

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

NATHALIA CRISTINA MORAIS LIA FOOK

**RESISTÊNCIA A CORROSÃO EM LIGAS DE TiNiNb RESULTANTES DO
PROCESSO DE FUSÃO A PLASMA-SKULL PARA APLICAÇÕES COMO
BIOMATERIAIS**

Campina Grande, PB

2021

NATHALIA CRISTINA MORAIS LIA FOOK

**RESISTÊNCIA A CORROSÃO EM LIGAS DE TiNiNb RESULTANTES DO
PROCESSO DE FUSÃO A PLASMA-SKULL PARA APLICAÇÕES COMO
BIOMATERIAIS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de doutor em Engenharia Química.

Orientadores: Prof. Dr. José Jailson Nicácio Alves
Prof. Dr. Renato Alexandre Costa de Santana

Campina Grande, PB

2021

L693r Lia Fook, Nathalia Cristina Morais.
Resistência a corrosão em ligas de TiNiNb resultantes do processo de fusão a Plasma-Skull para aplicações como biomateriais / Nathalia Cristina Morais Lia Fook. – Campina Grande, 2022.
89 f. : il. Color

Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2021.

“Orientação: Prof. Dr. José Jailson Nicácio Alves, Prof. Dr. Renato Alexandre Costa de Santana”.

Referências.

1. Ligas de Titânio - Corrosão. 2. Biocompatibilidade. 3. Efeito de Memória de Forma. 4. Biomateriais Metálicos. 5. Ligação Química. I. Alves, José Jailson Nicácio. II. Santana, Renato Alexandre Costa de. III. Título.

CDU 668.018.8(043)

NATHALIA CRISTINA MORAIS LIA FOOK

**RESISTÊNCIA A CORROSÃO EM LIGAS DE TiNiNb RESULTANTES DO
PROCESSO DE FUSÃO A PLASMA-SKULL PARA APLICAÇÕES COMO
BIOMATERIAIS**

Tese apresentada ao programa de Pós-graduação em Engenharia Química da
Universidade Federal de Campina Grande.

Aprovada em: ____/____/_____, pela banca examinadora constituída dos
seguintes membros:

Prof. Dr. José Jailson Nicácio Alves
UAEQ/CCT/UFCG - Orientador

Prof. Dr. Renato Alexandre Costa de
Santana
UAEM/CCT/UFCG – Orientador

Profa. Dra. Ana Regina Campos
UAEQ/CCT/UFCG – Examinadora
Interna

Prof. Dr. Heleno Bispo da Silva Junior
UAEQ/CCT/UFCG – Examinador Interno

Profa. Dra. Josiane Dantas Costa
FCST - Examinadora Externa

Prof. Dr. Aureliano Xavier dos Santos
UACSA/UFRPE Examinador Externo



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
UNIDADE ACADEMICA DE ENGENHARIA QUIMICA
Rua Aprigio Veloso, 882, - Bairro Universitario, Campina Grande/PB, CEP 58429-900
Telefone: (83) 2101-1100
Site: <http://cct.ufcg.edu.br>

REGISTRO DE PRESENÇA E ASSINATURAS

ATA DA DEFESA PARA CONCESSÃO DO GRAU DE DOUTOR EM ENGENHARIA QUÍMICA, REALIZADA
EM 22 DE DEZEMBRO DE 2021

(Nº 120)

CANDIDATO(A): **Nathalia Cristina Morais Lia Fook**. COMISSÃO EXAMINADORA: Heleno Bispo da Silva Junior, Prof., Dr., UFCG/ Presidente da Sessão e Examinador Interno, José Jailson Nicácio Alves, Prof., Dr., UFCG/ **Orientador**, Renato Alexandre Costa de Santana, Prof., Dr., UFCG/ **Orientador**, Ana Regina Nascimento Campos, Prof.^a, Dr.^a, UFCG/ Examinadora Interna, Aureliano Xavier dos Santos, Prof., Dr., UFRPE/ Examinador Externo, Josiane Dantas Costa, Prof.^a, Dr.^a, FCST/ Examinadora Externa. TÍTULO DA TESE: **“Resistência a Corrosão em Ligas de TiNiNb Resultantes do Processo de Fusão a Plasma-Skull para Aplicações como Biomaterias”**. ÁREA CONCENTRAÇÃO: Desenvolvimento de Processos Químicos - HORA DE INÍCIO: **14:00h** – LOCAL: **Sala Virtual, em virtude da suspensão de atividades na UFCG decorrente do corona vírus**. Em sessão pública, após exposição de cerca de 50 minutos, o(a) candidato(a) foi arguido(a) oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo demonstrado suficiência de conhecimento e capacidade de sistematização, no tema de sua tese, sendo **APROVADO**. Face à aprovação, declara o(a) Presidente da Comissão, achar-se a examinada, legalmente habilitado a receber o **Grau de Doutor**, no domínio da Engenharia Química, cabendo a Universidade Federal de Campina Grande, como direito, providenciar a expedição do Diploma, o que o mesmo faz jus. Na forma regulamentar, foi lavrada a presente ata, que é assinada por mim, Maricé Pereira da Silva - Secretária - do PPGEQ e os membros da Comissão Examinadora e o(a) candidato(a). Campina Grande, 22 de dezembro de 2021.

Maricé Pereira da Silva

Secretária

Heleno Bispo da Silva Junior, Prof., Dr., UFCG
Presidente da Comissão e Examinador Interno

José Jailson Nicácio Alves, Prof., Dr., UFCG
Orientador

Renato Alexandre Costa de Santana , Prof., Dr., UFCG

Orientador

Ana Regina Nascimento Campos, Prof.^a, Dr.^a, UFCG

Examinadora Interna

Aureliano Xavier dos Santos, Prof., Dr., UFRPE

Examinador Externo

Josiane Dantas Costa, Prof.^a, Dr.^a, FCST

Examinadora Externa

Nathalia Cristina Morais Lia Fook

Candidata



Documento assinado eletronicamente por **Aureliano Xavier dos Santos, Usuário Externo**, em 22/12/2021, às 14:34, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



Documento assinado eletronicamente por **Josiane Dantas Costa, Usuário Externo**, em 22/12/2021, às 16:13, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



Documento assinado eletronicamente por **HELENO BISPO DA SILVA JUNIOR, PROFESSOR 3 GRAU**, em 22/12/2021, às 16:15, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



Documento assinado eletronicamente por **ANA REGINA NASCIMENTO CAMPOS, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 22/12/2021, às 16:15, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



Documento assinado eletronicamente por **JOSE JAILSON NICACIO ALVES, PROFESSOR 3 GRAU**, em 22/12/2021, às 16:16, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



Documento assinado eletronicamente por **RENATO ALEXANDRE COSTA DE SANTANA, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 22/12/2021, às 20:07, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



Documento assinado eletronicamente por **MARICE PEREIRA DA SILVA, SECRETÁRIA**, em 23/12/2021, às 08:26, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



Documento assinado eletronicamente por **Nathalia Cristina Morais Lia Fook, Usuário Externo**, em 26/12/2021, às 09:08, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



informando o código verificador **2030988** e o código CRC **4A70B5A6**.

Dedico este trabalho aos meus pais Romero e Tânia e ao meu irmão João Pedro, pessoas que sempre estiveram ao meu lado com um amor incondicional.

AGRADECIMENTOS

Agradeço inicialmente à Deus, por ter me dado força, coragem e sabedoria, sendo estes extremamente necessários para que eu conseguisse finalizar mais uma etapa dos meus estudos e carreira profissional.

Aos meus pais, Tânia Cristina e Romero Jorge, minha gratidão eterna, por tudo que representam na minha vida, pelo amor e apoio incondicional! Vocês são e sempre serão minhas bases de sustentação e de exemplo.

Ao meu irmão João Pedro, por ser além de irmão meu melhor amigo, sempre me apoiando nos momentos mais difíceis, como também nos mais felizes da minha vida.

A minha prima Veruska, que é mais que uma prima, é a irmã que Deus me deu! Aquela que está sempre comigo, dividindo também, SEMPRE, as alegrias e tristezas da vida.

Aos meus avós: Vozinha Lúcia, Vozinho Josa (in memoriam), Vovô Benedito (in memoriam) e Vovó Guia (in memoriam), tios, tias e primos agradeço imensamente, pois todos vocês completam a linda família que tenho, e com quem compartilho todos os momentos da vida.

As minhas amigas de infância e de escola: Ana Jaqueline, Ludmilla, Bruna, Caroline, Mariana Souto, Talita, Juliana e Mariana Andrade, por todo o apoio e compreensão às minhas ausências durante esses anos ao longo desse trabalho. E também ao meu amigo Israel pela amizade, carinho e força que me deu ao longo destes anos e, principalmente, na reta final do doutorado.

As amigas que a Engenharia Química me deu de presente, Josiane Costa e Mikarla Baía, pela amizade, carinho, apoio e companheirismo durante todo o desenvolvimento deste trabalho. Obrigada queridas amigas por terem sido um suporte essencial para mim durante o doutorado! E também a Ana Raffaella, outra amiga vinda da Engenharia, pela amizade, carinho e suporte ao longo de todos esses anos de trabalho.

Aos amigos Rosseberg e Wladymyr pela amizade, ajuda, apoio e incentivo que me deram neste trabalho! Sem vocês eu não teria conseguido finalizar meu doutorado de uma forma tão mais leve, com a certeza de que tudo daria certo. Muito obrigada queridos amigos!

Uma enorme gratidão ao professor doutor Renato Alexandre, pela confiança em mim depositada, maravilhosa orientação, dedicação, amizade e compreensão durante o desenvolvimento deste trabalho. Se mostrou sempre disponível para tirar quaisquer dúvidas ou sanar problemas que surgiram no desenrolar deste trabalho.

Ao Professor doutor José Jailson pela orientação, disponibilidade e compreensão.

Ao Professor doutor Carlos José pela grande contribuição de conhecimento sobre as ligas com memória de forma, bem como disposição para tirar dúvidas que surgiam a respeito.

A todos que fazem parte do laboratório de corrosão, em especial a Arthur Filgueira, Bianca Evaristo, Heleno Neto, e Raíssa Queiroga.

A doutoranda Magna por realizar as análises de DSC.

Aos técnicos: Daniella, Cícero e João Vitor, por darem suporte nas análises de microdureza e microscopia.

Ao mestre Antônio Aristófanos pelo apoio na preparação das amostras, assim como suporte na realização dos ensaios de fusão.

Aos mestrandos Matheus e Eduarda por realizarem os ensaios de Citotoxicidade.

Ao Laboratório de Corrosão (LC) da UFCG e ao Laboratório Multidisciplinar de Materiais e Estruturas Ativas (LaMMEA), ambos da UAEM.

Ao Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais do Nordeste (CERTBIO), pertencente à Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais (UAEMa) da UFCG.

Ao programa de Pós-Graduação em Engenharia química da UFCG por permitir o desenvolvimento do doutorado e a todo seu corpo docente.

Ao órgão CAPES pelo apoio financeiro.

RESUMO

O Titânio é um metal muito resistente à corrosão na maioria dos ambientes. No entanto, apresenta baixa capacidade de ligação química com o osso, o que pode resultar na sua encapsulação por tecido fibroso e, conseqüentemente, no afrouxamento e perda da fixação do implante. Para melhorar essa capacidade de ligação química são realizados estudos com o objetivo de obter ligas de titânio para aplicações como biomateriais nas diferentes áreas, devido ao seu baixo módulo de elasticidade, resistência à tração, biocompatibilidade e maior resistência à corrosão quando comparadas às demais ligas metálicas utilizadas em implantes. Sabe-se que todas as propriedades desta liga ainda podem ser melhoradas e adequadas a diversas aplicações na área médica e muitos estudos continuam sendo realizados em todo mundo. Diante do exposto e do grande interesse em ampliar as aplicações da liga Ni-Ti, a obtenção deste material com outros elementos surge como uma alternativa de pesquisa com características inovadoras na área de biomateriais. O nióbio, dentre os metais considerados inertes, é o principal estabilizador da fase β do titânio. Desta forma, este trabalho teve como objetivo obter uma liga de TiNiNb, variando-se os teores de nióbio para verificar a influência deste nas transformações de fase e nas propriedades físicas, químicas e biológicas da liga. Foram produzidas ligas de TiNiNb, pelo processo de fusão a Plasma-Skull Push-Pull (PSPP), seguido de moldagem por injeção em molde metálico. O estudo foi realizado com estas ligas em quatro composições diferentes, com adição de 5,0; 10,0; 15,0 e 20,0 at.% de Nb. A adição de Nb em porcentagens diferentes na liga binária Ni-Ti provocou alterações na microestrutura da liga ternária, com formação de fases intermediárias, precipitados $TiNi_2$ e Ni_4Ti_3 e βNb . A análise de DRX revelou que a fração de volume da fase βNb aumenta com o aumento da adição de Nb na faixa de 5 a 20% na liga, assim como a quantidade de precipitados na liga aumenta com o aumento do teor de nióbio. Com a análise térmica realizada por ensaios de DSC não foi possível estabelecer uma relação direta entre a variação de nióbio da composição das ligas com o comportamento térmico manifestado. Já com relação ao aparecimento da fase intermediária R, o aumento do teor de nióbio provocou um aumento da temperatura R_i e R_f . Os resultados de microdureza e módulo de elasticidade mostraram que o aumento do teor de nióbio provocou uma diminuição desses valores. A análise de corrosão revelou que a liga com menor teor de nióbio foi a mais resistente a corrosão, comportamento que foi observado nas medidas de Polarização Potenciodinâmica Linear (PPL) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) e está relacionado à presença dos óxidos Ni_2Ti_4O . O ensaio de citotoxicidade comprovou a biocompatibilidade das ligas estudadas. Os resultados obtidos através das caracterizações realizadas foram significativamente influenciados pela não uniformidade da mistura. Sendo assim, conclui-se que foi possível obter uma liga ternária de TiNiNb, biocompatível, variando-se os teores de nióbio para verificar a influência destes nas transformações de fase, propriedades dos biomateriais metálicos e microestrutura da liga.

Palavras-Chave: Ligas de Titânio. Biocompatibilidade. Efeito de Memória de Forma

ABSTRACT

Titanium is a metal that is very resistant to corrosion in most environments. However, it has a low chemical bonding capacity with bone, which can result in its encapsulation by fibrous tissue and, consequently, in loosening and loss of implant correction. To improve this chemical bonding capacity, we carry out studies with the objective of obtaining titanium alloys to be used as biomaterials in different areas due to their low modulus of elasticity, tensile strength, biocompatibility and greater resistance to corrosion when compared to other alloys metal used in implants. It is known that all the properties of this alloy can still be improved and adjusted for various purposes in the medical field and many studies are still being carried out around the world. Given the above and the great interest in expanding the Ni-Ti alloy usage, merging this material with other elements looks like a research alternative with innovative characteristics in the field of biomaterials. Niobium, among the metals considered inert, is the main stabilizer of the β -phase of titanium. Thus, this work aimed to obtain a TiNiNb alloy by varying the niobium contents to verify its influence on the phase transformations and on the physical, chemical and biological properties of the alloy. We produced TiNiNb alloys through the Plasma-Skull Push-Pull (PSPP) fusion process, which was followed by injection molding in a metal mold. The study was carried out with these alloys in five different compositions, with the addition of 0; 5.0; 10.0; 15.0 and 20.0 at.% Nb. The addition of Nb in different percentages in the binary Ni-Ti alloy caused modifications in the microstructure of the ternary alloy, with the emergence of intermediate phases, $TiNi_2$ and Ni_4Ti_3 precipitates and βNb . The XRD analysis revealed that the βNb phase volume fraction increases with the increasing Nb addition in the range of 5 to 20% to the alloy, as well as the number of precipitates in the alloy increases with increasing niobium content. With the thermal analysis performed by DSC tests we could not establish a direct relationship between the variation of niobium in the composition of the alloys with the manifested thermal behavior. Regarding the emergence of the R intermediate phase, the increase in the niobium content caused an increase in the R_i and R_f temperature. The microhardness and modulus of elasticity results showed that the increase in the niobium content caused a decrease in these values. The corrosion analysis revealed that the alloy with the lowest niobium content was the most resistant to corrosion, a behavior that was observed in the Linear Potentiodynamic Polarization (PPL) and the Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIE) measurements and is related to the presence of Ni_2Ti_4O oxides. The cytotoxicity assay proved the biocompatibility of the studied alloys. The results obtained through the studies carried out were significantly influenced by the non-uniformity of the mixture. Therefore, we conclude that it was possible to obtain a ternary alloy of biocompatible TiNiNb by varying the niobium contents to verify their influence on phase transformations, properties of metallic biomaterials and alloy microstructure.

Keywords: Titanium Alloys. Biocompatibility. Shape Memory Effect.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Microestrutura cristalina para a (a) martensítica e (b) austenita.	22
Figura 2 – Demonstração do EMF em um fio de uma liga Ni-Ti. O fio em sua forma reta (a); é deformado (b); e submetido a aquecimento (c) e (d); com sua forma inicial recuperada (e).	24
Figura 3 – Mecanismo do Efeito de Memória de Forma e da superelasticidade. Linhas sólidas: ciclo de memória de forma; linhas pontilhadas: ciclo de superelasticidade..	25
Figura 4 – Representação esquemática da transformação martensítica e do efeito de memória de forma da liga de Ni-Ti.	26
Figura 5 – Relações estruturais entre (A) austenita cúbica CCC (B2) e (B) martensita	27
Figura 6 – Produção mundial de nióbio (esquerda) e recursos e reservas de nióbio no Brasil, Canadá e Estados Unidos, em mil toneladas de Nb (direita).	29
Figura 7 – Diagramas de fases dos sistemas binários Ni-Ti, NiNb e TiNb.	30
Figura 8 – Incidência de raios X em planos cristalinos vizinhos. Dedução da lei de Bragg.....	34
Figura 9 – Representação gráfica da lei de Tafel.....	45
Figura 10 – Diagrama de Nyquist.....	47
Figura 11 – Diagrama de Bode representando a impedância de um sistema eletroquímico de corrosão em função da frequência angular.....	48
Figura 12 – Materiais utilizados no processo de fusão para obtenção da Liga TiNiNb.	50
Figura 13 – Fabricação das ligas de TiNiNb. (a) Forno a plasma, modelo Discovery All, marca EDG; (b) metais em um cadinho de cobre; (c) tocha rotativa de plasma; (d) molde de conformação do lingote; (e) lingote formado e (f) discos cortados da liga de TiNiNb.	51
Figura 14 – a) disco embutido com resina acrílica e b) Politriz manual da marca Arotec.	52
Figura 15 – Microscópio eletrônico de varredura Tescan, modelo Vega3 XM.	53
Figura 16 – Difratorômetro de raios X modelo XDR-6100 da Shimadzu	54
Figura 17 – Calorímetro da TA Instruments	55
Figura 18 – Ultra-microdurômetro da marca Shimadzu modelo DUH-211.	56

Figura 19 – Conjunto de equipamentos onde foram realizados os ensaios de corrosão.	57
Figura 20 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura das superfícies das ligas Ni-Ti (a, a1); TiNiNb5% (b, b1); TiNiNb10% (c, c1); TiNiNb15% (d, d1) e TiNiNb20% (e, e1), com magnificação de 2000 e 5000x.....	59
Figura 21 – Difração de Raios-X da liga de Ni-Ti, TiNiNb5%, TiNiNb10%, TiNiNb15% e TiNiNb20%.	65
Figura 22 – Padrões de Difração de Raios-X da liga de Ni-Ti, TiNiNb5%, TiNiNb10%, TiNiNb15% e TiNiNb20%.	66
Figura 23 – Calorimetria Diferencial de Varredura das ligas de Ni-Ti, TiNiNb5%, TiNiNb10%, TiNiNb15% e TiNiNb20% com variação de temperatura entre de -60 °C a 100 °C.	69
Figura 24 – Curvas de Polarização Potenciodinâmica Linear das ligas Ni-Ti, TiNiNb5%, TiNiNb10%, TiNiNb15% e TiNiNb20% obtidas em PBS à temperatura ambiente.....	72
Figura 25 – Diagramas de Nyquist das ligas Ni-Ti, TiNiNb5%, TiNiNb10%, TiNiNb15% e TiNiNb20% obtidas em PBS à temperatura ambiente.....	75
Figura 26- Citotoxicidade pelo método de difusão em ágar: a) controle negativo; b) controle positivo; c) controle branco; d) liga de Ni-Ti; e) liga de TiNiNb5% e f) liga de TiNiNb20%.	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química atômica das ligas produzidas nesse trabalho.	51
Tabela 2 - Composição da solução eletrolítica utilizada nos ensaios de corrosão....	56
Tabela 3– Graus de citotoxicidade das ligas Ni-Ti, TiNiNb5%, TiNiNb10%, TiNiNb15% e TiNiNb20%	58
Tabela 4 – Dados quantitativos de composição química das fases encontradas na liga Ni-Ti.....	63
Tabela 5 – Dados quantitativos de composição química das fases encontradas na liga TiNiNb5%.....	63
Tabela 6 – Dados quantitativos de composição química das fases encontradas na liga TiNiNb10%.....	64
Tabela 7 – Dados quantitativos de composição química das fases encontradas na liga TiNiNb15%.....	64
Tabela 8 – Dados quantitativos de composição química das fases encontradas na liga TiNiNb20%.....	64
Tabela 9 – Estrutura cristalina, temperatura de fusão, números e raios atômicos, elétrons de valência e eletronegatividade do titânio, níquel e nióbio.....	67
Tabela 10 – Temperaturas de transformação de fase e entalpias de transformação extraídas das curvas de DSC.....	69
Tabela 11 – Medidas de Microdureza das ligas Ni-Ti, TiNiNb5%, TiNiNb10%, TiNiNb15% e TiNiNb20%.....	71
Tabela 12 – Parâmetros eletroquímicos extraídos das curvas de Polarização Potenciodinâmica Linear.....	73

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAM	Fusão a arco de eletrodo não consumível de argônio
Ai	Austenita inicial
AIM	Fusão por indução de ar
Af	Austenita final
ASTM	American Society for Testing and Materials
at.	Atômico
B19'	Designação para estrutura cristalina monoclinica da martensita
B19	Designação para estrutura cristalina ortorômbica da martensita
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DRX	Difração de Raios X
E	Módulo de elasticidade
EBM	Fusão por feixe de elétrons
Ecorr	Potencial de Corrosão
ECS	Eletrodo de calomelano saturado
EDS	Energy Dispersive x-raySpectrometer
Ee	Potencial de Equilíbrio
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
EMF	Efeito de Memória de Forma
GPa	Gigapascal
ICorr	Corrente de Corrosão
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
LaMMEA	Laboratório Multidisciplinar de Materiais e Estruturas Ativas
LMF	Liga de Memória de Forma
MA	Solidificação rápida em ligas mecânicas
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
Mf	Martensita final
Mi	Martensita inicial
min	Minuto
MO	Microscopia Óptica
Ni-Ti	Níquel – Titânio

PBS	Saline Buffered Phosphate (Solução Salina Tamponada)
PPL	Polarização Potenciodinâmica Linear
PSPP	Processo Plasma Skull Push- Pull
R _p	Resistência de Polarização Linear
T _c	Temperatura de Cristalização
T _g	Temperatura de Transição Vítrea
TiNiNb	Titânio – Níquel - Nióbio
T _m	Temperatura de Fusão
TPP	Fármaco e agente reticulante
UAEM	Unidade Acadêmica de Engenharia Mecânica
UAEQ	Unidade Acadêmica de Engenharia Química
UFCG	Universidade Federal de Campina Grande
VAM	Fusão a arco por eletrodo consumível e não consumível sob vácuo
VIM	Fusão por indução a vácuo
ΔH _R	Entalpias de transformação de fase R
ΔH _M	Entalpias de transformação da fase martensita
ΔH _A	Entalpias de transformação da fase austenita

LISTA DE SÍMBOLOS

Al	Alumínio
Au	Ouro
α'	Estrutura martensítica do tipo hexagonal
α''	Estrutura martensítica do tipo ortorrômbica
B	Beta
C	Carbono
Cd	Cádmio
cm ²	Centímetro quadrado
Cu	Cobre
F	Força
FeTiO ₃	Ilmenita
H	Hidrogênio
HV	Dureza Vickers
Hz	Hertz
kgf	Quilograma-força
KHz	Quilo-Hertz.
log f	Logaritmo da frequência
log ω	Logaritmo da frequência angular
mA	Miliampere
mm	Milímetro
mm ²	Milímetro quadrado
N	Nitrogênio
NaCl	Cloreto de Sódio
Nb	Nióbio
Ni	Níquel
nm	Nanômetro
O	Oxigênio
°C	Graus Celsius
pH	Potencial Hidrogeniônico
rad/s	Radianos por segundo
S	Enxofre

s	Segundos
SiC	Carbeto de Silício
Ta	Tântalo
Ti	Titânio
TiO ₂	Óxido de titânio
V	Voltz
Zn	Zinco
%	Porcentagem
%C	Grau de cristalinidade
λ	Comprimento de onda
θ	Ângulo teta
Ω	Ohms
μm	Micrômetro

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	17
2. OBJETIVOS	19
2.1 Objetivo geral	19
2.2 Objetivos específicos	19
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	20
3.1 Biomateriais	20
3.2 Ligas de Ni-Ti	21
3.3 Efeito de Memória de Forma e Superelasticidade	23
3.4 Ligas de Titânio -Nióbio	28
3.5 Sistema NiTiNb: Diagramas de Fase e Microestruturas	30
3.6 Processo de fusão a plasma-skull	31
3.7 Técnicas de caracterização	33
3.7.1 Difractometria de Raios-X	33
3.7.2 Calorimetria Exploratória Diferencial	34
3.7.3 Microscopia Eletrônica de Varredura	35
3.7.4 Energia Dispersiva de Raios – X	36
3.7.5 Microdureza	37
3.7.6 Corrosão	38
3.7.6.1 Polarização	41
3.7.6.2 Passivação	42
3.8 Técnicas utilizadas para avaliação da corrosão	43
3.8.1 Extrapolação das Retas de Tafel	44
3.8.2 Polarização Potenciodinâmica Linear (PPL)	45
3.8.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	46
4. METODOLOGIA	49
4.1 Fabricação das amostras	49
4.2 Metalografia	52
4.3 Técnicas de Caracterização	52
4.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	52
4.3.2 Composição Química	53
4.3.3 Difração de Raios- X (DRX)	53

4.3.4	<i>Calorimetria Diferencial de Varredura</i>	54
4.3.5	<i>Microdureza</i>	55
4.3.6	<i>Avaliação da Resistência à Corrosão</i>	56
4.3.7	<i>Citotoxicidade</i>	57
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	59
5.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	59
5.2	Composição Química	63
5.3	Difração de Raios X (DRX)	64
5.4	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	68
5.5	Microdureza	71
5.6	Resistência à Corrosão	71
5.7	Citotoxicidade	75
6.	CONCLUSÕES	77
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	78
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	79

1. INTRODUÇÃO

De acordo com Arvidson *et al.*, (2011), a reconstrução e remodelamento da anatomia humana tem sido um dos maiores desafios da ciência. Várias estratégias são usadas para a reparação de defeitos de tecidos vivos, com o desenvolvimento de novos dispositivos para aplicação como biomateriais a exemplos dos implantes. Alguns implantes para serem aceitos pelo corpo humano sem efeitos colaterais indesejados devem ser preparados a partir de uma classe especial de materiais toleráveis, chamados materiais biomédicos ou biomateriais (DUCHEYNE, 2015).

Um biomaterial é uma substância desenvolvida para assumir uma forma que, sozinha ou como parte de um sistema complexo, é usada para direcionar, através do controle de interações com componentes de sistemas vivos, o curso de qualquer procedimento terapêutico ou de diagnóstico, em medicina humana ou veterinária. Também é definido como qualquer substância ou combinação destas que não sejam drogas ou fármacos, de origem natural ou sintética, que podem ser usadas por qualquer período de tempo, aumentando ou substituindo parcial ou totalmente qualquer tecido, órgão ou função do corpo, com finalidade de restaurar a qualidade de vida do paciente (WILLIAMS, 2009; KULINETS, 2015).

No início do século XX ocorreu um grande avanço tecnológico na área metalúrgica como resposta as pesquisas que levaram ao desenvolvimento de novas ligas metálicas, como os aços inoxidáveis, objetivando sua utilização como biomateriais na reparação de partes ósseas humanas que sofreram sequelas provenientes da Primeira Guerra Mundial. O titânio destaca-se entre os materiais metálicos, principalmente, pelas suas características de alta biocompatibilidade e resistência à corrosão. Contudo, o titânio puro não apresenta propriedades mecânicas consideradas ideais para implantes sujeitos a esforços elevados. Foi a partir de 1960 que as pesquisas com titânio se intensificaram e, nessa época, surgiram as ligas binárias de níquel/titânio (chamadas de Ni-Ti ou NiTiInol) (CHAI *et al.*, 2008).

As ligas de Ni-Ti, apresentam propriedades funcionais particulares como efeito de memória de forma e superelasticidade, associadas com boa resistência à corrosão e biocompatibilidade. Devido a estas características essas ligas apresentam aplicação nas áreas odontológica e na medicina (LIU *et al.*, 2008; PETRINI; MIGLIAVACCA,

2011; JANI *et al.*, 2014). A biocompatibilidade é um fator que deve ser considerado em uma liga assim como aspectos tóxicos, cancerígenos e à perda de cada componente, através do processo de corrosão e abrasão (ARNDT *et al.*, 2005).

As ligas de Ni-Ti já apresentam propriedades desejadas para aplicação como biomateriais, no entanto, alguns estudos direcionam suas pesquisas para modificação, seja na composição ou na superfície do Ni-Ti, diminuindo a porcentagem do níquel para melhorar, ainda mais, sua resistência a corrosão, biocompatibilidade e com a finalidade de encontrar novos atributos para inovação dos biomateriais (FUKUDA *et al.*, 2013; MANJERI *et al.*, 2016; SAEDI *et al.*, 2016).

O grande interesse em ampliar as aplicações da liga de Nitinol é a fabricação deste material com outros elementos, principalmente com beta estabilizadores, e isso surge como uma alternativa de pesquisa com características inovadoras. Atualmente, o uso de nióbio como elemento β estabilizador para o desenvolvimento de ligas com baixo módulo de elasticidade para o uso biomédico tem atraído muita atenção (OKAZAKI, 2001; CUI; PING, 2009). Atendo-se a isso, também é fato que o Brasil possui a maior reserva mapeada de nióbio com jazidas nos estados de Minas Gerais, Amazonas e Goiás (ALVES; COUTINHO, 2015). Por ser o nióbio, dentre os metais considerados inertes, 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.

Muitos trabalhos têm dado ênfase as propriedades mecânicas destas ligas, associando-as as aplicações das mesmas, já relacionando a resistência à corrosão com as aplicações, os trabalhos são limitados. Esta pesquisa se diferenciou das demais por trabalhar com um percentual de nióbio acima do relatado pela literatura; pelo processo de fabricação utilizado, com menor custo, quando comparado a outros trabalhos e a diminuição do percentual de níquel com aumento do percentual de nióbio, que poderá resultar em um material com melhor biocompatibilidade e resistência à corrosão.

Desta forma este trabalho objetivou estudar a resistência à corrosão em ligas de TiNiNb resultantes do processo de fusão a plasma-skull para aplicações como biomateriais, assim como caracterizar e avaliar as ligas quanto suas propriedades físicas, químicas, mecânicas e biológicas.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Obter uma liga de TiNiNb, variando-se os teores de nióbio para verificar a influência deste nas transformações de fase e nas propriedades físicas, químicas e biológicas da liga.

2.2 Objetivos específicos

- Obter a liga de TiNiNb, através do processo de fusão a arco plasma Skull Push-Pull (PSPP), com variação dos teores de nióbio em porcentagem atômica: 5, 10, 15 e 20%, para investigar a influência deste nas propriedades e microestrutura desta liga;
- Realizar caracterização térmica para a determinação das transformações de fases das ligas preparadas;
- Efetuar um estudo do comportamento corrosivo destas ligas em solução de PBS pH 7,4 (Solução Salina Tamponada);
- Caracterizar a microestrutura das amostras objetivando determinar a estabilidade de fases em relação aos teores de elementos da liga;
- Caracterizar as propriedades mecânicas básicas através de ensaios de microdureza;
- Comparar o processo corrosivo da liga de TiNiNb com uma liga de Ni-Ti;
- Realizar testes de biocompatibilidade “in vitro” das ligas de TiNiNb.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Biomateriais

Os biomateriais podem ser sintéticos ou naturais, destinados a interagir com os sistemas biológicos, no todo ou em parte do organismo vivo humano e animal, com a finalidade de avaliar, tratar, aumentar ou substituir quaisquer tecidos, órgãos ou funções (WILLIAMS, 2009; BERNARDO, 2021).

O estudo dos biomateriais apresenta um forte crescimento, devido a sua contribuição para a evolução da medicina e na melhoria de vida dos que necessitam dessa tecnologia. Podem ter aplicações diagnósticas, vacinais, cirúrgicas ou terapêuticas, podendo ser, também, constituídos de materiais naturais quimicamente modificados (PIRES, 2015; LANDUCCI, 2016).

Clinicamente, o biomaterial deve possuir propriedades físicas, químicas e biológicas adequadas para cumprir a sua função. Além do desempenho específico para a aplicação um biomaterial, também, deve apresentar praticidade no processamento, demonstrando facilidade de uso em aplicações específicas, ter custo razoável e atender aos requisitos legais de comercialização (KULINETS, 2015).

Devido à expectativa de vida prolongada e ao envelhecimento da população, há uma alta incidência de defeitos congênitos, doenças reumáticas como osteoartrite e patologias como fraturas, escoliose, osteoporose e traumas, onde se observa a grande necessidade de novos biomateriais (WINKLER *et al.*, 2018). Com o avanço da ciência, foram encontrados diversos materiais sintéticos utilizados, sejam eles metálicos, poliméricos, cerâmicos e, também, a combinação desses, os compósitos (ALMEIDA FILHO *et al.*, 2008).

O trauma é um grave problema de saúde pública global, contribuindo em cerca de um em cada dez mortes e resultando em uma mortalidade anual de 5,8 milhões de pessoas no mundo (SPAHN *et al.*, 2019). O tratamento de lesões traumáticas é um desafio em todo o mundo, apesar dos avanços na área médico-odontológica ao longo dos tempos, o trauma continua como uma das principais causas de morbimortalidade humana (D'AVILA *et al.*, 2015).

Os metais têm sido amplamente utilizados na odontologia por centenas de anos como materiais substitutos da estrutura dentária perdida. O ouro em forma de folha talvez tenha sido o primeiro a ser usado como material para restauração dentária. Entretanto, os metais puros, incluindo o titânio, geralmente carecem de resistência suficiente para poderem ser usados como biomateriais. Por esse motivo, vários metais são incorporados para fornecer melhores propriedades físicas (CRAIG *et al.*, 2002).

O Titânio é muito resistente à corrosão. Sua resistência à corrosão é melhor que a classe dos aços inoxidáveis na maioria dos ambientes. Muito boa biocompatibilidade no corpo humano. O titânio é imune aos fluídos corpóreos contendo cloretos e pH tendendo para ácido. A presença de níquel traz, para as ligas usadas em materiais biomédicos importantes propriedades mecânicas, como resistência mecânica do aço inoxidável e superelasticidade e memória de forma para o Nitinol.

3.2 Ligas de Ni-Ti

A descoberta do elemento titânio é atribuída ao químico, mineralogista e reverendo britânico William Gregor em 1798, a partir do minério ilmenita (FeTiO_3). O titânio é o nono elemento e o quarto metal estrutural mais abundante na litosfera, sendo um constituinte de praticamente toda rocha cristalina (LEYENS, 2003).

A razão pela qual o titânio não teve seu uso difundido até a última metade do século XX deriva da difícil produção de titânio puro devido a sua elevada reatividade, dada a forte afinidade pelo oxigênio e nitrogênio, fazendo com que a maior parte do titânio na litosfera esteja na forma de óxido (LÜTJERING; WILLIAMS, 2007).

O titânio apresenta baixa capacidade de ligação química com o osso, podendo resultar na sua encapsulação por tecido fibroso, tendo como consequência o afrouxamento e perda precoce da fixação do implante e por essa razão são estudadas as ligas metálicas que consiste na união íntima de dois ou mais elementos químicos na qual pelo menos um é metal, e cujas fases possuem propriedades metálicas (PHILLIPS, 2007).

As ligas de titânio, a exemplo do Ni-Ti, têm sido extensivamente aplicadas como biomateriais nas áreas ortopédicas e dentárias devido as suas propriedades, a

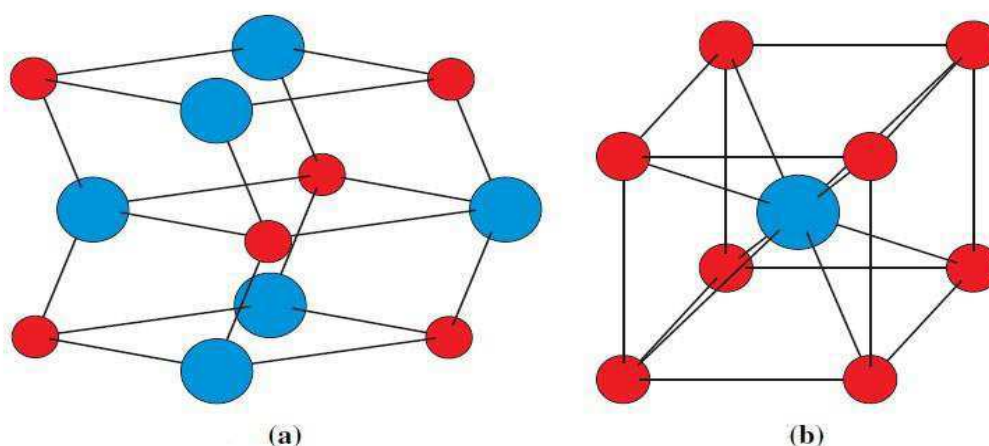
exemplo do baixo módulo de elasticidade, resistência à tração, biocompatibilidade e maior resistência à corrosão em comparação às demais ligas metálicas utilizadas em implantes (SUL, 2003).

Ao contrário das ligas convencionais, o Ni-Ti pertence a uma classe de materiais especiais chamados ligas com memória de forma (LMF) e, quando devidamente processadas, exibe comportamentos de superelasticidade e memória de forma. Ele oferece várias vantagens em relação a outras ligas com memória de forma (Cu-Zn-Al, Cu-Al-Ni e Au-Cd), como a baixa anisotropia elástica, alta resistividade elétrica, e boa resistência à corrosão (SOARES, 2012).

O desenvolvimento do fio de Nitinol foi uma melhoria que surgiu a partir de pesquisas, em 1960, por William F. Buehler, no Laboratório Naval Ordnance em Silver Springs, Maryland. O termo NITINOL, também conhecido como liga Ni-Ti, é uma sigla oriunda da expressão Nickel Titanium Naval Ordnance Laboratory (ORÉFICE; PEREIRA; TOWHIG *et al.*, 2014).

As características de superelasticidade e o efeito memória de forma estão intimamente ligadas as transformações de fase no estado sólido, também conhecida como transformação martensítica. A estrutura cristalina da liga de Ni-Ti a altas temperaturas é estável, cúbica de corpo centrado denominada CCC/B2/austenita, e denomina-se fase austenita. Já a martensítica é a fase de baixa temperatura e com uma estrutura cristalina monoclínica B19', conforme apresentado na Figura 1 (MCCORMICK, 2006).

Figura 1 – Microestrutura cristalina para a (a) martensítica e (b) austenita.



Fonte: Adaptado de MCCORMICK, 2006.

Os implantes metálicos foram populares por um período muito longo por causa da sua durabilidade. Já as LMFs de Ni-Ti foram utilizadas em aplicações clínicas há, aproximadamente, duas décadas. Recentemente, estas ligas foram empregadas extensamente como fios ortodônticos, como fio guia em instrumentos endoscópicos, em filtros de sangue coagulado e balões em tratamentos cardiovasculares. Além disso, ligas de Ni-Ti compõem um bom material a ser utilizado em cirurgias ortopédicas, como em placas de osso para reparar fraturas ósseas, e também como instrumento para correção espinhal em cirurgias de escoliose. Outra aplicação na ortopedia das LMFs é o emprego em implantes protéticos na substituição de membros e em braços mecânicos com movimentos controlados por atuadores. Os balões aórticos, traqueal, os fios ortodônticos e os fios guia são feitos com sucesso devido à propriedade de superelasticidade (YEUNG *et al.*, 2004).

De um modo geral, as duas fases da liga Ni-Ti apresentam propriedades distintas, tanto no módulo de elasticidade, quanto na resistência elétrica ou na condutividade térmica. Essas variações permitem diferenciar materiais austeníticos de materiais martensíticos (VILLARINHO *et al.*, 2010).

Mesmo trazendo boas propriedades mecânicas e eletroquímicas ao material, o níquel também é conhecido como um elemento químico tóxico e alergênico, embora seja essencial para o organismo humano. Estudos direcionam suas pesquisas para modificar a superfície do Ni-Ti, diminuindo a porcentagem do níquel para melhorar sua resistência a corrosão e biocompatibilidade.

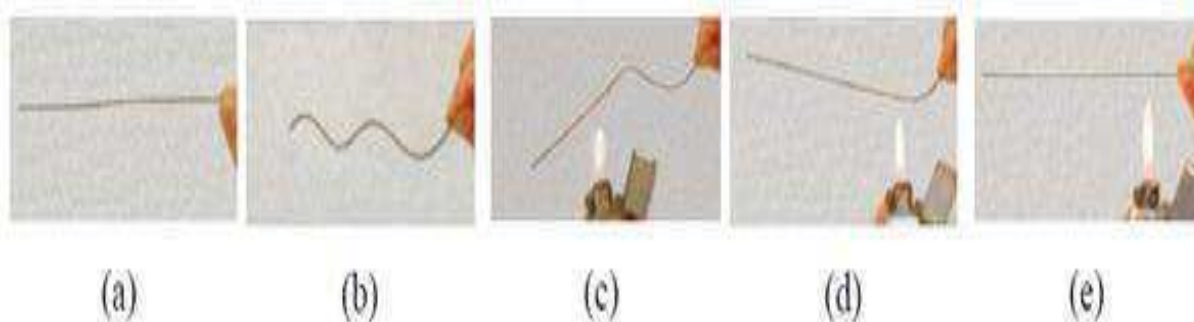
Uma melhor resistência à degradação química de passividade é encontrada para a liga de Ni-Ti em comparação com o aço inoxidável. As boas propriedades de corrosão em ligas de Ni-Ti e resposta biológica promissora pode ser atribuída à presença de uma camada de superfície à base de TiO_2 , também chamado de filme de passivação (OTSUKA; REN, 2005; AKSELSEN, 2010).

3.3 Efeito de Memória de Forma e Superelasticidade

O termo Efeito de Memória de Forma se refere a habilidade de alguns materiais retornarem à sua forma original depois de submetidos a uma deformação plástica, conforme ilustrado na Figura 2. Esse fenômeno pode ser induzido por tensão ou

aquecimento (WIGGERS, 2007). A origem do Efeito de Memória de Forma está relacionada com a presença de transformações martensíticas cristalograficamente reversíveis sob aquecimento, ou seja, o EMF ocorre quando a amostra é deformada plasticamente abaixo da temperatura M_f , ou entre as temperaturas M_f e A_s , e aquecida acima da temperatura A_f em que a martensita se torna instável (SASHIHARA, 2007).

Figura 2 – Demonstração do EMF em um fio de uma liga Ni-Ti. O fio em sua forma reta (a); é deformado (b); e submetido a aquecimento (c) e (d); com sua forma inicial recuperada (e).

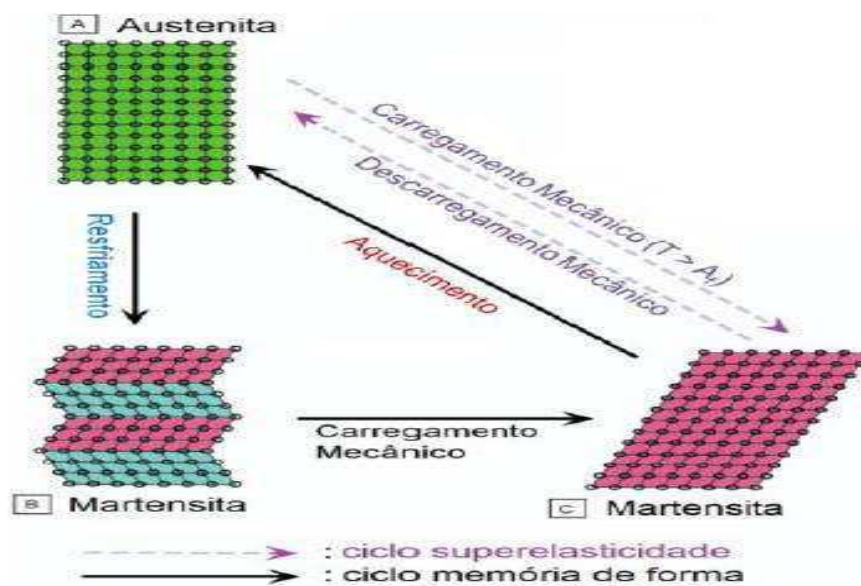


Fonte: MAGELA (2010)

A transformação martensítica é um fenômeno clássico em sólidos, similar ao ferromagnetismo. O deslocamento de cada átomo não é grande, mas a transformação resulta numa alteração macroscópica na forma do material já que todos os átomos se movem na mesma direção em um domínio ou variante. Quando essa transformação é reversível, pode proporcionar propriedades únicas como o EMF e a superelasticidade, conforme apresentado na Figura 3 (OTSUKA e KAKESHITA, 2002).

Um mecanismo do tipo cisalhamento descreve a transformação martensítica. Quando a fase estável de maior temperatura (austenita), normalmente cúbica de corpo centrado, é resfriada até uma temperatura crítica, M_s , a estrutura se transforma na fase estável de menor temperatura (martensita) através de cisalhamentos de seu arranjo atômico até uma nova estrutura com menor simetria cristalográfica (MCCORMICK, 2006).

Figura 3 – Mecanismo do Efeito de Memória de Forma e da superelasticidade. Linhas sólidas: ciclo de memória de forma; linhas pontilhadas: ciclo de superelasticidade.

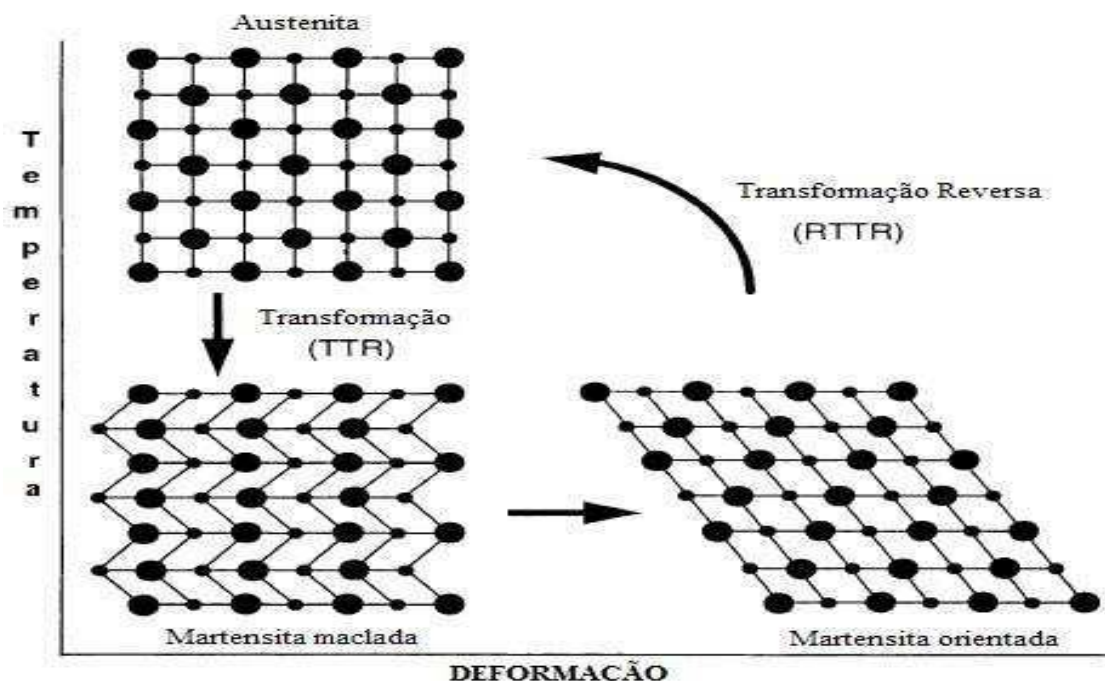


Fonte: Adaptado de Otsuka e Kakeshita (2002).

As ligas com memória de forma podem ser facilmente deformadas plasticamente a uma temperatura relativamente baixa e, ao serem expostas a uma temperatura mais elevada, retomam a forma inicial (antes da deformação). Quando o EMF se manifesta somente durante o aquecimento diz-se que se trata de memória de forma simples. Se este efeito se manifestar também durante o resfriamento, diz-se que se trata de um efeito de memória de duas vias (FERNANDES, 2003).

Este Efeito de Memória de Forma é observado através de um ciclo de transformações de fase: a transformação induzida na liga ocorre por um tipo de processo de cisalhamento, onde a tensão aplicada é induzida a uma direção preferencial (as maclas da martensita), em uma fase denominada de fase martensítica, o que dá origem a martensita não-orientada (maclada), formando a estrutura de uma rede hexagonal de forma compacta, como ilustrado na Figura 4. Quase nenhuma alteração de forma macroscópica é detectável na transformação, a menos que haja aplicação de uma força externa. A forma martensita pode ser deformada facilmente em uma única orientação, por um processo conhecido como martensita orientada (THOMPSON, 2000).

Figura 4 – Representação esquemática da transformação martensítica e do efeito de memória de forma da liga de Ni-Ti.

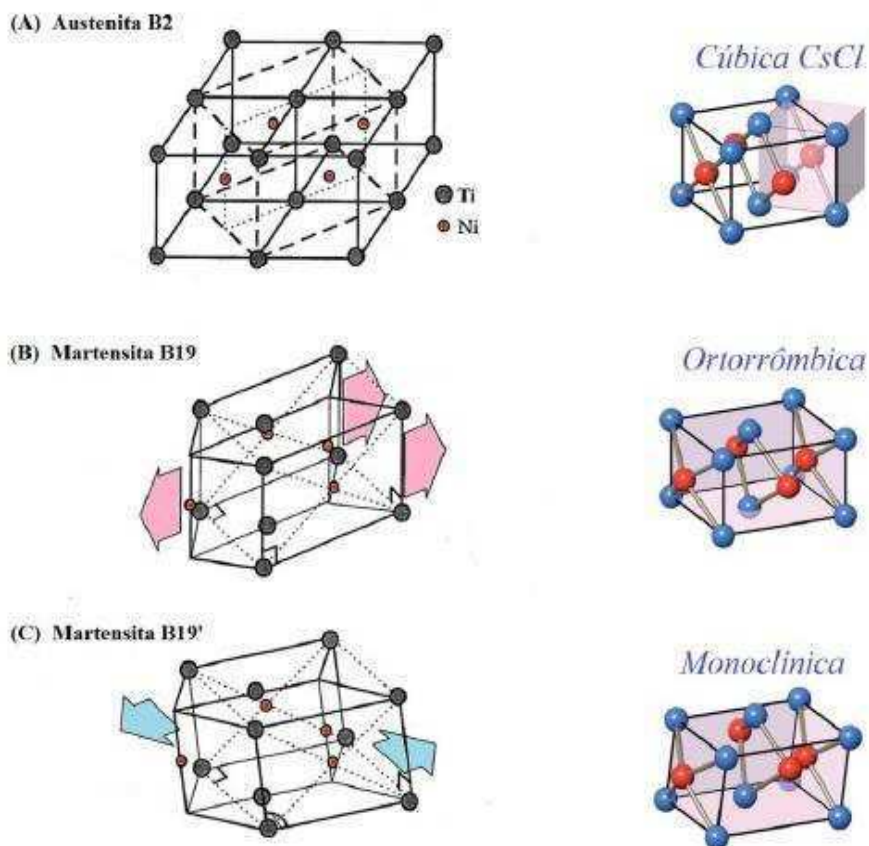


Fonte: Adaptado de THOMPSON, (2000).

A temperatura inicial martensita (M_i), temperatura final martensita (M_f), temperatura inicial austenita (A_i) e temperatura final austenita (A_f) são os intervalos de temperaturas em que ocorrem as transformações de fase e resultam em um comportamento histerético durante o resfriamento e aquecimento (MCCORMICK, 2006).

Em ligas do sistema Ni-Ti com EMF, a austenita (fase estável de maior temperatura) tem estrutura cúbica B2 (tipo CsCl, duas estruturas cúbicas simples sobrepostas ou, grosso modo, uma estrutura cúbica de corpo centrado - CCC - onde o átomo central tem natureza diferente dos átomos dos vértices). No resfriamento, a martensita (fase estável de menor temperatura) apresenta estrutura ortorrômbica de face centrada B19 ou monoclinica de face centrada B19' (REN e OTSUKA, 1998). A maioria das ligas do sistema Ni-Ti com EMF têm martensita do tipo monoclinica B19'. A Figura 5 apresenta esquematicamente esse mecanismo.

Figura 5 – Relações estruturais entre (A) austenita cúbica CCC (B2) e (B) martensita ortorrômbica de face centrada (B19) e (C) martensita monoclinica de face centrada (B19').



Fonte: Adaptado de (REN e OTSUKA, 1998; HUANG et al., 2003).

Com relação a superelasticidade, esta pode ser definida como a capacidade do material em sofrer grandes deformações quando submetido a um carregamento e retornar ao seu estado original com o alívio da carga. Este efeito só ocorrerá se o material estiver nas condições favoráveis à estrutura austenítica, e exposto a uma temperatura inferior à temperatura M_d (temperatura máxima na qual a martensita pode ser induzida por tensão), que se localiza acima de A_f (SASHIHARA, 2007).

Os efeitos da superelasticidade podem ser relacionados à memória de forma se levar em consideração a temperatura e o carregamento em que o material está sujeito. As regiões de memória de forma e de superelasticidade são também delimitadas pela tensão crítica para indução da martensita e pela tensão crítica para o escorregamento, pois ao superar essas tensões o corpo fica sujeito à deformação plástica permanente (SASHIHARA, 2007).

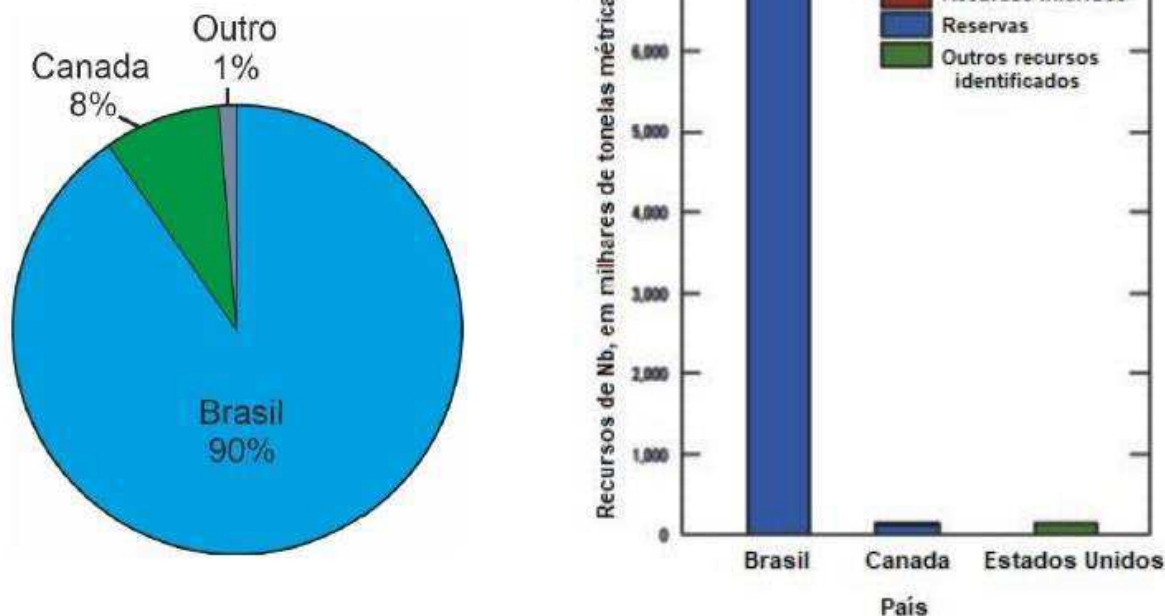
3.4 Ligas de Titânio -Nióbio

Em meados do século XVII, a descoberta de um mineral com raias de ouro (Charles Hatchett, 1801) foi 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, 2016).

O uso de nióbio como elemento β estabilizador para o desenvolvimento de ligas com baixo módulo de elasticidade para o uso biomédico tem atraído muita atenção. Ele apresenta boa condutividade elétrica e térmica, é altamente conformável, pode ser submetido a 90% de redução de área à temperatura ambiente, antes de qualquer tratamento térmico intermediário (FERRARI *et al.*, 2021).

A ocorrência de nióbio na natureza está associada aos pegmatitos, sob a forma de colombita (predominância de nióbio), tantalita (predominância de tântalo), ou associados à carbonitos de maciços alcalinos (pirocloro). As maiores reservas mundiais de Nb estão localizadas no Brasil (98,43%) seguido por Canadá (1,11%) e Austrália (0,46%). O Brasil também é o maior produtor mundial de nióbio (90%), como pode ser observado na Figura 6. As reservas de nióbio localizadas no Brasil estão distribuídas entre os estados de Minas Gerais, Amazonas e Goiás. (ALVES; COUTINHO, 2015).

Figura 6 – Produção mundial de nióbio (esquerda) e recursos e reservas de nióbio no Brasil, Canadá e Estados Unidos, em mil toneladas de Nb (direita).



Fonte: Adaptado de Schulz et al. (2017).

A pureza do nióbio é uma grande preocupação para muitas aplicações. O elemento Ta, geralmente é identificado como a principal impureza, não tendo efeito prejudicial sobre a maioria das aplicações do Nb, no entanto pequenas alterações nas concentrações de elementos intersticiais tais como H, C, N, S, cujas propriedades físicas e químicas podem estar relacionadas com a presença de elementos como O, C e o N, podem interferir inclusive sobre as propriedades mecânicas e elétricas (BAYOT; DEVILLERS, 2006).

O nióbio é um elemento de liga do tipo β -estabilizador muito eficiente em ligas de titânio. Ligas de Ti contendo até 15% em peso de Nb e submetidas a resfriamento brusco permite a obtenção de estrutura essencialmente martensítica do tipo α' (hexagonal) acicular. Ao se elevar o teor para valores entre 17,5 a 25% peso de Nb, o resfriamento rápido conduz à formação de martensita do tipo α'' (ortorrômbica). Utilizando valores próximos a 27,5% e resfriando rapidamente a microestrutura desse material é constituída de fase β metaestável, sendo possível obter uma estrutura constituída de fase β estável utilizando teores acima de 30% (ALEIXO, 2009).

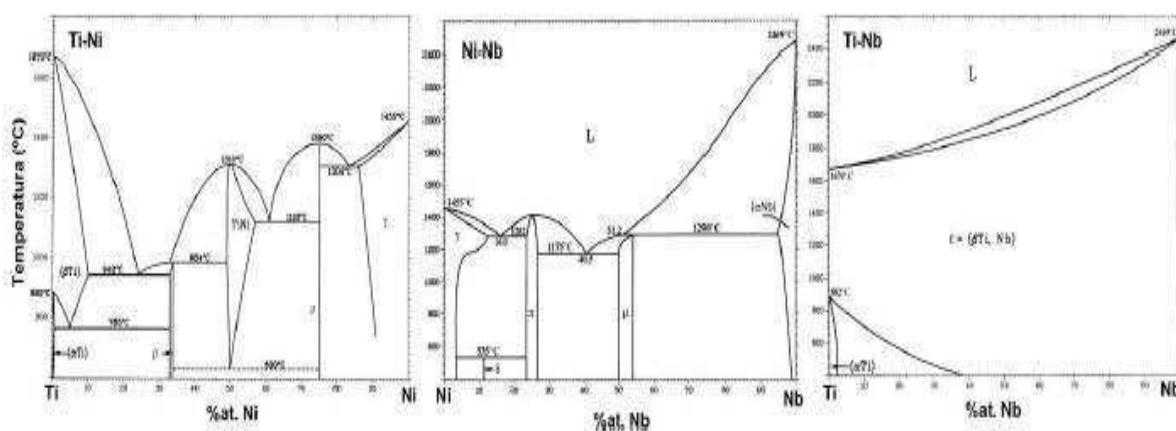
O aumento do teor de Nb inibiu a precipitação da fase α no interior dos grãos, e não houveram alterações significativas nas frações volumétricas das fases α e β presentes no material, indicando que a fase α martensítica presente no interior dos grãos da composição inicial transforma-se em fase α de formato equiaxial, que possui maior módulo de elasticidade. Isso refletiu em um aumento dos valores de módulo de elasticidade e dureza dos materiais (DUVAIZEM, 2013).

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 superplásticas das ligas β -titânio.

3.5 Sistema NiTiNb: Diagramas de Fase e Microestruturas

A comparação dos diagramas de fases dos sistemas binários Ni-Ti, NiNb e TiNb, ilustrados na Figura 7, revela uma aparente similaridade, particularmente na porção rica em níquel. Essa similaridade se manifesta, por exemplo, na solubilidade dos elementos: titânio e nióbio são solúveis em níquel até cerca de 15%at. na temperatura eutética e entre 5 e 10%at. a 800°C (MAGNONE, 2011).

Figura 7 – Diagramas de fases dos sistemas binários Ni-Ti, NiNb e TiNb.



Fonte: Adaptado de (ASM, 1992).

Por outro lado, a solubilidade de níquel, tanto em titânio quanto em nióbio, é baixa em altas temperaturas e decresce com o aumento desta. Além disso, os dois sistemas têm compostos intermetálicos que são análogos em composição (MAGNONE, 2011). O terceiro binário, TiNb, é um exemplo clássico na formação contínua de solução sólida.

O sistema NbNi tem três fases intermediárias: Nb₇Ni₆, NbNi₃ e NbNi₈. Esta última fase apenas existe em temperaturas menores do que 535°C. Da mesma forma, o sistema Ni-Ti apresenta três fases intermediárias: Ni₃Ti, NiTi e NiTi₂. Todas as três fases existem a 900°C. O sistema NbTi é um sistema isomorfo com Nb e Ti formando uma solução sólida α de estrutura cúbica de corpo centrado para todas as composições a 900°C. A transformação β -Ti (CCC) \rightarrow α -Ti (HC) ocorre no lado do Ti quando a temperatura for menor do que 765°C. No sistema ternário NiTiNb são identificadas 5 ou 6 fases binárias: Ni₃Ti, NiTi, NiTi₂, Ni₆Nb₇, Ni₃Nb (GUPTA, 2008; MATSUMOTO, TOKUNAGA, *et al.*, 2005) e Ni₈Nb (GUPTA, 2008).

As ligas mais comuns do sistema ternário Ni-Ti-Nb com EMF situam-se no campo empobrecido em Nb e com teores de Ni e de Ti equivalentes. Na condição bruta de fusão observa-se uma grande fração volumétrica de segunda fase, que aparece como uma estrutura eutetóide com a fase de NiTi. A fase matriz é identificada como NiTi, na qual pequenas quantidades de Nb são dissolvidas. A segunda fase é identificada como Nb-CCC quase puro (fase β -Nb). Portanto, a microestrutura tem natureza bimodal: uma matriz de intermetálico NiTi ordenado com estrutura B2, e uma dispersão de β -Nb quase puro que se assume bastante mole quando comparado com a fase austenítica de NiTi (HE, RONG, *et al.*, 2004; ZHAO, YAN, *et al.*, 2006).

3.6 Processo de fusão a plasma-skull

Existem diferentes processos para produção em escala industrial e laboratorial das ligas de memória de forma (LMF), tais como fusão por indução de ar (AIM), fusão por indução a vácuo (VIM), fusão a arco por eletrodo consumível e não consumível sob vácuo (VAM), fusão por feixe de elétrons (EBM), metalurgia do pó (PM), solidificação rápida e ligas mecânicas (MA) (ARAÚJO *et al.*, 2009). A técnica de fusão

a arco de eletrodo não consumível de argônio (AAM) é preferida em laboratórios porque é aplicável a muitos tipos de ligas (ARAÚJO *et al.*, 2009).

Outra técnica que tem sido utilizada para a produção de LMF e até mesmo miniatuadores destes materiais é o processo Plasma Skull Push- Pull (PSPP). Nesse processo, após a realização de vácuo em uma câmara, o metal é envolvido por uma atmosfera protetora de argônio que permite originar uma tocha de plasma. Essa tocha sob rotação proporciona a fusão do metal sob uma fina camada dele mesmo, que em seguida é vazado automaticamente em um molde (metálico ou cerâmico), levando a obter a forma desejada (ARAÚJO *et al.*, 2009; SIMÕES *et al.*, 2015).

O plasma é um gás ionizado e altamente aquecido com energia suficiente para fundir muitos metais e suas ligas de forma limpa e eficiente, porém este processo necessita de gás inerte. O gás utilizado é o argônio com alto grau de pureza que não reage com nenhum elemento químico da liga metálica ou do revestimento em estudo. A atmosfera de argônio permite fundir metais e suas ligas totalmente livres de oxidação: como por exemplo, o titânio, que tem grande reatividade química com gases ou substâncias presentes no revestimento, durante o processo de fundição. (MONTENEGRO, 2007).

Máquinas foram desenvolvidas para a realização do processo de fundição Plasma-Skull, as quais empregam esta técnica como meio de transmissão de energia para fundir o titânio e outros metais em atmosfera de argônio e são denominadas de Discovery Plasma. Estas máquinas foram produzidas no Brasil, pela EDG Equipamentos, em virtude do menor custo e para simplificação da técnica de fundição.

Uma vantagem das máquinas Discovery Plasma consiste no processo SKULL de fundição, onde o metal é fundido sobre uma fina camada dele mesmo. Assim, após a fusão do metal, apenas a porção contida no interior da pastilha é injetada no molde de revestimento e uma “casca” remanescente que corresponde à parte externa da pastilha, permanece no cadinho, no compartimento superior da máquina, evitando desta forma, mais um fator de contaminação do metal. Estas máquinas podem ser aplicadas, também, para elaboração de ligas metálicas especiais. (MONTENEGRO, 2007).

3.7 Técnicas de caracterização

As técnicas de caracterização avaliam aspectos físicos, químicos, térmicos, mecânicos e biológicos dos materiais, a exemplo do grau de pureza de um metal bem como a presença de contaminantes provenientes dos processos de fabricação, limpeza e esterilização. A partir disso, pode-se saber as melhores aplicações de determinada matéria ou antecipar seu comportamento. Essas informações coletadas variam de acordo com a técnica de análise a ser usada.

Existem inúmeras técnicas de caracterização de materiais. Os tipos de estudos são muito amplos e cada um fornece informações específicas. É possível explorar características mecânicas, estruturais e como o material reage quando exposto a condições adversas.

3.7.1 Difractometria de Raios-X

A difração pode ser definida como a propriedade de uma onda contornar um obstáculo cuja dimensão é da mesma ordem de grandeza do seu comprimento de onda. Assim, numa rede cristalina, a distância entre os planos cristalinos (menor que 1nm) é da ordem do comprimento de onda dos raios-X (0,005 a 14 nm). Logo, a incidência de raios X numa estrutura cristalina provocará a difração ou espalhamento dos raios que poderão interferir construtivamente, levando à formação dos picos característicos do difratograma (ALBERS *et al.*, 2002).

Entretanto, para que ocorra interferência construtiva, é necessário que o caminho óptico percorrido pelos raios X seja o mesmo. Assim, quando dois raios incidem em planos vizinhos, a diferença do caminho óptico, para que ocorra a referida interferência, deve ser igual a um múltiplo inteiro de comprimentos de onda do raio incidente, conforme apresentado na Figura 8. Essa afirmação pode ser expressa pela equação abaixo conhecida como lei de Bragg (ALBERS *et al.*, 2002).

$$n\lambda = 2*d*\text{sen}\theta \quad (1)$$

onde:

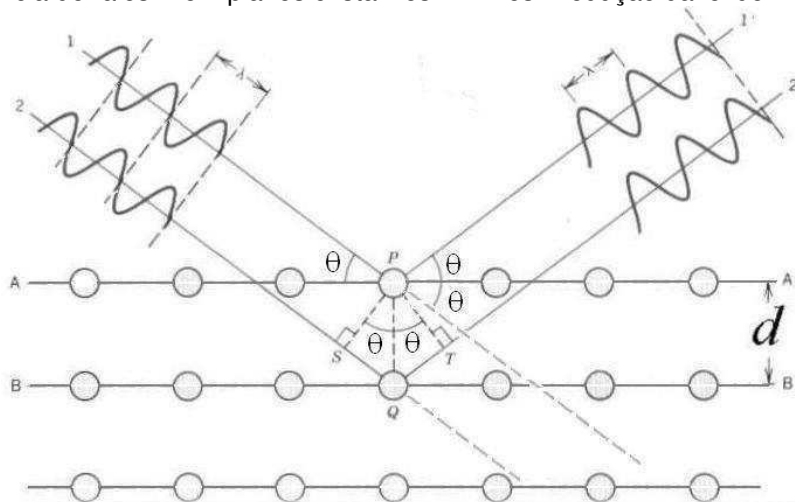
n – número inteiro

λ – comprimento de onda

d – distância interplanar

θ – ângulo entre o raio incidente e o plano

Figura 8 – Incidência de raios X em planos cristalinos vizinhos. Dedução da lei de Bragg.



Fonte: SANTOS, (1992).

O material na forma de pó, quitosana, 1,4 Naftoquinona, tripolifosfato e amostras dos arcabouços foram submetidos à análise por difração de raios X num difratômetro SHIMADZU (modelo XRD 6000) com varredura angular de 5° a 40° com passo de $1^\circ/\text{min}$, na montagem de Bragg-Brentano, sistema θ - 2θ , utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ na tensão de 40KV e corrente de 30mA. O objetivo da utilização do DRX foi avaliar o grau de cristalinidade do arcabouço de quitosana e a possível influência na presença do fármaco e agente reticulante (TPP) utilizado.

3.7.2 Calorimetria Exploratória Diferencial

A técnica de DSC tem como fator de análise a metrificação do fluxo de calor de um material em função da temperatura e do tempo. Um material em análise, juntamente com um material referência é submetido a um programa de temperatura programado. Ao realizar o ensaio, o fluxo de calor medido refere-se a transições térmicas sofridas, o que permite determinar algumas propriedades químicas do material em análise como Temperatura de Transição Vítreia (T_g), Temperatura de Fusão (T_m) e Temperatura de Cristalização (T_c).

Além dessas propriedades a técnica de DSC tem aplicações para medir entalpia de fusão (ΔH_f), grau de cristalinidade (%C), calor específico, transição de fase, cura, cinética de cristalização entre outras aplicações.

O DSC e o DTA são análises bem semelhantes, porém enquanto o DSC é um método calorimétrico que mede a diferenças de energia, o DTA mede a diferenças de temperatura. Assim, o ensaio de DSC é uma técnica mais sensível e de maior precisão, além de conseguir medir alguns parâmetros que não são possíveis de medir com a DTA.

Análise Térmica consiste num conjunto de técnicas que são utilizadas para medir as propriedades físicas ou químicas de uma substância em função da temperatura ou tempo, enquanto a substância é submetida a um programa controlado de temperatura (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001; BROWN, 2003; CANEVAROLO, 2004).

3.7.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia é utilizada como uma técnica de caracterização de materiais. De um modo geral, as técnicas de microscopia têm como objetivo a obtenção de imagens ampliadas dos objetos e sistemas observados, que nos permitam distinguir detalhes não revelados a olho nu. Tanto os microscópios quanto os olhos humanos podem observar objetos até um certo limite de detalhes. A partir deste limite, denominado resolução, teremos uma “ampliação vazia”. Portanto, nenhum equipamento de microscopia poderá cobrir todas as escalas de observação, na faixa de macroestrutura até nanoestrutura.

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) utiliza um feixe de elétrons no lugar de fótons utilizados em um microscópio óptico convencional, o que permite solucionar o problema de resolução relacionado com a fonte de luz branca. A energia, função do comprimento de onda de um elétron, pode ser comunicada a uma nova partícula carregada por meio de um campo elétrico acelerador. Assim, sob uma voltagem suficientemente grande, por exemplo, 50 kV, elétrons de comprimento de onda extremamente curto ($\lambda=0,005 \text{ \AA}$) e, portanto, de poder de resolução potencialmente alto como uma fonte de iluminação, podem ser produzidos. Além disto,

devido às suas cargas, os elétrons podem ser focalizados por campos eletrostáticos ou eletromagnéticos e, então, são capazes de formar imagens. Eles possuem, portanto, características necessárias a um microscópio de alta resolução (DEDAVID *et al.*, 2007).

Como resultado tem-se que os aparelhos modernos permitem aumentos de 300.000 vezes ou mais, para a maior parte de materiais sólidos, conservando a profundidade de campo compatível com a observação de superfícies rugosas. O MEV é um aparelho que pode fornecer rapidamente informações sobre a morfologia e identificação de elementos químicos de uma amostra sólida. Caracteriza-se, assim, como um dos mais versáteis instrumentos disponíveis para a observação e análise de características microestruturais de objetos sólidos, alcançando uma alta resolução de imagem quando as amostras são observadas (DEDAVID *et al.*, 2007).

3.7.4 Energia Dispersiva de Raios – X

Um outro aspecto importante na caracterização de materiais é a determinação de sua composição química. Os equipamentos de MEV acompanhados com detectores de energia dispersiva de raios-x (Energy Dispersive x-raySpectrometer - EDS ou EDX) são de fundamental importância na determinação da composição dos minérios.

A microanálise eletrônica consiste na medida de raios-x característicos emitidos de uma região microscópica da amostra bombardeada por um feixe de elétrons. As linhas de raios-x característicos são específicas do número atômico da amostra e, o seu comprimento de onda ou sua energia podem ser utilizados para identificar o elemento que está emitindo a radiação. Espectros de raios-x podem ser obtidos para todos os elementos da tabela periódica, com exceção do hidrogênio. Entretanto, a emissão dos primeiros dez elementos de baixo número atômico consiste de bandas na região de baixa energia onde as perdas por absorção na amostra são grandes. Através da análise dos picos obtidos no espectro pode-se determinar os elementos presentes na amostra (DEDAVID *et al.*, 2007).

A interpretação dos espectros é facilitada por uma base de dados que contém, para cada elemento, as energias e a intensidade das raias que as produziu. É possível

localizar, para cada energia do espectro, a lista dos elementos que possuem um raio neste domínio energético. É importante escolher uma tensão de aceleração compatível com os elementos que se quer analisar. O uso em conjunto do EDX com o MEV é de grande importância na caracterização petrográfica nas geociências. Enquanto o MEV proporciona nítidas imagens (ainda que virtuais, pois o que se vê no monitor do computador é a transcodificação da energia emitida pelas partículas), o EDX permite sua imediata identificação. Além da identificação mineral, o equipamento ainda permite o mapeamento da distribuição de elementos químicos por minerais (DEDAVID *et al.*, 2007).

3.7.5 Microdureza

A microdureza pode ser determinada por testes de risco, testes abrasivos e testes de penetração. São aplicados como método de classificação de materiais e para o estudo comparativo de mudanças nas suas propriedades. O ensaio consiste na aplicação de uma carga sobre a superfície plana previamente preparada de um material, utilizando-se de um penetrador piramidal de diamante padronizado. Após a remoção do penetrador da superfície da amostra, percebe-se a presença de uma impressão remanescente no local. A partir da análise das dimensões desta impressão é possível calcular o valor de microdureza do material por meio da Equação (A). Onde F é a carga aplicada em gf e é a diagonal média da impressão em μm .

$$HV = 1854,4 \cdot \left(\frac{F}{d^2} \right) \quad (A)$$

Sendo: F= Carga em kgf;

d = Média aritmética das duas diagonais (mm);

HV = Dureza Vickers.

Esta carga pode variar, assim como o tempo de indentação, porém apenas a carga é considerada no cálculo da microdureza. O tempo maior ou menor, será determinado pela resiliência do material analisado.

Este método foi desenvolvido por Smith e Sandland e tem este nome porque a empresa que fabricava máquinas para operar com este método chamava-se Vickers-Armstrong. Ensaio de dureza Vickers: Ensaio de dureza Vickers é normalizado pela ASTM E92 (Standard Test Method for Vickers Hardness of Metallic Materials) (FERREIRA, 2011).

A norma ASTM E384 sugere que o penetrador deve descer sobre a amostra com uma velocidade entre 15 μ m/s e 70 μ m/s, assim como o tempo de aplicação da carga deve estar entre 10s e 15s, com tolerância de ± 2 s.

Durante a medição de microdureza, vários cuidados devem ser tomados para evitar possíveis erros na medição, tais como: ataque químico da amostra, perpendicularismo entre penetrador e amostra, manutenção periódica do equipamento, carga utilizada, o tempo em que o penetrador permanece na amostra e o operador.

3.7.6 Corrosão

A Corrosão é um fenômeno que pode ser definido como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio em que se encontra. Essa deterioração provocada pela interação físico-química entre o material e o meio operacional produz alterações indesejáveis, tais como desgaste, variações químicas ou modificações estruturais, muitas vezes tornando-o inadequado para uso (GENTIL, 2003).

Considerando-se como oxidação-redução todas as reações químicas que consistem em ceder ou receber elétrons, pode-se considerar os processos de corrosão como reações dos metais. O metal age como redutor, cedendo elétrons que são recebidos por uma substância, o oxidante, existente no meio corrosivo. Portanto, a corrosão é um modo de destruição do metal, progredindo através da sua superfície, com formação de seus íons nos locais da superfície com características de potencial mais ativo ou anódico (menos nobre), com valor mais negativo e a redução de um espécime oxidante, presente no meio, nos locais da superfície do metal com características de potencial menos ativo ou catódico (mais nobre), com valor mais positivo. A região anódica de interesse, num processo de corrosão, é a oxidação do

próprio metal e caracteriza a corrosão ou desgaste deste, sendo assim fonte de elétrons que são consumidos na área catódica (KLEIN; BRAIBANTE 2015).

Algumas condições podem favorecer a corrosão de uma liga metálica utilizadas como biomaterial, as quais seriam: presença de inclusões, metais diferentes em contato induzindo efeito galvânico e diferentes fases presentes. Outra condição que pode favorecer a corrosão são as propriedades do meio no qual o material está inserido.

O corpo humano é um sistema eletroquímico complexo, constituindo um meio favorável à corrosão, pois os fluidos corpóreos consistem em meios aerados contendo 0,9% de NaCl, sais e outros componentes orgânicos e, em algumas circunstâncias, meios de características ácidas ($\text{pH} < 7$) são encontrados (SHABALOVSKAYA 2002).

A degradação de implantes metálicos no interior do corpo humano é indesejável por duas principais razões: o processo de degradação pode prejudicar a integridade estrutural do implante e os produtos liberados no processo de degradação podem culminar em reações biológicas adversas no paciente implantado. A corrosão pode afetar uniformemente a superfície do implante (corrosão generalizada) ou pontualmente, afetando regiões específicas onde o fluido corpóreo fica estagnado (corrosão em frestas) ou sítios aleatórios na superfície do metal (corrosão por pites). Além disso, a combinação do processo eletroquímico da corrosão e esforços mecânicos cíclicos pode acelerar a liberação de partículas e íons metálicos, levando à falha prematura do implante (GIORDANI *et al.*, 2003).

A corrosão de metais que ocorre na cavidade bucal é, principalmente, eletrolítica, devido à interação de duas ligas, que gera corrosão galvânica. Na Ortodontia, a análise da corrosão por pite em braquetes e fios é importante, e a corrosão por fenda ocorre em locais expostos a meios corrosivos (sob ligaduras elastoméricas). Também se observa corrosão devido ao atrito durante o deslizamento do fio metálico no braquete. Somam-se, ainda, flutuações de pH e temperatura, tensão cíclica, fadiga, flora intrabucal, biofilme e substâncias que entram em contato com as ligas e ácidos da saliva (ELIADES *et al.*, 2003). Assim, a corrosão intrabucal é um processo complexo que depende de vários fatores, como a composição e estado termomecânico da liga, em combinação com a fabricação, acabamento da superfície

e aspectos mecânicos em função do meio e estado sistêmico do hospedeiro (SCHMALZ; GARHAMMER, 2002).

Wever e colegas de trabalho relataram que uma melhor resistência à degradação química de passividade é encontrada para a liga de Ni-Ti em comparação com o aço inoxidável. As boas propriedades de corrosão em ligas de Ni-Ti e resposta biológica promissora pode ser atribuída à presença de uma camada de superfície à base de TiO_2 , também chamado de filme de passivação (MIRJALILI et al., 2013) .

Allafi *et al.*, (2010) desenvolveu a liga de Ni-Ti a partir do titânio puro, e do níquel. Fundiu e homogeneizou a $1500^{\circ}C$ por 24 horas, ajustando as temperaturas As e Af. Seguindo as determinações da norma ASTM E112 avaliou a resistência a corrosão da liga em dois meios diferentes, solução de Ringer e NaCl 0,9%, com todo o experimento conduzido segundo a norma ISO 10993-15. Os autores concluíram que a liga é segura para uso como biomaterial.

A resistência à corrosão localizada da liga de Ni-Ti está relacionada também com o acabamento da superfície. São inúmeros os fatores que interferem na resistência à corrosão e biocompatibilidade de ligas metálicas, mas, de uma forma geral, com base em dados e relatos da literatura, tais características das ligas do sistema Ni-Ti são consideradas suficientemente boas. Isso porque, de acordo com Duerig, Pelton e Stöckel (1999), a camada de óxido de titânio (TiO_2) formada em todos os metais que contém Ti, devido à alta afinidade do titânio com o oxigênio, aumenta a estabilidade superficial do material e impede o processo corrosivo. Nestas ligas do sistema Ni-Ti, os fatores que influenciam a resistência à corrosão são: composição química (teor de Ni, Ti, elementos de liga e impurezas), o grau de homogeneidade das microestruturas e a presença de resíduos na superfície (ES-SOUNI and FISCHER-BRANDIES, 2002).

Com o amplo desenvolvimento e o grande potencial de diversificação para utilização das LMF baseadas no sistema Ni-Ti, as características de corrosão, bem como a abordagem para melhorar a resistência ao ataque corrosivo destas ligas emergem como questões cada vez mais importantes, seja na sua aplicação como biomaterial ou como material de engenharia.

Considerando a aplicação das ligas do sistema Ni-Ti como biomateriais, tem-se que a resistência à corrosão é uma das propriedades mais importantes que

determinam sua biocompatibilidade. Nesse caso, a estabilidade da camada protetora de óxido é crítica, configurando-se uma barreira física e química contra a oxidação do Ni, elemento que potencialmente pode causar efeitos biológicos adversos provocando reações alérgicas, tóxicas e cancerígenas quando em contato prolongado com fluidos e tecidos corpóreos (UHLIG; REVIE, 2011).

Promover alterações superficiais de forma a suprimir o teor de Ni na superfície de ligas Ni-Ti tem sido bastante estudado por pesquisadores com a finalidade de melhorar suas propriedades mecânicas e eletroquímicas, seja através de tratamento de oxidação, revestimentos, fusão a laser ou implantação de íons (ZHAO *et al.*, 2011). No entanto, segundo Bolat *et al.* (2013), a adição de elementos de liga ternários à liga Ni-Ti também tem sido considerada com o intuito de melhorar as suas propriedades tanto mecânicas como de corrosão.

Como no caso da liga TiNiNb na qual, conhecidamente, o Nb atua ampliando a histerese de transformação e melhorando as características de memória de forma da liga em comparação com a liga binária Ni-Ti (HE *et al.*, 2004; ZHAO *et al.*, 2006; HE *et al.*, 2005). Alguns trabalhos mostram que o Nb pode desempenhar também um papel importante na melhoria da resistência à corrosão (MARECI *et al.*, 2011; BOLAT *et al.*, 2013), assim como ocorre com as propriedades mecânicas e de memória de forma (JIANG *et al.*, 2016).

Segundo Bolat *et al.*, (2013), o papel que o Nb desempenha como elemento de liga é o de promover a resistência à corrosão localizada da liga de Ni-Ti, facilitando o processo de passivação. Isso porque, de acordo com resultados obtidos em experimentos, nota-se que a liga TiNiNb, apresentando comportamento passivo, exibe melhor resistência à corrosão do que a liga Ni-Ti.

3.7.6.1 Polarização

Quando um eletrodo metálico está em equilíbrio eletroquímico se estabelece um potencial de equilíbrio (E_e) característico dessa reação, através da dupla camada elétrica, onde a velocidade da reação de oxidação é igual à de redução. No entanto se houver, por exemplo, a imposição de um potencial externo que altere este potencial, se diz então que o eletrodo está polarizado. A extensão da polarização,

medida com relação ao potencial de equilíbrio, é chamada de *sobretensão* ou *sobrepotencial*, e é normalmente designada por η . Assim, se o potencial resultante da polarização for E , então:

$$\eta = E - E_e \quad (1)$$

Sendo η positivo diz-se que a polarização é anódica e serão criadas condições para a remoção dos elétrons produzidos na reação, a qual procederá no sentido de dissolução anódica, com uma densidade de corrente anódica (i_a). Se η for negativo a polarização é catódica, tem-se um suprimento de elétrons e a reação ocorre no sentido de deposição catódica, com uma densidade de corrente catódica (i_c) (WOLYNEC, 2003).

Sendo o potencial inicial diferente do potencial de equilíbrio termodinâmico, como ocorre na corrosão, o valor é conhecido como potencial de corrosão (E_{corr}) ou potencial misto. Igualmente, ao circular uma corrente pelo eletrodo, o potencial de corrosão sofrerá uma polarização (GENTIL, 2003).

A velocidade de corrosão de um material, em um determinado meio, é diretamente influenciada pela polarização, e esta não depende somente da natureza do metal e do eletrólito, mas também da área exposta do eletrodo e da relação entre a área anódica e catódica. Os fenômenos de polarização proporcionam a aproximação dos potenciais das áreas anódicas e catódicas e fornecem um aumento na resistência ôhmica do circuito, limitando a velocidade do processo corrosivo. Dentre os inúmeros métodos utilizados no estudo da corrosão, a polarização é fundamental. O método experimental consiste em produzir uma eletrólise, onde o eletrodo e o eletrólito são respectivamente o metal e o meio cuja interação é o objeto de estudo. O ensaio pode ser conduzido a potenciais de eletrodo controlados (medindo-se os valores de corrente em função do potencial aplicado), ou então à corrente de eletrólise controlada (anotando-se os valores de potencial em função da corrente) (GENTIL, 2003).

3.7.6.2 Passivação

Existem situações onde a velocidade de corrosão de um metal em determinado

meio é cineticamente limitada. Este caráter aparentemente inerte ocorre quando o potencial do metal está deslocado do seu valor reversível. Assim, quando o potencial excede aquele que corresponde ao equilíbrio entre o metal e seu óxido, forma-se óxido ou hidróxido na superfície do metal. Dessa maneira, filmes com características especiais podem se formar na superfície metálica, diminuindo a velocidade de corrosão do metal. Nessa condição pode-se dizer que o metal está passivado.

De uma forma geral, as ligas metálicas passivas encontram-se protegidas por um filme de passivação formado na sua superfície, que lhes confere uma maior estabilidade. A passivação corresponde assim à formação de um filme fino superficial de óxidos, que protege os metais e ligas de sofrerem corrosão. O filme de passivação apresenta a característica de se auto reparar, mesmo quando é danificado. No entanto, a proteção conferida pelos filmes de passivação pode ser falível em determinadas condições, em consequência da ocorrência de ruptura local do filme de passivação, ficando o metal exposto ao meio externo e a condições potencialmente agressivas que conduzem à sua corrosão (CORREIA, 2009).

A perda de passivação pode ser originada por três mecanismos de ruptura: mecânica, eletrônica ou iônica. Na ruptura mecânica são causadas fendas no filme, que permitem a penetração do eletrólito e deste modo a possível ocorrência de processos de corrosão. Na ruptura eletrônica alguns íons, presentes no eletrólito, podem agir como impurezas penetrando no filme e originando níveis de energia adicionais, que por ionização promovem a libertação de elétrons para a banda de condução do filme, levando à sua ruptura. A ruptura iônica ocorre normalmente em filmes finos e consiste na dissolução local do filme devido à adsorção de ânions agressivos na interface filme/ eletrólito que promovem, por diferentes mecanismos, a ruptura do filme (CORREIA, 2009).

3.8 Técnicas utilizadas para avaliação da corrosão

As técnicas eletroquímicas podem ser utilizadas na avaliação, controle e investigação da corrosão de metais sofrendo diferentes tipos de ataques corrosivos, além de se obter informações sobre a velocidade de corrosão controlada pela transferência de carga (polarização por ativação). Existem vários métodos

experimentais de ensaios eletroquímicos, dentre eles pode-se destacar a extrapolação das retas de Tafel, medida da resistência de polarização e impedância (WOLYNEC, 2003).

3.8.1 Extrapolação das Retas de Tafel

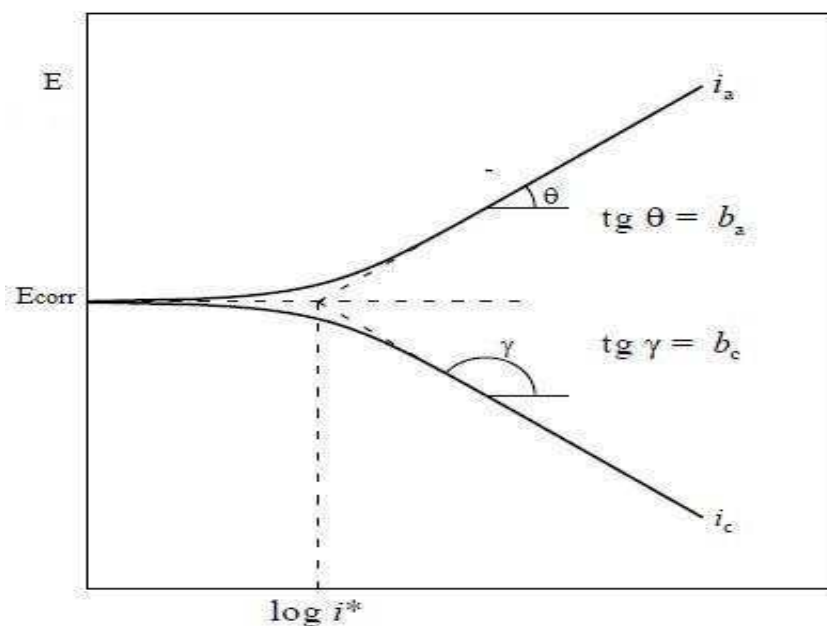
Através da dupla camada elétrica, nas condições de equilíbrio de um eletrodo se estabelece um potencial de equilíbrio que caracteriza a reação que ocorre na interface eletrodo/eletrólito. No equilíbrio, a velocidade da reação de oxidação é igual à de redução tendo a denominação especial densidade de corrente de troca, sendo este também um parâmetro que caracteriza a reação. Quando o sistema está em equilíbrio e, sendo imposto um potencial externo, a diferença de potencial através da dupla camada for alterada, diz-se que o eletrodo sofreu polarização. A extensão da polarização, medida em relação ao potencial de equilíbrio é chamada de sobretensão ou sobrepotencial e é normalmente designada por η (WOLYNEC, 2003).

Sendo a corrente anódica igual à corrente de corrosão que circula no metal no potencial de corrosão (E_{corr}), o valor da corrente neste ponto será sempre zero, embora esteja ocorrendo um processo corrosivo e, portanto, nele circule uma corrente. Neste caso a corrente de corrosão só poderá ser determinada por métodos indiretos. Um método que pode ser aplicado está baseado na extrapolação das curvas de Tafel. A relação entre corrente e sobretensão de atividade foi deduzida por Butler-Volmer para casos de equilíbrio eletroquímico. A equação de Butler-Volmer constitui a equação da cinética de eletrodo, esta é bastante complexa e não permite que η seja expresso em função de i . Nos casos de corrosão, utiliza-se uma analogia às equações de Butler-Volmer, verificada por Tafel (WOLYNEC, 2003),

$$\eta = a + b \log i \text{ (Lei de Tafel)} \quad (2)$$

Pode-se representar graficamente a lei de Tafel em um diagrama E versus $\log i$, como ilustrado na Figura 9.

Figura 9 – Representação gráfica da lei de Tafel.



Fonte: Adaptado de (WOLYNEC, 2003).

Partindo do potencial de corrosão, é iniciada a polarização catódica ou anódica, medindo-se a corrente característica para cada sobrepotencial. Ao avanço da polarização os fenômenos, catódico e anódico tornam-se independentes se aproximando das retas de Tafel. Extrapolando as retas de Tafel ao potencial de corrosão será obtida a corrente de corrosão.

3.8.2 Polarização Potenciodinâmica Linear (PPL)

Outra ferramenta de grande importância na avaliação da resistência à corrosão em metais tem sido a Resistência de Polarização Linear (R_p). O método de polarização, inicialmente assim chamado, recebe ultimamente o nome de método da resistência de polarização, por apresentar unidades de resistência (Ωm^2).

A resistência de polarização pode ser medida experimentalmente por um galvanostato ou um potenciostato. O método galvanostático é experimentalmente mais simples e comercialmente mais utilizado devido à presença de dispositivos de monitoramento da resistência de polarização. O método potenciostático ou potenciodinâmico é mais aplicável para uso laboratorial, assim os procedimentos de ensaios podem ser bem controlados. A grande vantagem do método de polarização

com relação ao método de extrapolação da reta de Tafel é que não se faz necessário aplicar potenciais muito afastados do potencial de corrosão. Dessa forma, o sistema ensaiado sofre uma menor perturbação, visto que as correntes envolvidas são bem menores e os problemas de queda ôhmica são menos acentuados (WOLYNEC, 2003).

3.8.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

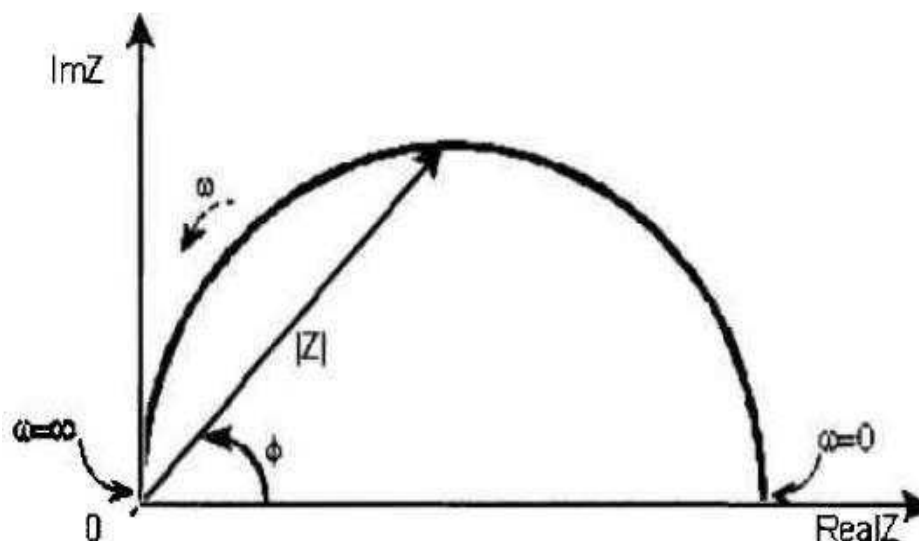
A impedância eletroquímica é um método caracterizado pela aplicação de uma corrente alternada com diferentes valores de frequência, aplicado num sistema constituído de uma interface eletrodo/solução, que origina um sinal alternado de corrente como resposta. A razão entre a perturbação e a resposta corresponde à impedância do sistema.

Este método possui diversas vantagens com relação às técnicas de corrente contínua, como: utilização de sinais muito pequenos que não perturbam as propriedades do eletrodo; possibilidade de estudar reações de corrosão e medir taxas de corrosão em meios de baixa condutividade; a resistência de polarização e a capacitância da dupla camada podem ser determinadas numa mesma medida.

A impedância de um sistema ou circuito representa o nível de dificuldade pelo qual um sinal elétrico (potencial ou corrente) encontra ao percorrê-lo. Quando uma voltagem alternada for aplicada a um circuito, a corrente resultante pode ser determinada utilizando a lei de Ohm ($V = IR$) através da substituição da resistência R pela reatância X de cada elemento passivo em questão (WOLYNEC, 2003).

O diagrama de Nyquist, também conhecido como *representação de Argandou Cole-Cole*, é a forma mais utilizada para expressar os resultados obtidos através da técnica de impedância. Este diagrama é um plano complexo (real-imaginário) de coordenadas cartesianas, onde se tem nas abscissas a parte real (termos resistivos) e nas ordenadas a parte imaginária (termos capacitivos ou indutivos). A mudança de fase e amplitude são dependentes da frequência e os dados de impedância para uma determinada amostra são obtidos sob uma larga variação de frequência (100 kHz a 10 mHz), produzindo assim o diagrama de Nyquist, representado na Figura 10 (ALTUBE *et al.*, 2003).

Figura 10 – Diagrama de Nyquist.

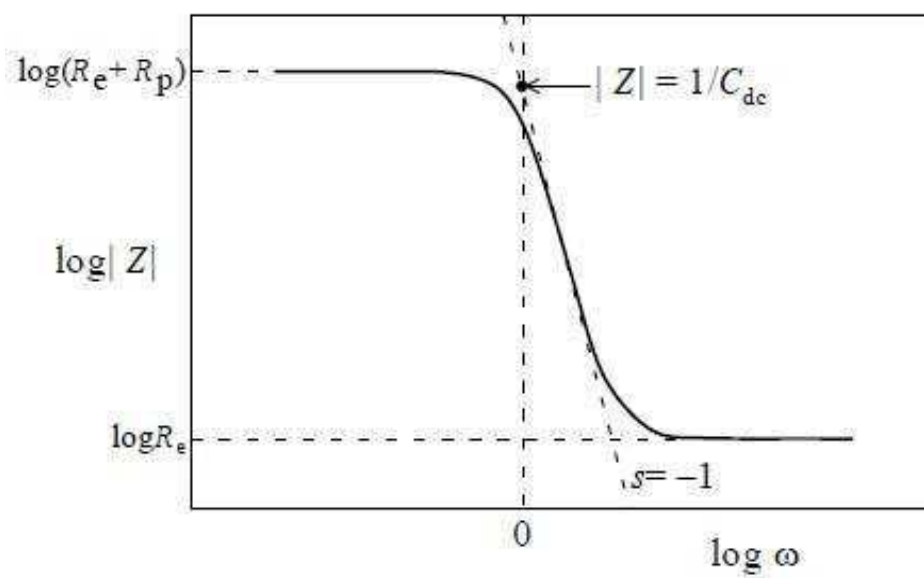


Fonte: (ALTUBE *et al.*, 2003).

A impedância é atribuída ao $|Z|$, e ϕ será sempre o ângulo entre este vetor e o eixo X, onde $\phi = \arctg(Z)$. 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 ao longo do sistema de análise, será a mais baixa possível (ES-SALAH *et al.*, 2004).

O diagrama de Bode, apresentado na Figura 11, é outra forma de representação de dados de impedância, porém menos comum de se encontrar nos trabalhos técnicos. Este diagrama consiste em um plano de eixos ortogonais, nos quais se tem no eixo das ordenadas o logaritmo da impedância ($\log [Z]$) em ohms (Ω), e no eixo das abscissas tem-se o logaritmo da frequência angular ($\log \omega$), com ω em radianos por segundo (rad/s). Pode-se também representar as abscissas através do logaritmo da frequência ($\log f$), com f em Hertz (WOLYNEC, 2003).

Figura 11 – Diagrama de Bode representando a impedância de um sistema eletroquímico de corrosão em função da frequência angular.



Fonte: (WOLYNEC, 2003)

4. METODOLOGIA

As atividades desenvolvidas neste trabalho foram realizadas no Laboratório Multidisciplinar de Materiais e Estruturas Ativas (LaMMEA) e no Laboratório de Corrosão (LC), ambos pertencentes à Unidade Acadêmica de Engenharia Mecânica (UAEM) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG). Os ensaios de citotoxicidade foram realizados no Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais do Nordeste (CERTBIO), pertencente à Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais (UAEMa) da UFCG.

As diferentes ligas de TiNiNb foram obtidas através de fusão a plasma seguida de injeção do metal fundido em um molde metálico de cobre. As amostras de TiNiNb foram caracterizadas com relação a resistência à corrosão.

As medidas eletroquímicas de corrosão foram realizadas em uma célula eletroquímica composta por três eletrodos: um eletrodo de calomelano saturado (ECS) utilizado como eletrodo de referência, um eletrodo de platina como auxiliar e a amostra (disco) de TiNiNb a ser analisado como eletrodo de trabalho

As caracterizações microestruturais e térmicas foram realizadas usando as técnicas de Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Óptica (MO), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia por Dispersão de Elétrons (EDS), Microdureza, Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Avaliação da Resistência à Corrosão.

4.1 Fabricação das amostras

Para a obtenção das composições das ligas de TiNiNb foram utilizados os seguintes elementos:

- Titânio comercial com alta pureza (> 99,9%)
- Níquel comercial com alta pureza (> 99,9%)
- Nióbio comercial com alta pureza (CBMM) (>99,9%).

Os metais foram cortados para facilitar o processo de fusão, como mostrados na Figura 12.

Figura 12 – Materiais utilizados no processo de fusão para obtenção da Liga TiNiNb.



Fonte: Própria

As massas dos metais foram medidas em uma balança analítica com o objetivo de obter lingotes com peso de aproximadamente 30 gramas. Antes de iniciar o processo de fusão estes elementos foram submetidos a uma decapagem química (para limpeza dos mesmos). A solução utilizada neste trabalho seguiu a norma ASTM B600-11, consistindo de uma solução ácida composta por 3 ml de ácido fluorídrico, 30 ml de ácido nítrico e 67 ml de água.

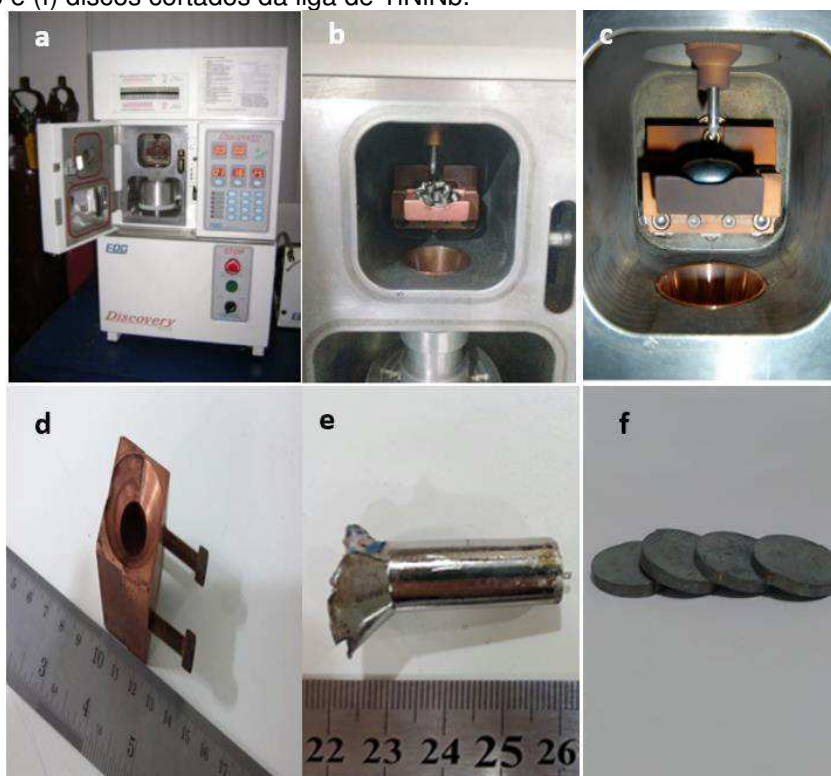
Para fabricação das ligas de TiNiNb o método escolhido foi o de fusão Plasma Skull Push-Pull (PSPP), utilizando-se uma máquina de fusão a plasma, da marca EDG, modelo Discovery All. Esse equipamento usa plasma térmico como meio de transmissão de energia (tocha rotativa), para fundir a maioria dos metais (exceto metais com alto teor de zinco), inclusive titânio, nióbio, molibdênio, tântalo, níquel, cromo e cobalto. Realizada através de um múltiplo processo de fusão a vácuo (evita contaminações com o material do cadinho) em atmosfera protetora de argônio (grau 5 analítico White-Martins), podendo alcançar uma temperatura de fusão de 2.500 °C sobre uma fina camada dele mesmo.

Uma representação da fabricação das ligas pelo processo PSPP é apresentada na Figura 13. Na Figura 13-a, temos ilustrado o forno a plasma utilizado no processo de fusão. Inicialmente, os metais puros Ti, Ni e Nb são colocados em um cadinho de cobre, como mostrado na Figura 13-b, e submetidos a uma atmosfera inerte, após vácuo e introdução do gás argônio na câmara superior.

A câmara de fusão é evacuada e purgada com gás nobre (argônio), a uma pressão de 1,5 kgf/cm² e mantida durante a fusão, com o objetivo de evitar a oxidação das amostras fundidas. A fusão dos elementos ocorre através de uma tocha rotativa de plasma que é criada por um eletrodo de tungstênio, dando origem a um "botão" da

liga formada, como ilustrado na Figura 13-c. Neste processo de fabricação, para assegurar uma boa homogeneidade do material fundido, é necessário realizar cinco refusões, girando cada amostra em 180°, antes de iniciar nova fusão. Após o reprocessamento PSPP, este pequeno lingote foi cortado através de eletroerosão para a obtenção de discos com 10 mm de diâmetro e 3 mm de espessura, conforme apresentado na Figura 13-f.

Figura 13 – Fabricação das ligas de TiNiNb. (a) Forno a plasma, modelo Discovery All, marca EDG; (b) metais em um cadinho de cobre; (c) tocha rotativa de plasma; (d) molde de conformação do lingote; (e) lingote formado e (f) discos cortados da liga de TiNiNb.



Fonte: Própria

A Tabela 1 resume a origem e as composições químicas das ligas de TiNiNb fabricadas neste estudo.

Tabela 1 – Composição química atômica das ligas produzidas nesse trabalho.

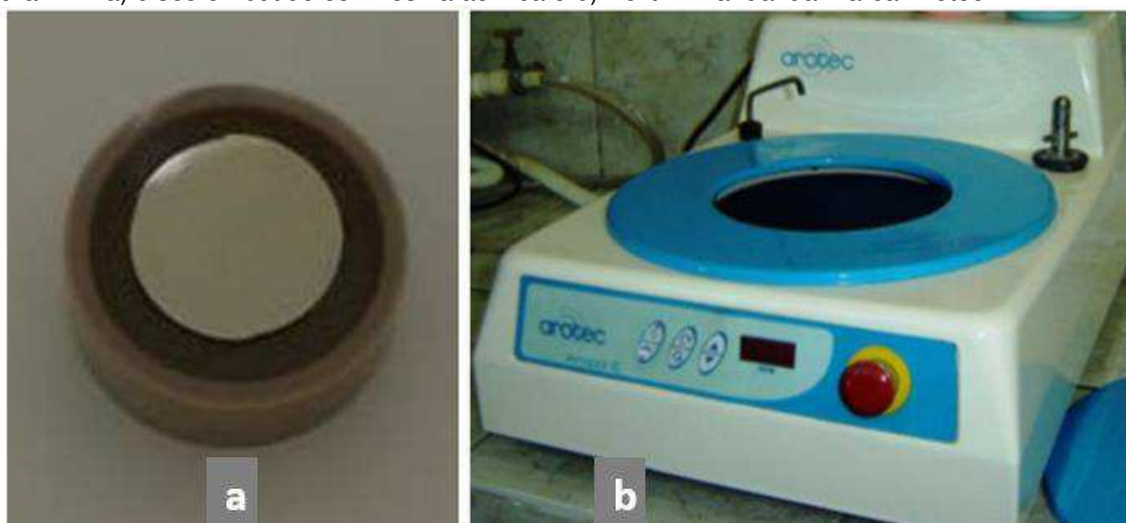
Liga 1	Liga 2	Liga 3	Liga 4	Liga 5
Ni-Ti	TiNi	TiNi	TiNi	TiNi
(0 at.% Nb)	(5,0 at.% Nb)	(10,0 at. % Nb)	(15,0 at.% Nb)	(20,0 at.% Nb)

4.2 Metalografia

As amostras, em forma de discos, foram embutidas utilizando resinas acrílicas para um melhor manuseio das mesmas durante o processo de metalografia, conforme Figura 14a. As superfícies das amostras foram lixadas numa lixadeira manual, utilizando-se a seguinte sequência de lixas, com granulação de Carbetto de Silício (SiC): 220, 400, 600, 1000 e 1200. Entre a troca de uma lixa e outra, além de mudar o sentido de lixamento em 90°, as amostras foram lavadas em água corrente para a remoção dos resíduos da lixa anterior.

O polimento foi realizado em uma politriz manual, apresentada na Figura 14b, utilizando alumina 1, 0,3 e 0,05 μm , respectivamente. Após o polimento as amostras foram lavadas em água corrente e com álcool etílico e secadas com um secador elétrico.

Figura 14 – a) disco embutido com resina acrílica e b) Politriz manual da marca Arotec.



Fonte: Própria

4.3 Técnicas de Caracterização

4.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O estudo da microestrutura e morfologia das superfícies das amostras foi realizado por Microscopia Eletrônica de Varredura utilizando um microscópio Tescan, modelo Vega3 XM, como mostrado na Figura 15.

Nesta análise foi necessário realizar um ataque químico manual na superfície das amostras, para revelação dos microconstituintes. Para tal, foi utilizada uma solução contendo $H_2O:HNO_3:HF$ na proporção 5: 4: 1, com aplicação em cada amostra por no máximo 5 segundos. Esta solução segue a norma ASTM E 407-99.

Figura 15 – Microscópio eletrônico de varredura Tescan, modelo Vega3 XM.



Fonte: Própria

4.3.2 Composição Química

As análises de composição química foram realizadas num espectrofotômetro de energia dispersiva de raios-X (EDX) da marca Shimadzu modelo 720, com o intuito de identificar a composição química das diferentes fases que poderiam ser formadas nas ligas de Ni-Ti.

Fora estas análises, ensaios de composição foram realizados utilizando um espectrômetro de energia dispersiva (EDS) digital da Oxford, que é um acessório presente no microscópio Tescan, modelo Vega3 XM, já apresentado na Figura 15. Esta técnica permite identificar os elementos químicos presentes nas amostras através de análises pontual, por área e em linha.

4.3.3 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. Para a realização desta análise, foi

utilizado neste trabalho um difratômetro de raios X (XDR-6100), da Shimadzu, usando radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), operando a 30 kV e 30 mA. O equipamento citado está ilustrado abaixo na Figura 16.

Figura 16 – Difratômetro de raios X modelo XDR-6100 da Shimadzu



Fonte: Própria

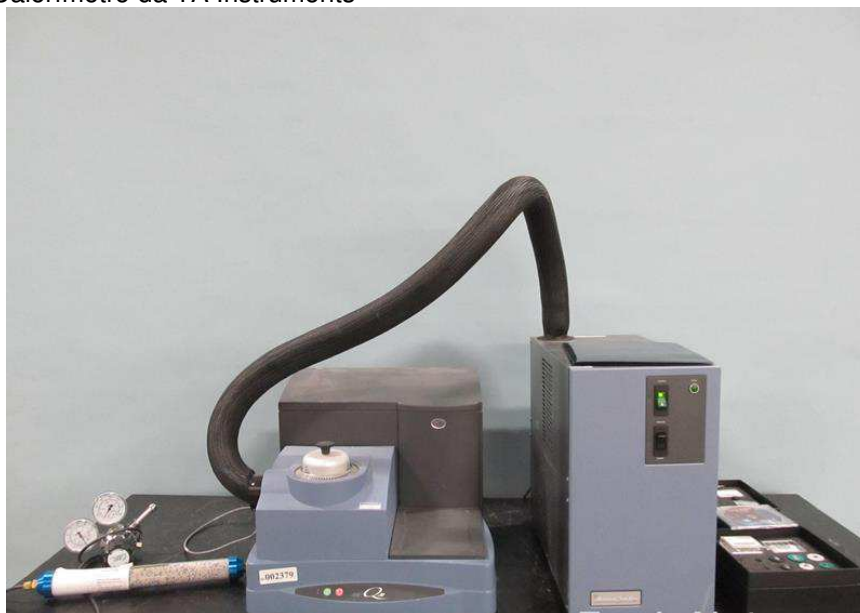
Os padrões de DRX foram obtidos no modo contínuo na região de 2θ compreendida entre $20 - 80^\circ$, com passo de $0,02^\circ$, velocidade de $2^\circ/\text{min}$ e ângulo de incidência de 7° . Para identificação das fases foram utilizadas as fichas catalográficas de padrões do COD (Crystallography Open Database).

4.3.4 Calorimetria Diferencial de Varredura

A caracterização térmica das amostras foi realizada a partir de ensaios de DSC utilizando um calorímetro modelo Q20 do fabricante TA Instruments, ilustrado na Figura 17. Os parâmetros utilizados foram: taxa de aquecimento e de resfriamento de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ e faixa de temperatura de $100 \text{ }^\circ\text{C}$ a -60°C , seguindo as normas ASTM F2004/2005 e específicas para LMF Ni-Ti.

Este ensaio permite determinar as temperaturas e energias de transformação de fase (através da integração dos picos de transformação), além da histerese térmica a partir das diferenças entre as temperaturas de pico AP e MP (no caso de transformações bem definidas)

Figura 17 – Calorímetro da TA Instruments



Fonte: Própria

4.3.5 Microdureza

Este ensaio foi realizado em 7 pontos da superfície da amostra e utilizou-se um ultra-microdurômetro de dureza dinâmica modelo DUH – 211/DUH – 211S da marca SHIMADZU, apresentado na Figura 18, com penetrador Berkovitch (Módulo Young: 1141Gpa, coeficiente de Poisson: 0.07). Este equipamento permite a obtenção do módulo de elasticidade e da microdureza.

A análise é feita no computador e é armazenado a profundidade de força e recuo de teste como valores de referência para detecção de superfície de amostra. Após disso, o testador segue com o processo de carregamento próximo, aumentando a força de teste para a força máxima a uma velocidade constante. Depois que a força do teste atinge a força máxima, o testador mantém a força do teste por um tempo especificado e em seguida, executa o processo de descarga.

Ao concluir o ensaio, o software gera um arquivo com os dados de força máxima [mN], altura máxima [μm], módulo de elasticidade [N/mm^2] e microdureza para cada indentação realizada.

Figura 18 – Ultra-microdurômetro da marca Shimadzu modelo DUH-211.



Fonte: Própria

4.3.6 Avaliação da Resistência à Corrosão

A célula eletroquímica foi isolada em uma gaiola de Faraday para evitar que qualquer perturbação externa causasse ruído nas medidas. Uma solução salina tamponada PBS (“Saline Buffered Phosphate”) que simula o meio biológico foi utilizada como eletrólito, a sua fabricação seguiu a norma ASTM F2129-08 e as concentrações dos reagentes, bem como o pH encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2 - Composição da solução eletrolítica utilizada nos ensaios de corrosão.

Solução	NaCl (g/L)	KCl (g/L)	Na₂HPO₄ (g/L)	KH₂PO₄ (g/L)	pH
PBS	8,0	0,2	1,15	0,2	7,4

A técnica de Polarização Potenciodinâmica Linear (PPL) foi utilizada para determinar os parâmetros eletroquímicos de corrosão: potencial de corrosão, densidade de corrente de corrosão e resistência à polarização. As curvas de polarização foram obtidas com uma taxa de varredura de 1 mVs^{-1} através de um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT302N conectado a um computador pelo software NOVA 2.1.

Os ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica foram feitos no mesmo equipamento utilizado para a Polarização Potenciodinâmica Linear, com um intervalo de frequência de 100 kHz a 0,001 Hz e amplitude de 0,01V. Os dados de entrada utilizados para esta análise consistiram nos potenciais de circuito aberto que foram obtidos com 60 minutos de duração. Os equipamentos utilizados nos ensaios de corrosão estão ilustrados na Figura 19.

Figura 19 – Conjunto de equipamentos onde foram realizados os ensaios de corrosão.



Fonte: Própria

4.3.7 Citotoxicidade

O ensaio de citotoxicidade foi realizado com base na norma ABNT NBR ISO 10993-5:2009. Este ensaio foi realizado pelo método de diluição ágar, para avaliação da viabilidade celular tanto quantitativa como qualitativamente. O ensaio de citotoxicidade *in vitro* é o primeiro teste para avaliar a biocompatibilidade de qualquer material para uso como dispositivos biomédicos, depois de comprovada a sua não toxicidade é que o estudo da biocompatibilidade *in vivo* do produto poderá ter continuidade.

Os valores médios obtidos para cada amostra e controles com os limites especificados para os diferentes graus de citotoxicidade estão indicados na Tabela 3.

Tabela 3– Graus de citotoxicidade das ligas Ni-Ti, TiNiNb5%, TiNiNb10%, TiNiNb15% e TiNiNb20%

GRAU	CITOTOXICIDADE	DESCRIÇÃO DA ZONA DE CITOTOXICIDADE
0	Ausência	Ausência de descoloramento ao redor ou sob a amostra.
1	Leve	Zona de descoloramento limitada à área sob a amostra.
2	Branda	Tamanho da zona de descoloramento a partir da amostra menor que 0,45 cm.
3	Moderada	Tamanho da zona de descoloramento a partir da amostra compreendido entre 0,45 cm a 1,0 cm.
4	Severa	Tamanho da zona de descoloramento a partir da amostra maior que 1,0 cm, porém não envolvendo a placa inteira.

A validade do ensaio é feita a partir das respostas das células ao tratamento pelo controle negativo, pelo controle positivo e branco.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados abordados nesta tese são referentes as ligas de Ni-Ti sem e com diferentes percentuais de Nb.

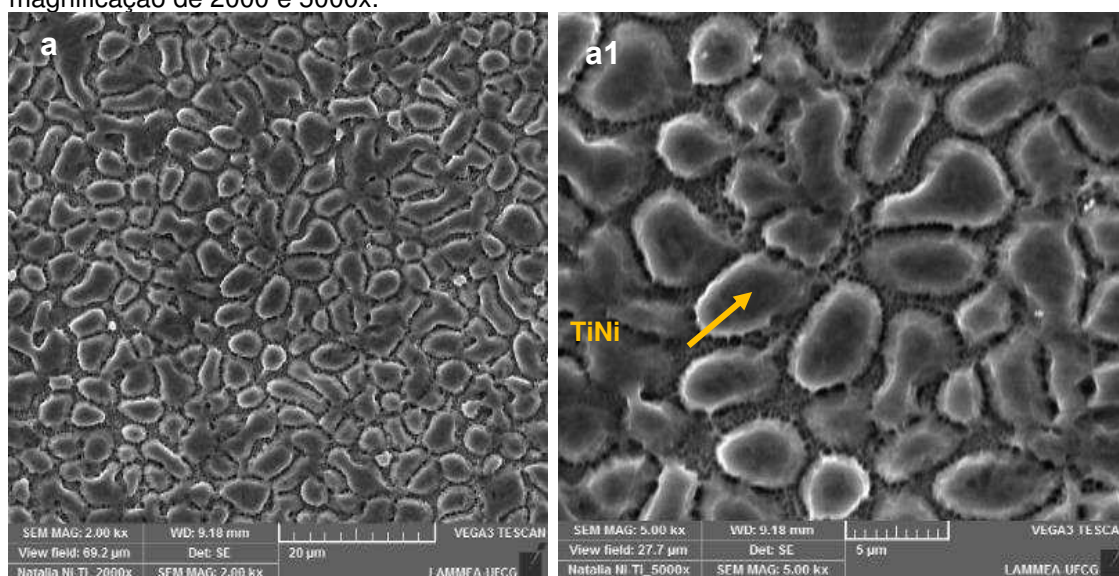
5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Durante o processo de produção das ligas foi adicionado o nióbio em variados percentuais em peso na liga de Ni-Ti. O nióbio é um metal conhecido por ser β -estabilizador e a variação da sua porcentagem em peso na liga pode provocar a obtenção de diferentes microestruturas e propriedades.

Depois do processo de fabricação das ligas Ni-Ti, TiNiNb5%, TiNiNb10%, TiNiNb15% e TiNiNb20% as mesmas foram caracterizadas quanto a sua microestrutura e, para isso, foi utilizada a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Na Figura 20 são observadas as imagens obtidas na Microscopia Eletrônica de Varredura das superfícies da liga de Ni-Ti (a, a1), com ampliação de 2000 e 5000x.

Figura 20 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura das superfícies da liga Ni-Ti (a, a1), com magnificação de 2000 e 5000x.



Nestas imagens são observadas microestruturas uniformes com limites de grãos bem definidos, de coloração acinzentada, distribuídas uniformemente em toda a superfície da amostra. Evidência da fase martensita (B19') foi observada, indicando que esta amostra de Ni-Ti apresenta a fase martensita à temperatura ambiente. Comportamento semelhante foi observado no trabalho de MARATTUKALAM *et al.*, (2018), onde a liga de Ni-Ti como processada apresentou nitidamente limites de grãos bem definidos e o aspecto enrugado, que indica a presença da fase martensita.

Segundo XU *et al.*, (2007) devido à sua natureza intermetálica, as microestruturas e propriedades das ligas binárias Ni-Ti são muito sensíveis à relação dos teores de Ni e Ti. Portanto, desvios na estequiometria, como na adição de elementos ternários, substituindo o Ti ou Ni, podem ocasionar a precipitação de fases secundárias, durante a solidificação ou tratamento térmico em altas temperaturas, por exemplo.

Já nas Figuras 21 a 24 observam-se as imagens obtidas na Microscopia Eletrônica de Varredura das superfícies das ligas de TiNiNb5% (b, b1); TiNiNb10% (c, c1); TiNiNb15% (d, d1) e TiNiNb20% (e, e1), com ampliação de 2000 e 5000x.

Figura 21– Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura das superfícies da liga TiNiNb5% (b, b1), com magnificação de 2000 e 5000x.

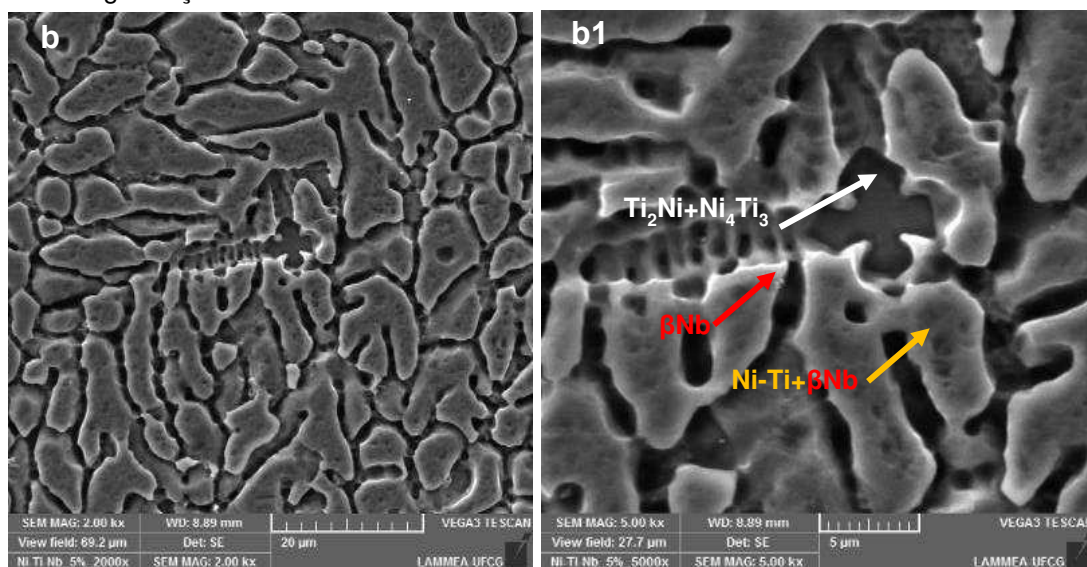


Figura 22– Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura das superfícies da liga TiNiNb10% (c, c1), com magnificação de 2000 e 5000x.

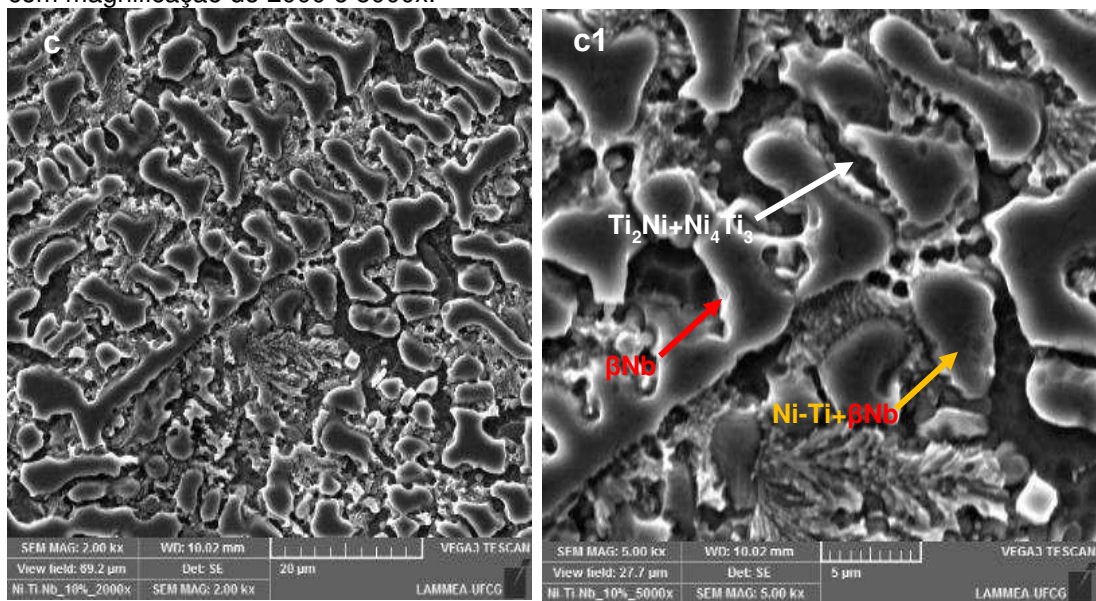


Figura 23– Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura das superfícies da liga TiNiNb15% (d, d1), com magnificação de 2000 e 5000x.

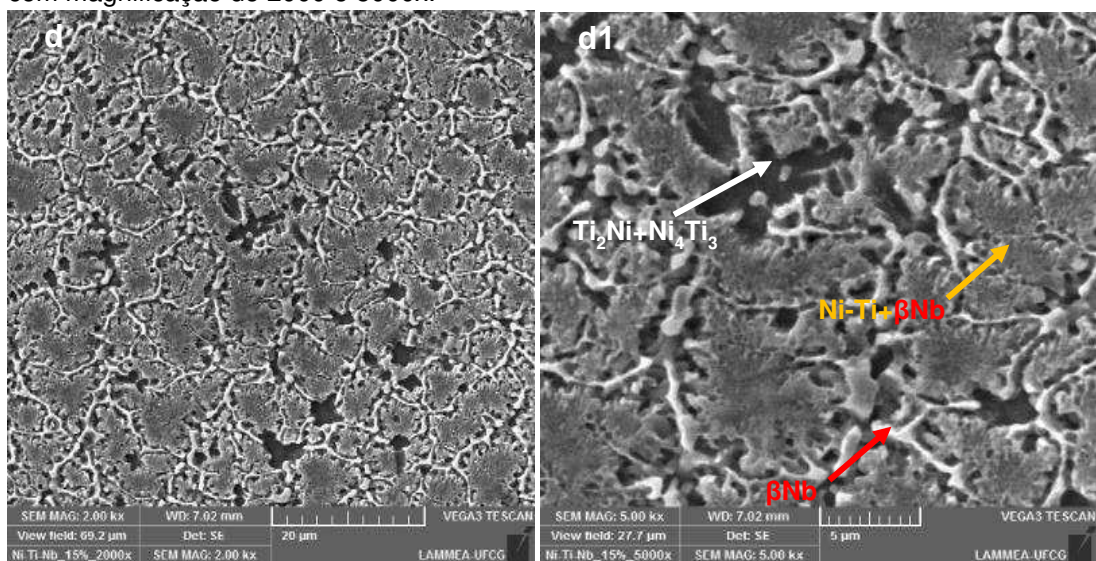
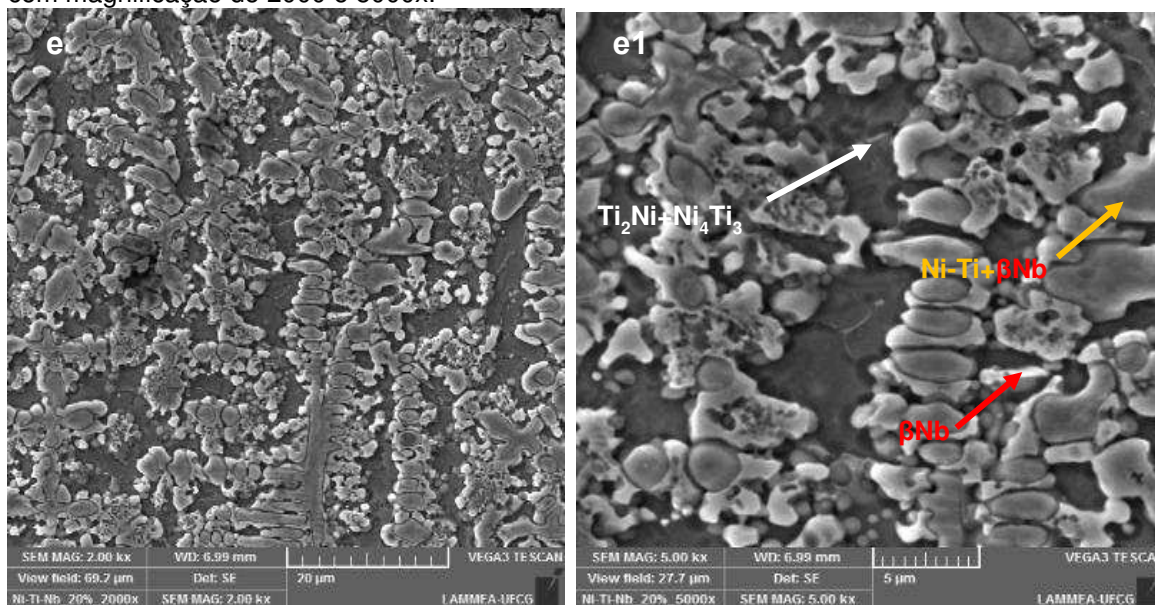


Figura 24– Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura das superfícies da liga TiNiNb20% (e, e1), com magnificação de 2000 e 5000x.



É visto, em todas essas imagens, que a microestrutura está intimamente ligada à adição do elemento nióbio na liga. Fazendo uma análise dessas microscopias, obtidas das ligas de Ni-Ti com diferentes concentrações de Nb, são observadas estruturas lamelares eutéticas (Ni-Ti + β -Nb), que vão ganhando forma de dendritos primários e eutético, de acordo com o aumento do percentual de Nb na liga. À medida que este percentual de Nb aumenta, evidencia-se o aumento das partículas de β -Nb (fase branca), indicando que o Nb não pode ser completamente dissolvido na matriz de Ni-Ti, gerando assim, o microconstituente eutético na microestrutura (YING *et al.*, 2011). De acordo com Wang *et al.*, (2012) a fase β Nb pode precipitar de uma liga TiNiNb com alto teor de Nb.

As regiões mais escuras são atribuídas a presença de $Ti_2Ni + Ni_4Ti_3$, onde Ti_2Ni e Ni_4Ti_3 são precipitados intermetálicos, e esses resultados são corroborados com Wang *et al.*, (2013); Wei e Xinqing, (2009) e Bao *et al.*, (2011).

Chen *et al.*, (2009), ao avaliar a microestrutura de TiNiNb observou que essas ligas apresentam duas regiões bem distintas, sendo uma mais clara e outra mais escura, e esses resultados corroboram com a microscopia eletrônica de varredura desta pesquisa.

Os resultados de MEV são corroborados pela Espectroscopia por Dispersão de Elétrons.

5.2 Composição Química

Com o auxílio de um espectrômetro por dispersão de energia (EDS), acoplado ao microscópio citado no item 4.3.1, foram realizadas medidas de composição química, obtendo informações sobre a presença de fases e soluções sólidas, e a distribuição dos elementos químicos presentes através do mapeamento por raios-X característicos.

Analisando os dados de EDS da liga de Ni-Ti, apresentados na Tabela 4, observa-se que os percentuais de níquel e titânio estão próximo de 1/1, sendo que o percentual de Ti é sempre maior que o de Ni da liga e acarreta na formação de outras fases intermetálicas como confirmado nos resultados de DRX e microscopia.

Já nas Tabelas 5 a 8 encontram-se os resultados referentes as amostras com diferentes percentuais de Nb, e observa-se que o mesmo se encontra distribuído por toda a superfície estudada.

Os resultados de EDS apresentam diferentes valores nos pontos estudados e isso é justificado pela formação de fases intermetálicas e também por entender que o ensaio de EDS é pontual e pode não ser representativo para toda a amostra. Por esta razão foram estudados no mínimo três pontos da superfície de cada amostra obtida.

Tabela 4 – Dados quantitativos de composição química das fases encontradas na liga Ni-Ti.

Componentes	Titânio (at.%)	Níquel (at.%)	Nióbio (at.%)
B19'	51,3	48,7	-

Tabela 5 – Dados quantitativos de composição química das fases encontradas na liga TiNiNb5%.

Fases	Titânio (at.%)	Níquel (at.%)	Nióbio (at.%)
Ti₂Ni+ Ni₄Ti₃	62,3	33,7	4,0
βNb	51,1	32,7	16,2
B19'(Ni-Ti)	51,4	44,5	4,7

Tabela 6 – Dados quantitativos de composição química das fases encontradas na liga TiNiNb10%.

Fases	Titânio (at.%)	Níquel (at.%)	Nióbio (at.%)
Ti₂Ni+ Ni₄Ti₃	49,5	48,2	2,2
βNb	47,0	33,5	19,5
B19' (Ni-Ti)	49,9	39,2	10,9

Tabela 7 – Dados quantitativos de composição química das fases encontradas na liga TiNiNb15%.

Fases	Titânio (at.%)	Níquel (at.%)	Nióbio (at.%)
Ti₂Ni+ Ni₄Ti₃	57,8	33,2	9,0
βNb	41,4	38,2	20,4
B19' (Ni-Ti)	48,7	36,3	14,9

Tabela 8 – Dados quantitativos de composição química das fases encontradas na liga TiNiNb20%.

Fases	Titânio (at.%)	Níquel (at.%)	Nióbio (at.%)
Ti₂Ni+ Ni₄Ti₃	57,9	32,9	9,2
βNb	43,9	38,8	17,3
B19' (Ni-Ti)	50,6	30,2	20,1

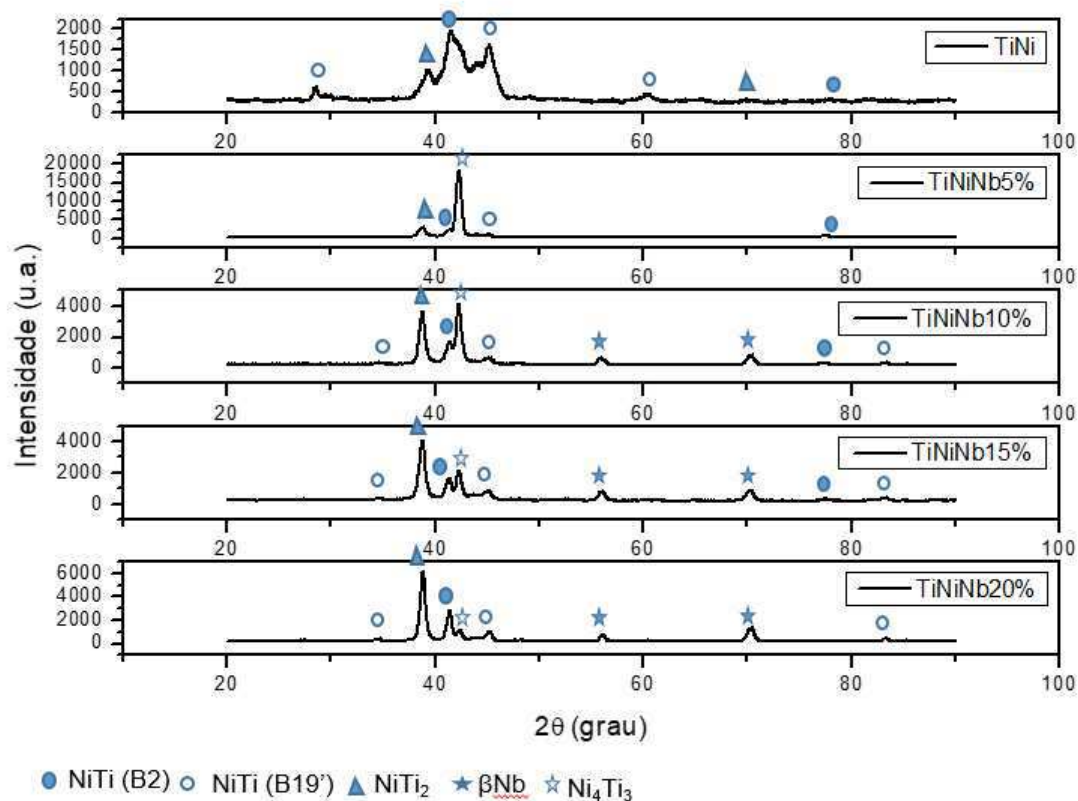
Os dados apresentados mostram que as ligas TiNiNb5%, TiNiNb10%, TiNiNb15% e TiNiNb20% não são homogêneas, pois foram identificadas fases contendo precipitados. Já a liga de Ni-Ti não apresentou precipitados. Com relação a fase matriz de cada liga foi observado que as fusões foram realizadas com sucesso, uma vez que os percentuais obtidos confirmam o esperado (composição nominal).

5.3 Difração de Raios- X (DRX)

Analisando a Figura 25 é possível notar que a adição de nióbio à liga de Ni-Ti gerou uma modificação na microestrutura e outras fases foram identificadas. Para a liga de Ni-Ti foram identificadas as fases martensita monoclinica (B19'), austenita (B2) e o composto intermetálico do lado rico em titânio (NiTi₂); já na liga de TiNiNb5% foram

identificadas, além das citadas para Ni-Ti, precipitados de Ni_4Ti_3 , e esse resultado corrobora com o encontrado por Klopotov *et al.*, (2016) e Ramos *et al.*, (2019).

Figura 25 – Difração de Raios-X da liga de Ni-Ti, TiNiNb5%, TiNiNb10%, TiNiNb15% e TiNiNb20%.



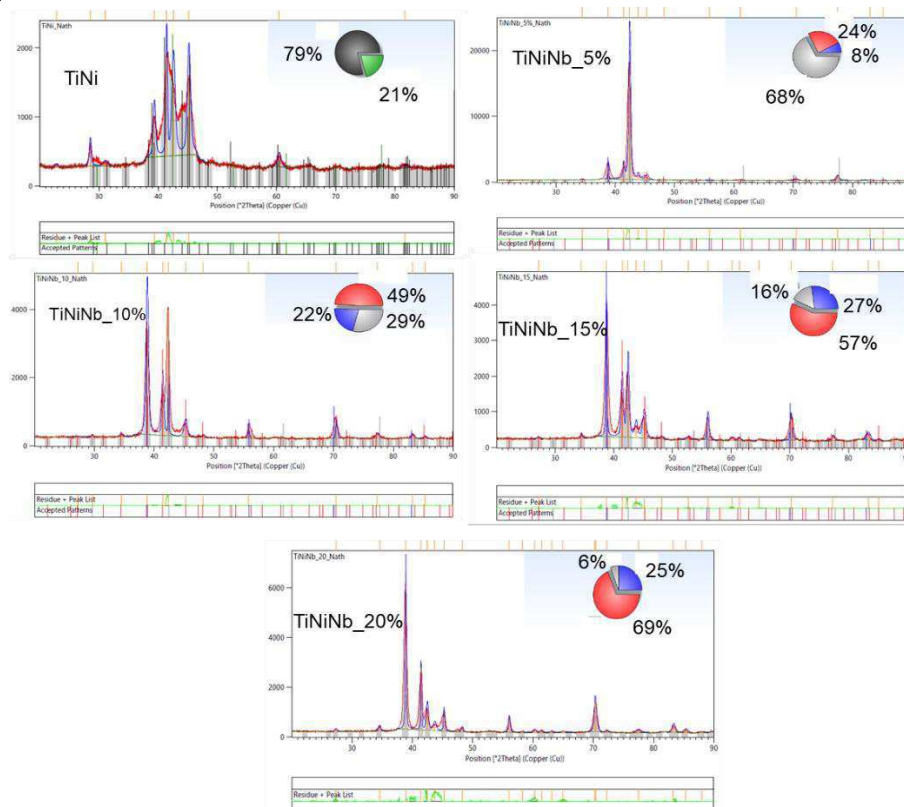
Para as ligas de Ni-Ti com 10, 15 e 20% de nióbio, foram identificadas as fases martensita monoclínica (B19'), austenita (B2), o composto intermetálico do lado rico em titânio ($NiTi_2$), precipitados de Ni_4Ti_3 e a fase βNb . Resultados semelhantes foram encontrados por Cronemberger, (2018); Chu, Chung e Chu (2006) e Li *et al.*, (2014).

De acordo com BAO - *et.al*, (2011) a fração de volume da fase βNb aumenta com o aumento da adição de Nb de 5 a 20% na liga. Udovenco *et al.*, (2000) confirmou em seu trabalho a existência de precipitados intermetálicos ($TiNi_2$), numa liga Ni-Ti com 10%(at) de nióbio.

Através dos padrões de DRX, apresentados na Figura 26, foi possível identificar a presença das fases cristalinas Ni-Ti com percentual de fase de 79%, de acordo com a ficha catalográfica JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction*

Standards) n°: 03-065-0365, com sistema cristalino cúbico, grupo espacial P21/m. A Segunda fase Ni_2Ti_4O teve um percentual de 21% com a ficha catalográfica JCPDS n°: 03-065-0572 com sistema cristalino cúbico, grupo espacial Pm-3m.

Figura 26 – Padrões de Difração de Raios-X da liga de Ni-Ti, TiNiNb5%, TiNiNb10%, TiNiNb15% e TiNiNb20%.



A liga TiNiNb 5% apresentou as fases cristalinas Ni-Ti com percentual de fase de 68%, de acordo com a ficha catalográfica n°: 03-065-4572, com sistema cristalino cúbico, grupo espacial Pm-3m. A Segunda fase Ni_2Ti_4O teve um percentual de 24% com a ficha catalográfica JCPDS n°: 96-152-7850 com sistema cristalino cúbico, grupo espacial Fd-3m. A terceira fase NbTi 8% a ficha catalográfica JCPDS n°: 03-065-9438 com sistema cristalino cúbico, grupo espacial Im-3m.

A liga TiNiNb 10% apresentou as fases cristalinas Ni-Ti com percentual de fase de 29%, de acordo com a ficha catalográfica n°: 03-065-4572, com sistema cristalino cúbico, grupo espacial Pm-3m. A Segunda fase Ni_2Ti_4O teve um percentual de 49% com a ficha catalográfica JCPDS n°: 96-152-7850 com sistema cristalino cúbico, grupo espacial Fd-3m. A terceira fase NbTi 22% a ficha catalográfica JCPDS n°: 03-065-9438 com sistema cristalino cúbico, grupo espacial Im-3m.

A liga TiNiNb 15% apresentou as fases cristalinas Ni-Ti com percentual de fase de 16%, de acordo com a ficha catalográfica n°: 03-065-4572, com sistema cristalino cúbico, grupo espacial Pm-3m. A Segunda fase Ni₂Ti₄O teve um percentual de 57% com a ficha catalográfica JCPDS n°: 96-152-7850 com sistema cristalino cúbico, grupo espacial Fd-3m. A terceira fase NbTi 27% a ficha catalográfica JCPDS n°: 03-065-9438 com sistema cristalino cúbico, grupo espacial Im-3m.

A liga TiNiNb 20% apresentou as fases cristalinas Ni-Ti com percentual de fase de 6%, de acordo com a ficha catalográfica n°: 03-065-4572, com sistema cristalino cúbico, grupo espacial Pm-3m. A Segunda fase Ni₂Ti₄O teve um percentual de 69% com a ficha catalográfica JCPDS n°: 96-152-7850 com sistema cristalino cúbico, grupo espacial Fd-3m. A terceira fase NbTi 25% a ficha catalográfica JCPDS n°: 03-065-9438 com sistema cristalino cúbico, grupo espacial Im-3m.

A estrutura cristalina do níquel e nióbio são as mesmas, o que muda é o fator de empacotamento pois as duas são estruturas cúbicas, o que facilita a solubilidade do nióbio e níquel. Os demais aspectos são semelhantes em todos os metais estudados como ilustrado na Tabela 9. Esse resultado é corroborado pelo ensaio de corrosão. Outros aspectos que influenciaram na corrosão dos metais estão relacionados as regras de Hume Rothery, onde os raios atômicos dos dois elementos não devem diferir em mais de 15%. A estrutura cristalina dos elementos devem ser a mesma, a eletronegatividade igual ou próxima.

A diferença mais significativa entre a solução sólida formando ligas de alta entropia está na diferença de tamanhos atômicos. As regras de Hume Rothery fornecem, assim orientações valiosas para o desenvolvimento futuros de ligas de alta entropia (GUO, 2011).

Tabela 9 – Estrutura cristalina, temperatura de fusão, números e raios atômicos, elétrons de valência e eletronegatividade do titânio, níquel e nióbio.

Metal	Estrutura Cristalina	Temperatura de fusão (°C)	Número Atômico	Elétrons de Valência	Raio Atômico (pm)	Eletronegatividade
Ti	HC	1670	22	4	147	1,5
Ni	CFC	1085	28	10	125	1,9
Nb	CCC	2470	41	5	147	1,6

Fonte: Adaptado de ATKINS, 2010.

Considerando a solubilidade entre os três elementos metálicos, alguns aspectos devem ser considerados, dentre eles o processamento: a temperatura de fusão do nióbio, que é próxima da temperatura máxima do forno utilizado para fusão dos metais nessa pesquisa, portanto quanto menor a quantidade de nióbio maior foi a solubilidade da liga metálica.

5.4 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A análise de DSC tem-se constituído em uma das melhores ferramentas de análise térmica para Ni-Ti e suas ligas, e a mesma mede a quantidade de calor emitida ou absorvida durante a mudança de fase em relação a uma amostra de comportamento já conhecido.

Villarinho et al., (2010) quando realizou a avaliação térmica de ligas de Ni-Ti observou que os valores de temperaturas foram obtidos nas curvas de resfriamento e aquecimento, onde observou as temperaturas martensita final (Mf) em $-22,99^{\circ}\text{C}$, martensita inicial (Mi) em $50,73^{\circ}\text{C}$, austenita inicial (Ai) em $-15,62^{\circ}\text{C}$ e austenita final (Af) em $61,52^{\circ}\text{C}$.

A Figura 27 ilustra as curvas resultantes dos ensaios de DSC, onde o pico exotérmico no resfriamento está relacionado à transformação de austenita para martensita, e o pico endotérmico no aquecimento representa a transformação reversa de martensita para austenita.

Analisando-se as curvas de DSC e as temperaturas extraídas das mesmas, observa-se que o comportamento térmico da liga binária é modificado com a adição de Nb, assim como a variação do teor de Nb nas ligas ternárias também provoca alterações nas temperaturas de transformação.

Nas ligas ternárias com 5% e 10% de nióbio ocorre uma diminuição das temperaturas martensita inicial e final e das temperaturas austenita inicial e final. Com o aumento do percentual de 10 para 15% ocorreu um aumento das temperaturas martensita e austenita. Já com 20% de nióbio as temperaturas martensita e austenita desapareceram dentro da faixa de temperatura analisada. A presença da fase intermediária R é observada nitidamente nos percentuais com 10 e 15% de nióbio na liga de Ni-Ti.

Esta avaliação dos resultados apresentados não permite estabelecer uma relação direta entre a variação da composição das ligas com o comportamento térmico manifestado, o que ocorreu também no trabalho de CRONEMBERGER (2018), diferente do que evidenciam, por exemplo, He et al., (2006), demonstrando que quanto maior o teor de Nb nas ligas $(\text{Ni}_{47}\text{Ti}_{44})_{100-x}\text{Nb}_x$ ($x = 3, 9, 15, 20$ e 30% at.), mais a temperatura M_i diminui.

Esses resultados também podem estar relacionados a não uniformidade do nióbio dentro da amostra, já que são utilizados 5mg da mesma para realização do ensaio.

Já com relação ao aparecimento da fase R, há uma relação direta entre a variação da composição da liga com o comportamento manifestado, onde o aumento do teor de nióbio provoca um aumento da temperatura R_i e R_f .

Segundo Kim, Liu e Miyazaki (2004), há diversas razões que podem levar à ocorrência da transformação da fase R em ligas do sistema Ni-Ti, tanto relacionadas à composição, como com a realização de tratamentos mecânicos e/ou térmicos. Corroborando com o exposto por estes autores, Wang et al., (2016) apontam que para ligas NiTiNb existem vários fatores que influenciam a transformação da matriz B2 para a fase R, citando como um exemplo, a falta de homogeneidade na matriz, assinalada por Zheng et al., (2008) como fator de origem dessa transformação.

Por outro lado, Tong et al., (2014) consideram que, para o caso da liga ternária, a ausência de transformação da fase intermediária (fase R) pode estar relacionada ao

fato de haver uma quantidade significativa de Nb em solução sólida na matriz, aumentando a barreira de energia da transformação da fase intermediária, o que pode justificar o desaparecimento da fase R na liga com maior teor de nióbio deste trabalho.

5.5 Microdureza

A Tabela 11 apresenta os valores referentes a microdureza e ao módulo de elasticidade para as ligas com diferentes percentuais de nióbio. Analisando estes valores, verifica-se que o aumento do teor de nióbio provoca uma diminuição no valor da dureza e do módulo de elasticidade. Comportamento semelhante foi observado por Ozaki et al., (2004), onde ao adicionar um elemento beta estabilizador à liga de titânio houve diminuição dos valores da microdureza e do módulo de elasticidade. Segundo Zhao et al., (2011) , que descrevem a caracterização de uma liga de Ni-Ti com implantação de nióbio, a adição do nióbio provocou um decréscimo nos valores de microdureza e módulo de elasticidade e que este comportamento de amolecimento seria atribuído ao efeito do dano, que é causado pelos íons implantados que transferem energia suficiente para os átomos alvo durante uma série de colisões para deslocá-los do site de sua treliça.

Tabela 11 – Medidas de Microdureza das ligas Ni-Ti, TiNiNb5%, TiNiNb10%, TiNiNb15% e TiNiNb20%.

Liga	Microdureza Vickers (HV)	Módulo de Elasticidade (Gpa)
Ni-Ti	367	76,70 ± 2,0
TiNiNb5%	338	74,54 ± 1,8
TiNiNb10%	320	64,74 ± 1,6
TiNiNb15%	311	62,67 ± 1,2
TiNiNb20%	286	75,04 ± 2,7

5.6 Resistência à Corrosão

Na Figura 28 estão apresentadas as curvas de Polarização Potenciodinâmica Linear, de onde foram extraídos os valores do potencial de corrosão (E_{corr}), densidade de corrente de corrosão (J_{Corr}) e resistência à polarização (R_p), que se

encontram apresentados na Tabela 12. Estes valores foram calculados a partir do ponto de intersecção das curvas catódica e anódica usando o método da extrapolação das curvas de Tafel e utilizando a equação de Stern-Geary (Eq. 3).

$$I_{Corr} = \frac{b_a \cdot b_c}{2.3(b_a + b_c)R_p} \quad (3)$$

Onde b_a e b_c representam os coeficientes anódico e catódico de Tafel, respectivamente.

Figura 28 – Curvas de Polarização Potenciodinâmica Linear das ligas Ni-Ti, TiNiNb5%, TiNiNb10%, TiNiNb15% e TiNiNb20% obtidas em PBS à temperatura ambiente.

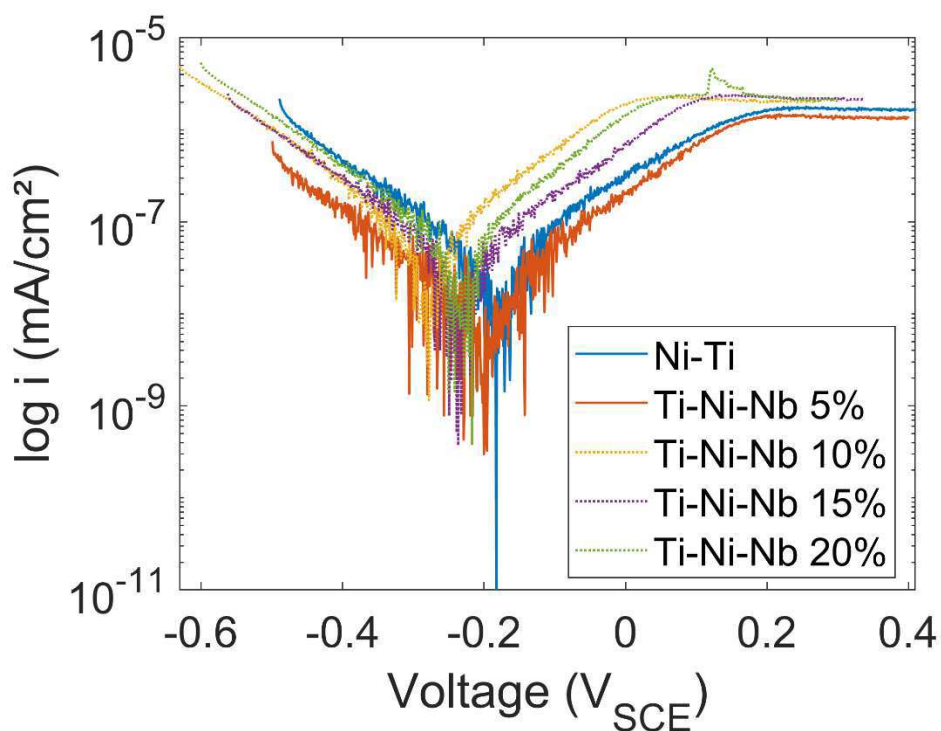


Tabela 12 – Parâmetros eletroquímicos extraídos das curvas de Polarização Potenciodinâmica Linear.

Liga	E_{Corr} (V)	J_{Corr} (A/cm²)	R_p (Ω)	ba (V/dec)	bc (V/dec)
Ni-Ti	-0,218	3,97 x10 ⁻⁸	1,13x10 ⁶	0,2070	0,2076
TiNiNb5%	-0,214	1,05 x10 ⁻⁸	3,52x10 ⁶	0,1720	0,1723
TiNiNb10%	-0,279	4,84 x10 ⁻⁸	7,16x10 ⁵	0,1588	0,1610
TiNiNb15%	-0,232	3,64 x10 ⁻⁸	1,09x10 ⁶	0,1825	0,1853
TiNiNb20%	-0,244	5,98 x10 ⁻⁸	6,55x10 ⁵	0,1768	0,1846

Analisando as curvas da Figura 28 e os parâmetros listados na Tabela 12, percebe-se que a liga com menor teor de nióbio, TiNiNb5%, apresentou o potencial de corrosão mais positivo, a menor densidade de corrente e a maior resistência a polarização, indicando que este revestimento apresenta maior resistência a corrosão dentre as amostras analisadas. Segundo Shabalovskaya et al. (2009), este fato está associado à transpassivação do filme de óxido (Ti/Nb).

Esses resultados corroboram com o observado no DRX, onde a solubilidade da liga foi melhor com menor percentual de nióbio. Como já dito anteriormente, alguns aspectos devem ser considerados com relação a solubilidade entre os três elementos metálicos, dentre eles o processamento: a temperatura de fusão do nióbio, que é próxima da temperatura máxima do forno utilizado para fusão dos metais nessa pesquisa.

Bolat et al., (2013) relatam a maior estabilidade do filme passivo em uma liga Ni_{47,7}Ti_{37,8}Nb_{14,5} (% peso) comparada à uma liga Ni-Ti, em solução fisiológica de 0,9% (em peso) de NaCl, ao demonstrarem que a adição de Nb na liga de Ni-Ti desloca a curva de polarização na direção positiva, exibindo menor valor de densidade de corrente passiva e ampla região passiva, sem sinal de ruptura do filme passivo até um potencial de 500 mV_{ECS}. Segundo os autores, isso prova claramente que a liga contendo Nb tem uma resistência à corrosão melhor que a da liga binária, em que a ruptura do filme passivo é evidenciada a partir do aumento acentuado da corrente anódica.

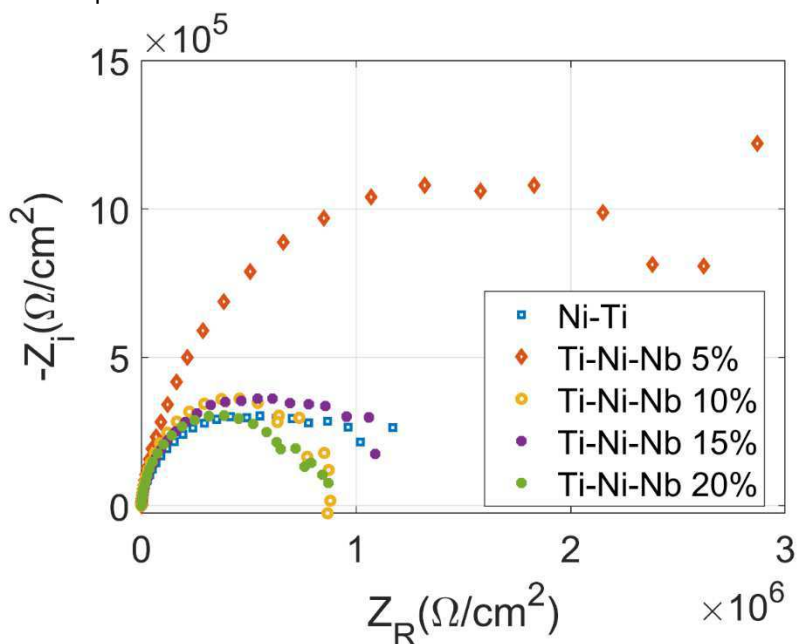
Resultados análogos já haviam sido publicados anteriormente por Mareci et al., (2011) para uma liga NiTiNb (de igual composição ao trabalho mencionado acima), comparada a uma liga Ni-Ti, em solução de saliva artificial a 37 °C. Nesse caso, a liga ternária exibe um comportamento passivo até um potencial de 1000 mVECS.

Da mesma forma, Li et al., (2017), avaliando as curvas de polarização potenciodinâmica de filmes finos de NiTiNb depositados sobre substrato de Si, em solução de NaCl a 3,5% (em peso) a 25 °C, também não observaram sinal de ruptura do filme passivo.

Metikoš-Huković, Kwokal e Piljac (2003) também sugerem que o efeito do Nb na liga Ti6Al6Nb é benéfico, pois melhora sua estabilidade à corrosão, comparada a uma liga Ti6Al4V. Os autores atribuem essa melhoria ao fato de os cátions de Nb provocarem a diminuição da concentração de vacâncias aniônicas na estrutura cristalina do óxido de titânio, geradas pela presença de estados de oxidação menores do Ti (Ti_{+3} e Ti_{+2}), tornando assim, o filme de óxido na liga Ti6Al6Nb mais estequiométrico e resistente à corrosão. Analogamente, Li et al. (2017) avaliam que as variações na resistência à corrosão de diferentes amostras de filmes finos de NiTiNb, depositados por pulverização catódica em substratos de silício, podem ser interpretadas como o efeito de estabilização da camada passiva na superfície dos filmes, que, devido ao fato de conterem óxido de Nb, apresentam baixa solubilidade e maior estabilidade. Os autores verificam que, do ponto de vista estequiométrico, os cátions de Nb provocam a redução de vacâncias aniônicas nas redes cristalinas, tornando a camada passiva mais estequiométrica e consolidada, o que favorece o aumento da sua resistência à corrosão.

Com o intuito de comparar o filme de óxidos formado à superfície das amostras quando imersas em PBS, ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizados e os resultados estão apresentados sob a forma de diagrama de *Nyquist* na Figura 29.

Figura 29 – Diagramas de Nyquist das ligas Ni-Ti, TiNiNb5%, TiNiNb10%, TiNiNb15% e TiNiNb20% obtidas em PBS à temperatura ambiente.



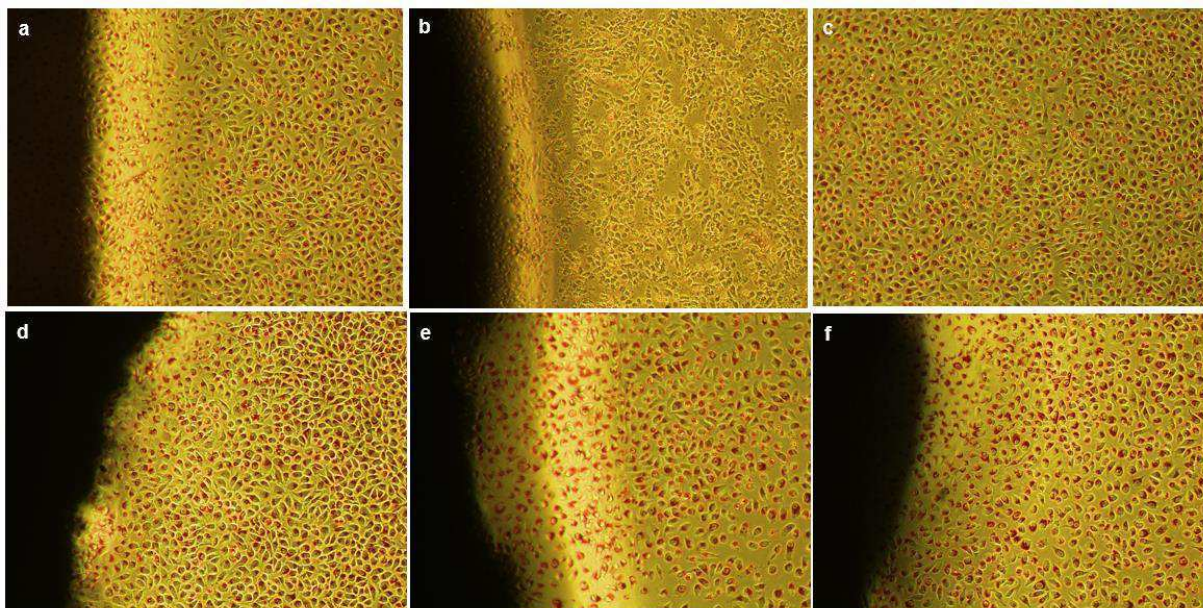
Todos os espectros de impedância apresentaram um comportamento da dupla camada capacitiva (CPE) caracterizada por um semicírculo inacabado. Verificou-se que o semicírculo da amostra com menor teor de nióbio apresentou o maior diâmetro, indicando maior resistência à corrosão e confirmando o observado nas curvas de polarização.

5.7 Citotoxicidade

Observou-se que, após a incubação por 24 h das amostras, formou-se um halo claro ao redor do grupo controle positivo e as células perderam os núcleos, indicativo de morte celular e consequentemente à citotoxicidade do espécime; já nas ligas avaliadas e no controle negativo não foi observado citotoxicidade das mesmas.

Através do microscópio óptico invertido, foram feitas fotos de uma região de cada amostra analisada, no aumento de 20X. A partir daí, foi constatada ausência de descolorimento ao redor e sob as amostras, evidenciando ausência de citotoxicidade (Grau 0) como mostrado na Figura 30.

Figura 30- Citotoxicidade pelo método de difusão em ágar: a) controle negativo; b) controle positivo; c) controle branco; d) liga de Ni-Ti; e) liga de TiNiNb5% e f) liga de TiNiNb20%.



A integridade das células observada nos tapetes celulares que ficaram em contato com as ligas de Ni-Ti; TiNiNb5% e f de TiNiNb20% demonstram que o material é biocompatível e pressupõe que a aplicação clínica destas não cause reações adversas, tóxicas ou carcinogênicas ao paciente.

6. CONCLUSÕES

Através do estudo experimental realizado neste trabalho foi possível observar que:

- A adição de Nb em diferentes teores na liga binária Ni-Ti provocou alterações na microestrutura da liga ternária, com formação de fases intermediárias, os precipitados NiTi_2 e Ni_4Ti_3 e βNb .
- A análise de DRX revelou que a fração de volume da fase βNb aumenta com o aumento da adição de Nb de 5 a 20% na liga, assim como a quantidade de precipitados na liga aumenta com o aumento do teor de nióbio.
- Com a análise térmica realizada por ensaios de DSC não foi possível estabelecer uma relação direta entre a variação de nióbio da composição das ligas com o comportamento térmico manifestado. Já com relação ao aparecimento da fase intermediária R, o aumento do teor de nióbio provocou um aumento da temperatura R_i e R_f .
- Os resultados de microdureza e módulo de elasticidade mostraram que o aumento do teor de nióbio provocou uma diminuição desses valores.
- A análise de corrosão revelou que a liga com menor teor de nióbio foi a mais resistente a corrosão, comportamento que foi observado nas medidas de Polarização Potenciodinâmica Linear e de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, e está relacionado à presença dos óxidos $\text{Ni}_2\text{Ti}_4\text{O}$.
- Pode-se concluir que foi possível obter uma liga de TiNiNb , biocompatível, variando-se os teores de nióbio para verificar a influência destes nas transformações de fase, propriedades dos biomateriais metálicos e microestrutura da liga, no entanto a não uniformidade da mistura influenciou significativamente nos resultados.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A continuidade deste trabalho é de extrema importância para o total conhecimento das propriedades da liga TiNiNb. Desta forma, é essencial realizar estudos sobre os seguintes itens:

- Realizar um planejamento experimental para melhor definição do percentual de nióbio que será variado na liga;
- Realizar tratamento térmico das ligas TiNiNb para determinação das transformações de fases;
- Fazer análise de corrosão por teste de imersão, para avaliar a influência dos óxidos formados em função do teor de Nb;
- Aprofundar o estudo corrosivo através de ensaios em diferentes eletrólitos, como saliva e urina artificiais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKSELSEN, ODD M. Joining of shape memory alloys. **In: Cismasiu, C. (ed.) Shape Memory Alloys**. Yamagata Univ. Japan: Sciyo, p. 184-209. 2010.

ALBERS, A. P. F; MELCHIADES, F. G; MACHADO, R; BALDO, J. B; BOSCHI, A. O. A simple method for the characterization of clay minerals by X-ray diffraction. **Cerâmica**. v.48; n.305, 2002.

ALEIXO, G.T. “**Obtenção, Caracterização Microestrutural e Mecânica de Ligas TiNb-Sn Aplicadas em Implantes Ortopédicos**.” Tese de Doutorado, Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.

ALLAFI-KHALIL, Jafar; AMIN - AHMADI, Behnam; ZARE, Mehrnoush. Biocompatibility and corrosion behavior of the shape memory NiTi alloy in the physiological environments simulated with body fluids for medical applications. **Materials Science and Engineering: C**, v. 30, n. 8, p. 1112-1117, 2010.

ALMEIDA-FILHO, E.; ASSIS, C. M.; VERCIK, L. O.; GUASTALDI, A. C.; Biomateriais: deposição de hidroxiapatita sobre superfície de Ti-cp modificada por aspersão térmica. **Química Nova**. v.30, n.1, p.1129- 1135. 2007

ALTUBE, A; TAKENOUTI, H; BEAUNIER, L; KEDDAM, M; JOIRET, S; BORENSZTAJN, S; PILLIER, F; PIERNA, A. R. A microscopic and impedance spectroscopy study of Finemet–Co amorphous alloys. v.45, n. 4, p. 685-692. 2003.

ALVES, A. R., & COUTINHO, A. R. (2015). The Evolution of the Niobium Production in Brazil. **Materials Research**.

ANDREASEN, G. F.; MORROW, R. E. Laboratory and clinical analyses of TiNinol wire. **American journal of orthodontics**, v. 73, n. 2, p. 142–151, 1978.

ANKEM, S.; GREENE, C. A. Recent developments in microstructure/property relationships of beta titanium alloys. **Materials Science and Engineering: A**, v. 263, n. 2, p. 127–131, 1999.

ARVIDSON, J. KINNIBURGH, K. HOWARD, K. SPINAZZOLA, J. STROTHERS, H. EVANS, M. ANDRES, B. COHEN, C. AND BLAUSTEIN. M. E. Treatment of Complex Trauma in Young Children: Developmental and Cultural Considerations in Application of the ARC Intervention Model. **Journal of Child & Adolescent Trauma**, v.4, p.34–51, 2011.

ARNDT, M.; BRÜCK, A.; SCULLY, T.; JÄGER, A.; BOURAUDEL, C. Nickel ion release from orthodontic TiNi wires under simulation of realistic *in-situ* conditions. **Journal of Materials Science**. v. 40, p. 3659-3667, 2005.

ARAÚJO, C. J.; GOMES, A. A. C.; SILVA, J. A.; et al. Fabrication of shape memory alloys using the plasma skull push–pull process. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 209, n. 7, p. 3657–3664, 2009.

ASM. **Metals Handbook**. [S.l.]: ASM International, v. Vol. 3 - Alloys Phase Diagrams, 1992.

ATKINS, P.W. et al. - Shriver and Atkins' Inorganic Chemistry, Fifth Edition - **W. H. Freeman and Company**, New York, 2010.

BAO, Zhen-zhen et al. Development of NiTiNb in-situ composite with high damping capacity and high yield strength. **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 21, n. 4, p. 293-300, 2011.

BAYOT, D.; DEVILLERS, M. Peroxo complexes of niobium(V) and tantalum(V). **Coordination Chemistry Reviews**, v. 250, n. 19–20, p. 2610–2626, 2006.

BERNARDO, M. P; PASCHOALIN, R. T; SANTOS, D. M. dos; BILATTO, S; FARINAS, C. S; CORREA, D. S; OLIVEIRA JR, O. N., e MATTOSO, L. H. C. Processamento e aplicação de biomateriais poliméricos: avanços recentes e perspectivas. **Quim. Nova**, v. 44, n.10, p. 1311-1327, 2021.

BOLAT, G. MARECI, D. IACOBAN, S. CIMPOESU, N. and MUNTEANU, C. The estimation of corrosion behavior of TiNi and TiNiNb alloys using dynamic electrochemical impedance spectroscopy, **J. Spectrosc.**, v. 1, n. 1, 2013.

BRAZ FERNANDES, F. M. et al. Caracterização estrutural, térmica e mecânica de ligas TiNi com memória de forma para aplicação em engenharia civil. Reabilitar - Encontro Nacional de Conservação e Reabilitação de Estruturas, Lisboa, 23-25 Junho 2010. 11.

BROWN, M. E. (2003). **Handbook of thermal analysis and calorimetry**. Amsterdam: Elsevier, 691p.

CALLISTER Jr, W.D.; RETHWISCH, D.G.; **Ciência e Engenharia de Materiais - Uma Introdução**. LTC; 10ª edição. 864P. 2020.

CANEVAROLO JR, S. V. (2004). Técnicas de caracterização de polímeros. São Paulo: Artliber, 448p.

CHEN Y., JIANG H. C., LIU S. W., RONG L. J. and ZHAO X. Q., The effect of Mo additions to high damping Ti-Ni-Nb shape memory alloys, **Mater. Sci. Eng. A**, 2009.

CHU C. L., CHUNG J. C. and CHU P. K., Effects of heat treatment on characteristics of porous Ni-rich NiTi SMA prepared by SHS technique, **Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed)**., v.16, n. 1, p. 49–53, 2006.

CONCEIÇÃO, I. C. DIAS, L. C. M. FERNADES, A. M. TEIXEIRA, R. L. P. FILHO, F. M. HASEGAWA, H. L. LACERDA, J. C de. Produção de ligas de memória de forma de TiNiAl com elemento ligante de Nióbio. **The Journal of Engineering and Exact Sciences** – JCEC. v.3, n.8, 2017.

CORREIA, M. J. R. M. Passivação do aço inoxidável no betão. Lisboa, 2009.

CORTE, Daniel Alves D. **Comportamento Eletroquímico de Ligas TiNi: Estudo e Aplicações**. 2008. 153f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM). Universidade do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2008.

CRAIG, A., HANCOCK, K., TRAN, Y., CRAIG, M., & PETERS, K. Epidemiology of stuttering in the community across the entire lifespan. **Journal of Speech, Language and Hearing Research**, v.45, p.1097 – 1105. 2002.

CRONEMBERGER, M. E. R. **Estudo da resistência à corrosão em ligas de memória de forma NiTiNb com diferentes teores de Nb**. 2018.144f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade de São Carlos, São Carlos. 2018.

D'AVILA, S. et al. Caracterização de vítimas de agressão e de acidentes de transporte atendidas no Instituto de Medicina e Odontologia Forense–Campina Grande, Paraíba, Brasil–2010. **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 20, n. 3, p. 887-894, 2015.

DEDAVID, B.A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

DUCHEYNE, P. Comprehensive biomaterials. **Elsevier**, 2015. ISBN 0080552943.

DUERIG, T. PELTON, A. and STÖCKEL, D. An overview of TiNinol medical applications, **Mater. Sci. Eng. A**, vol. 273–275, pp. 149–160, 1999.

Duvaizem, J.H. “**Estudo as Propriedades Mecânicas e Microestruturais de Ligas à Base de Titânio-Nióbio-Zircônio Processados com Hidrogênio e Metalurgia do Pó Para Utilização em Implantes Dentários**.” Dissertação de Mestrado, IPEN/USP, São Paulo, 2009.

EAST, G. C.; QIN, Y. Wet spinning of chitosan and the acetylation of chitosan fibers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 50, n. 10, p. 1773-1779, 1993.

ELIADES T., TRAPALIS C., ELIADES G., KATSAVRIAS E. Salivary metal levels of orthodontic patients: methodological and analytical approach. **Eur J Orthod**, v. 25, p. 103-106, 2003.

ES-SALAH, K.; KEDDAM, M.; RAHMOUNI, K.; SRHIRI, A.; TAKENOUTI, H. Aminotriazole as corrosion inhibitor of Cu-30Ni alloy in 3% NaCl in presence of ammoniac. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 17–18, p. 2771–2778, 2004.

ES-SOUNI, M. and FISCHER-BRANDIES, H. On the properties of two binary TiNi shape memory alloys. Effects of surface finish on the corrosion behaviour and *in vitro* biocompatibility, **Biomaterials**, v. 23, n. 14, p. 2887–2894, 2002.

FERNANDES, F. M. B. **Ligas Com Memória de Forma**. Universidade de Lisboa, Departamento de Ciência dos Materiais (CENIMAT), 2003.

FERRARI, V. Z. TAVARES, A. C. MARTINS, V. MALFATTI, C. F. Usinagem do nióbio comercialmente puro, uma revisão bibliográfica. **Brazilian Journal of Development**. ISSN: 2525-8761, 2021.

FERREIRA, M.F.S. Ensaio de dureza Rockwel, Vickers, Brinell e Microdureza, ensaios de Tração e ensaio Jominy. Relatório 1 de Laboratório de Materiais de Construção Mecânica. Belo Horizonte. Outubro de 2011.

FU X, GUOJUN M, XINQING Z, HUIBIN X. Effects of Nb content on yield strength of TiNiNb alloys in martensite state. **Chinese Journal of Aeronautics**.v.22; n.6; p. 658-62. 2009

FUKUDA, T.; TODAI, M.; KAKESHITA, T. Isothermal martensitic transformation of the Rphase in a Ti-44Ni-6Fe at.% alloy. **Scripta Materialia**, v. 69, n. 3, p. 239–241, 2013.

GENTIL, V. **Corrosão**. 4. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2003.

GIORDANI, E. J., GUIMARÃES, V. A., PINTO, T. B., FERREIRA, I. Propriedades de corrosão de dois aços inoxidáveis austeníticos utilizados como biomateriais. **Jornadas SAM/CONAMET/Simpósio Materia**, 2003.

GUASTALDI, A. C. Um importante biomaterial. Araraquara: Grupo de Biomateriais. Instituto de Química de Araraquara: UNESP, 2001. p. 1-7. Apostila.

GUO, S.; LIU, C. T. - Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid-solution phase or amorphous phase. **Elsevier** 2011.

GUPTA, K. P. The Nb-Ni-Ti (Niobium-Nickel-Titanium) system-update. **Journal of Phase Equilibria and Diffusion**, v.29; n.2, p. 194-197. 2008.

HE, X. M. RONG, L. J. YAN, D. S. and LI, Y. Y. TiNiNb wide hysteresis shape memory alloy with low niobium content, **Mater. Sci. Eng. A**, 2004.

HE, X. M. RONG, L. J. YAN, D. S. and LI, Y. Y. Temperature memory effect of Ni₄₇Ti₄₄Nb₉ wide hysteresis shape memory alloy, **Scr. Mater.**, v. 53, n. 12, p. 1411–1415, 2005.

HE X. M., YAN D. S., RONG L. J., and LI Y. Y., Effect of Thermal Cycling on Martensitic Transformation Characteristics of $(\text{Ni}_{47}\text{Ti}_{44})_{100-x}\text{Nb}_x$ Shape Memory Alloys, **AIP Conf. Proc.**, v. 824, p. 11–18, 2006.

HON, Yen-Huei; WANG, Jian-Yih; PAN, Yung-Ning. Composition/Phase Structure and Properties of Titanium-Niobium Alloys. **Materials Transactions**, v. 44, n. 11, p. 2384–2390, 2003.

HUANG, X. et al. Crystal structures and shape-memory behaviour of NiTi. **Nature Materials**, 2, May 2003. 307-311.

JANI, M; HIRANI, N; MATTESON, E. L; DIXON, W. G. The safety of biologic therapies in RA-associated interstitial lung disease. **Nat Rev Rheumatol**. v.10; n.5: p. 284-94. 2014.

JIANG, S. LIANG, Y. ZHANG, Y. ZHAO, Y. and ZHAO, C. Influence of Addition of Nb on Phase Transformation, Microstructure and Mechanical Properties of Equiatomic TiNi SMA, *J. Mater. Eng. Perform.* v. 25, n. 10, p. 4341–4351, 2016.

KAUFFMAN, G. B.; MAYO, I. No Title., v. 2, n. 2, p. 1–21, 1996.

KHALIL-ALLAFI, J., DLOUHY, A., EGGELER, G. Ni₄Ti₃-precipitation during aging of TiNi shape memory alloys and its influence on martensitic phase transformations. **Acta Materialia**, v. 50, n. 17, p. 4255-4274, 2002.

KIM J. I., LIU Y., and MIYAZAKI S., Ageing-induced two-stage R-phase transformation in Ti - 50.9at.%Ni, **Acta Mater**. v. 52, n. 2, p. 487– 499, 2004.

KLEIN, S. G.; BRAIBANTE, M. E. F.; Reações de oxidação-redução: concepções conceituais de estudantes de nível médio. **X Encontro Nacional de Ensino de Ciências**. Águas de Lindóia, SP. 2015.

KLOPOTOV, A.; GUNTHER, V.; MARCHENKO, E.; et al. Impact of annealing temperature on martensite transformations and structure of quaternary Ti₅₀Ni_{47.7}Mo_{0.3}V₂ alloy. **Advanced Materials Letters**, v. 8, n. 2, p. 122–127, 2016.

KULINETS, I. Biomaterials and their applications in medicine. In: (Ed.). **Regulatory affairs for biomaterials and medical devices**: Elsevier, 2015. p. 1-10.

LAGOUDAS, D. C. **Shape Memory Alloys: Modeling and Engineering Applications**. Texas: Springer, 2008.

LANDUCCI, A. et al. Efficacy of a single dose of low-level laser therapy in reducing pain, swelling, and trismus following third molar extraction surgery. **International Journal of Oral and Maxillofacial Surgery**, v. 45, n.3, p. 392-398, 2016.

LEYENS, C; PETERS, M. Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications. Weinheim: Wiley-vch, 532 p. 2003.

LI J., LI S. J., HAO Y. L., HUANG H. H., BAI Y., HAO Y. Q., GUO Z., XUE J. Q. and YANG R., Electrochemical and surface analyses of nanostructured Ti-24Nb-4Zr-8Sn alloys in simulated body solution, **Acta Biomater.**, v. 10, n. 6, p. 2866–2875, 2014.

LI K., LI Y., HUANG X., GIBSON D., ZHENG Y., LIU J., SUN L., and FU Y. Q., Surface microstructures and corrosion resistance of Ni-Ti-Nb shape memory thin films, **Appl. Surf. Sci.** v. 414, p. 63–67, 2017.

LIU, C. J; HSIUNG, P.C; CHANG, K. J; Liu, Y. F; WANG, K. C; HSIAO, F. H; NG, S. M. e CHAN, C. A study on the efficacy of body-mind-spirit group therapy for patients with breast cancer. **Journal of Clinical Nursing.** v. 17, p. 2539– 2549. 2008.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. (2001). Caracterização de polímeros: Determinação de peso molecular e análise térmica. Rio de Janeiro: e-papers, 366p.

LÜTJERING, G. Influence of processing on microstructure and mechanical properties of (α + β) titanium alloys. **Materials Science and Engineering.** v. 243, n. 1, p. 32–45, 1998.

LÜTJERING, G; WILLIAMS, J. C; Titanium. 2. ed. Heidelberg: Springer, 2007. 442 p.

MAGELA, J. O. **Influência de tratamentos térmicos e mecânicos nas temperaturas de transformação martensítica em ligas TiNi com efeito memória de forma.** 2010. 106 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais (REDEMAT).

MAGNONE, Edoardo et al. Relationship between microstructure and hydrogen permeation properties in the multiphase Ni₂₁Ti₂₃Nb₅₆ alloy membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 384, n. 1-2, p. 136-141, 2011.

MANJERI, R. M.; NORWICH, D.; SCZERZENIE, F.; et al. A Study of Thermo-mechanically Processed High Stiffness NiTiCo Shape Memory Alloy. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 25, n. 3, p. 894–900, 2016.

MARATTUKALAM, J. J.; BALLA, V. K.; DAS, M.; BONTHA, S.; KALPATHY, S. K. Effect of heat treatment on microstructure, corrosion, and shape memory characteristics of laser deposited NiTi alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 744, p. 337–346, 2018.

MARECI, D. CHELARIU, CAILEAN, R. A. and SUTIMAN, D. Electrochemical characterization of Ni_{47.7}Ti_{37.8}Nb_{14.5} shape memory alloy in artificial saliva, **Mater. Corros.** v. 9, 2011.

MASSALSKI, T.B, OKAMOTO, H., SUBRAMANIAN, P.R., KACPRZAK, L., Binary alloy phase diagrams. Materials Park. **OH: ASM Internacional** 2^a Ed., 3: 2874 (1990).

MATSUMOTO, S. et al. Thermodynamic analysis of the phase equilibria of the Nb-Ni-Ti system. **Materials Transactions**, 46 (12), 2005. 2920-2930.

MATTH, J. Measuring Transformation Temperatures in TiNinol Alloys. Disponível em: <<http://jmmedical.com/resources/211/MeasuringTransformation-Temperatures-in-TiNinol-Alloys.html>> Acesso: 15/11/2011.

MCALARNEY, M. E., OSHIRO, M. A., MCALARNEY, C. A. Effects of titanium dioxide passive film crystal structure, thickness, and crystallinity on C3 adsorption. **The International Journal of Oral & Maxillofacial Implants**, v. 11, p. 73–80, 1996.

MCCORMICK, J. P. **Cyclic Behavior of Shape Memory Alloys: Material Characterization and Optimization**. School of Civil and Environmental Engineering Georgia Institute of Technology, 2006.

METIKOŠ-HUKOVIĆ M., KWOKAL A., and PILJAC J., The influence of niobium and vanadium on passivity of titanium-based implants in physiological solution, **Biomaterials**, v. 24, n. 21, p. 3765–3775, 2003.

MIRJALILI, M. et al. Comparative study on corrosion behavior of Nitinol and stainless steel orthodontic wires ins simulated saliva solution in presence of fluoride ions. **Materials Science and Engineering**. v.1; p.2084 - 2093. 2013.

MONTENEGRO, I. N. S. **Estudo das ligas titânio-zircônio resultantes do processo de fundição plasma-skull para aplicações como biomateriais**. 2007. Tese (doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Programa de Pós-Graduação em Química.

NG, K. W; MAN, H. C. and YUE, T. M. Characterization and corrosion study of TiNi laser surface alloyed with Nb or Co, **Appl. Surf. Sci.**, 2011.

OLEFJORD, I., HANSSON, S. Surface analysis of four dental implant systems. **The International Journal of Oral & Maxillofacial Implants**, v. 8, p. 32–40, 1993.

ORDEN, A. C. VAN. Corrosive response of the interface tissue to 316L stainless steel, Ti-based alloy and cobalt-based alloys. **The dental implant**, p. 1–25, 1985.

ORÉFICE, Rodrigo L.; PEREIRA, Marivalda M. de.; MANSUR, Herman S. **Biomateriais: Fundamentos & Aplicações**. 1a. ed. Rio de Janeiro: Cultura Médica: Guanabara Koogan, 2012. 537 p.

OTSUKA, K.; KAKESHITA, T. Science and Technology of Shape-Memory Alloys: New Developments. **MRS BULLETIN**, p. 91-98. 2002.

OTSUKA, K., REN, X. Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys. **Progress in Materials Science**, 50, pp. 516-528, 532-544, 561-566, 587-590, 632, 633. (2005).

OZAKI, T.; MATSUMOTO, H.; WATANABE, S.; HANADA, S. Beta Ti Alloys with Low Young's Modulus. **Materials Transactions**, v. 45, n. 8, p. 2776–2779, 2004.

PETRINI, L. e MIGLIAVACCA F. Biomedical Applications of Shape Memory Alloys. Review Article|Open Access. 2011.

PHILLIPS, J.D. Development of texture contrast soils by combination of bioturbation and translocation. **Catena**, v.70: p. 92-104, 2007.

PIRES, A. L. R.; BIERHALS, A. C. K.; MORAES, A. M. Biomateriais: tipos, aplicações e mercado. *Quimica Nova*, v. 38, n. 7, p. 957-971, 2015.

QUINTÃO, C. C. A. e BRUNHARO, I. H. V. P. “Fios ortodônticos: conhecer para otimizar a aplicação clínica”, **Rev. Dent. Press Ortod. e Ortop. Facial**, v. 14, n. 6, p. 144–157, 2009.

RAMAKRISHNA, S.; MAYER, J.; WINTERMANTEL, E.; LEONG, K. W. Biomedical applications of polymer-composite materials: A review. **Composites Science and Technology**, v. 61, n. 9, p. 1189–1224, 2001.

RAMOS, A. P.; CASTRO, W. B.; COSTA, J. D.; SANTANA, R. A. C. Influence of Zirconium Percentagem on Microhardness and Corrosion Resistance of $Ti_{50}Ni_{50-x}Zr_x$ Shape Memory Alloys. **Materials Research**, v. 24, p.1-9, 2019

REN, X.; OTSUKA, K. The role of softening in elastic constant c_{44} in martensitic transformation. **Scripta Materialia**, v.38; n.11, p. 1669-1675. 1998.

RONDELLI, G., Corrosion resistance tests on TiNi shape memory alloy., **Biomaterials**, v. 17, n. 20, p. 2003–2008, 1996.

SADOWAY, D. R.; FLENGAS, S. N. A New process for the separation of tantalum from niobium. **Metallurgical Transactions B**, v. 11, n. 1, p. 57–62, 1980.

SAEDI, S.; TURABI, A. S.; ANDANI, M. T.; et al. The influence of heat treatment on the thermomechanical response of Ni-rich NiTi alloys manufactured by selective laser melting. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 677, p. 204–210, 2016.

SASHIHARA, E. M. **Produção da Liga Ni-Ti com efeito de memória de forma em forno de fusão por feixe eletrônico e sua caracterização**. [S.l.]: 157f. Tese de Mestrado (Ciências), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Aeronáutica e Mecânica. Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2007.

SCHMALZ, G; GARHAMMER, P, Biological interactions of dental cast alloys with oral tissues. **Dent Mater**. v.18; n.5: p. 396-406. 2002.

SCHULZ, K. J., PIATAK, N. M. and PAPP, J. F. (2017). Niobium and tantalum (No. 1802-M). **US Geological Survey**.

SERJAK, W. A., **Technical Promotion Officer Tantalum-Niobium**. International Study Center, 40 Rue Washington, 1050 Brussels, Belgium. 2016.

SHABALOVSKAYA, Svetlana A. Surface, corrosion and biocompatibility aspects of Nitinol as an implant material. **Bio-medical materials and engineering**, v. 12, n. 1, p. 69-109, 2002.

SHABALOVSKAYA, S.; ANDEREGG, J.; VAN HUMBEECK, J. Critical overview of TiNinol surfaces and their modifications for medical applications. **Acta Biomaterialia**, v. 4, n. 3, p. 447–467, 2008.

SHABALOVSKAYA S. A., RONDELLI G. C., UNDISZ A. L., ANDEREGG J. W., BURLEIGH T. D., and RETTENMAYR M. E., The electrochemical characteristics of native Nitinol surfaces, **Biomaterials**, v. 30, n. 22, p. 3662–3671, 2009.

SIMÕES, J. DE B.; PEREIRA, F. F. R.; OTUBO, J.; ARAÚJO, C. J. DE. Caracterização Térmica de Uma Liga de TiNi Reprocessada por Fusão a Plasma e Injeção em Moldes Metálicos. **70° Congresso Anual da ABM, n. October**, p. 1141–1150, 2015.

SOARES, R. L. “Aplicações versáteis do nitinol com efeito de memória de forma (EMF) no desenvolvimento de produtos miniaturizados”, no. December, pp. 217–227, 2012.

SPAHN, D. R. et al. A diretriz européia sobre o manejo de grandes sangramentos e coagulopatias após trauma. **Cuidados críticos**, v. 23, n. 1, p. 98, 2019.

THOMPSON, S. A. An overview of nickel-titanium alloys used in dentistry. **International endodontic journal**, v. 33, n. 4, p. 297–310, 2000.

TONG Y. X., JIANG P. C., CHEN F., TIAN B., LI L., ZHENG Y. F., GUNDEROV D. V., and VALIEV R. Z., Microstructure and martensitic transformation of an ultrafine-grained TiNiNb shape memory alloy processed by equal channel angular pressing, **Intermetallics**, v. 49, p. 81–86, 2014.

TOSETTI, P. V. Ampliação de histerese de transformação de fase em ligas TiNi-Nb com efeito de memória de forma. ITA, São José dos Campos, SP, p. 252, 2015.

TOWHIG, E. et al. Mechanical, microstructural and thermal properties of a 50:50 at.% Nickel-Titanium alloy subjected to a dieless drawing process. **Acta Materialia, Casteltroy**, v. 68, p. 10, 2014.

UDOVENKO, V. A. et al. A study of the functional properties of alloy Ti-45% Ni-10% Nb with wide hysteresis of the martensitic transformation. **Metal science and heat treatment**, v. 42, n. 10, p. 353-356, 2000.

UHLIG, H. H. and REVIE, R. W. Uhlig’s corrosion handbook, v. 51. 2011.

VAZ, E. L. S.; ASSIS, A.; CODARO, E. N. Análise experimental da resistência à

corrosão e da velocidade de corrosão: uma proposta pedagógica. *Química Nova na Escola*, v. 31, n. 1, p. 61-64, 2011.

VILLARINHO, D. J. et al. Caracterização Parcial da Liga TiNiNOL autador através de pontos críticos de transformação de fases utilizando calorimetria diferencial de varredura. *Estudos Tecnológicos*, Porto Alegre, 2010.

WANG, J. **Multiple Memory Material Processing for Augmentation of Local Pseudoelasticity and Corrosion Resistance of NiTi-based Shape Memory Alloys**. 2013. Dissertação (mestrado) - Universidade de Waterloo, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.

WANG L., WANG C., ZHANG L. C., CHEN L., LU W., and ZHANG D., Phase transformation and deformation behavior of NiTi-Nb eutectic joined NiTi wires, **Sci. Rep.**, v. 6, no. 2015, p. 1–11, 2016.

WARTHA, E. J.; GUZZI FILHO, N. J.; JESUS, R. M. O experimento da gota salina e os níveis de representação em química. **Educación Química**, v. 23, n. 1, p. 55-61, 2012.

WEI, Liu; XINQING, Zhao. Mechanical properties and transformation behavior of NiTiNb shape memory alloys. **Chinese Journal of Aeronautics**, v. 22, n. 5, p. 540-543, 2009.

WEVER, D. J.; VELDHUIZEN, A. G.; VRIES, J. DE; BUSSCHER, H. J.; UGES, D. R. A; HORN, J. R. VAN. Electrochemical and surface characterization of a nickel-titanium alloy. **Biomaterials**, v. 19, n. 7-9, p. 761–769, 1998.

WIGGERS, W. D. S. **Estudo sobre a Influência do tratamento térmico na superelasticidade dos fios de Nitinol**. [S.l.]: 78f. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia de Materiais), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

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

WINKLER, T.; SASS, F.A.; DUDA, G.N. et al. A review of biomaterials in bone defect healing, remaining shortcomings and future opportunities for bone tissue engineering: the unsolved challenge. **Bone Joint Res.**, v.7, p.232-243, 2018.

WOLYNEC S, *Técnicas Eletroquímicas em Corrosão*. 49. ed. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2003.

XU, H. B.; MENG, L. J.; XU, J.; LI, Y.; ZHAO, X. Q. Mechanical properties and oxidation characteristics of TiNiAl(Nb) intermetallics. **Intermetallics**, v. 15, n. 5–6, p. 778–782, 2007.

YEUNG, K. W. K.; CHEUNG, K. M. C.; LU, W. W.; CHUNG, C. Y. Optimization of thermal treatment parameters to alter austenitic phase transition temperature of TiNi alloy for medical implant. **Materials Science and Engineering A**, v. 383, n. 2, p. 213–218, 2004.

YIN, Fuxing; YU, Liming; PING, Dehai. Modeling and control of the high damping behavior in Ti-Nb-O alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 521–522, p. 372–375, 2009.

YING C., HAI-CHANG J., LI-JIAN R., LI X. and XIN-QING Z., Mechanical behavior in NiTiNb shape memory alloys with low Nb content, **Intermetallics**, 2011.

ZHAO, T. LI, Y. XIANG, Y. ZHAO, X. and ZHANG, T. Surface characteristics, nano-indentation and corrosion behavior of Nb implanted TiNi alloy, **Surf. Coatings Technol.**, v. 205, n. 19, p. 4404–4410, 2011.

ZHAO, X. YAN, X. YANG, Y. and XU, H. Wide hysteresis TiNi(Nb) shape memory alloys with low Nb content (4.5 at.%), **Mater. Sci. Eng. A**, 2006.

ZHENG H. X., MENTZ J., BRAM M., BUCHKREMER H. P., and STÖVER D., Powder metallurgical production of TiNiNb and TiNiCu shape memory alloys by combination of pre-alloyed and elemental powders, **J. Alloys Compd.**, v. 463, n. 1–2, p. 250–256, 2008.