de saltos entre sítios energeticamente equivalentes, causando distorções locais. Cada espécie de átomos

de soluto intersticial dá origem a um máximo no espectro da perda da energia elástica.

Em ligas com baixa concentração de elementos intersticiais, o pico de Snoek é muito bem ajustado utilizando-se as equações de Debye, no qual a largura a meia altura descreve a reorientação termicamente ativada de átomos isolados do soluto. Quando há agrupamentos de dois ou mais átomos intersticiais estes interagem entre si causando um alargamento da estrutura de relaxamento, representado pela superposição de vários picos, um para cada tipo de interação.

Os distintos tratamentos termomecânicos, exercem grande influência nas propriedades física e mecânicas dessas ligas, e os elementos intersticiais exercem um papel importante no controle da microestrutura e de suas propriedades, principalmente suas propriedades elásticas, causando seu endurecimento ou fragilização como ilustrado na Figura 12 (Geetha, 2009).

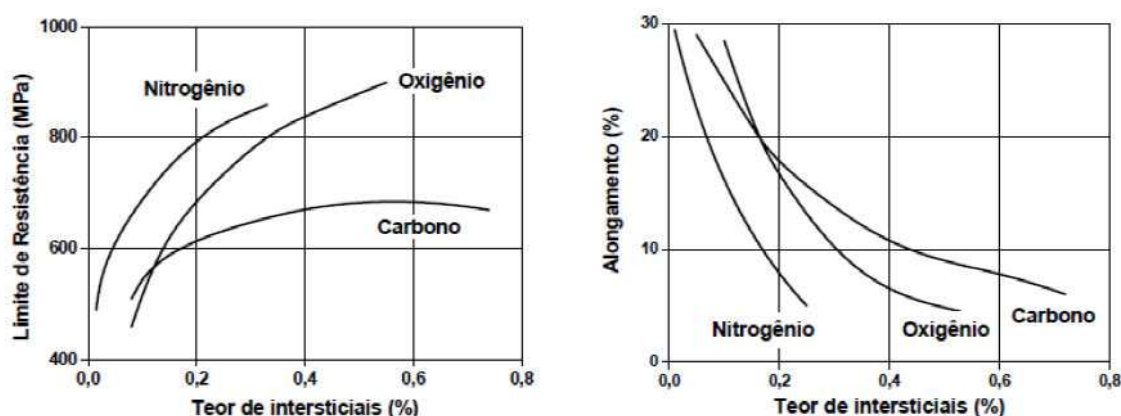


Figura 12 - Efeito do teor de elementos intersticiais na resistência mecânica e na ductilidade do titânio puro (Matsusmoto, 2005).

O teor de oxigênio tende a aumentar com o aumento do tempo de recozimento, causando um aumento nos valores de microdureza. Dessa forma, necessita-se realizar tratamentos térmicos a vácuo para que não sofram influência do oxigênio.

A adição de rutênio ou ródio (grupo dos metais de transição 4d), resulta em extraordinária redução na plasticidade, tornando a deformação a frio dessas ligas praticamente impossível. Embora não haja uma correlação linear entre a quantidade de nióbio e o comportamento elástico dessas ligas, é muito provável que uma área

local de distorção possa acumular uma quantidade considerável de tensão residual. Desde que a liga tenha um módulo de elasticidade (E) muito baixo, bastante deformação elástica localizada seria acumulada na liga após a deformação plástica (tratamentos termomecânicos) (Oliveira, 2007).

As fases nas ligas de titânio consistem numa região do material que ocorre a mesma estrutura cristalina, e quase a mesma composição, exibindo propriedades uniformes. Portanto a microestrutura destas ligas, regem suas propriedades e suas performances, exigindo inteiro conhecimento dos vários processos termomecânicos, bem como a influência das instabilidades das fases presentes na matriz, sob precipitados de nucleação, instabilidades de composição e / ou instabilidades estruturais.

As ligas binárias titânio-nióbio (Ti-Nb), quando compostas inteiramente por microestruturas α'' martensíticas (ortorrômicas), permanecem surpreendentemente pouco exploradas, mesmo pelo relativo baixo módulo de elasticidade (E) apresentado, e tendo ainda a possibilidade de serem laminadas a frio, apesar da estabilidade térmica (RT) ser supostamente elevada, devido a lenta interdifusibilidade do sistema. As fases sólidas no equilíbrio do sistema titânio-nióbio, apresentam estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) em solução sólida, com solubilidade total em torno de 882°C (fase β -nióbio); e estrutura hexagonal compacta (HCP), (fase α -titânio) em solução sólida a baixas temperaturas, com solubilidade restrita de Nb (Jae *et al.*, 2005).

Como está demonstrado na figura 13 a seguir, o diagrama de fases Ti-Nb é isomorfo, não apresentando transformações congruentes ou reações inariantes.

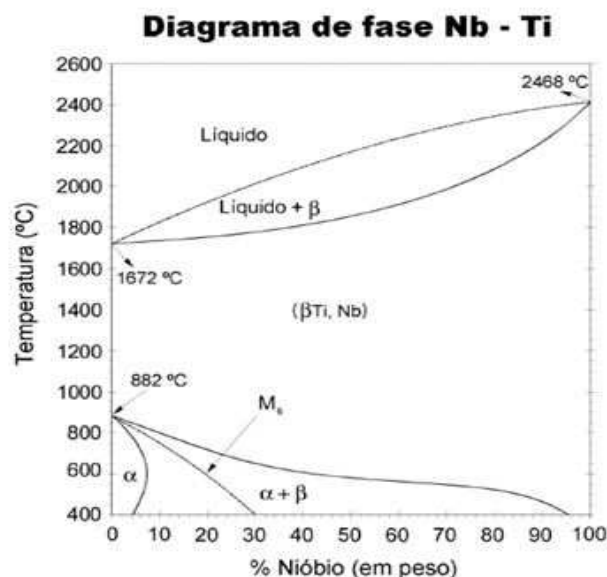


Figura 13 - Diagrama de fases do sistema binário Ti-Nb (Otsuka, 1999).

Os diagramas de fase de ligas do sistema Ti-Nb mostram que há a necessidade de se ter, no mínimo, uma concentração de 25% (em peso) Nb para que uma liga do tipo- β estável possa ser obtida (Otsuka, 1999).

Algumas dessas ligas de titânio, e dependendo do grau de estabilidade da fase β (concentração de elementos estabilizadores de fase β) quando resfriadas rapidamente a partir do campo β , podem exibir vários produtos: microestruturas hexagonais compactas (HCP) α' martensítica, α'' martensítica (ortorrômbica), β metaestável ou ω atérmica, como apresentado na Figura 14.

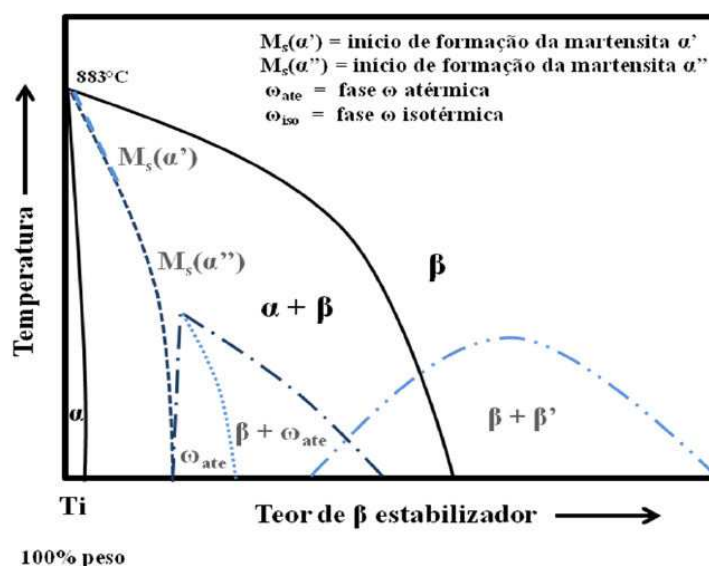


Figura 14 - Diagrama de fases binário exibindo possíveis transformações de fase em ligas de titânio com produtos de decomposição da fase β (Matsumoto *et al.*, 2005).

Após a análise do diagrama de fases anterior fica claro a relação entre estabilidade de fases e as propriedades elásticas das ligas β -titânio. O módulo de elasticidade (E) da liga é dependente da linha transus: ligas mais próximas a linha transus exibem os menores módulos de elasticidade (E). A influência destas fases sobre o módulo de elasticidade (E) pode ser resumido como: $E_{\omega} > E_{\alpha'} > E_{\alpha''} > E_{\beta}$, sendo a fase β , a que apresenta os valores de (E), mais baixos. A escolha do β -estabilizador é muito importante na produção de ligas com módulos de elasticidade (E) mais baixos: estabilizadores β -isomorfos (Nb, Zr, Hf ou Ta) são bastante solúveis nas ligas β -titânio e compartilham a mesma fase cristalina. Também a fase martensítica ortorrômbica α'' apresenta módulos de elasticidade semelhantes a fase β , em contraste com as fases ω e α' mais rígidas.

O aumento na concentração de nióbio provoca uma diminuição na temperatura β -transus da liga indicando o caráter β -estabilizador do nióbio. Entretanto, devido ao nióbio (2477°C) possuir ponto de fusão muito maior que o titânio (1668°C), a temperatura de fusão da liga será maior conforme a concentração de nióbio aumenta (Geetha *et al.*, 2009). A têmpera leva a uma transformação martensítica a partir da fase- β (cúbica de corpo centrado) para uma fase α' (hexagonal) ou uma fase α'' (ortorrômbica).

A transformação $\beta \rightarrow \alpha$, ocorre em situações específicas como, por exemplo, quando o material é aquecido acima de β -transus e resfriado lentamente até que entre no campo de estabilidade da fase α . Em ligas do sistema Ti-Nb, com composição até 3% (em peso) Nb, a fase- β está dispersa na matriz da fase- α , ocorrendo precipitação preferencialmente junto a contornos de grão primários da fase- β , permitindo a formação de uma camada da fase- α ao longo desses.

A continuidade do resfriamento permite que a fase α cresça na forma de placas paralelas (também chamadas de colônias de fase α) em direção ao interior do grão primário da fase β , respeitando comumente relações de orientação propostas por Burgers entre as fases β (cúbica de corpo centrado) e α (hexagonal compacta).

A taxa de resfriamento aplicada a partir de altas temperaturas é fundamental na definição da microestrutura, afetando de maneira significativa o comportamento mecânico do material. As condições de resfriamento que oferecem estruturas mais próximas do equilíbrio são aquelas obtidas por resfriamento em forno.

Em ligas Ti-Nb com concentrações de 5-7% (em peso) Nb, apenas a fase- β está presente, quando submetidas a resfriamento rápido. Especificamente as ligas do sistema binário Ti-Nb contendo até 12% (em peso) Nb, a estrutura é composta pela fase metaestável martensítica α' (hexagonal acicular), a mesma malha hexagonal do α -Ti (Lutjering e Williams, 2003).

Em ligas de Ti-Nb submetidas a condições específicas de resfriamento, observa-se que a estrutura cristalina e a morfologia dependem fortemente da quantidade de nióbio na liga. Em condições específicas de resfriamento (resfriamento rápido), ligas Ti-Nb a base de β -titânio contendo até 15% (em peso) Nb apresentam a formação de fases martensíticas α' e α'' , a partir de altas temperaturas, quando o tempo não é suficiente para permitir a formação da fase α por meio da difusão atômica. Nesses casos, baixas concentrações de elementos betagênicos, resultam na formação da fase α' com estrutura hexagonal, enquanto em concentrações maiores, resultam na formação da martensita com estrutura ortorrômbica, fase α'' (Davidson e Kovacs, 1992).

O equilíbrio de fases está associado à composição química, à temperatura e à pressão. Dessa forma, esses fatores são responsáveis por induzir as transformações de fases, explicitando uma maior compreensão da rigidez (comparativamente baixa) da fase- β , em função do tipo e concentração de adições de elementos de liga. A fase- β é incomum no sentido que o módulo de elasticidade depende significativamente da composição da liga e da concentração de elementos β -estabilizadores.

A fase ω pode ocorrer a partir do resfriamento das ligas β -titânio, por vibração da rede cristalina fase- β (CCC), causada por instabilidade decorrente do processo de resfriamento a partir de temperaturas no campo β ou de tratamento térmico de envelhecimento em temperaturas intermediárias. Mesmo em quantidades pequenas, a presença de fase ω altera de maneira significativa as propriedades mecânicas da liga (Zhou *et al.*, 2004b).

Quando obtida por resfriamento rápido, é chamada de fase ω atérmica, ocorre independente da difusão atômica e, como tal, não pode ser suprimida em função da taxa de resfriamento ou aquecimento do material, sendo um processo totalmente reversível. A taxa de têmpera necessária para prevenir a transformação depende fortemente da composição com concentrações ricas de titânio [cerca de 3000 K/s para ligas Ti-Nb com 17,5% (em peso) Nb] (Tang *et al.*, 2000).

No caso de fase ω precipitada a partir do envelhecimento, esta é chamada de fase ω isotérmica, pois ocorre com tempo suficiente para nucleação e crescimento de fase ω .

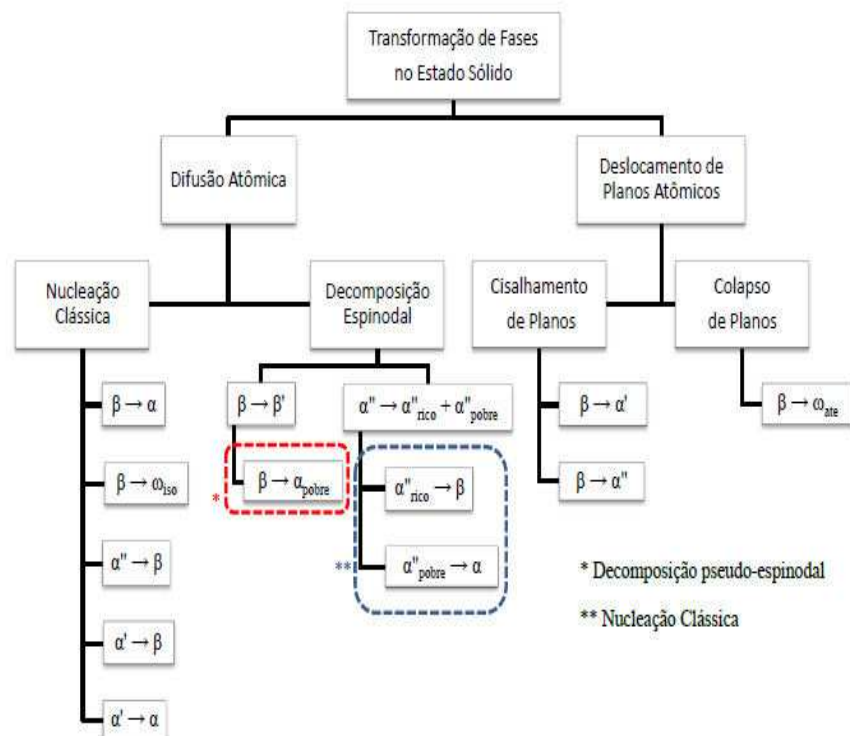


Figura 15 - Transformações de fases no estado sólido observadas em ligas de titânio isomorfas (Lutjering e Williams, 2003).

Para a produção de biodispositivos implantáveis, as variáveis das etapas do processamento termomecânico podem ser controladas mais facilmente em relação às ligas de titânio da fase- α e da fase- β , visando a obtenção de propriedades mais elaboradas, como a obtenção de menores módulos de elasticidade (E). A transformação martensítica termoelástica reversível da fase β (CCC) para a fase α'' (ortorrômbica) pode dar origem a ligas com propriedades memória de forma, superelásticas e com elevada resistência à corrosão (Lee *et al.*, 2002).

As ligas Ti-Nb tendo entre 18-25% (em peso) Nb tratadas com resfriamento rápido apresentam, principalmente, a fase martensítica ortorrômbica α'' .

As ligas metálicas com efeito memória de forma, (forma memorizada a altas temperaturas), estão associadas a recuperação de sua forma inicial após aquecimento, e subsequente deformação e resposta elástica. O efeito memória de

forma está relacionado com as transformações reversíveis entre as fases β e α'' (transformações martensíticas termoelásticas).

Só a partir de 2004, iniciaram-se publicações sistemáticas de demonstrações dessas propriedades nas ligas Ti-Nb (memória de forma e superelasticidade), para concentrações contendo 27 e 30% (em peso), onde além da fase martensítica, podem ser detectadas pequenas quantidades de fases ω e β metaestáveis.

O comportamento da deformação nas ligas com memória de forma é fortemente dependente da temperatura, da orientação do cristal e das concentrações de seus elementos. A temperatura de transformação martensítica $M(i)$ define qual é a fase estável à temperatura ambiente, bem como define quais são as propriedades nesta temperatura.

Só é possível observar esse fenômeno nas concentrações acima de 27 % (em peso) Nb, onde pode-se observar algum valor de deformação martensítica. Isto indica que a fase martensítica α'' , ortorrômbica, está compreendida entre as fases β e α como relatado por Duerig (Brown *et al.*, 1970).

A fase ω tem uma rede hexagonal altamente distorcida, sendo considerada como um estado intermediário na transformação α para β . A partir de 27,5% (em peso) de Nb, a fase metaestável β começa a ser retida. Para concentrações de nióbio acima de 30% em peso, a fase β equi-axial é totalmente retida. A altas concentrações de nióbio, a temperatura de transformação martensítica inicial, (M_i), foi diminuída a valores abaixo da temperatura ambiente (Lee *et al.*, 2002).

Porém para teores de Nb entre 32 e 42 % (em peso) Nb, reduz-se a fração de fase ω enquanto aumenta a quantidade relativa de fase β metaestável, conseqüentemente diminuindo os valores do módulo (E) (Henning *et al.*, 2005).

Teores superiores a 36% (em peso) Nb permitem obter microestruturas formadas pela base metaestável. A precipitação da fase ω é lenta. O resfriamento rápido tem um comportamento peculiar sobre a temperatura de deformação martensítica (M_i) no sistema binário Ti-Nb. Quanto mais alto são as taxas de resfriamento, maior a redução da (M_i), sendo a fase precipitada determinada pelas condições de resfriamento, anteriores ao envelhecimento (Cremasco *et al.*, 2012).

Acima de 42% (em peso) Nb nenhum efeito de endurecimento é produzido pela precipitação da fase ω através de tratamentos térmicos. Também há uma tendência de aumento dos valores de microdureza com o aumento da concentração

de oxigênio e nióbio na liga. Porcentagens superiores a 42 % de Nb, a estrutura cristalina monofásica, com malha cúbica de corpo centrado (CCC) torna-se cada vez mais estável à medida que aumenta o teor de Nb, aumentando também o valor de E (Hatt e Rivlin, 1968).

Com o aparecimento da fase ω aumentam também os valores da densidade e da dureza das ligas. O aumento no módulo (E) é atribuído à presença da fase ω na estrutura $\alpha'' + \beta$ metaestável, influenciando as propriedades elásticas da liga temperada.

O fenômeno de supercondutividade foi observado nas ligas do sistema Ti-Nb, com o teor de nióbio próximo a 35 % (em peso) e foi determinada grande sensibilidade ao tratamento metalúrgico. Altos valores do fluxo da corrente foram notados nas ligas temperadas e envelhecidas onde a fase ou finos precipitados da fase -Ti foram observadas (Fedotov *et al.*, 1982).

Os materiais supercondutores mais utilizados são baseados em ligas cuja concentração vai de 46-50% em peso de Ti. Estas ligas de Nb e Ti têm alta resistência e ductilidade e pode ser processado para atingir altas densidades de corrente crítica que os tornam candidatos ideais para ímã e aplicações.

A superelasticidade está fortemente relacionada com as tensões de deslizamento que, por sua vez, depende, numa primeira fase do tamanho de grãos, numa segunda fase dos precipitados e finalmente dos elementos de liga (ex: aumento das concentrações de nióbio nas ligas β -titânio).

Supercondutores baseados Ti-Nb são produzidos comercialmente em comprimentos uniformes de comprimento e custo significativamente menos para produzir do que outros supercondutores. Os principais inconvenientes deste material são uma temperatura crítica baixa, requerendo tipicamente de arrefecimento por hélio líquido, e um baixo campo crítico superior que limita o campo aplicado no qual podem ser usadas para abaixo de 12 T.

O comportamento à corrosão depende da formação de uma película não oxidante composta principalmente de (TiO_2) e (Nb_2O_5) , que abrange espontaneamente a superfície de titânio e, é governada pela presença de elementos β estabilizadores sobre o filme passivo. As soluções clássicas utilizadas para avaliar a resistência à corrosão destas ligas são o Simulated Body Fluid (SBF) desenvolvida por Kokubo (2006), a solução proposta por Ringuer (1996), e finalmente a água do mar (Bohner, 2009).

Já para o teste de estabilidade (por imersão) dos filmes, segue-se normas técnicas universais como a ASTM F2129-15. Estes testes fornecem dados para a avaliação do processo de dissolução dos filmes. A presença de nióbio na liga aumenta as características de passivação do filme, diminuindo a concentração das vagas de ânions no filme TiO_2 e conseqüentemente a metalose (impregnação dos tecidos adjacentes).

Além disso, pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) é considerado um revestimento promissor devido à sua estabilidade termodinâmica e elevada resistência a corrosão. Supostamente apresenta bioatividade capaz de induzir a formação de apatita. As propriedades químicas da camada de óxido desempenham um papel importante na biocompatibilidade dos implantes de titânio e nos tecidos circundantes. Íons de Ti liberados no organismo reagem rapidamente com moléculas de água e espécies aniônicas, formando óxidos e sais (Seshacharyulu *et al.*, 2002).

O efeito benéfico da adição de nióbio nas ligas β -titânio, é evidente através da melhora da estabilidade da corrosão, devido à aniquilação de ânions na rede cristalina do filme de TiO_2 formado na superfície da liga. Os cátions de nióbio, localizados na rede cristalina do TiO_2 reduzem a concentração de ânions gerados pela oxidação de titânio, tornando as ligas de Ti-Nb mais resistentes à corrosão (Niimoni, 2008).

A Figura 16 mostra o efeito de elementos de liga na estabilidade das fases α e β em ligas de titânio (Banerjee e Williams, 2013). As regiões sombreadas em cada diagrama ilustram os limites de solubilidade e a estabilidade das fases. Elementos (a) α -estabilizadores; (b) β -estabilizadores isomorfos com total solubilidade, (c) β -estabilizadores com solubilidade parcial e (d) sistemas eutetóides com formação de compostos intermetálicos.

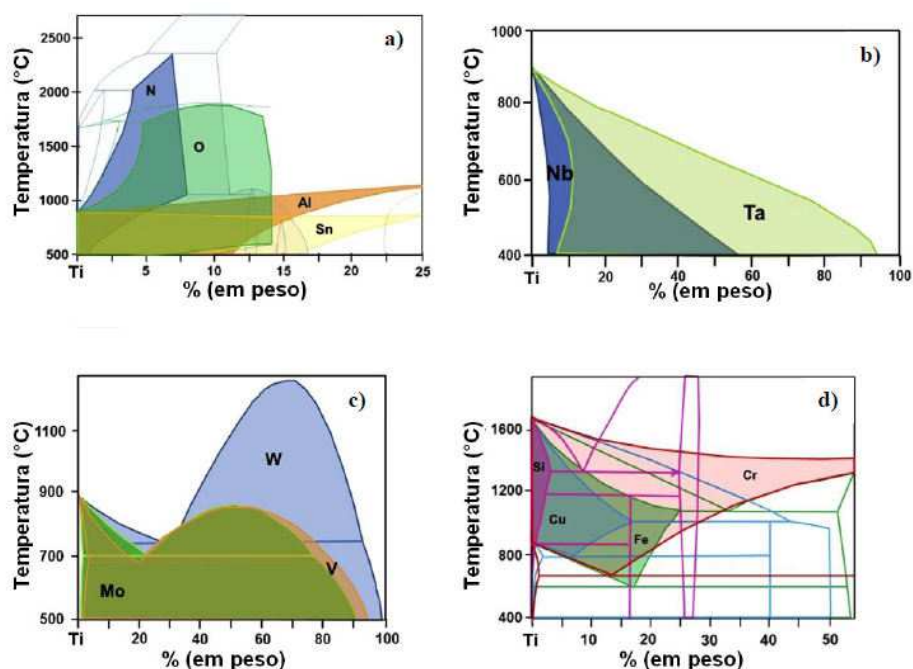


Figura 16 - Efeito de elementos de liga na estabilidade das fases α e β em ligas de titânio (Banerjee e Williams, 2013).

Análises eletroquímicas confirmam o potencial dos elementos titânio, nióbio, zircônio, molibdênio e estanho para o desenvolvimento de camadas passivas altamente protetoras, resultando em um potencial muito menor de interação eletroquímica que o observado na clássica liga Ti_6Al_4V (López *et al.*, 2003).

Diferente das ligas β -titânio contendo elementos como o alumínio e o vanádio, preferencialmente incorporados na camada passiva, que são liberados no ambiente como íons metálicos dissolvidos, as ligas β -titânio exibem passividade ideal, não estão propensas à destruição da camada passiva, exibem mínima taxa de dissolução, e permitem para a formação espontânea de um filme passivo altamente protetor em sua superfície (Khan *et al.*, 1999).

Quanto ao comportamento dessas ligas em relação aos ensaios de corrosão, ocorrem semelhanças para ambas as taxas de resfriamento impostas, em água (rápida) e em forno (lenta), o que denota que a taxa de resfriamento e consequentemente, as fases formadas não alteram a resistência à corrosão. Tal observação indica que a resistência à corrosão está relacionada de maneira mais intensa à composição química do que à microestrutura.

2.5 Noções básicas de corrosão

A corrosão consiste na tendência espontânea de um metal produzido e conformado, em reverter ao seu estado natural, de mais baixa energia livre. Em outra definição, a corrosão consiste na deterioração dos materiais, (geralmente metálicos) pela interação química ou eletroquímica do meio ambiente, podendo estar ou não associado a esforços mecânicos. Também pode ser definida pela deterioração espontânea de suas propriedades (metal), quando o mesmo reage com o meio ambiente, podendo combinar-se com outras formas de deterioração, acelerando o processo destrutivo, como ocorre nos casos de fadiga, erosão e abrasão (Pannoni, 2004).

A maioria dos metais estruturais são obtidos a partir de seus minérios ou da ocorrência natural de seus compostos, sob o dispêndio de grandes quantidades de energia. Portanto podem ser considerados em estado metaestável, tendendo a perder parte de sua energia e retornando aos compostos mais ou menos semelhantes aos seus estados iniciais. Quanto menos homogêneo for o metal e, mais complexo for o meio, mais complicado será o processo de corrosão. A composição, o estado físico e a condição de superfície do metal bem como dos componentes químicos dos meios circundantes, determinam a natureza das reações de corrosão (Guilherme *et al.*, 2005).

Dependendo do tipo de ação do meio corrosivo ou das variedades de seus mecanismos, os processos corrosivos podem ser classificados em quatro grandes grupos, abrangendo todos os casos de deterioração por corrosão (Guilherme *et al.*, 2005):

- (i) corrosão eletroquímica (meio aquoso,90%);
- (ii) oxidação e corrosão quente (seca,08%);
- (iii) corrosão em meios orgânicos (01,8%);
- (iv) corrosão por metais líquidos (00,2%).

As reações eletroquímicas são controladas por meio de reações de transferências de cargas através de uma dupla camada eletroquímica, pelo transporte de massas dos reagentes e produtos para a superfície do eletrodo, produzindo gradientes eletroquímicos, por processos de adsorção de superfície, por processos de nucleação (fases eletroquímicas) e por reações químicas acopladas.

Para uma corrente escoar é necessário que exista um circuito elétrico completo composto de componentes básicos:

- (i) área anódica: eletrodo onde ocorre a oxidação (corrosão) e de onde a corrente, na forma de íons metálicos positivos penetram no eletrólito;
- (ii) área catódica: (recepção de elétrons na área catódica pelos íons ou moléculas na solução); superfície protegida onde não há corrosão (reações de redução);
- (iii) eletrólito: solução condutora (contém os íons que transportam a corrente até o cátodo); (em geral solução de água c/ ácidos ou bases);
- (iv) ligação elétrica: deslocamentos de elétrons e íons (ocorre a transferência dos elétrons das regiões anódicas para as catódicas pelo circuito metálico e da difusão de ânions e cátions na solução).

Os meios onde pode ocorrer a corrosão eletroquímica são: a atmosfera úmida, águas naturais, água do mar, água tratada, solos, microorganismos, soluções e suspensões (ácidas, básicas, neutras, etc.), alimentos e bebidas, corpo humano (no uso de ligas biometálicas para uso em odontologia e ortopedia) (Shoosmith *et al.*, 1988).

O fenômeno exato da corrosão que se processa em biomateriais metálicos é, muitas vezes, complexo e não completamente entendido. Trata-se de um processo espontâneo e, não fora alguns mecanismos protetores, ter-se-ia a destruição completa dos materiais metálicos, já que os processos de corrosão são reações químicas e eletroquímicas que se passam na superfície do metal e, obedecem a princípios bem estabelecidos, sendo possível investigar e reconhecer as variáveis que o controlam em um dado momento da corrosão (Santana, 2007; Evans, 1981).

Os processos de corrosão eletroquímica (meios aquosos), estão entre os mais frequentes na natureza e se caracterizam basicamente por:

- (i) ocorrer necessariamente na presença de água no estado líquido;
- (ii) temperaturas abaixo do ponto de orvalho da água, sendo a grande maioria na temperatura ambiente;
- (iii) formação de uma pilha ou célula de corrosão, com a circulação de elétrons na superfície metálica (Jambo, 2008).

Uma reação é considerada eletroquímica quando ela está associada a uma passagem de corrente elétrica que envolve o movimento de partículas carregadas:

- (i) íons;
- (ii) elétrons ou
- (iii) ambos (Gentil, 1996).

A natureza eletroquímica da corrosão em meio aquoso foi confirmada inicialmente por Evans, nos ensaios com a gota salina: utilizando uma solução de NaCl a 3%, a gota foi colocada na superfície finamente lixada de ferro, contendo pequena quantidade do indicador ferricianeto de potássio (na presença de íons ferrosos torna-se o azul da Prússia), e do indicador fenolftaleína (na presença de OH⁻ torna-se rosa) (Evans, 1926)

No meio aquoso, o processo de corrosão pode ser afetado por diversas variáveis químicas, eletroquímicas e metalúrgicas, incluindo:

- (i) a composição e as propriedades metalúrgicas do metal ou liga;
- (ii) as propriedades químicas (composição) e físicas (temperatura e condutividade) do meio;
- (iii) a presença ou ausência de filmes superficiais;
- (iv) as propriedades dos filmes superficiais, tais como resistividade, espessura, natureza dos defeitos e coerência.

Outras variáveis importantes durante os ensaios de corrosão em biomateriais metálicos, que afetam consideravelmente o processo de corrosão, são:

- (i) a temperatura e suas oscilações;
- (ii) o movimento ou a circulação do meio em contato com a superfície do metal;
- (iii) e a natureza e solubilidade dos produtos da corrosão.

2.5.1 Termodinâmica, cinética e passividade

A imersão de metais em soluções eletrolíticas determina o estabelecimento de uma diferença de potencial entre as duas fases, a sólida e a líquida. Esta diferença de potencial é, simultaneamente de natureza elétrica e de natureza química, e por isso se denomina diferença de potencial eletroquímico.

Ante a existência de uma força direcional (diferença de potencial) para os elétrons fluírem entre o ânodo e o cátodo. Cada reação de oxi-redução está associada a uma determinada diferença de potencial (Ticianelli e Gonzalez, 1998).

Do ponto de vista termodinâmico, a ocorrência de uma reação química está associada à variação da energia livre química (energia de Gibbs).

Numa reação eletroquímica ocorre uma nítida separação de cargas, através da produção ou eliminação de íons ou elétrons, dependente da variação de energia eletroquímica de modo que:

- (i) $\Delta G_{el} < 0$ a reação é espontânea;
- (ii) $\Delta G_{el} = 0$ a reação está em equilíbrio;
- (iii) $\Delta G_{el} > 0$ a reação será espontânea no sentido oposto.

Para que uma reação ocorra é necessário que as espécies tenham energia suficiente para superar uma ou mais barreiras energéticas. Uma reação eletroquímica prossegue através de várias etapas sucessivas. A etapa controladora da reação será aquela com maior barreira energética (o passo mais lento determina a velocidade da reação), e requer energia de ativação (ΔG) para proceder à mudança subsequente em potencial ou polarização (denominada polarização de ativação). A queda de potencial entre o eletrodo e a solução pode ser controlada através de um circuito externo (Scully, 1990).

A representação gráfica do potencial reversível em função do pH é chamada de diagrama potencial-pH ou diagrama de Pourbaix. Para traçar tais diagramas é necessário fixar a concentração das espécies dissolvidas. Os diagramas de Marcel Pourbaix (existência de relações termodinâmicas entre o Potencial do eletrodo (E) e o pH das soluções para o sistema em equilíbrio) são muito usados em corrosão porque permitem que identifique as espécies predominantes no equilíbrio para um dado potencial e pH. Sendo baseados em dados termodinâmicos, não fornecem informações sobre a velocidade das reações de corrosão. É frequentemente utilizada para determinar as condições de passivação, possibilidade de se formar óxidos, que é de se esperar a existência do metal sob as distintas formas quando em contato com meio aquoso: estado metálico, iônico (dissolvido), ou ainda sob forma de óxidos ou hidróxidos, com relação ao pH e o potencial aplicado em soluções aquosas.

É construído utilizando os valores obtidos por meio da equação de Nernst. As retas paralelas estão inclinadas com relação ao eixo das abscissas com coeficiente angular = $-0,059V/pH$. A Figura 17 mostra o diagrama de Pourbaix para o nióbio e para o titânio.

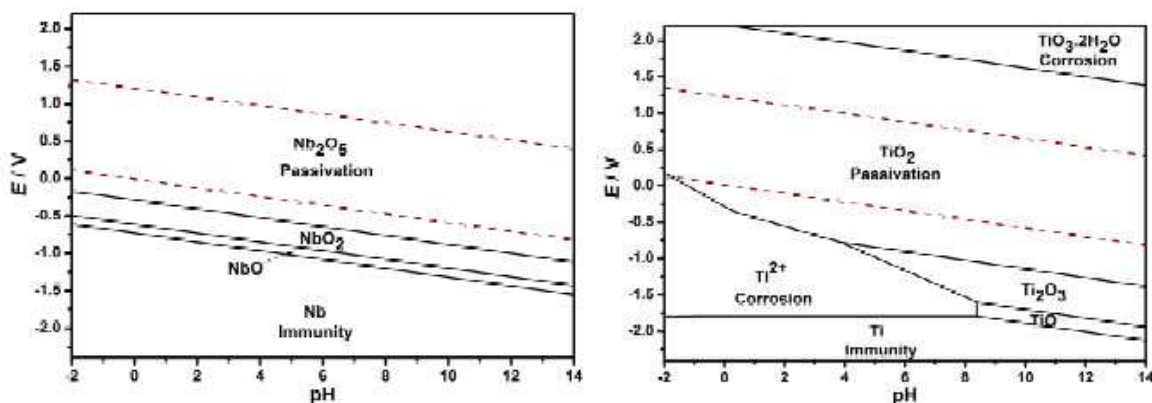


Figura 17 - Diagrama de Pourbaix para o nióbio e o titânio, ambos diluídos com água a 25 °C (Pourbaix, 1974).

É possível definir três regiões:

- (i) região de imunidade onde a tendência para corrosão é zero;
- (ii) outra região onde a tendência para corrosão é alta;
- (iii) região onde pode ocorrer tendência à corrosão, mais pode também ocorrer tendência à proteção ou a existência de processos ou mecanismos de proteção (ex: um filme passivo) (Gemelli, 2001).

Quando se tem um eletrodo constituído por um metal, imerso em uma solução contendo seus próprios íons, e ocorre o equilíbrio, a reação eletroquímica responsável pela formação da dupla camada procede, tanto no sentido da oxidação como no sentido da redução, com a mesma velocidade (i_0), estabelecendo um potencial de equilíbrio (E_e), característico.

Variando-se o potencial (quando uma corrente circula por este eletrodo), para a passagem de uma densidade de corrente (i), diz-se que o eletrodo (a superfície do metal é modificada) sofreu uma polarização (depende da corrente aplicada). A polarização pode ser simplesmente definida como a diferença entre o verdadeiro potencial e o potencial de equilíbrio. A polarização permite que se conheça as taxas de corrosão. A extensão da polarização medida com relação ao potencial de equilíbrio, também é chamada de sobretensão ou sobrepotencial. O sobrepotencial de um eletrodo é o desvio do equilíbrio provocado pela diferença de potencial elétrico (magnitude do deslocamento) entre o polarizado e o equilíbrio (não polarizado).

$$\eta = E_x - E_e \quad (\text{Equação de Nernst})$$

Se η é negativo temos uma polarização catódica e uma sobretensão catódica (η_c) e, se η é positivo temos uma polarização anódica e uma sobretensão anódica (η_a), respectivamente.

A distinção entre sobretensão e polarização é semelhante à que existe entre área e superfície, sendo a primeira uma medida da segunda. Quando um eletrodo metálico é polarizado, as condições de equilíbrio não são mantidas, isto é, se a polarização for anódica e, o potencial do metal tornado mais nobre, criam-se condições para a remoção dos elétrons produzidos na reação, de modo que esta reação procederá no sentido da dissolução anódica (Jones, 1996).

Cada metal (ou liga metálica) possui uma distribuição de suas cargas que é característica intrínseca do material. Desta forma, o trabalho para trazer uma carga unitária do infinito para o interior, por exemplo do cobre é diferente para o caso do níquel e para todos os outros materiais. Este trabalho se traduz numa energia absoluta (φ_{abs}) característica e específica de cada material. Caso não houvesse o efeito do fenômeno da polarização, a corrente entre anodos e catodos seria muito mais elevada, à semelhança de um quase curto circuito. Isto se daria porque as resistências elétricas do metal e do eletrólito são muito baixas, restando apenas às resistências de contato dos eletrodos (Shoesmith, 1987).

De acordo com a forma em que a corrosão se manifesta, as reações eletroquímicas podem ocorrer uniformemente ou não na superfície do metal (localizada). Como resultado da reação, a interface eletrodo/eletrólito adquire uma estrutura bastante complexa (formação de íons dentro da solução, com a permanência dos elétrons dentro do metal). Estes elétrons carregam eletricamente o metal e criam um campo elétrico dentro do meio (eletrólito), cujos íons são carregados positivamente tendem a ficar retidos na superfície do metal e, imediatamente estabelecendo uma situação de equilíbrio ou estado estacionário (modelo de West, o mais aceito da dupla camada de Helmholtz) (West, 1970).

A dupla camada de Helmholtz caracteriza-se por apresentar uma camada difusa de íons que se espalham por uma distância de aproximadamente 01 micron. O plano P, saturado com íons metálicos, é chamado de plano de Helmholtz externo, enquanto o plano Q, que forma a região em que os íons não solvatados (que não

reagiram com o eletrólito) ou parcialmente solvatados podem ser especialmente adsorvidos, constitui o plano de Helmholtz interno (Figura 18).

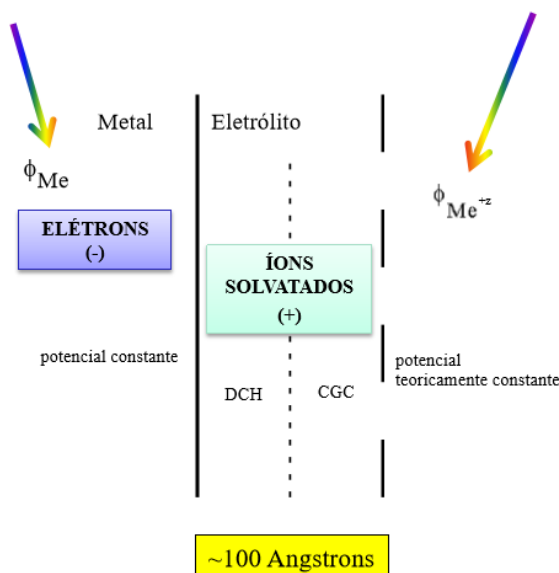


Figura 18 – Dupla camada de Helmholtz

Como as espécies carregadas eletricamente estão envolvidas, o resultado será uma distribuição desigual de cargas elétricas da qual se segue o aparecimento de uma diferença de potencial entre a superfície (metal) e o interior da solução. Quando o sistema está em equilíbrio e, por exemplo, é imposto um potencial externo, a diferença de potencial através da dupla camada é alterada, diz-se que o eletrodo sofreu polarização. A magnitude dessa diferença de potencial depende do sistema em consideração. A queda de potencial entre o eletrodo e a solução pode ser controlada através de um circuito externo (Niimoni, 1998).

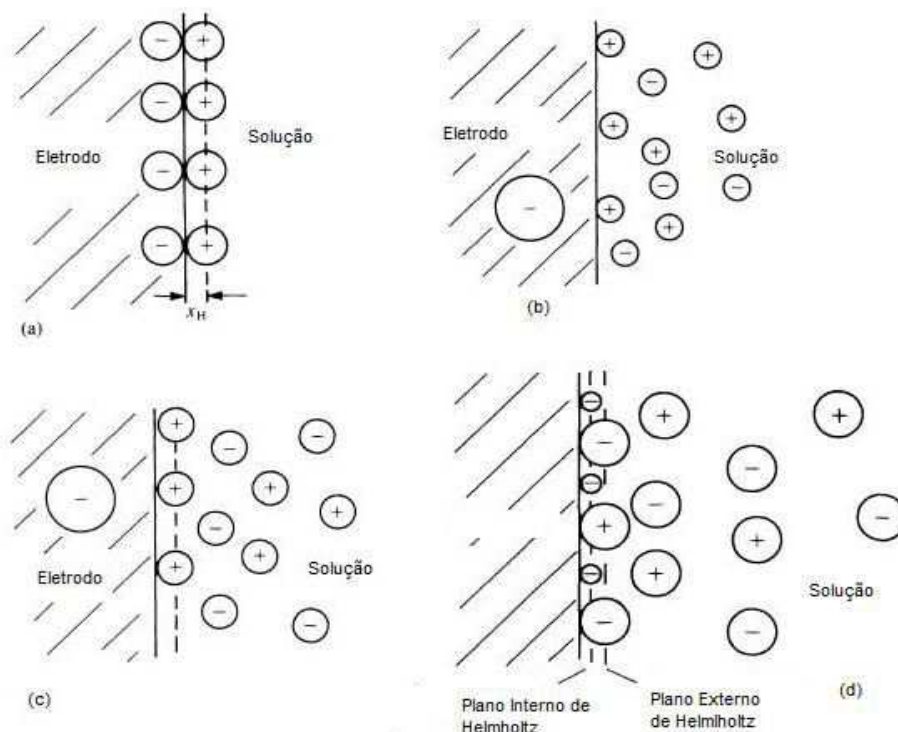


Figura 19 - Modelos de Dupla Camada Elétrica: a) Modelo de Helmholtz; b) Modelo de Gouy e Chapman; c) Modelo de Stern; d) Modelo de Grahame. (Brett e Brett, 1999).

Na prática o valor desta diferença, ou seja, do potencial, depende de muitos fatores:

- (i) inerentes ao metal ou,
- (ii) ao tipo e concentração do eletrólito,
- (iii) a temperatura,
- (iv) ao grau de aeração e grau de agitação,
- (v) etc.

O valor absoluto desse potencial (resistência de polarização - R_p), não poderá ser medido diretamente, porque circula também, pelo metal, uma corrente catódica que, tem valor igual ao da corrente anódica, porém, de sentido oposto. Os processos de corrosão eletroquímicos são de natureza técnica, portanto pode ser monitorado:

- (i) pode ser conhecido o potencial de corrosão,
- (ii) a resistência à polarização linear,
- (iii) a espectroscopia de impedância eletroquímica,
- (iv) a análise do ruído eletroquímico,

(v) entre outros.

O valor absoluto do potencial é determinado pelo equilíbrio entre as reações anódicas e reações catódicas que ocorre na superfície e é geralmente medido com referência ao eletrodo padrão, tal como o eletrodo de hidrogênio ou de calomelanos saturado (SCE). O potencial de um eletrodo de calomelano saturado em relação ao eletrodo de hidrogênio é +0,280 V (Grenner e Matsuda, 1985).

A medida do potencial de circuito aberto é executada para estabilizar o potencial antes dos ensaios de polarização. Nesta etapa, não há elétrons fornecidos pelo potenciostato ao eletrodo de trabalho. O processo atinge o equilíbrio entre as reações de redução e oxidação na presença dos eletrodos que provocam o movimento dos íons. A oxidação ocorre quando o metal (eletrodo de trabalho), passa sob forma iônica a perder elétrons, enquanto a redução ocorre, quando os íons na solução reagem com os elétrons deixados para trás pela reação de oxidação, para formar outros componentes.

O potencial de circuito aberto (OCP) determina o potencial de corrosão de um metal numa determinada solução eletrolítica, sendo os potenciais no circuito aberto (E_c) e (E_a), respectivamente, os potenciais no cátodo e no ânodo. No potencial de circuito aberto o único fluxo de corrente é a corrente de intercâmbio (I_o), que se define como a quantidade de cargas que chegam ou abandonam a superfície do eletrodo quando este alcança o equilíbrio termodinâmico (Figura 19). Em princípio poder-se-ia pensar que, quanto maior a diferença de potencial entre dois eletrodos, maior seria a velocidade de corrosão. No entanto, não se pode esquecer que o potencial é um parâmetro termodinâmico. A diferença de potencial entre dois eletrodos indica apenas quem atuará como cátodo e, quem atuará como ânodo (Gonzalez, 1991).

Uma vez conhecido o potencial de circuito aberto, e o potencial de equilíbrio alcançado, enfim, o ensaio de polarização pode ser iniciado. Durante a primeira fase do cátodo e ensaios de polarização cíclicos, isto é, quando a variação do potencial é positiva, o potenciostato fornece elétrons para o eletrodo ativo. Várias reações eletroquímicas ocorrem simultaneamente sobre a superfície a interface de solução do metal. Evans desenvolveu um diagrama para melhor compreender estas reações. Neste diagrama o potencial de corrosão é um potencial misto e fica entre a reação anódica de um lado e a liberação de hidrogênio do outro lado. O potencial do eletrodo em volts é representado graficamente contra a corrosão em amperes de

corrente por unidade de área. O fluxo de elétrons entre os pontos anódicos e catódicos é a densidade de corrente de corrosão (i_{corr}), e esta corrente é diretamente proporcional à taxa de corrosão (densidade de corrente: A/cm^2). O diagrama de Evans permite determinar as taxas de corrosão, na qual a polarização das amostras pode-se medir as variações da corrente de corrosão e representá-la graficamente.

Inicialmente se mede as alterações na superfície do metal (potencial de circuito aberto ou potencial de repouso), enquanto não se aplica uma corrente. A taxa (velocidade) de corrosão de um metal pode ser medida também pela sua corrente de corrosão. A relação entre corrente e sobretensão de atividade foi deduzida por Butler-Volmer para casos de equilíbrio eletroquímico (West, 1970).

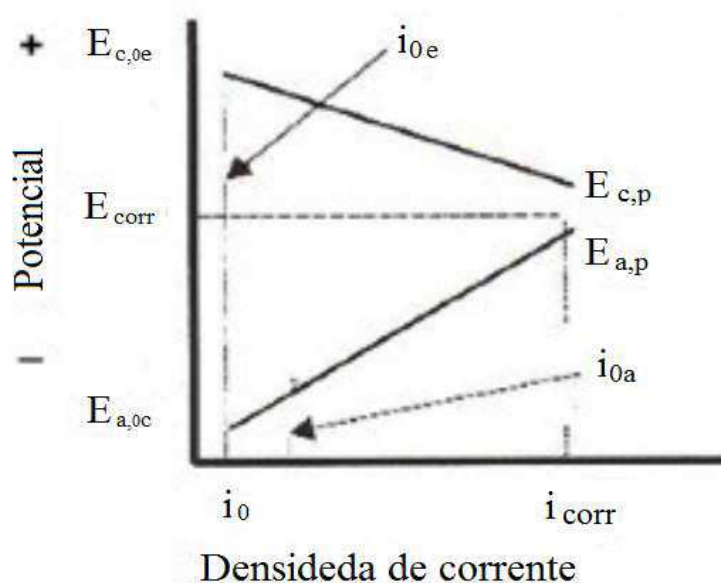


Figura 20 - Diagrama de Evans: conceito de polarização de uma pilha de corrosão. (E_c) potencial catódico em circuito aberto; (E_a) potencial anódico em circuito aberto; (E_{corr}) potencial de corrosão; (i_0) densidade de corrente de intercâmbio; (i_{corr}) densidade de corrente de corrosão (Rodríguez e Goodman, 1991).

No caso de corrosão eletroquímica, utiliza-se uma analogia à equação de Butler-Volmer, idealizada por Tafel (curva de polarização representada pelo potencial de (E) versus o logaritmo da densidade de corrente ($\text{Log } i$), que só poderá ser determinada por métodos indiretos, baseado na extrapolação das curvas de Tafel) como mostra na figura a seguir:

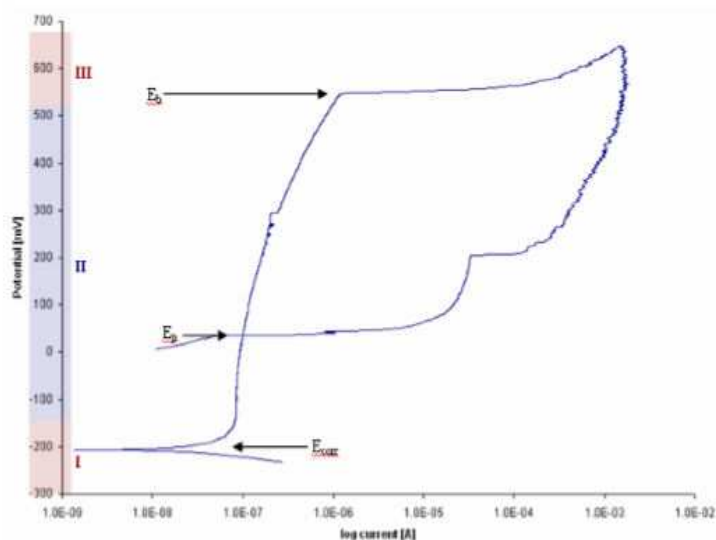


Figura 21 - Gráfico obtido durante um teste de polarização cíclica.

Na primeira região, qualquer camada de passivação não é formada na superfície da amostra; é a região em que a amostra está no seu estado ativo.

A segunda região ocorre quando não há formação de uma camada de passivação na superfície; nesta região, a amostra não corrói.

A terceira região ocorre quando da formação de uma camada externa de passivação, a partir da segunda região. Neste ponto, a amostra é então submetida a uma corrosão localizada (em pite ou em fenda).

O início desta região (terceira) é o potencial para rutura (E_b). Quanto mais este valor for positivo, tanto maior a amostra sob teste pode oxidar, antes de sofrer corrosão localizada.

A taxa de corrosão (representada pela massa desgastada por unidade de área na unidade de tempo), também pode ser obtida de modo simplificado, a partir das curvas de polarização, seguindo-se a lógica a cada passo da determinação dessas curvas. Extrapolando-se as curvas de Tafel, pode-se determinar a corrente de corrosão (E_{corr}), ou a densidade da corrente de corrosão (I_{corr}), bem como a taxa de corrosão (CR: mm / ano), calculada a partir lei de Faraday.

Do ponto de vista cinético, a velocidade de corrosão pode ser controlada por uma das seguintes etapas:

(i) pela transferência de cargas anódicas ou catódicas na interface metal/eletrólito (polarização por ativação);

(ii) pela difusão (ou transporte de massa) do oxidante ou dos produtos de reação, etapa conhecida como polarização por concentração;

(iii) pelas propriedades dos filmes passivos ou pela resistividade do eletrólito (polarização ôhmica);

(iv) pelo processo de deposição de íons metálicos na superfície metálica (Wolyneec, 2003).

A determinação da velocidade de corrosão na qualidade de densidade de corrente de corrosão pode se realizar de formas distintas:

(i) por intermédio de um traçado de curvas de polarização definindo a intersecção, por extrapolação das pendentes anódica e catódica, na zona correspondente à polarização de ativação;

(ii) mediante a medida da tangente da curva de polarização nas proximidades do potencial de corrosão (E_{corr}), também conhecido como resistência de polarização linear (R_p).

O seu inverso (a condutância) pode ser utilizada diretamente como parâmetro de estimativa da densidade de corrosão, ou melhor como meio para calcular o valor da (I_{corr}).

A velocidade da reação em cada direção pode também ser expressa pela taxa de transferência de cargas elétricas (densidade de corrente; A/cm^2). Em todas essas reações existe uma força de ativação termodinâmica vinculada à oxidação dos átomos metálicos para sua forma iônica (Hausler, 1977). O potencial de corrosão (E_{corr}) é um indicador da estabilidade da superfície.

Esta última é uma medida, em milímetros por ano, calculada a partir da (I_{corr}) e comparando-se diferentes materiais para encontrar aquele com a maior capacidade de resistir à corrosão, ou seja, aquele cuja taxa de corrosão é a menor.

Majoritariamente, os biomateriais metálicos não exibem um comportamento descrito por Tafel, tornando-se algumas vezes um método inadequado para obtenção da velocidade de corrosão.

A velocidade média de corrosão pode ser obtida pela medida da diferença de peso apresentada pelo material metálico ou pela determinação da concentração de íons metálicos em solução, durante intervalos de tempo de exposição ao meio corrosivo.

A resistência à corrosão que os implantes metálicos e suas ligas exibem é devido à presença de uma fina camada que impede a passagem de corrente e à

troca de íons em função do fenômeno de passivação, ou seja, de formar um fino filme de óxido, de caráter protetor, na superfície dos metais e ligas (Metikos-Hukovic *et al.*, 2003).

O oxigênio, junto com outros agentes oxidantes, é um reativo catódico, resultando na redução da pendente da curva de polarização catódica. O oxigênio participa da reação de redução catódica ($2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$) e reduz a polarização. Verifica-se que, em soluções não-aeradas, a reação catódica se processa com velocidade muito pequena, sendo em consequência lento o processo anódico. A prática de realizar ensaios em condições desaeradas, permite que se evite a influência do oxigênio nos processos de corrosão.

O oxigênio pode comportar-se como acelerador do processo eletroquímico de corrosão. No meio aerado, com a presença do oxigênio (ocorre sua redução), não há polarização pelo hidrogênio e sim a aceleração do processo corrosivo, funcionando apenas como estimulador da corrosão, podendo agir até certo ponto como protetor (Cr_2O_3 ; Al_2O_3 ; TiO_2), que retardará o contato do material metálico com o meio corrosivo, tornando o metal passivo.

O termo desareado é usado para um sistema que é submetido à passagem de um gás não oxidante, normalmente nitrogênio ou argônio, no seio da solução, com a finalidade de retirar o oxigênio dissolvido, evitando-se assim que reações químicas paralelas, que normalmente poderiam se desenvolver no processo eletroquímico, mascarem os ensaios de corrosão (Marek, 1983). A Figura 22 mostra a influência do oxigênio nas medidas de potencial. O hidrogênio pode ficar adsorvido na superfície do catodo, polarizando a pilha formada com conseqüente redução do processo corrosivo.

A mudança na energia do sistema é a força motriz do processo corrosivo e é um dos objetos de estudo da termodinâmica, a qual examina e quantifica a tendência da corrosão e de suas reações parciais ocorrerem, mas não prevê se as mudanças ocorrem e a que taxas (Williams, 1987).

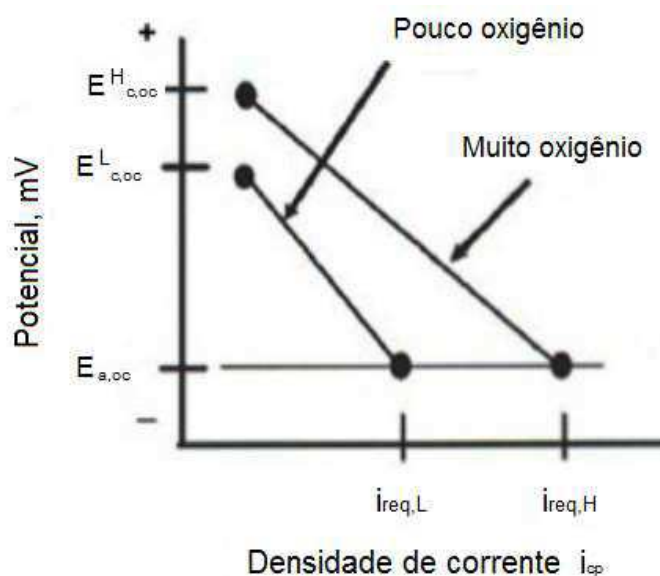


Figura 22 - Diagrama que mostra o efeito do oxigênio sobre a densidade de corrente (Sato, 1978).

Onde: $E_{c,oc}^H$, é o potencial do cátodo em circuito aberto com alta de oxigênio; $E_{c,oc}^L$, é o potencial de circuito aberto catódico com baixos níveis de oxigênio; $E_{a,oc}$ é o potencial de circuito aberto ânodo; $i_{req,L}$ é a densidade de corrente com baixa taxa de oxigênio; e $i_{req,H}$ é a densidade de corrente com alta taxa de oxigênio.

Outras variáveis importantes que afetam o processo de corrosão são a temperatura e suas oscilações, o movimento ou a circulação do meio em contato com a superfície do metal, e a natureza e solubilidade dos produtos de corrosão (Gueiss-Gerstorfer, 1994).

O fenômeno de passividade é a propriedade que permite certos metais e ligas permanecerem praticamente inertes em determinados meios (aquosos ou em alguns solventes orgânicos) quando, de acordo com a termodinâmica, deveriam se comportar como metais ativos e, portanto, dissolver por mecanismo de dissolução eletroquímica. As primeiras informações sobre a formação dessa barreira de difusão de reações produzidas na superfície dos metais (filme passivo), foi descoberta por Keir (1790), e atestam que este verificou que o ferro metálico, em contato com ácido nítrico concentrado, formou um estado alterado denominado estado passivo (o ferro não foi atacado), e que Schönbein, quase um século depois (1836), em meados do século XVIII, publicou os primeiros resultados de experiências relacionadas com o fenômeno da passividade (Sato, 1999).

O estado passivo de um metal pode ser definido, quando se induz melhoras na resistência à corrosão do metal ou da liga metálica (por processos físicos ou eletroquímicos) e se detecta uma inibição do processo anódico da corrosão. A teoria e o aspecto interessante do fenômeno da passivação (ocorre mais frequentemente relacionada com a corrosão galvânica), é a determinação dos mecanismos subjacentes produzido pela passivação, e a busca pela causa do processo de passivação, juntamente com uma compreensão mais completa (Wagner, 1965).

A teoria da adsorção de passividade (mais aceita), atribui a formação de uma película de óxido protetora na superfície do metal ou liga metálica, com espessura muito pequena (1 a 3 μm), livre de porosidade, bastante compacta, aderente e estável que limita a condutividade iônica, e que praticamente isola o material do meio circundante, reduzindo a taxa de corrosão do material (Landolt, 1978).

Em muitos casos, sabe-se que inicialmente se forma pequenos núcleos do produto oxidado passivante e que, posteriormente, crescem estendendo-se ao largo de toda a superfície do metal. Isso consiste em deslocar películas químioadsorvidas e, normalmente, as moléculas de água adsorvidas (hidratação dos íons metálicos), diminuem as taxas anódicas. Em outros casos, o processo prossegue através da formação de uma monocamada de óxidos gerados simultaneamente ao longo de toda a superfície exposta. A presença de água condiciona, muitas vezes, a formação ou não uma camada passiva (Galvele, 1975).

Teorias como a formação espontânea de uma camada de óxido e a teoria da adsorção não se contradizem, mas se completam. Um mecanismo alternativo para o fenômeno da passividade poderia ser a formação direta de um filme, seguindo-se de dissolução e deposição anódica e precipitação:

(i) inicialmente, há uma reação do metal com o eletrólito, formando uma camada de oxigênio adsorvido, uma compacta camada de óxido, ou uma película de proteção em estado sólido na superfície do metal;

(ii) o processo de dissolução-precipitação do composto de dissolução anódica do metal, íons metálicos precipitados dissolvidos pode levar à formação de uma camada de passivação de óxidos ou de um filme insolúvel de sal;

(iii) finalmente o processo é consecutivo à reação anódica de metais dissolvidos, seguido de oxidação dos íons metálicos dissolvidos produzindo um depósito anódico de sal ou uma película de óxido (Armstrong, 1971).

Uma vez formada a camada passiva inicial, constituída por uma película de óxido mono ou diatômica, o crescimento em espessura da mesma ocorre fundamentalmente em consequência de fenômenos de migração iônica ou através de um forte campo elétrico gerado entre seus extremos tendo em conta a diferença de potencial gerada entre a interface metal/película rica em cátions e, portanto, carregada positivamente e a interface da película passiva/eletrólito rica em ânions, carregada negativamente. Os principais fatores que modificam as características dos filmes passivos são: a influência do meio e a microestrutura material (Mott, 1939).

Em relação às características do meio os principais pontos são: a presença de haletos nos eletrólitos e as modificações no potencial, no pH e na temperatura. Essencialmente refere-se à diminuição da reatividade química experimentada por certos metais e ligas, em condições particulares e em certos meios. Quando isso ocorre, esses metais tornam-se essencialmente inertes e agem como se eles fossem metais nobres como platina e ouro. A passividade é de relevância direta para a ciência de materiais e de engenharia, como a presença de uma camada passiva sobre a superfície do metal material dá proteção natural que contra a corrosão (Ghez, 1973).

Quando um metal tem tendência a passivar, a corrente inicialmente aumenta com o aumento do potencial. A Figura 23 mostra uma representação de uma curva de polarização anódica exibindo passividade (Kruger, 1983).

Ao atingir valores de potencial de passivação primária (E_{pp}), a densidade crítica de corrente para passivação primária (I_{pp}), é alcançada e um pequeno pico de corrente é observado. Embora ocorra o aumento do potencial, a densidade de corrente (A/cm^2) (taxa de corrosão), permanece baixa junto a densidade de corrente de passivação primária (I_{pp}) (McCafferty, 2007).

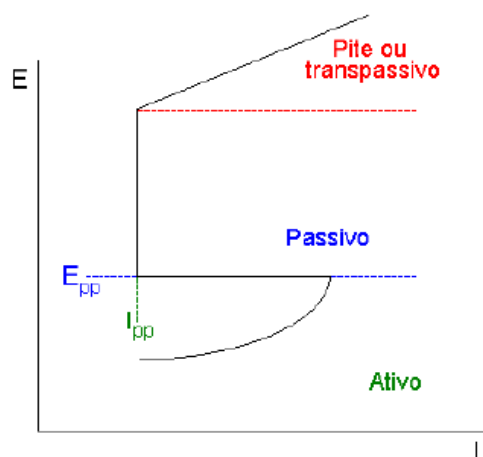


Figura 23 - Representação de uma curva de polarização anódica exibindo passividade (Destefani, 1990).

Dois grupos de processos destrutivos são conhecidos:

- (i) químico e
- (ii) mecânico.

Os mecanismos propostos para a destruição química estão relacionados à retirada com espécies adsorvidas (ex. oxigênio), responsáveis por danos no filme passivo, ou ruptura. A destruição mecânica ocorre quando o filme passivo é rompido resultante de tensão ou desgaste abrasivo sobre material. Tal filme passivo deve resistir aos mecanismos que inicialmente promovem corrosão localizada e normalmente são responsáveis por falhas em dispositivos implantáveis:

(i) Corrosão uniforme: quando a corrosão se processa de modo aproximadamente uniforme em toda a superfície atacada. Esta forma é comum em metais que não formam película protetora como resultados do ataque.

(ii) Exfoliação: a corrosão se processa de forma paralela à superfície metálica. Ocorre em chapas ou componentes extrudados que tiveram seus grãos alongados e achatados.

(iii) Corrosão por placas: quando os produtos de corrosão se formam em placas que se desprendem progressivamente. É comum em metais que formam películas inicialmente protetoras, mas que, ao se tornarem espessas, fraturam e perdem a aderência, expondo o metal a novo ataque.

(iv) Corrosão alveolar: quando o desgaste provocado pela corrosão se dá sob forma localizada, com o aspecto de crateras. É frequente entre metais formadores de películas semiprotetoras ou quando se tem corrosão sob depósito, como no caso da corrosão por aeração diferencial.

(v) Corrosão puntiforme ou por pite: quando o desgaste se dá de forma muito localizada e de alta intensidade, geralmente com profundidade maior que o diâmetro e bordos angulosos. A corrosão por pite é frequente em metais formadores de películas protetoras e em geral passivadas, que, sob ação de certos agentes agressivos, são destruídas em pontos localizados, os quais se tornam ativos, possibilitando corrosão muito intensa.

(vi) Corrosão intergranular: quando o ataque se manifesta no contorno dos grãos, a corrosão se processa entre os grãos da rede cristalina do material metálico, o qual perde suas propriedades mecânicas e pode fraturar quando solicitado por esforços mecânicos.

(vii) Corrosão transgranular: quando o fenômeno se manifesta sob a forma de trincas que se propagam pelo interior dos grãos do metal, como no caso da corrosão sob tensão, a corrosão se processa nos grãos da rede cristalina do material metálico, o qual perdendo suas propriedades mecânicas poderá fraturar à menor sollicitação mecânica, tendo-se também a corrosão sob tensão.

(viii) Corrosão filiforme: a corrosão se processa sob a forma de finos filamentos, mas não profundos, que se propagam em diferentes direções. Ocorre geralmente em superfícies metálicas revestidas com tintas ou com metais, ocasionando o deslocamento do revestimento e, principalmente, quando a umidade relativa do ar é maior que 85%.

2.5.2 Resistência à corrosão

Os metais que possuem uma camada de proteção oxidativa, em contraste, são essencialmente reativos em ambientes contendo oxigênio. A cinética de passivação em meio aquoso desenvolve-se a partir do modelo de transição bidimensional de duas fases. Inicialmente, o metal sólido sofre oxidação e permanece na forma de íons adsorvidos na superfície metálica. Após essa etapa, esses íons podem seguir dois caminhos: sofrerem desadsorção e passarem para forma aquosa ou formarem a camada condensada de óxidos (Sato *et al.*, 2009).

Esta característica é usada como vantagem, pela forma espontânea que produzem uma camada passiva durante a utilização, quer através de tratamentos químicos (imersão em solução de ácido nítrico), eletroquímicos (formação de filmes anódicos), ou térmicos (oxidação do ar). A característica mais importante destas camadas de proteção passiva oxidativa é a sua relativa estabilidade *in vivo*, providenciando barreiras efetivas ao transporte de elétrons, enquanto o crescimento dessa camada e a libertação de íons vai acontecendo *in vivo*, a taxa de corrosão é suficientemente baixa para permitir o seu uso com segurança (Pilliar, 2009).

A estabilidade química ou mais exatamente a estabilidade eletroquímica pode ser avaliada por meio da investigação, por exemplo, a resistência à corrosão e a libertação de metal num eletrólito relevante (Pilliar, 2009).

A resistência à corrosão é um dos principais parâmetros que determinam a biocompatibilidade de biomateriais metálicos considerados para uso médico (Williams, 1987). Excelente resistência à corrosão é necessário para minimizar a eluição de íões de metal tóxicos no corpo humano. A resistência à corrosão de um material metálico pode ser medida por meio de métodos electroquímicos, tais como a polarização potenciodinâmica, espectroscopia de impedância electroquímica (EIA) e a voltametria cíclica (CV).

Dentre os metais mais utilizados como biomaterial o titânio e suas ligas são os mais usados em diferentes aplicações. Uma das propriedades mais interessantes do Ti e suas ligas é sua elevada resistência à corrosão. Isso se deve à formação de uma camada de óxido estável, que atua como uma barreira passiva, inibindo o processo corrosivo na superfície do material (Cremasco *et al.*, 2008).

Para Kasemo (1983), a camada de óxido protetora em meios fisiológicos age de forma a impedir o contato direto entre o tecido e o metal. A natureza bem como a espessura e composição da camada de óxido depende da composição do meio circunvizinho. Em meios aquosos em geral, o óxido é tipicamente TiO_2 , entretanto, também pode ocorrer uma mistura de outros óxidos, incluindo Ti_2O_3 , TiO . e TiO_2 pode ocorrer em diversas estruturas cristalográficas, entre elas o rutilo e o anatásio, podendo também ser amorfo. A Figura 24 mostra uma representação esquemática da estrutura cristalina (célula unitária) do rutilo. Embora extremamente fino (10 a 30 μm de espessura), é bastante resistente quimicamente, haja vista que são estáveis termodinamicamente e insolúveis em fluidos biológicos, contribuindo assim para excelente biocompatibilidade. Outra contribuição é sua alta constante dielétrica

quando comparada a outros óxidos (Kasemo,1983) já que as interações entre os óxidos e outras moléculas são elétricas e o TiO_2 é catalítico para algumas reações orgânicas e inorgânicas (Eisenbarth *et al.*, 2004).

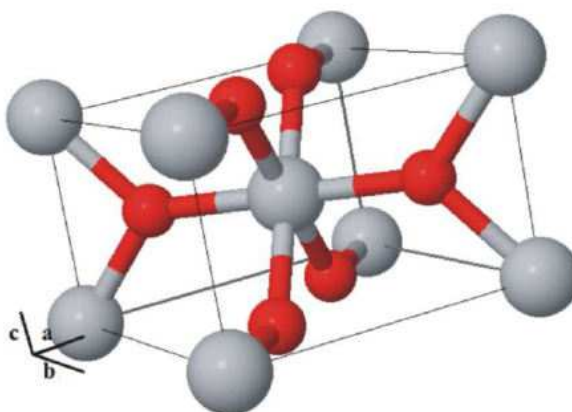


Figura 24 - Representação esquemática da estrutura cristalina (célula unitária) do rutilo – TiO_2 (ICSD, 2015).

Tanto o nióbio puro quanto os óxidos de nióbio são materiais que apresentam boa biocompatibilidade e resistência à corrosão. Pelo fato do nióbio metálico ser um material altamente reativo e com alto ponto de fusão, a afinidade do nióbio com o oxigênio possibilita a formação de uma camada de óxidos fina, superficial e aderente, composta frequentemente por óxidos de nióbio (NbO), dióxido de nióbio (NbO_2) e pentóxido de nióbio (Nb_2O_5). Dentre os óxidos o Nb_2O_5 é geralmente o encontrado em maior quantidade e o mais estável. A Figura 25 mostra uma representação esquemática da estrutura cristalina (célula unitária) do pentóxido de nióbio Nb_2O_5 (Mello, 2004), que possui em sua superfície o grupo funcional Nb - OH, o que o torna promissor para o desenvolvimento de biomateriais.

A introdução de oxigênio no nióbio leva a um significativo aumento na força de ligação interatômica, resistência à tração e limite de proporcionalidade, e ainda, a elongação é reduzida. Há também alguma evidência da existência de subóxidos de nióbio Nb_2O , Nb_4O e Nb_2O_5 , resultado da decomposição de solução sólida supersaturada de oxigênio em nióbio a temperaturas abaixo de 600°C .

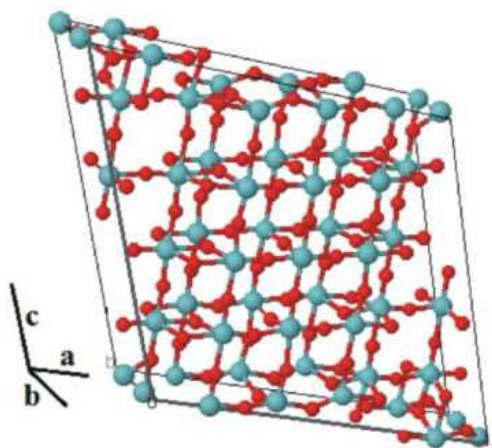


Figura 25 - Representação esquemática da estrutura cristalina (célula unitária) do pentóxido de nióbio Nb_2O_5 (ICSD, 2015).

2.5.3 Corrosão em meios aquosos (líquidos corpóreos)

Um sistema de corrosão é acionado através de duas reações espontâneas que ocorrem na interface entre o metal e um ambiente aquoso. As duas reações simultâneas são a anódica (reação de oxidação) e uma redução (reação catódica). A primeira reação é quando as espécies químicas do ambiente aquoso removem elétrons do metal; a outra é uma reação que ocorre quando os átomos da superfície do metal, participam na reposição da deficiência de elétrons na superfície metálica. A concentração de íons cloreto no plasma sanguíneo e nos fluidos intersticiais é suficiente para promover a corrosão dos materiais metálicos. Nesses fluidos estão presentes ânions (cloretos, bicarbonatos e fosfatos), componentes orgânicos (soro, albumina, fibrinogênio, aminoácidos, proteínas, enzimas etc), gases dissolvidos (O_2 , H_2 , CO_2) e cátions (Na^+ , K^+ , Ca^{++} , Mg^{++}), que tendem a acelerar o processo corrosivo (Mello, 2004).

Uma maneira simples de testar a bioatividade *in vitro* de superfícies modificadas de bioimplantes, é a utilização de uma solução que simula a parte inorgânica do fluido corpóreo (Masuda, 1998).

Em 1991, Kokubo e colaboradores, desenvolveram uma solução simuladora do fluido corpóreo (SBF- Solution Body Fluid), cuja função é reproduzir a concentração iônica do plasma sanguíneo, ou seja, a porção acelular do tecido sanguíneo (Kokubo e Takadama, 2006). Ainda que seja quase impossível prever o comportamento de um implante *in vivo*, e que o uso da solução SBF, seja

frequentemente questionadas por muitos pesquisadores, devido à falta de dados científicos suficientes que apoie esta hipótese (um dos argumentos citados está fundamentado na ausência de informações relevantes como a pressão parcial de CO_2 (0,05 atm), onde a concentração do íon carbonato não é controlada) (Bohner e Lemaitre, 2009).

O processo de preparo dessas soluções (SBF) é longo e exige um controle rígido nas condições de realização, como o controle do pH, a ordem de adição dos reagentes e sua solubilidade completa, além de manter o sistema em temperatura de 37°C sob constante agitação (David, 2008).

Como resultado dos últimos 20 anos de investigação neste domínio, membros da comunidade científica, consideram uma superfície bioativa, se após alguns dias de imersão em solução SBF, apresente-se uma camada de hidroxiapatita sobre a sua superfície (Kokubo e Takadama, 2006). A bioatividade pode ser realmente testada *in vitro*, se a abordagem interativa para o problema atender:

(i) Escolha a solução SBF mais simples que imite as principais características do plasma humano: pH 7,4 a 37°C , sob uma $p(\text{CO}_2)$ de 0,05 atm, em equilíbrio com o fosfato dicálcico desidratado (DCPD).

(ii) Uso de materiais de referência Dip (CSD-solubilidade do Ca em 100 mM e CSH-íons séricos do Ca em 1.6 mM); b-TCP; HA; Ti; biovidro; etc), na solução selecionada e correlacionar o seu comportamento *in vitro* com o seu comportamento *in vivo*. O estado da superfície dos materiais testados deve ser bem caracterizada, e idêntica em ambos os testes, *in vivo* e *in vitro*.

(iii) No caso de não se encontrar uma correlação significativa entre os testes de bioatividade e os resultados *in vivo*, investigar possíveis efeitos dos aditivos (ex: Mg, K, sulfatos, proteínas, etc), até que resultados consistentes sejam obtidos (Lu e Leng, 2005).

Técnicas eletroquímicas como a polarização eletroquímica cíclica e a espectroscopia de impedância eletroquímica, em meios que simulem ambientes orgânicos, associados a técnicas de análises de superfície, podem ajudar na compreensão da composição química, estrutura e propriedades eletroquímicas do filme de óxidos formados na superfície das ligas.

A corrente de corrosão pode ser variável, e torna-se um fator fundamental na sua maior ou menor intensidade, ao longo do processo corrosivo. A evolução dos

valores (E_{corr}) reflete a superfície de passivação e ativação das amostras na solução de teste enquanto que a magnitude ilustra a estabilidade termodinâmica.

A corrente de corrosão (i_0) depende fundamentalmente de dois fatores:

- (i) diferença de potencial entre áreas anódicas e catódicas;
- (ii) resistência de contato dos eletrodos das áreas anódicas e catódicas;

A diferença de potencial (DV) pode ser influenciada pela resistividade do eletrólito, pela superfície de contato das áreas anódicas e catódicas e também pelos fenômenos de polarização e passivação. A resistência à corrosão é avaliada pela medida da diferença entre o potencial de ruptura e o potencial de repassivação. O potencial de ruptura como o valor de potencial onde ocorre um aumento súbito da densidade de corrente, e o potencial de repassivação tem como valor o potencial em que ocorre a diminuição da densidade de corrente para valores típicos de passivação, ao se realizar a varredura na direção reversa. Uma menor diferença entre esses valores sinaliza uma melhor resistência à corrosão (Bundy, 1995).

2.5.4 Técnicas de polarização cíclica

A norma ASTM F 2129 (2006) foi desenvolvida em resposta a questões específicas, como uma ferramenta para avaliar a susceptibilidade de pequenos dispositivos de implante médico para a corrosão localizada (fretting) em um ambiente fisiológico simulado. Na versão atual a (ASTM F2129-15) exige a monitorização do potencial de repouso durante 1 hora (período de equilíbrio) ou "até que o potencial de repouso estabilize a uma taxa de varredura predeterminada ($< 3 \text{ mV min}^{-1}$ " (180 mV por hora).

A norma ASTM F 2129-15 permite o uso de uma variedade de soluções de ensaio diferentes (Sol. de Ringier, Hanks, SBF, etc), dependendo da aplicação final. Além disso, o pH pode ser ajustado para melhor representar a aplicação biológica final. A temperatura é fixada em $37 \pm 1 \text{ }^\circ \text{C}$ durante o teste. Qual a solução fisiológica simulada que será a mais agressiva, nem sempre é evidente. Além disso, os distintos dispositivos implantáveis, tais como stents vasculares (meio sanguíneo), também podem ter uma utilização final particular (ex: biliar, urinário, etc) e serem, subsequentemente, utilizados num outro sistema (respiratório).

Por conseguinte, é por vezes prudente, testar o material em vários ambientes diferentes. Os resultados do teste podem ser dramaticamente diferentes para cada teste e seus diversos meios. Quando publicado pela primeira vez, o padrão recomendado para a velocidade de varredura foi de 0,1667 mV/s, sendo posteriormente permitido uma taxa mais rápida de varredura de 1 mV/s. Um teste típico realizado utilizando-se uma taxa de varredura mais lenta poderia levar até seis horas para cada amostra. Recentemente, foi realizado um estudo para entender melhor a influência da taxa de varredura em potenciais de colapso (Warner e Corbett, 2006).

A ASTM 2129-15 é uma norma para um teste de potenciodinâmica cíclica baseado no implante (eletrodo de trabalho), que é exposto a uma solução de ensaio em uma célula equipada com um eletrodo de referência (eletrodo de calomelanos saturado, SCE) e um contra-eletrodo (platina). Esse controle é estabelecido através de um potenciostato, ligado a cada um dos três eletrodos, e o potencial do eletrodo de trabalho, no que diz respeito à referência, é varrido através de uma gama de tensões (potenciais de eletrodos controlados), do negativo para positivo, e, em seguida invertido para o seu potencial de partida. A corrente resultante entre os eletrodos de trabalho e de referência (corrente de polarização), é medida e registrada (Badway, 2009).

A utilização de técnicas de polarização cíclica tem como objetivo romper a camada passiva, permitindo em seguida à recomposição dessa camada. Tem a vantagem de determinar a velocidade de corrosão através da realização da polarização anódica ou catódica de alguns milivolts em torno da resistência de polarização do metal ou liga metálica (Jones, 1996). As correntes, anódicas ou catódicas, frequentemente são expressas como densidade de corrente (i), ou seja, corrente por unidade de área. Um gráfico da energia do potencial elétrico versus a densidade de corrente (I) é obtido demonstrando a relação entre: o potencial de eletrodo aplicado e a densidade de corrente de corrosão (I_{corr}), a densidade de corrente crítica (I_c), e a densidade de corrente de passivação (I_p) da liga metálica, medidas no potenciostato.

A estabilidade e a capacidade de resistência à corrosão é determinada a partir das curvas (anódica e catódica) formadas (diagrama de Evans). Esta verificação é então traçada num gráfico semi-log, o que permite que a curva resultante possa ser analisada (pontos chaves) com relação a tensões e correntes.

Os conceitos nestas técnicas baseiam-se na lei de Tafel, que deduziu teoricamente equações de reação e redução de prótons por polarização reversível de um eletrodo polarizável, em coordenadas semilogarítmica (ASTM G-61-86, 2003) Estas relações são representadas por retas (Figura 26):

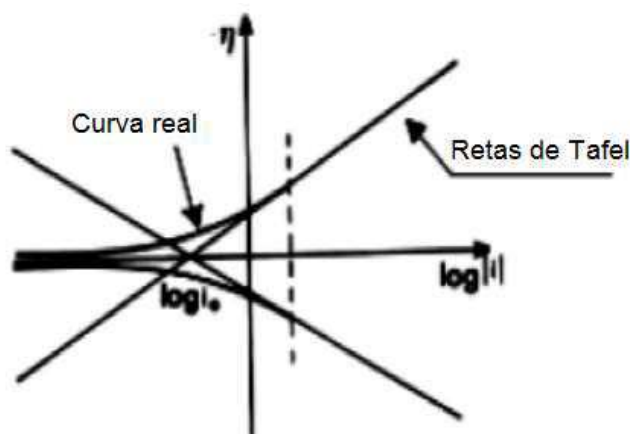
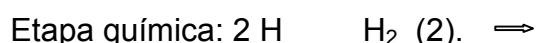


Figura 26 - Retas de Tafel.

Tafel sugeriu interpretar a redução de prótons com base na formação de dois hidrogênio nas seguintes etapas:



As curvas de polarização pelo método de Tafel são utilizadas para calcular o potencial de circuito aberto (OCP), as velocidades de varredura, densidade de corrente de corrosão (i_{corr}), potencial de corrosão (E_{corr}), etc (Scully e Kelly, 2003).

A estabilidade do potencial de repouso é significativa, na medida em que afeta a determinação de susceptibilidade de corrosão de um dispositivo acabado ou da liga metálica. Em um potencial máximo predeterminado (E_{pp}) ou densidade de corrente (causada pela ruptura - i_c), a varredura é invertida. A susceptibilidade de uma liga metálica (ou dispositivo acabado), à corrosão localizada em um ambiente específico, é geralmente caracterizada em termos do seu potencial de ruptura (E_p) em relação ao seu potencial de repouso (E_r) (Figura 27).

Ao considerar a condição potenciodinâmica, as reações de redução e oxidação, acontecem na superfície da amostra que, rompendo o equilíbrio, alteram o potencial até atingir um valor intermediário constante de (i_{corr}) (Silverman, 1998). A

medida da resistência à corrosão localizada é dada pela diferença $E_p - E_r$, portanto, quanto menor for a diferença $E_p - E_r$, maior será a susceptibilidade à corrosão localizada, inversamente, quanto maior a diferença, maior é a resistência à corrosão.

Daí a importância em medir um valor estável para o potencial de repouso. A variação do potencial de repouso, pela imersão ao longo do tempo, também irá afetar a medida da resistência à corrosão de uma liga metálica ou dispositivo acabado, já que esta é inversamente proporcional ao tempo de imersão. Vale a pena lembrar que nem o potencial de repouso nem o potencial de colapso são propriedades intrínsecas de um metal ou de uma liga metálica. Ambos os fatores são influenciados pelo ambiente (solução química, pH, temperatura, etc.) e o acabamento utilizado na superfície do metal ou da liga metálica (Perez, 2004).

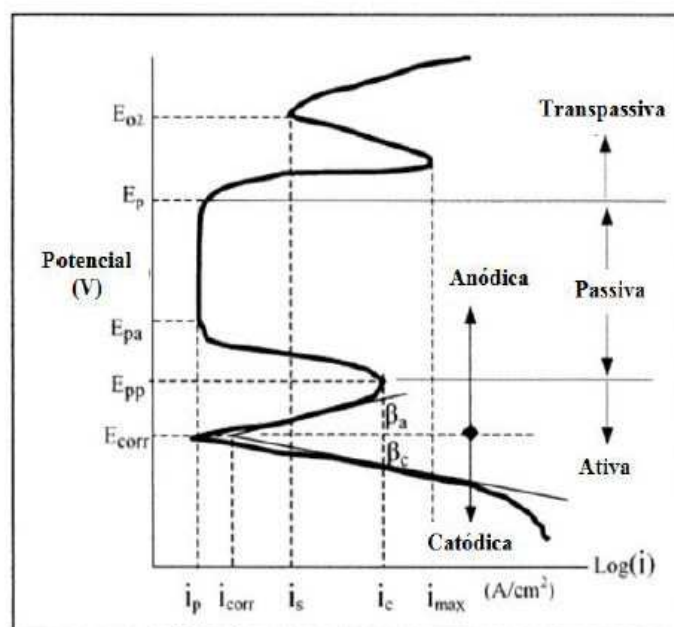


Figura 27 – O potencial de corrosão (E_{corr}), ou potencial de estabilização, é calculado onde as taxas de corrosão das reações anódicas e catódicas são iguais (Eisenbarth *et al.*, 2004).

Onde: E_{corr} = potencial de corrosão; E_{pp} = potencial de passivação primário; E_{pa} = potencial de passivação; E_p = potencial do pite; E_{O_2} = potencial de evolução de oxigênio; i_p = densidade de corrente da passivação; i_{corr} = densidade de corrente de corrosão; i_s = densidade de corrente secundária; i_c = densidade de corrente crítica; i_{max} = máxima densidade de corrente

2.5.5 Espectroscopia de impedância eletroquímica

É uma técnica bastante utilizada para o estudo e avaliação do comportamento eletroquímico de materiais metálicos destinados a aplicações biomédicas. Deve-se a uma aplicação de corrente alternada à célula eletroquímica, por meio de um potenciostato.

A impedância de um circuito representa o nível de dificuldade pelo qual um sinal elétrico (potencial ou corrente) enviado a esse circuito encontra ao percorrê-lo. A resposta do eletrodo é recebida pelo detector de resposta em frequência. A análise dos resultados de impedância pode ser realizada através de gráficos ou por circuitos equivalentes que representam a interface metal/eletrólito do eletrodo que está sendo analisado. Os registros desses ensaios são exibidos tipicamente em dois formatos:

- (i) representação de Nyquist, onde os resultados são representados em um gráfico de Impedância Real versus Impedância Imaginária, ambos dependentes da frequência da corrente alternada;
- (ii) representação de Bode feita através de duas representações gráficas, uma envolvendo o logaritmo do módulo da impedância versus logaritmo da frequência e outra de fase versus logaritmo da frequência.

Através da análise dos espectros de impedância podem ser inferidos parâmetros que representem os elementos do sistema em análise. Isto implica na determinação de um circuito eletrônico que simule as respostas obtidas através do sistema eletroquímico, permitindo assim a equivalência entre valores de ambos os sistemas (Es-Salah *et al.*, 2004).

Em razão de ser um ensaio não destrutivo, essa técnica possibilita a realização de ensaios em função do tempo e, dessa forma, prever o comportamento em ensaios de longa duração. Quanto maior for a impedância do sistema tanto mais passivo será este sistema, ou seja, maior será a restrição do referido sistema à condução de corrente, significando que a taxa de corrosão ou densidade de corrente de corrosão (I_{corr}) ao longo do sistema de análise, será a mais baixa possível (Osorio, 2004).

No processo inverso, igualmente, quanto menor a impedância tanto menor será a restrição à passagem corrente, corrente esta que está associada ao processo eletroquímico de corrosão. Além disso, a simulação dos resultados experimentais utilizando circuitos elétricos equivalentes fornece modelos que permitem descrever a resposta da interface eletroquímica, em termos de elementos passivos de um circuito elétrico. Essa aproximação é uma ferramenta valiosa quando o objetivo é estudar os efeitos que variáveis como, tempo de imersão e tratamento superficial, têm sobre a resistência à corrosão (Shabalovskaya *et al.*, 2009).

Sob esse aspecto, as alterações nas respostas de impedância podem ser claramente associadas às alterações na interface eletroquímica do metal que está sendo investigado. Um grande inconveniente do uso de circuitos elétricos equivalentes é que diferentes circuitos elétricos podem ajustar igualmente bem o mesmo conjunto de dados experimentais. Portanto, antes de propor um circuito elétrico equivalente para representar o comportamento de uma interface é necessário o conhecimento das propriedades e estrutura ensaiada.

Estudos de resistência à corrosão em meios corpóreos, investigam a influência do Nb e outros elementos de transição, em ligas β -titânio. Os autores notaram que a presença destes elementos, aumenta a resistência à corrosão, possivelmente pela formação de um filme de óxidos mais aderente compacto e resistente. O que torna este trabalho mais relevante do ponto de vista científico e tecnológico, é a escassez de publicações utilizando-se ligas β -titânio as cast, ou seja, tal como produzidas, à base de Ti-Nb.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentadas as informações mais importantes sobre os materiais e métodos utilizados no desenvolvimento experimental deste trabalho. As ligas Ti-Nb foram obtidas por fusão a plasma seguida de injeção do metal fundido em um molde metálico de cobre e posteriormente caracterizadas no estado como produzido (as cast). Além da microestrutura analisada por técnicas de microscopia e difração de raios X, foi avaliado o comportamento mecânico de cada composição por meio de ensaios de microdureza clássica e ultra microdureza, que permite a determinação do módulo de elasticidade. Com base nesta caracterização clássica inicial, as ligas Ti-Nb foram submetidas à avaliação de resistência à corrosão por meio de ensaios eletroquímicos utilizando um eletrólito fisiológico artificial simulando o fluido corpóreo.

3.1 Fabricação das ligas Ti-Nb

Para a obtenção das composições de ligas Ti-Nb no Laboratório Multidisciplinar de Materiais e Estruturas Ativas (LaMMEA) da UFCG foram utilizados os seguintes elementos:

- (i) titânio biomédico ASTM F67-00 (grau 2) e
- (ii) nióbio comercialmente puro (fornecido pela CBMM, Brasil).

Foi empregado como método de fusão a arco, o processo Plasma Skull Push-Pull (PSPP), utilizando-se o equipamento Discovery All Metals da EDG Equipamentos e Controles (São Paulo, Brasil). Esse equipamento, de fabricação nacional, usa o processo de fundição e conformação, onde o molde é submetido a uma pressão de 0,2 MPa (2 kg/cm^2) na parte superior e vácuo na parte inferior resultando em uma fundição de alta qualidade. Utiliza plasma térmico como meio de transmissão de energia (por meio de uma tocha rotativa), podendo fundir a maioria dos metais (exceto metais com alto teor de zinco), incluindo o titânio, nióbio, molibdênio, tântalo, níquel, cromo e cobalto.

A câmara de fusão é evacuada e purgada com gás nobre, a uma pressão (argônio) de $1,5 \text{ kgf/cm}^2$, e mantida durante a fusão, com o objetivo de evitar a

oxidação das amostras fundidas. É importante ter o conhecimento que há uma notória evaporação do titânio (em relação ao nióbio), durante o processo de fusão da liga titânio-nióbio, devido aos distintos pontos de fusão dos elementos constituintes:

- (i) o titânio com ponto de fusão de 1668°C;
- (ii) o nióbio com ponto de fusão de 2468°C.

Fusões subseqüentes (seis vezes) são realizadas para melhorar as propriedades químicas (homogeneidade e a estrutura da liga metálica), girando cada amostra em 180°, antes de iniciar nova fusão (Goboo, 2009).

As massas foram medidas em balança analítica visando obter lingotes com peso de aproximadamente 25 gr. Antes de iniciar o processo é importante submeter os elementos distintos a uma decapagem química (Ti = Mistura de HNO₃ + HF, na proporção 4:1) ou 30 ml de H₂O, 30 ml de HNO₃, 30 ml de HF na proporção 1:1:1); (Nb = HNO₃ + HF + H₂O, na proporção 2:2:1) ou 10 ml de H₂O, 50 ml de H₂SO₄, 20 ml de HNO₃, 20 ml de HF na proporção 1:1:1:1) (Araújo *et al.*, 2009).

A Figura 28 mostra o processo PSPP e o equipamento Discovery All Metals utilizado.

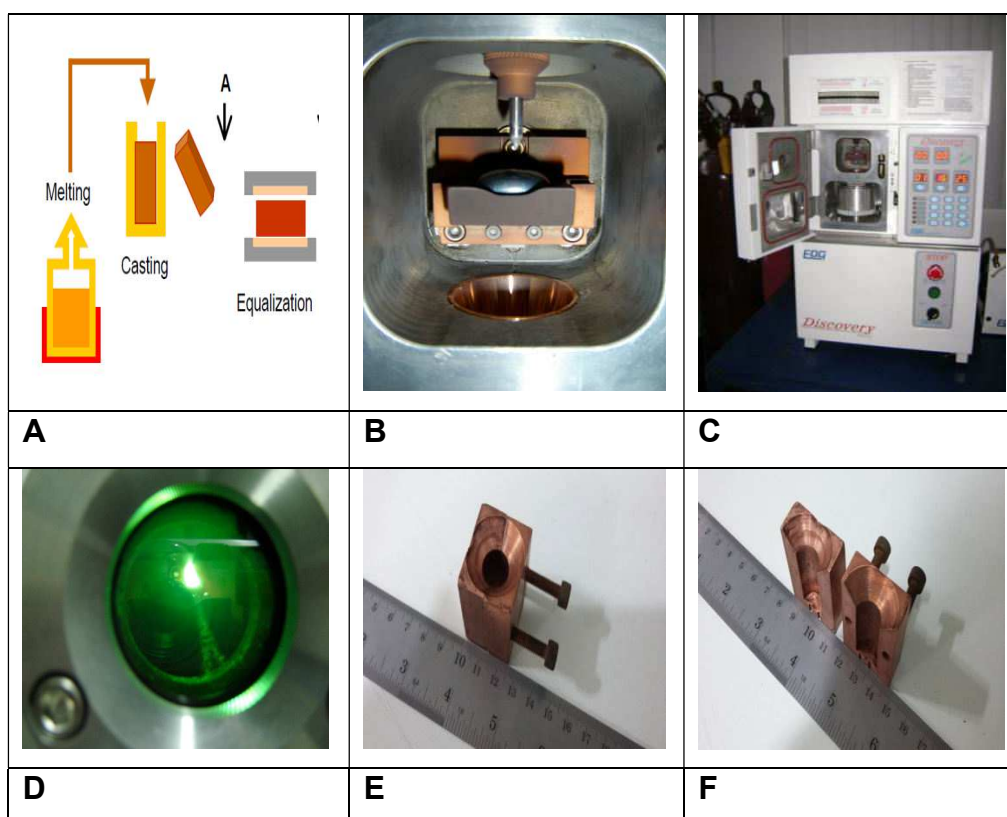


Figura 28 - Fabricação das ligas Ti-Nb. (a) Diagrama esquemático mostrando o processamento das ligas; (b) Forno a plasma, modelo Discovery All, marca EDG Equipamentos e Controles. Ao lado do mesmo encontra-se o molde de conformação do lingote Ti-Nb (Lammea – UAEM – UFCG).

Estes pequenos lingotes são posteriormente cortados por eletroerosão para a obtenção de discos com 10 mm de diâmetro e 3 mm de espessura. A Tabela 4 resume a origem e as composições químicas nominais das ligas Ti-Nb fabricadas neste estudo.

Tabela 4 - Composição química nominal em peso das ligas Ti-Nb produzidas nesse trabalho.

Ligas metálicas β -titânio níquel free (Ti-Nb); Procedência: Titânio (ASTM F67-00 (grau 2); Nióbio nióbio comercial puro (CBMM) (>99,9%).				
<i>Liga 1</i>	<i>Liga 2</i>	<i>Liga 3</i>	<i>Liga 4</i>	<i>Liga 05</i>
Ti- 5%(peso)Nb	Ti- 10%(peso)Nb	Ti- 15%(peso)Nb	Ti- 20%(peso)Nb	Ti- 30%(peso)Nb

3.2 Técnicas de Caracterização

3.2.1 Metalografia

As amostras, na forma de discos de Ti-Nb, foram embutidas em resina acrílica para um melhor manuseio durante o processo de metalografia. Em seguida aplicou-se o processo de lixamento usando lixas d'água com gramaturas variando de 180 a 4000 granas para remoção de todos os defeitos de superfície deixados pelo corte. Após lixamento, foi realizado polimento com alumina 1 μ m. Subsequentemente a estas etapas, as amostras foram ainda polidas com 10% em volume de ácido oxálico misturado em solução de alumina 2 μ m na mesma proporção e em seguida lavadas com água corrente para a remoção de qualquer resíduo superficial. A terceira etapa de polimento foi realizada utilizando-se politrizes semi-automáticas, sendo as amostras polidas em pano de feltro impregnados com pasta de diamante com gramaturas de: 9 μ m, 6 μ m, 3 μ m, 1 μ m e ¼ μ m. Antes desta etapa, as amostras foram limpas com uma solução específica, num banho ultrassônico por 5 minutos.

3.2.2 Microscopia ótica

Trata-se de uma análise realizada com o objetivo de estudar a morfologia das ligas Ti-Nb no estado como produzido pela técnica PSPP.

As amostras foram polidas mecanicamente e atacadas para revelar as possíveis microestruturas formadas após a solidificação das ligas Ti-Nb no molde cobre. A solução de ataque foi a Kroll's (10 ml de HF, 40 ml de HNO₃ e 50 ml de H₂O). As amostras foram submergidas nesta solução por 15, 20, 30s ou até o tempo necessário para revelar a microestrutura. Para avaliar a microestrutura foi utilizado o microscópio ótico da marca Olympus, modelo BX51M.

3.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Foram realizadas análises em MEV para avaliar a morfologia das ligas Ti-Nb no estado como produzido, assim como para realizar uma análise semiquantitativa da composição química. A preparação das amostras para obtenção das imagens por meio de MEV é semelhante àquela utilizada para a microscopia ótica. Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura da marca TESCAN, modelo VEGA 3SBH com Detector de EDS da Oxford modelo X-ACT IE150.

3.2.4 Difração de raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X permite identificar e quantificar as fases cristalinas presentes no material fabricado, assim como determinar os parâmetros de rede da célula unitária e o tamanho do cristal. As amostras de Ti-Nb foram previamente lixadas e polidas, e foi utilizado um difratômetro de raios X XRD-7000, da Shimadzu, usando radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), operando a 40 kV e 30 mA.

Os dados foram obtidos para ângulos 2θ variando entre 30 e 90° com passo 0,02° e tempo de contagem de 2s. Para identificação das fases foram utilizadas as fichas cartográficas de padrões do JCPDS (*Joint Committee for Powder diffraction Standards*). As fases foram identificadas combinando cada pico característico com o cartão JCPDS No.44-1294 para α -Ti e 34.0370 para o nióbio.

3.2.5 Refinamento de Rietveld

O método de refinamento de Rietveld destina-se a obter informações sobre as estruturas cristalinas das fases presentes na microestrutura assim como a determinação de parâmetros de rede e quantificação da fração volumétrica a partir de dados obtidos da difratometria de raios X. Para que o refinamento seja considerado representativo, a linha que representa o difratograma calculado deve se sobrepor à linha que representa o difratograma observado, e essa linha deve equivaler a uma reta (Goboo, 2009).

3.2.6 Microdureza e módulo de elasticidade

Os valores de microdureza e de módulo de elasticidade das ligas β -titânio do sistema Ti-Nb no estado como produzido (*as cast*) foram determinadas por nanoindentação, com a utilização de um ultra-microdurômetro da marca Shimadzu modelo DUH-211, com penetrador Berkovitch (Módulo Young: 1141GPa, coeficiente de Poisson: 0.07) (Oliver *et al.*, 1992).

3.2.7 Avaliação da resistência à corrosão

As medidas eletroquímicas de resistência à corrosão foram realizadas usando uma célula encamisada de três eletrodos, especialmente desenvolvida para este trabalho. Todas as medidas de corrosão foram feitas seguindo a norma ASTM F2126-08. Foram utilizadas medidas de polarização potenciodinâmica linear (PPL) e de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). As medidas de PPL foram obtidas com uma taxa de varredura de 1mV/s, numa faixa de potencial de -600 mV à 800 mV. As medidas de EIE foram realizadas em uma faixa de frequência de 1 kHz à 0,004 Hz com uma amplitude de 0,01V. Para essas medidas foi utilizado o potenciostato/galvanostato PG STAT 30 da AUTOLAB controlado com o *software GPES*. Posteriormente, foi utilizado o *software NOVA 1.9* para análise dos resultados. O eletrodo de trabalho foi a própria liga de Ti-Nb em diferentes proporções em peso de nióbio. O eletrodo de referência utilizado foi o de calomelano saturado (ECS) e o contra eletrodo foi um fio em espiral de platina. Todos os testes de corrosão eletroquímica foram realizados em meio corrosivo contendo uma

solução que simula o fluido corpóreo conhecida como Phosphate Buffered Saline (PBS), também conhecida como à uma temperatura de 37 °C. Todas as medidas foram realizadas em atmosfera de nitrogênio. Foi realizada uma purga com nitrogênio gasoso por 30 min antes de inserir os eletrodos no meio corrosivo e a mesma foi mantida durante toda a medida. A Figura 29 mostra o sistema utilizado para as medidas de corrosão.

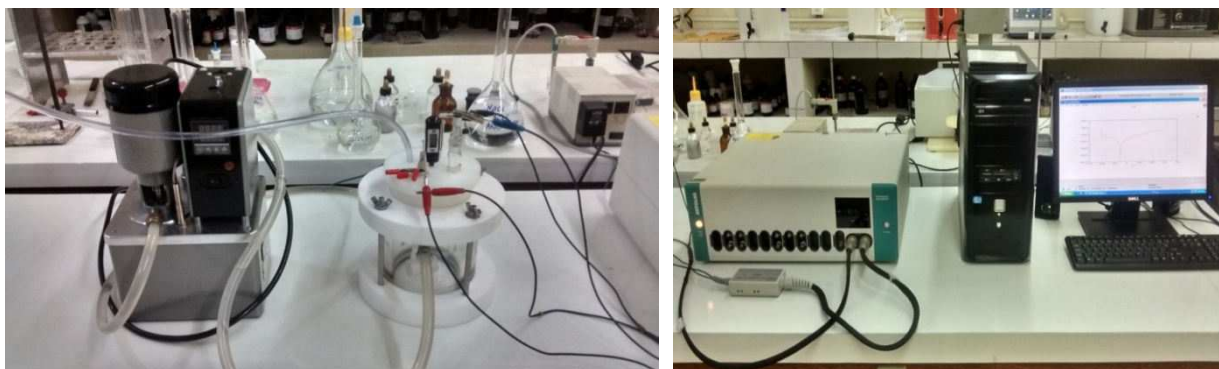


Figura 29 - Imagem da célula de corrosão com o permutador de calor e do equipamento PG STAT 30 da AUTOLAB utilizados nas medidas de corrosão (Laboratório de corrosão eletroquímica – CES – UFCG).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados deste trabalho. As ligas Ti-Nb foram obtidas e caracterizadas microestruturalmente no estado como produzido (*as cast*). Em seguida, foi avaliado o comportamento mecânico de cada composição por meio de ensaios de microdureza clássica e ultra microdureza, que permite a determinação do módulo de elasticidade, microestrutura e as fases das ligas obtidas. A resistência à corrosão eletroquímica das ligas Ti-Nb foi determinada em eletrólito fisiológico artificial simulado o fluido corpóreo (PBS).

4.1 Fabricação das ligas Ti-Nb

Os tarugos cilíndricos de Ti-Nb obtidos da fusão a plasma seguida de moldagem por injeção apresentam formato de tarugos cilíndricos que posteriormente são usinados por eletroerosão para a obtenção de discos com 10 mm de diâmetro e 03 mm de espessura. Na Figura 30 é possível visualizar os tarugos moldados e conformados em moldes metálicos e os discos cortados por eletroerosão a fio (EDM).

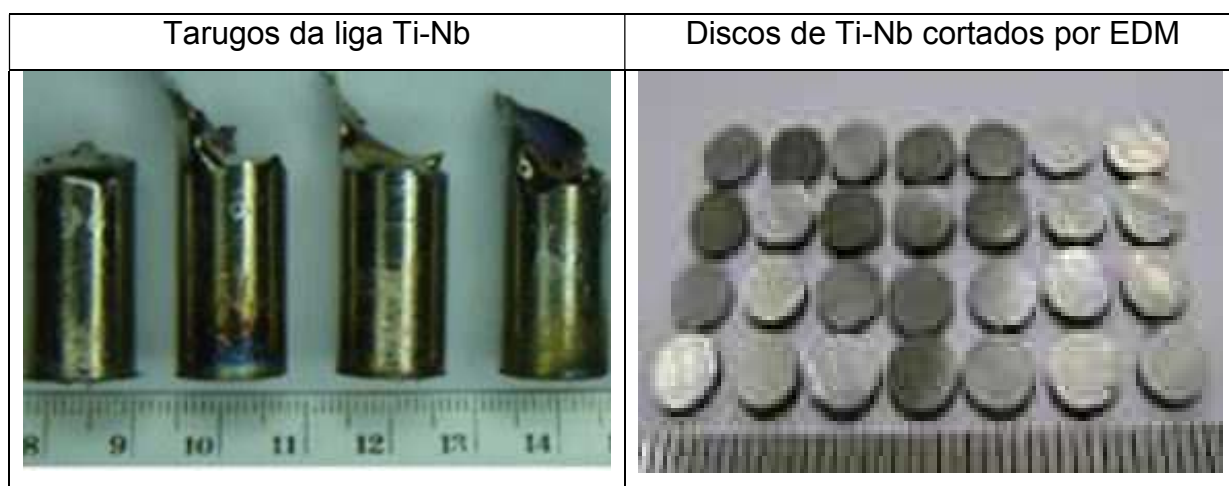


Figura 30 – Tarugos de Ti-Nb como produzidos (*as cast*) e posteriormente fatiados em forma de disco.

Com o processo de fusão foram obtidas cinco ligas de Ti-Nb com as seguintes composições nominais Ti-Nb em peso: Ti-5Nb, Ti-10Nb, Ti-15Nb, Ti-20Nb

e Ti-30Nb. Essas ligas foram submetidas a análises diversas para caracterizar à sua microestrutura e composição real, propriedades mecânicas e eletroquímicas.

4.2 Análise de microestrutura por microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura

Depois do processo de fabricação das diversas composições de ligas Ti-Nb, as mesmas foram caracterizadas quanto à sua microestrutura. Para isso, foi utilizada as técnicas de Microscopia Ótica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Nas Figuras 31 e 32 é possível observar as imagens de MO e MEV, respectivamente, para a liga Ti5Nb. Na Figura 31, podem ser observados os contornos de grão, estes bem definidos e com tamanhos distintos. Foi possível observar regiões com diferentes elementos microestruturais, como lamelas da fase α nucleadas de forma intragranular, placas de Widmanstatten e fronteiras de grãos com diversas estruturas intragranulares. A Figura 32 confirma o que foi observado na MO. Ficou evidente que a liga Ti-5Nb possui apenas a fase α (exibe morfologia tipo lamelar) e que, mesmo com a adição do nióbio, não houve qualquer formação de fase β à temperatura ambiente, mesmo na sua forma metaestável.

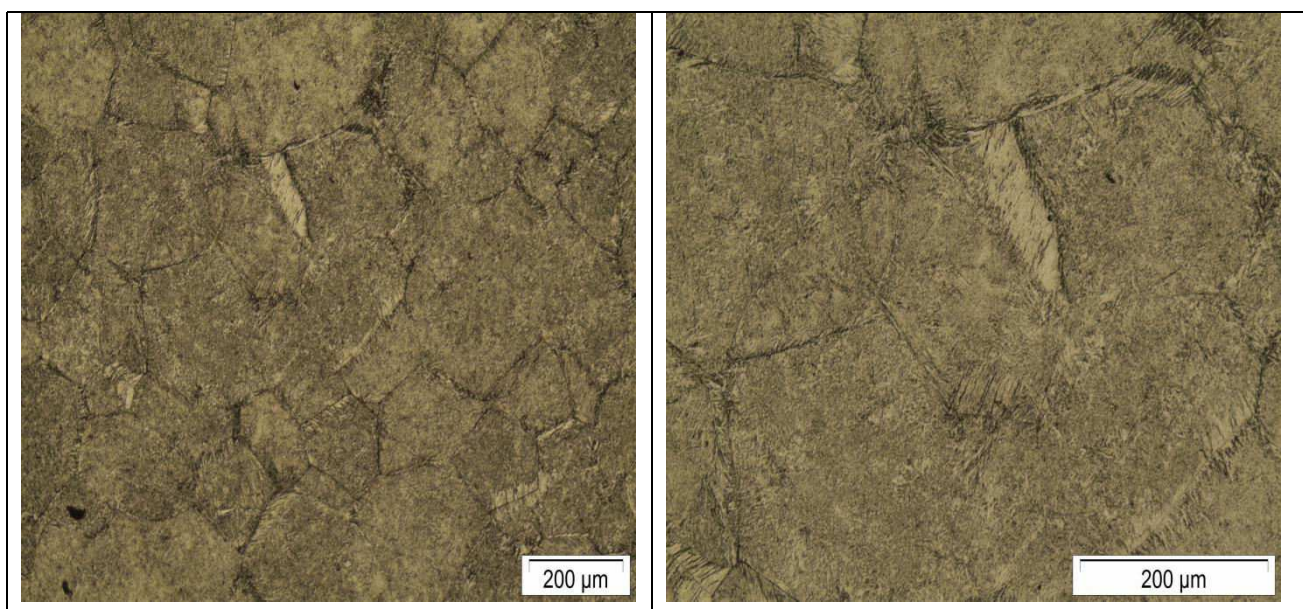


Figura 31 – Imagens de microscopia ótica da superfície da liga Ti-5Nb com ampliações de 50x e 100x.

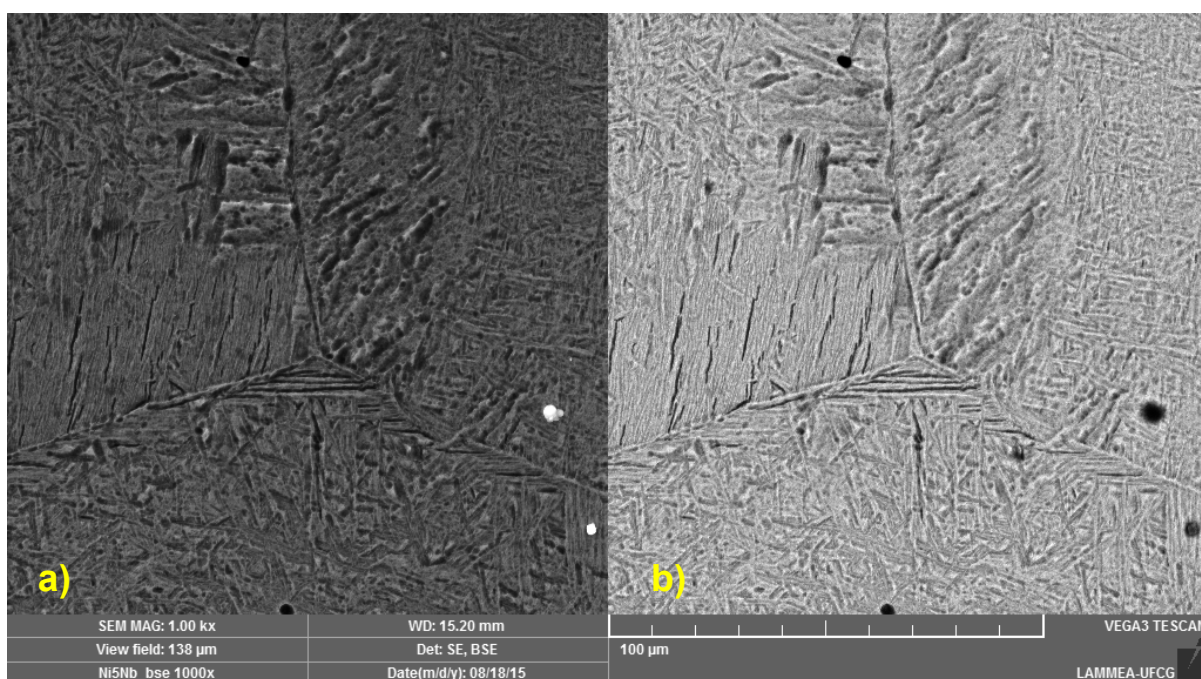


Figura 32 – Imagens de MEV da liga Ti-5Nb com ampliação de 1000x (a) Imagem obtida com elétrons secundários, (b) Imagem obtida com elétrons retroespalhados.

Nas Figuras 33 e 34 observam-se as imagens de MO e o MEV, respectivamente, para a liga Ti10-Nb. Estas imagens evidenciam inclusões grosseiras de fase α , fronteiras de grãos bem definidas e com diversas estruturas intragranulares, camadas de fase α (mais escuras) nucleadas no contorno de grão e lamelas da fase α nucleadas de forma intragranular.

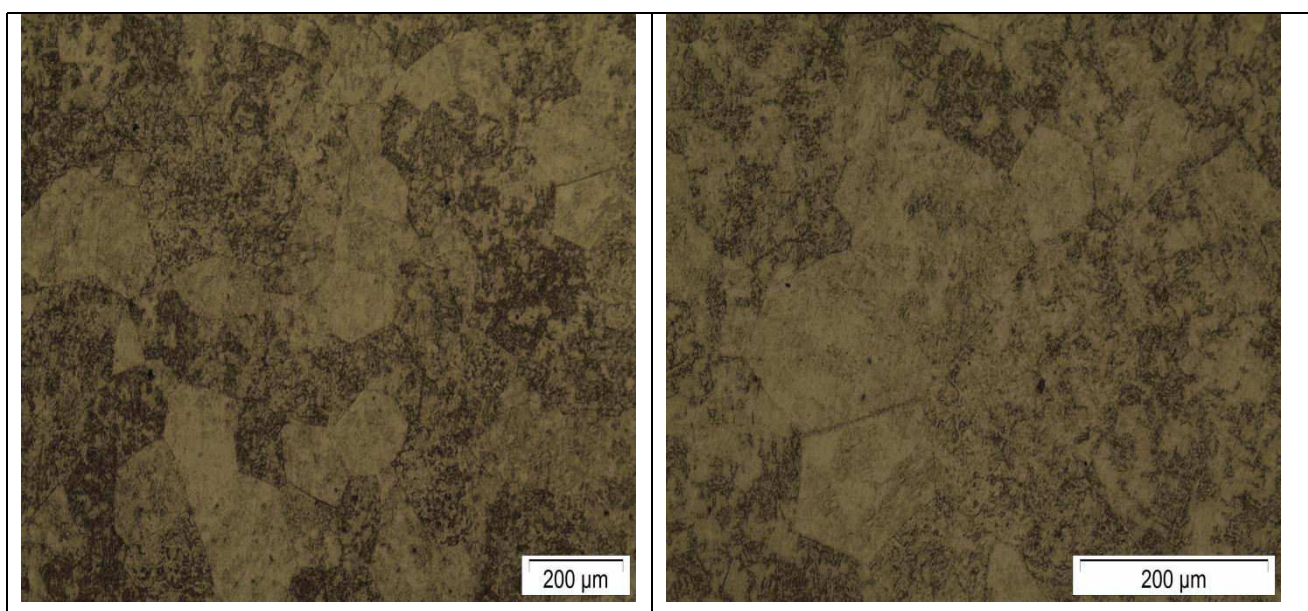


Figura 33 – Imagens de microscopia óptica da superfície da liga Ti-10Nb com ampliações de 50x e 100x.

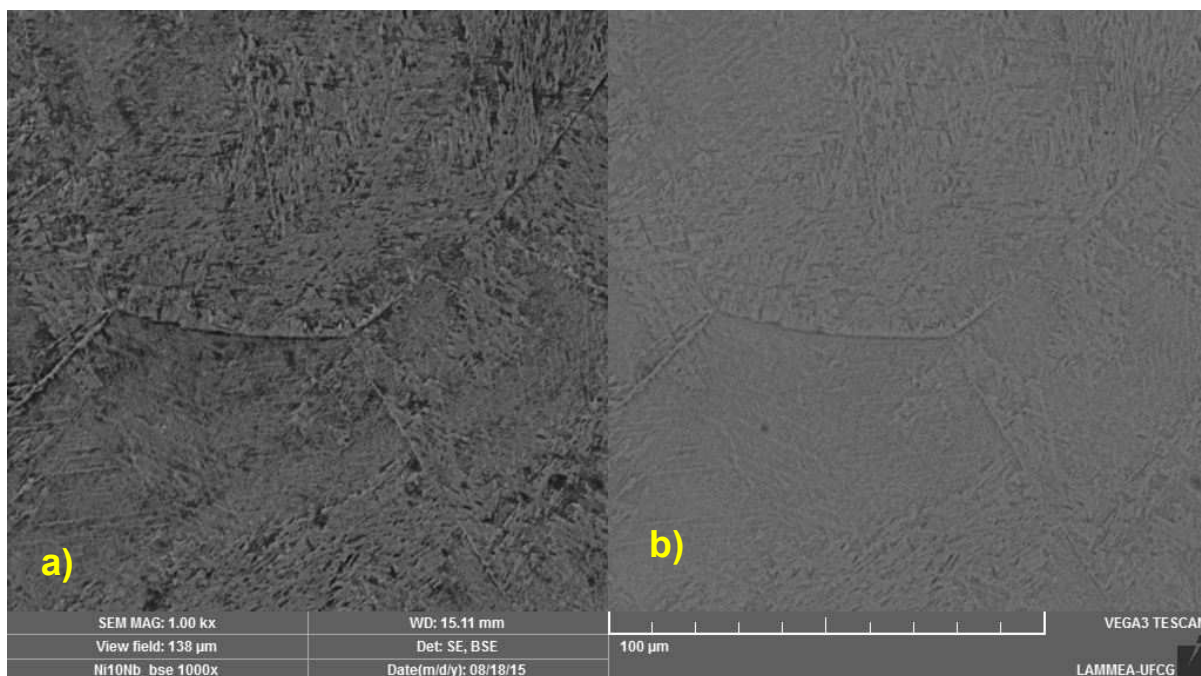


Figura 34 – Imagens de MEV da liga Ti-10Nb com ampliação de 1000x (a) Imagem obtida com elétrons secundários e (b) Imagem obtida com elétrons retroespalhados.

Apresentam-se na Figura 35 imagens de MO para a liga Ti-15Nb. Verificou-se um comportamento macroestrutural diferente daquele observado na liga Ti-10Nb. A medida que se aumenta o percentual de Nb da liga, diminui-se as microestruturas de fase α , provocando o aparecimento da fase β (mais claras), de modo que se tem um sistema com ambas as fases coexistindo ($\alpha + \beta$). Na Figura 36, observam-se imagens de MEV para a liga Ti-15Nb, confirmando o que foi observado em MO, ou seja, a existência de duas regiões bem definidas separadas pelo contorno de grão.

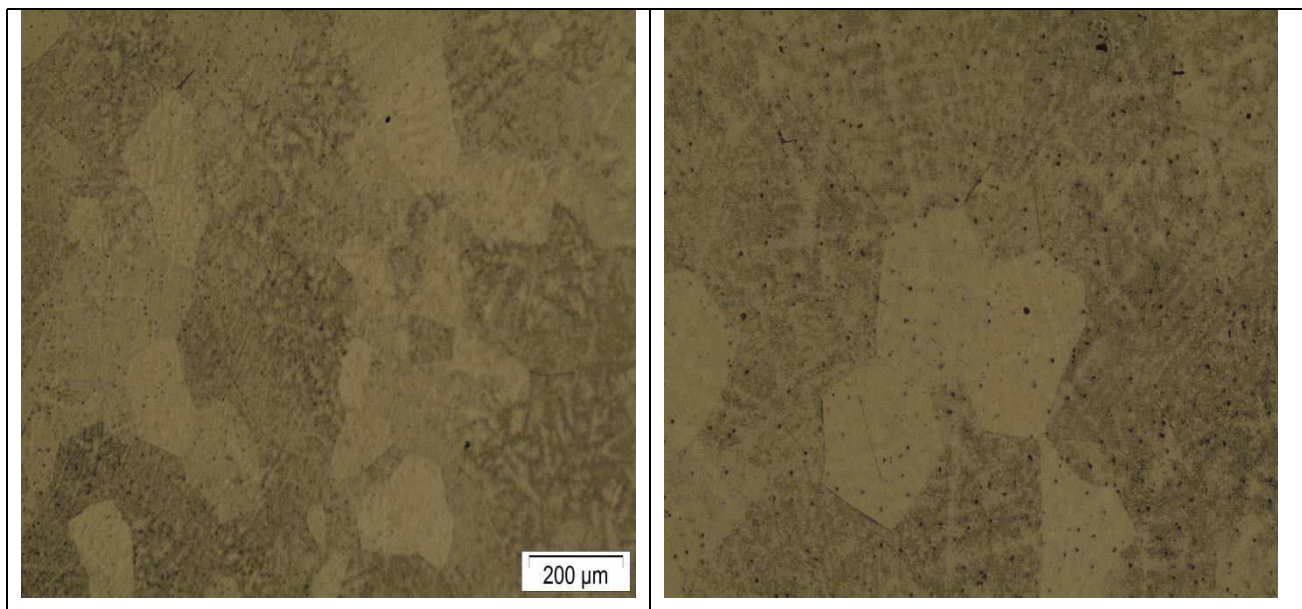


Figura 35 – Imagens de microscopia óptica da liga Ti-15Nb com ampliações de 50x e 100x.

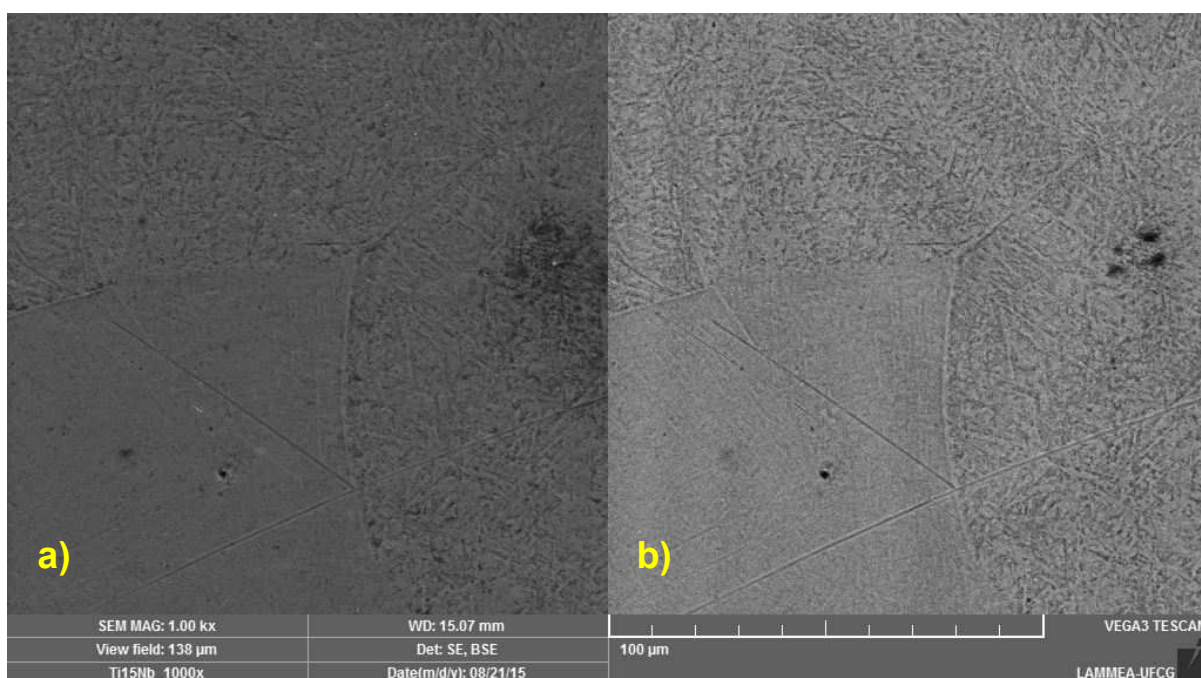


Figura 36 – Imagens de MEV da liga Ti-15Nb com ampliação de 1000x (a) Imagem obtida com elétrons secundários e (b) Imagem obtida com elétrons retroespalhados.

Nas Figuras 37 e 38 é possível visualizar imagens obtidas em MO e o MEV para a liga Ti-20Nb, as quais revelam o mesmo comportamento obtido para a liga Ti-15Nb. As áreas mais claras correspondem às microestruturas ricas em nióbio. Foi observado que ocorreu uma diminuição do tamanho do grão que pode influenciar as propriedades mecânicas desse material.

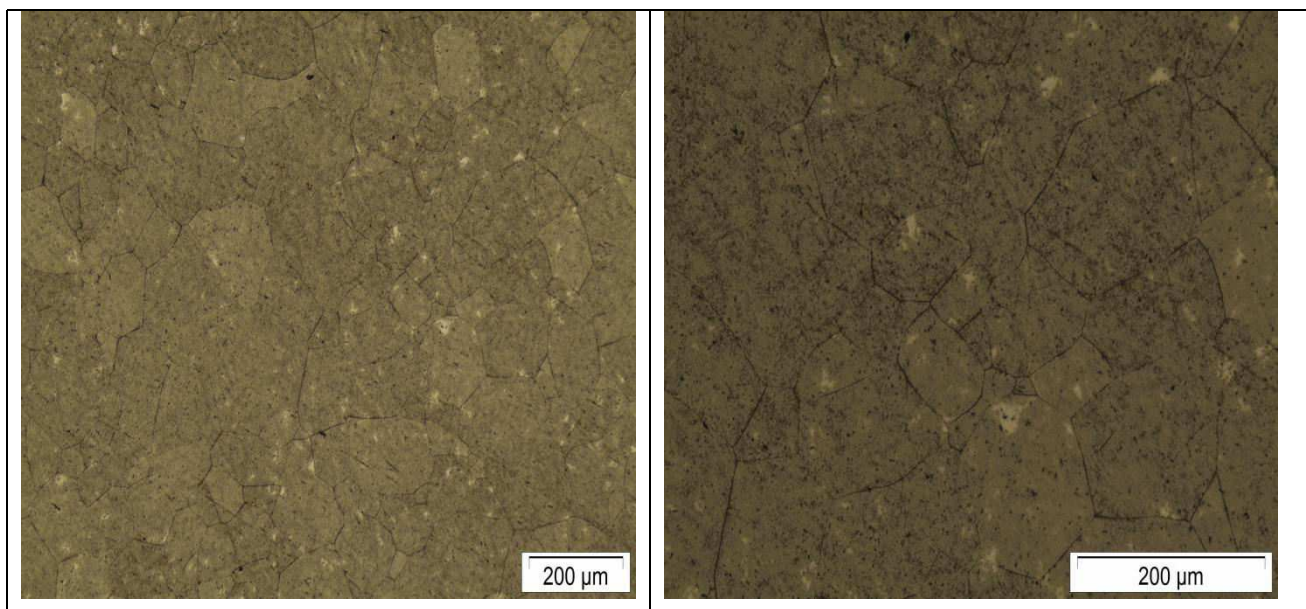


Figura 37 – Imagens de microscopia óptica da liga Ti-20Nb com ampliações de 50x e 100x.

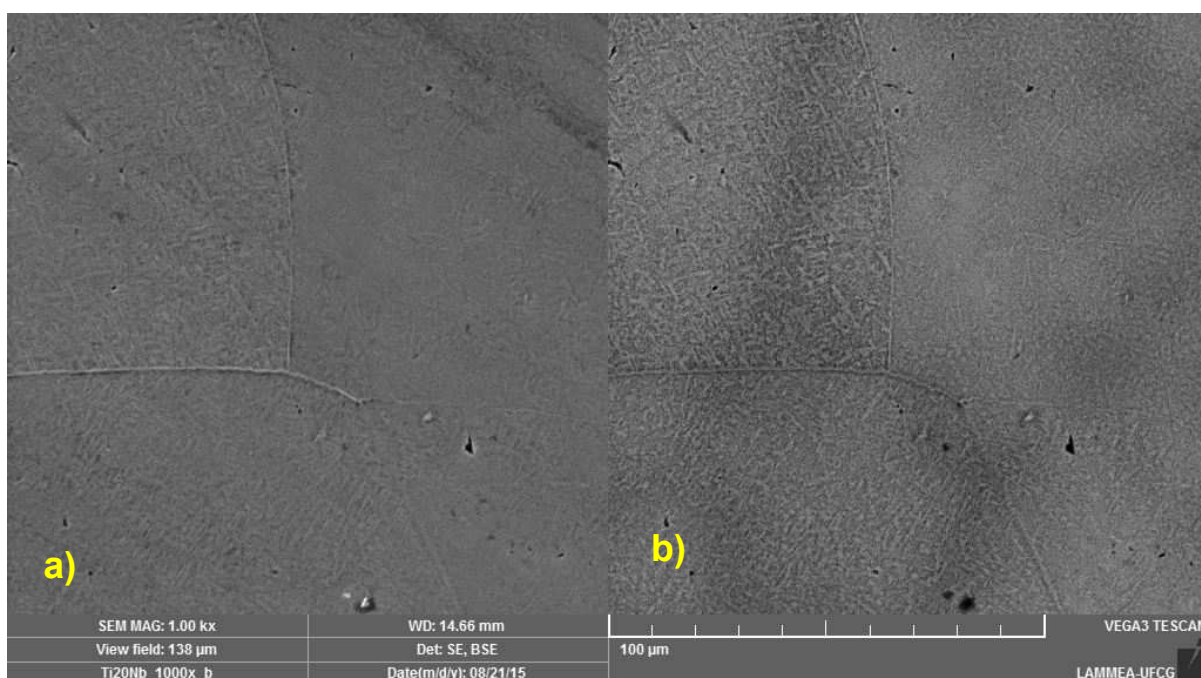


Figura 38 – Imagens de MEV da liga Ti-20Nb com ampliação de 1000x (a) Imagem obtida com elétrons secundários e (b) Imagem obtida com elétrons retroespalhados.

Nas Figuras 39 e 40, é possível visualizar imagens de MO e o MEV para a liga Ti-30Nb. Constata-se que esta liga possui microestruturas diferentes das outras ligas estudadas já que, apesar de possuir fases $\alpha + \beta$, nesse caso, a fase β é predominante.

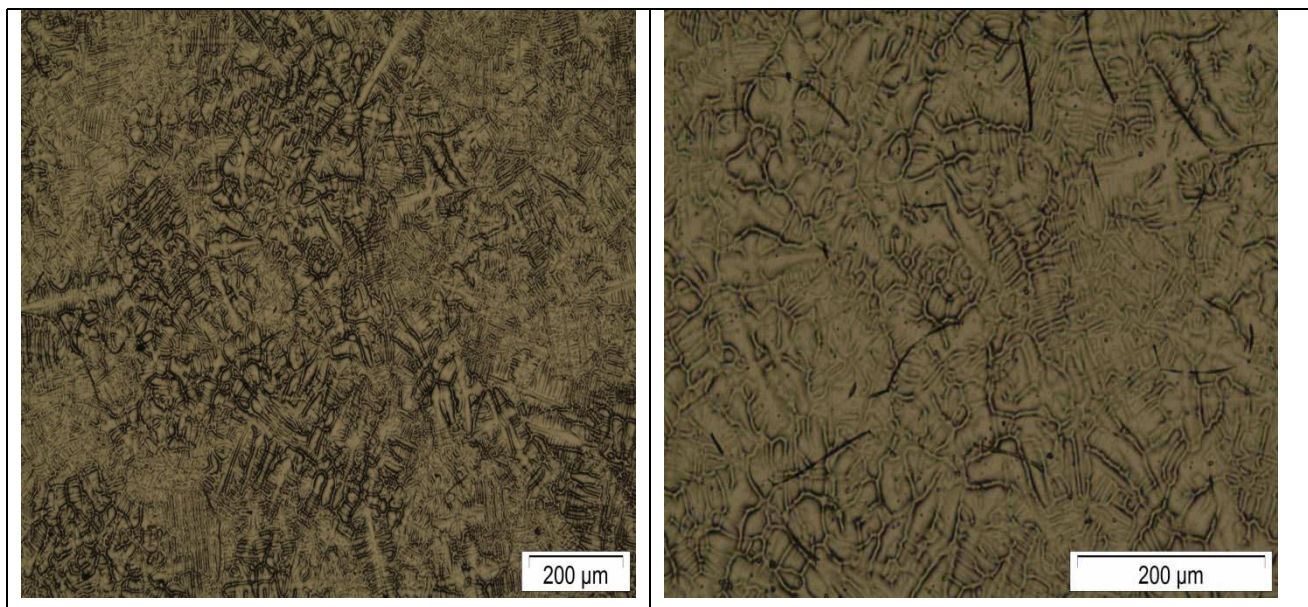


Figura 39 – Imagens de microscopia óptica da liga Ti-30Nb com ampliações de 50x e 100x. superfície

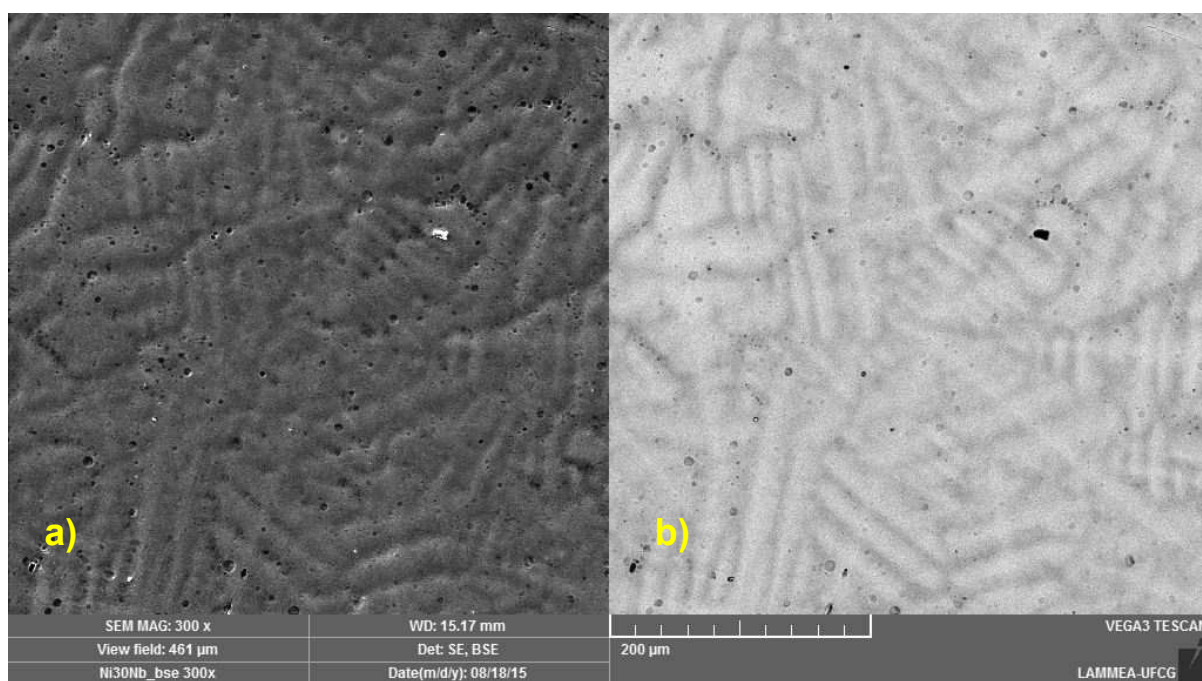


Figura 40 – Imagens de MEV da liga Ti-30Nb com ampliação de 300x (a) Imagem obtida com elétrons secundários e (b) Imagem obtida com elétrons retroespalhados.

4.3 Análise composicional por espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

Foram realizadas medidas de composição química usando a técnica de espectroscopia por energia dispersiva (EDS), mapeando-se a distribuição dos elementos titânio e nióbio, para confirmar a capacidade do processo de fabricação PSPP em obter as ligas Ti-Nb projetadas nominalmente. A sequência de Tabelas de

5 a 9 indica a composição química em percentual em peso para cada liga no estado como produzido (as cast). São mostrados os respectivos espectros de EDS e a imagem do MEV na região em que foram feitas as medidas. Nos resultados mostrados, observa-se boa distribuição dos elementos de liga (titânio e nióbio), em todas as amostras, indicando que a solubilidade e a homogeneidade da liga foram preservadas pelo método de fabricação empregado (PSPP). A medida que se aumenta a concentração de Nb nas amostras estudadas, não há evidências da formação de aglomerados, não se evidenciando prejuízos para a solubilidade das ligas. Diferentes percentuais em peso de Nb foram obtidos e, de modo geral, um pequeno aumento do teor desse elemento em relação ao teor nominal projetado foi observado. Esse comportamento pode estar relacionado com a evaporação do Ti durante o processo de fabricação.

Na Tabela 5 identifica-se a composição química da liga Ti-5Nb estudada. Nessa liga foram selecionadas 7 regiões para a realização de medidas de EDS, como é possível visualizar na Figura 41. O motivo dessa escolha foi a diversidade de elementos microestruturais observados nas imagens de MO e MEV.

Tabela 5–Medidas de composição química da liga Ti-5Nb por espectrometria de energia de raios X em MEV.

Espectro	Ti (wt.%)	Nb (wt.%)	Total
Região 1	95.08	4.92	100.00
Região 2	94.04	5.96	100.00
Região 3	94.12	5.88	100.00
Região 4	94.08	5.92	100.00
Região 5	88.48	11.52	100.00
Região 6	90.11	9.89	100.00
Região 7	89.78	10.22	100.00
Média	92.48	7.52	100.00
Desvio padrão	2.56	2.56	
Valor máximo	95.08	11.52	
Valor mínimo	88.48	4.92	

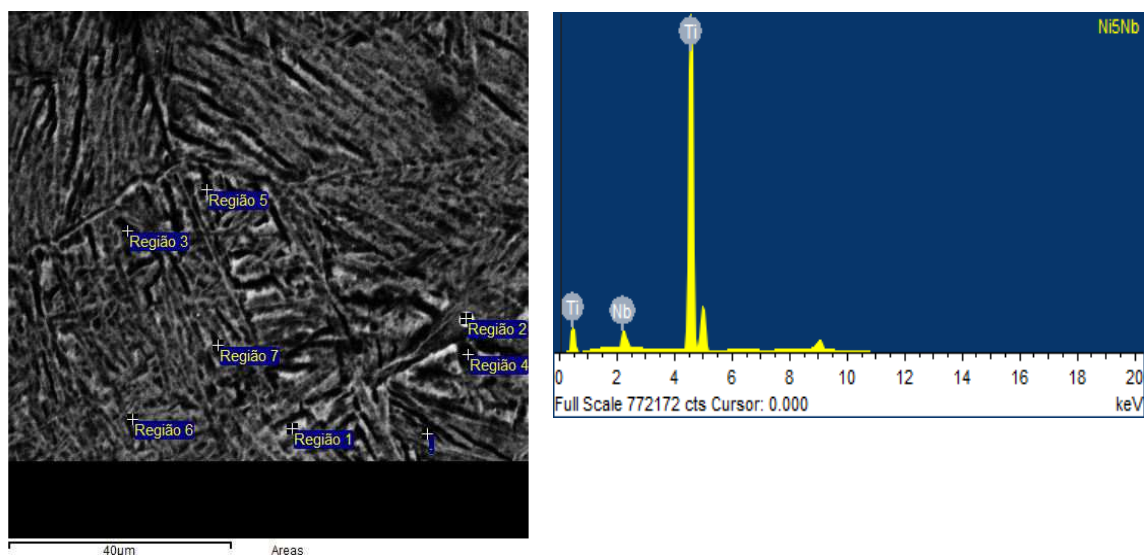


Figura 41 – Imagem do MEV e espectro de EDS da liga Ti-5Nb (fase α)

O mesmo procedimento foi adotado para a determinação da composição da liga Ti-10Nb. Nesse caso foram selecionadas 3 regiões e em cada uma foram realizadas medidas de EDX como indicado na Figura 42 e reportado na Tabela 6.

Tabela 6 - Medidas de composição química da liga Ti-10Nb por espectrometria de energia de raios X em MEV.

Espectro	Ti (wt.%)	Nb (wt.%)	Total
Região 1	88.30	11.70	100.00
Região 2	89.66	10.34	100.00
Região 3	89.71	10.29	100.00
Média	89.22	10.78	100.00
Desvio padrão	0.80	0.80	
Valor máximo	89.71	11.70	
Valor mínimo	88.30	10.29	

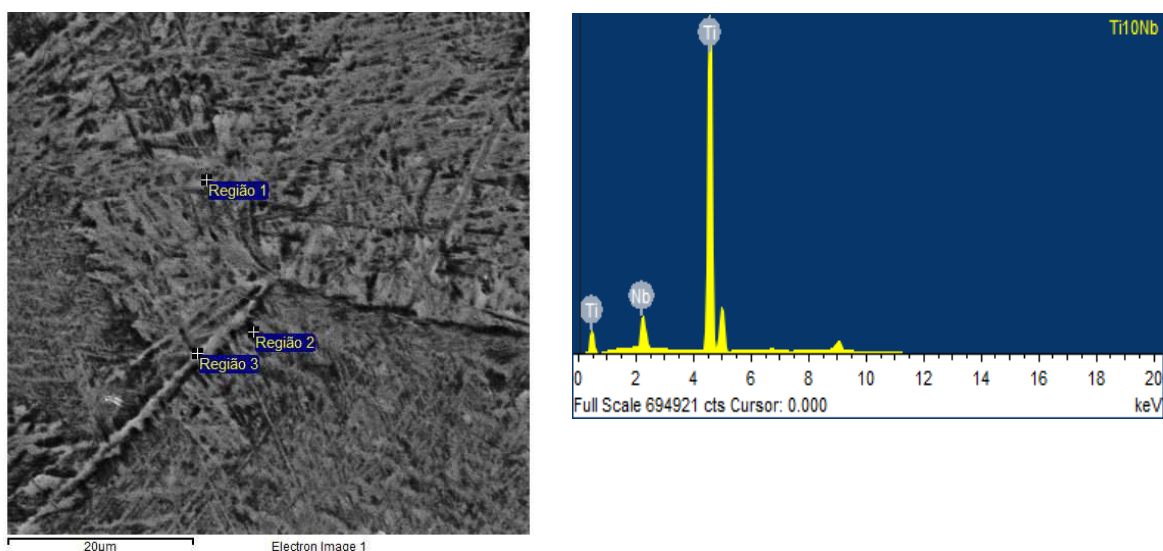


Figura 42 - Imagem do MEV e espectro de EDS da liga Ti-10Nb (fase α).

Semelhantemente, foi realizada a mesma análise para a liga Ti-15Nb e a composição química foi determinada por EDS em 3 regiões, conforme indicado na Figura 43 e reportado na Tabela 7.

Tabela 7 - Medidas de composição química da liga Ti-15Nb por espectrometria de energia de raios X em MEV.

Espectro	Ti (wt.%)	Nb (wt.%)	Total
Região 1	83.35	16.65	100.00
Região 2	83.13	16.87	100.00
Região 3	83.65	16.35	100.00
Média	83.38	16.62	100.00
Desvio padrão	0.26	0.26	
Valor máximo	83.65	16.87	
Valor mínimo	83.13	16.35	

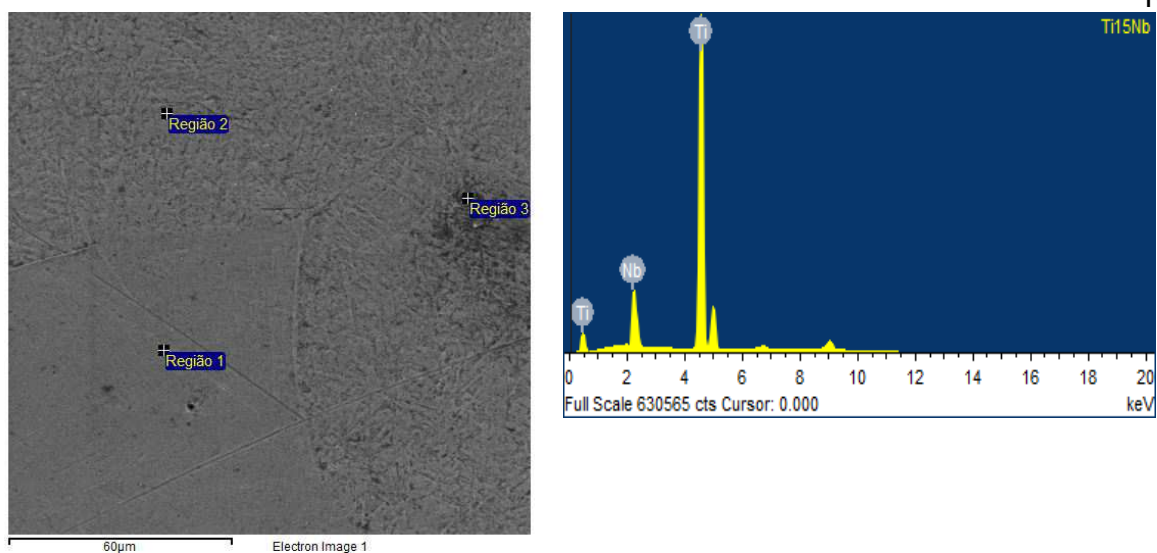


Figura 43 - Imagem do MEV e espectro de EDS da liga Ti-15Nb (fase α + fase β).

A composição química da liga Ti-20Nb, determinada por EDS em 4 regiões identificadas na Figura 44, está reportada na Tabela 8.

Tabela 8 - Medidas de composição química da liga Ti-20Nb por espectrometria de energia de raios X em MEV.

Espectro	Ti (wt.%)	Nb (wt.%)	Total
Região 1	78.36	21.64	100.00
Região 2	75.34	24.66	100.00
Região 3	75.83	24.17	100.00
Região 4	77.73	22.27	100.00
Média	76.82	23.18	100.00
Desvio padrão	1.46	1.46	
Valor máximo	78.36	24.66	
Valor mínimo	75.34	21.64	

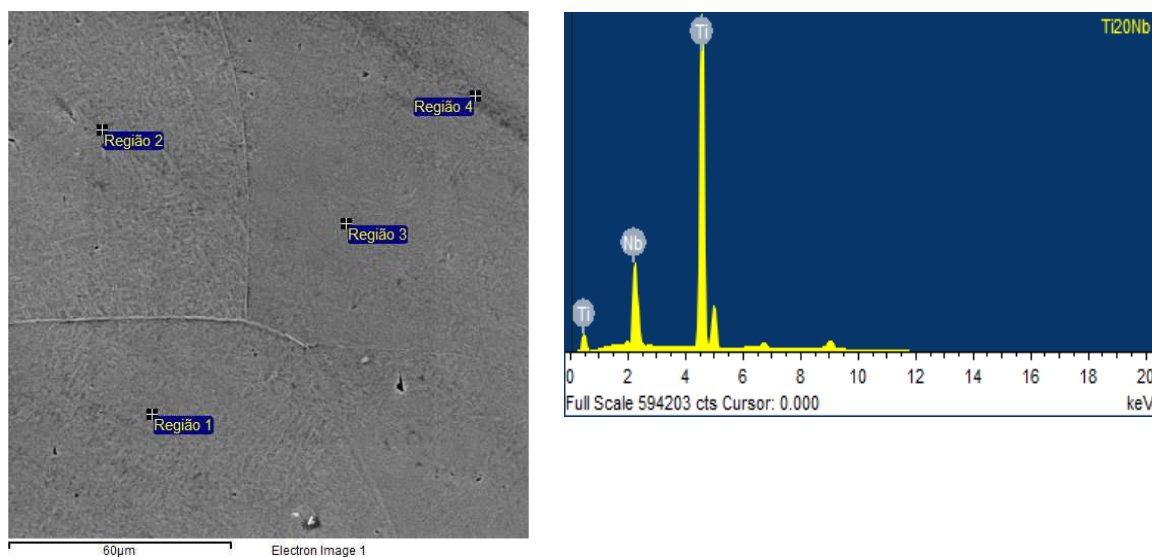


Figura 44 - Imagem do MEV e espectro de EDS da liga Ti-20Nb (fase α + fase β).

A composição química da liga Ti-30Nb, determinada por EDS em 3 regiões identificadas na Figura 45, está reportada na Tabela 9.

Tabela 9 - Medidas de composição química da liga Ti-30Nb por espectrometria de energia de raios X em MEV.

Espectro	Ti (wt.%)	Nb (wt.%)	Total
Região 1	73.54	26.46	100.00
Região 2	68.22	31.78	100.00
Região 3	70.88	29.12	100.00
Média	70.88	29.12	100.00
Desvio padrão	2.66	2.66	
Valor máximo	73.54	31.78	
Valor mínimo	68.22	26.46	

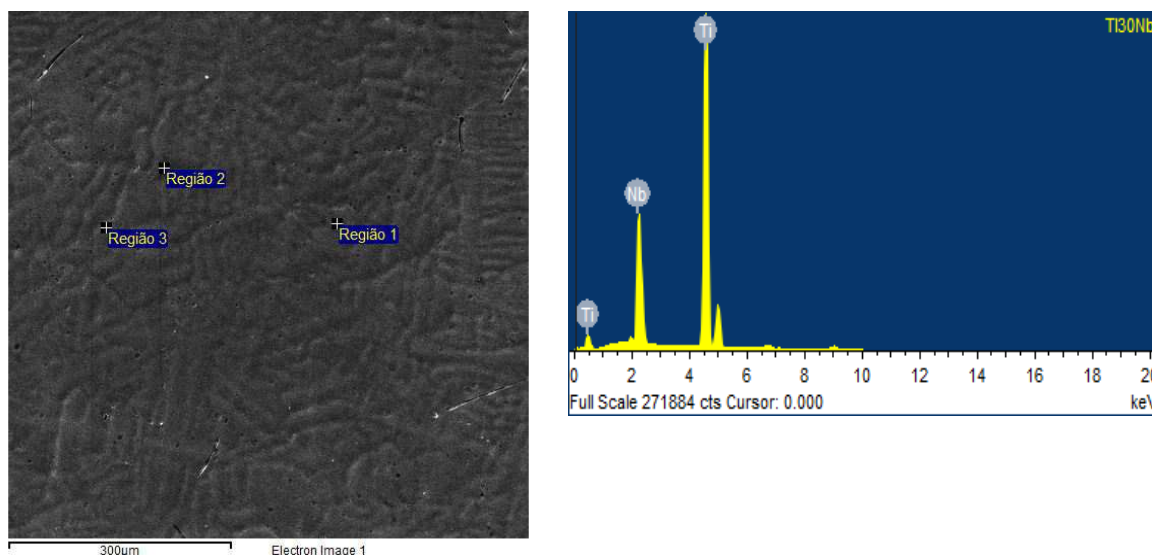


Figura 45- Imagem do MEV e espectro de EDX da liga Ti-30Nb (fase β).

4.4 Difração de raios X (DRX)

As diferenças dos volumes atômicos entre os átomos de titânio e nióbio, é apenas cerca de 2%, resultando em um sistema β -isomórfico em que a fase β tem uma estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), com um parâmetro de rede de cerca de 0,3285 nm. O titânio sofre uma transformação de fase a 882°C passando de fase β (CCC) estável em alta temperatura para fase α (HCP) estável em baixa temperatura:

O titânio puro (cp.) apresenta as seguintes estruturas cristalinas: hexagonal compacta, ortorrômbica e cúbica de corpo centrado, com a seguinte relação cristalográfica: $\{110\}_\beta // (0002)_\alpha$; $\langle 111 \rangle_\beta // \langle 1120 \rangle_\alpha$.

A fase β pode se transformar para 12 variantes hexagonais com diferentes orientações. A transformação pode ser martensítica ou por nucleação e crescimento controlado por difusão, conforme demonstrado na Figura 46.

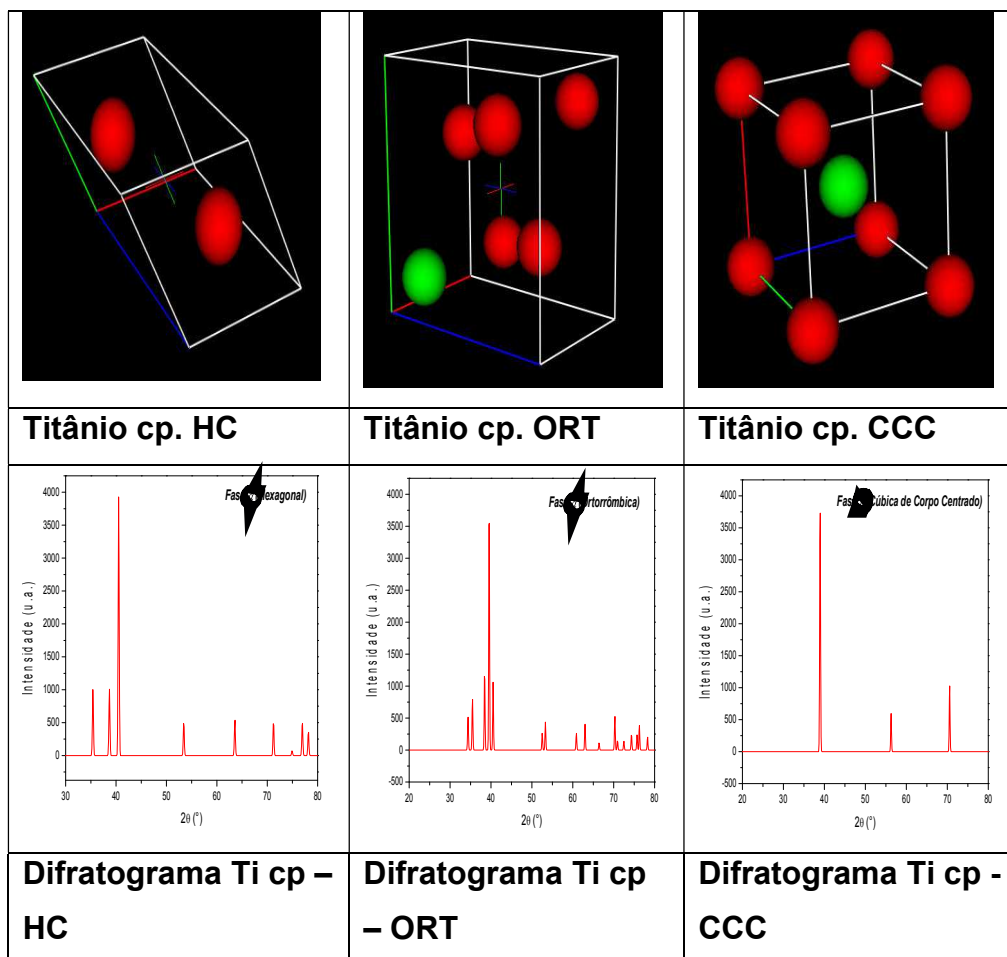


Figura 46 - Estruturas cristalinas existentes no Ti cp.

Foram realizadas medidas de difração de raios X para todas as ligas Ti-Nb estudadas e para o titânio cp e para o nióbio puro. Na Figura 47 é possível verificar todos os difratogramas obtidos. Foi observado que com o aumento do teor de Nb, tal como esperado, ocorreu uma modificação nos difratogramas.

O pico primário de α , diminui gradualmente a medida que se eleva as concentrações de nióbio. Isto implica dizer que a proporção de fase α nas ligas binárias de titânio nióbio declina à medida que aumenta a concentração de nióbio na liga.

Nas ligas com concentração em peso acima de 30% de nióbio, os picos α desaparecem completamente, permanecendo quase que inteiramente os picos β .

Informações mais detalhadas dos padrões de difração de raios X foram obtidas por meio do método de Refinamento Rietveld (1969) utilizando o programa General System Analyzer Structure (GSAS). Para obter as informações cristalográficas foram utilizadas as fichas cristalográficas n° 105249-ICSD, 166689-

ICSD e 105247-ICSD retiradas do banco de dados Inorganic Crystal Structure Database (ICSD).

Os difratogramas das ligas de Ti-Nb, com diferentes concentrações de Nb, foram analisados pelo método de Rietveld e estão apresentados nas Figuras 47 e 48, onde é possível observar o ajuste entre os padrões: observado (medida obtida do DRX) (linha verde), calculado por refinamento Rietveld (x, linha preta) e a diferença entre ambos (linha vermelha) usando o programa GSAS II.

A liga Ti-Nb possui uma sensibilidade à concentração de Nb, de modo que a sua adição (5%, 10%, 15%, 20%, e 30%) provocou uma modificação estrutural do material, alterando a estrutura cristalina da (fase α): hexagonal compacta (martensítica do tipo α') para uma ortorrômbica (martensítica do tipo α'') à cúbica de corpo centrado (fase β).

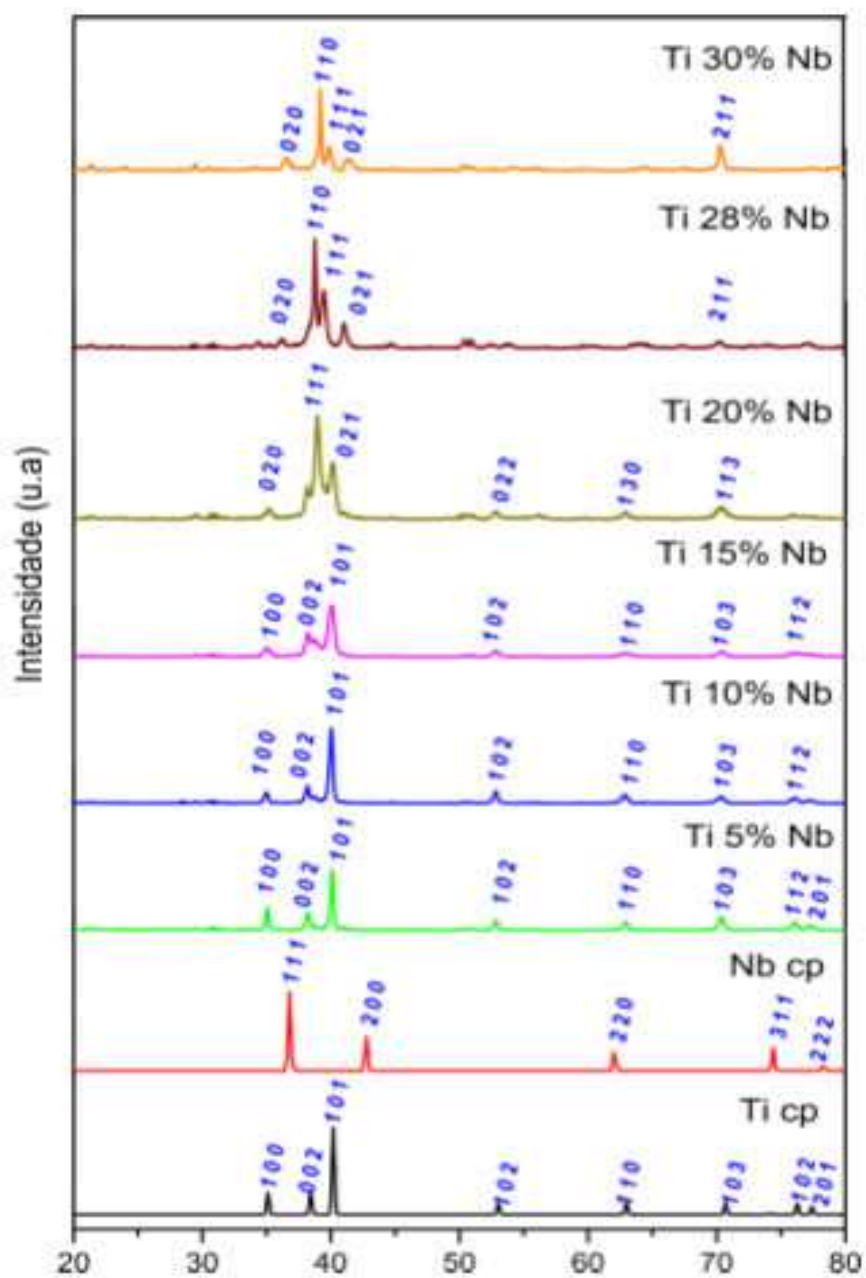


Figura 47 - Difratogramas de raios X para as ligas Ti-Nb nas diferentes proporções comparadas com o Ti-cp.

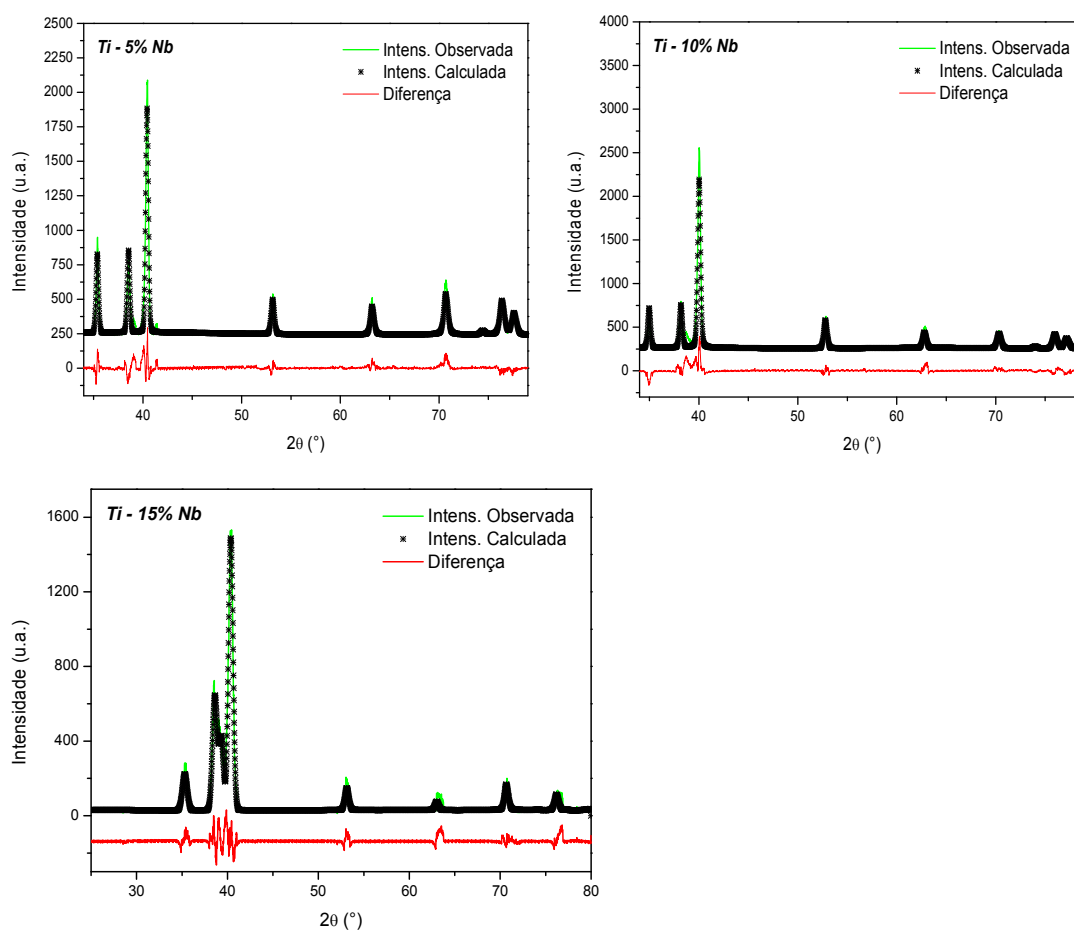


Figura 48 - Padrões de DRX e refinamento Rietveld das ligas Ti-Nb com 5%, 10% e 15% (em peso) de Nb.

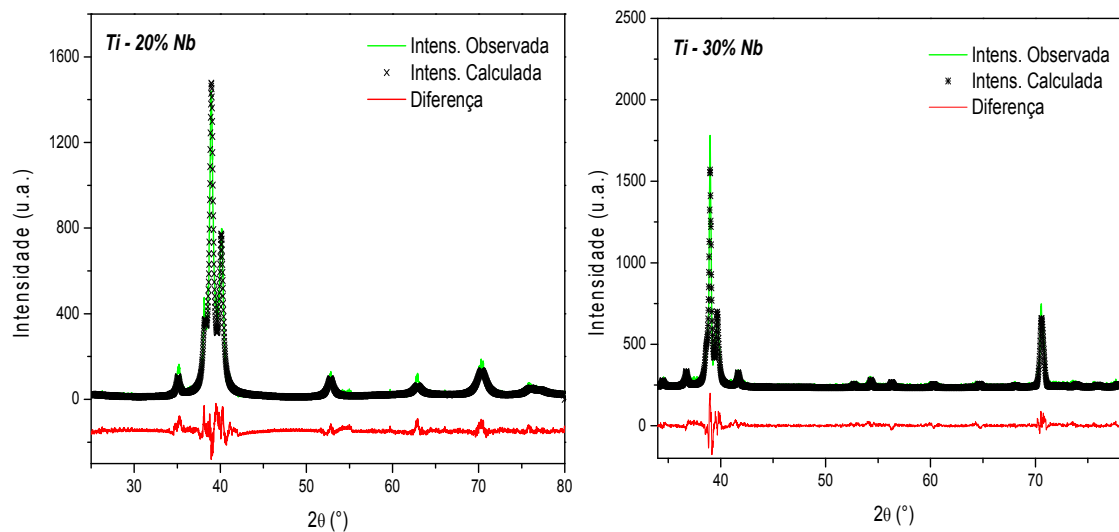
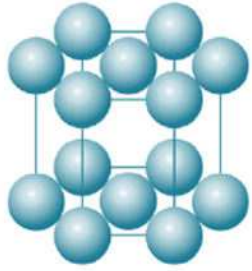


Figura 49 - Padrões de DRX e refinamento Rietveld das ligas Ti-Nb 20% e 30% (em peso) de Nb.

Os resultados de refinamento Rietveld forneceram parâmetros cristalográficos das ligas metálicas Ti-Nb com 5% e 10% (em peso) de Nb que são apresentados nas Tabelas 10.

Na Liga Ti-5Nb observa-se uma única fase cristalina: martensítica α (hexagonal) como indicado na Tabela 10.

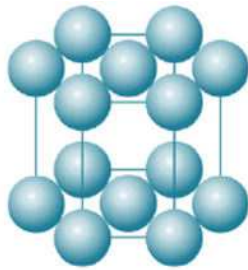
Tabela 10- Parâmetros cristalográficos da liga Ti-5Nb.

LigasTi-5Nb				
Sistema Cristalino:HexagonalGrupo Espacial:P63/mmc				
Fase: α - Martensítica alfa				Célula Unitária 
Parâmetros de rede			Volume da célula Unitária [Å³]	
a, b, c (Å) e α, β, γ (°)				
a = b	c	$\alpha = \beta$	γ	
2.95109	4.70272	90.0	120.0	
Percentual de Fase Cristalina				100 %

Na liga Ti-10Nb, pode ocorrer a presença de ambas as fases α e α' (ambas com estrutura HCP). Explica-se a presença da fase martensítica α' , pelo aumento dos parâmetros de rede da estrutura cristalina, tendo o pico da fase α' aumentado em consequência do aumento do teor de Nb. A martensita α' (HCP) apresenta os mesmos parâmetros de rede que o α -Ti. Os elementos constituintes apresentam quase o mesmo raio atômico, quais sejam: titânio (1,46 Å) e do nióbio (1,43 Å). Esses átomos movem-se ao longo do eixo vertical Y, a uma taxa de $0-b/3$, sem considerar os tamanhos atômicos. Assumindo que o diâmetro do átomo é d, o limite real do movimento atômico de uma das posições Wyckoff, sem quebrar a simetria do grupo espacial Cmc é $D/2$ a $B/3-D/2$, em que B é uma das constantes de rede da fase paralela ao eixo y.

Tabela 11- Parâmetros cristalográficos da liga Ti-10Nb

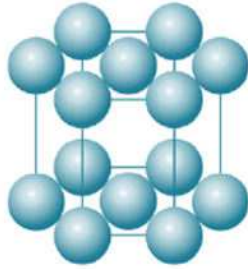
LigasTi-10Nb				
Sistema Cristalino:HexagonalGrupo Espacial: P63/mmc				

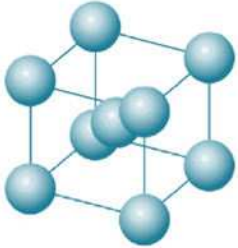
Fase: α - Martensítica alfa					Célula Unitária 
Parâmetros de rede <i>a, b, c (Å) e α, β, γ (°)</i>				Volume da célula Unitária [Å³]	
a = b	c	$\alpha = \beta$	γ		
2.95651	4.70517	90.0	120.0	35.618	
Percentual de Fase Cristalina				100 %	

Para a liga Ti-Nb com concentração de Nb de 15% os resultados de refinamento Rietveld revelam a formação de duas fases cristalinas: a fase martensita α' com estrutura hexagonal compacta que independe da rota de processamento, e a fase β com estrutura cúbica de corpo centrado.

Os parâmetros cristalográficos e as respectivas concentrações de fases formadas são apresentadas na Tabela 12 (Ti-15Nb). Nessa liga verifica-se uma diminuição no percentual de massa da fase martensítica α' (hexagonal compacta) (o pico da fase α diminuiu gradualmente), e um aumento da fase β com o aumento da concentração do Nb (o elemento do tipo beta-estabilizador mais eficiente do titânio). Não se pode abandonar a hipótese que os pequenos picos estejam relacionados com o aparecimento da fase α'' (ortorrômbica metaestável).

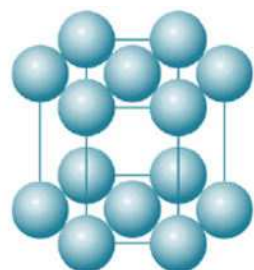
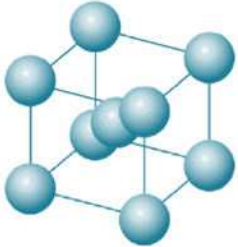
Tabela 12 - Parâmetros cristalográficos da liga Ti-15Nb

Ligas Ti-15Nb					
Sistema Cristalino: Hexagonal / Grupo Espacial: P63/mmc					
Fase: α - Martensítica alfa					Célula Unitária 
Parâmetros de rede <i>a, b, c (Å) e α, β, γ (°)</i>				Volume da célula Unitária [Å³]	
a = b	c	$\alpha = \beta$	γ		
2.95655	4.70569	90.0	120.0	35.623	
Percentual de Fase Cristalina				67.209%	
Sistema Cristalino: Cúbica de Corpo Centrado / Grupo Espacial: Im3m					

Fase:β		Célula Unitária 	
Parâmetros de rede a, b, c (Å) e α, β, γ (°)			Volume da célula Unitária [Å³]
a = b = c	α = β = γ		
3.27641	90.000		35.172
Percentual de Fase Cristalina			32.791%

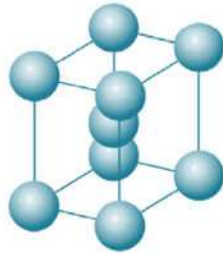
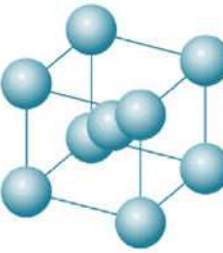
Na liga Ti-20Nb ocorre a fase martensítica α' (HC - P63/mmc) com um percentual de 63% contra uma fase β (CCC - Im3m) com 37%. Alguns picos largos encontrados podem ser constituídos de fase α'' (ortorrômbica metaestável). Os parâmetros cristalográficos e as respectivas concentrações de fases formadas são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 - Parâmetros cristalográficos da liga Ti-20Nb

Ligas Ti-20Nb				
Sistema Cristalino: Hexagonal / Grupo Espacial: P63/mmc				
Fase: α - Martensítica alfa				
Parâmetros de rede a, b, c (Å) e α, β, γ (°)				Célula Unitária 
a = b	c	α = β	γ	
2.95864	4.72626	90.0	120.0	
Volume da célula Unitária [Å³]				
35.829				
Percentual de Fase Cristalina				63.341%
Sistema Cristalino: Cúbica de Corpo Centrado / Grupo Espacial: Im3m				
Fase: β				
Parâmetros de rede a, b, c (Å) e α, β, γ (°)				Célula Unitária 
a = b = c	α = β = γ			
3.27541	90.000			
Volume da célula Unitária [Å³]				
35.140				
Percentual de Fase Cristalina				36.659%

Os resultados de refinamento Rietveld para a liga Ti-Nb com concentração de Nb de 30% em peso, exibem a formação de duas fases cristalinas: fase α martensítica com estrutura ortorrômbica (α'') e fase β com estrutura cúbica de corpo centrado. A fase- α'' (ortorrômbica), é uma fase de transição entre uma estrutura hexagonal compacta (HCP), a fase- α' , e a fase- β (CCC), que ocorre nas amostras com concentrações mais elevadas de Nb, indicando seu caráter β –estabilizador. Os parâmetros cristalográficos e as respectivas concentrações de fases formadas são apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 - Parâmetros cristalográficos da liga Ti-30Nb

Ligas Ti-30Nb				
Sistema Cristalino: Ortorrômbica de Corpo Centrado Grupo Espacial: Cmcm				
Fase: α - Martensítica alfa				Célula Unitária 
Parâmetros de rede a, b, c (Å) e α, β, γ (°)				
A	b	C	$\alpha = \beta = \gamma$	
3.05515	4.97101	4.66514	90.0	
Volume da célula Unitária [Å³]				
70.850				
Percentual de Fase Cristalina				0.313%
Sistema Cristalino: Cúbica de Corpo Centrado Grupo Espacial: Im3m				
Fase: β				Célula Unitária 
Parâmetros de rede a, b, c (Å) e α, β, γ (°)				
a = b = c		$\alpha = \beta = \gamma$		
3.27002		90.000		
Volume da célula Unitária [Å³]				
34.967				
Percentual de Fase Cristalina				99.687%

A taxa de interdifusão em β -Ti-Nb, diminui exponencialmente com a diminuição do teor de titânio (sendo calculado em referência a temperatura de 500

°C), na qual uma liga com um percentual de 30% de titânio, demoraria cerca de 10 anos para atingir a mesma condição que uma liga com um percentual de 80% de titânio, gastaria apenas 3 segundos, pela dificuldade de se conseguir o equilíbrio, a baixas temperaturas, nas transformações das fases β para $(\alpha+\beta)$. (Moffat e Larbaleister, 1988).

4.5 Avaliações de dureza e módulo de elasticidade

Para todas as ligas Ti-Nb no estado como produzido (as cast) foram realizadas, aleatoriamente, seis indentações com aplicação de carregamento e descarregamento controlado até uma carga máxima de 100 mN, com uma taxa de aproximadamente 13,1 mN/s. Foram realizados dez ciclos sucessivos de carga/descarga usando um penetrador Berkovich, com distância de 100 μm entre as indentações, formando uma matriz 6x6. São apresentadas as médias de todos os testes considerados válidos.

Na Figura 50 observa-se o comportamento da microdureza e do módulo de elasticidade para ligas com diferentes percentuais de Nb. Foi verificado que as ligas com menores valores de dureza e módulo de elasticidade foram as ligas Ti-10Nb e Ti-30Nb. No geral, a partir de 5% de Nb, a dureza e o módulo de elasticidade tem o mesmo comportamento qualitativo, tendendo a diminuir e depois aumentar com a concentração de Nb.

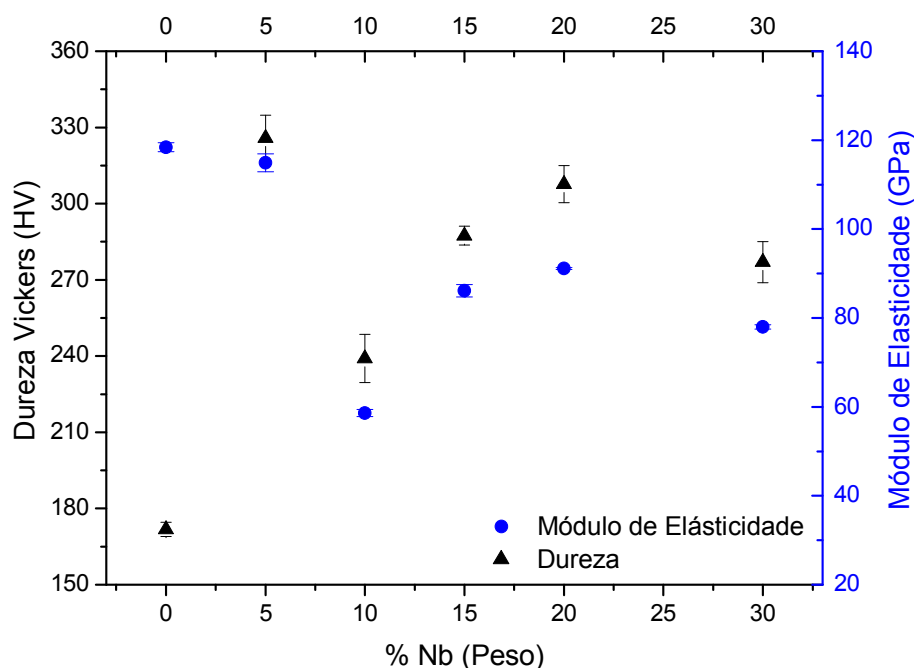


Figura 50 – Valores de microdureza e módulo de elasticidade das ligas Ti-Nb.

Diversos autores (Hanad, 2005; Banumathy, 2010) atribuem os valores mais elevados de dureza à presença da fase α , que torna o material mais duro, enquanto a fase β torna as ligas Ti-Nb menos rígida. Nas regiões onde há predominância de fase- α (ligas com 5% e 20% de Nb), obteve-se dureza elevada, ao passo que nas

ligas que apresentaram a retenção de fase β (ligas com 10% e 30% de Nb), seu valor se reduz.

Estudos mostram que o módulo de elasticidade (E) das ligas β -titânio (Ti-Nb), (Ozaki,2004); varia de acordo com a concentração do elemento β -estabilizador e da microestrutura:

- (i) ligas comumente usadas α e ($\alpha+\beta$) com predomínio de microestrutura (HCP), exibem módulos de elasticidade relativamente elevados em relação ao osso humano (100 a 140 GPa);
- (ii) ligas recentemente desenvolvidas com microestrutura (CCC), exibem módulos de elasticidade mais baixos, entre (70 a 90 GPa).

Em geral o módulo de elasticidade das ligas β -titânio do sistema Ti-Nb diminui à medida que a concentração do elemento β -estabilizador aumenta.

4.6 Avaliação da resistência à corrosão

A Figura 51 mostra as curvas de PPL para as ligas Ti-Nb obtidos com diferentes percentuais de nióbio em meio de fluido corporal simulado (SBF) ou plasma humano sintético à temperatura $37^{\circ}\text{C} \pm 1$ (Kokubo e Takadama, 2006) .

Os ensaios de corrosão foram feitos seguindo a norma ASTM F2129 em célula de corrosão projetada e fabricada especialmente para esse trabalho. A Tabela 14 mostra os valores de potencial de corrosão (E_{corr}), obtidos pelas curvas de polarização potenciodinâmica linear (PPL) e resistência de polarização (R_p), obtidas pelos diagramas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).

Todas as medidas de corrosão foram realizadas em triplicata.

Tabela 15-. Valores de (E_{corr}) e (R_p) para as ligas Ti-Nb.

TixNb	E_{corr} (mV)	R_p (Mohm/cm ²)
Ti5Nb	-200	547,7 k Ω /cm ²
Ti10Nb	-191	1,0353 M Ω /cm ²
Ti15Nb	-245	445,9 k Ω /cm ²
Ti20Nb	-209	392,3 k Ω /cm ²
Ti30Nb	-211	1,0220 M Ω /cm ²

Os valores do potencial de corrosão (E_{corr}) foram calculados a partir do ponto de intersecção das curvas catódica e anódica usando o método da extrapolação das curvas de Tafel. Os valores da resistência de polarização R_p foram calculados utilizando a equação de Stern-Geary (Eq.1) (ASTM G-6186, 2003).

$$R_p = \frac{\beta_a \times \beta_c}{2.303 j_{corr} (\beta_a + \beta_c)} \quad (1)$$

Onde β_a e β_c representam os coeficientes anódico e catódico de Tafel, respectivamente, e j_{corr} representa a densidade de corrente de corrosão da amostra.

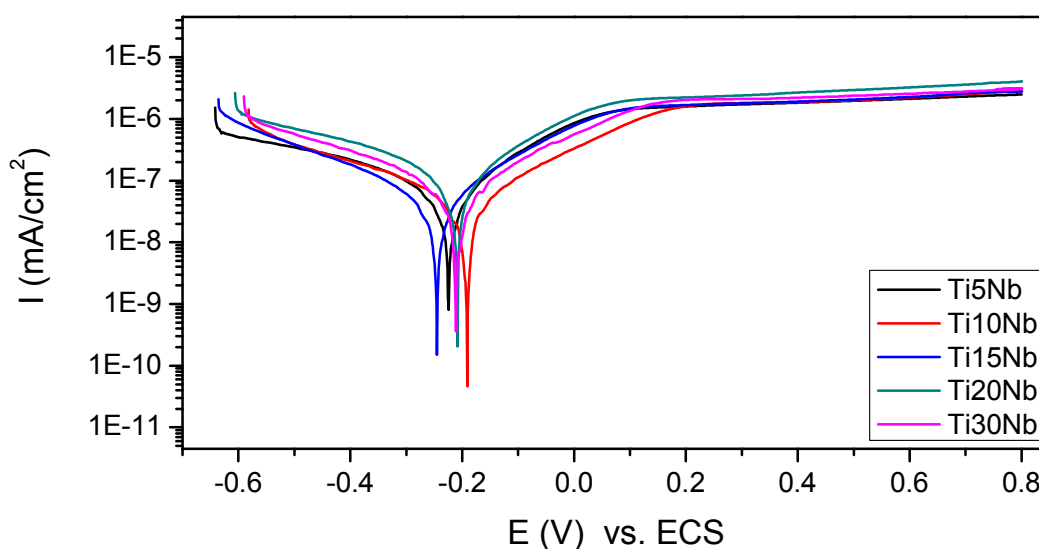


Figura 51- Curvas de PPL para as ligas Ti-Nb sem tratamento térmico.

As curvas de polarização, mostradas na Figura 52 indicam que:

- foi observado um deslocamento de potencial de corrosão para valores positivos para liga Ti-10Nb;
- a partir do potencial de 0,2V ocorre a formação de um possível filme de passivação para todas as ligas em estudo;
- um patamar estável é obtido a partir de 0,2V a 0,8V;

d) as ligas Ti-10Nb e Ti-30Nb mostraram uma diminuição na densidade de corrente, o que pode estar associado à menor dureza e menor módulo de elasticidade encontrados para essas duas ligas.

A polarização linear é confinada a um valor pequeno de sobrepotenciais anódicos e catódicos, respectivamente, usando coordenadas lineares. Esta técnica permite a determinação de I_{Corr} (Corrente de corrosão) usando uma escala potencial de ± 10 mV a partir do E_{Corr} (potencial de corrosão). A polarização potenciodinâmica linear (PPL) é um método eletroquímico eficaz para medir a taxa de corrosão. A taxa de corrosão é medida por meio de acompanhamento da relação entre o potencial eletroquímico e o fluxo de corrente do processo. O valor único da taxa de corrosão pode não refletir toda a corrosão característica dos revestimentos protetores.

Por outro lado, a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), é uma técnica utilizada na análise de processos eletroquímicos que ocorrem na interface eletrodo/solução eletrolítica, que normalmente é utilizada para medir e prever o tempo de vida de revestimentos contra a corrosão e/ou o desempenho de filmes em substratos metálicos, podendo ser empregada para esse fim.

A Figura 52 mostra os diagramas de impedância de Nyquist para as ligas Ti-Nb obtidas em potencial de circuito aberto. A impedância eletroquímica (Z) é a resposta de um sistema eletroquímico a uma perturbação alternada. Esta perturbação pode ser realizada no potencial, tendo como resposta a variação de corrente no sistema, ou na corrente, tendo como resposta a variação do potencial.

Para a eletroquímica a lei de Ohm também é válida ($E = ZI$). Todos os espectros de impedância apresentam um comportamento da dupla camada capacitiva (CPE) caracterizada por um semi-círculo inacabado. Para melhor explicar este comportamento foi proposto um circuito elétrico equivalente que melhor represente a existência de filmes de passivação. Este circuito equivalente é conhecido como circuito de Randles (Figura 53). Este circuito é composto pela R_s resistência da solução, CPE dupla camada capacitiva e R_t uma resistência de transferência de carga.

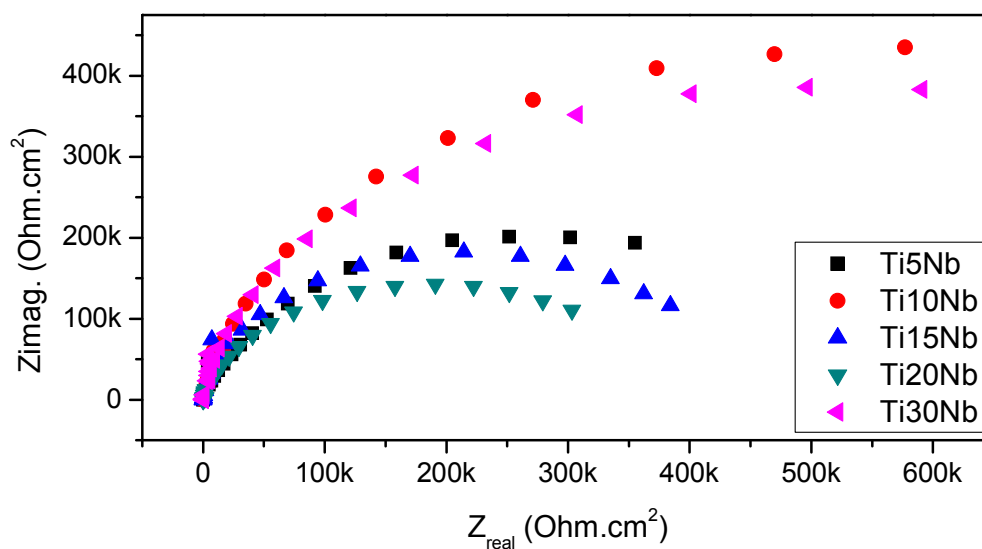


Figura 52–Diagramas de impedância de Nyquist para as ligas Ti-Nb obtidas em potencial de circuito aberto

Foi observado que a liga Ti-10Nb mostrou o maior valor de impedância isto é, maior resistência à corrosão. Semelhante resultado foi encontrado nas medidas de polarização potenciodinâmica linear (PPL). Outro ponto importante é que a liga Ti-30Nb teve valores de resistência à corrosão bem próximo ao encontrado pela liga Ti-10Nb.

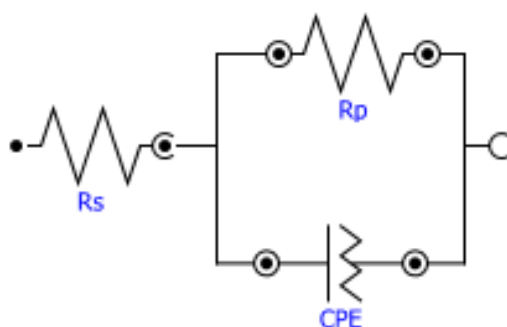


Figura 53- Circuitos elétricos equivalentes para a análise dos espectros de impedância.

5 CONCLUSÕES

Com a realização desta pesquisa foi possível concluir que:

– Com o uso do processo de fusão a plasma e moldagem por injeção (PSPP) em molde metálico utilizado neste trabalho foi possível obter ligas Ti-Nb com diferentes concentrações de Nb (5, 10, 15, 20 e 30 % em peso), validando a técnica de fabricação para esse sistema de liga específico, de grande potencial para aplicações biomédicas;

- Os resultados mostrados pelas análises de energia dispersiva de raios X (EDX), revelou uma boa distribuição dos elementos de liga (titânio e nióbio) em todas as amostras, indicando que a solubilidade e a homogeneidade das ligas Ti-Nb foram preservada pelo método de fabricação (PSPP) utilizado. Os diferentes percentuais em peso de Nb, projetados na composição nominal, foram obtidas com sucesso. De um modo geral, constatou-se um pequeno aumento do teor de Nb em relação ao teor nominal esperado, o que pode estar relacionado com a evaporação do Ti durante o processo de fabricação;

- Para as diversas composições, as micrografias óticas e eletrônicas de varredura, revelaram estruturas características das fases α e de fase β , em acordo com a literatura, indicando que houve solubilização e homogeneização das ligas Ti-Nb obtidas pelo processo PSPP;

- Os difratogramas de raios X revelaram picos característicos das fases α e β , de acordo com as observações de microestrutura. Nas ligas Ti-Nb com concentrações de Nb na faixa de 5% e 10%, há predominância de fase α (HCP). A liga com teor de 15% de Nb apresenta um percentual de 67,2% de estrutura hexagonal compacta (α e α') e 32,8% de fase β (CCC). A liga com teor de 20% de Nb apresenta 63,3% de estruturas cristalinas hexagonal compacta (α e α') e 36,7% de estrutura cristalina cúbica de corpo centrado. Na liga com 30% de Nb há predominantemente da fase β (99,7%), e apenas 0,3% de fase α'' (ortorrômbica). Para a fase α'' , não ocorrem grandes variações dos parâmetros de rede em função da concentração de Nb.

A presença da fase β pode ser atribuída ao gradiente de temperatura entre a liga fundida e o molde de cobre durante o processo de solidificação, permitindo um resfriamento com velocidade suficientemente rápida para a retenção da fase β ;

- Em termos de propriedades mecânicas, verificou-se que os valores de microdureza variam, sendo mais elevados nas ligas com teores 5% e 20% de Nb (aquelas com maior percentual de fases α e α') e diminuem nas concentrações 10% e 30% de Nb, provavelmente em função do aumento das fases α'' e β . O módulo de elasticidade (E) inicialmente elevado na liga com 5% de Nb, experimenta uma redução nas ligas com 10% e 15% de Nb, provavelmente devido à formação de fases α ou α' e da microestrutura presente. Subsequentemente, ocorre uma redução durante a formação de uma fase β -metaestável e fase β -estável e finalmente ocorre redução significativa na liga 30% de Nb pela predominância de fase β -estável;

- As medidas de corrosão pelas técnicas de PPL e EIE revelaram que as ligas Ti-10Nb e Ti-30Nb apresentam os melhores resultados de resistência à corrosão;

- Foi detectada a formação de filmes de passivação em todas as ligas Ti-Nb estudadas. O circuito elétrico equivalente obtido dos diagramas de impedância confirma a formação desses filmes de passivação;

– As ligas Ti-Nb com teor de 10% e 30% de Nb reúnem condições de bioatividade e biocompatibilidade para aplicação em dispositivos implantáveis.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Após realização desta pesquisa, é possível estabelecer uma relação de sugestões para trabalhos futuros com os seguintes temas:

- Estudar a influência de tratamentos térmicos de homogeneização na resistência a corrosão das ligas Ti-Nb fabricadas pela técnica PSPP;
- Analisar o efeito de rotas de processamento termomecânico (laminação a quente) no comportamento físico e mecânico das ligas Ti-Nb obtidas inicialmente com a técnica usada neste trabalho;
- Estudar a aplicação da técnica de fundição de precisão para a fabricação de produtos semiacabados (parafusos, grampos, etc) de ligas Ti-Nb;
- Estudar a fabricação de outras ligas β titânio (Ti-Mo, Ti-Ta,....) usando a mesma técnica PSPP empregada neste trabalho de tese.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABUISSA H., O'KEEF J. H., CORDAIN L. Realigning our 21st century diet and lifestyle with our hunter-gatherer genetic identity. **Directions Psych**, v.25, p.1-10, 2005.

ARAÚJO, C. J.; GOMES, A. A. C.; SILVA, J. A.; CAVALCANTI, A. J. T.; REIS, R. P. B.; GONZALEZ, C. H. Fabrication of shape memory alloys using the plasma skull push-pull process. **Journal of Materials Processing Technology**, v.209, p. 3657–3664, 2009.

ARMSTRONG, R. D. **Corrosion Science**, v.11, p.693, 1971.

ASTM G-61-86, **Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel-, or Cobalt-Based Alloys**. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2003.

ASTM International Standard F2129-06, **Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements to Determine the Corrosion Susceptibility of Small Implant Devices**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2006.

BADWAY et al. Electrochemical and biological behaviors of porous titanium (TiO₂) in simulated body fluids implantation in human bodies. **Journal of Alloys and Compounds**, v.475, p.911-916, 2009.

BANERJEE, D., WILLIAMS, J.C. Perspectives on titaniums science and technology. **Acta Mater**, v.61, p.844–879, 2013.

BAYOT, D.; DEVILLERS, M., Peroxo complexes of niobium(V) and tantalum(V) **Coord.Chem. Rev.**, v.250, p. 2610–2626, 2006.

BOHNER, M.; LEMAITRE, J. Can bioactivity be tested in vitro with SBF solution? **Biomaterials**, v.30, p.2175-2179, 2009.

BRETT, C. M. A.; BRETT, A. M. O. **Electrochemistry y Principles, Methods, and Applications**, Departamento de Quimica, Universidade de Coimbra, Portugal Oxford University, 1999.

BROWN A. R. G.; GRAY J. A.; JEPSON K. S. **The Science, Technology, and Applications of Titanium**, p.667. ed. R.I. Jaffee, Pergamon Press, 1970.

BUNDY K. J. **Corrosion Tests and Standards: Application**, Philadelphia, PA: ASTM, p. 411-418, 1995.

COLLINGS, E. W. The physical metallurgy of titanium alloys. **American Society for Metals**, p. 2, 1984.

CREMASCO, A. et al. Electrochemical corrosion behavior of a Ti-35Nb alloy for medical prostheses, **Electrochimica Acta**, v.53, pp. 4867-4874, 2008.

CREMASCO, A.; ANDRADE, P. N.; CONTIERI, R. J.; LOPES, E. S. N.; AFONSO, C. R. M.; CARAM, R. Correlations between aging treatment, ω phase precipitation and mechanical properties of a Ti-Nb alloy. **Materials and Design**, v.32, p.2387-2390, 2012.

DAVID F, W. On the mechanisms of biocompatibility. **Biomaterials**, v.29(20), p.2941-2953, 2008.

DAVIDSON, J.A., KOVACS, E.P. **Biocompatible Low Modulus Titanium Alloy for Medical Implants**. Estados Unidos da América, 1992.

DESTEFANI, J.D. **Introduction to titanium and titanium alloys**. ASM Handbook, Materials Park, Ohio, USA, ASM International, v. 2, p. 586-591, 1990.

DIETER, G. E. **Mechanical Metallurgy**. SI Metric ed. 1988.

DONACHIE, Titanium: a technical guide. 2nd Edition, **ASM Handbook, Materials Park**, Ohio (USA) ASM International, 2000.

EEATON S.B., KONNER M., SHOSTAK M. Stone agers in the fast lane: chronic degenerative diseases in evolutionary perspective. **Am J Med.**, v.84, p.739-749, 1988.

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

ES-SALAH, K.; KEDDAMB, M.; RAHMOUNIA, K.; SRHIRI, A.; TAKEOUTI, H. Aminotriazole as corrosion inhibitor of Cu-30Ni alloy in 3% NaCl in presence of ammoniac. **Electrochimica Acta**, v.49, p. 2771-2778, 2004.

EVANS, U.R. The ferroxil indicator in corrosion research. **Metal Industry**. Londres, v.29, p. 507-508, 1926.

EVANS, U.R., **An Introduction to Metallic Corrosion**, Arnold, U.K., 1981.

FEDOTOV, S. G.; KONSTANTINOV, K. M.; SINODOVA, E. P. Propriedades, Estruturas e Transformações nas Ligas Temperadas de Titânio - Nióbio com Estruturas ($\alpha'+\omega+\beta$), ($\omega+\beta$) e β . **Ligas de Titânio com Propriedades Especiais**. Moscou, Nauka, p. 78 - 82., 1982.

GALVELE, J.R. **Present State of Understanding of the Breakdown Passivity and Repassivation**. Passivity of metals, p.285-327. 1975

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

GEMELLI, E. **Corrosão de materiais metálicos e sua caracterização**. LTC. Rio de Janeiro, 2001.

GENTIL, V. **Corrosão**. 3.ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 278p. 1996.

GERDEMANN, S.J., Titanium Process Technologies. **Journal Advanced Materials & Processes**, v.159, Is. 7; p. 41-43, 2001.

GHEZ, J. **Chem. Phys.**, v.58, p.1838, 1973

GOBBO, L. DE A. **Aplicação da Difração de Raios X e Método de Rietveld no α** , Hidrogeologia-São Paulo - SP: Universidade de São Paulo - USP, 2009.

GONZALEZ J. A. **Control de la Corrosion: Estudio y Medida por Tecnicas Electroquimicas**. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, CSIC, Madrid. v.45, p. 199, 1989.

GUEIS-GERSTORFER, J. In vitro corrosion measurements of dental alloys. **Journal of Dentistry**, v.22, p. 247-251, 1994.

GUILHERME, A. S.; HENRIQUES, G. E. P.; ZAVANELLI, R. A.; MESQUITA, M. F. Surface roughness and fatigue performance of commercially pure titanium and Ti-6Al-4V alloy after different polishing protocols. **J Prosthet Dent**, v. 93, n. 4, p. 378-385, 2005.

HAHN, T. **International tables for crystallography**: Volume A Space-group symmetry, Kluwer Academic Publishers, 2006.

HAMMOND, C, NUTTING, J. The physical metallurgy of superalloys and titanium alloys. **Metal Science**, v.11(10), p.474-490, 1977.

HAUSLER R. H., Practical experiences with linear polarizaton measurements. **Corrosion**, v.33, p.117, 1977.

HATT, B. A.; RIVLIN, V. G. Phase transformations in superconducting Ti-Nb alloys. **Brit. J. Appl. Phys**, v.1. p. 1145-1149, 1968.

ICSD, 2015. <http://icsd.fiz-karlsruhe.de.w10001.dotlib.com.br>

JACCOUD L. B. et al., 2008, Disponível em <http://www.ipea.gov.br/agencia/images/stories/PDFs/livros/livros/livro_bolsafamilia_vol1.pdf>.

JAE, K.; YOUNG, K.H.; HIDEKI, H.; SHUICHI, M. Shape memory behavior of Ti-22Nb-(0.5-2.0)O(at %) biomedical alloys. Univ. of Tsukuba, JP; Tokyo Inst. Of Technol., Yokohama, JP. **Materials Transactions, JIM.**, 2005.

JAMBO, H. C. M. **Corrosão, Fundamentos, Monitoração e Controle**. Rio de Janeiro: Ciência Moderna, 2008.

JAMES M. A., ANALIZ R., DAVID T. C., Foreign Body Reaction to Biomaterials; **Semin Immunol**, v.20(2), p.86–100, 2008.

JONES D. A., **Principles and prevention of corrosion**, 2nd ed, chapter 1.5, Prentice-Hall (USA), 1996.

JOSHI, V. A. **Titanium alloys: an atlas of structures and fracture features**, CRC Press -Taylor & Francis Group, FL 33487-2742, 2006.

KAWAHARA. M. Effects of aluminum on the nervous system and its possible link with neurodegenerative diseases. **Journal of Alzheimer's Disease**, v. 8, n. 2, p. 171–182, 2005.

KASEMO, B. Biocompatibility of Titanium Implants: Surface Science Aspects. **The Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 49, n.6, p. 832-837, 1983.

KIM, H.Y., IKEHARA, Y., KIM, J.I.; HOSODA, H., MIYAZAKI, S., Martensitic transformation, shape memory effect and suoerelasticity of Ti-Nb alloys. **Acta materialia**, v. 54, p. 2419-2429, 2006.

KOBAYASHI, S.; MATSUZAKI, A.; NAKAI, K.; OKAZAKI, Y. Decomposition processes of β phase in a Ti-15Zr-4Nb-4Ta alloy. **Materials Transactions**, v. 45, p. 1624-1628, 2004.

KOKUBO, T.; TAKADAMA, H. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? **Biomaterials**, v. 27, p.2907-2915, 2006

KRUGER J. Fundamental aspects of the corrosion of metallic implants. In: **Biomaterials in reconstructive surgery**, Mosby, St. Louis, p. 145-157, 1983.

LAHEURTE, P., EBERHARDT, A., PHILIPPE, M. J. Influence of microstructure on the pseudoelasticity of a metastable beta titanium alloy. **Materials Science and Engineering**, v. 396, p. 223-230, 2005.

LAHEURTE, P., PRIMA, F., EBERHARDT, A., GLORANT, T., WARY, M., PATOOR, E. Mechanical properties of low modulus beta titanium alloys designed from the electronic approach. **J Mech Behav Biomed Mater**. V.3(8), p.565-73, 2010.

LANDOLT, D. **Transpassivity**. Passivity of metals, New York: The Electroch. Soc. Inc, p. 484-504, 1978.

LEYENS, C., **Titanium and titanium alloys: fundamentals and applications**. Vch Weinheim:Wiley-VCH, 2003.

LEE C.M., JU C.P., CHERN LIN J.H., Structure-property relationship of cast Ti-Nb alloys, **Journal of Oral Rehabilitation**, v. 29, p. 314-322, 2002.

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**, v.4, p.305–317, 2008.

LONG, M.; RACK, H.J. Titanium alloys in total joint replacement—a materials science perspective. **Biomaterials**, v. 19, p. 1621-1639, 1998.

LÓPEZ, M. F.; GIMÉNEZ, A.; GUTIERREZ, A. Corrosion study of surface-modified vanadium-free Ti alloys. **Electrochimica Acta**, v.48, n.10, p. 1395-1401, 2003.

LUTJERING, G., WILLIAMS, J.C. **Titanium - Engineering Materials and Processes**, Springer: New York, EUA, 2003.

MALINOV, S.; SHA, W.; GUO, Z.; TANG, C. C.; LONG, A. E. Synchrotron X-ray diffraction study of the phase transformations in titanium alloys. **Materials Characterization**, v. 48, p. 279-295, 2002.

MANTANI, Y.; TAJIMA, M. Phase transformation of quenched α martensite by aging in Ti-Nb alloys. **Materials Science and Engineering**, v. 438-440, p. 315-319, 2006.

MAREK, M. **The corrosion of dental materials**. In: treatise on materials science and technology: corrosion-aqueous process and passive films. Academic Press. v.23, p.331, 1983.

MASUDA, T. et al. Generalizations regarding the process and phenomenon of osseointegration. Part I: In vivo studies. **J.Oral Maxillofac. Implants**, v.13, n.1, p.17-29, 1998.

MATUSMOTO, H.; WATANABE, S.; HANADA, S. Beta Ti-NbSn alloys with low Young's modulus and high strength. **Mater. Trans.** v.46, p.1070 –1078, 2005

McCAFFERTY, E. **Corrosion Science**, v.50, p.3622, 2008.

MELLO, G. M. R. **Efeito de Elementos Betagênicos na Estabilidade de Fases e Propriedades de Ligas de Titânio para Implantes Ortopédicos**. 2004. Tese (Doutorado), Unicamp, Campinas-SP.

METIKOS-HUKOVIC et al. The influence of niobium and vanadium on passivity of titanium-based implants in physiological solution. **Biomaterials**, v.24, p.3765-3775, 2003.

MOFFAT, D.L.; LARBALESTIER, D. C. The competition between martensite and omega in quenched Ti-Nb alloys. **Metallurgical Transactions**, v.19, p.1677-1986, 1988.

MORAIS, L. S., GUIMARÃES, G. S., ELIAS, C. N. Liberação de íons por biomateriais metálicos; **R Dental Press Ortodon Ortop Facial**, Maringá, v. 12, n. 6, p. 48-53, 2007.

MOTT, N. F., **Trans. Faraday Soc.**, v.35, p.1175, 1939.

MURAKAMI, Y. Critical review phase transformation and heat treatment. **Science and Technol.** v.1, p. 153, 1980.

NAG, S., BANEJEE, R., FRASER, H.L., A novel combinatorial approach for understanding microstructural evolution and its relationship to mechanical properties in metallic biomaterials, **Acta Biomaterialia**, v. 3, p. 369-376, 2007.

NAG, S. **Influence of Beta Instabilities on the Early Stages of Nucleation and Growth of Alpha in Beta Titanium Alloys**. 2008. 282f. Tese (Doutorado), The Ohio State University, Ohio-USA.

NIINOMI, M, KURODA, D, FUKUNAGA, K., MORINAGA, M, KATO Y, YASHIRO, T, SUZUKI, A.; Corrosion wear fracture of new b type biomedical titanium alloys; **Materials Science and Engineering**, v. 263 , p.193–199, 1999.

OLIVEIRA, N. T. C., ALEIXO, G., CARAM, R., et al., Development of Ti-Mo alloys for biomedical applications: Microstructure and electrochemical characterization, **Materials Science and Engineering**, v. 452-453, p. 727-731, 2007.

OLIVEIRA, H. S. **Efeito do teor de nióbio e da taxa de resfriamento sobre a microestrutura e resistência à corrosão de ligas Ti-Nb**. 2007. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais), Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP

OLIVER, W.C., PHARR, G.M., Improved Technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. **Journal of Material Research**. v.7, n.6, p. 1564 – 1583, 1992.

OMS, 2015. Disponível em <http://www.who.int/gho/ncd/mortality_morbidity/en/>.

OSORIO, W. R. R., **Análise da influência dos parâmetros estruturais da solidificação de metais e ligas na resistência à corrosão**, 2004, Tese (Doutorado), Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

OTSUKA, K.; WAYMAN, C.M. **Shape Memory Materials**. 1 ed. Cambridge University Press. United Kingdom-Cambridge (USA), 284p., 1999.

OZAKI T., MATSUMOTO H., WATANABE S. HANADA S., Beta Ti Alloys with Low Young's Modulus. **Materials Transactions**, v. 45, p. 2776-2779, 2004.

PANNONI, F. D. **Princípios da proteção de estruturas metálicas em situação de corrosão e incêndio**. 2. Edição, Rio de Janeiro: Instituto Brasileiro de Siderurgia: Centro Brasileiro da Construção em Aço, 2004.

PARK, H. Y.; SHEARER, T. R. In vitro release of nickel and chromium from simulated orthodontic appliances. **Journal Orthod Dentofacial Orthop**, St. Louis, v. 84, n. 2, p.156-159, 1983.

PATHAK, S.A., BANUMATHY, R. SANKARA S., SINGH. A.K.. Orthorhombic martensitic phase in Ti–Nb alloys: A first principles study. **Computational Materials Science**, v.83, p. 222–228, 2014.

PEREZ, N. **Electrochemistry and Corrosion Science**; Springer Science & Business Media, 362p, 2004.

PILLIAR, R.M., Metallic Biomaterials, In: R. Narayan (Ed.), **Biomedical Materials**, Springer, New York (USA) p. 41-79, 2009.

POLEMAR, I.J. **Light Alloys - Metallurgy of the Light Metals**, 3rd Edition, Arnold, Great Britain, 1995.

POURBAIX, M. **Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions**. Houston : NACE, 2. ed., 1974.

RATNER, B., HOFFMAN, A., SCHOEN, F., LEMONS, J. Biomaterials Science: A Multidisciplinary Endeavor, In: Biomaterials Science. An Introduction to Materials in Medicine (Ed.), p. 1-9, Elsevier Academic Press, San Diego, California (USA), 2004.

RAUB, E.; RÖSCHEL, E. **Ruthenium with Titanium and Zirconium Alloys** (in German), In: Zeitschrift für Metallkunde, Vol. 54, pp. 455-462, 1963, ISSN 0044-3093.

RIETVELD, H.M.; A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures; **J. Appl. Crystallogr.**, v.2, p.65-71, 1969.

RODRIGUEZ, J.A., GOODMAN, D.W., **J. Phys. Chem**, v.95(11), p.4196-4206, 1991.

SADOWAY, D. R. AND FLENGAS, S. N., A new process for the separation of tantalum from niobium” **Metall. Trans. B**, 11B, p. 57–62, 1980.

SANTANA, R. A. C, **Otimização do processo de Eletrodeposição das Ligas Co-Mo e Ni-Co-Mo para Mitigar o efeito da Corrosão**. 2007. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos), Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande-PB.

SATO, N.; NODA, T.; KUDO, K. **Electrochimica Acta**, v. 19, p. 471-475, 1974.

SATO, N.; FRANKENTHAL, R. P.; KRUGER, J. **Passivity of Metals**. The Electrochemical Society. p. 29, 1978.

SATO, Y.S., KOKAWA, H. Preferential precipitation site of sigma phase in duplex stainless steel weld metal. **Scripta Materialia**, v.40, n.6, p.659-663, 1999.

SCULLY, S. C. **The Fundamentals of Corrosion**. 3M Edition, Pergamon Press, New York, 1990.

SCULLY, J.R.; KELLY, R. G.; Methods for determining aqueous corrosion reaction rates: Cyclic potentiodynamic polarization methods to determine [Eb] and [Ep], **ASM Handbook, Corrosion: Fundamentals**, v.13A, p. 76-77, 2003.

SERJAK, W. A., **Technical Promotion Officer Tantalum-Niobium**, International Study Center, 1050 Brussels, Belgium, 2000.

SESHACHARYULU, T.; MEDEIROS, S. C.; FRAZIER, W. Z.; PRAZAK, Y. V. R. K.; Microstructural mechanisms during hot working of commercial grades Ti-6Al-4V with lamellar starting structure, **Materials Science and Engineering**, v.325, p. 112-125, 2002.

SHABALOVSKAYA, S. A.; RONDELLI, G. C.; UNDISZ, A. L.; ANDEREGG, J. W.; BURLEIGH, T. D.; RETTERMAYR, M. E. The electrochemical characteristics of native Nitinol surfaces, **Biomaterials**, v.30, p.3662–3671, 2009.

SHOESMITH, D. W. **Kinetics of Aqueous Corrosion**. In: Metals Handbook, v. 13, Corrosion, 9 ed., American Society for Metals, 1987.

SHOESMITH, D. W.; SUNDER, S.; BAILEY, M. G.; WALLACE, G. J. Electrochemical and X-Ray Photoelectron Spectroscopic Studies of UO₂ Corrosion in Solutions Containing Dissolved-Oxygen. **Journal of the Electrochemical Society**. v.135(3), p.145, 1988.

SILVA, L.M.; ALVES-CLARO, A.P.R.; BUZALAF, M.A.R.; GRANDINI, C.R. Influence of the substitutional solute on the mechanical properties of Ti-Nb binary alloys for biomedical use. **Materials Research-Ibero-American Journal of Materials**, v.15, n. 3, p.355-358, 2012.

SILVERMAN, D.C., **Tutorial on cyclic potentiodynamic polarization technique**, NACE Corrosion/98, p.299, 1998.

SOUZA, S. A. **Transformações de Fases e Correlações Microestrutural/Propriedades de Ligas Biocompatíveis dos Sistemas Ti-Nb e Ti-Nb-Ta**. 2008. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica), UNICAMP, Campinas-SP.

SOUZA, A. R. B. **Desenvolvimento de uma prótese para substituição de disco da coluna vertebral lombossacra através da metalurgia do pó**. 2009. 107f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais), Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRS, Porto Alegre/RS.

STEPANOV, A. L. **Reviews On Advanced Materials Science**, v.30(2), p.150-165, 2012.

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

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, p. 1805-1811, 2000

TICIANELLI, E. A. E; GONZALEZ, E.R. **Eletroquímica: princípios e aplicações**. São Paulo: Edusp, 1998.

TOFFLER, A. **A Terceira Onda**. Ed. Record, Rio de Janeiro, 1980.

VEIGA, C., DAVIM, J.P., LOUREIRO, A.J.R. Properties and applications of titanium alloys: a brief review; Properties and applications of titanium **Rev.Adv. Mater. Sci.** v.32, p.133-148, 2012.

WAGNER, C. **Corrosion Science**, v.5, p.751, 1965.

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

WARNER, C. P.; CORBETT, R. A., The Impact of Testing Methodology on Breakdown Potentials. In: SMST Proceedings of the International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies. In Press. 2006.

WATTERS, E.P.J., SPEDDING, P.L, DUFFY, J.M., SPEDDING, R.L. Wear of artificial hip joint material, **Chem Eng J**, v.112, p.137– 44, 2005.

WEISS, I., SRINIVASAN, R., SAQIB, M., STEFANSSON, N., JACKSON, A.G., LECLAIR, S.R. Bulk deformation of Ti-6.8Mo-4.5Fe-1.5Al (timetal LCB) alloy' **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 5, is 3, p. 335-352, 1996

WEST, 1970. Disponível em <http://www.fei.edu.br/mecanica/LabMat/PROJETOS_IC/tese/tese2.pdf> Acesso em 04 maio 2014.

WILLIAM M. H. **Handbook of Chemistry and Physics**, 95th Edition, CRC Press, 2014.

WILLIAMS, D. **Definitions in Biomaterials**, Proceedings of a Consensus Conference of the European Society for Biomaterials, Chester, England, 1987, ISBN 0444428585.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. São Paulo: EDUSP, 2003.

ZENG, L.; BIELER, T. R. Effects of working, heat treatment, and aging on microstructural evolution and crystallographic texture of α , α' , α'' and β phases in Ti-6Al-4V wire. **Materials Science and Engineering**, v. 392, p. 403-414, 2005.

ZHANG, W., ZHU, Z., CHENG C. Y. A literature review of titanium metallurgical processes. **Hydrometallurgy**. 03372, p.1-12, 2011.

ZHAO, X.; NIINOMI, M.; NAKAI, M. Relationship between various deformation-induced products and mechanical properties in metaestable Ti-30Zr-Mo alloys for biomedical applications. **Journal of the Mechanical Behaviour of Biomedical Materials**, v.4, p.2009-2016, 2011.

ZHOU Z., FEI Y., LAI A.M., KOU H. CHANG H., SHANG G., ZHU Z. LI J., ZHOU L., Microstructure and mechanical properties of new metastable β type titanium alloy; DOI: 10.1016/S1003-6326(10)60637-1, 2003.

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**, 371, 283-290, 2004a.

ZHOU, Y. L., NIINOMI M., AKAHORI, T., Decomposition of martensite α'' during aging treatments and resulting mechanical properties of Ti-Ta alloys, **Materials Science and Engineering**, v. 384, p. 92-101, 2004b.

ZWICKER, U. **Titan und Titanlegierungen**. Berlin Heidelberg: Springer, p. 220-221, 2001, ISBN: 978-3-642-80588-2

ANEXO 1 – CÉLULAS DE ENSAIOS DE CORROSÃO

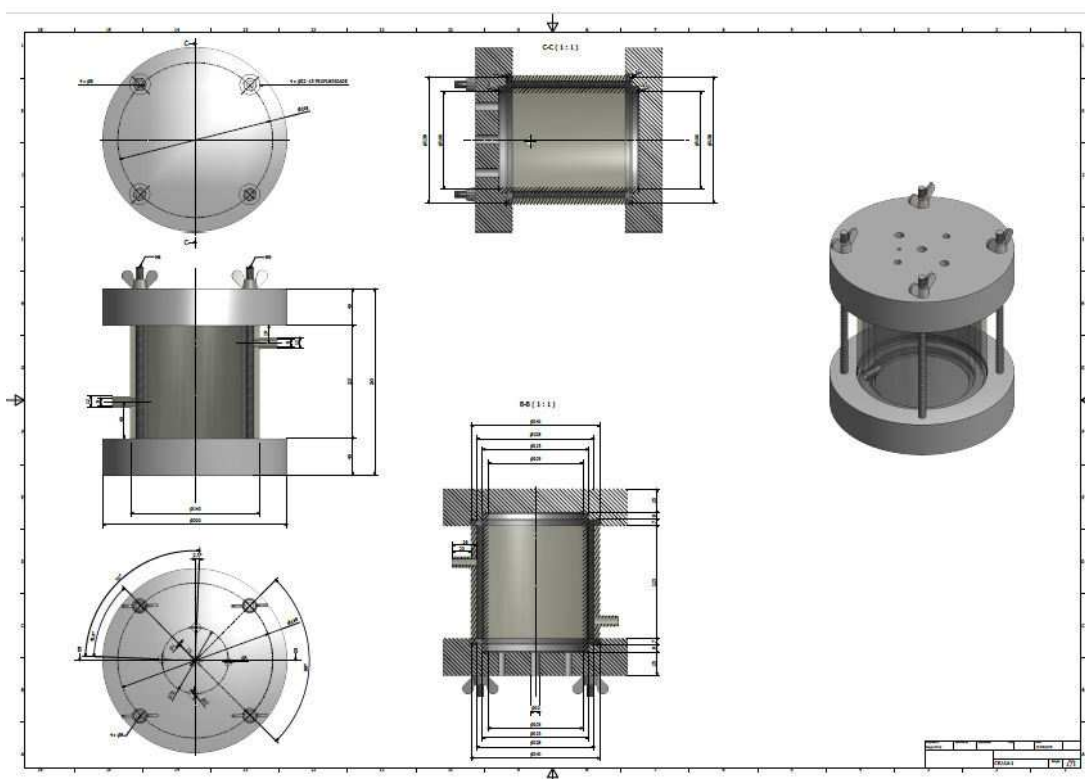


Figura 54 – Esquema da célula encamisada para ensaios de corrosão aquosa.



Figura 55 – Fotografia da célula encamisada para ensaios de corrosão aquosa

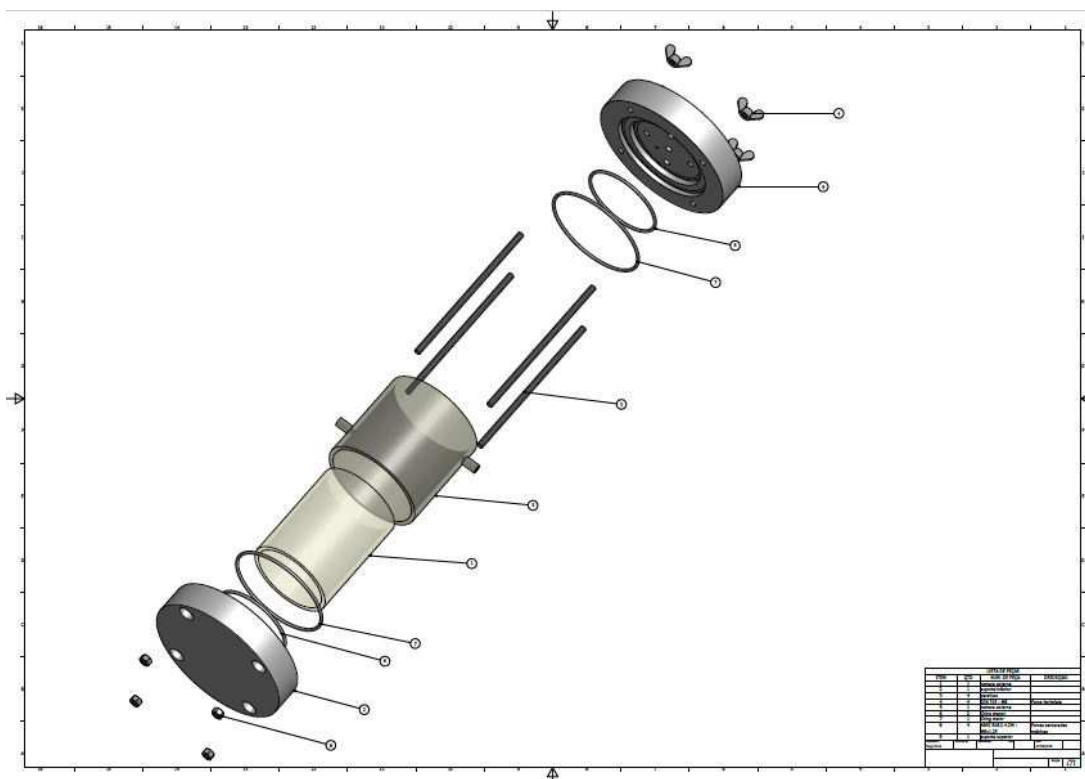


Figura 56 – Projeto detalhado da célula encamisada para ensaios de corrosão aquosa

ANEXO 2 – BANCADA DE ENSAIO DE CORROSÃO ESTÁTICA EM OPERAÇÃO

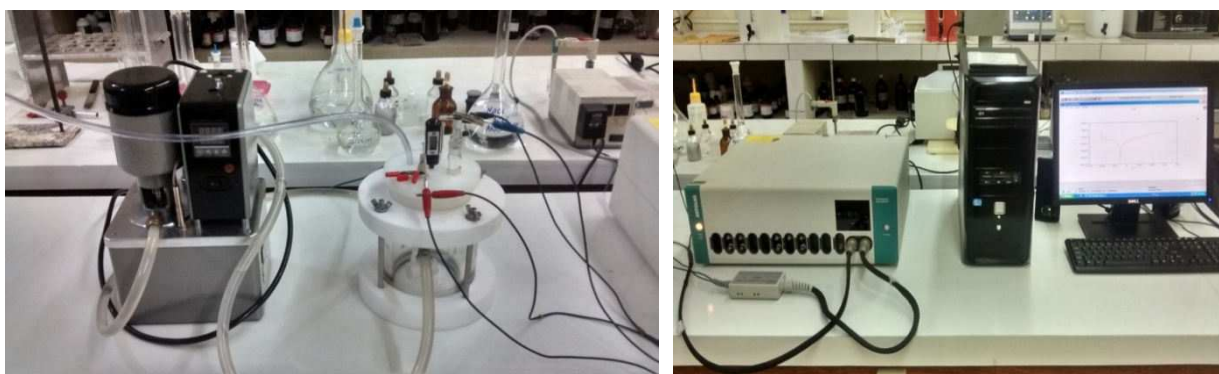


Figura 57 - Imagem da célula de corrosão com o permutador de calor e do equipamento PG STAT 30 da AUTOLAB utilizados nas medidas de corrosão (Laboratório de corrosão eletroquímica – CES – UFCG).

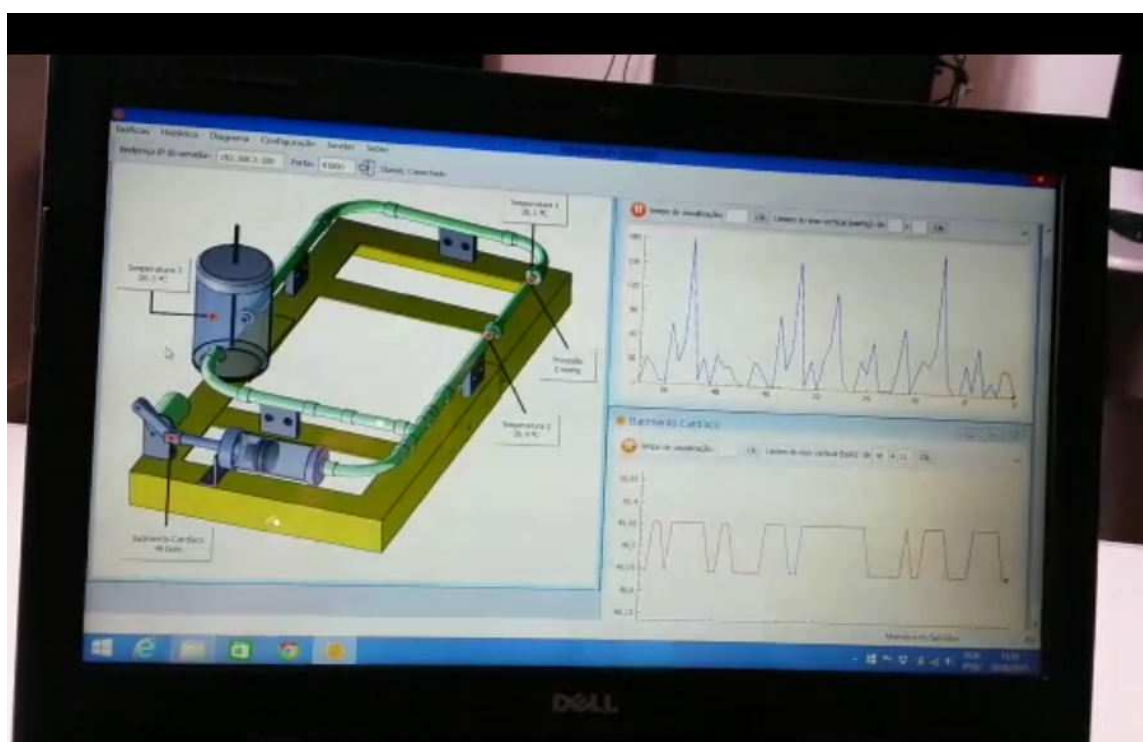
ANEXO 3 – BANCADA HEMODINÂMICA DE ENSAIO EM OPERAÇÃO

Figura 58 – Fotografia da bancada hemodinâmica (corrosão sob fadiga).