



Universidade Federal de Campina Grande
Centro de Ciências e Tecnologia
Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica

**LIGA SUPERELÁSTICA Ti-25Nb (%at):
PROCESSAMENTO, CARACTERIZAÇÃO E
PROTÓTIPOS DE DISPOSITIVOS
IMPLANTÁVEIS**

Diego Jean Freitas Vieira Novais

Campina Grande - PB

30 de agosto de 2023

Diego Jean Freitas Vieira Novais

**LIGA SUPERELÁSTICA Ti-25Nb (%at):
PROCESSAMENTO, CARACTERIZAÇÃO E
PROTÓTIPOS DE DISPOSITIVOS IMPLANTÁVEIS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, da Universidade Federal de Campina Grande, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Universidade Federal de Campina Grande

Centro de Ciências e Tecnologia

Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica

Orientador: Dr. Carlos José de Araújo

Co-orientadora: Dra. Estephanie Nobre Dantas Grassi

Campina Grande - PB

30 de agosto de 2023

N9361 Novais, Diego Jean Freitas Vieira.
Liga superelástica Ti-25Nb (%at): processamento, caracterização e protótipos de dispositivos implantáveis / Diego Jean Freitas Vieira Novais. – Campina Grande, 2023.
110 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2023.
"Orientação: Prof. Dr. Carlos José de Araújo, Profa. Dra. Estephanie Nobre Dantas Grassi".
Referências.

1. Engenharia Mecânica – Processos de Fabricação. 2. Liga com Memória de Forma. 3. Superelasticidade – Ti-Nb. 4. Placa de Fixação Óssea. 5. Grampo Ortopédico. I. Araújo, Carlos José de. II. Grassi, Estephanie Nobre Dantas. III. Título.

CDU 621.01(043)

Diego Jean Freitas Vieira Novais

**LIGA SUPERELÁSTICA Ti-25Nb (%at): PROCESSAMENTO,
CARACTERIZAÇÃO E PROTÓTIPOS DE DISPOSITIVOS
IMPLANTÁVEIS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, da Universidade Federal de Campina Grande, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Trabalho apresentado em: 25/07/2023



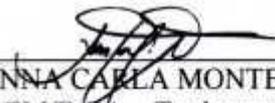
Prof. Dr. CARLOS JOSÉ DE ARAUJO
UFMG/CCT/UAEM/PPGEM
(ORIENTADOR)



Prof. Dr. WANDERLEY FERREIRA DE AMORIM JR.
UFMG/CCT/UAEM/PPGEM
(EXAMINADOR INTERNO)



Dr. ESTEPHANIE NOBRE DANTAS GRASSI
UFMG/PPGEM
(CO-ORIENTADORA EXTERNA)



Prof. Dr. ANNA CARLA MONTEIRO DE ARAÚJO
DEM/INSA – Toulouse (França)
(EXAMINADORA EXTERNA)

Campina Grande - PB

30 de agosto de 2023

Agradecimentos

Ao Grande Arquiteto do Universo pela vida.

À minha família por sempre terem me apoiado em minhas escolhas, em especial aos meus pais, Josevane e Suzy, e ao meu irmão, Josevane Filho.

À minha namorada, Virna, por todo o apoio e companheirismo ao longo desta jornada, por ser um porto seguro nos momentos mais difíceis e principalmente por ter me proporcionado diversos momentos de alegria.

Aos meus amigos, em especial aos irmãos que a vida me deu, Igor, Vivian, Layla e Eduardo, mas também a Nicole e Wesley, por sempre estarem presentes e pelos momentos de entretenimento que são sempre importantes.

Aos meus colegas do LaMMEA, os quais também considero amigos, em especial Paulo César, Railson, Antonio Claudio, Elthon, Francisco, José Henrique, Ícaro, Suzana, Carlos Eduardo, Jailson e Glauco por toda a troca de conhecimento e pelos valiosos conselhos.

Aos técnicos Joaquim, Cícero e Daniella pelos serviços prestados e também pelos momentos de descontração.

Aos meus orientadores, Prof. Carlos e Profa. Estephanie, por todo o empenho em me tornar um aluno e pessoa melhor, pela confiança depositada e por serem exemplos profissionais.

A todos os professores do Departamento de Engenharia Mecânica e do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da UFCG, em especial aos professores Renato e João Batista por sempre se mostrarem dispostos a apoiar seus alunos.

Aos laboratórios INT, do MCTI, e Certbio, da UFCG, por realizarem ensaios essenciais para o desenvolvimento da pesquisa e ao programa CATALISA ICT, do SEBRAE, pelo apoio dado na forma de capacitações e financeiro.

Aos órgãos CAPES e CNPq pelo apoio financeiro.

”Quando a partida de xadrez termina, o peão e o rei vão para a mesma caixa.”

— Provérbio chinês

Resumo

Ligas com Memória de Forma são materiais inteligentes que possuem a capacidade de recuperar grandes deformações quando comparados a materiais metálicos comuns, como o aço e o titânio. Entre estas ligas, as mais conhecidas são as do sistema Ni-Ti, como o NiTiNOL e as ligas Ti-Ni-Nb, que possuem baixo módulo de elasticidade e elevada resistência mecânica e a corrosão e por isso vêm sendo utilizadas em diversas áreas, incluindo a medicina. Contudo, o níquel presente nestas ligas é considerado tóxico e, em casos específicos, como desgaste da camada de óxido de titânio na superfície do material, pode expor o paciente à toxicidade do níquel. Desta forma, surge como opção para uso na área medicinal a liga Ti-Nb, que é composta somente de elementos biocompatíveis e possui outras propriedades desejáveis para tal uso, como elevada conformabilidade mecânica, resistência à corrosão e baixo módulo de elasticidade. Desta forma, este trabalho visa fabricar e caracterizar um liga Ti-25Nb (%at.), além de fabricar e testar protótipos de dispositivos médicos implantáveis: placas de fixação óssea (PFO) e grampos ortopédicos. A liga foi fabricada por fusão a arco em ambiente inerte e laminada a frio até uma redução de 90% na espessura do lingote, resultando em uma lâmina de Ti-Nb. O contorno externo da PFO, assim como o corte do grampo ortopédico, foi realizado por meio de corte por eletroerosão a fio, enquanto os furos internos foram feitos por furação com brocas de aço rápido. A liga Ti-Nb fabricada apresentou recuperação máxima de 1,5% de deformação, tensão máxima de 670 MPa e deformação máxima de 12,55% até a ruptura a 37 °C, temperatura corpórea humana média, além de apresentar módulo de elasticidade de 57,32 GPa em ensaio de tração e 52,7 GPa em ensaio de ultramicrodureza Vickers. Também se mostrou não citotóxica pelo método de difusão em ágar e apresentou predominância da fase β em ensaio de Difração de Raios-X (DRX) devido à presença de 0,814% (%at.) de oxigênio, atuando como supressor da formação da martensita ortorrômbica durante o resfriamento. A PFO de Ti-Nb apresentou rigidez flexural de 35,44 N/mm e rigidez estrutural em flexão de $3,06 \times 10^{-3}$ N/m², 1,54 vezes inferiores aos os valores obtidos para a PFO de aço, enquanto grampo ortopédico de Ti-Nb fabricado apresentou rigidez de 20,65 N/mm, 3,25 vezes menor que a do grampo fabricado em aço inoxidável. Diante disto, conclui-se que a liga Ti-Nb, por apresentar baixo módulo de elasticidade, superelasticidade e não ser citotóxico, é adequada para ser usada como material de dispositivos médicos implantáveis, conclusão corroborada pela comparação entre os dispositivos de Ti-Nb e os dispositivos de aço fabricados.

Palavras-chaves: Liga com Memória de Forma, Superelasticidade, Ti-Nb, Placa de fixação óssea, Grampo ortopédico.

Abstract

Shape Memory Alloys are smart materials that have the ability to recover large deformations when compared to common metallic materials such as steel and titanium. Among these alloys, the most common belong to the Ni-Ti system, such as NiTiNOL and Ti-Ni-Nb alloys, which have a low Young modulus and high mechanical strength and corrosion resistance, and therefore have been used in several areas, including medicine. However, the nickel content in these alloys is considered toxic and, in specific cases, such as wear of the titanium oxide layer on the surface of the material, can expose the patient to nickel toxicity. Thus, an option for use in the medical area is the Ti-Nb alloy, which is composed only of biocompatible elements and has other desirable properties, such as high mechanical conformability, corrosion resistance and low Young modulus. In this regard, this work aims to fabricate and characterize a Ti-25Nb (%at.) alloy, as well as to fabricate and test prototypes of implantable medical devices: bone plates and orthopedic staples. The alloy was fabricated by arc melting in an inert environment and cold rolled to a 90% reduction in ingot thickness, resulting in a Ti-Nb sheet. The outer contour of the bone plate, as well as the cutting of the bone staple, was performed by wire EDM cutting, while the inner holes were drilled using high-speed steel drills. The fabricated Ti-Nb alloy showed a maximum recovery of 1.5% strain, maximum stress of 670 MPa and maximum strain of 12.55% until rupture at 37 °C, the average human body temperature, in addition to presenting a Young modulus of 57.32 GPa in tensile test and 52.7 GPa in Vickers ultramicrohardness test. It also proved to be non-cytotoxic by agar diffusion method and showed predominance of β phase in X-ray diffraction (XRD) test due to the presence of 0.814% (%at.) oxygen, acting as a suppressor of orthorhombic martensite formation during cooling. The Ti-Nb bone plate presented bending stiffness of 35.44 N/mm and bending structural stiffness of 3.06×10^{-3} N/m², 1.54 times lower than the values obtained for the steel bone plate, while the Ti-Nb bone staple fabricated presented stiffness of 20.65 N/mm, 3.25 times lower than that of the staple fabricated in stainless steel. In face of this, it is concluded that the Ti-Nb alloy, by presenting low Young modulus, superelasticity and not being cytotoxic, is suitable to be used as a material of implantable medical devices, a conclusion corroborated by the comparison between the Ti-Nb devices and the fabricated steel devices.

Keywords: Shape Memory Alloy, Superelasticity, Ti-Nb, Bone plate, Bone staple.

Lista de ilustrações

| | |
|--|----|
| Figura 1 – Variação entre indivíduos de um osso do tornozelo humano, o tálus, ocasionada por variação idiossincrática no topo, dimorfismo sexual no meio e variação ontogenética no inferior da figura. | 18 |
| Figura 2 – PFO de Ti-6Al-4V para diferentes regiões: (a) ulna; (b) rádio; (c) clavícula; (d) olécrano da ulna; (e) tornozelo; (f) calcânhar. | 21 |
| Figura 3 – Valores de rigidez de placas de fixação óssea encontradas em estudos anteriores (barras laranjas) e os valores de rigidez de cada uma das condições de carga estudadas por MacLeod, Simpson e Pankaj (2018) (barras azuis). | 22 |
| Figura 4 – PFO de Ni-Ti fabricada por fundição de precisão por Gomes <i>et al.</i> (2021). | 22 |
| Figura 5 – Comparação entre o módulo de elasticidade da liga Ni-Ti superelastica fabricada por Gomes <i>et al.</i> (2021) e outros materiais, entre eles o osso humano. | 23 |
| Figura 6 – Orientação presumida para fabricação de placas de fixação óssea por processo de sinterização a laser (a). Parâmetros das estruturas celulares que foram variados (b). Algumas placas de fixação óssea analisadas e seus respectivos parâmetros (c). | 24 |
| Figura 7 – Exemplos de grampos comerciais das empresas BioMedical Enterprises, Inc. (a), EasyClip™(b) e BioPro®Memory Staple (c). | 25 |
| Figura 8 – (a) Guia de broca está sendo usada para fazer furos para o grampo em um modelo de pé sintético. (b) Modelo de pé mostrando dois grampos inseridos em ângulos retos um em relação ao outro. | 26 |
| Figura 9 – Diagramas tensão-deformação-temperatura representando o comportamento de LMF com Efeito Memória de Forma. | 29 |
| Figura 10 – Diagramas tensão-deformação-temperatura representando o comportamento de LMF com superelasticidade. | 30 |
| Figura 11 – Esquema de influência de alguns elementos de ligas no diagrama de fases em ligas de Ti. | 32 |
| Figura 12 – Estruturas cristalográficas das fases α' , α'' e β presentes em ligas de titânio que apresentam elementos β -estabilizadores. | 34 |
| Figura 13 – Esquema de diagrama de fases em ligas Ti-X tipo- β isomorfas, onde X pode ser Nb, V, Ta, Mo ou W. Na região superior do gráfico está indicado a microestrutura formada durante resfriamento rápido. | 35 |
| Figura 14 – Diagrama de fases de liga binária Ti-Nb. | 39 |
| Figura 15 – Estruturas cristalinas das fases β , α'' e α e seus respectivos parâmetros de rede. | 40 |

| | |
|---|----|
| Figura 16 – Dependência dos parâmetros de rede da martensita ortorrômbica α'' em relação à quantidade de nióbio. | 41 |
| Figura 17 – Dependência das deformações de rede da martensita ortorrômbica α'' em relação à quantidade de nióbio. | 41 |
| Figura 18 – Dependência das deformações de transformação em relação à quantidade de nióbio para diferentes direções cristalográficas em ligas binárias Ti-Nb e figura de polo inversa mostrando, por linhas de contorno, a dependência da deformação de transformação em função de três diferentes orientações. | 43 |
| Figura 19 – Gráfico tensão-deformação para diferentes composições de ligas binárias Ti-Nb. A seta pontilhada indica a deformação recuperada após aquecimento. | 44 |
| Figura 20 – Gráficos tensão-deformação de ligas Ti-22Nb-(0-2)O e Ti-27Nb a temperatura ambiente. | 45 |
| Figura 21 – Ilustração esquemática dos sítios onde se localizam os átomos de oxigênio (a1-a3) e relação entre a posição dos átomos e cada uma das variantes (b1-g1, b2-g2 e b3-g3). | 47 |
| Figura 22 – Gráficos tensão-deformação de ligas Ti-23Nb e (Ti-23Nb)-1O a temperatura ambiente obtidos por Tahara <i>et al.</i> (2011). | 47 |
| Figura 23 – Curvas de <i>DSC</i> obtidas por Tahara <i>et al.</i> (2011) para ligas Ti-23Nb e (Ti-23Nb)-1O. | 48 |
| Figura 24 – Fluxograma da pesquisa. | 49 |
| Figura 25 – Imagens da câmara de fusão com a carga de fusão disposta em cadinho de cobre e sob eletrodo de tungstênio (a). Em (b) é visto processo de fusão da liga Ti-25Nb por meio de fusão a arco. | 50 |
| Figura 26 – CAD do cadinho com cavidade em geometria de lingote. | 51 |
| Figura 27 – Esquema resumido do processo de obtenção da chapa da liga Ti-25Nb. | 51 |
| Figura 28 – Vista isométrica do sistema utilizado durante os tratamentos térmico dos elementos de Ti-Nb (a) e vista isométrica do mesmo sistema com corte para visualização do reservatório de água (b). | 53 |
| Figura 29 – Gabarito para marcação dos pontos rastreados pelo AVE. Em (a) está representada a vista isométrica da montagem, enquanto em (b) está a vista isométrica explodida. | 55 |
| Figura 30 – Corpo de prova em máquina de ensaio (a) e montagem para ensaio de tração com câmara térmica e vídeo-extensômetro (b). | 55 |
| Figura 31 – Deformação aplicada em função do tempo de ensaio de tração com aumento gradual da deformação. | 56 |
| Figura 32 – Deformação recuperada e deformação máxima aplicada em ensaio de tração com aumento gradual da deformação. Na imagem é visto um dos ciclos que compõem o ensaio. | 57 |

| | |
|--|----|
| Figura 33 – Tensão máxima atingida pela liga (σ_{Max}) e as tensões para deformação de 1% durante o carregamento e durante o descarregamento ($\sigma_{Carregamento}^{1\%}$ e $\sigma_{Descarregamento}^{1\%}$, respectivamente). Na imagem é vista a isoterma realizada a 37 °C. | 58 |
| Figura 34 – Imagens do catálogo de placas de fixação óssea e parafusos do sistema <i>Le Fórte</i> da empresa Jeil Medical Corporation (Coreia do Sul). | 60 |
| Figura 35 – Placa de fixação óssea comercial utilizada como modelo para medidas principais. | 60 |
| Figura 36 – Gabarito em aço para furação da PFO em vista isométrica (a) e vista isométrica explodida (b). | 61 |
| Figura 37 – Montagem de ensaio de flexão em quatro ponto em placas de fixação óssea. | 62 |
| Figura 38 – Capturas de tela retiradas de catálogo de grampos ortopédicos <i>Easy-Clip®</i> da empresa <i>Stryker</i> (Suíça). Em (a) é visto grampo com formato em "U" com pernas desiguais e em (b) é visto a região de aplicação de grampos de diferentes tamanhos. | 63 |
| Figura 39 – Montagem de ensaio de tração e flexão combinados para grampos ortopédicos. | 64 |
| Figura 40 – Lingote de Ti-25Nb (a) e chapa de Ti-25Nb (b) obtida após laminação a frio da pastilha. | 65 |
| Figura 41 – Imagem obtida durante ensaio de <i>EDS</i> de liga Ti-Nb fabricada. | 66 |
| Figura 42 – Resultado de ensaio de difração de raios-X em liga Ti-Nb. | 68 |
| Figura 43 – Resultado de ensaio de DRX obtidos por Li <i>et al.</i> (2018) em liga Ti-38Nb-0,13O (a), Ti-38Nb-0,24O (b) e Ti-38Nb-0,46O (c) em percentual mássico. As composições convertidas para percentual atômico são: Ti-24Nb-0,47O (a), Ti-24Nb-0,87O (b) e Ti-24Nb-1,66O (c). | 69 |
| Figura 44 – Resultado do ensaio de tração com aumento gradativo de deformação aplicada realizado na liga Ti-Nb. | 70 |
| Figura 45 – Deformação recuperada em função da deformação máxima aplicada | 71 |
| Figura 46 – Resultado de ciclagem em tração realizado na liga Ti-Nb. | 72 |
| Figura 47 – Variação das tensões de transformação direta inicial e final em função da quantidade de ciclos em liga Ti-25Nb. | 73 |
| Figura 48 – Segundo ciclo das isotermas realizadas em CP de Ti-Nb ciclado. | 74 |
| Figura 49 – Tensão máxima atingida pela liga (σ_{Max}) e as tensões para deformação de 1% durante o carregamento e durante o descarregamento ($\sigma_{Carregamento}^{1\%}$ e $\sigma_{Descarregamento}^{1\%}$, respectivamente) em isotermas a diferentes temperaturas. | 75 |
| Figura 50 – Valores de ultramicrodureza (HV) e módulo de elasticidade (GPa). | 76 |
| Figura 51 – Microscopias retiradas após ensaio de citotoxicidade <i>in vitro</i> : controle negativo (a), controle positivo (b) e amostras de Ti-Nb (c) e (d). | 78 |

| | |
|---|-----|
| Figura 52 – Placa de fixação óssea de Ti-Nb. | 79 |
| Figura 53 – Imagens obtidas em Microscopia Eletrônica de Varredura: PFO de Ti-Nb em ampliação de 30x (a), lateral da placa em ampliação de 130x (b), região cortada por eletroerosão a fio em ampliação de 100x (c) e detalhe do furo realizado com broca de aço rápido em ampliação de 100x (d). | 80 |
| Figura 54 – Resposta mecânica da PFO de Ti-Nb durante ciclagem realizada a 37°C. | 81 |
| Figura 55 – Deslocamentos residuais e recuperados durante carregamento e descarregamento cíclico aplicado na PFO de Ti-Nb. | 82 |
| Figura 56 – Comparativo entre resposta mecânica de PFO de Ti-Nb e PFO de aço inoxidável 420 durante ensaio de flexão em quatro pontos realizado a 37 °C. | 83 |
| Figura 57 – PFO de Ti-Nb e de aço inoxidável 420 antes (a) e depois do ensaio (b). Em ambas as figuras, a PFO de Ti-Nb está à esquerda da PFO de aço. | 84 |
| Figura 58 – Segundo ciclo das isothermas realizadas em PFO de Ti-Nb pré-ciclada. | 85 |
| Figura 59 – Força máxima atingida (F_{Max}) e as forças para deformação de 1 mm durante o carregamento e durante o descarramento ($F_{Carregamento}^{1\text{ mm}}$ e $F_{Descarregamento}^{1\text{ mm}}$, respectivamente) em isothermas a diferentes temperaturas em PFO de Ti-Nb. | 86 |
| Figura 60 – Grampo de Ti-Nb após tratamento térmico. | 87 |
| Figura 61 – Imagens de MEV do grampo ortopédico Ti-Nb. Grampo completo com ampliação de 25x (a). Região do final da perna do grampo de Ti-Nb com ampliação de 130x (b). Região dos serrilhados do grampo de Ti-Nb com ampliação de 115x (c). Detalhe do corte dos serrilhados do grampo Ti-Nb com ampliação de 1500x (d). | 88 |
| Figura 62 – Resultado de ciclagem em grampo ortopédico de Ti-Nb realizado a 37°C. | 89 |
| Figura 63 – Deslocamentos residuais e recuperados em cada ciclo. | 90 |
| Figura 64 – Comparação entre ensaios realizados em grampo de Ti-Nb e grampo de aço inoxidável 420. | 91 |
| Figura 65 – Grampos de Ti-Nb e de aço inoxidável 420 antes (a) e depois do ensaio (b). Em ambas as figuras, o grampo de Ti-Nb está à esquerda do grampo de aço. | 92 |
| Figura 66 – Segundo ciclo das isothermas realizadas em grampo de Ti-Nb pré-ciclado. | 93 |
| Figura 67 – Força máxima atingida (F_{Max}) e as forças para deformação de 1 mm durante o carregamento e durante o descarramento ($F_{Carregamento}^{1\text{ mm}}$ e $F_{Descarregamento}^{1\text{ mm}}$, respectivamente) em isothermas a diferentes temperaturas em grampo de Ti-Nb. | 94 |
| Figura 68 – Esquema da montagem dos blocos de ensaio e do grampo (a) e em destaque o triângulo ABC, com a adição dos segmentos de reta BD e CD e da distância d (b). | 109 |

Lista de tabelas

| | |
|---|----|
| Tabela 1 – Métodos de fixação interna para diferentes locais de fratura. | 20 |
| Tabela 2 – Valores limites de alguns elementos β -estabilizadores para obtenção da fase α' ou α'' | 33 |
| Tabela 3 – Valores de C_1 a C_6 mostrados na Figura 13 para a liga Ti-Nb. O valor de C_1 também foi baseado no trabalho de Kim e Miyazaki (2015). | 35 |
| Tabela 4 – Valores limites de alguns elementos β -estabilizadores para obtenção de 100 vol.% da fase β | 36 |
| Tabela 5 – Impacto biológico de alguns metais. | 38 |
| Tabela 6 – Relação entre os modos de relaxamento e as variantes correspondentes durante a transformação martensítica $\beta \rightarrow \alpha''$ | 46 |
| Tabela 7 – Sítios ocupados pelo oxigênio e suas respectivas direções de campo de deformação local e modos de embaralhamento favoráveis. | 46 |
| Tabela 8 – Parâmetros utilizados para usinagem por eletroerosão a fio. | 52 |
| Tabela 9 – Resultado do ensaio de Espectroscopia de Dispersão de Energia (<i>EDS</i>). | 66 |
| Tabela 10 – Resultados do ensaio de <i>GIF</i> realizado na liga Ti-Nb. | 67 |
| Tabela 11 – Médias e desvios padrão (DP) da deformação residual e da deformação recuperada. Foram analisados os cinco primeiros e cinco últimos ciclos. | 73 |
| Tabela 12 – Coeficientes de Clausius-Clapeyron para liga Ti-Nb, onde C^{σ}_{Max} , $C^{\sigma}_{Carregamento}$ e $C^{\sigma}_{Descarregamento}$ representam o coeficiente de Clausius-Clapeyron obtidos das tensões máximas, das tensões para deformação de 1% durante o carregamento e das tensões para deformação de 1% durante o descarregamento, respectivamente. | 75 |
| Tabela 13 – Resultados do ensaio de ultramicrodureza Vickers. | 76 |
| Tabela 14 – Dimensões médias da largura da PFO, do diâmetro interno dos furos e da distância entre furos. | 79 |
| Tabela 15 – Coeficientes de Clausius-Clapeyron para PFO de Ti-Nb, onde F_{Max} , $F^{1\text{ mm}}_{Carregamento}$ e $F^{1\text{ mm}}_{Descarregamento}$ representam o coeficiente de Clausius-Clapeyron obtidos das cargas máximas, das cargas para deslocamento de 1 mm durante o carregamento e das cargas para deslocamento de 1 mm durante o descarregamento, respectivamente. | 86 |
| Tabela 16 – Dimensões médias da largura da perna de das serras do grampo de Ti-Nb. | 87 |
| Tabela 17 – Coeficientes de Clausius-Clapeyron para grampo de Ti-Nb, onde F_{Max} , $F^{1\text{ mm}}_{Carregamento}$ e $F^{1\text{ mm}}_{Descarregamento}$ representam o coeficiente de Clausius-Clapeyron obtidos das cargas máximas, das cargas para deslocamento de 1 mm durante o carregamento e das cargas para deslocamento de 1 mm durante o descarregamento, respectivamente. | 94 |

Sumário

| | | |
|------------|---|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 15 |
| 2 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 17 |
| 2.1 | Ossos humanos | 17 |
| 2.2 | Fratura em ossos humanos | 18 |
| 2.2.1 | Recuperação de fratura em ossos humanos | 18 |
| 2.3 | Placas de fixação óssea | 19 |
| 2.4 | Grampos ortopédicos | 24 |
| 2.5 | Ligas com Memória de Forma (LMF) | 27 |
| 2.5.1 | Efeito de Memória de Forma | 28 |
| 2.5.2 | Superelasticidade | 30 |
| 2.6 | Ligas de titânio | 31 |
| 2.6.1 | Classificações de ligas de titânio | 31 |
| 2.7 | Ligas de titânio beta metaestáveis | 33 |
| 2.7.1 | Molibdênio equivalente | 36 |
| 2.8 | Ligas com Memória de Forma Ti-Nb | 37 |
| 2.8.1 | Efeito de elementos intersticiais | 44 |
| 3 | METODOLOGIA | 49 |
| 3.1 | Fabricação e caracterização da liga Ti-Nb | 50 |
| 3.1.1 | Fabricação da liga Ti-Nb | 50 |
| 3.1.2 | Caracterização composicional e detecção de fases | 54 |
| 3.1.2.1 | Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS) | 54 |
| 3.1.2.2 | <i>Gas Inert Fusion (GIF)</i> | 54 |
| 3.1.2.3 | Difração de Raios-X (DRX) | 54 |
| 3.1.3 | Caracterização mecânica | 54 |
| 3.1.3.1 | Ensaio de tração | 54 |
| 3.1.3.2 | Ultramicr dureza Vickers | 58 |
| 3.1.4 | Citotoxicidade <i>in vitro</i> da liga Ti-Nb | 58 |
| 3.2 | Fabricação e caracterização da placa de fixação óssea de Ti-Nb | 59 |
| 3.2.1 | Fabricação da placa de fixação óssea de Ti-Nb | 59 |
| 3.2.2 | Caracterização dimensional da placa de fixação óssea de Ti-Nb | 61 |
| 3.2.3 | Caracterização mecânica da placa de fixação óssea de Ti-Nb | 61 |
| 3.3 | Fabricação e caracterização do grampo ortopédico de Ti-Nb | 62 |
| 3.3.1 | Fabricação do grampo de Ti-Nb | 62 |
| 3.3.2 | Caracterização dimensional do grampo de Ti-Nb | 63 |

| | | |
|------------|---|------------|
| 3.3.3 | Caracterização mecânica do grampo de Ti-Nb | 63 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÕES | 65 |
| 4.1 | Fabricação e caracterização da liga Ti-Nb | 65 |
| 4.1.1 | Fabricação da liga Ti-Nb | 65 |
| 4.1.2 | Caracterização composicional e detecção de fases | 66 |
| 4.1.2.1 | Espectroscopia de Dispersão de Energia (<i>EDS</i>) | 66 |
| 4.1.2.2 | <i>Gas Inert Fusion (GIF)</i> | 67 |
| 4.1.2.3 | Difração de raios-X (<i>DRX</i>) | 68 |
| 4.1.3 | Caracterização mecânica da liga Ti-Nb | 69 |
| 4.1.3.1 | Ensaio de tração | 69 |
| 4.1.3.2 | Ultramicr dureza Vickers | 75 |
| 4.1.4 | Citotoxicidade <i>in vitro</i> da liga Ti-Nb | 77 |
| 4.2 | Fabricação e caracterização da placa de fixação óssea | 79 |
| 4.2.1 | Caracterização dimensional da placa de fixação óssea de Ti-Nb | 79 |
| 4.2.2 | Caracterização mecânica da placa de fixação óssea de Ti-Nb | 81 |
| 4.3 | Fabricação e caracterização do grampo ortopédico de Ti-Nb | 86 |
| 4.3.1 | Caracterização dimensional do grampo ortopédico de Ti-Nb | 87 |
| 4.3.2 | Caracterização mecânica do grampo ortopédico de Ti-Nb | 89 |
| 5 | CONCLUSÕES | 95 |
| 6 | SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS | 96 |
| | REFERÊNCIAS | 97 |
| | APÊNDICE A – DIMENSÕES DA CAVIDADE DO CADINHO UTILIZADO NA ÚLTIMA FUSÃO | 105 |
| | APÊNDICE B – CP DE TRAÇÃO E GABARITO PARA MARCAÇÃO DOS PONTOS | 106 |
| | APÊNDICE C – DIMENSÕES DA PLACA DE FIXAÇÃO ÓSSEA PROJETADA | 107 |
| | APÊNDICE D – DIMENSÕES DO GRAMPO ORTOPÉDICO | 108 |
| | APÊNDICE E – CÁLCULO DO DESLOCAMENTO APLICADO PARA ABERTURA TOTAL DO GRAMPO ORTOPÉDICO | 109 |

1 Introdução

As Ligas com Memória de Forma (LMF) vêm sendo cada vez mais utilizada em aplicações biomédicas. A principal funcionalidade destas ligas está na capacidade de recuperar grandes deformações, seja pela superelasticidade, onde a recuperação ocorre imediatamente após descarregamento mecânico, seja pelo Efeito Memória de Forma (EMF), onde a recuperação da deformação aparentemente plástica ocorre após aplicação de calor (ELAHINIA, 2015; RAO; SRINIVASA; REDDY, 2015; LAGOUDAS, 2008).

Entre as LMF, a que possui maior destaque em aplicações biomédicas são as ligas a base de Ni-Ti devido ao seu baixo módulo de elasticidade, elevada resistência mecânica, boa resistência a corrosão e biocompatibilidade. Estas ligas vêm sendo utilizadas como material para produção de dispositivos médicos, como stents, fios guia e grampos ortopédicos. Contudo, a alta concentração de Ni torna a biocompatibilidade da liga questionável, pois o níquel pode levar a efeitos prejudiciais à saúde humana, como genotoxicidade, carcinogênese e hipersensibilidade (KIM; MIYAZAKI, 2018a).

Sendo assim, vêm se buscando recentemente o desenvolvimento de LMF que possam melhor alinhar a funcionalidade das ligas do sistema Ni-Ti à segurança de uma melhor biocompatibilidade. Neste contexto, surgem as ligas Ti-Nb que, dependendo da composição e do processamento termomecânico, podem apresentar EMF ou superelasticidade. As ligas de Ti-Nb estão inseridas no grupo de ligas denominadas de *nickel-free*, ou seja, não possuem níquel em sua composição. Estas ligas são ideais para uso biomédico por conseguirem aliar propriedades desejáveis para tal uso, como excelente biocompatibilidade, elevada conformabilidade mecânica, resistência à corrosão e menor módulo de elasticidade comparado ao aço inoxidável (KIM; MIYAZAKI, 2018d; MIYAZAKI; KIM; HOSODA, 2006; KIM *et al.*, 2004a).

Uma potencial aplicação para a liga Ti-Nb está no desenvolvimento placas de fixação óssea (PFO) e de grampos ortopédicos, uns dos dispositivos de fixação interna mais utilizados na recuperação de fraturas ósseas. A função de um dispositivo de fixação interna é segurar os segmentos de osso fraturados na posição sem permitir cargas trativas na superfície fraturada e fornecer uma quantidade crítica de tensão de compressão na interface da fratura para acelerar a cicatrização óssea. Estes dispositivos internos devem ser rígidos o suficiente para fornecer a estabilidade mecânica necessária, mas não muito rígidos a ponto de prejudicar o processo de cicatrização ou potencialmente prejudicar os tecidos ósseos a longo prazo (ALI *et al.*, 1990; FOUAD, 2010; GOMES *et al.*, 2021).

Atualmente, as PFO e os grampos ortopédicos são fabricadas de diversos materiais, entre eles o aço inoxidável, ligas cobalto-cromo, ligas de titânio, como Ti-6Al-4V e Ni-Ti,

e materiais compósitos. Contudo, entre os materiais metálicos aplicados, apenas as ligas Ni-Ti apresentam módulo de elasticidade abaixo de 80 GPa, ao mesmo tempo em que, por ser uma LMF superelástica, é o único material que pode exercer compressão dinâmica e constante durante a recuperação. Além da possibilidade de aplicação no desenvolvimento de PFO, e pelas mesmas razões, as ligas Ti-Nb como a deste trabalho tem potencial para aplicação também em grampos ortopédicos (LOVALD; WAGNER; BAACK, 2009; FREMOND; MIYAZAKI, 1996).

Em face da necessidade de desenvolvimento de novas tecnologias para a área médica, existe uma busca por materiais que atendam melhor aos requisitos de implantes e fixadores ósseos: baixa massa específica, menor módulo de elasticidade, associados a biocompatibilidade e resistência à corrosão.

Atualmente, utiliza-se tanto materiais estruturais convencionais, como ligas de titânio comum, quanto materiais ativos, como LMF Ni-Ti, por exemplo. Contudo, no caso das LMF Ni-Ti, ainda existe o risco de que o níquel contido nas ligas Ni-Ti possa ser liberado para o corpo humano em caso de falha da camada de óxido de titânio ou outra camada superficial que o isola, podendo causar danos aos pacientes. Pensando nisso, o presente trabalho tem como justificativa contribuir para o desenvolvimento de Ligas com Memória de Forma Ni-*free* constituída somente de elementos biocompatíveis, evitando a reincidência cirúrgica causada por intoxicação por um possível implante ou fixador ósseo e que, em simultâneo, apresentem propriedades mecânicas adequadas para tal uso.

Desta forma, o objetivo da pesquisa é fabricar e caracterizar uma liga superelástica Ti-25Nb (%at.) e avaliar a possibilidade de desenvolvimento de dispositivos implantáveis (placa de fixação óssea e grampo ortopédico) a partir deste material.

2 Revisão bibliográfica

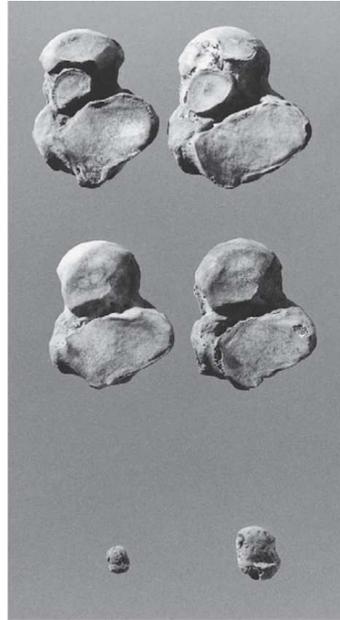
2.1 Ossos humanos

Os ossos são órgãos que atuam como componentes mecânicos essenciais ao sistema musculoesquelético e servem para proteger e sustentar os tecidos moles, para ancorar músculos, tendões e ligamentos e como alavancas rígidas que os músculos operam para produzir movimento. Os ossos também atuam na produção de células sanguíneas e no armazenamento de gordura e de elementos importantes, como o cálcio, essencial para a coagulação sanguínea e contração muscular. De forma geral, os ossos do corpo podem ser divididos em algumas formas básicas. Os ossos dos membros superiores e inferiores e muitos dos ossos da mão e do pé, geralmente chamados de ossos longos, têm forma tubular, com extremidades expandidas. Os ossos do crânio, ombro, pelve e caixa torácica tendem a ser planos e tabulares. Os ossos do tornozelo, punho e coluna são blocados e irregulares. Apesar dessa variedade de forma externa, a composição dos ossos tanto em níveis macroscópicos quanto microscópicos é constante. Macroscopicamente falando, todos os ossos do esqueleto adulto têm dois componentes estruturais básicos: osso compacto e osso esponjoso. O osso sólido e denso encontrado nas paredes dos eixos ósseos e nas superfícies externas do osso é chamado de osso compacto ou cortical. Nas articulações, o osso compacto coberto por cartilagem durante a vida é chamado de osso subcondral e é mais suave e brilhante do que o osso compacto não articular. Já o osso esponjoso, como o próprio nome sugere, possui uma estrutura esponjosa, porosa, leve e em formato de favo de mel. Esse osso é encontrado em protuberâncias onde os tendões se fixam, nos corpos vertebrais, nas extremidades dos ossos longos, em ossos curtos e entre os ossos planos. Esse osso canceloso ou trabecular recebe o nome das finas espículas ósseas (trabéculas) que o formam. A composição molecular e celular do tecido ósseo compacto e esponjoso é idêntica e é apenas a diferença na porosidade que separa esses tipos de ossos anatomicamente diferentes (WHITE; FOLKENS, 2005).

O osso é composto por tecidos dinâmicos que permitem o crescimento do indivíduo durante o seu desenvolvimento e, por ser moldado e remodelado pelas células que o compõem, a morfologia dos ossos é constantemente alterada durante a vida e, devido a fatores geográficos, idiossincráticos (fatores individuais, como acidentes, deformidades e estilo de vida), dimorfismo sexual (diferença entre sexos) e à ontogenia (desenvolvimento e crescimento ao longo da vida), a forma e o tamanho dos ossos e dentes também pode variar dramaticamente entre os indivíduos. A Figura 1 mostra a variação entre indivíduos de um osso do tornozelo humano, o tálus. Nos exemplos que estão em cima a diferença ocorre por fatores idiossincráticos, nos exemplos do meio pela diferença entre o sexo dos

indivíduos e nos exemplos de baixo, por fatores ontogenéticos (WHITE; FOLKENS, 2005).

Figura 1 – Variação entre indivíduos de um osso do tornozelo humano, o tálus, ocasionada por variação idiossincrática no topo, dimorfismo sexual no meio e variação ontogenética no inferior da figura.



Fonte: White e Folkens (2005)

2.2 Fratura em ossos humanos

A fratura óssea é definida formalmente como uma condição médica em que há uma quebra na continuidade do osso. As principais causas das fraturas são incidentes traumáticos, como quedas, acidentes, esportes e/ou por razões patológicas em que os ossos estão enfraquecidos devido a condições de saúde subjacentes, como osteoporose ou câncer/tumores ósseos (ZHANG *et al.*, 2022).

A classificação do tipo e localização da fratura mais amplamente adotado é a classificação da *OTA* (*Orthopedic Trauma Association*, EUA), que classifica as fraturas com um número que indica qual osso está quebrado (por exemplo, 1 para úmero); outro número que indica a localização da fratura (por exemplo, 1 para diáfise); depois um grupo (Tipo A1, por exemplo) e um subgrupo (Simples, Complexo, entre outros), ambos indicando a geometria da fratura (ERKAN, 2015; TOWNSEND *et al.*, 2016).

2.2.1 Recuperação de fratura em ossos humanos

A cicatrização de fraturas ósseas é um processo fisiológico complexo que envolve uma série de eventos consecutivos, incluindo a interação de diversos fatores celulares e biomecânicos. Cerca de 5% a 10% das fraturas ósseas não se recuperam adequadamente,

sendo comuns casos de cicatrização tardia ou não união da fratura (PIVONKA; DUNSTAN, 2012; PHILLIPS, 2005).

Existem dois padrões de cicatrização óssea: cicatrização primária e cicatrização secundária. A cicatrização primária ocorre quando o córtex ósseo faz uma tentativa direta de se unir após ser fraturado, embora seja raro. Esse tipo de cicatrização só acontece quando há uma restauração anatômica dos fragmentos da fratura por meio de fixação interna rígida, e a tensão entre os fragmentos deve ser mantida em níveis micrométricos. A maioria das fraturas se cura por cicatrização secundária, que envolve respostas no periósteo e nos tecidos moles ao redor, resultando na formação subsequente de um calo ósseo. Esse tipo de cicatrização ocorre por meio de micromovimentações, mas pode ser inibido pela fixação rígida. A cicatrização secundária envolve uma combinação de ossificação intramembranosa e endocondral, onde esses dois processos ocorrem sequencialmente ao longo de pelo menos cinco estágios distintos de cicatrização da fratura (PHILLIPS, 2005; CLAES; RECKNAGEL; IGNATIUS, 2012; EINHORN, 1998; EINHORN; GERSTENFELD, 2015).

A fixação interna que proporcione uma estabilização adequada para a cicatrização óssea é indispensável para a qualidade de vida do paciente. A utilização de uma fixação segura para permitir uma cicatrização adequada no osso em recuperação requer técnicas de fixação que possam evitar tensões e deformações elevadas e manter a compressão para estabilidade no local de fixação (GIANNOUDIS; SCHNEIDER, 2006; XU *et al.*, 2015; RÜDEN; AUGAT, 2016).

2.3 Placas de fixação óssea

As placas de fixação óssea (PFO) são os implantes mais comuns de fixação interna, apresentando muitas vantagens, como estabilidade, resistência a tração, resistência a compressão, resistência a cisalhamento, resistência a torção e resistência a flexão. A fixação interna para recuperação de fraturas ósseas só se tornou possível após a introdução de técnicas assépticas. Foi o cirurgião britânico Joseph Lister (1827-1912) que promoveu a ideia de intervenção cirúrgica estéril usando ácido carbólico (fenol) para esterilizar os instrumentos cirúrgicos e limpar feridas. Isso permitiu a Lister ter acesso interno a fraturas e corrigi-las com arames sem causar infecção e sepse. O conceito de fixação de fraturas com parafusos e placas foi introduzido por vários cirurgiões europeus, incluindo Carl Hansmann (1853-1917), William Arbuthnot Lane (1856-1943) e Albin Lambotte (1866-1956). Hansmann introduziu o conceito de fixação interna temporária com placas de aço revestidas de níquel. William Lane empregou uma variedade de placas de aço, parafusos e cabos para a fixação estável de fraturas, se possível com compressão entre os fragmentos ósseos para manter o alinhamento da fratura. Lambotte aumentou variedade dos tipos de implantes e fraturas tratáveis, levando à concepção da atual osteossíntese.

No entanto, todos os implantes usados naquela época eram destinados a falhar devido à corrosão do metal e eram necessários serem removidos logo após o término da cicatrização da fratura. O desenvolvimento de implantes a partir de ligas resistentes à corrosão que oferecessem força e poder de fixação suficientes para placas, parafusos, pinos e cabos requer conhecimento de engenharia. Isso eventualmente levou à introdução da liga de aço não-ferroso de cobalto com cromo e molibdênio, bem como de titânio e suas ligas. Na Tabela 1 estão dispostos os principais meios de fixação interna de fraturas comuns (LI *et al.*, 2020; AUGAT; RÜDEN, 2018; MICLAU; MARTIN, 1997).

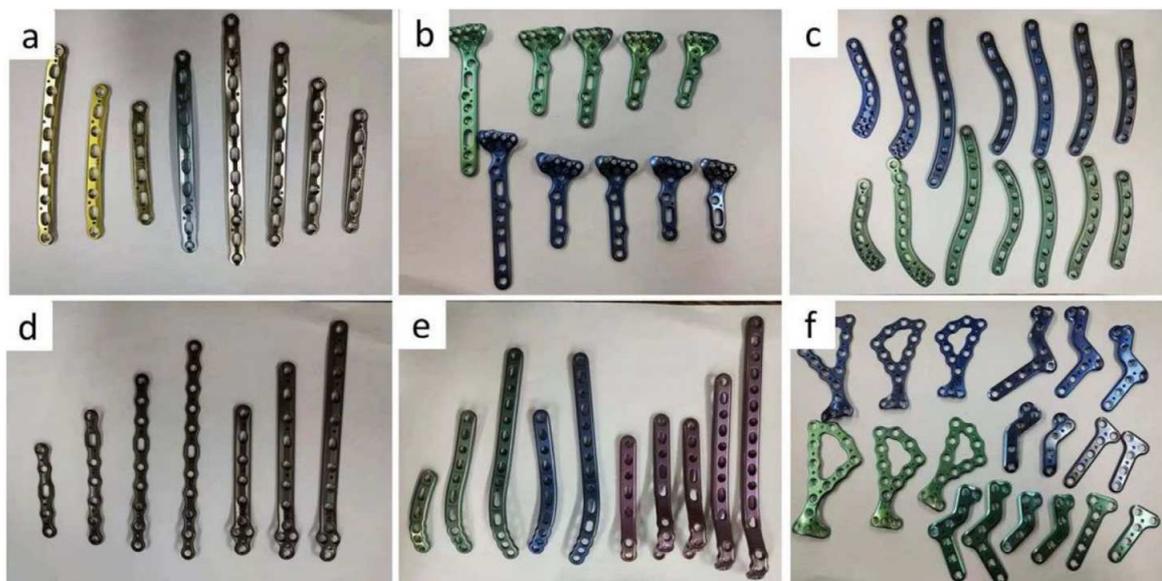
A primeira aplicação de liga de titânio em dispositivos médicos implantáveis data de 1940. Entre os tipos de ligas de titânio, que serão melhor descritos mais adiante na subseção 2.6.1, a aplicação de ligas α como material para implantes ortopédicos é limitada devido ao seu baixo desempenho mecânico. A maioria das ligas de titânio biomédicas são dos tipos $\alpha + \beta$, como o Ti-Al6-4V, e as β metaestáveis. Em comparação com os aços inoxidáveis, as ligas de titânio apresentam menor módulo de elasticidade, maior resistência mecânica, biocompatibilidade superior e maior resistência a corrosão. A Figura 2 apresenta diversos tipos de placas de fixação óssea de Ti-6Al-4V para uso em diversas regiões do corpo humano (LONG; RACK, 1998; GEETHA *et al.*, 2009; LI *et al.*, 2020).

Tabela 1 – Métodos de fixação interna para diferentes locais de fratura.

| Região da fratura | | Fixadores internos |
|--------------------|---------------------------|--|
| Cabeça | Fratura craniana | Arames, pinos e placas |
| | Fratura craniofacial | Arames, parafusos e placas |
| | Fratura clavicular | Hastes intramedulares e placas |
| Tronco | Fratura escapular | Parafusos e placas |
| | Fratura pélvica | Parafusos, placas e fixador externo |
| | Fratura espinhal | Hastes, parafusos pediculares e placas |
| Membros superiores | Fratura umeral | Hastes intramedulares, parafusos e placas |
| | Fratura ulnar e radial | Hastes intramedulares, parafusos e placas |
| | Fratura do metacarpo | Fixador externo, hastes intramedulares, parafusos e placas |
| | Fratura da falange | Fixador externo, hastes intramedulares, parafusos e placas |
| Membros inferiores | Fratura femoral | Hastes intramedulares, parafusos e placas |
| | Fratura da tíbia e fíbula | Hastes intramedulares, parafusos e placas |
| | Fratura do metatarso | Hastes intramedulares, parafusos e placas |
| | Fratura do calcânhas | Parafusos ou arames |

Fonte: adaptado de Li *et al.* (2020)

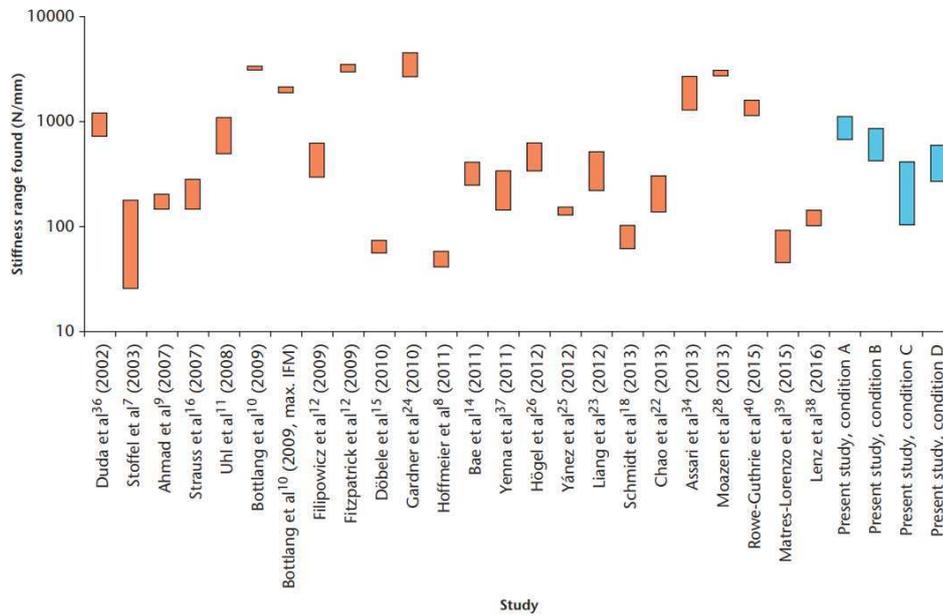
Figura 2 – PFO de Ti-6Al-4V para diferentes regiões: (a) ulna; (b) rádio; (c) clavícula; (d) olécrano da ulna; (e) tornozelo; (f) calcânhar.



Fonte: adaptado de Li *et al.* (2020)

MacLeod, Simpson e Pankaj (2018) examinaram, experimentalmente e numericamente, a influência que o método de fixação e aplicação de carga em placas de fixação tem sobre a rigidez produzida, a distribuição de tensão no osso e as tensões no fixador e concluíram que o método de carregamento é responsável por grande parte da diferença nos valores de rigidez relatados na literatura. Eles também mostraram que as descobertas contraditórias anteriores, como a influência da distância entre os parafusos mais internos e diferenças muito grandes nas cargas de ruptura, podem ser prontamente explicadas pela escolha da condição de carregamento mecânico. Na Figura 3, onde MacLeod, Simpson e Pankaj (2018) reuniram os valores de rigidez de placas de fixação óssea de diversos estudos anteriores, é possível constatar a divergência entre os valores de rigidez relatados na literatura.

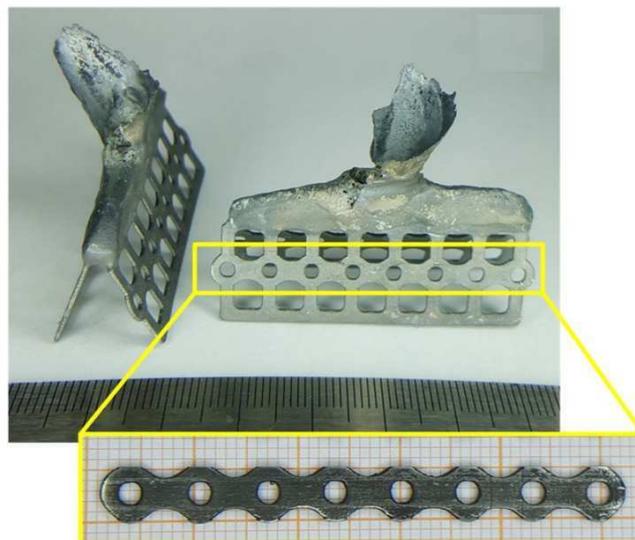
Figura 3 – Valores de rigidez de placas de fixação óssea encontradas em estudos anteriores (barras laranjas) e os valores de rigidez de cada uma das condições de carga estudadas por MacLeod, Simpson e Pankaj (2018) (barras azuis).



Fonte: MacLeod, Simpson e Pankaj (2018)

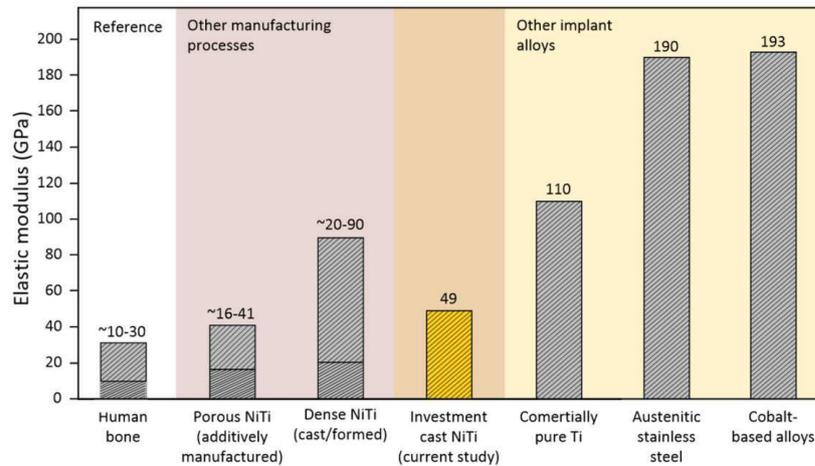
Gomes *et al.* (2021) desenvolveu uma placa de fixação óssea de Liga com Memória de Forma Ni-Ti superelástica, vista na Figura 4, por meio do processo de fundição por precisão. Na Figura 5 é vista uma comparação entre o módulo de elasticidade da liga fabricada, 45,9 GPa obtido por Análise Dinâmica Mecânica, e outros materiais, entre eles o osso humano.

Figura 4 – PFO de Ni-Ti fabricada por fundição de precisão por Gomes *et al.* (2021).



Fonte: Gomes *et al.* (2021)

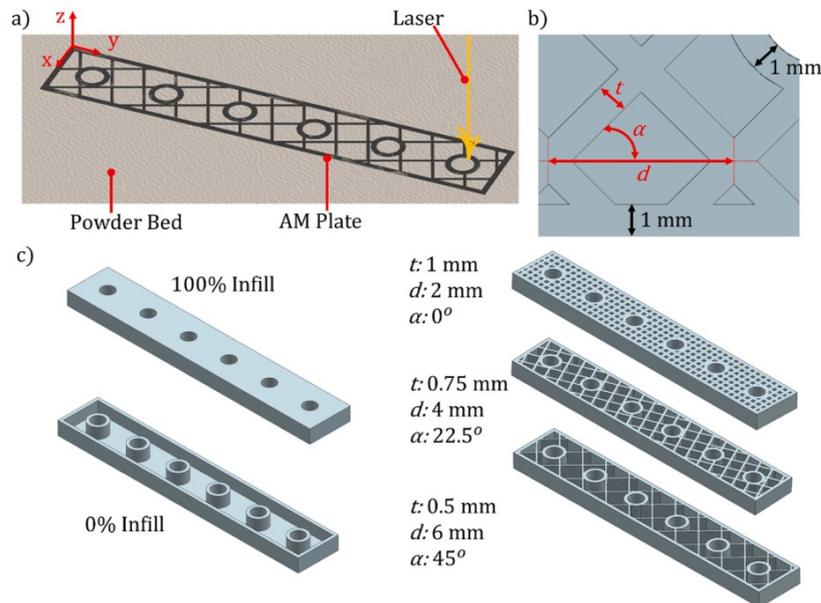
Figura 5 – Comparação entre o módulo de elasticidade da liga Ni-Ti superelastica fabricada por Gomes *et al.* (2021) e outros materiais, entre eles o osso humano.



Fonte: Gomes *et al.* (2021)

Subasi *et al.* (2023) realizou comparação em ambiente computacional entre placas de fixação óssea de Ti-Al-V constituídas de estruturas celulares com variados tamanhos de célula, espessuras de parede e orientações, vistas na Figura 6, onde *AM*, do inglês *Additive Manufacturing*, significa manufatura aditiva. Segundo o autor, estas placas, que podem ser obtidas por manufatura aditiva, demonstraram potencial aplicação por reduzirem a diferença entre a rigidez do osso humano e as placas de fixação óssea, e, conseqüentemente, evitarem possíveis complicações originadas por excesso de carga durante o processo de cicatrização óssea. Entre os resultados obtidos por Subasi *et al.* (2023), destaca-se que, com diferentes combinações de parâmetros de preenchimento da estrutura, é possível criar placas com até 68% de redução na rigidez em comparação com a placa com 100% de preenchimento. Além disso, a placa menos rígida entre as que foram simuladas apresenta uma distribuição de tensão média 53% maior na região do calo de cicatrização em comparação com a placa com 100% de preenchimento.

Figura 6 – Orientação presumida para fabricação de placas de fixação óssea por processo de sinterização a laser (a). Parâmetros das estruturas celulares que foram variados (b). Algumas placas de fixação óssea analisadas e seus respectivos parâmetros (c).

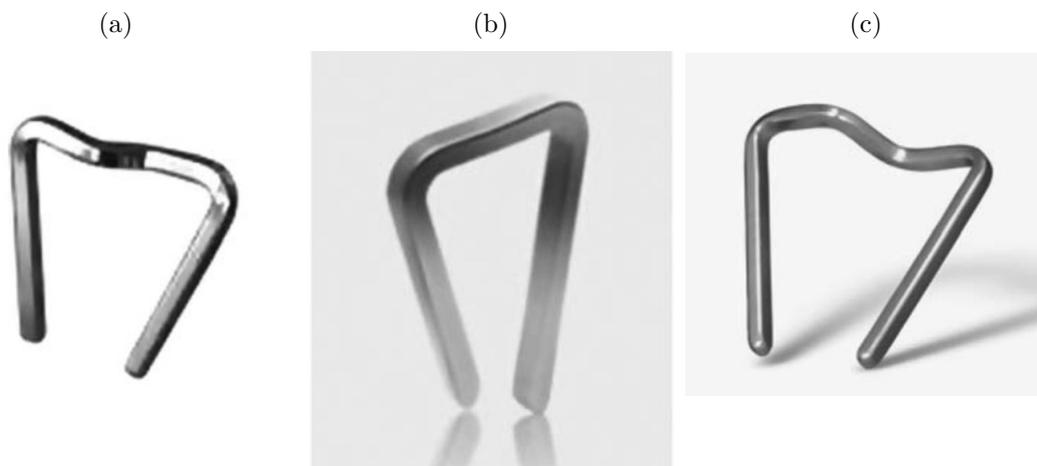


Fonte: Subasi *et al.* (2023)

2.4 Grampos ortopédicos

Grampos ortopédicos são dispositivos de fixação interna que são frequentemente utilizados no pé, tornozelo e mão para proporcionar alinhamento e estabilização óssea. A estabilidade da fixação assegura uma cicatrização óssea adequada após uma fratura ou procedimentos de fusão, ou seja, artrodese (BLITZ, 2009; SAFRANSKI; DUPONT; GALL, 2020). Na Figura 7 é possível observar alguns dos modelos de grampos ortopédicos encontrados no mercado.

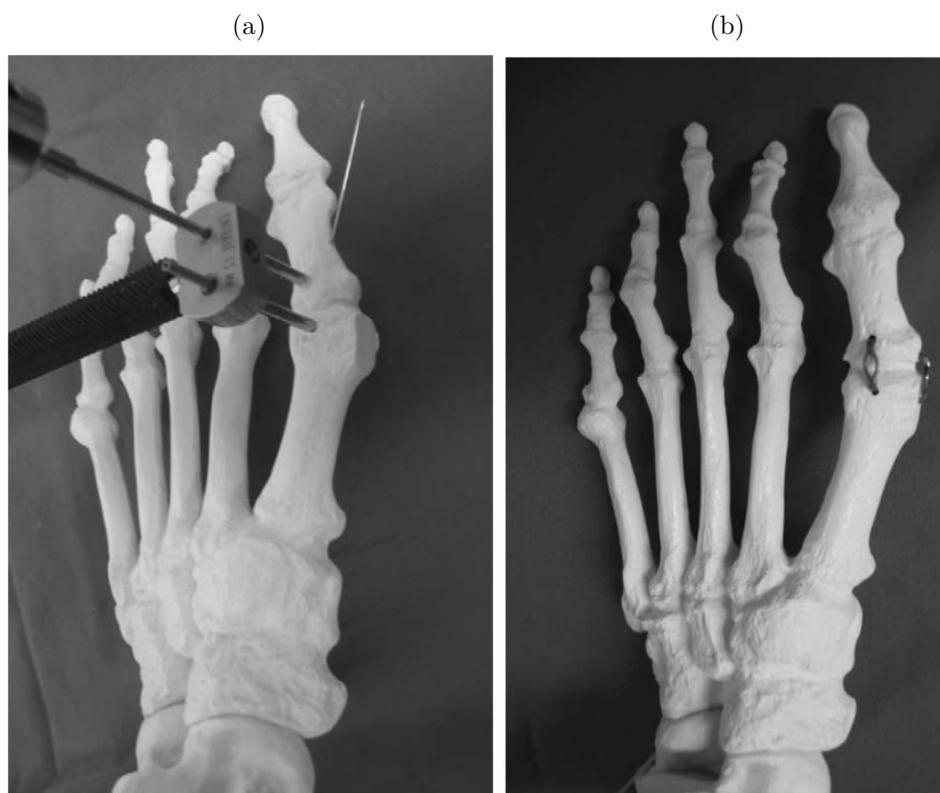
Figura 7 – Exemplos de grampos comerciais das empresas BioMedical Enterprises, Inc. (a), EasyClip™ (b) e BioPro® Memory Staple (c).



Fonte: Russell (2009).

Grampos ortopédicos são utilizados para uma variedade de procedimentos no pé e tornozelo desde 1906, incluindo artrodese tripla, osteotomia do calcâneo, fusões do antepé e mediopé, osteotomia de metatarsos menores e epifisiodesse. Entre as vantagens proporcionadas por grampos ortopédicos, pode-se incluir a aproximação dos fragmentos ósseos, inserção de visão direta, e tempo operatório tecnicamente menor em comparação com parafusos ósseos. A aplicação de grampos é realizada com uso de uma técnica de três etapas: fixação temporária, perfuração prévia dos orifícios e implantação e ajuste do grampo (MEREAU; FORD, 2006; NEUFELD *et al.*, 2002). Na Figura 8 é visto processo de furação em modelo sintético para fazer os furos que irão receber os grampo (a) e modelo sintético com grampos já inseridos (b).

Figura 8 – (a) Guia de broca está sendo usada para fazer furos para o grampo em um modelo de pé sintético. (b) Modelo de pé mostrando dois grampos inseridos em ângulos retos um em relação ao outro.



Fonte: Choudhary, Theruvil e Taylor (2004).

No entanto, grampos ósseos tradicionais demonstraram qualidade inconsistente de fixação, tendência a afrouxar, falta de compressão e volume excessivo. Para reduzir estas desvantagens, a principal alternativa é o uso de grampos ortopédicos fabricados a partir de Ligas com Memória de Forma, em específico as do grupo Ni-Ti, que permitem compressão contínua e dinâmica (MEREAU; FORD, 2006; NEUFELD *et al.*, 2002).

Wolfenden, Liberace e Ladin (1992) realizaram ensaio de flexão em quatro pontos como método para avaliação de grampos ortopédicos de aço. Eles analisaram alguns parâmetros, como dureza e resistência a tração do material, a medida da inclinação inicial da curva de flexão à medida que os grampos eram abertos e um fator que representa a diminuição da rigidez do grampo devido às dobras no grampo e constatou que os resultados apresentaram variações de até 20% em grampos de dimensões semelhantes, mas de diferentes fabricantes, enquanto os valores de dureza e resistência a tração dos materiais diferiram em no máximo de 5%, chegando à conclusão de que as variações observadas provavelmente se devem a diferenças no processo de fabricação. O ensaio de flexão em quatro pontos realizado neste estudo, mais tarde, foi inserido na norma ASTM F564-17:2017.

Curenton *et al.* (2021) realizou estudo numérico acerca do desempenho mecânico de grampos ortopédicos de NiTiNOL com Efeito Memória de Forma e Superelásticos com diferentes geometrias de base em modelos de ossos normais, osteopênicos e osteoporóticos. Foram registradas as forças de contato, a tensão e a deformação principais máximas no osso. Como resultado, mostrou que os grampos com 20 mm de comprimento de base proporcionam forças de contato mais altas e apresentam tensões mais baixas no osso quando comparado ao grampo ósseo com base de 15 mm, o que pode ser benéfico em ossos com propriedades mecânicas reduzidas. Além disso, mostrou que em ossos com osteopenia, os grampos de NiTiNOL com Efeito Memória de Forma e comprimento de base de 20 mm podem proporcionar mais alívio de tensão e compressão.

2.5 Ligas com Memória de Forma (LMF)

As Ligas com Memória de Forma (LMF) são ligas especiais que se distinguem dos materiais metálicos convencionais por sua capacidade para restaurar sua forma após grandes deformações, que podem exceder significativamente a real deformabilidade elástica do material. A razão fundamental para o comportamento único dessas ligas é a transformação de fase martensítica reversível, que possui um tipo específico de estrutura cristalográfica e cuja transformação ocorre no estado sólido. Ao resfriar o material da fase de alta temperatura (fase β , austenita), o material se transforma em uma fase de baixa temperatura (fase α , martensita). Essa transformação também pode ocorrer em baixa temperatura, já que ocorre sem a difusão de átomos. Como não ocorre difusão, a concentração local da composição química não é afetada e apenas a estrutura cristalina muda. Normalmente esta mudança na estrutura cristalina ocorre por um processo de cisalhamento, que pode ser descrito por um movimento coordenado e cooperativo de átomos na rede cristalina. Isso resulta na formação de cristais de martensita em placa, lenticulares ou aciculares (ELAHINIA, 2015).

Em materiais policristalinos comuns, a martensita também pode ser formada, embora estes materiais não apresentem memória de forma. Isto ocorre porque a transformação martensítica induz elevada tensão mecânica, que é compensada por um processo irreversível, como o escoamento. As Ligas com Memória de Forma, por sua vez, possuem elevado grau de reversibilidade mecânica devido ao fato de que, nestas ligas, a elevada tensão mecânica é compensada por processos de demaciação e acomodação favorável para uma variante diferente de martensita, que são processos reversíveis. Como não são gerados defeitos de rede nestes processos, este tipo de transformação martensítica que ocorre em LMF é conhecido como transformação de fase martensítica termoelástica (ALLAFI; REN; EGGER, 2002; BATAILLARD; BIDAUX; GOTTHARD, 1998).

Ligas com Memória de Forma podem apresentar três fenômenos: Efeito de Memória

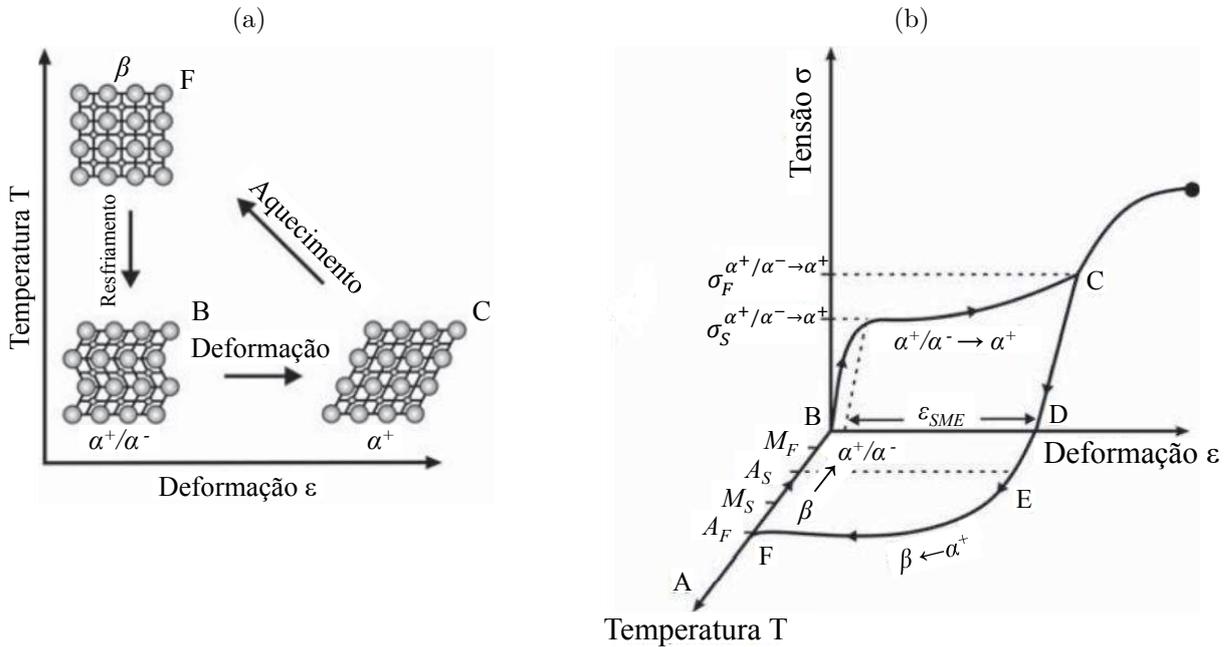
de Forma simples, Efeito de Memória de Forma duplo e superelasticidade (SE), também conhecida como pseudoelasticidade. Ambos Efeitos de Memória de Forma são termoinduzidos, ou seja, são observados após aumento da temperatura, enquanto a superelasticidade é observada imediatamente após descarregamento mecânico. Diversos fatores influenciam no tipo de fenômeno que será observado em uma LMF, mas pode-se destacar a composição da liga, tratamento termo-mecânico, microestrutura da liga e a temperatura ambiente (NISHIDA *et al.*, 2003; KARACA *et al.*, 2013).

2.5.1 Efeito de Memória de Forma

O Efeito de Memória de Forma (EMF), mostrado na Figura 9, é a capacidade destas ligas de recuperar a deformação residual após aquecimento. Ele ocorre quando a LMF é carregada mecanicamente abaixo da temperatura de austenitização inicial (A_S) de forma que a fase parental, martensita maclada (α^+/α^-), é transformada em martensita orientada (α^+), também conhecida como martensita demaçada. Com o descarregamento mecânico, por estar abaixo de A_S , é mantida a fase de martensita orientada e, após aquecimento para temperatura acima de A_S , ocorrerá a recuperação da deformação e o material retorna à forma inicial devido à transformação para a fase austenítica. Este comportamento pode ser observado na Figura 9b (ELAHINIA, 2015; RAO; SRINIVASA; REDDY, 2015).

Microscopicamente, nas ligas com EMF, após o resfriamento, a austenita formada após o aquecimento é então transformada em martensita maclada (transformação $\beta \rightarrow \alpha^+/\alpha^-$ na Figura 9a). No carregamento, a martensita maclada, devido à elevada deformação, é transformada em martensita orientada após ser atingida a tensão de transformação (transformação $\alpha^+/\alpha^- \rightarrow \alpha^+$). Durante o aquecimento, a martensita orientada é transformada em austenita e é macroscopicamente observada a recuperação da forma inicial ($\alpha^+ \rightarrow \beta$). Completando o ciclo mostrado na Figura 9a, após resfriamento, a austenita é novamente transformada em martensita demaçada sem mudança de forma ($\beta \rightarrow \alpha^+/\alpha^-$) (ELAHINIA, 2015).

Figura 9 – Diagramas tensão-deformação-temperatura representando o comportamento de LMF com Efeito Memória de Forma.



Fonte: adaptado de Elahinia (2015).

Na Figura 9b, no ponto A o material apresenta a fase austenítica. Com resfriamento a partir deste ponto para abaixo da temperatura de transformação martensítica final, M_F , é observado a fase martensítica maclada, que começa a ser formada a partir da temperatura de transformação martensítica inicial, M_S . Com carregamento mecânico sob temperatura constante a partir do ponto B, a martensita maclada é deformada elasticamente até que seja atingida a tensão de transformação inicial da martensita maclada para a martensita demaçada ($\sigma_S^{\alpha^+/\alpha^- \rightarrow \alpha^+}$). Esta transformação é somente finalizada após ser atingido o ponto C, onde é alcançada a tensão de transformação final, $\sigma_F^{\alpha^+/\alpha^- \rightarrow \alpha^+}$. Após o ponto C, o carregamento mecânico promove uma deformação elástica da martensita demaçada até que se atinga a tensão de escoamento desta variante martensítica, a partir de onde a deformação é plástica e permanente.

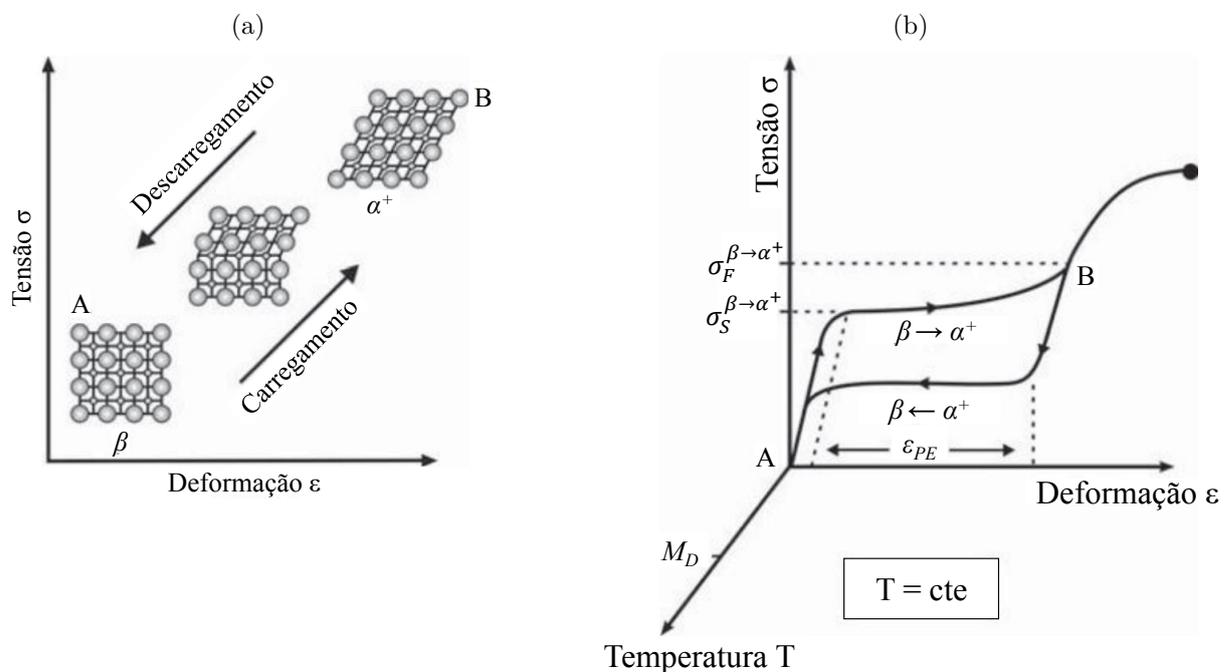
A remoção do carregamento mecânico no ponto C resulta em na recuperação elástica linear até o ponto D, onde é mantida a variante demaçada da martensita. Neste ponto, a deformação não recuperada é chamada de deformação residual, ϵ_{EMF} , que pode ser recuperada com o aumento da temperatura do material. A transformação da martensita demaçada para austenita é iniciada com o aquecimento até A_S , no ponto E. No ponto F, quando é atingida a temperatura de transformação austenítica final, A_F , o material apresenta em sua totalidade a fase austenítica e toda a deformação é recuperada (ELAHINIA, 2015).

2.5.2 Superelasticidade

Ao contrário do que ocorre no EMF, na superelasticidade não é necessário a mudança de temperatura para que a deformação pseudoplástica seja recuperada. Nas ligas superelásticas, a transformação de fase ocorre devido a um carregamento mecânico aplicado, onde a fase austenítica é transformada em martensita demaçada (transformação $\beta \rightarrow \alpha^+$), como mostra os esquemas da Figura 10. Após descarregamento, a martensita demaçada é transformada novamente em austenita, resultando na recuperação da forma inicial.

Para que a superelasticidade ocorra, a temperatura do material (T) deve estar entre a temperatura de austenitização final e a temperatura de destruição da martensita, M_D ($A_F < T < M_D$). A temperatura M_D é a temperatura limite em que fase austenítica é estável e, devido a isto, a martensita induzida por tensão não pode ser formada. Caso a temperatura do material esteja entre A_S e A_F , tem-se uma recuperação de forma parcial. Como mostra a Figura 10b, durante o carregamento e descarregamento, o material mostra uma histerese devido os diferentes níveis de tensão. Essa histerese corresponde bem ao comportamento mecânico dos tecidos humanos sob carga mecânica (LAGOUDAS, 2008; ELAHINIA, 2015; RAO; SRINIVASA; REDDY, 2015).

Figura 10 – Diagramas tensão-deformação-temperatura representando o comportamento de LMF com superelasticidade.



Fonte: adaptado de Elahinia (2015).

Na Figura 10b, com o material acima da temperatura A_F e abaixo da temperatura M_D , apresentando somente a fase austenita, o carregamento a partir do ponto A promove

deformação elástica da fase austenítica. A partir da tensão de transformação direta inicial ($\sigma_S^{\beta \rightarrow \alpha^+}$), a martensita demaçada é formada ($\beta \rightarrow \alpha^+$) e a partir do momento em que se atinge a tensão de transformação direta final ($\sigma_F^{\beta \rightarrow \alpha^+}$), no ponto B, o material apresenta em sua totalidade martensita demaçada induzida por tensão. A deformação induzida pelo carregamento é totalmente recuperada com a remoção da carga (ε_{PE}), retornando ao ponto A, caracterizando a transformação inversa da fase martensítica para a fase austenítica ($\beta \leftarrow \alpha^+$). Neste ponto, toda a deformação aplicada foi recuperada (LAGOUDAS, 2008; ELAHINIA, 2015; RAO; SRINIVASA; REDDY, 2015).

2.6 Ligas de titânio

O titânio é um átomo classificado como metal de transição encontrado em diversos minerais como o rutilo e a ilmenita e é abundante na crosta terrestre (FONSECA, 2016). O titânio puro possui densidade de 4,5 g/cm³, ponto de fusão de 1668 °C, resistência mecânica à tração entre 240 e 690 MPa, módulo de elasticidade de 130 GPa e excelente resistência a corrosão (AZEVEDO, 2017; LONG; RACK, 1998). Entre as ligas de titânio mais conhecidas encontram-se o titânio comercialmente puro (TiCP), as ligas Ni-Ti e as ligas Ti-Al-V.

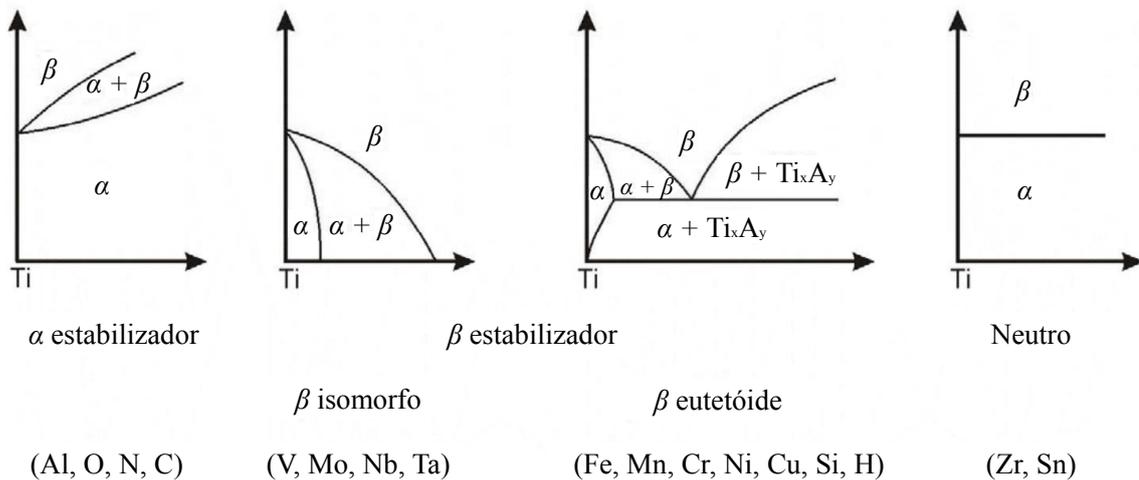
2.6.1 Classificações de ligas de titânio

Ligas de titânio apresentam duas formas alotrópicas: hexagonal compacta (HC), denominada α , estável abaixo de 882 °C, e cúbica de corpo centrado (CCC), denominada β , estável acima de 882 °C (BÖNISCH, 2016; FONSECA, 2016; AZEVEDO, 2017). Contudo, algumas ligas podem apresentar outras fases, dependendo do processamento termomecânico empregado, formando ligas que podem ser classificadas a partir da composição e da microestrutura apresentada (KOLLI; DEVARAJ, 2018).

A temperatura de transição entre as fases β e α pode ser alterada com a adição de alguns elementos de liga: Al, Ga, Ge, O, N e C, conhecidos como α -estabilizadores ou alfa-gênicos, aumentam a temperatura de transição, enquanto os elementos conhecidos como β -estabilizadores ou beta-gênicos reduzem esta temperatura. Os elementos beta-gênicos são classificados como isomorfos, como V, Mo, Nb e Ta, ou eutetoides, como Fe, Mn, Cr, Ni, Cu, Si e H. Em geral, os β -isomorfos necessitam de maiores concentrações de elementos de liga para reduzir a β -*transus* e se decompõem em $\alpha + \beta$, ao passo que os β -eutetoides são mais potentes estabilizadores e tendem a se decompor em $\alpha + \text{Ti}_x\text{A}_y$, onde A é o elemento beta-gênico adicionado. Sn e Zr são conhecidos como elementos neutros, já que seus efeitos sobre a β -*transus* são pouco significativos e atuam ora como β -estabilizadores em baixas concentrações, ora como α -estabilizadores em concentrações mais elevadas (LÜTJERING; WILLIAMS, 2007; KIM; MIYAZAKI, 2015; SOUZA, 2020; ILLARIONOV *et al.*, 2020). A

Figura 11 mostra a influência destes elementos nos respectivos diagramas de fases.

Figura 11 – Esquema de influência de alguns elementos de ligas no diagrama de fases em ligas de Ti.



Fonte: adaptado de Lütjering e Williams (2007).

Ligas de titânio são classificadas principalmente em três grupos: ligas α , ligas $\alpha + \beta$ e ligas β ou tipo- β . As ligas α incluem o titânio comercialmente puro e as ligas que apresentam somente elementos alfa-gênicos. Nestas ligas, a fase α é predominante, mas também é encontrado pequenas quantidades de outras fases. São geralmente utilizadas em aplicações não estruturais onde baixa resistência mecânica e elevada resistência a corrosão são apreciáveis. Nestas ligas é comum encontrar Al e pequenas quantidades de elementos intersticiais, como oxigênio, carbono e nitrogênio, atuando como estabilizadores da fase α (KOLLI; DEVARAJ, 2018; SOUZA, 2020).

As ligas $\alpha + \beta$ apresentam uma mistura das fases α e β e são utilizadas em aplicações que exigem elevada resistência mecânica, boa tenacidade, boa resistência a fadiga e excelente resistência a corrosão. As ligas $\alpha + \beta$ incluem as ligas Ti-6Al-4V (wt. %), Ti-6Al-6V-2Sn (wt. %) e Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo (wt. %). Estas ligas geralmente apresentam em sua composição Al como elemento alfa-gênico e V e Mo como β -estabilizadores (KOLLI; DEVARAJ, 2018).

Por fim, as ligas β , que incluem as ligas quase- β , β metaestáveis e β , apresentam predominantemente a fase β , mas podem também apresentar pequenas frações das fases α , ω e martensíticas (α' e α''). São utilizadas em aplicações em que é necessário elevada resistência mecânica, boa tenacidade, excelente resistência a corrosão e boa conformabilidade. Fazem parte deste grupo de ligas de titânio as ligas metaestáveis Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr

(wt. %), conhecida como Beta C, utilizada em molas e fixadores em aeronaves e Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr (wt. %), utilizada em implantes, além da liga quase- β Ti-11,5Mo-6Zr-4,5Sn (wt. %), conhecida como TMA (do inglês *titanium-molybdenum alloy*), utilizada como arco ortodôntico (KOLLI; DEVARAJ, 2018).

2.7 Ligas de titânio beta metaestáveis

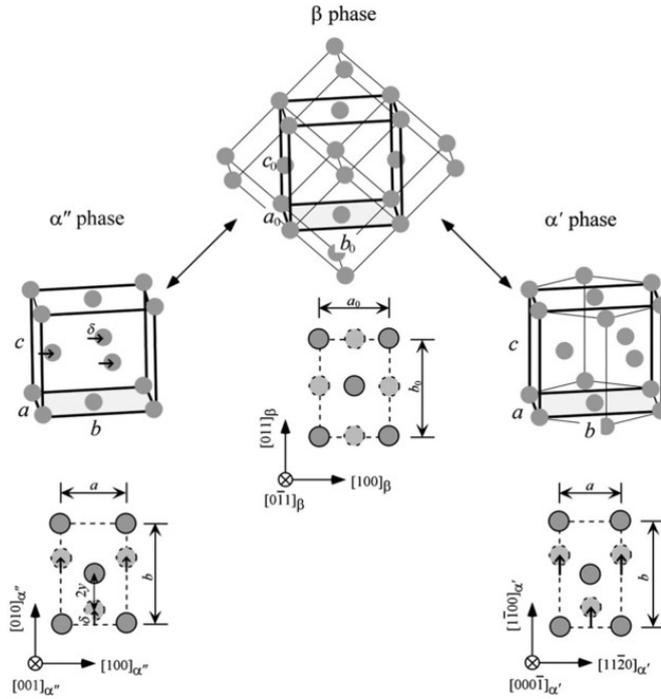
As ligas de titânio tipo- β podem reter a fase β de forma metaestável à temperatura ambiente, dependendo da quantidade de elemento β -estabilizador presente na liga. Ligas de titânio que contém elementos β -estabilizadores apresentam, após resfriamento rápido a partir da fase β ou quando submetidas a deformações, transformação martensítica entre a fase β para α' (hexagonal compacta) ou α'' (ortorrômbica) dependendo da proporção dos elementos de liga. A martensita α' , que possui a mesma estrutura cristalográfica da fase α , é formada quando há baixa quantidade do elemento β -estabilizador, enquanto a fase α'' é formada quando a quantidade deste elemento é superior à quantidade crítica α'/α'' . Esta quantidade crítica varia para cada elemento β -estabilizador (KIM; MIYAZAKI, 2015). A Tabela 2 mostra o limite de quantidade de alguns elementos β -estabilizadores para se obter a fase α' ou α'' . Se a quantidade for inferior a α'/α'' , ocorre a fase α' . Se for superior, obtém-se a fase α'' . As transformações $\beta \rightarrow \alpha'$ e $\beta \rightarrow \alpha''$ ocorrem por meio de deformações na rede cristalina de β . Para α'' essas deformações são levemente reduzidas em relação a α' , o que conduz a um menor endurecimento da martensita, refletindo em níveis mais baixos de resistência mecânica. As estruturas cristalinas presentes nas fases α' , α'' e β podem ser vistas na Figura 12.

Tabela 2 – Valores limites de alguns elementos β -estabilizadores para obtenção da fase α' ou α'' .

| Elemento β -estabilizador | α'/α'' | | Referências |
|---------------------------------|--------------------|-----------|---------------------------------------|
| | at. % | wt. % | |
| Molibdênio (Mo) | 2 | 3,93 | Kim e Miyazaki (2015) |
| Nióbio (Nb) | 6 - 7,2 | 11 - 13,1 | Kim e Miyazaki (2015), Bönisch (2016) |
| Tântalo (Ta) | 9 | 27,21 | Kim e Miyazaki (2015) |

Fonte: adaptado de Kim e Miyazaki (2015).

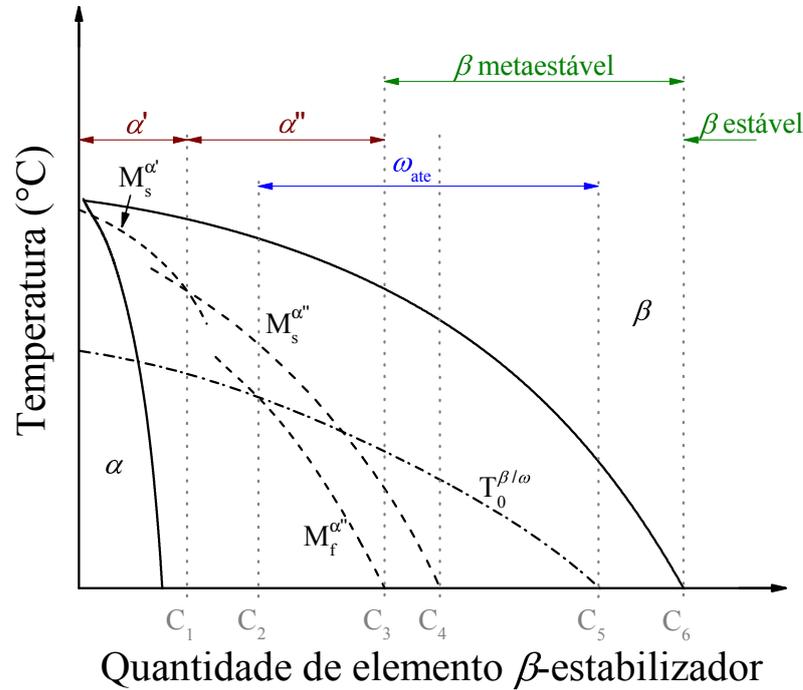
Figura 12 – Estruturas cristalográficas das fases α' , α'' e β presentes em ligas de titânio que apresentam elementos β -estabilizadores.



Fonte: Kim e Miyazaki (2018b).

Em ligas de titânio metaestáveis é possível também, através de transformação atérmica por meio de resfriamento lento a partir do campo de fase β ou isotérmica por tratamento de envelhecimento em baixa temperatura, que a fase β dê origem às fases ω_{ate} (hexagonal) ou ω_{iso} (trigonal), respectivamente, que possuem maior dureza e fragilidade em relação às fases α e β (MIYAZAKI; KIM; HOSODA, 2006; FONSECA, 2016; BÖNISCH, 2016; SOUZA, 2020). A Figura 13 mostra uma ilustração de diagrama de fases metaestáveis para ligas Ti-X tipo- β isomorfos, onde X pode ser Nb, V, Ta, Mo ou W.

Figura 13 – Esquema de diagrama de fases em ligas Ti-X tipo- β isomorfas, onde X pode ser Nb, V, Ta, Mo ou W. Na região superior do gráfico está indicado a microestrutura formada durante resfriamento rápido.



Fonte: adaptado de Bönisch (2016).

Os valores de C_1 até C_6 para liga binária Ti-Nb são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3 – Valores de C_1 a C_6 mostrados na Figura 13 para a liga Ti-Nb. O valor de C_1 também foi baseado no trabalho de Kim e Miyazaki (2015).

| Quantidade de β -estabilizador | Característica | Quantidade de nióbio | |
|--------------------------------------|---|----------------------|----------------|
| | | at. % | wt. % |
| C_1 | $M_s^{\alpha'} = M_s^{\alpha''} = \alpha'/\alpha''$ | 6 - 7,2 | 11 - 13,1 |
| C_2 | $M_f^{\alpha''} = T_0^{\beta/\omega}$ | ≈ 15 | $\approx 25,5$ |
| C_3 | $M_f^{\alpha''} =$ Temperatura ambiente | 17 - 22 | 28,5 - 35,4 |
| C_4 | $M_s^{\alpha''} =$ Temperatura ambiente | 25,5 | 39,9 |
| C_5 | $T_0^{\beta/\omega} = 100 \text{ }^\circ\text{C}$ | 35,8 | 52 |
| C_6 | $T_\beta = 100 \text{ }^\circ\text{C}$ | ≈ 100 | ≈ 100 |

Fonte: adaptado de Bönisch (2016)

Conforme a Figura 13, quando há baixo teor de β -estabilizador, a fase β se transforma na martensita hexagonal α' . Acima da concentração C_1 (α'/α''), a martensita ortorrômbica α'' é formada em vez de α' até a concentração C_4 , onde $M_s^{\alpha''}$ cai abaixo da temperatura final de têmpera T_q . Para teor de soluto superior a C_3 e inferior a C_6 , denotando concentrações onde $M_f^{\alpha''}$ e a linha T_β são iguais a T_q , β é retida por resfriamento

em um estado metaestável. Acima de C_6 , β é termodinamicamente estável. Em adição a estas transformações, a transição alotrópica metaestável $\omega \leftrightarrow \beta$ dá origem à possibilidade de β ser transformada atermicamente na estrutura ω_{ate} , fase que compete com a fase α'' para ser formada a partir da fase β . Portanto, assumindo que ω_{ate} requer β como sua fase parental, $\beta \rightarrow \omega_{ate}$ pode ser observado no intervalo de conteúdo de soluto entre C_2 e C_5 , em que $T_0^{\beta/\omega} > M_f^{\alpha''}$ e $T_0^{\beta/\omega} > T_q$ (BÖNISCH, 2016).

2.7.1 Molibdênio equivalente

Uma forma de verificar se uma liga de Ti retém a fase β na forma metaestável é através do cálculo do molibdênio equivalente ($[Mo]_{Eq}$), calculado pela Equação 2.1. A constante antes da concentração de cada elemento é a razão entre a concentração crítica de molibdênio para se obter somente a fase β metaestável após resfriamento rápido para temperatura ambiente e esta mesma concentração crítica para o correspondente elemento. Esta concentração crítica para formação de 100% de fase β consta na Tabela 4. Para que a liga seja do tipo β , é convencionalizado que $[Mo]_{Eq}$ seja maior ou igual a 10%wt (BANIA, 1994; TAHARA *et al.*, 2011; COTTON *et al.*, 2015; KOLLI; DEVARAJ, 2018).

$$\begin{aligned}
 [Mo]_{Eq} = & 1,0(\text{wt.}\% \text{ Mo}) + 0,67(\text{wt.}\% \text{ V}) + 0,44(\text{wt.}\% \text{ W}) \\
 & + 0,28(\text{wt.}\% \text{ Nb}) + 0,22(\text{wt.}\% \text{ Ta}) + 2,9(\text{wt.}\% \text{ Fe}) \\
 & + 1,6(\text{wt.}\% \text{ Cr}) + 1,25(\text{wt.}\% \text{ Ni}) + 1,70(\text{wt.}\% \text{ Mn}) \\
 & + 1,70(\text{wt.}\% \text{ Co}) - 1,0(\text{wt.}\% \text{ Al})
 \end{aligned} \tag{2.1}$$

Tabela 4 – Valores limites de alguns elementos β -estabilizadores para obtenção de 100 vol.% da fase β .

| Elemento | Isomorfo ou eutetóide | Concentração crítica | |
|------------|-----------------------|----------------------|-------|
| | | at. % | wt. % |
| Molibdênio | Isomorfo | 5,3 | 10 |
| Nióbio | Isomorfo | 22,5 | 36 |
| Tântalo | Isomorfo | 17,8 | 45 |
| Vanádio | Isomorfo | 14,2 | 15 |
| Tungstênio | Isomorfo | 7 | 22,5 |
| Cobalto | Eutetóide | 5,8 | 7 |
| Cobre | Eutetóide | 10,1 | 13 |
| Cromo | Eutetóide | 6 | 6,5 |
| Ferro | Eutetóide | 3 | 3,5 |
| Manganês | Eutetóide | 5,7 | 6,5 |
| Níquel | Eutetóide | 7,5 | 9 |

Fonte: Adaptador de Bania (1994)

Para a liga Ti-25%Nb (percentual atômico, 39,28% em percentual mássico), o molibdênio equivalente é igual a 10,1%. Sendo assim, é possível reter a fase β a temperatura ambiente desde que a liga seja resfriada rapidamente nesta liga.

A quantidade de Al pode ser substituída pelo alumínio equivalente ($[Al]_{Eq}$), onde é contemplado alguns elementos alfa-gênicos e neutros e é calculado pela Equação 2.2.

$$[Al]_{Eq} = 1,0(\text{wt.}\% \text{ Al}) + 0,17(\text{wt.}\% \text{ Zr}) + 0,33(\text{wt.}\% \text{ Sn}) + 10(\text{wt.}\% \text{ O} + \text{wt.}\% \text{ N}) \quad (2.2)$$

2.8 Ligas com Memória de Forma Ti-Nb

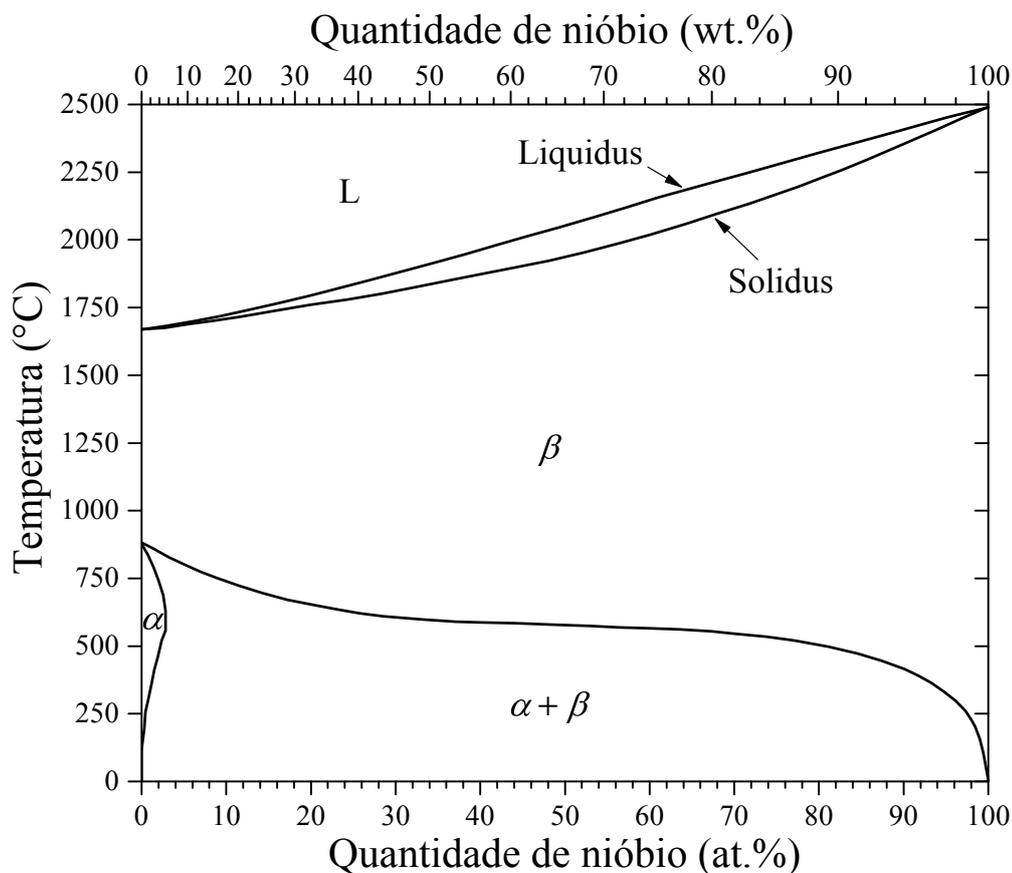
A necessidade pela busca de materiais com a funcionalidade das ligas Ni-Ti, juntamente com a hipersensibilidade e citotoxicidade do Ni, motivaram o desenvolvimento de ligas que apresentam comportamento superelástico ou de EMF sem a necessidade de se utilizar níquel. Um grupo de ligas com memória de forma que não possuem níquel em sua composição ou nenhum outro elemento tóxico ao corpo humano é a do sistema Ti-Nb (KIM *et al.*, 2004b; MIYAZAKI; KIM; HOSODA, 2006; KIM; MIYAZAKI, 2015). Na Tabela 5 mostrada a seguir, é possível observar o impacto biológico de elementos presentes nos blocos 3d, 4d e 5d e também dos elementos Al, Zn, e Sn, os quais são bastante utilizados como elementos de liga em ligas de titânio. A Figura 14 mostra o diagrama de fases da liga binária Ti-Nb.

Tabela 5 – Impacto biológico de alguns metais.

| Posição | Elemento | Biocompatível | Cancerígeno | Genotóxico | Mutagênico | Citotoxicidade | Alergênico | Propenso à corrosão | Outro | |
|---------|----------|---------------|--------------|--------------|--------------|----------------|--------------|---------------------|--------------|-----|
| 3d | Ti | Sim | Não | Não | Não | Média | Não | Não | Não | |
| | V | Não | Sim | Sim | Sim | Alta | Discutível | Não | Não | |
| | Cr | Não | Discutível | Sim | Sim | Alta | Sim | Não | Não | |
| | Mn | Não | Não | Sim | Não | Alta | Não | Sim | Não | |
| | Fe | Não | Não | Sim | Discutível | Média | Não | Sim | Não | |
| | Co | Não | Sim | Sim | Sim | Alta | Sim | Sim | Sim | |
| | Ni | Não | Sim | Sim | Sim | Alta | Sim | Sim | Sim | |
| | Cu | Não | Não | Sim | Sim | Alta | Sim | Sim | Sim | |
| 4d | Zr | Sim | Não | Não | Não | Baixa | Não | Não | Não | |
| | Nb | Sim | Não | Não | Não | Baixa | Não | Não | Não | |
| | Mo | Não | Discutível | Sim | Sim | Baixa | Sim | Sim | Sim | |
| | Tc | Não | Radioativo | | | | | | | Sim |
| | Ru | Sim | Não | Não | Não | Média | Não | Não | Sim | |
| | Rh | Não | Sim | Sim | Sim | Alta | Desconhecido | Não | Não | |
| | Pd | Não | Sim | Não | Discutível | Média | Sim | Não | Não | |
| | Ag | Não | Não | Não | Não | Alta | Sim | Não | Sim | |
| 5d | Hf | Desconhecido | Desconhecido | Desconhecido | Desconhecido | Média | Não | Não | Desconhecido | |
| | Ta | Sim | Não | Não | Não | Baixa | Não | Não | Não | |
| | W | Não | Sim | Sim | Não | Média | Não | Sim | Não | |
| | Re | Desconhecido | Desconhecido | Desconhecido | Desconhecido | Desconhecida | Não | Não | Desconhecido | |
| | Os | Não | Desconhecido | Sim | Sim | Alta | Não | Sim | Não | |
| | Ir | Não | Não | Não | Sim | Alta | Não | Não | Sim | |
| | Pt | Não | Sim | Sim | Sim | Alta | Sim | Não | Não | |
| | Au | Sim | Não | Não | Não | Alta | Não | Não | Não | |
| Outra | Al | Não | Não | Sim | Não | Baixa | Não | Não | Sim | |
| | Zn | Não | Não | Não | Não | Alta | Não | Não | Sim | |
| | Sn | Sim | Não | Não | Não | Baixa | Não | Não | Sim | |

Fonte: adaptado de Banerjee e Williams (2013)

Figura 14 – Diagrama de fases de liga binária Ti-Nb.



Fonte: adaptado de Zhang, Liu e Jin (2001)

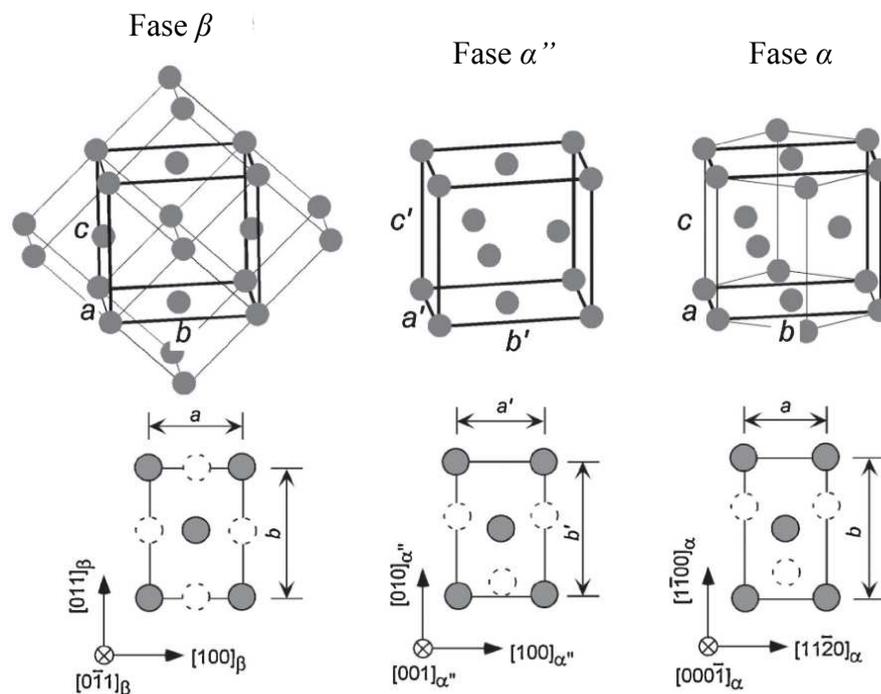
Ligas com memória de forma do sistema de Ti-Nb são ligas que podem apresentar tanto EMF quanto a superelasticidade à temperatura ambiente e possuem propriedades desejáveis em ligas para utilização no ramo biomédico, como excelente biocompatibilidade, elevada conformabilidade mecânica, resistência à corrosão e baixo módulo de elasticidade. Nestas ligas, o EMF e a superelasticidade ocorrem devido à transformação martensítica reversível e termoelástica entre a fase β e a martensita α . Contudo, um dos principais problemas encontrados nestas ligas é a baixa tensão de escoamento, que pode suprimir a principal propriedade das ligas com memória de forma, que é a recuperação de grandes deformações, por meio da plastificação do material antes mesmo que ocorra a transformação de fase ou logo após ocorrer a transformação de fase induzida por tensão. Também devido à baixa tensão de escoamento, a deformação recuperada varia entre 1,5 e 3%, abaixo dos 8% encontrado nas ligas Ni-Ti.

Uma forma de impedir que o escoamento do material ocorra de forma precoce é através do aumento da tensão de escoamento, que pode ser feita de três maneiras: através da adição de um ou mais elementos de liga; através de conformação mecânica severa; ou por meio de manipulação das fases presentes na liga, em especial da fase ω , que promove redução da ductilidade e aumento da resistência mecânica (MIYAZAKI; KIM; HOSODA,

2006; KIM *et al.*, 2006; KIM; MIYAZAKI, 2015).

Neste grupo de ligas com memória de forma, algumas propriedades como histerese térmica, estabilidade cíclica e deformação de transformação são afetadas pela compatibilidade geométrica entre a fase austenítica e a fase martensítica, ou seja, do quanto seus parâmetros de rede são próximos. Particularmente, a tensão de transformação é governada diretamente pelos parâmetros de rede da fase parental e da fase martensítica. A Figura 15 mostra uma ilustração esquemática exibindo as estruturas cristalinas das fases β , α'' e α e suas respectivas redes, de forma que a martensita ortorrômbica α'' é uma estrutura intermediária entre as fases β e α e seus parâmetros de rede variam com a quantidade de elemento betagênico (KIM; MIYAZAKI, 2015).

Figura 15 – Estruturas cristalinas das fases β , α'' e α e seus respectivos parâmetros de rede.

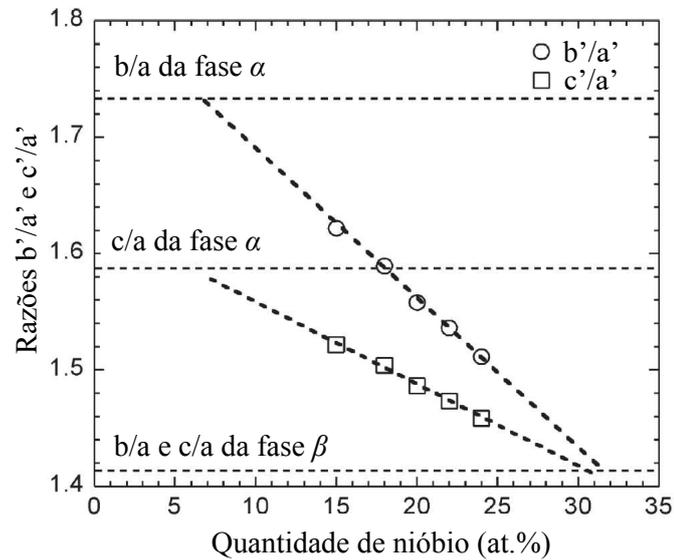


Fonte: adaptado de Kim e Miyazaki (2015).

Os parâmetros de rede a' e c' , os quais são os parâmetros de rede da fase ortorrômbica (α''), correspondem aos parâmetros de rede a e c da célula hexagonal da fase α , assim como também correspondem a a_0 e $\sqrt{2}a_0$ da célula cúbica de corpo centrado (fase β), respectivamente, onde a_0 é o parâmetro de rede da fase β . O parâmetro de rede b' na célula ortorrômbica corresponde a $\sqrt{3}a$ na célula hexagonal e a $\sqrt{2}a_0$ na célula cúbica de corpo centrado. A Figura 16 mostra a dependência das razões b'/a' e c'/a' da fase α'' em relação à quantidade de nióbio em ligas binárias Ti-Nb, onde se observa que tanto b'/a' quanto c'/a' diminuem conforme há aumento do teor de nióbio. Os valores de $b/a=1,732$, $c/a=1,586$ e $b_0/a_0=c_0/a_0=1,414$ são destacados com linhas pontilhadas ao longo do gráfico

(KIM; MIYAZAKI, 2015).

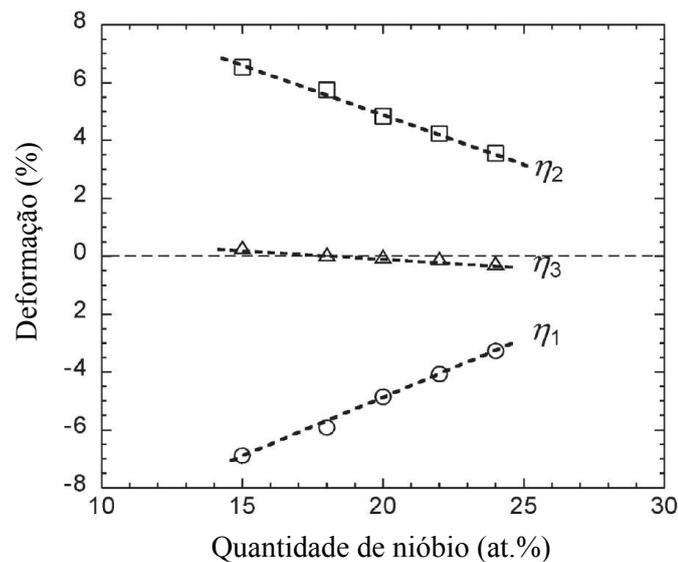
Figura 16 – Dependência dos parâmetros de rede da martensita ortorrômbica α'' em relação à quantidade de nióbio.



Fonte: adaptado de Kim e Miyazaki (2015).

As deformações de rede, η_1 , η_2 e η_3 , necessárias para formação da fase α'' a partir da fase β ao longo dos três principais eixos também são dependentes do teor do nióbio, conforme mostra a Figura 17. As equações para cálculo das deformações de rede são vistas no conjunto de equações 2.3.

Figura 17 – Dependência das deformações de rede da martensita ortorrômbica α'' em relação à quantidade de nióbio.



Fonte: adaptado de Kim e Miyazaki (2015).

$$\eta_1 = \frac{a' - a_0}{a_0}, \eta_2 = \frac{b' - \sqrt{2}a_0}{\sqrt{2}a_0}, \eta_3 = \frac{c' - \sqrt{2}a_0}{\sqrt{2}a_0} \quad (2.3)$$

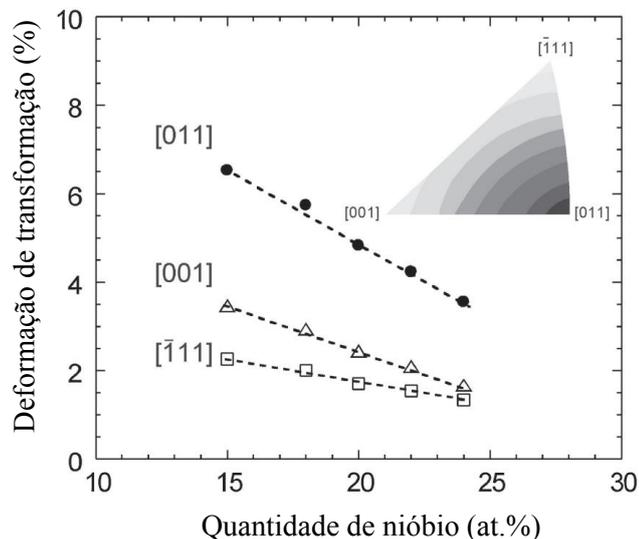
Como pode ser observado na Figura 17, duas deformações de rede, η_1 e η_2 , são aproximadamente iguais, mas com sinais opostos, enquanto a terceira, η_3 , possui valor muito pequeno quando comparado às demais, variando de -0,24% até 0,30%. Os pequenos valores assumidos por η_3 implicam que o cisalhamento invariante da rede (LIS, do inglês *lattice invariant shear*) não é influente na transformação martensítica.

Em ligas com memória de forma Ti-Nb, a deformação de transformação, ou seja, a deformação necessária para que ocorra toda a transformação martensítica, é extremamente dependente da orientação e do teor de nióbio. A deformação de transformação produzida pela distorção da rede cristalina em um monocristal pode ser calculada utilizando os parâmetros de rede da fase β , a_0 , e da martensita ortorrômbica, a' , b' , e c' . A matriz de distorção de rede \mathbf{T} em relação às coordenadas da fase β é dada pela matriz 2.4, enquanto a máxima deformação recuperável em cada coordenada em um monocristal é calculada por meio da Equação 2.5, onde \mathbf{x} é um vetor em determinada coordenada da fase austenítica que é transformado no vetor \mathbf{x}' devido à transformação martensítica, de forma que $\mathbf{x}' = \mathbf{T}\mathbf{x}$. A Figura 18 mostra a dependência da deformação de transformação em relação ao teor de nióbio para três diferentes orientações, [011], [001] e $[\bar{1}11]$, além de trazer também um triângulo estereográfico esquemático mostrando, por linhas de contorno, a dependência da deformação de transformação em função de três diferentes orientações (MIYAZAKI; KIM; HOSODA, 2006; KIM; MIYAZAKI, 2015).

$$\mathbf{T} = \begin{bmatrix} a'/a_0 & 0 & 0 \\ 0 & (b' + c')/2\sqrt{2}a_0 & (b' - c')/2\sqrt{2}a_0 \\ 0 & (b' - c')/2\sqrt{2}a_0 & (b' + c')/2\sqrt{2}a_0 \end{bmatrix} \quad (2.4)$$

$$\varepsilon_M^i = \frac{|\mathbf{x}'| - |\mathbf{x}|}{|\mathbf{x}|} \quad (2.5)$$

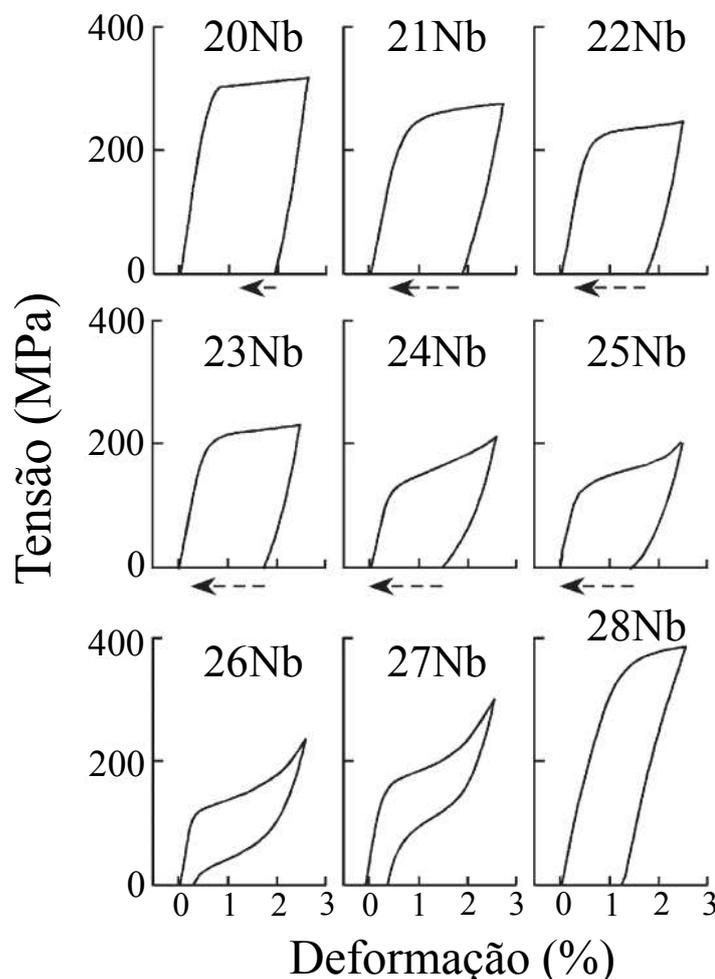
Figura 18 – Dependência das deformações de transformação em relação à quantidade de nióbio para diferentes direções cristalográficas em ligas binárias Ti-Nb e figura de polo inversa mostrando, por linhas de contorno, a dependência da deformação de transformação em função de três diferentes orientações.



Fonte: adaptado de Kim e Miyazaki (2015).

É possível observar pela Figura 18 que a deformação de transformação ao longo das três direções indicadas diminuem com o aumento da quantidade de nióbio. Além disso, a maior deformação de transformação é obtida ao longo da direção [011] da fase austenítica, que corresponde à direção [010] na fase α'' . Segundo Kim e Miyazaki (2015), uma grande textura de deformação de $\{100\}\langle 110\rangle$ é desenvolvida durante laminação a frio severa em ligas Ti- β . Além disso, grande textura de recristalização de $\{112\}\langle 110\rangle$ é desenvolvida durante homogeneização, o que implica que a maior deformação de transformação e, portanto, maior deformação recuperada, é obtida ao longo da direção de laminação tanto para a textura de deformação quanto de recristalização. Diminuição do teor de nióbio é outra maneira de aumentar a deformação de transformação, contudo isto ocasionaria também aumento nas temperaturas de transformação, de forma que o comportamento superelástico não fosse apreciado em temperaturas próximas à ambiente. Em ligas binárias Ti-Nb, a superelasticidade em temperatura ambiente é observada em ligas Ti-(25,5-27)at%Nb, enquanto o EMF é observado em Ti-(20-25)%at.Nb, como mostra a Figura 19.

Figura 19 – Gráfico tensão-deformação para diferentes composições de ligas binárias Ti-Nb. A seta pontilhada indica a deformação recuperada após aquecimento.

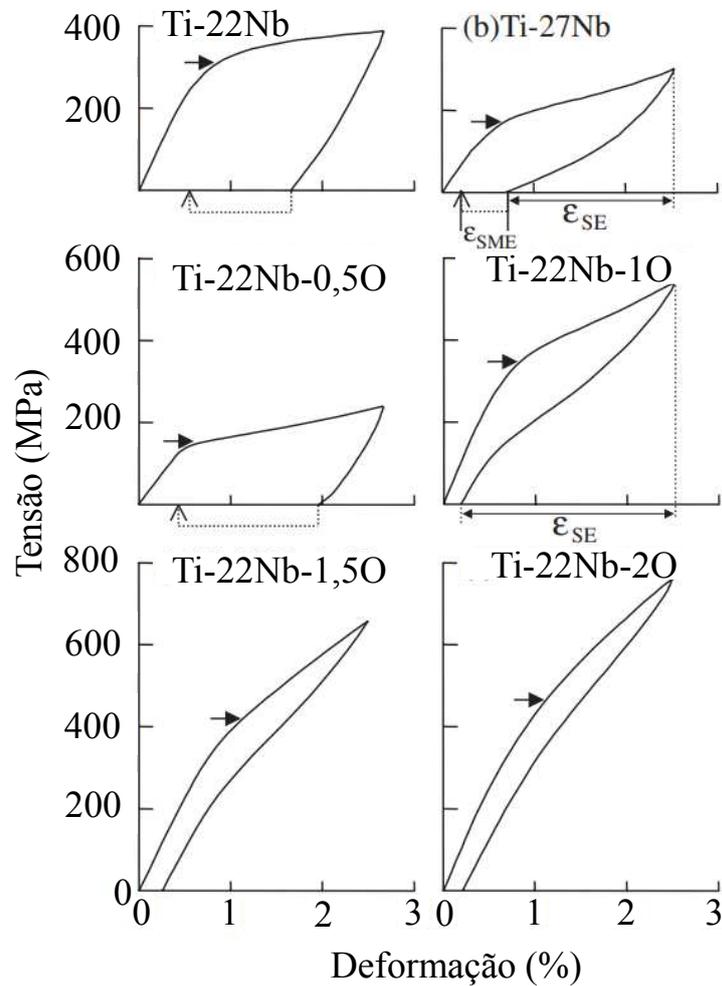


Fonte: adaptado de Kim e Miyazaki (2015).

2.8.1 Efeito de elementos intersticiais

Segundo Kim e Miyazaki (2015), elementos de ligas intersticiais, como oxigênio e nitrogênio, suprimem a transformação martensítica em ligas Ti-Nb e aumentam a tensão para que ocorra deformação plástica nestas ligas. Além disso, segundo Ramarolahy *et al.* (2012), os elementos intersticiais nitrogênio e oxigênio promovem aumento da tensão de transformação da fase β para a fase α'' induzida por tensão, mas sem alterar significativamente o módulo de elasticidade. Para ligas Ti-Nb, o aumento de 1 at% de O e N implica em decréscimo entre 160-200 K em M_S , fazendo com que ligas como e Ti-22Nb-(1-2)O apresentem comportamento superelástico em temperatura ambiente, como mostra a Figura 20 (KIM; MIYAZAKI, 2015; KIM *et al.*, 2005; TAHARA *et al.*, 2011; MIYAZAKI; KIM; HOSODA, 2006).

Figura 20 – Gráficos tensão-deformação de ligas Ti-22Nb-(0-2)O e Ti-27Nb a temperatura ambiente.



Fonte: adaptado de Kim *et al.* (2005).

Isto ocorre devido o aumento na distorção dos parâmetros de rede de variantes de nanodomínios favoráveis durante o ensaio de tração realizado pelos autores. A origem desse comportamento, que faz com que o mecanismo de superelasticidade seja diferente daqueles encontrados em ligas com memória de forma dos sistemas Ti-Ni e Ti-Nb binários, são as barreiras locais dos nanodomínio, ou seja, o rápido crescimento e aumento na tensão de distorção da rede de variantes de nanodomínio favoráveis foram suprimidas pelas variantes de nanodomínio desfavoráveis distribuídas aleatoriamente. Os nanodomínios são formados pela ocupação aleatória de átomos intersticiais em sítios octaédricos ao longo da fase β : existem três tipos de sítios octaédricos onde o oxigênio, por exemplo, pode ocupar na fase parental. Por exemplo, um átomo que ocupa o sítio C induz um campo de deformação local com direção $[001]$. A tensão gerada pode ser relaxada pelo embaralhamento de átomos em planos $(0\bar{1}0)$ adjacentes nas direções $[011]$ e $[0\bar{1}\bar{1}]$, o que corresponde cristalograficamente ao mesmo que o modo de relaxamento da transformação martensítica da fase β para a fase α ". Isto implica que átomos de oxigênio facilitam a

transformação martensítica localmente. Existem seis tipos de variantes de nanodomínios, onde cada um corresponde a seis tipos modos de embaralhamento da transformação da fase parental para a fase martensítica, dos quais quatro são favoráveis. As diversas variantes de nanodomínios atuam como barreiras locais contra o crescimento de outras variantes de nanodomínio, o que implica que os elementos intersticiais suprimem o longo alcance da transformação martensítica devido à presença de múltiplas variantes de nanodomínios, embora estas variantes facilitem a transformação martensítica localmente. A Tabela 6 mostra as seis diferentes variantes da transformação martensítica $\beta \rightarrow \alpha''$ e seus respectivos planos e direções de embaralhamento; a Tabela 7 mostra os três tipos de sítio octaédricos que podem ser ocupados pelos átomos de oxigênio e a Figura 21 mostra um esquema ilustrativo dos três tipos de sítios octaédricos ao longo das seis variantes martensíticas (KIM; MIYAZAKI, 2015; TAHARA *et al.*, 2011).

Tabela 6 – Relação entre os modos de relaxamento e as variantes correspondentes durante a transformação martensítica $\beta \rightarrow \alpha''$.

| Variante | Plano de relaxamento | Direção de relaxamento |
|----------|----------------------|------------------------|
| V1 | $(0\bar{1}1)_\beta$ | $[011]_\beta$ |
| V2 | $(011)_\beta$ | $[0\bar{1}1]_\beta$ |
| V3 | $(10\bar{1})_\beta$ | $[101]_\beta$ |
| V4 | $(101)_\beta$ | $[10\bar{1}]_\beta$ |
| V5 | $(\bar{1}10)_\beta$ | $[110]_\beta$ |
| V6 | $(110)_\beta$ | $[\bar{1}10]_\beta$ |

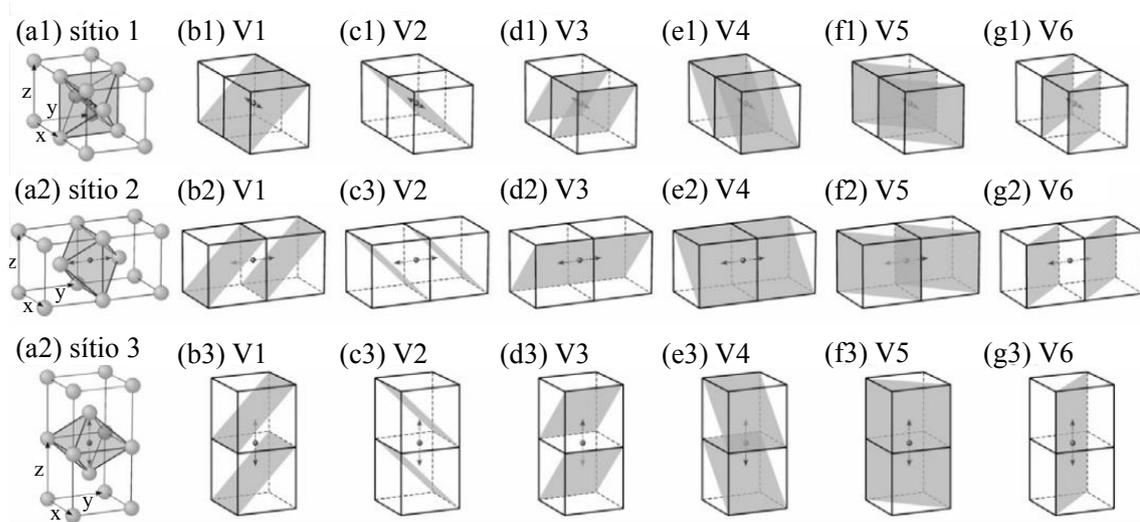
Fonte: adaptado de Tahara *et al.* (2011)

Tabela 7 – Sítios ocupados pelo oxigênio e suas respectivas direções de campo de deformação local e modos de embaralhamento favoráveis.

| Sítio | Posição do oxigênio | Direção de deformação local | Embaralhamento favorável |
|---------|-----------------------------|-----------------------------|--------------------------|
| Sítio 1 | $(1\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ | $[100]_\beta$ | V3, V4, V5 e V6 |
| Sítio 2 | $(\frac{1}{2}1\frac{1}{2})$ | $[010]_\beta$ | V1, V2, V5 e V6 |
| Sítio 3 | $(\frac{1}{2}11)$ | $[001]_\beta$ | V1, V2, V3 e V4 |

Fonte: adaptado de Tahara *et al.* (2011)

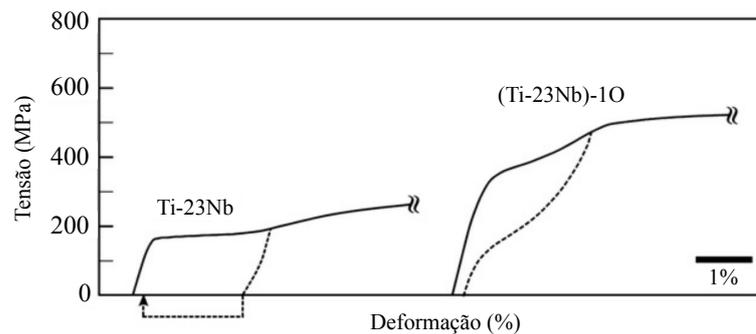
Figura 21 – Ilustração esquemática dos sítios onde se localizam os átomos de oxigênio (a1-a3) e relação entre a posição dos átomos e cada uma das variantes (b1-g1, b2-g2 e b3-g3).



Fonte: adaptado de Tahara *et al.* (2011)

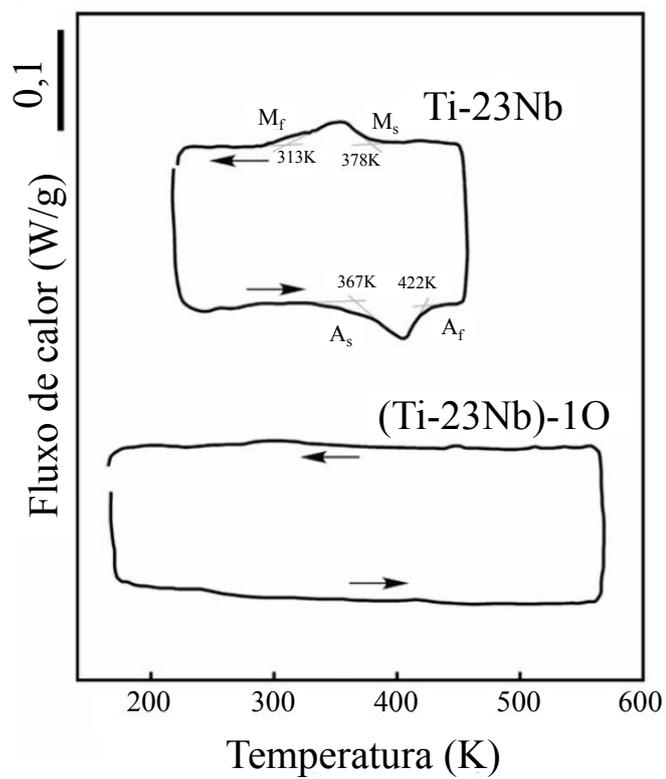
A presença de oxigênio, por suprimir a transformação martensítica globalmente, impede a detecção de picos de transformação em ensaios como o de Calorimetria Diferencial de Varredura (*DSC*), embora mecanicamente os comportamentos superelásticos e EMF sejam observados, já que o oxigênio atua como facilitador da transformação martensítica local, como mostram os resultados obtidos por Tahara *et al.* (2011) vistos nas Figura 22 e Figura 23.

Figura 22 – Gráficos tensão-deformação de ligas Ti-23Nb e (Ti-23Nb)-1O a temperatura ambiente obtidos por Tahara *et al.* (2011).



Fonte: adaptado de Tahara *et al.* (2011)

Figura 23 – Curvas de DSC obtidas por Tahara *et al.* (2011) para ligas Ti-23Nb e (Ti-23Nb)-1O.

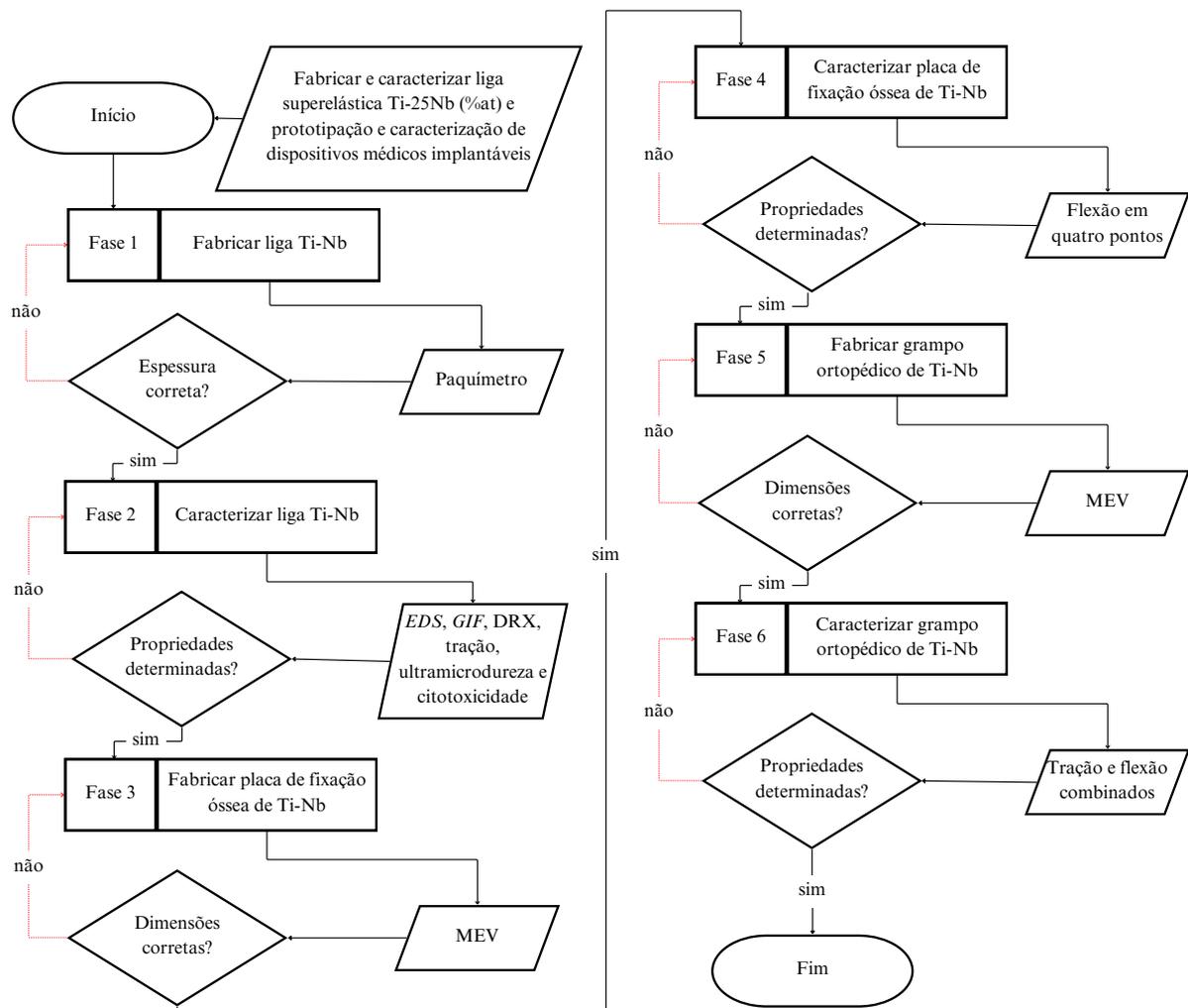


Fonte: adaptado de Tahara *et al.* (2011)

3 Metodologia

A Figura 24 mostra o fluxograma da pesquisa com as etapas desenvolvidas durante as seis fases deste trabalho. Na fase inicial foram fabricadas as ligas Ti-25Nb (%at.), consistida em processo de fusão de liga, laminação a frio até a espessura desejada e tratamento térmico. Na Fase 2, amostras foram caracterizadas experimentalmente objetivando determinar propriedades composicionais e mecânicas, bem como detectar as fases presentes na liga e avaliar a citotoxicidade da liga. Na Fase 3, a liga foi usinada visando obtenção de um protótipo de placas de fixação óssea de Ti-Nb, que foi caracterizado na Fase 4. Por fim, na Fase 5 a liga foi usinada objetivando obter protótipo de grampo ortopédico de Ti-Nb, caracterizado mecanicamente na Fase 6.

Figura 24 – Fluxograma da pesquisa.



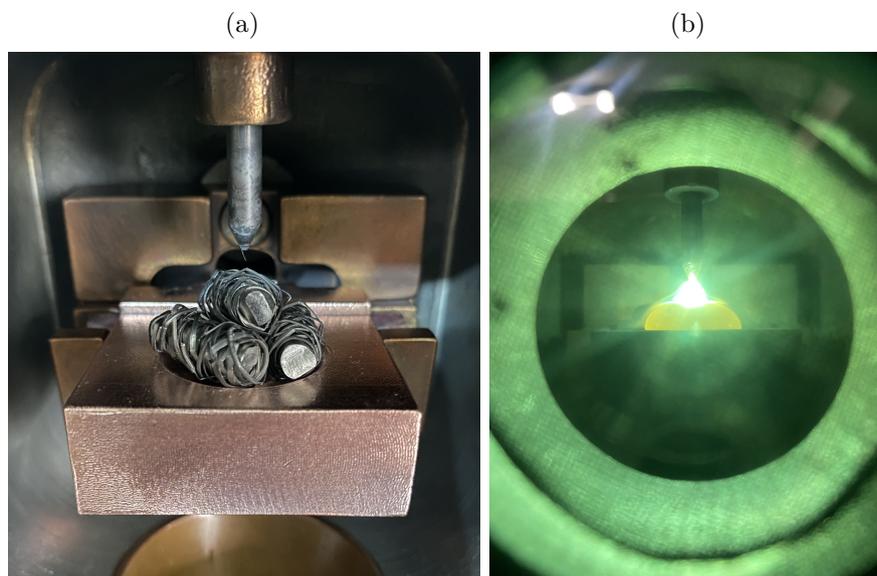
3.1 Fabricação e caracterização da liga Ti-Nb

3.1.1 Fabricação da liga Ti-Nb

A liga selecionada para essa pesquisa tem composição nominal Ti-25%Nb atômico e será referenciada como Ti-25Nb. Os materiais de partida, Ti puro grau II (pureza de 99,7%) e Nb puro doado pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração, CBMM (pureza de 99,7%), tiveram a massa aferida em balança de precisão da marca *Marte*, modelo AL200C, com resolução de 0,001 g. A massa total formada pelos elementos de liga para cada pastilha a ser fabricada foi de 10 gramas. A tolerância adotada foi de $\pm 0,003$ g.

Os elementos de liga, após serem pesados, foram dispostos em cadinho de cobre (Figura 25a) e fundidos por processo de fusão a arco (Figura 25b) com eletrodo não consumível de tungstênio e atmosfera protetora de argônio grau 5.0 analítico (pureza de 99,999%) em máquina da EDG, modelo *Discovery All Metals*. Foram realizadas quatro fusões na fabricação de cada pastilha, sendo a liga rotacionada em 180° entre uma fusão e outra para garantir a homogeneização da liga.

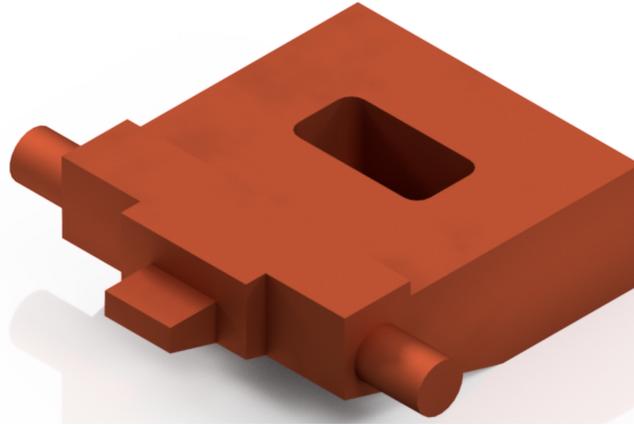
Figura 25 – Imagens da câmara de fusão com a carga de fusão disposta em cadinho de cobre e sob eletrodo de tungstênio (a). Em (b) é visto processo de fusão da liga Ti-25Nb por meio de fusão a arco.



Inicialmente, tentou-se laminar liga de Ti-Nb a partir da geometria de pastilha obtida após a fusão, mas as pastilhas fraturavam durante o processo em diversas tentativas. Diante disto, fabricou-se um cadinho, utilizado somente na última fusão, com cavidade em formato de lingote, cujas dimensões encontram-se dispostas no Apêndice A, visto na imagem ilustrativa Figura 26, sendo possível assim obter uma geometria de lingote mais favorável ao processo de laminação. O lingote de Ti-Nb foi então laminado a frio para

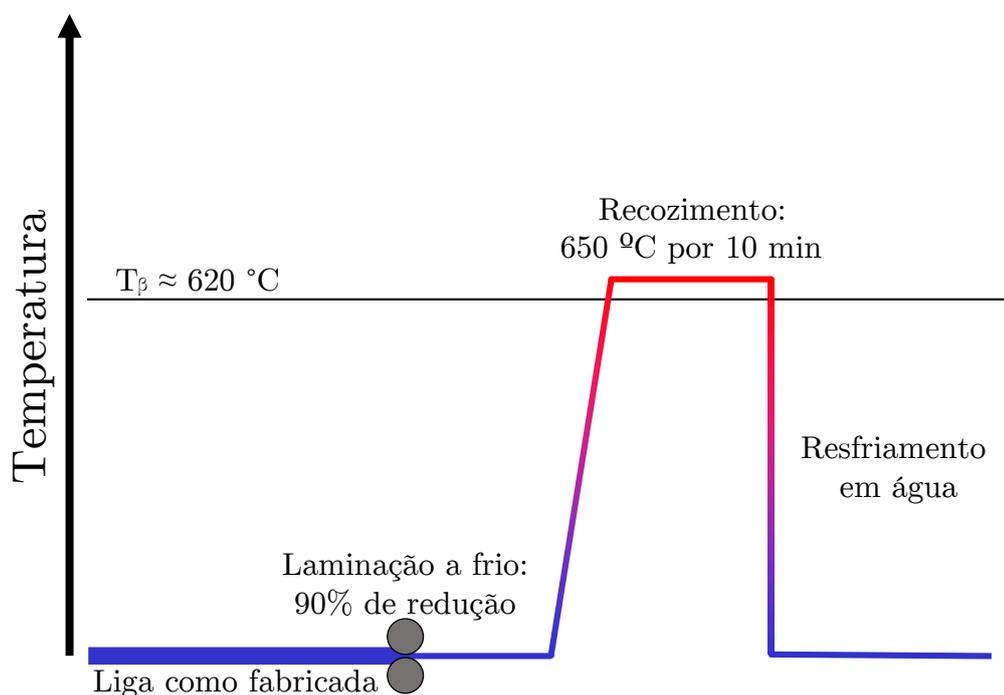
redução da dimensão de 10 mm para 1 mm, atingindo a redução de 90%.

Figura 26 – CAD do cadinho com cavidade em geometria de lingote.



Cada elemento, com exceção da amostra para ensaio de *Gas Inert Fusion*, foi retirado da lâmina de 1 mm por meio de usinagem por eletroerosão a fio, limpo em álcool absoluto (99%) e submetido a tratamento térmico de recozimento a 650 °C por 10 minutos sob vácuo e resfriado em água a temperatura ambiente com o intuito de aliviar as tensões do processo de conformação a frio e também para transformar a fase α , induzida por deformação durante a laminação, em fase β metaestável. A temperatura do tratamento térmico encontra-se acima da temperatura de betatização (T_β), a qual é de aproximadamente 620 °C. Na Figura 27 é mostrado um esquema resumido do processo de obtenção da chapa de 1 mm de Ti-Nb.

Figura 27 – Esquema resumido do processo de obtenção da chapa da liga Ti-25Nb.



A máquina de usinagem por eletroerosão a fio utilizada é da marca EMD, série AR. Os parâmetros de usinagem da máquina são descritos na lista abaixo, obtida a partir do manual do fabricante.

- ON: estabelece o pulso da erosão. O valor durante a erosão é o valor inserido mais um (ON +1) e varia de 1 a 255 microssegundos;
- OFF: estabelece o tempo entre pulsos de erosão consecutivos. O valor durante a erosão é o valor inserido mais um (OFF +1) e varia de 1 a 255 microssegundos;
- IP: estabelece a corrente durante a erosão. Varia de 0 a 9, onde 0 é o menor valor;
- SV: estabelece a norma do *gap* da voltagem para estabilizar a usinagem e assume valor máximo de 23;
- WR: estabelece a velocidade da alimentação do fio. É dividida em quatro níveis:
 - 0: velocidade padrão, a menor velocidade;
 - 1: velocidade baixa;
 - 2: velocidade média;
 - 3: velocidade alta.
- IPH: determina a seleção de 0,5 *pipes* depois do decimal: 0 representa não selecionado e 1 representa selecionado;
- GSC: determina a seleção de pulso retangular ou pulso de agrupamento: 000 representa pulso retangular e 100 representa pulso de agrupamento.
- SF: estabelece a velocidade do servo e de retorno à velocidade limite, variando de 0 a 9.

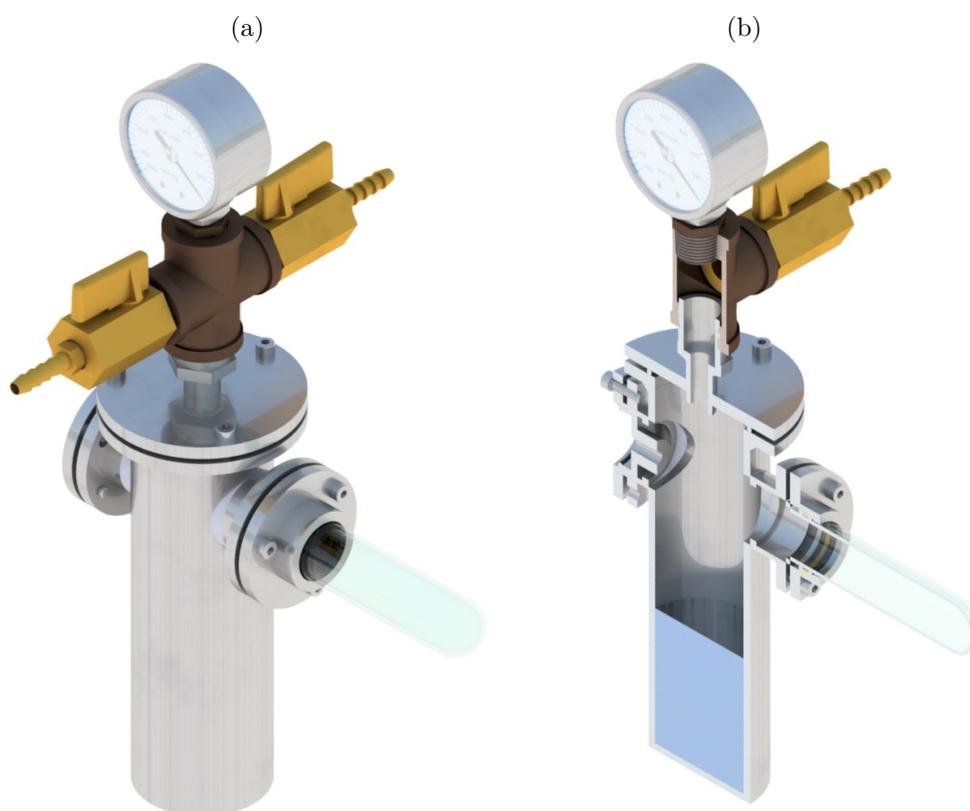
Os valores utilizados durante a usinagem proporcionaram velocidade média de deslocamento do corte de 1,5 mm/min na lâmina de Ti-Nb com 1 mm de espessura e estão dispostos na Tabela 8.

Tabela 8 – Parâmetros utilizados para usinagem por eletroerosão a fio.

| Parâmetro | Valor |
|-----------|-------|
| ON | 02 |
| OFF | 029 |
| IP | 02 |
| SV | 04 |
| WR | 0 |
| IPH | 0 |
| GSC | 000 |
| SF | 02 |

O tratamento térmico foi realizado utilizando um sistema onde o elemento usinado da liga Ti-Nb é disposto em uma ampola de quartzo e submetido a vácuo de aproximadamente 700 mmHg com auxílio de uma bomba de vácuo. A ampola é inserida em um forno adaptado com um furo com diâmetro da ampola. Ao término do tratamento térmico, o sistema foi rotacionado de modo que o elemento submetido ao tratamento caísse em um reservatório com água. A Figura 28 mostra o sistema utilizado no tratamento térmico, onde se observa a vista isométrica (a) e a vista isométrica com corte (b), onde é possível visualizar a água no fundo do reservatório.

Figura 28 – Vista isométrica do sistema utilizado durante os tratamentos térmico dos elementos de Ti-Nb (a) e vista isométrica do mesmo sistema com corte para visualização do reservatório de água (b).



Quando submetida à baixa pressão, semelhante ao que ocorre no interior do sistema mostrado na Figura 28 durante o tratamento, o ponto de ebulição da água sofre uma queda e ocorre a liberação de vapor d'água por um período maior de tempo. O vapor de água pode prejudicar a eficiência do resfriamento após o tratamento térmico, já que a capacidade convectiva do vapor de água é inferior ao da água em estado líquido. Dessa forma, logo em seguida à queda do elemento tratado no reservatório com água, a válvula de entrada de ar, oposta à válvula onde a bomba de vácuo é conectada, é aberta e a bomba de vácuo desligada para que a pressão interna do sistema se iguale à pressão atmosférica, reduzindo o tempo em que a água está em ebulição e liberando vapor de água.

3.1.2 Caracterização composicional e detecção de fases

3.1.2.1 Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS)

Para caracterização composicional, foi cortada a partir de uma lâmina de Ti-Nb, por eletroerosão a fio, uma amostra da liga fabricada de dimensão 10 mm x 10 mm. A seguir, visando remover a camada de óxido superficial, a amostra foi decapada em solução ácida de H₂O, HNO₃ e HF na proporção volumétrica de 5:4:1 por dois minutos e limpa em água e depois em álcool absoluto (99%). Por fim, foi realizado ensaio de EDS em microscópio *Tescan Vega3* equipado com um espectroscópio modelo *X-ACT IE150*, da marca *Oxford Instruments*.

3.1.2.2 Gas Inert Fusion (GIF)

Visando quantificar os elementos intersticiais presentes na liga, foi realizado no laboratório INT, vinculado ao Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações, ensaio de *Gas Inert Fusion (GIF)* em três amostras, obtidas por meio de corte a frio com alicate de corte, com massas entre 10 mg e 15 mg a partir da lâmina de Ti-Nb. Como este ensaio objetiva detectar a presença de oxigênio, nitrogênio e hidrogênio na liga, as amostras não foram tratadas termicamente para evitar a formação de óxidos, o que poderia comprometer a veracidade dos dados obtidos e invalidar o ensaio.

3.1.2.3 Difração de Raios-X (DRX)

Com o intuito de determinar as fases presentes na liga, uma amostra de dimensão 10 mm x 10 mm foi cortada da lâmina de Ti-Nb por eletroerosão a fio, decapada, limpa em álcool absoluto, tratada termicamente, embutida a quente, lixada com lixas P220, P400, P800 e P1000 e polida com alumina de granulometria média de 1 μm , 0,3 μm e 0,05 μm . O ensaio de DRX foi realizado com radiação CuK α , tensão de 30 kV e corrente de 30 mA. A angulação 2θ foi variada de 30° a 90°, com taxa de 2° min⁻¹.

3.1.3 Caracterização mecânica

3.1.3.1 Ensaio de tração

Da lâmina de Ti-Nb foram cortados, por eletroerosão a fio, dois corpos de prova (CP) de tração do tipo *dog bone*. Os CPs de tração foram submetidos a tratamento térmico a 650 °C, sob vácuo, resfriados em água e submetidos a ensaios de tração quase-estático em máquina universal da marca *Instron*, modelo 5582, com a deformação aferida com vídeo-extensômetro (AVE). A célula de carga utilizada foi de ± 30 kN. Para padronizar a distância inicial entre os pontos rastreados pelo AVE, foi feito um gabarito de ABS em impressora 3D, visto na Figura 29, onde o corpo de prova é encaixado na base e a tampa do gabarito é fixada acima. Após a fixação da tampa, foi realizada a marcação dos

pontos através dos furos dispostos na tampa do gabarito. Na Figura 30a é visto um CP de tração com a marcação dos pontos, em branco, a serem rastreados pelo AVE, enquanto na Figura 30b é observado a montagem para realização do ensaio com AVE e câmara térmica. As dimensões dos CPs de tração e do gabarito encontram-se no Apêndice B.

Figura 29 – Gabarito para marcação dos pontos rastreados pelo AVE. Em (a) está representada a vista isométrica da montagem, enquanto em (b) está a vista isométrica explodida.

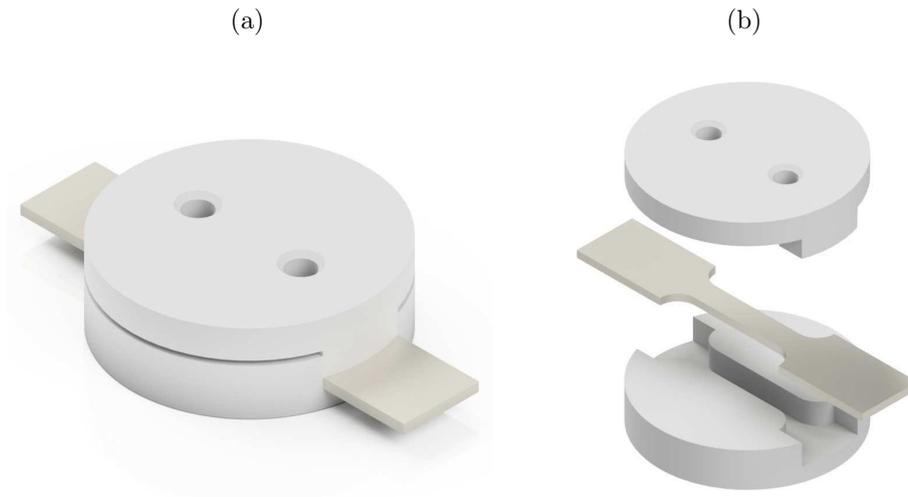
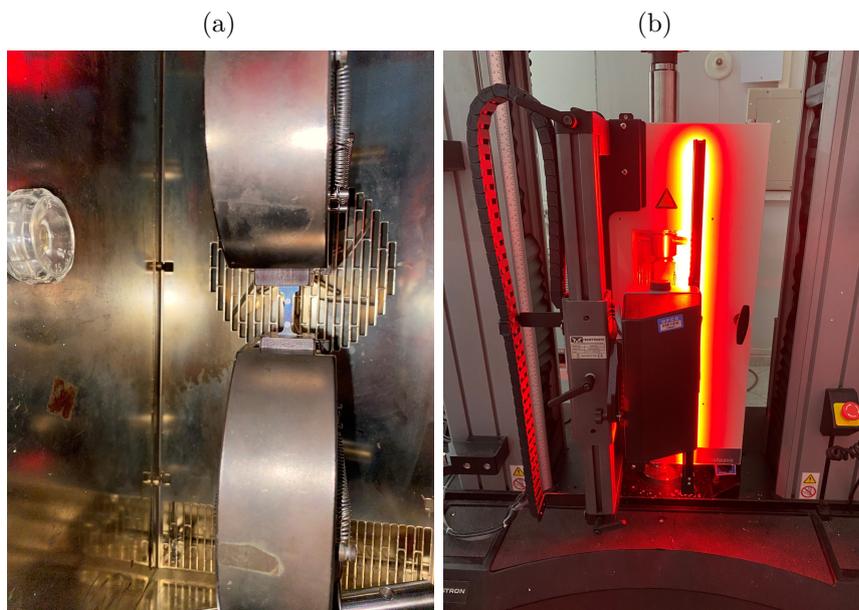


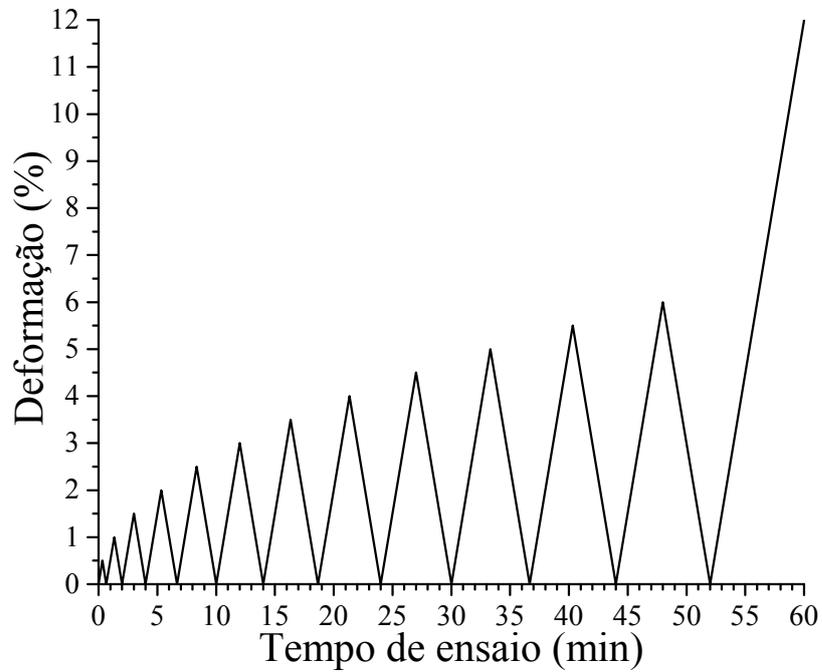
Figura 30 – Corpo de prova em máquina de ensaio (a) e montagem para ensaio de tração com câmara térmica e vídeo-extensômetro (b).



Em um dos CPs, foi realizado ensaio de tração quase-estático a 37 °C com taxa de 1,5%/min e ciclos de carregamento-descarregamento com acréscimo de 0,5% de deformação em relação ao ciclo anterior até o carregamento final de 6%. Após o descarregamento do

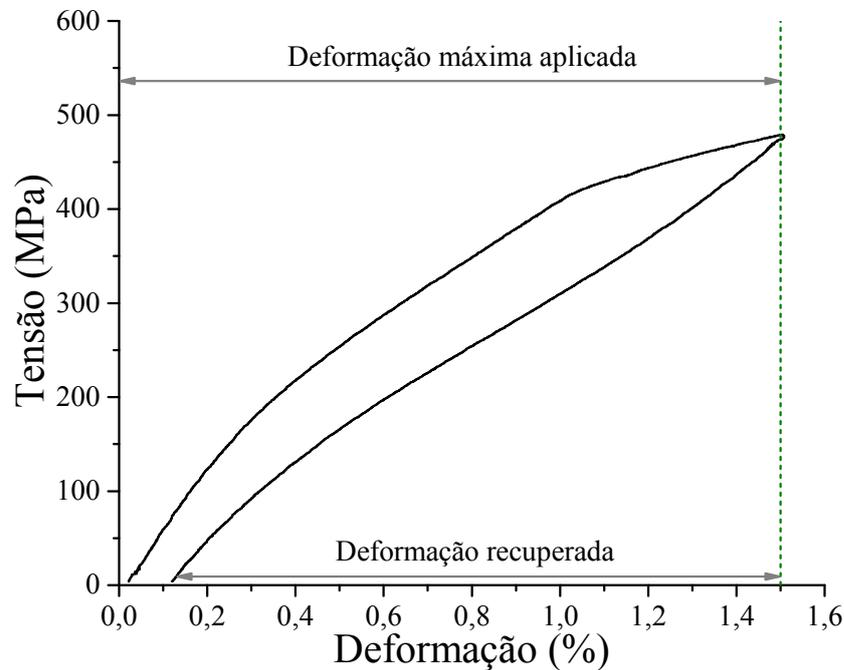
último ciclo, o CP foi levado à ruptura sob taxa de 1,5%/min. A rampa de carregamento-descarregamento em função do tempo é visto na Figura 31.

Figura 31 – Deformação aplicada em função do tempo de ensaio de tração com aumento gradual da deformação.



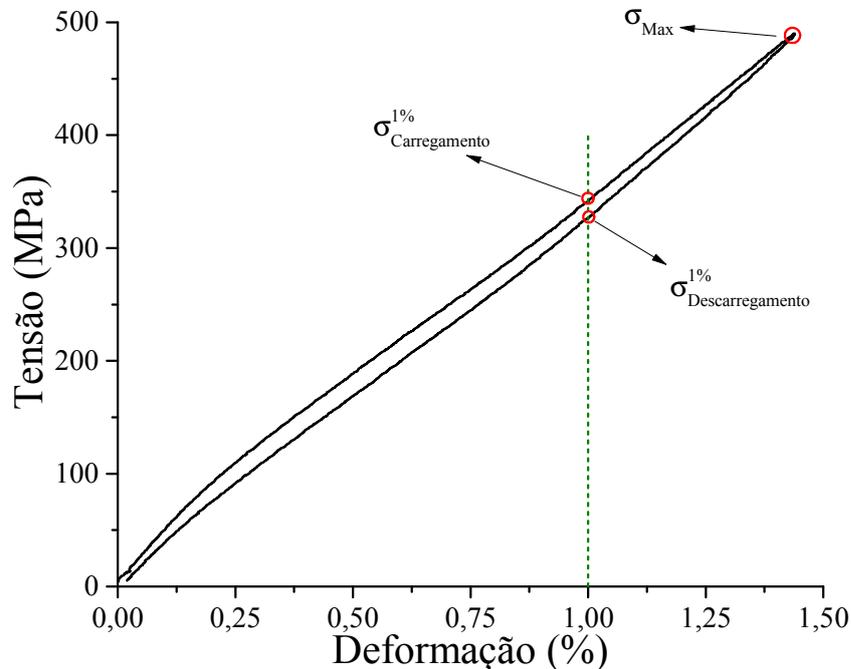
Este ensaio tem como objetivo determinar a deformação máxima recuperada pela liga Ti-Nb fabricada. Para isto, foi aferida a deformação recuperada em cada um dos ciclos em função da deformação máxima aplicada. As deformações citadas podem ser melhor visualizadas na Figura 32.

Figura 32 – Deformação recuperada e deformação máxima aplicada em ensaio de tração com aumento gradual da deformação. Na imagem é visto um dos ciclos que compõem o ensaio.



Com o segundo CP, foi realizado ensaio de tração quase-estático a 37 °C em máquina universal da marca *Instron*, modelo 5582, com a deformação aferida com vídeo-extensômetro (AVE). A célula de carga utilizada foi de ± 30 kN. Foram realizados 25 ciclos de carregamento e descarregamento até a deformação de 1,5% a uma taxa de deformação de 1,5%/min ($2,5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$). A deformação máxima foi selecionada baseando-se no resultado do ensaio de tração realizado anteriormente, enquanto a taxa foi selecionada baseada no trabalho de Tahara *et al.* (2014), que, entre outros temas, estudou a influência da taxa de deformação na resposta superelástica de ligas Ti-Nb contaminadas com oxigênio em sua composição. Com o CP ciclado e suas propriedades mecânicas estabilizadas, foram realizados dois ciclos em isotermas nas temperaturas 30 °C, 37 °C, 40 °C, 50 °C e 60 °C para avaliar a influência da temperatura no comportamento mecânico da liga. Para isto, foram aferidas três tensões características: a tensão máxima atingida pela liga (σ_{Max}) e as tensões para deformação de 1% durante o carregamento e durante o descarregamento ($\sigma_{\text{Carregamento}}^{1\%}$ e $\sigma_{\text{Descarregamento}}^{1\%}$, respectivamente). Na Figura 33 é possível visualizar estas tensões com melhor clareza.

Figura 33 – Tensão máxima atingida pela liga (σ_{Max}) e as tensões para deformação de 1% durante o carregamento e durante o descarregamento ($\sigma_{\text{Carregamento}}^{1\%}$ e $\sigma_{\text{Descarregamento}}^{1\%}$, respectivamente). Na imagem é vista a isoterma realizada a 37 °C.



3.1.3.2 Ultramicrodureza Vickers

Para ensaio de ultramicrodureza, uma amostra de dimensão 10 mm x 10 mm foi cortada da lâmina de Ti-Nb por eletroerosão a fio, decapada, limpa em álcool absoluto, embutida a quente, lixada e polida em processo semelhante ao descrito na subseção 3.1.2.3. Após as sucessivas etapas de preparação da amostra, foi realizado ensaio de ultramicrodureza Vickers em equipamento DUH 211S, da marca *Shimadzu*. Foram realizadas dez indentações com carga de 100 mN aplicadas em 1 segundo e mantidas por 5 segundos. Por meio do ensaio de ultramicrodureza Vickers foram obtidos os valores de microdureza e módulo de elasticidade da liga.

3.1.4 Citotoxicidade *in vitro* da liga Ti-Nb

Para ensaio de citotoxicidade da liga foram cortadas, por eletroerosão a fio, duas amostras de 10 mm x 10 mm de uma lâmina de Ti-Nb. As amostras foram decapadas em solução ácida de H₂O, HNO₃ e HF na proporção volumétrica de 5:4:1 por 1 minuto e tratadas termicamente sob vácuo a temperatura de 650 °C por 10 minutos com resfriamento em água a temperatura ambiente com o intuito de replicar o processamento utilizado para a obtenção dos protótipos de dispositivos médicos fabricados neste trabalho. Antes da decapagem e do tratamento térmico foi realizada limpeza em ultrassom com as amostras

imersas em álcool absoluto. O ensaio foi realizado no laboratório Certbio da Universidade Federal de Campina Grande.

A atividade citotóxica foi avaliada pelo método de difusão em ágar conforme a norma ISO 10993-5:2009, utilizando linhagem celular de fibroblastos de camundongo L929 (ATCC NCTC clone 929, Banco de Células do Rio de Janeiro, Brasil). As células foram cultivadas em meio RPMI 1640 (Gibco® - Invitrogen Corporation, Grand Island, EUA) e incubadas em estufa umidificada a 37 °C e com 5% de CO₂ até atingir uma confluência de 80%. Em seguida, realizou-se a tripsinização com tripsina a 0,25% (Gibco®, Life Tecnologias) e a contagem celular, utilizando um contador automático de células da Interwoven - Thermo Fisher (Waltham, Massachusetts, EUA). Suspensões de 1,0 x 10⁵ células/mL foram distribuídas em placas de 6 poços, sendo adicionados 4 mL em cada poço, e incubadas nas mesmas condições descritas anteriormente por 24 h.

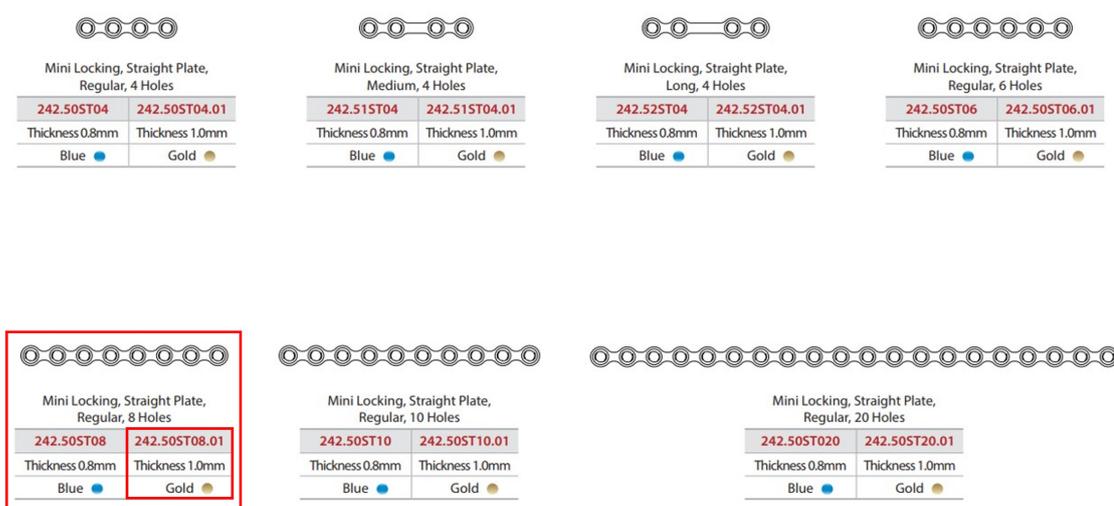
Ao constatar a confluência uniforme de 80% nas placas, com o auxílio de um microscópio, o meio de cultura foi succionado e adicionou-se 1 mL/poço de meio preparado com MEM 2X concentrado (Gibco®- Invitrogen Corporation, Grad Island, EUA) e solução de ágar a 1,8% com 0,01% de vermelho neutro (Sigma-Aldrich, EUA), as quais permaneceram protegidas da luz a temperatura ambiente durante 10 min para a solidificação. Para avaliação do material, as amostras foram inseridas no centro de cada poço, sendo este procedimento realizado em duplicata. Os controles positivo (látex tóxico) e negativo (papel filtro quantitativo) foram inseridos em duplicata também. As placas foram envoltas em papel alumínio e incubadas em posição invertida durante 24 h em estufa úmida a 37 °C e CO₂ a 5%. Ao término, seguindo as diretrizes da norma ISO 10993-5:2009, foram medidas as zonas de descoloramento no entorno amostral e utilizou-se um microscópio invertido Nikon Eclipse TS100 (Minato, Tóquio, Japão) para analisar a lise celular, sendo registradas as imagens.

3.2 Fabricação e caracterização da placa de fixação óssea de Ti-Nb

3.2.1 Fabricação da placa de fixação óssea de Ti-Nb

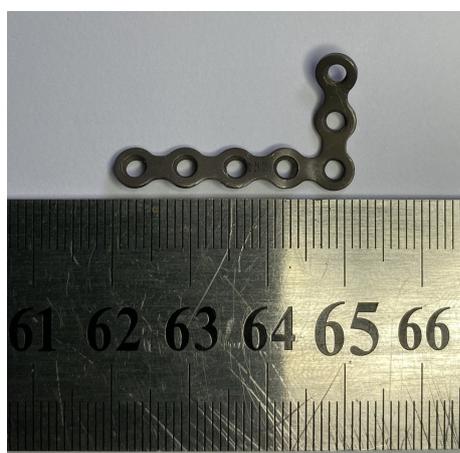
A geometria da PFO foi selecionada baseada em catálogo do sistema *Le Fórte* da empresa Jeil Medical Corporation (Coreia do Sul), onde selecionou-se uma geometria que fosse possível ser de ser testada em flexão de quatro pontos para que fosse possível aplicar a norma ASTM F382-17:2008, ao mesmo tempo em que apresentasse espessura próxima à da liga Ti-Nb fabricada. Na Figura 34, é possível ver alguns modelos que se adéquam aos pré-requisitos citados, sendo a placa de código 242.50ST08.01, com oito furos e espessura de 1 mm, a PFO selecionada. Devido à ausência de dimensões da PFO, foram aferidas medidas da placa comercial vista na Figura 35.

Figura 34 – Imagens do catálogo de placas de fixação óssea e parafusos do sistema *Le Forte* da empresa Jeil Medical Corporation (Coreia do Sul).



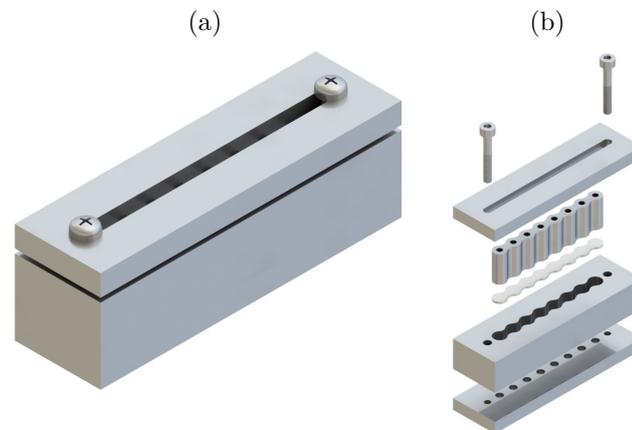
Fonte: Jeil Medical Corporation

Figura 35 – Placa de fixação óssea comercial utilizada como modelo para medidas principais.



As medidas principais, como a largura da placa e distância entre furos, foram aproximadas para valores próximos e exatos com somente uma casa decimal. No caso do furo interno, a dimensão foi mantida, já que foram feitos em furadeira de bancada, e não por eletroerosão a fio, como o caso do contorno externo da placa. Como o furo da placa comercial é de $3/32''$, esta medida foi mantida por se tratar de uma broca comercial. O desenho técnico da placa de fixação óssea a ser fabricada está disposto no Apêndice C. O corte externo da placa foi realizado por eletroerosão a fio e os furos internos foram feitos por operação de furação com brocas comerciais de aço rápido com auxílio de um gabarito, cuja ilustração encontra-se na Figura 36, utilizado para direcionar a broca para a posição correta. Todo o gabarito foi fabricado em aço usinado por eletroerosão a fio.

Figura 36 – Gabarito em aço para furação da PFO em vista isométrica (a) e vista isométrica explodida (b).



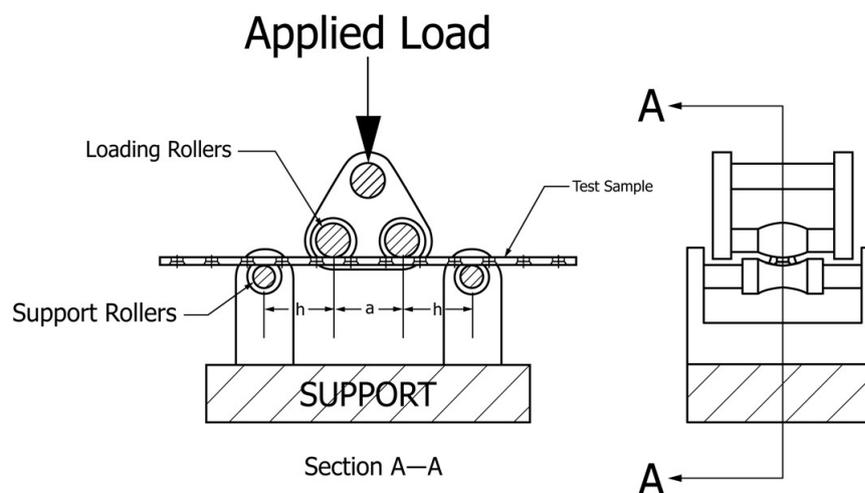
3.2.2 Caracterização dimensional da placa de fixação óssea de Ti-Nb

A análise dimensional da superfície da PFO foi realizada em MEV Tescan Vega3 equipado com um espectroscópio modelo X-ACT IE150, da marca Oxford Instruments em diversas regiões da placa de fixação óssea. As dimensões aferidas foram a largura da placa, o diâmetro do furo interno e a distância entre furos, obtidas com auxílio do software *ImageJ* a partir das imagens obtidas com o MEV. Para cada uma das dimensões foram realizadas seis medições.

3.2.3 Caracterização mecânica da placa de fixação óssea de Ti-Nb

A caracterização mecânica da placa de fixação óssea fabricada foi realizada em máquina de ensaio universal da marca *Instron*, modelo 5582. O ensaio realizado foi de flexão em quatro pontos seguindo a norma ASTM F382-17:2008 com distância entre apoios superiores de 16 mm e distância entre apoios inferiores de 40 mm. Foram realizados vinte e cinco ciclos de carregamento e descarregamento com deslocamento máximo de 2 mm e taxa de 1 mm/min, com aquisição do deslocamento realizado por vídeo-extensômetro e aquisição da carga com uso de célula de carga de ± 5 kN. A Figura 37 mostra a vista isométrica da montagem realizada. Após a ciclagem, foram realizados mais dois ciclos de carregamento e descarregamento sob a mesma taxa e deslocamento máximo da ciclagem em diferentes temperaturas: 30 °C, 37 °C, 40 °C, 50 °C e 60 °C.

Figura 37 – Montagem de ensaio de flexão em quatro ponto em placas de fixação óssea.



Fonte: ASTM F382-17:2008

Foi realizado também ensaio sob os mesmos parâmetros em placa de fixação óssea de aço inoxidável 420, amplamente utilizado na fabricação de dispositivos médicos implantáveis, com a mesma geometria com o intuito de comparar o comportamento mecânico entre ela e a PFO de Ti-Nb fabricado. O cálculo da rigidez flexural (K), em ambos os casos, foi realizado por meio da obtenção da inclinação da reta entre os pontos contidos no intervalo de 15 N a 20 N durante o carregamento para evitar as regiões iniciais das curvas, que, provavelmente devido ao deslizamento entre as PFO e os apoios inferiores, apresentaram inclinação menor em comparação com o restante das respectivas regiões elásticas. A rigidez estrutural em flexão (EI_e) foi calculada utilizando a expressão Equação 3.1, onde os valores de h e a podem ser visualizados na Figura 37.

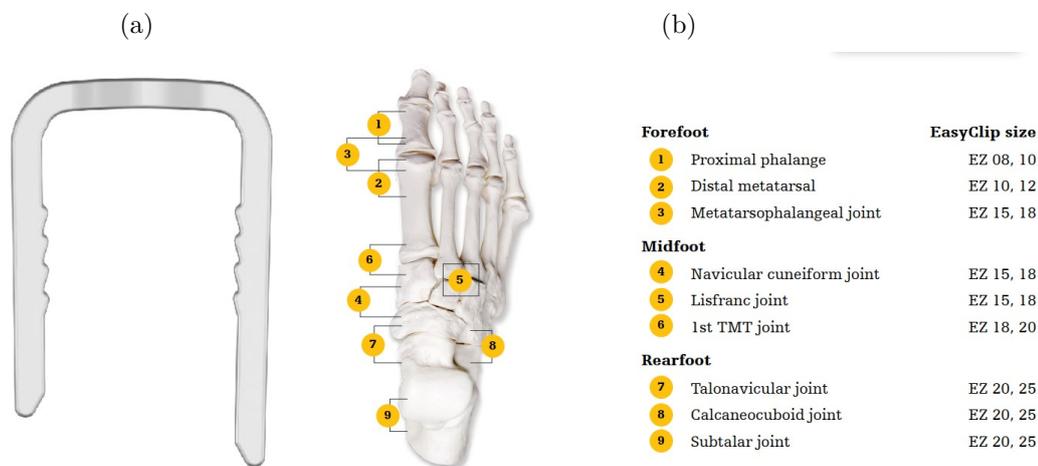
$$EI_e = \frac{(2h + 3a)Kh^2}{12} \quad (3.1)$$

3.3 Fabricação e caracterização do grampo ortopédico de Ti-Nb

3.3.1 Fabricação do grampo de Ti-Nb

O grampo ortopédico foi usinado a partir da lâmina de Ti-Nb por eletroerosão a fio, seguido de limpeza em álcool absoluto, decapagem em solução ácida de H_2O , HNO_3 e HF na proporção volumétrica de 5:4:1 por 1 minuto e tratamento térmico sob vácuo a temperatura de 650 °C por 10 minutos com resfriamento em água a temperatura ambiente. O *design* do grampo foi feito tendo como base catálogos, como o mostrado na Figura 38, onde o grampo de dimensão 10 mm x 10 mm é utilizado em pequenos ossos, como em falanges, e é possível de ser fabricado a partir da lâmina de Ti-Nb. As dimensões do grampo encontram-se no Apêndice D.

Figura 38 – Capturas de tela retiradas de catálogo de grampos ortopédicos *EasyClip*® da empresa *Stryker* (Suíça). Em (a) é visto grampo com formato em "U" com pernas desiguais e em (b) é visto a região de aplicação de grampos de diferentes tamanhos.



Fonte: *Stryker*

3.3.2 Caracterização dimensional do grampo de Ti-Nb

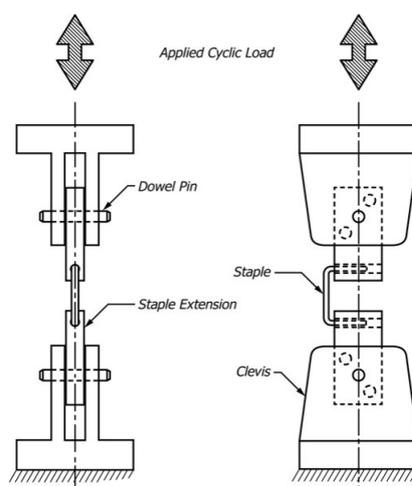
A análise dimensional da superfície do grampo ortopédico foi realizada em microscópio Tescan Vega3 equipado com um espectroscópio modelo X-ACT IE150, da marca Oxford Instruments pela técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) em diversas regiões do grampo. As dimensões medidas foram a largura da perna e a largura das serras do grampo, obtidas com auxílio do software *ImageJ* a partir das micrografias retiradas durante o MEV. Para cada uma das dimensões foram realizadas seis medições.

3.3.3 Caracterização mecânica do grampo de Ti-Nb

Foi realizado ensaio de tração e flexão combinados em máquina de ensaio universal da marca *Instron*, modelo 5582, seguindo a norma ASTM F564-17:2017, cuja montagem é vista na Figura 39. Para fixação das pernas do grampo nos blocos de ensaio, é sugerido pela norma ASTM F564-17:2017 a utilização de liga metálica de baixo ponto de fusão. Neste trabalho, foi utilizado uma liga de estanho, comumente utilizada na soldagem de componentes eletrônicos. Foram realizados vinte e cinco ciclos de carregamento e descarregamento com deslocamento máximo de 1,6 mm e taxa de 0,5 mm/min, com aquisição do deslocamento realizado por vídeo-extensômetro e aquisição da carga com uso de célula de carga de ± 5 kN. O cálculo do deslocamento de 1,6 mm para se obter abertura total do grampo encontra-se no Apêndice E. Após a ciclagem, foram realizados mais dois ciclos de carregamento e descarregamento sob a mesma taxa e deslocamento máximo da ciclagem em diferentes temperaturas: 30 °C, 37 °C, 40 °C, 50 °C e 60 °C. O primeiro ciclo

foi realizado para atingir o limite de recuperação do grampo, já que ele foi pré-ciclado e o deslocamento de 1,6 mm iria além do limite. Foi aferido do segundo ciclo de cada isoterma a força máxima atingida e as forças correspondentes ao deslocamento de 1 mm tanto no carregamento quanto no descarregamento seguindo o método semelhante ao mostrado na Figura 33.

Figura 39 – Montagem de ensaio de tração e flexão combinados para grampos ortopédicos.



Fonte: ASTM F564-17:2017

Foi realizado também ensaio em grampo de aço cirúrgico 420 com o intuito de comparar o comportamento mecânico entre ele e o grampo de Ti-Nb fabricado.

4 Resultados e discussões

4.1 Fabricação e caracterização da liga Ti-Nb

4.1.1 Fabricação da liga Ti-Nb

A Figura 40a mostra o lingote obtido a partir do cadinho com berço em formato de lingote, enquanto a Figura 40b mostra a lâmina após redução de 90%.

Figura 40 – Lingote de Ti-25Nb (a) e chapa de Ti-25Nb (b) obtida após laminação a frio da pastilha.



As dimensões da base do lingote são de aproximadamente 20 mm x 10 mm e a altura do lingote é de aproximadamente 15 mm. As dimensões da base do lingote foram assim selecionadas para que a maior parte da massa da liga estivesse contida no berço do cadinho, ao mesmo tempo em que a largura, que antes do processo de laminação possuía 10 mm, ao ser laminada, atingisse a redução de 90% e medisse 1 mm, espessura próxima às espessuras dos menores dispositivos médicos encontrados.

Inicialmente foram realizadas diversas tentativas de laminação a partir da geometria de pastilha, arredondada e com seção transversal variável, obtida de cadinhos convencionais empregados no processo de fusão a arco utilizado. Contudo, as lâminas obtidas hora apresentaram fraturas totalmente destrutivas, que inviabilizavam sua utilização na pesquisa, hora pequenas fraturas, que comprometiam apenas as regiões próximas às bordas, mas que reduziam a região útil da lâmina. Ao laminar o lingote apresentado na Figura 40(a) nenhum destes problemas ocorreram.

4.1.2 Caracterização composicional e detecção de fases

4.1.2.1 Espectroscopia de Dispersão de Energia (*EDS*)

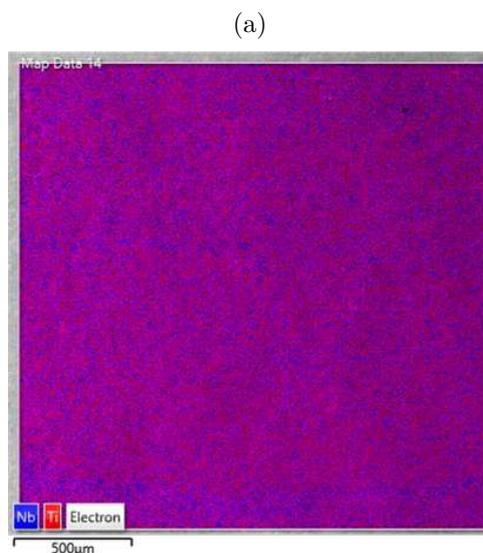
O resultado de *EDS* em amostra de Ti-Nb polida e atacada quimicamente para remoção da camada de óxidos é mostrado na Tabela 9 a seguir, onde o erro foi calculado utilizando a quantidade de nióbio.

Tabela 9 – Resultado do ensaio de Espectroscopia de Dispersão de Energia (*EDS*).

| | Titânio (%at.) | Nióbio (%at.) | Erro (%) |
|----------------------|----------------|---------------|----------|
| Nominal | 75 | 25 | - |
| Liga Ti-Nb fabricada | 75,2 | 24,8 | 0,8 |

Como mostrado na Tabela 9, a composição obtida foi de 75,2% de titânio e 24,8% de nióbio, se distanciando em 0,8% da composição nominal, 75% de titânio e 25% de nióbio. Na Figura 41 é possível observar a micrografia da região de onde a composição foi aferida.

Figura 41 – Imagem obtida durante ensaio de *EDS* de liga Ti-Nb fabricada.



Como mostra a Figura 41, os elementos titânio e nióbio estão igualmente distribuídos ao longo das regiões analisadas, indicando homogeneidade na região analisada. Desta forma há a confirmação de que quatro fusões promovem a homogeneização da liga Ti-Nb de 10 g, evitando a realização de fusões excessivas e promovendo a redução de tempo de preparação da liga e economia de recursos, como o argônio utilizado como atmosfera protetora, por exemplo.

4.1.2.2 Gas Inert Fusion (GIF)

Os resultados de *GIF* realizados em amostras cortadas a frio a partir da lâmina de Ti-Nb foram resumidos na Tabela 10 com valores em percentual atômico (at. %) e percentual mássico (wt. %).

Tabela 10 – Resultados do ensaio de *GIF* realizado na liga Ti-Nb.

| | | Quantidade de O | Quantidade de N | Quantidade de H |
|---------------|-------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Amostra 1 | at. % | 0,8341 | 0,1818 | 0,4238 |
| | wt. % | 0,2290 | 0,0437 | 0,0073 |
| Amostra 2 | at. % | 0,8090 | 0,1769 | 0,4101 |
| | wt. % | 0,2220 | 0,0425 | 0,0071 |
| Amostra 3 | at. % | 0,7984 | 0,1545 | 0,4016 |
| | wt. % | 0,2190 | 0,0371 | 0,0069 |
| Média | at. % | 0,8138 | 0,1711 | 0,4118 |
| | wt. % | 0,2230 | 0,0411 | 0,0071 |
| Desvio Padrão | at. % | 0,0183 | 0,0146 | 0,0112 |
| | wt. % | 0,00517 | 0,00351 | 0,00020 |

Conforme relatado por Kim e Miyazaki (2015), elementos de ligas intersticiais, como oxigênio e nitrogênio, suprimem a transformação martensítica em ligas Ti-Nb e aumentam a tensão para que ocorra deformação plástica nestas ligas. Segundo reportado por Tahara *et al.* (2011), para ligas Ti-Nb, o aumento de 1 at% de O e N implica em decréscimo entre 160-200 K em M_s , fazendo com que ligas como Ti-22Nb-(1-2)O apresentem comportamento superelástico em temperatura ambiente, ao contrário da liga Ti-22Nb. Isso justifica a superelasticidade na liga Ti-25Nb, que segundo autores como Kim e Miyazaki (2015) deveriam se comportar sob Efeito de Memória de Forma. Isto foi reportado também por Golasiński *et al.* (2022), que mostraram a influência do oxigênio no comportamento superelástico de liga Ti-25Nb e constataram a presença da fase β em temperatura ambiente para liga Ti-25N-0,3O.

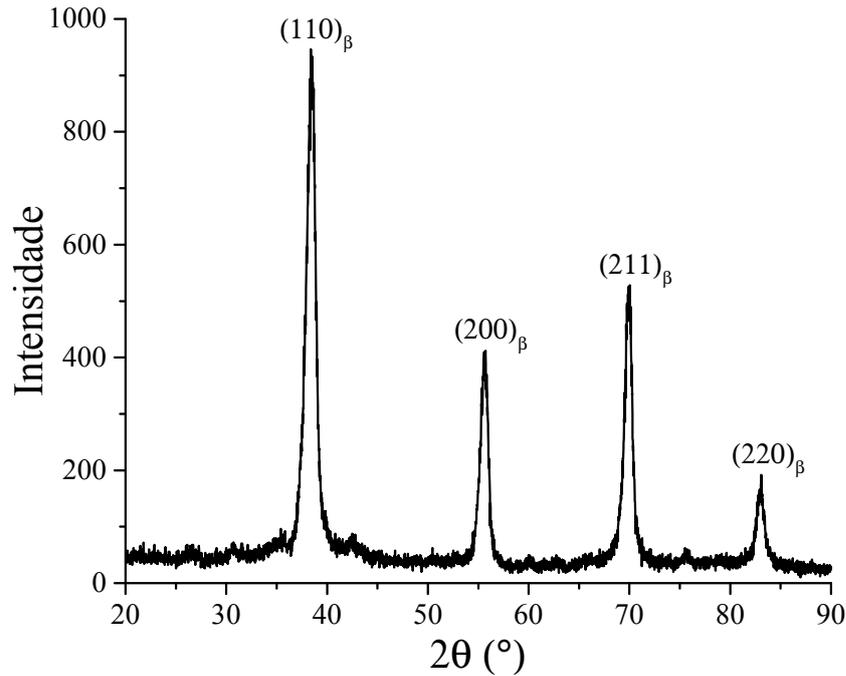
A análise da influência da quantidade de O e N neste trabalho também serviu para definir o número de refusões ao qual a liga foi exposta. Em um primeiro momento, eram realizadas oito fusões para melhorar a homogeneidade da liga, visto que o processamento usado trabalha próximo ao limite devido à presença de um elemento refratário, o nióbio, que se funde a 2477 °C. Por outro lado, o comportamento mecânico observado era de um material muito mais rígido do que o esperado. Ao diminuir pela metade o número de fusões, constatou-se uma diminuição da rigidez da liga, associada a uma diminuição na contaminação por O e N durante o processamento, sem perda significativa da homogeneidade

composicional, como visto com o resultado de EDS.

4.1.2.3 Difração de raios-X (DRX)

O resultado do ensaio de difração de raios-X realizado em amostra tratada termicamente e polida pode ser observado na Figura 42.

Figura 42 – Resultado de ensaio de difração de raios-X em liga Ti-Nb.

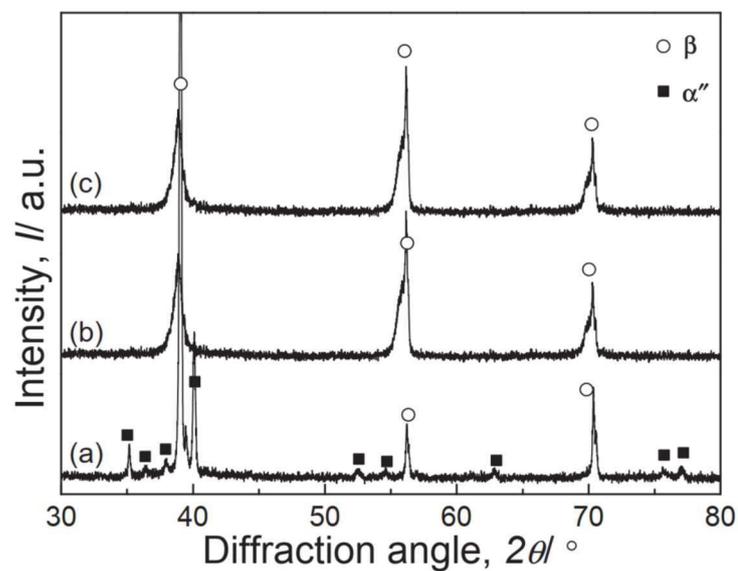


Na Figura 42, observam-se picos somente referentes à fase β , a fase suscetível à transformação reversível entre a fase parental e a martensita ortorrômbica eventualmente transformada por tensão. O resultado é compatível com os resultados obtidos para outras ligas de titânio β , como por exemplos os encontrados por Sun *et al.* (2010), Sun *et al.* (2011), Ramarolahy *et al.* (2012) e Santos *et al.* (2022).

A fase β está presente nas direções (110), (200), (211) e (220), o que indica que a liga está propícia a apresentar superelasticidade, uma vez que a fase β retida em forma metaestável pode ser transformada em fase α'' durante o esforço mecânico. Segundo Kim e Miyazaki (2018c), a liga Ti-25Nb apresenta predominância de fase α'' em temperatura ambiente. Contudo, segundo Tahara *et al.* (2011), o oxigênio presente na liga atua como supressor da fase martensítica e facilita a formação da fase parental β devido à redução na temperatura inicial de formação da martensita durante o resfriamento. A presença de oxigênio na liga, confirmada pelo ensaio de *GIF*, promoveu a presença de fase β metaestável após o resfriamento para temperatura ambiente a partir da temperatura de betatização. Ramarolahy *et al.* (2012) reportou predominância de fase α'' em liga Ti-24Nb e presença exclusiva de fase β em liga Ti-24Nb-0,5O por meio de ensaio de DRX,

evidenciando o papel do oxigênio na supressão da fase martensítica, promovendo a retenção da fase β metaestável em baixa temperatura. Também foi reportado pelo mesmo autor comportamento superelástico na liga Ti-24Nb-0,5O. Li *et al.* (2018) estudou ligas Ti-24Nb com adição de oxigênio e reportou que liga Ti-24Nb com pequena quantidade de oxigênio apresenta predominância de fase α'' , enquanto as ligas com maior quantidade de oxigênio passam a apresentar presença exclusiva da fase β , como pode ser visto na Figura 43.

Figura 43 – Resultado de ensaio de DRX obtidos por Li *et al.* (2018) em liga Ti-38Nb-0,13O (a), Ti-38Nb-0,24O (b) e Ti-38Nb-0,46O (c) em percentual mássico. As composições convertidas para percentual atômico são: Ti-24Nb-0,47O (a), Ti-24Nb-0,87O (b) e Ti-24Nb-1,66O (c).



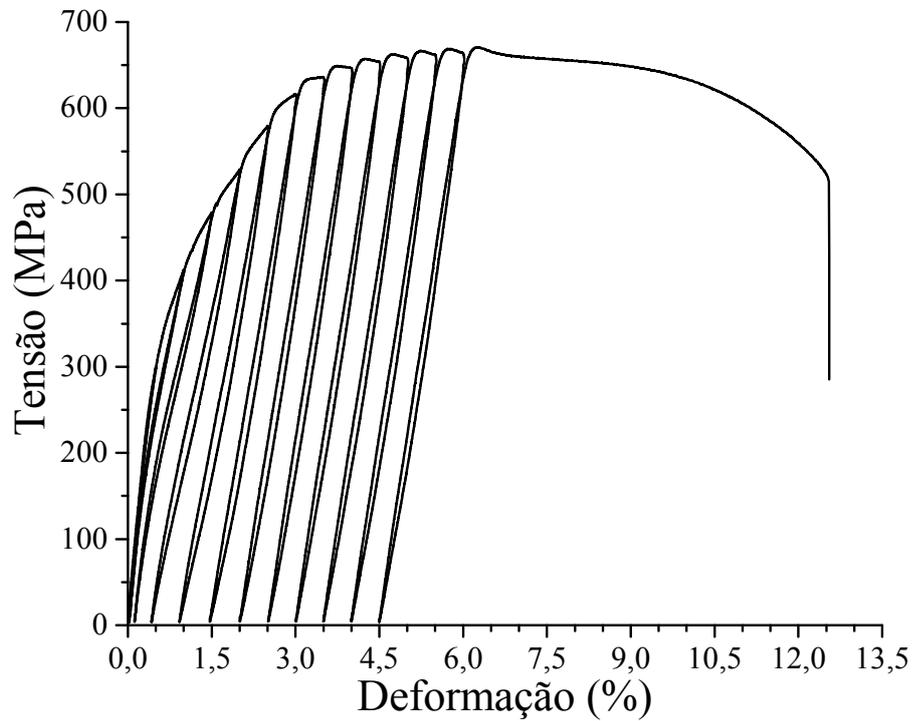
Fonte: Li *et al.* (2018)

4.1.3 Caracterização mecânica da liga Ti-Nb

4.1.3.1 Ensaio de tração

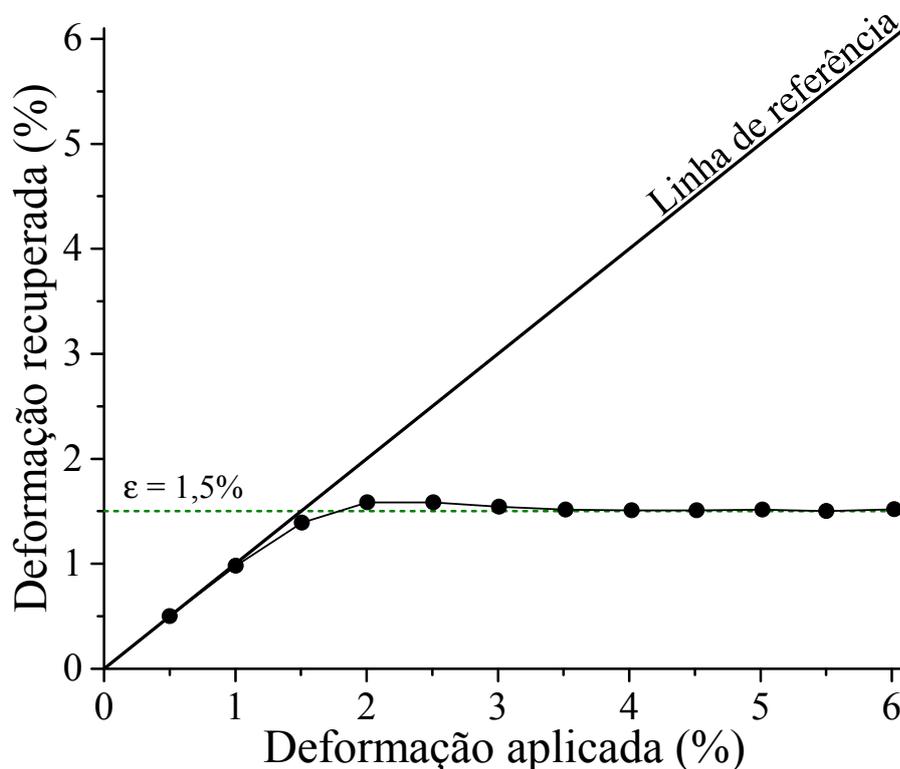
O resultado do ensaio de tração realizado a 37 °C com aumento gradativo na deformação aplicada pode ser visto na Figura 46.

Figura 44 – Resultado do ensaio de tração com aumento gradativo de deformação aplicada realizado na liga Ti-Nb.



Observa-se na Figura 44 que a tensão máxima obtida durante o ensaio foi de 670 MPa, enquanto a deformação alcançada até a ruptura foi de 12,55%. Na Figura 45 é possível ver a deformação recuperada em função da deformação máxima aplicada.

Figura 45 – Deformação recuperada em função da deformação máxima aplicada

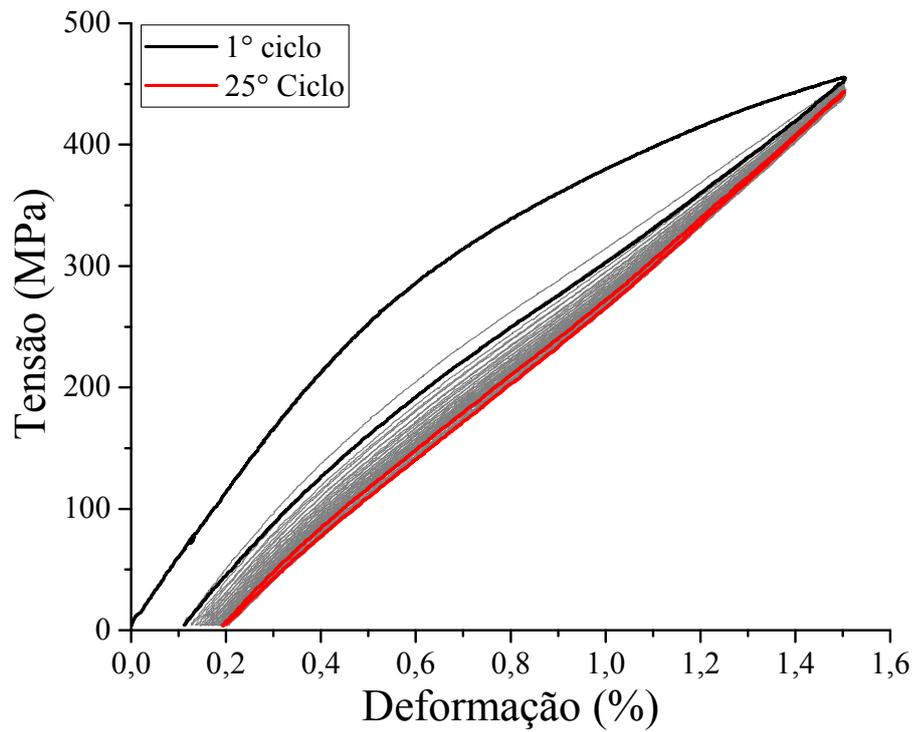


Como visto na Figura 45, conforme há aumento na deformação máxima aplicada, há o distanciamento da curva em relação à linha de referência. A linha de referência representa o comportamento em quem toda a deformação aplicada é recuperada. Com o aumento da deformação aplicada, há a ocorrência da plastificação da martensita induzida por tensão, resultando na estabilização da deformação recuperada em direção ao limite recuperável pela liga.

Para as deformações de 0,5% e 1%, verifica-se recuperação total da deformação aplicada. Contudo, para deformação de 1,5% aplicada há a recuperação de 1,39% e, por consequência, uma deformação residual de 0,11%. Com o aumento da deformação aplicada, nota-se a tendência de estabilização da deformação recuperada em 1,5% e esta é, portanto, a deformação máxima recuperada pela liga Ti-Nb e será o valor de referência para os demais ensaios de tração. O valor de 1,5% é inferior ao encontrado em outras Ligas com Memória de Forma, com por exemplo as ligas Ni-Ti, amplamente utilizadas na área da biomedicina. Contudo, apesar da menor deformação recuperada, esta liga tem como vantagem a ausência de elementos tóxicos ao ser-humano, como o níquel, sendo ideal, portanto, para aplicações em que o nível de deformação não seja alto o suficiente para que ocorra a plastificação da martensita induzida por tensão.

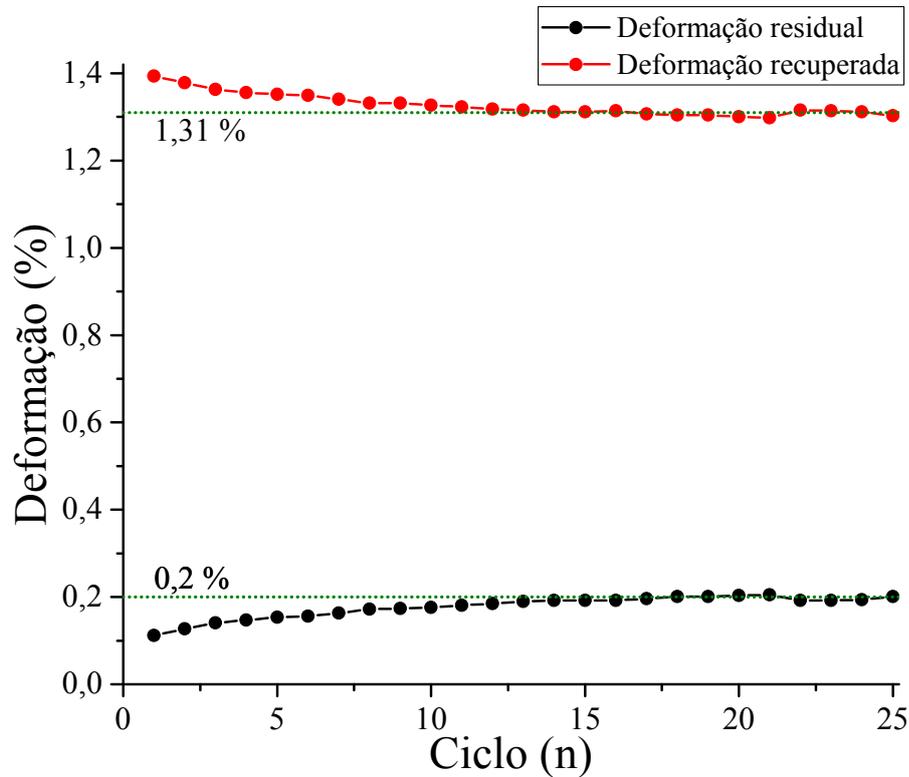
Após determinar o limite da liga, foi realizado ensaio de tração com carregamento e descarregamento cíclico em amostra de Ti-Nb com deformação máxima de 1,5% a 37 °C, cujo resultado encontra-se na Figura 46.

Figura 46 – Resultado de ciclagem em tração realizado na liga Ti-Nb.



Baseado em dados e observações realizados a partir da Figura 46, constatou-se que a tensão máxima e o módulo de elasticidade do primeiro ciclo foi de 455,53 MPa e 57,32 GPa, respectivamente, e, com o aumento na quantidade de ciclos, verifica-se a aumento na deformação residual e redução na deformação recuperada. A Figura 47 traz as deformações residuais e recuperadas em função da quantidade de ciclos.

Figura 47 – Variação das tensões de transformação direta inicial e final em função da quantidade de ciclos em liga Ti-25Nb.



Analisando a Figura 47, verifica-se uma tendência de estabilização da deformação residual conforme há o aumento na quantidade de ciclos. Este é o comportamento, assim como a redução nas tensões de transformação, é esperado para Ligas com Memória de Forma submetidas a carregamentos cíclicos, conforme relatado por Lima *et al.* (2021) em liga Ni-Ti e por Tahara *et al.* (2009) em liga Ti-26Nb. A diferença da deformação residual entre o primeiro e o segundo ciclo ocorre devido à plastificação de martensita induzida por tensão durante o carregamento que, após o descarregamento, por estar plastificada, não é transformada novamente em fase β . Como a deformação final é constante, à medida que há o aumento da deformação acumulada, a liga é submetida a deformações menores a cada ciclo que se passa, fazendo com que ocorra um acúmulo na deformação residual e, conseqüentemente, redução na deformação recuperada. As médias e desvios padrão da deformação residual e da deformação recuperada entre os primeiros cinco ciclos e entre os últimos cinco ciclos foram calculados e dispostos na Tabela 11.

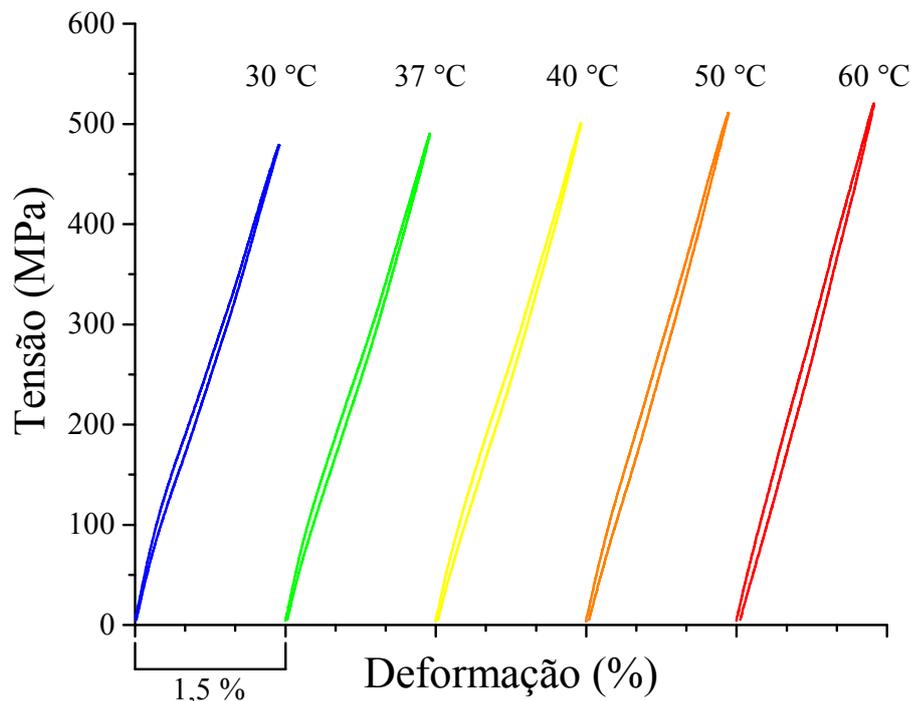
Tabela 11 – Médias e desvios padrão (DP) da deformação residual e da deformação recuperada. Foram analisados os cinco primeiros e cinco últimos ciclos.

| Ciclo | Deformação residual (%) | | Deformação recuperada (%) | |
|-----------|-------------------------|---------------|---------------------------|---------------|
| | Média | Desvio padrão | Média | Desvio padrão |
| 1° a 5° | 0,14 | 0,015 | 1,37 | 0,015 |
| 21° a 25° | 0,20 | 0,005 | 1,31 | 0,007 |

Como visto na Tabela 11, houve redução do desvio padrão das propriedades avaliadas entre os primeiros cinco ciclos e os últimos cinco ciclos. Desta forma, pode-se afirmar que, devido à evidente redução no desvio padrão, o comportamento mecânico da liga foi estabilizado.

Com o comportamento estabilizado, o CP pré-ciclado a 37°C foi submetido a dois ciclos em ensaio de tração sob diferentes isotermas: 30°C, 37°C, 40°C, 50°C e 60 °C. Na Figura 48 é possível ver as curvas do segundo ciclo de cada isoterma.

Figura 48 – Segundo ciclo das isotermas realizadas em CP de Ti-Nb ciclado.



Como pode ser visto, houve aumento das tensões conforme houve aumento da temperatura, seguindo a Lei de Clausius-Clapeyron descrita por Basinski e Christian (1954). Devido à impossibilidade de se obter as tensões de transformação em todas as curvas, foram analisadas as tensões máximas atingida pela liga (σ_{Max}) e as tensões para deformação de 1% durante o carregamento e durante o descarregamento ($\sigma_{\text{Carregamento}}^{1\%}$ e $\sigma_{\text{Descarregamento}}^{1\%}$, respectivamente) e, realizando regressão linear, obteve-se os coeficientes de Clausius-Clapeyron dispostos na Figura 49 e discretizados na Tabela 12.

Figura 49 – Tensão máxima atingida pela liga (σ_{Max}) e as tensões para deformação de 1% durante o carregamento e durante o descarramento ($\sigma_{\text{Carregamento}}^{1\%}$ e $\sigma_{\text{Descarregamento}}^{1\%}$, respectivamente) em isotermas a diferentes temperaturas.

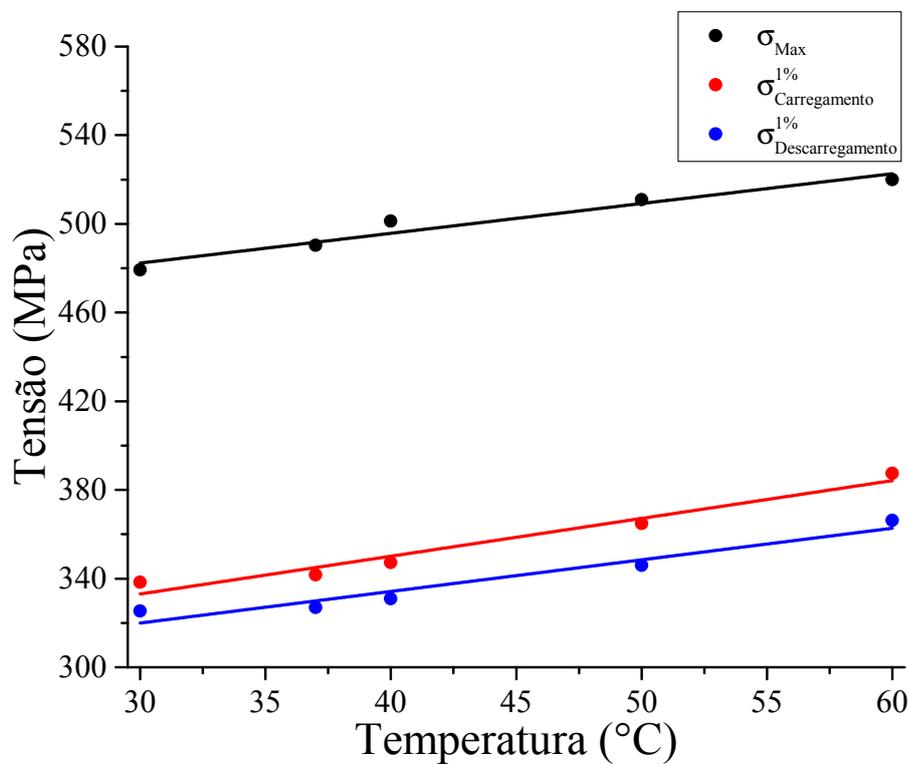


Tabela 12 – Coeficientes de Clausius-Clapeyron para liga Ti-Nb, onde C_{Max}^{σ} , $C_{\text{Carregamento}}^{\sigma}$ e $C_{\text{Descarregamento}}^{\sigma}$ representam o coeficiente de Clausius-Clapeyron obtidos das tensões máximas, das tensões para deformação de 1% durante o carregamento e das tensões para deformação de 1% durante o descarramento, respectivamente.

| Coeficiente | Valor (MPa/°C) | R ² |
|---------------------------------------|----------------|----------------|
| C_{Max}^{σ} | 1,34 | 0,933 |
| $C_{\text{Carregamento}}^{\sigma}$ | 1,70 | 0,949 |
| $C_{\text{Descarregamento}}^{\sigma}$ | 1,43 | 0,925 |

Os valores dos coeficientes de Clausius-Clapeyron mostraram-se próximos para todas as tensões analisadas e com valor de Coeficiente de Determinação (R^2) acima de 0,9 (90%). Segundo Grassi *et al.* (2015), o Coeficiente de Determinação é uma medida de como os dados são ajustados a um modelo estatístico e varia de 0 a 1 e, quanto mais próximo de 1 (100%), mais bem ajustado é o modelo gerado.

4.1.3.2 Ultramicrodureza Vickers

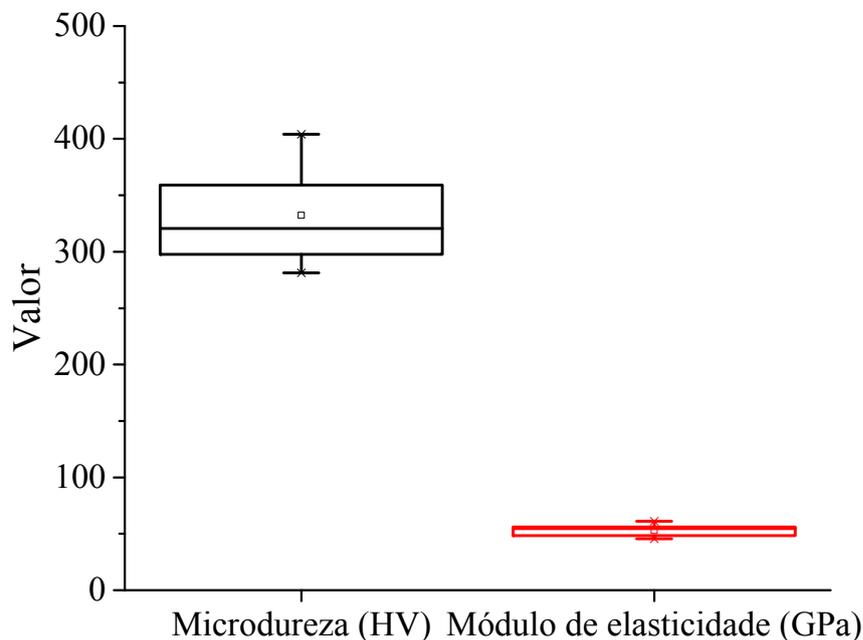
Foram realizados dez ensaios de ultramicrodureza Vickers na liga de Ti-Nb. Os resultados destes ensaios foram discretizados na Tabela 13, enquanto a Figura 50 mostra

o gráfico do tipo *box plot* referente aos resultados de ultramicrodureza e módulo de elasticidade.

Tabela 13 – Resultados do ensaio de ultramicrodureza Vickers.

| Ensaio | Microdureza (HV) | Módulo de Elasticidade (GPa) |
|---------------|------------------|------------------------------|
| 1 | 303,40 | 55,47 |
| 2 | 404,16 | 48,48 |
| 3 | 297,66 | 54,02 |
| 4 | 343,76 | 56,01 |
| 5 | 310,34 | 61,18 |
| 6 | 359,09 | 51,14 |
| 7 | 330,79 | 45,70 |
| 8 | 281,17 | 57,70 |
| 9 | 396,94 | 45,49 |
| 10 | 295,26 | 55,07 |
| Média | 346,17 | 52,68 |
| Desvio Padrão | 61,64 | 5,06 |

Figura 50 – Valores de ultramicrodureza (HV) e módulo de elasticidade (GPa).



Analisando a Tabela 13 e a Figura 50 verifica-se que microdureza média apresentada foi de 346,17 HV, sendo o valor mais baixo de 281,17 HV, o valor mais alto de 404,16 HV e o desvio padrão de 61,64 HV. Outros autores conduziram estudos acerca da microdureza em ligas de Ti tipo β . Entre eles, destaca-se Hamzah *et al.* (2021), que obteve o resultado de 243,8 HV em liga Ti-27Nb não laminada e tratada. Nunes *et al.* (2020) realizou estudo acerca da dureza em outra liga de titânio β , a liga Ti-29Nb-2Mo-6Zr em percentual mássico (Ti-18,2Nb-1,22Mo-3,84Zr em percentual atômico) e demonstrou que o nível de redução

em laminação a frio promove redução no módulo de elasticidade e aumento na microdureza desta liga, passando de 230,92 HV em liga com 30% de redução para 278,37 HV em liga com 90% de redução. Wang *et al.* (2021) realizou estudo sobre a influência da quantidade de oxigênio no módulo de elasticidade e na microdureza de ligas Ti-Nb e reportou que, desde que não haja mudança de fase, o oxigênio não promove mudança significativa no módulo de elasticidade. Entretanto, o aumento na quantidade de oxigênio, mesmo sem promover mudança de fases, promove severo aumento na tensão máxima e na dureza. Em termos numéricos, Wang *et al.* (2021) mostrou que, com 85% de redução em laminação a frio, a liga Ti-38Nb-0,2O em percentual mássico (Ti-23,88Nb-0,73O em percentual atômico) apresenta módulo de elasticidade de 50 GPa e microdureza de 205 HV, enquanto a liga Ti-38Nb-0,5O (Ti-23,71Nb-1,81O em percentual mássico) laminada a quente até a redução de 85% apresenta módulo de elasticidade de 52 GPa e microdureza de 277 HV, aumento de 2 GPa no módulo de elasticidade e 72 HV na microdureza. Dessa forma, o alto valor de microdureza de 346,17 HV encontrado na liga Ti-25Nb desenvolvida para a elaboração desta dissertação pode ser justificado pelo efeito associado entre o alto nível de redução por laminação a frio (90%) à presença de oxigênio como elemento intersticial na liga (0,8138% atômico).

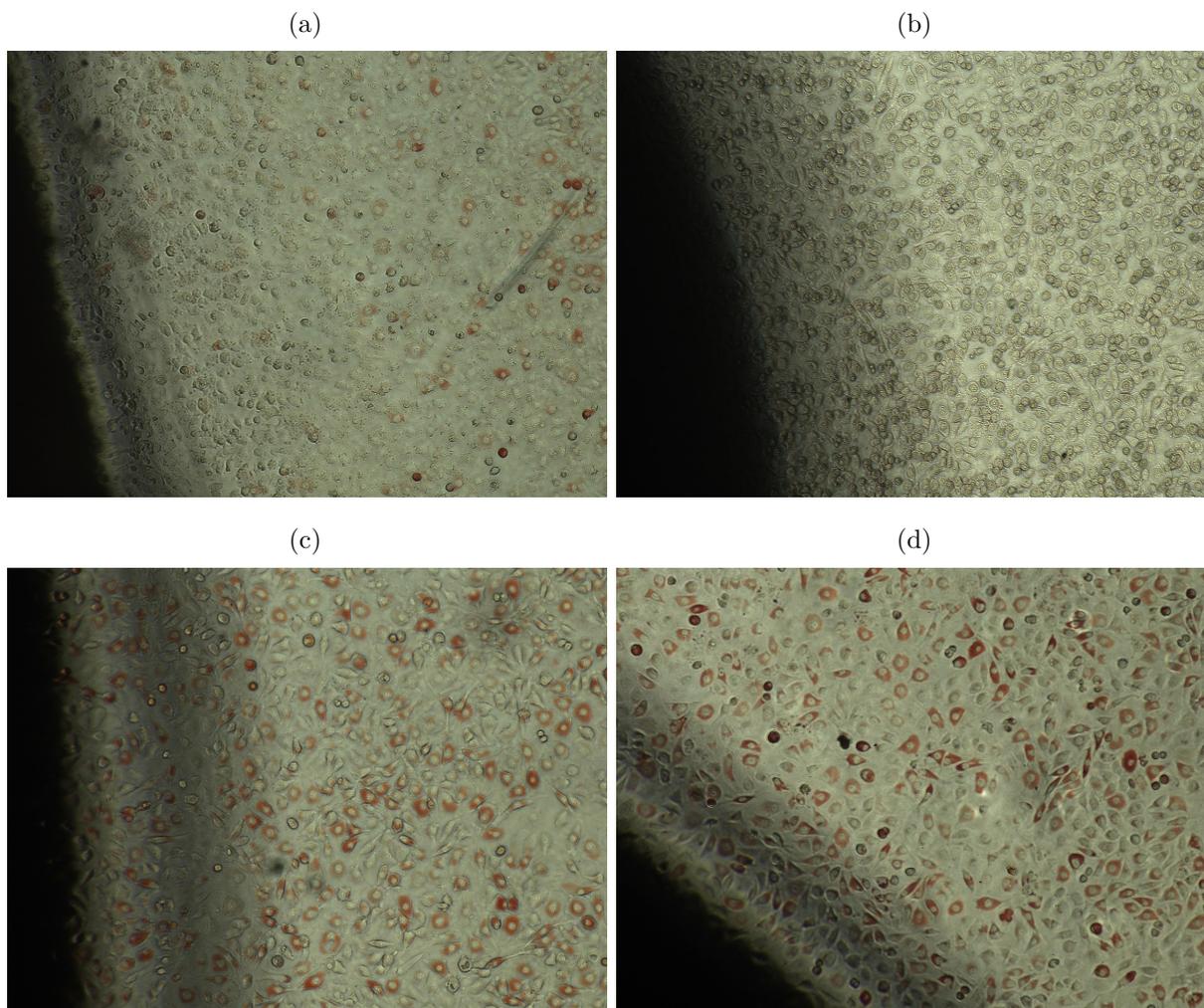
Além disso, o resultado do módulo de elasticidade de 52,68 GPa é compatível com o de outras ligas de Ti-Nb beta, como mostram os estudos de Kim *et al.* (2004a), Lopes *et al.* (2011), McMahan *et al.* (2012) e Ramarolahy *et al.* (2012), onde o módulo de elasticidade varia entre 50 GPa e 80 GPa. Importante notar que o elemento intersticial oxigênio, conforme documentado por Kim e Miyazaki (2015) e Ramarolahy *et al.* (2012), não promove o aumento do módulo de elasticidade desde que não ocorra mudança de fase. Bai *et al.* (2016) comparou o módulo de elasticidade da liga Ti-26Nb com o do titânio puro, chegando ao resultado de 64,3 GPa para a liga Ti-Nb e 105 GPa para o titânio puro, enquanto a liga Ti-Nb desenvolvida para este projeto apresentou módulo de elasticidade de 57,32 GPa em ensaio de tração e 52,68 GPa em ensaio de ultramicrodureza Vickers.

O alto valor do desvio padrão entre os resultados de microdureza pode ser justificado por fator humano, já que é o operador do equipamento que faz a marcação das diagonais, ao contrário do que ocorre com o módulo de elasticidade, calculado pelo *software* utilizado durante a realização dos ensaios.

4.1.4 Citotoxicidade *in vitro* da liga Ti-Nb

Para investigar a resposta citotóxica da liga Ti-Nb fabricada, foi realizado ensaio de difusão em ágar. A Figura 51 apresenta as microscopias realizadas após o teste de difusão em ágar.

Figura 51 – Microscopias retiradas após ensaio de citotoxicidade *in vitro*: controle negativo (a), controle positivo (b) e amostras de Ti-Nb (c) e (d).



Segundo Islam, Aryasomayajula e Selvaganapathy (2017), a lise celular ou ruptura celular é o processo em que o limite exterior ou a membrana celular é quebrada ou destruída, liberando materiais intercelulares como o DNA, o RNA, as proteínas ou os organelos de uma célula. Como visto na Figura 51, as células dos ensaios com as placas de Ti-Nb mostraram-se não citotóxicas por não provocarem lise celular, ao contrário das células do ensaio com controle positivo, e isto pode ser constatado pela coloração avermelhada das células que não tiveram sua membrana celular rompida ou danificada.

O resultado está consoante o reportado por McMahon *et al.* (2012), que realizou ensaio de citotoxicidade em liga Ti-26Nb fabricada por fusão a arco, Ti-Ni e titânio puro e constatou similaridade entre o comportamento não citotóxico entre Ti-26Nb e Ti, superiores ao Ti-Ni. Bai *et al.* (2016) também realizou ensaio comparativo de citotoxicidade entre liga Ti-40Nb em percentual mássico (Ti-25,57Nb em percentual atômico) e Ti puro e constatou similaridade entre o comportamento dos dois materiais.

4.2 Fabricação e caracterização da placa de fixação óssea

A placa de fixação óssea obtida a partir da lâmina de Ti-Nb pode ser vista na Figura 52.

Figura 52 – Placa de fixação óssea de Ti-Nb.



A partir da PFO, foi realizada a caracterização dimensional e a caracterização mecânica discutidas a seguir.

4.2.1 Caracterização dimensional da placa de fixação óssea de Ti-Nb

As micrografias retiradas no ensaio de MEV são vistas na Figura 53, onde se nota que a superfície laminada na face superior com aparente rugosidade inferior à rugosidade da região submetida à usinagem por eletroerosão a fio. Na Figura 53(c) é visto um amassamento durante o processo de laminação, ocasionado provavelmente por partícula sólida e de elevada dureza localizada em um dos rolos do laminador. Já na Figura 53(d) é possível visualizar diversos defeitos de arrancamento provenientes do processo de furação. As dimensões médias da largura da PFO, do diâmetro interno dos furos e da distância entre furos estão dispostas na Tabela 14.

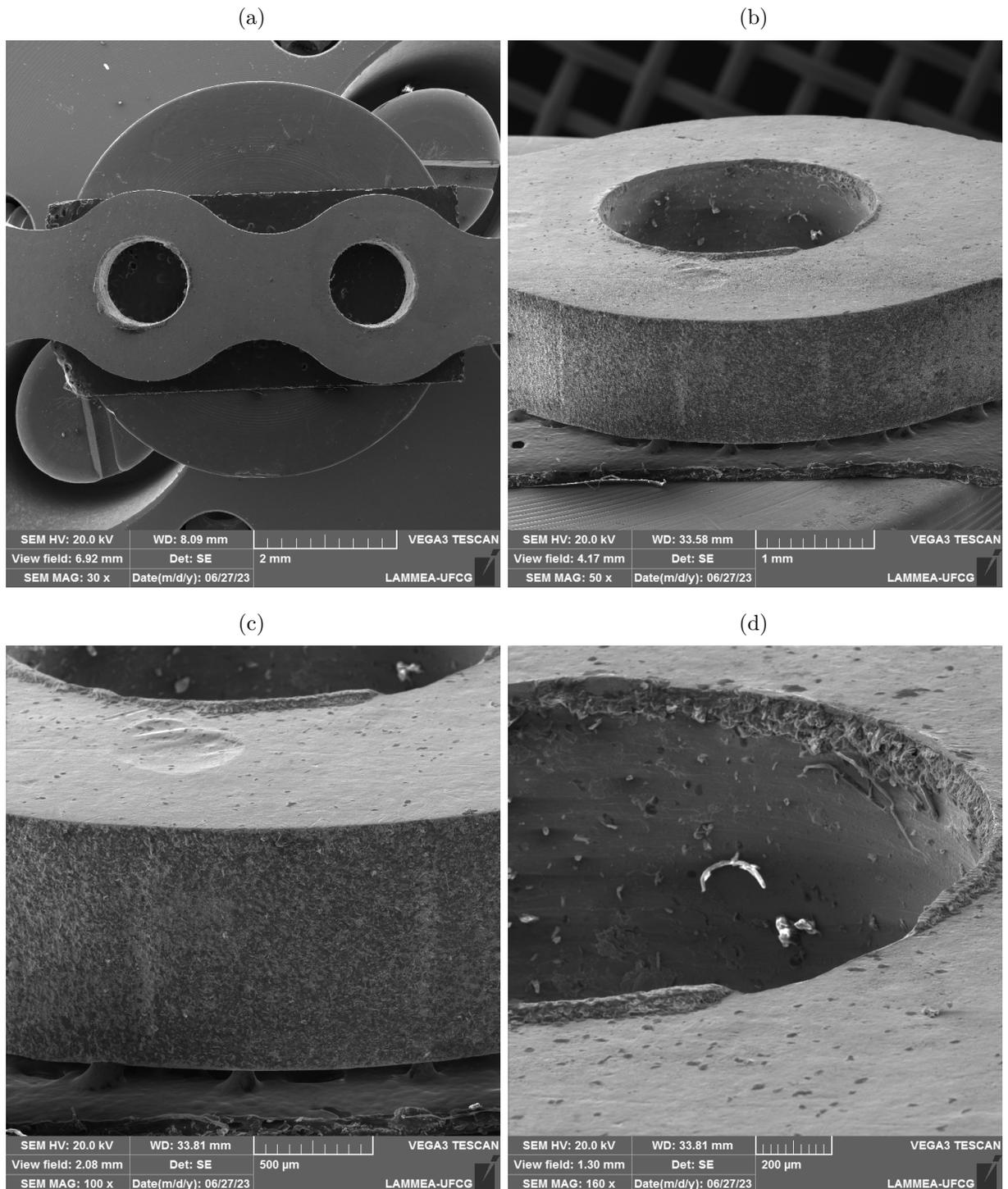
Tabela 14 – Dimensões médias da largura da PFO, do diâmetro interno dos furos e da distância entre furos.

| | Largura (mm) | Diâmetro dos furos (pol) | Distância entre furos (mm) |
|---------------|--------------|--------------------------|----------------------------|
| Média | 5,387 | 0,097 | 6,467 |
| Desvio Padrão | 0,018 | 0,00115 | 0,047 |

A média da largura da foi 0,241% inferior ao que foi projetado (5,4 mm), enquanto a média do diâmetro dos furos se mostrou 9,7% superior em relação ao esperado (3/32", ou 0,09375 pol) e a distância entre furos, por fim, se mostrou 0,508% inferior em relação ao que foi projetado (6,5 mm). A maior diferença entre as dimensões reais e as projetadas,

naturalmente, ocorreram na operação manual de furação, enquanto a operação de usinagem por eletroerosão que gerou o contorno externo da placa proporcionou o menor erro entre os valores reais e projetados da largura da PFO. O erro de 0,508% na distância entre furos demonstra a eficácia no uso do gabarito, mostrado na Figura 36, para usinagem dos furos.

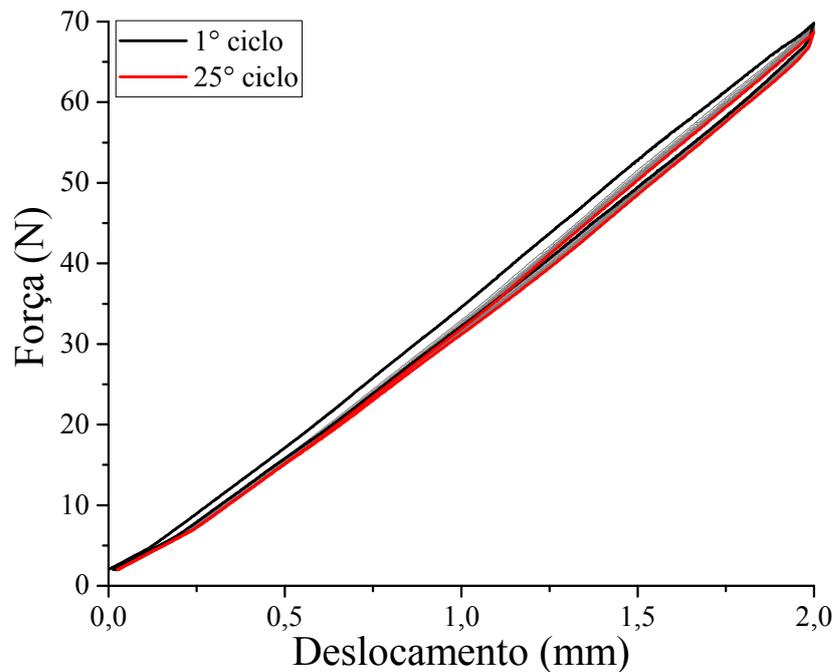
Figura 53 – Imagens obtidas em Microscopia Eletrônica de Varredura: PFO de Ti-Nb em ampliação de 30x (a), lateral da placa em ampliação de 130x (b), região cortada por eletroerosão a fio em ampliação de 100x (c) e detalhe do furo realizado com broca de aço rápido em ampliação de 100x (d).



4.2.2 Caracterização mecânica da placa de fixação óssea de Ti-Nb

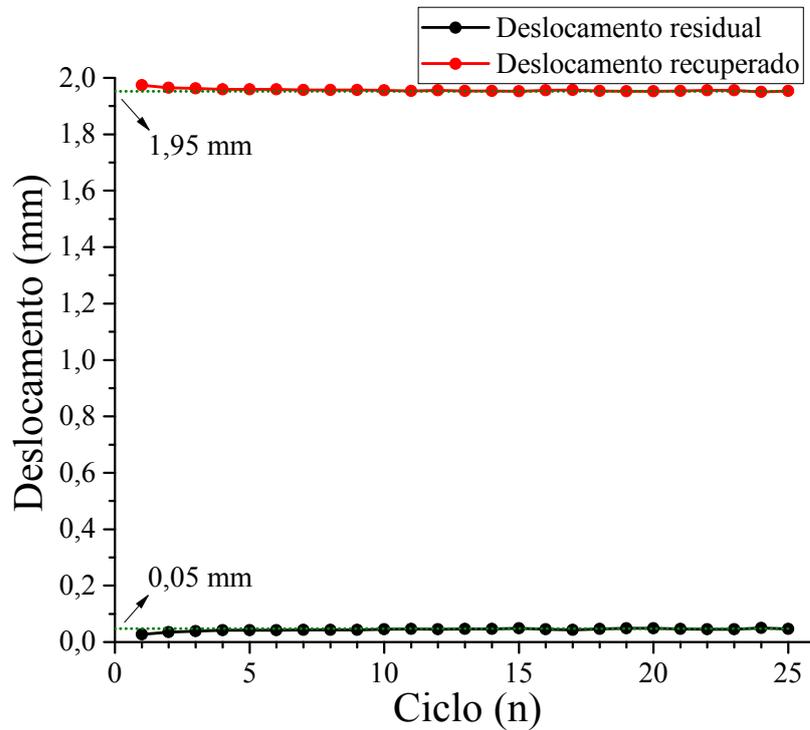
Na Figura 54 é possível observar o comportamento mecânico a 37 °C da PFO de Ti-Nb em carregamento e descarregamento cíclico durante ensaio de flexão em quatro pontos realizado sob as recomendações técnicas da normal ASTM F382-17:2008.

Figura 54 – Resposta mecânica da PFO de Ti-Nb durante ciclagem realizada a 37°C.



Conforme visto na Figura 54, a carga máxima de reação exercida pela PFO de Ti-Nb é da ordem de 69,8 N e, conforme há o avanço na quantidade de ciclos, os deslocamentos residuais aumentam, enquanto os deslocamentos recuperados diminuem, como pode ser visto na Figura 55.

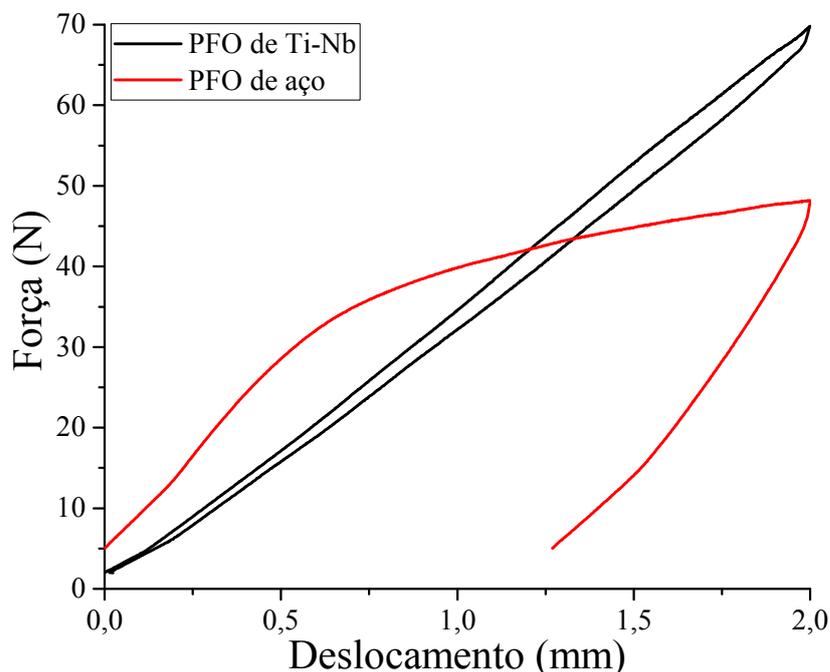
Figura 55 – Deslocamentos residuais e recuperados durante carregamento e descarregamento cíclico aplicado na PFO de Ti-Nb.



Na Figura 55 é possível observar que o deslocamento residual na PFO ciclada se estabiliza em aproximadamente 0,05 mm, ao passo que o deslocamento recuperado é estabilizado na ordem de 1,95 mm. A pequena diferença no deslocamento recuperado entre o primeiro e o segundo ciclo sugere que o deslocamento de 2 mm aplicado durante a ciclagem é inferior ao deslocamento máximo que a PFO possivelmente recuperaria.

Na Figura 56 é observado o comparativo entre a resposta mecânica da PFO no primeiro ciclo da Figura 54 e o comportamento mecânico de uma PFO de aço inoxidável 420 com mesma geometria durante ensaio realizado sob as mesmas condições.

Figura 56 – Comparativo entre resposta mecânica de PFO de Ti-Nb e PFO de aço inoxidável 420 durante ensaio de flexão em quatro pontos realizado a 37 °C.

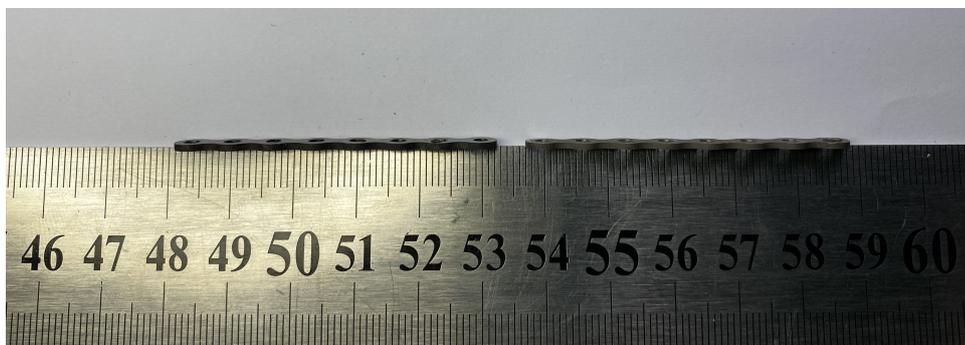


Analisando os dados obtidos a partir da Figura 56, verifica-se que a rigidez flexural da PFO de aço, de aproximadamente 54,54 N/mm, é cerca de 1,54 vezes maior que a rigidez apresentada pela PFO de Ti-Nb, da ordem de 35,44 N/mm, em ensaio de flexão em quatro pontos com distância entre apoios superiores de 16 mm e distância entre apoios inferiores de 40 mm. A rigidez estrutural em flexão, obtida utilizando a equação Equação 3.1, foi de $4,71 \times 10^{-3}$ N/m² para a PFO de aço e $3,06 \times 10^{-3}$ N/m² para a PFO de Ti-Nb. Além disso, a PFO de aço apresentou deslocamento recuperado de 0,73 mm, enquanto a PFO apresentou deslocamento recuperado de 1,98 mm, aproximadamente 2,7 vezes superior. Esta diferença se deve pela superelasticidade inerente à liga de Ti-Nb fabricada para este trabalho.

Na Figura 57 é possível visualizar os grampos de Ti-Nb e de aço antes (a) e depois dos ensaios (b) de flexão em quatro pontos.

Figura 57 – PFO de Ti-Nb e de aço inoxidável 420 antes (a) e depois do ensaio (b). Em ambas as figuras, a PFO de Ti-Nb está à esquerda da PFO de aço.

(a)



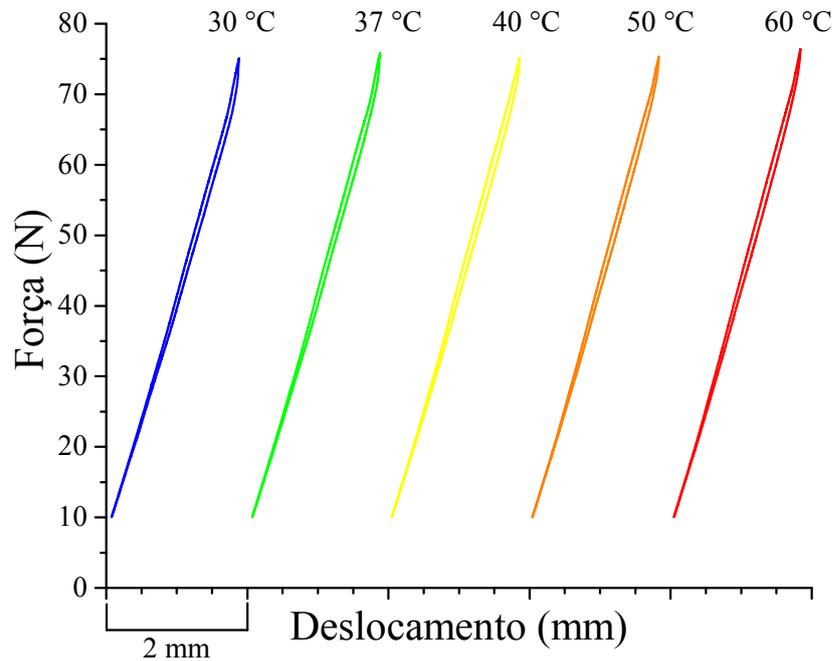
(b)



Como visto na Figura 57, após o ensaio, a placa de fixação óssea de aço apresentou-se curvada devido à plastificação do dispositivo médico durante o ensaio, enquanto a PFO de Ti-Nb, por apresentar superelasticidade, apresenta deformação residual praticamente imperceptível.

A Figura 58 mostra o comportamento mecânico sob carregamento de flexão em quatro pontos da PFO de Ti-Nb sob diferentes isotermas (30°C, 37°C, 40°C, 50° e 60°). A PFO utilizada neste ensaio foi pré-ciclada e seu comportamento mecânico pôde ser observado na Figura 54.

Figura 58 – Segundo ciclo das isotermas realizadas em PFO de Ti-Nb pré-ciclada.



Observando e analisando a Figura 58, pode-se constatar que a PFO de Ti-Nb não apresentou elevada sensibilidade à variação de temperatura, e este comportamento pode ser melhor visualizado na Figura 59, onde é possível observar a variação da força máxima atingida (F_{Max}) e das forças para deslocamento de 1 mm durante o carregamento e durante o descarregamento ($F_{Carregamento}^{1\text{ mm}}$ e $F_{Descarregamento}^{1\text{ mm}}$, respectivamente) em função da temperatura de ensaio. Os valores dos coeficientes obtidos a partir da Figura 67 encontram-se discretizados na Tabela 15.

Figura 59 – Força máxima atingida (F_{Max}) e as forças para deformação de 1 mm durante o carregamento e durante o descarregamento ($F_{Carregamento}^{1\text{ mm}}$ e $F_{Descarregamento}^{1\text{ mm}}$, respectivamente) em isotermas a diferentes temperaturas em PFO de Ti-Nb.

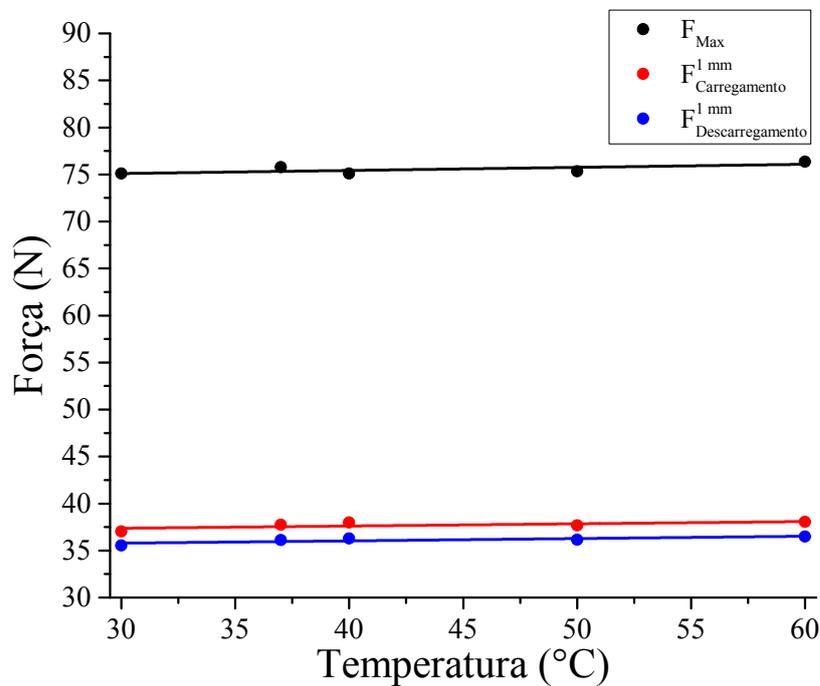


Tabela 15 – Coeficientes de Clausius-Clapeyron para PFO de Ti-Nb, onde F_{Max} , $F_{Carregamento}^{1\text{ mm}}$ e $F_{Descarregamento}^{1\text{ mm}}$ representam o coeficiente de Clausius-Clapeyron obtidos das cargas máximas, das cargas para deslocamento de 1 mm durante o carregamento e das cargas para deslocamento de 1 mm durante o descarregamento, respectivamente.

| Coeficiente | Valor (N/°C) | R ² |
|-------------------------|--------------|----------------|
| C_{Max}^F | 0,038 | 0,348 |
| $C_{Carregamento}^F$ | 0,024 | 0,331 |
| $C_{Descarregamento}^F$ | 0,024 | 0,551 |

Na Figura 59, com o aumento da temperatura, praticamente não há aumento da força de reação da PFO de Ti-Nb sob flexão em quatro pontos, comportamento constatado pelos módulos dos coeficientes mostrados na Tabela 15.

4.3 Fabricação e caracterização do grampo ortopédico de Ti-Nb

O grampo ortopédico obtido a partir da lâmina de Ti-Nb pode ser visto na Figura 60.

Figura 60 – Grampo de Ti-Nb após tratamento térmico.



A partir do grampo ortopédico, foi realizada a caracterização dimensional e a caracterização mecânica discutidas a seguir.

4.3.1 Caracterização dimensional do grampo ortopédico de Ti-Nb

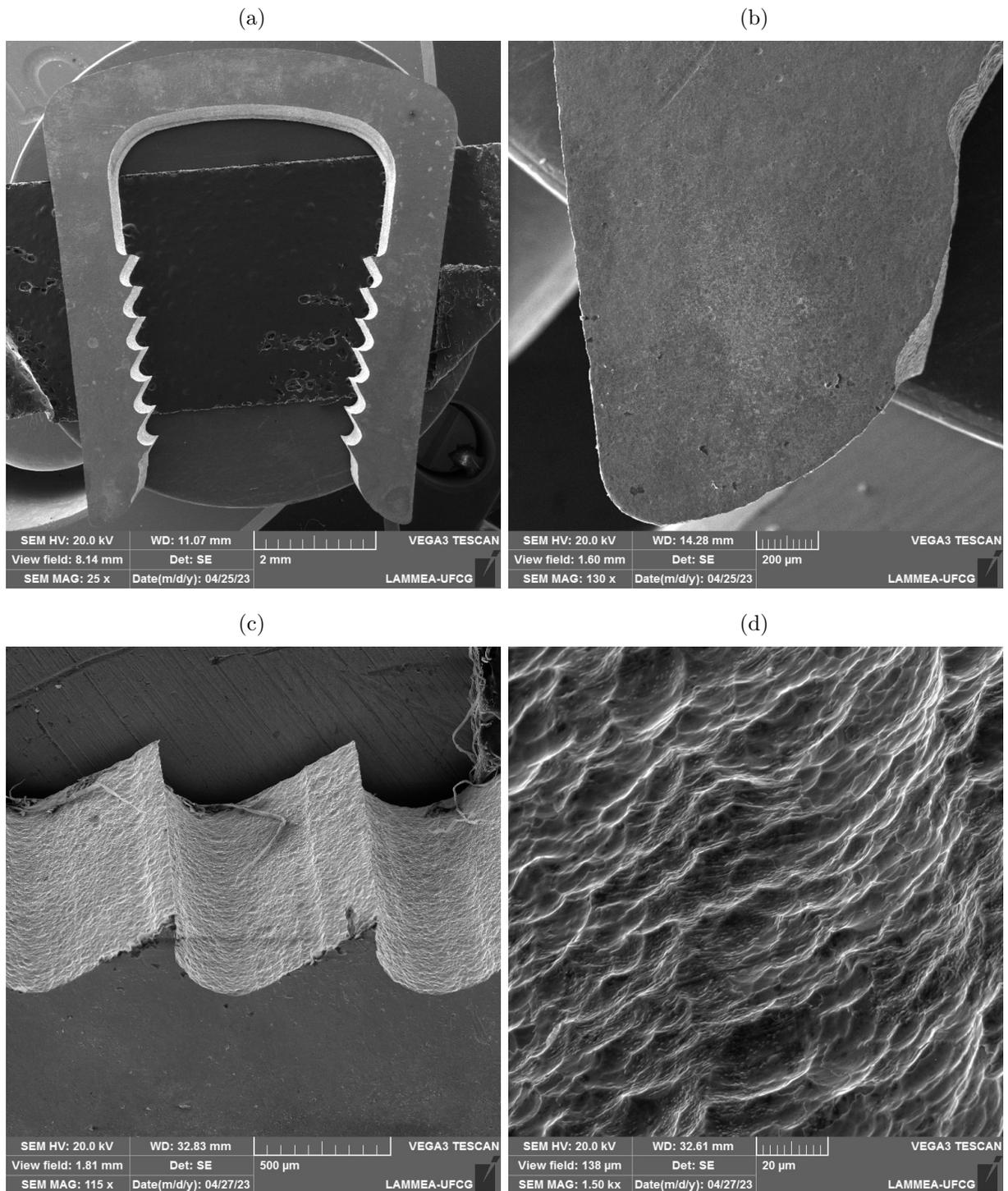
As micrografias retiradas no ensaio de MEV são vistas na Figura 61, onde se notam poucos defeitos de laminação e uma superfície lisa na face do grampo, em contraste à região de corte, onde, como visto na PFO, apresentou maior rugosidade devido o corte por eletroerosão a fio. Na Figura 61(b) é visto uma descontinuidade na lateral interna da perna, voltada para a direita. Esta descontinuidade ocorreu por esta ser a região de entrada do fio de molibdênio durante o corte, tendo sido escolhida propositalmente por ser uma região livre de esforços mecânicos durante o uso e, portanto, não inviabiliza a utilização do grampo. As medidas das pernas do grampo e das serras presentes nelas são vistas na Tabela 16.

Tabela 16 – Dimensões médias da largura da perna e das serras do grampo de Ti-Nb.

| | Largura das pernas (mm) | Largura das serras (mm) |
|---------------|-------------------------|-------------------------|
| Média | 0,920 | 0,247 |
| Desvio Padrão | 0,020 | 0,009 |

A média da largura das pernas se mostrou 8% inferior ao que foi projetado (1 mm), enquanto a largura presente das serras ficou somente 1,2% abaixo do esperado. Devido aos arredondamentos, não foi possível aferir os comprimentos das pernas e da base do grampo.

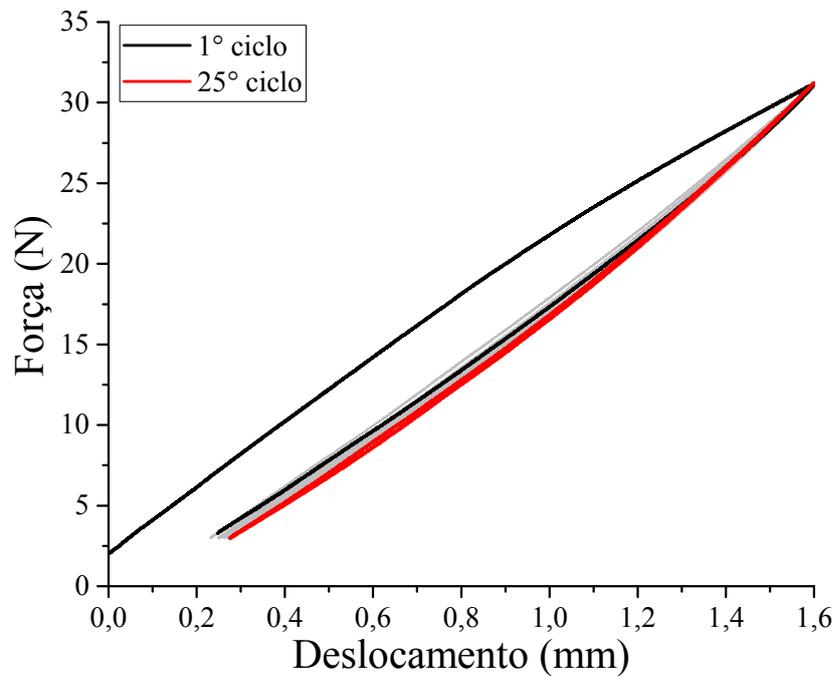
Figura 61 – Imagens de MEV do grampo ortopédico Ti-Nb. Grampo completo com ampliação de 25x (a). Região do final da perna do grampo de Ti-Nb com ampliação de 130x (b). Região dos serrilhados do grampo de Ti-Nb com ampliação de 115x (c). Detalhe do corte dos serrilhados do grampo Ti-Nb com ampliação de 1500x (d).



4.3.2 Caracterização mecânica do grampo ortopédico de Ti-Nb

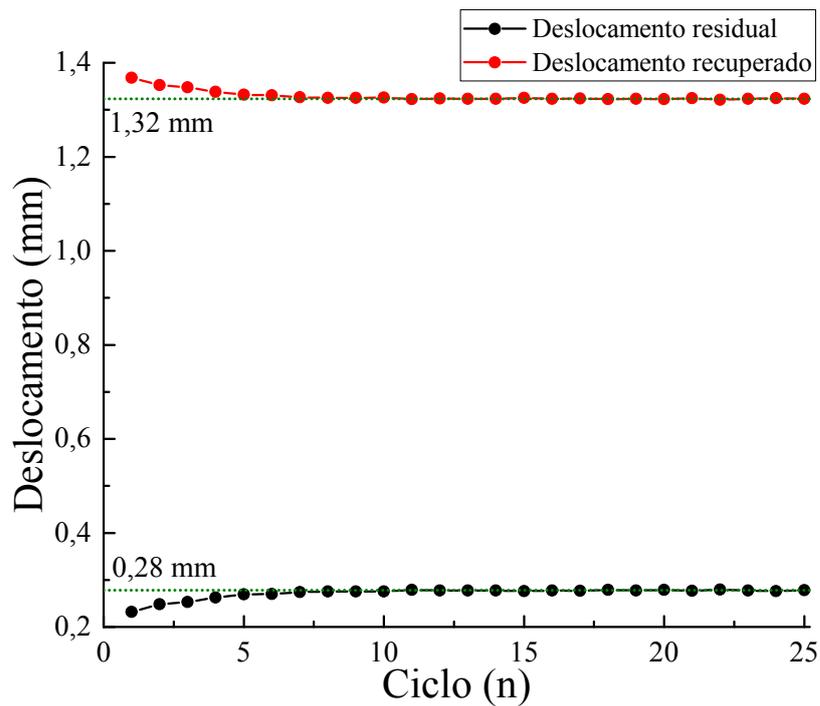
A Figura 62 mostra a resposta força-deslocamento em carregamento e descarregamento cíclico do grampo sob o modo combinado de tração e flexão realizado a 37 °C sob as especificações técnicas da normal ASTM F564-17:2017.

Figura 62 – Resultado de ciclagem em grampo ortopédico de Ti-Nb realizado a 37°C.



Conforme visto na Figura 62, a carga máxima de reação exercida pelo grampo de Ti-Nb é da ordem de 31,15 N e, com o aumento na quantidade de ciclos, ocorre também a redução da histerese mecânica, assim como também ocorre o aumento no deslocamento residual e redução no deslocamento recuperado, como pode ser visto na Figura 63.

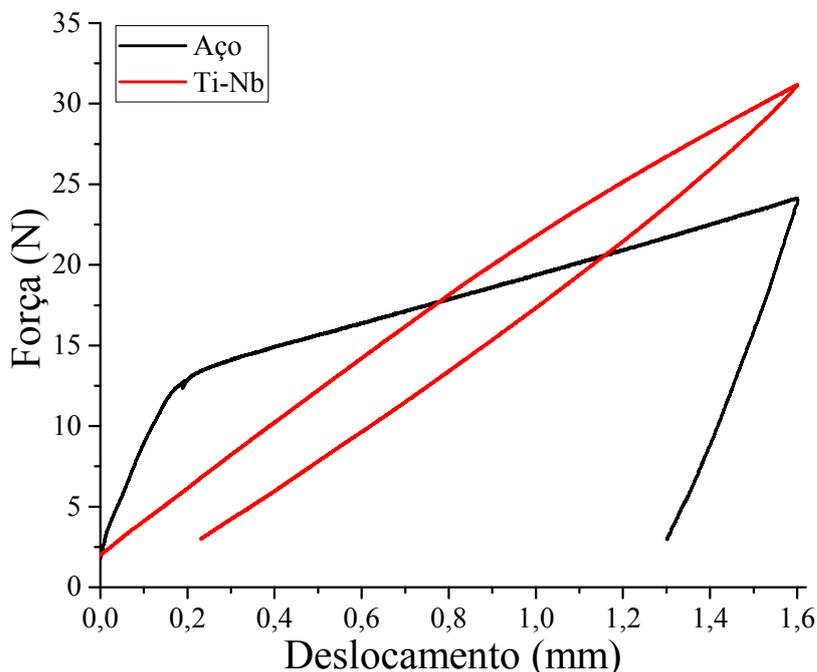
Figura 63 – Deslocamentos residuais e recuperados em cada ciclo.



Analisando a Figura 63, verifica-se que para o grampo de Ti-Nb ciclado a 37 °C, o deslocamento recuperado tende a se estabilizar em 1,32 mm, enquanto o deslocamento residual se estabiliza em 0,28 mm.

Na Figura 64 é possível visualizar um comparativo entre o comportamento mecânico do primeiro ciclo da Figura 62, onde o grampo é submetido a esforço combinado de tração e flexão a 37 °C, e o comportamento mecânico de um grampo de aço inoxidável 420 com mesma geometria em ensaio realizado sob os mesmos parâmetros.

Figura 64 – Comparação entre ensaios realizados em grampo de Ti-Nb e grampo de aço inoxidável 420.

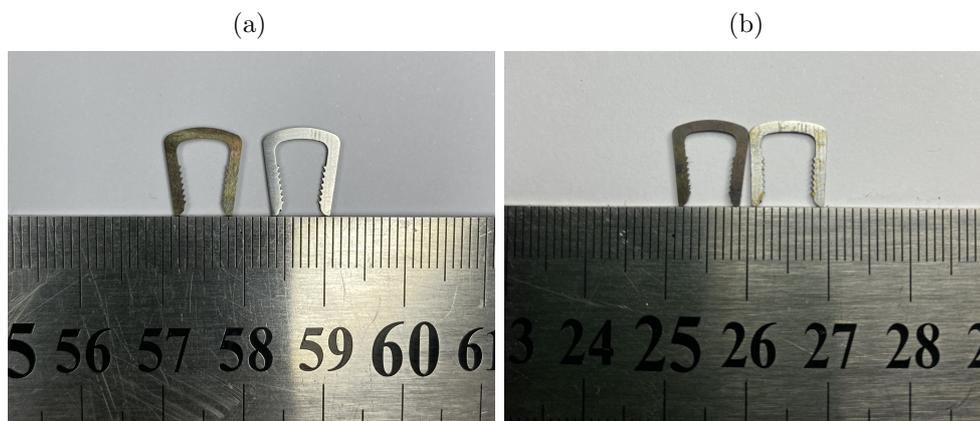


Como pode ser visto, a rigidez, ou seja, a inclinação da reta correspondente à região elástica, do grampo de aço é superior quando comparada à rigidez do grampo de Ti-Nb. Por se tratar da mesma geometria, esta diferença se dá pela diferença no módulo de elasticidade. Em números, a rigidez do grampo de Ti-Nb é de 20,65 N/mm, enquanto a rigidez do grampo de aço é de 67,12 N/mm, 3,25 vezes maior. Em termos práticos, isto que dizer que, em casos de micromovimentações, como de 0,1 mm, por exemplo, a redução na força exercida pelo grampo de aço é de 6,712 N, enquanto no grampo de Ti-Nb é de 2,065 N.

Além disso, por não apresentar superelasticidade, o grampo de aço tem a faixa de atuação restrita à sua região elástica, que corresponde ao deslocamento de 0,3 mm. No caso do grampo Ti-Nb, a deformação recuperada foi de 1,38 mm, 4,6 vezes maior que a do grampo de aço.

Na Figura 65 é possível visualizar os grampos de Ti-Nb e de aço antes (a) e depois dos ensaios (b) sob flexo-tração.

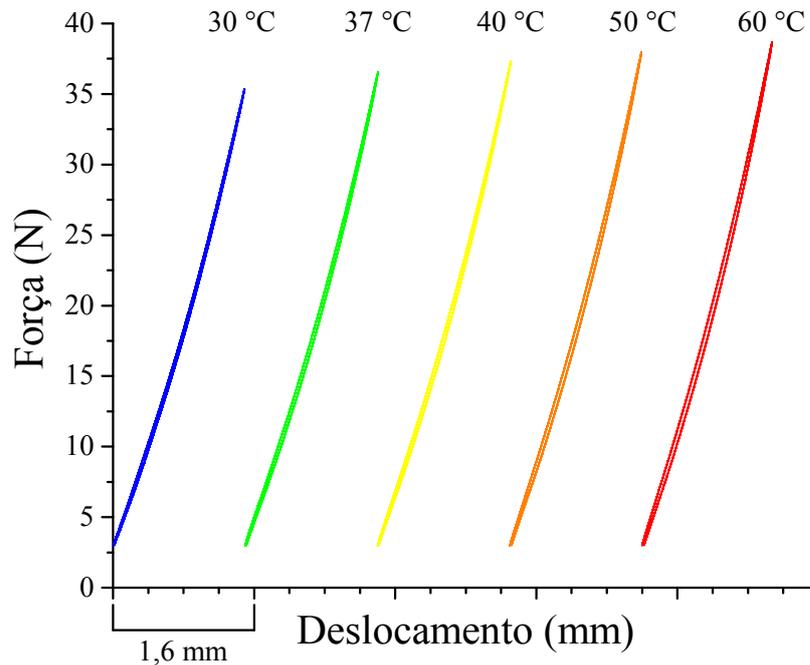
Figura 65 – Grampos de Ti-Nb e de aço inoxidável 420 antes (a) e depois do ensaio (b). Em ambas as figuras, o grampo de Ti-Nb está à esquerda do grampo de aço.



Como visto na Figura 65, após o ensaio sob as mesmas condições, as pernas do grampo de aço inoxidável 420 estão praticamente abertas, enquanto as pernas do grampo de Ti-Nb encontram-se com a angulação parcialmente recuperada devido à superelasticidade da liga. As manchas presentes em ambos os grampos após os ensaios são restos da liga de estanho utilizada como fixadora das pernas dos grampos nos blocos de ensaio. A utilização de uma liga metálica com baixo ponto de fusão, como a liga de estanho utilizada, para tal finalidade é sugerida na norma ASTM F564-17:2017.

A Figura 66 mostra o comportamento mecânico sob carregamento de tração e flexão combinados do grampo Ti-Nb sob diferentes temperaturas: 30°C, 37°C, 40°C, 50° e 60°. O grampo utilizado neste ensaio foi pré-ciclado e sua resposta mecânica pôde ser observada na Figura 62.

Figura 66 – Segundo ciclo das isotermas realizadas em grampo de Ti-Nb pré-ciclado.



Observando e analisando a Figura 66, pode-se constatar que, conforme há aumento da temperatura, há aumento nas forças máximas e nas forças correspondentes a 1 mm de deslocamento, tanto no carregamento quanto no descarregamento, seguindo o comportamento previsto pela Lei de Clausius-Clapeyron.

Este comportamento pode ser melhor visualizado na Figura 67 a seguir, onde é possível observar a variação das forças citadas no parágrafo acima em função da temperatura de ensaio. Os módulos dos coeficientes mostrados na Figura 67 encontram-se na Tabela 17.

Figura 67 – Força máxima atingida (F_{Max}) e as forças para deformação de 1 mm durante o carregamento e durante o descarregamento ($F_{Carregamento}^{1\text{ mm}}$ e $F_{Descarregamento}^{1\text{ mm}}$, respectivamente) em isotermas a diferentes temperaturas em grampo de Ti-Nb.

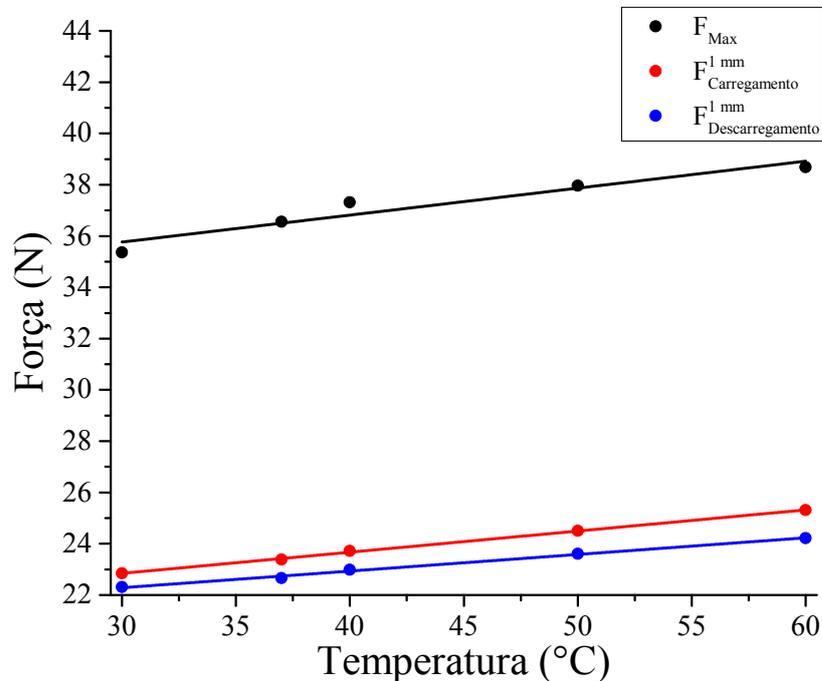


Tabela 17 – Coeficientes de Clausius-Clapeyron para grampo de Ti-Nb, onde F_{Max} , $F_{Carregamento}^{1\text{ mm}}$ e $F_{Descarregamento}^{1\text{ mm}}$ representam o coeficiente de Clausius-Clapeyron obtidos das cargas máximas, das cargas para deslocamento de 1 mm durante o carregamento e das cargas para deslocamento de 1 mm durante o descarregamento, respectivamente.

| Coeficiente | Valor (N/°C) | R ² |
|-------------------------|--------------|----------------|
| C_{Max}^F | 0,105 | 0,903 |
| $C_{Carregamento}^F$ | 0,082 | 0,999 |
| $C_{Descarregamento}^F$ | 0,065 | 0,995 |

Na Figura 67 é observada a tendência de aumento da força de reação do grampo Ti-Nb submetido a carregamento de flexão e tração combinados conforme há aumento na temperatura sob a qual o ensaio foi realizado. Os valores dos coeficientes variaram entre si, sendo a maior diferença entre o coeficiente correspondente à força máxima, 0,105 N/°C, e o coeficiente da força durante o descarregamento com 1 mm de deslocamento, 0,065 N/°C, uma razão de aproximadamente 1,62 para um. Ademais, todos os valores de R² foram acima de 90%, constatando que as retas são, de fato, representativas.

5 Conclusões

Durante essa pesquisa foi demonstrado que é possível fabricar uma Liga com Memória de Forma de Ti-Nb usando o processo de fusão a arco seguidos de laminação a frio. Foram realizados testes com duas geometrias pré-laminação, pastilha e lingote, e a segunda se mostrou mais efetiva, reduzindo perda de material por fratura durante a laminação. Também pode-se concluir, baseado nos testes realizados, que o limite de recuperação superelástica da liga é de 1,5%, a tensão máxima de 670 MPa e deformação máxima de 12,55% até a ruptura a 37 °C, temperatura corpórea humana média, além de apresentar módulo de elasticidade de 57,3 GPa em ensaio de tração e 52,7 GPa em ensaio de ultra microdureza Vickers.

Além disso, o tratamento térmico aplicado na liga Ti-25Nb proporcionou predominância da fase β , atingindo o seu objetivo. Isto só foi possível devido à presença de oxigênio proveniente do processo de fabricação utilizado, atuando como inibidor da formação da martensita ortorrômbica durante o resfriamento. A liga também se mostrou não citotóxica, viabilizando seu uso em meio intra-corpóreo.

A partir da análise dimensional de placa de fixação óssea comercial e de catálogos de PFO e de grampos ortopédicos, foi possível conceber protótipos de dispositivos implantáveis, ambos cortados por eletroerosão a fio, além de processo adicional de furação no caso da PFO. A PFO de Ti-Nb apresentou rigidez flexural de 35,44 N/mm e rigidez estrutural em flexão de $3,06 \times 10^{-3}$ N/m², 1,54 vezes inferiores aos os valores obtidos para a PFO de aço inoxidável 420. O grampo ortopédico em "U", de dimensões 10 mm x 10 mm x 1 mm, apresentou rigidez de 20,65 N/mm, inferior ao do grampo de aço, que foi de 67,12 N/m, implicando em menor carga exercida pelo grampo de Ti-Nb em casos de micromovimentações.

Desta forma, diante da ausência, até o momento, de dispositivos semelhantes aos protótipos apresentados neste trabalho fabricados de LMF *nickel-free* do sistema Ti-Nb, na literatura ou em meio comercial, este trabalho mostra-se pioneiro em relação aos resultados apresentados dos protótipos de PFO e de grampo de Ti-Nb.

Por fim, como fruto dos resultados obtidos durante a pesquisa, foi depositada a patente de invenção de referência BR1020230093000, intitulada PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE GRAMPO ORTOPÉDICO DE LIGA COM MEMÓRIA DE FORMA Ti-Nb E MOLDE PARA GRAMPO ORTOPÉDICO.

6 Sugestões para trabalhos futuros

- Realizar estudos de corrosão tanto da liga Ti-Nb quanto de dispositivos médicos obtidos a partir desta liga;
- Caracterizar o comportamento em fadiga da PFO e do grampo de Ti-Nb;
- Avaliar a rugosidade em faces laminadas e usinadas em dispositivos médicos de Ti-Nb.
- Obter parâmetros da liga Ti-Nb para utilização em ambiente computacional e realizar simulações numéricas de dispositivos médicos;
- Fabricar e caracterizar dispositivos a partir de outras ligas *nickel-free* do sistema Ti-Nb, como Ti-Nb-Zr e Ti-Nb-Mo;

Referências

- ALI, M.; FRENCH, T.; HASTINGS, G.; RAE, T.; RUSHTON, N.; ROSS, E.; WYNN-JONES, C. Carbon fibre composite bone plates. development, evaluation and early clinical experience. **The Journal of Bone and Joint Surgery. British volume**, v. 72-B, p. 586–591, 7 1990. ISSN 0301-620X. Citado na página 15.
- ALLAFI, J. K.; REN, X.; EGgeler, G. The mechanism of multistage martensitic transformations in aged Ni-rich NiTi shape memory alloys. **Acta Materialia**, v. 50, n. 4, p. 793–803, 2002. ISSN 13596454. Citado na página 27.
- ASTM International. **ASTM F382-17:2008 - standart specification and test method for metallic bone plates**, institution = American Society for Testing and Materials. West Conshohocken, Pensilvânia, EUA, 2008. Citado 4 vezes nas páginas 59, 61, 62 e 81.
- ASTM International. **ASTM F564-17:2017 - standard specification and test methods for metallic bone staples**. West Conshohocken, Pensilvânia, EUA, 2017. Citado 5 vezes nas páginas 26, 63, 64, 89 e 92.
- AUGAT, P.; RÜDEN, C. von. Evolution of fracture treatment with bone plates. **Injury**, v. 49, p. S2–S7, 6 2018. ISSN 00201383. Citado na página 20.
- AZEVEDO, T. F. **Estudo de Comportamento Mecânico de Ligas TiNbSn em Função do Teor de Liga, Laminação A Frio e Envelhecimento**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - Universidade Federal de Sergipe, PB, p. 122, 2017. Citado na página 31.
- BAI, Y.; DENG, Y.; ZHENG, Y.; LI, Y.; ZHANG, R.; LV, Y.; ZHAO, Q.; WEI, S. Characterization, corrosion behavior, cellular response and in vivo bone tissue compatibility of titanium-niobium alloy with low Young's modulus. **Materials Science and Engineering C**, Elsevier B.V., p. 565–576, 2016. ISSN 09284931. Citado 2 vezes nas páginas 77 e 78.
- BANERJEE, D.; WILLIAMS, J. C. Perspectives on titanium science and technology. **Acta Materialia**, Acta Materialia Inc., v. 61, n. 3, p. 844–879, 2013. ISSN 13596454. Citado na página 38.
- BANIA, P. J. Beta titanium alloys and their role in the titanium industry. **Jom**, v. 46, n. 7, p. 16–19, 1994. ISSN 10474838. Citado na página 36.
- BASINSKI, Z.; CHRISTIAN, J. Experiments on the martensitic transformation in single crystals of indium-thallium alloys. **Acta Metallurgica**, v. 2, p. 148–166, 1 1954. ISSN 00016160. Citado na página 74.
- BATAILLARD, L.; BIDAUX, J. E.; GOTTHARD, R. Interaction between microstructure and multiple-step transformation in binary NiTi alloys using in-situ transmission electron microscopy observations. **Philosophical Magazine A: Physics of Condensed**

Matter, Structure, Defects and Mechanical Properties, v. 78, n. 2, p. 327–344, 1998. ISSN 01418610. Citado na página 27.

BLITZ, N. M. The Versatility of the Lapidus Arthrodesis. **Clinics in Podiatric Medicine and Surgery**, v. 26, n. 3, p. 427–441, 2009. ISSN 08918422. Citado na página 24.

BÖNISCH, M. **Structural properties, deformation behavior and thermal stability of martensitic Ti-Nb alloys**. Tese (Doctor rerum naturalium) - Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften, Technischen Universität Dresden, p. 149, 2016. Citado 5 vezes nas páginas 31, 33, 34, 35 e 36.

CHOUDHARY, R. K.; THERUVIL, B.; TAYLOR, G. R. First metatarsophalangeal joint arthrodesis: A new technique of internal fixation by using memory compression staples. **The Journal of Foot and Ankle Surgery**, v. 43, p. 312–317, 9 2004. ISSN 10672516. Citado na página 26.

CLAES, L.; RECKNAGEL, S.; IGNATIUS, A. Fracture healing under healthy and inflammatory conditions. **Nature Reviews Rheumatology**, v. 8, p. 133–143, 3 2012. ISSN 1759-4790. Citado na página 19.

COTTON, J. D.; BRIGGS, R. D.; BOYER, R. R.; TAMIRISAKANDALA, S.; RUSSO, P.; SHCHETNIKOV, N.; FANNING, J. C. State of the Art in Beta Titanium Alloys for Airframe Applications. **Jom**, v. 67, n. 6, p. 1281–1303, 2015. ISSN 15431851. Citado na página 36.

CURENTON, T. L.; DAVIS, B. L.; DARNLEY, J. E.; WEINER, S. D.; OWUSU-DANQUAH, J. S. Assessing the biomechanical properties of nitinol staples in normal, osteopenic and osteoporotic bone models: A finite element analysis. **Injury**, Elsevier Ltd, v. 52, p. 2820–2826, 10 2021. ISSN 1879-0267. Citado na página 27.

EINHORN, T. A. The cell and molecular biology of fracture healing. **Clinical Orthopaedics and Related Research**, Lippincott Williams & Wilkins SECTION 1, v. 355S, p. S7–S21, 10 1998. ISSN 0009-921X. Citado na página 19.

EINHORN, T. A.; GERSTENFELD, L. C. Fracture healing: mechanisms and interventions. **Nature Reviews Rheumatology**, Nature Publishing Group, v. 11, p. 45–54, 1 2015. ISSN 1759-4790. Citado na página 19.

ELAHINIA, M. H. **Shape Memory Alloy Actuators: Design, Fabrication and Experimental Evaluation**. [S.l.]: Wiley, 2015. v. 1. 1–283 p. ISBN 9781118426913. Citado 6 vezes nas páginas 15, 27, 28, 29, 30 e 31.

ERKAN, O. M. **Design of a modular orthopedic implant**. Dissertação (Master of Science in Mechanical Engineering) - Middle East Technical University, p. 124, 2015. Citado na página 18.

FONSECA, Y. R. **Caracterização das ligas Ti-43Nb e Ti-30Nb-8Zr**. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Instituto Militar de Engenharia, RJ, p. 96, 2016. Citado 2 vezes nas páginas 31 e 34.

FOUAD, H. Effects of the bone-plate material and the presence of a gap between the fractured bone and plate on the predicted stresses at the fractured bone. **Medical Engineering & Physics**, Elsevier Ltd, v. 32, p. 783–789, 9 2010. ISSN 13504533. Citado na página 15.

FREMOND, M.; MIYAZAKI, S. **Shape Memory Alloys**. [S.l.]: Springer Vienna, 1996. v. 1. 147 p. ISBN 978-3-211-82804-5. Citado na página 16.

GEETHA, M.; SINGH, A.; ASOKAMANI, R.; GOGIA, A. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – a review. **Progress in Materials Science**, v. 54, p. 397–425, 5 2009. ISSN 00796425. Citado na página 20.

GIANNOUDIS, P. V.; SCHNEIDER, E. Principles of fixation of osteoporotic fractures. **The Journal of Bone and Joint Surgery. British volume**, v. 88-B, n. 10, p. 1272–1278, oct 2006. ISSN 0301-620X. Citado na página 19.

GOLASIŃSKI, K. M.; TASAKI, W.; MAJ, M.; PIECZYSKA, E. A.; KIM, H. Y. Effect of oxygen on mechanical behavior of Ti-25Nb based shape memory alloys. In: Kowalewski, Zbigniew L., Mateusz Kopeć, Dariusz Rudnik, J. W. (Ed.). **Book of Abstracts -19th International Conference on Experimental Mechanics**. 1. ed. Kraków, Poland: European Society for Experimental Mechanics (EuraSEM), 2022. cap. Smart Mate, p. 284–285. Citado na página 67.

GOMES, A. A. d. C.; GRASSI, E. N. D.; Da Silva, P. C. S.; De Araújo, C. J. Mechanical behavior of a NiTi superelastic bone plate obtained by investment casting assisted by additive manufacturing. **Smart Materials and Structures**, v. 30, n. 2, 2021. ISSN 1361665X. Citado 4 vezes nas páginas 8, 15, 22 e 23.

GRASSI, E. N. D.; OLIVEIRA, H. M. R. de; ARAUJO, C. J. de; CASTRO, W. B. de. Effect of heat treatments on the thermomechanical behaviour of ni-ti superelastic mini coil springs. **MATEC Web of Conferences**, EDP Sciences, v. 33, p. 03004, 12 2015. ISSN 2261-236X. Citado na página 75.

HAMZAH, E.; ANUAR, Z.; ARUDI, I.; IBRAHIM, M.; BAHADOR, A.; KHAATAK, A. Influence of fabrication methods on the microstructures and hardness of ti-ni, ti-nb and ti-ta for biomedical applications. **Materials Today: Proceedings**, Elsevier Ltd, v. 39, p. 975–978, 2021. ISSN 22147853. Citado na página 76.

ILLARIONOV, A. G.; NEZHANOV, A. G.; STEPANOV, S. I.; MULLER-KAMSKII, G.; POPOV, A. A. Structure, Phase Composition, and Mechanical Properties of Biocompatible Titanium Alloys of Different Types. **Physics of Metals and Metallography**, v. 121, n. 4, p. 367–373, 2020. ISSN 15556190. Citado na página 31.

International Organization for Standardization. **ISO 10993-5:2009 - biological evaluation of medical devices - part 5: tests for in vitro cytotoxicity**. Geneva, CH, 2009. Citado na página 59.

ISLAM, M. S.; ARYASOMAYAJULA, A.; SELVAGANAPATHY, P. R. A review on macroscale and microscale cell lysis methods. **Micromachines**, v. 8, n. 3, 2017. ISSN 2072666X. Citado na página 78.

KARACA, H. E.; KAYA, I.; TOBE, H.; BASARAN, B.; NAGASAKO, M.; KAINUMA, R.; CHUMLYAKOV, Y. Shape memory behavior of high strength Ni₅₄Ti₄₆ alloys. **Materials Science and Engineering A**, Elsevier, v. 580, p. 66–70, 2013. ISSN 09215093. Citado na página 28.

KIM, H. Y.; IKEHARA, Y.; KIM, J. I.; HOSODA, H.; MIYAZAKI, S. Martensitic transformation, shape memory effect and superelasticity of Ti-Nb binary alloys. **Acta Materialia**, v. 54, n. 9, p. 2419–2429, 2006. ISSN 13596454. Citado na página 40.

KIM, H. Y.; MIYAZAKI, S. Martensitic transformation and superelastic properties of Ti-Nb base alloys. **Materials Transactions**, v. 56, n. 5, p. 625–634, 2015. ISSN 13459678. Citado 13 vezes nas páginas 12, 31, 33, 35, 37, 40, 41, 42, 43, 44, 46, 67 e 77.

KIM, H. Y.; MIYAZAKI, S. Biocompatibility of Superelastic Beta Ti Alloys. In: KIM, H. Y.; MIYAZAKI, S. (Ed.). **Ni-Free Ti-Based Shape Memory Alloys**. [S.l.]: Butterworth-Heinemann, 2018. p. 181–191. ISBN 9780128094013. Citado na página 15.

KIM, H. Y.; MIYAZAKI, S. Martensitic Transformation Characteristics. In: KIM, H. Y.; MIYAZAKI, S. (Ed.). **Ni-Free Ti-Based Shape Memory Alloys**. [S.l.]: Butterworth-Heinemann, 2018. p. 1–52. ISBN 9780128094013. Citado na página 34.

KIM, H. Y.; MIYAZAKI, S. Shape Memory Effect and Superelasticity. In: KIM, H. Y.; MIYAZAKI, S. (Ed.). **Ni-Free Ti-Based Shape Memory Alloys**. [S.l.]: Butterworth-Heinemann, 2018. p. 53–81. ISBN 9780128094013. Citado na página 68.

KIM, H. Y.; MIYAZAKI, S. Unique Properties of Metastable Beta Ti Alloys Related to Martensitic Transformation. In: KIM, H. Y.; MIYAZAKI, S. (Ed.). **Ni-Free Ti-Based Shape Memory Alloys**. [S.l.]: Butterworth-Heinemann, 2018. p. 147–180. ISBN 9780128094013. Citado na página 15.

KIM, H. Y.; SATORU, H.; KIM, J. I.; HOSODA, H.; MIYAZAKI, S. Mechanical properties and shape memory behavior of Ti-Nb alloys. **Materials Transactions**, v. 45, n. 7, p. 2443–2448, 2004. ISSN 13459678. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 77.

KIM, H. Y.; SATORU, H.; KIM, J. I.; HOSODA, H.; MIYAZAKI, S. Mechanical properties and shape memory behavior of Ti-Nb alloys. **Materials Transactions**, v. 45, n. 7, p. 2443–2448, 2004. ISSN 13459678. Citado na página 37.

KIM, J. I.; KIM, H. Y.; HOSODA, H.; MIYAZAKI, S. Shape memory behavior of Ti-22Nb-0.5-2.0O(at %) biomedical alloys. **Materials Transactions**, v. 46, n. 4, p. 852–857, 2005. ISSN 13459678. Citado 2 vezes nas páginas 44 e 45.

KOLLI, R. P.; DEVARAJ, A. A review of metastable beta titanium alloys. **Metals**, v. 8, n. 7, p. 1–41, 2018. ISSN 20754701. Citado 4 vezes nas páginas 31, 32, 33 e 36.

LAGOUDAS, D. C. **Shape Memory Alloys: Modeling and Engineering Applications**. 1. ed. Texas, Estados Unidos: Springer, 2008. 436 p. ISSN 00380253. ISBN 9780387476841. Citado 3 vezes nas páginas 15, 30 e 31.

LI, J.; QIN, L.; YANG, K.; MA, Z.; WANG, Y.; CHENG, L.; ZHAO, D. Materials evolution of bone plates for internal fixation of bone fractures: A review. **Journal of Materials Science & Technology**, Chinese Society of Metals, v. 36, p. 190–208, 1 2020. ISSN 10050302. Citado 2 vezes nas páginas 20 e 21.

- LI, Q.; MA, D.; LI, J.; NIINOMI, M.; NAKAI, M.; KOIZUMI, Y.; WEI, D.; KAKESHITA, T.; NAKANO, T.; CHIBA, A.; ZHOU, K.; PAN, D. Low young's modulus TiNbO with high strength and good plasticity. **Materials Transactions**, v. 59, n. 5, p. 858–860, 2018. ISSN 13459678. Citado 2 vezes nas páginas 10 e 69.
- LIMA, P. C.; RODRIGUES, P. F.; RAMOS, A. S.; COSTA, J. D. M. da; FERNANDES, F. M. B.; VIEIRA, M. T. Experimental analysis of niti alloy during strain-controlled low-cycle fatigue. **Materials**, MDPI AG, v. 14, p. 4455, 8 2021. ISSN 1996-1944. Citado na página 73.
- LONG, M.; RACK, H. J. Titanium alloys in total joint replacement - A materials science perspective. **Biomaterials**, v. 19, n. 18, p. 1621–1639, 1998. ISSN 01429612. Citado 2 vezes nas páginas 20 e 31.
- LOPES, E. S.; CREMASCO, A.; AFONSO, C. R.; CARAM, R. Effects of double aging heat treatment on the microstructure, Vickers hardness and elastic modulus of Ti-Nb alloys. **Materials Characterization**, Elsevier Inc., v. 62, n. 7, p. 673–680, 2011. ISSN 10445803. Citado na página 77.
- LOVALD, S. T.; WAGNER, J. D.; BAACK, B. Biomechanical optimization of bone plates used in rigid fixation of mandibular fractures. **Journal of Oral and Maxillofacial Surgery**, v. 67, p. 973–985, 5 2009. ISSN 02782391. Citado na página 16.
- LÜTJERING, G.; WILLIAMS, J. C. **Titanium, 2nd Edition (Engineering Materials and Processes)**. 2nd. ed. Berlin, Germany: Springer, 2007. 974–977 p. ISBN 9783540713975. Citado 2 vezes nas páginas 31 e 32.
- MACLEOD, A.; SIMPSON, A. H. R. W.; PANKAJ, P. Experimental and numerical investigation into the influence of loading conditions in biomechanical testing of locking plate fracture fixation devices. **Bone & Joint Research**, v. 7, p. 111–120, 1 2018. ISSN 2046-3758. Citado 3 vezes nas páginas 8, 21 e 22.
- MCMAHON, R. E.; MA, J.; VERKHOTUROV, S. V.; MUNOZ-PINTO, D.; KARAMAN, I.; RUBITSCHK, F.; MAIER, H. J.; HAHN, M. S. A comparative study of the cytotoxicity and corrosion resistance of nickel-titanium and titanium-niobium shape memory alloys. **Acta Biomaterialia**, v. 8, n. 7, p. 2863–2870, 2012. ISSN 17427061. Citado 2 vezes nas páginas 77 e 78.
- MEREAU, T. M.; FORD, T. C. Nitinol compression staples for bone fixation in foot surgery. **Journal of the American Podiatric Medical Association**, v. 96, p. 102–106, 3 2006. ISSN 8750-7315. Citado 2 vezes nas páginas 25 e 26.
- MICLAU, T.; MARTIN, R. The evolution of modern plate osteosynthesis. **Injury**, v. 28, p. A3–A6, 1 1997. ISSN 00201383. Citado na página 20.
- MIYAZAKI, S.; KIM, H. Y.; HOSODA, H. Development and characterization of Ni-free Ti-base shape memory and superelastic alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 438-440, n. SPEC. ISS., p. 18–24, 2006. ISSN 09215093. Citado 6 vezes nas páginas 15, 34, 37, 40, 42 e 44.
- NEUFELD, S. K.; PARKS, B. G.; NASEEF, G. S.; MELAMED, E. A.; SCHON, L. C. Arthrodesis of the first metatarsophalangeal joint: A biomechanical study comparing memory compression staples, cannulated screws, and a dorsal plate. **Foot & Ankle**

International, v. 23, p. 97–101, 2 2002. ISSN 1071-1007. Citado 2 vezes nas páginas 25 e 26.

NISHIDA, M.; HARA, T.; OHBA, T.; YAMAGUCHI, K.; TANAKA, K.; YAMAUCHI, K. Experimental consideration of multistage martensitic transformation and precipitation behavior in aged Ni-rich Ti-Ni shape memory alloys. **Materials Transactions**, v. 44, n. 12, p. 2631–2636, 2003. ISSN 13459678. Citado na página 28.

NUNES, A. R. V.; BORBOREMA, S.; ARAÚJO, L. S.; MALET, L.; DILLE, J.; ALMEIDA, L. H. d. Influence of thermo-mechanical processing on structure and mechanical properties of a new metastable β Ti–29Nb–2Mo–6Zr alloy with low Young's modulus. **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier B.V, v. 820, n. xxx, p. 153078, 2020. ISSN 09258388. Citado na página 76.

PHILLIPS, A. Overview of the fracture healing cascade. **Injury**, v. 36, p. S5–S7, 11 2005. ISSN 00201383. Citado na página 19.

PIVONKA, P.; DUNSTAN, C. R. Role of mathematical modeling in bone fracture healing. **BoneKEY Reports**, Portico, v. 1, 11 2012. ISSN 20476396. Citado na página 19.

RAMAROLAHY, A.; CASTANY, P.; PRIMA, F.; LAHEURTE, P.; PÉRON, I.; GLORANT, T. Microstructure and mechanical behavior of superelastic Ti-24Nb-0.5O and Ti-24Nb-0.5N biomedical alloys. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, Elsevier Ltd, v. 9, p. 83–90, 2012. ISSN 17516161. Citado 3 vezes nas páginas 44, 68 e 77.

RAO, A.; SRINIVASA, A. R.; REDDY, J. N. **Design of shape memory alloy (SMA) actuators**. 1. ed. Texas, Estados Unidos: Springer International Publishing, 2015. 130 p. ISBN 978-3-319-03187-3. Citado 4 vezes nas páginas 15, 28, 30 e 31.

RÜDEN, C. von; AUGAT, P. Failure of fracture fixation in osteoporotic bone. **Injury**, Elsevier Ltd, v. 47, p. S3–S10, jun 2016. ISSN 00201383. Citado na página 19.

RUSSELL, S. M. Design considerations for nitinol bone staples. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 18, p. 831–835, 8 2009. ISSN 10599495. Citado na página 25.

SAFRANSKI, D.; DUPONT, K.; GALL, K. Pseudoelastic NiTiNOL in Orthopaedic Applications. **Shape Memory and Superelasticity**, Springer US, v. 6, n. 3, p. 332–341, sep 2020. ISSN 2199-384X. Citado na página 24.

SANTOS, R. F. dos; ROSSI, M. C.; VIDILLI, A.; AMIGÓ, V.; AFONSO, C. R. M. Assessment of β stabilizers additions on microstructure and properties of as-cast β Ti-Nb based alloys. **Journal of Materials Research and Technology**, Elsevier B.V., dec 2022. ISSN 22387854. Citado na página 68.

SOUZA, K. G. S. de. **Transformações de fase e medidas de resistividade elétrica em ligas de titânio**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia Mecânica - Universidade Estadual de Campinas, SP, p. 103, 2020. Citado 3 vezes nas páginas 31, 32 e 34.

SUBASI, O.; KARAISSMAILIÖLU, B.; ASHKANI-ESFAHANI, S.; LAZOGLU, I. Investigation of lattice infill parameters for additively manufactured bone fracture plates to reduce stress shielding. **Computers in Biology and Medicine**, Elsevier Ltd, v. 161, p. 107062, 7 2023. ISSN 00104825. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 24.

SUN, F.; HAO, Y. L.; NOWAK, S.; GLORANT, T.; LAHEURTE, P.; PRIMA, F. A thermo-mechanical treatment to improve the superelastic performances of biomedical Ti-26Nb and Ti-20Nb-6Zr (at.%) alloys. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, Elsevier Ltd, v. 4, n. 8, p. 1864–1872, 2011. ISSN 17516161. Citado na página 68.

SUN, F.; NOWAK, S.; GLORANT, T.; LAHEURTE, P.; EBERHARDT, A.; PRIMA, F. Influence of a short thermal treatment on the superelastic properties of a titanium-based alloy. **Scripta Materialia**, v. 63, p. 1053–1056, 11 2010. ISSN 13596462. Citado na página 68.

TAHARA, M.; KANAYA, T.; KIM, H. Y.; INAMURA, T.; HOSODA, H.; MIYAZAKI, S. Heating-induced martensitic transformation and time-dependent shape memory behavior of Ti-Nb-O alloy. **Acta Materialia**, Acta Materialia Inc., v. 80, p. 317–326, 2014. ISSN 13596454. Citado na página 57.

TAHARA, M.; KIM, H. Y.; HOSODA, H.; MIYAZAKI, S. Cyclic deformation behavior of a Ti-26 at.% Nb alloy. **Acta Materialia**, Acta Materialia Inc., v. 57, n. 8, p. 2461–2469, 2009. ISSN 13596454. Citado na página 73.

TAHARA, M.; KIM, H. Y.; INAMURA, T.; HOSODA, H.; MIYAZAKI, S. Lattice modulation and superelasticity in oxygen-added β -Ti alloys. **Acta Materialia**, Acta Materialia Inc., v. 59, n. 16, p. 6208–6218, 2011. ISSN 13596454. Citado 8 vezes nas páginas 9, 36, 44, 46, 47, 48, 67 e 68.

TOWNSEND, C. M.; BEAUCHAMP, R. D.; EVERS, B. M.; MATTOX, K. L. **Sabiston Textbook of Surgery. The Biological Basis of Modern Surgical Practice**. 20. ed. Philadelphia, PA: Elsevier, 2016. ISBN 978-0323299879. Citado na página 18.

WANG, J.; XIAO, W.; REN, L.; FU, Y.; MA, C. The roles of oxygen content on microstructural transformation, mechanical properties and corrosion resistance of Ti-Nb-based biomedical alloys with different β stabilities. **Materials Characterization**, v. 176, n. December 2020, 2021. ISSN 10445803. Citado na página 77.

WHITE, T. D.; FOLKENS, P. A. **The Human Bone Manual**. 1. ed. Oxford, Reino Unido: Elsevier Academic, 2005. v. 1. 464 p. ISBN 978-0-12-088467-4. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 18.

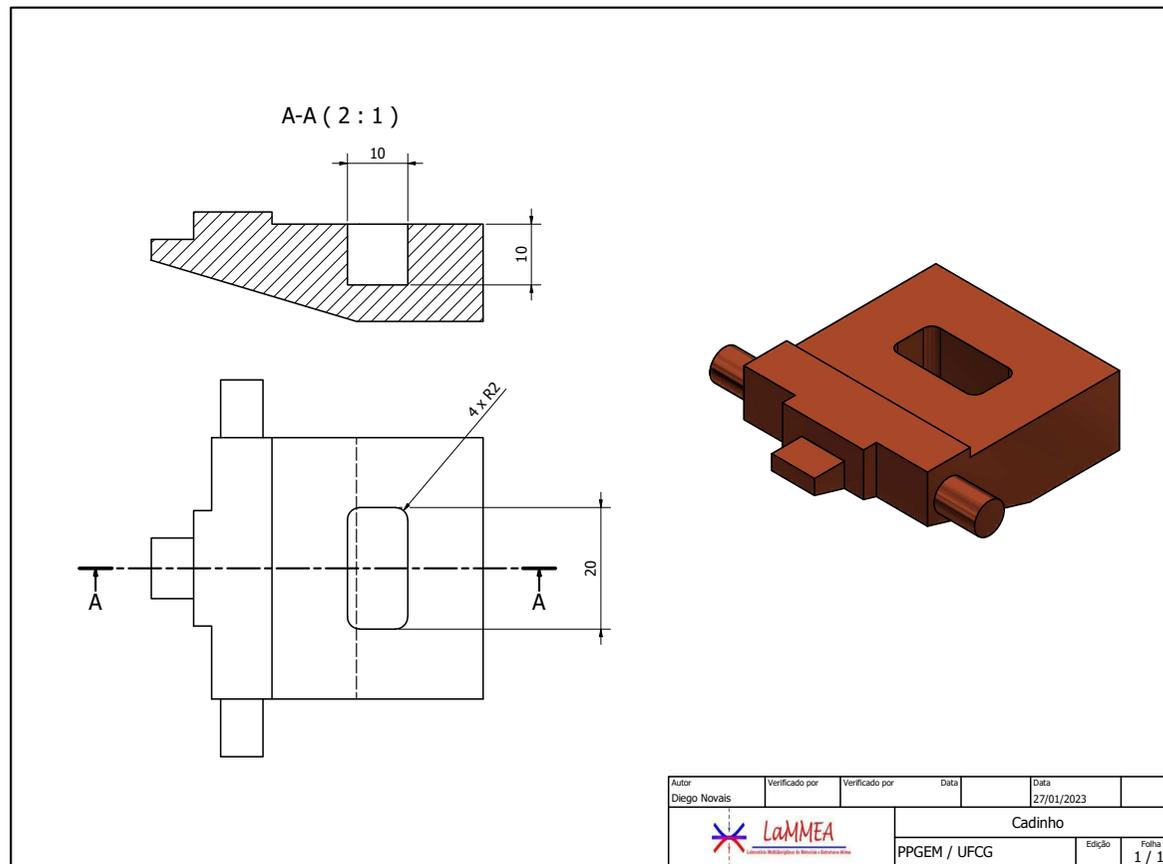
WOLFENDEN, A.; LIBERACE, R.; LADIN, Z. Mechanical testing of stainless steel bone staples. **Journal of Testing and Evaluation**, v. 20, p. 217, 1992. ISSN 00903973. Citado na página 26.

XU, D.-Q.; SUN, P.-D.; WANG, J.; YANG, H.-L.; LIU, X.-J.; ZHAO, W.-D. The new shank construct of lag screw improves the maximum compression force for internal fixations: preliminary results. **European review for medical and pharmacological sciences**, v. 19, n. 12, p. 2195–201, jun 2015. ISSN 2284-0729. Citado na página 19.

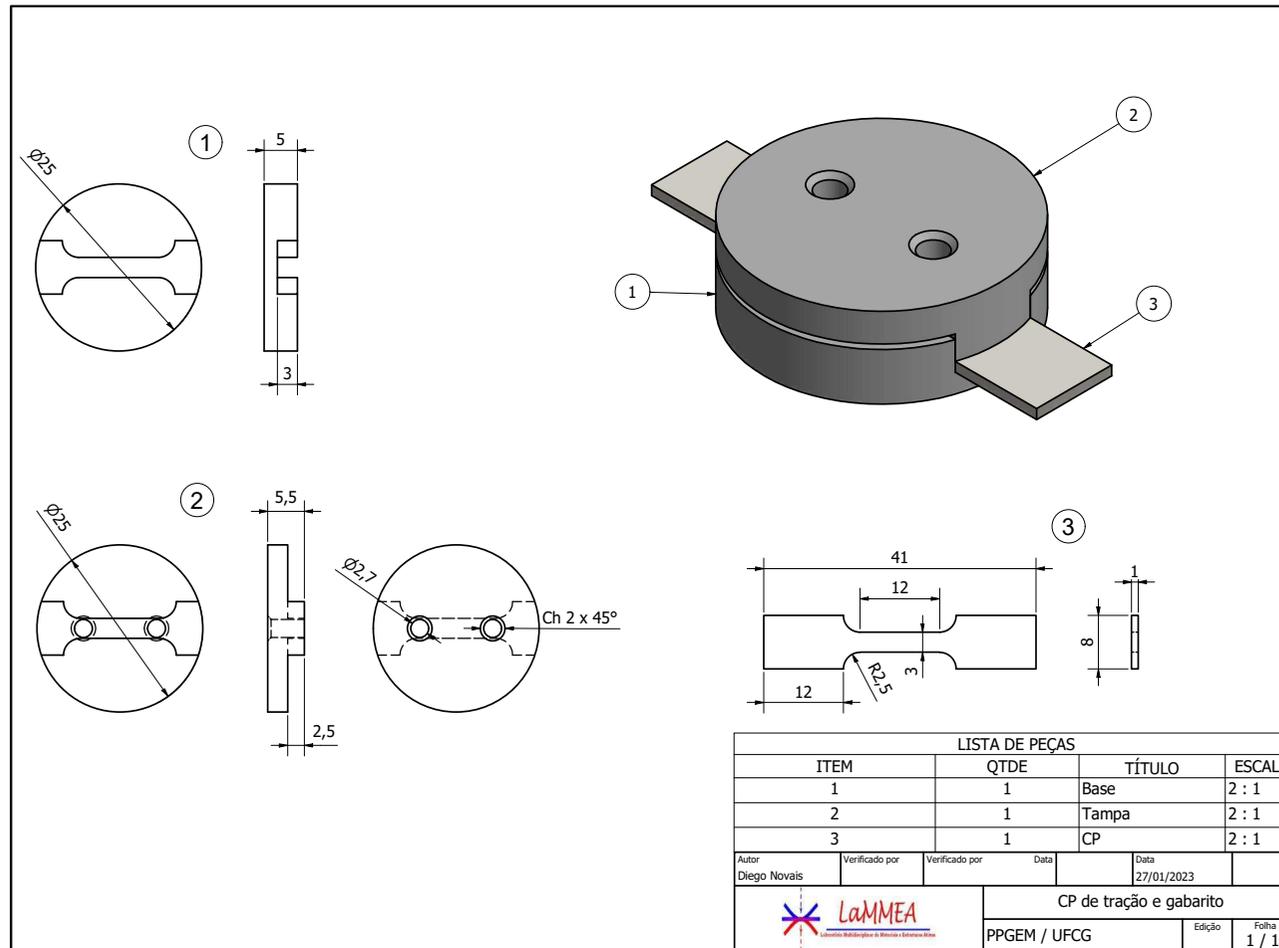
ZHANG, S.; PATEL, D.; BRADY, M.; GAMBILL, S.; THEIVENDRAN, K.; DESHMUKH, S.; SWADENER, J.; JUNAID, S.; LESLIE, L. J. Experimental testing of fracture fixation plates: A review. **Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part H: Journal of Engineering in Medicine**, SAGE Publications Ltd, v. 236, p. 1253–1272, 9 2022. ISSN 0954-4119. Citado na página 18.

ZHANG, Y.; LIU, H.; JIN, Z. Thermodynamic assessment of the Nb-Ti system. **Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry**, v. 25, n. 2, p. 305–317, 2001. ISSN 03645916. Citado na página 39.

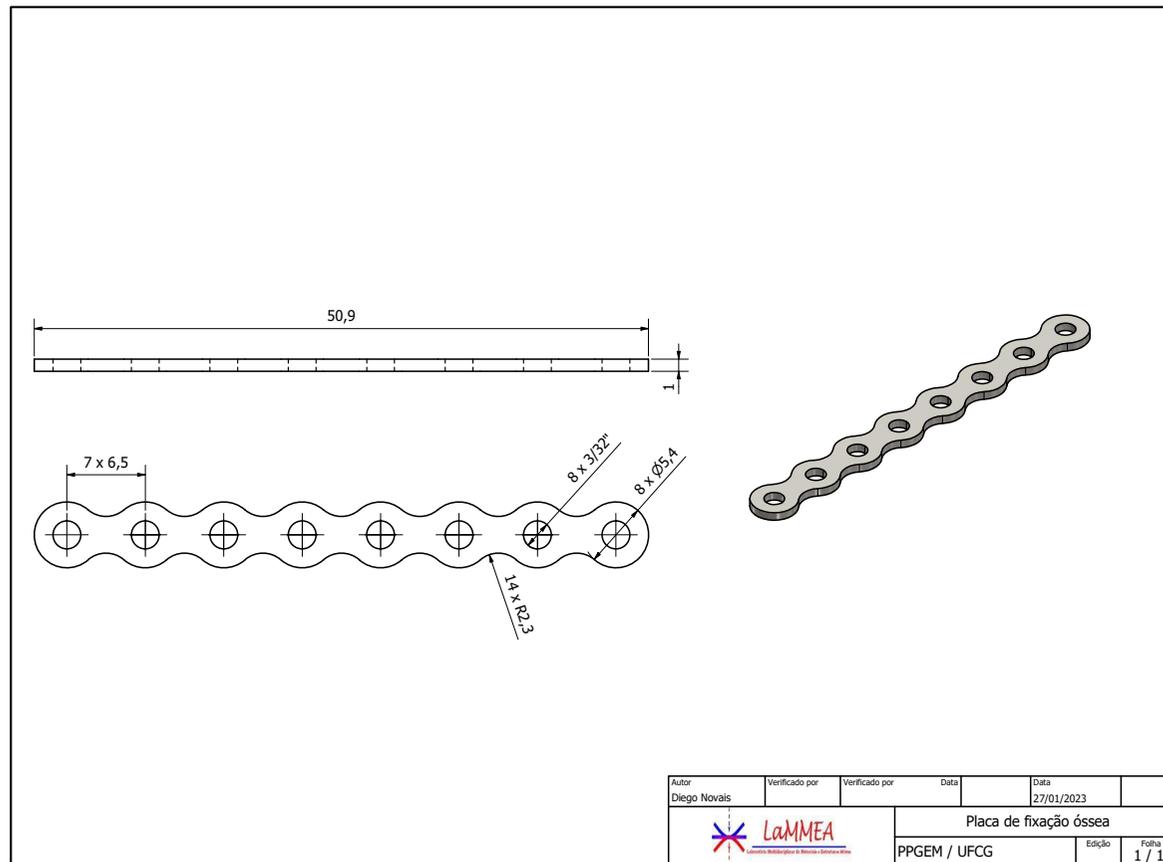
APÊNDICE A – Dimensões da cavidade do cadinho utilizado na última fusão



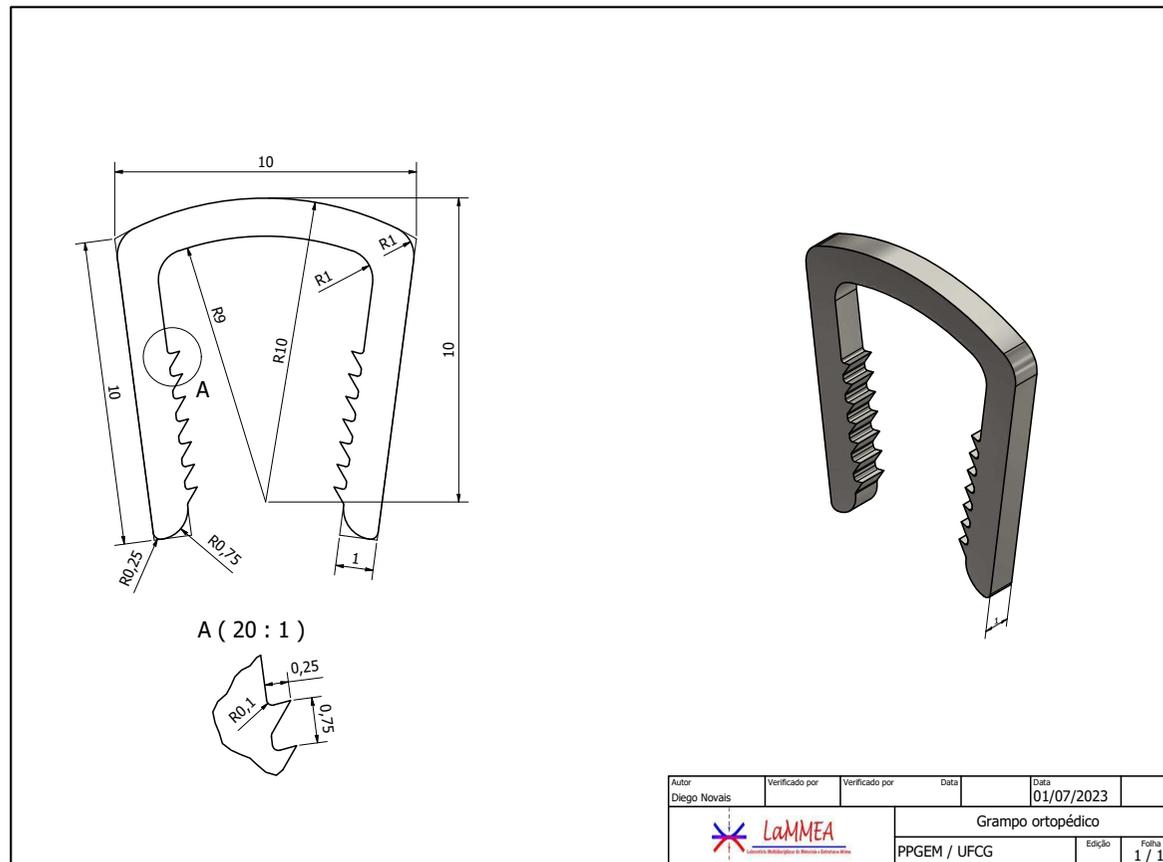
APÊNDICE B – CP de tração e gabarito para marcação dos pontos



APÊNDICE C – Dimensões da placa de fixação óssea projetada



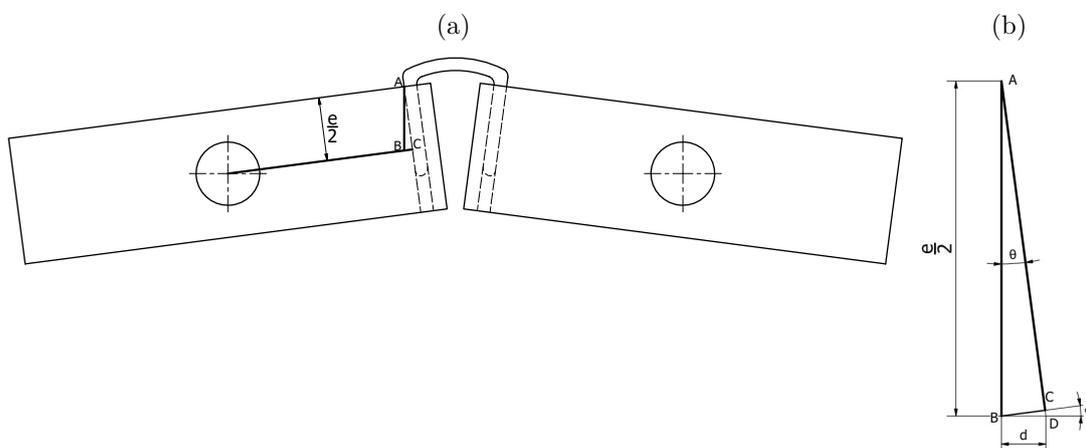
APÊNDICE D – Dimensões do grampo ortopédico



APÊNDICE E – Cálculo do deslocamento aplicado para abertura total do grampo ortopédico

Na Figura 68, é possível ver um esquema da montagem dos blocos de ensaio e do grampo (a), onde e é a espessura do bloco de ensaio; θ é o ângulo inicial da perna com o eixo vertical e , conseqüentemente, dos blocos com o eixo vertical; o segmento de reta AB representa a extremidade da perna do grampo AB após a abertura total; e o segmento de reta BC representa a intersecção do segmento de reta AB com a reta que une o ponto de aplicação de deslocamento (eixo do pino) ao o grampo. Na Figura 68(b) é possível observar em destaque o triângulo ABC, com a adição dos segmentos de reta BD e CD e da distância d , o qual é o valor de deslocamento necessário para abertura de uma das pernas do grampo.

Figura 68 – Esquema da montagem dos blocos de ensaio e do grampo (a) e em destaque o triângulo ABC, com a adição dos segmentos de reta BD e CD e da distância d (b).



Note que, para mover a perna do grampo e promover a abertura do mesmo, é necessário que o bloco gire em torno do eixo do pino, representado pelo furo no centro do bloco, e descreva uma rotação de ângulo θ . Para isto, é aplicado um deslocamento d no eixo horizontal, representado pelo seguimento de reta BD. O valor de d é encontrado utilizando seguinte dedução:

$$\operatorname{tg}\theta = \frac{d}{\frac{e}{2}} \quad (\text{E.1})$$

$$d = \operatorname{tg}\theta \times \frac{e}{2} \quad (\text{E.2})$$

$$d = \frac{\operatorname{tg}\theta \times e}{2} \quad (\text{E.3})$$

Contudo, a equação acima é válida para a abertura de uma das pernas do grampo. Para obter o deslocamento total a ser aplicado, é necessário multiplicar a expressão Equação E.3 por dois:

$$D = d \times 2 \quad (\text{E.4})$$

Aplicando a Equação E.3 na equação Equação E.4:

$$D = \operatorname{tg}\theta \times e \quad (\text{E.5})$$

No caso do grampo e blocos fabricados, $\theta=7,5^\circ$ e $e=12$ mm. Desta forma, aplicando estes valores na Equação E.5, chega-se ao valor de deslocamento a ser aplicado nos blocos de ensaio para se obter a abertura total do grampo: 1,580 mm. Este valor foi aproximado para 1,6 mm para a realização dos ensaios nos grampos de Ti-Nb e de aço.