



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Faculdade de Engenharia Mecânica

LUIS UMBELINO DOS SANTOS

**Estudo dos efeitos da adição de oxigênio na
estabilidade microestrutural e nas
propriedades mecânicas de ligas do sistema
Ti-Nb**

CAMPINAS
2021

LUIS UMBELINO DOS SANTOS

Estudo dos efeitos da adição de oxigênio na estabilidade microestrutural e nas propriedades mecânicas de ligas do sistema Ti-Nb

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica, na Área de Materiais e Processos de Fabricação.

Orientador: Prof. Dr. Éder Sócrates Najar Lopes
Coorientador: Dr. Kaio Niitsu Campo

ESTE TRABALHO CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE
DEFENDIDA PELO ALUNO LUIS UMBELINO DOS SANTOS E
ORIENTADA PELO PROF. DR(A) ÉDER SÓCRATES NAJAR
LOPES

CAMPINAS
2021

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

Santos, Luis Umbelino dos, 1978-
Sa59e Estudo dos efeitos da adição de oxigênio na estabilidade microestrutural e nas propriedades mecânicas de ligas do sistema Ti-Nb / Luis Umbelino dos Santos. – Campinas, SP : [s.n.], 2021.

Orientador: Éder Sócrates Najar Lopes.

Coorientador: Kaio Niitsu Campo.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Ligas de titânio. 2. Bioengenharia. 3. Dureza. 4. Resistência à compressão. 5. Módulo de elasticidade. I. Lopes, Éder Sócrates Najar, 1982-. II. Campo, Kaio Niitsu, 1988-. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Study of the effects of oxygen addition on the microstructural stability and mechanical properties of alloys of the Ti-Nb system

Palavras-chave em inglês:

Titanium alloys

Bioengineering

Hardness

Compressive strength

Young's modulus

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Titulação: Doutor em Engenharia Mecânica

Banca examinadora:

Éder Sócrates Najar Lopes [Orientador]

Cecilia Amélia de Carvalho Zavaglia

Ricardo Risso Chaves

Marcos Domingos Xavier

Denilson José Marcolino de Aguiar

Data de defesa: 31-05-2021

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Mecânica

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)

- ORCID do autor: 0000-0002-2597-3402

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/4403474638978245>

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA**

TESE DE DOUTORADO ACADÊMICO

**Estudo dos efeitos da adição de oxigênio na
estabilidade microestrutural e nas
propriedades mecânicas de ligas do sistema
Ti-Nb**

Autor: Luis Umbelino dos Santos

Orientador: Prof. Dr. Éder Sócrates Najar Lopes

Coorientador: Dr. Kaio Niitsu Campo

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Tese:

Prof. Dr. Éder Sócrates Najar Lopes, Presidente

Universidade Estadual de Campinas

Profa. Dra. Cecilia Amelia de Carvalho Zavaglia

Universidade Estadual de Campinas

Prof. Dr. Ricardo Risso Chaves

Universidade Federal de Itajubá

Prof. Dr. Marcos Domingos Xavier

Faculdade de Tecnologia de São Paulo

Prof. Dr. Denilson José Marcolino de Aguiar

Universidade Tecnológica Federal do Paraná

A Ata de Defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

Campinas, 31 de maio de 2021.

Dedicatória

Dedico este trabalho ao meu pai (Sebastião), à minha mãe (Rosa), à minha esposa (Tatiana), à minha filha (Luana), ao meu filho (André), às minhas irmãs, aos meus irmãos, às minhas sobrinhas, aos meus sobrinhos e ao meu primo, Aparecido Faustino da Silva (*in memoriam*).

Agradecimentos

A Deus e aos meus pais, pela oportunidade da existência.

À minha amada esposa, Tatiana, pelo seu companheirismo e apoio incondicional às atividades do doutorado, sempre com muita compreensão e incentivo.

À minha filha, Luana, e ao meu filho, André, pelo carinho em todas as horas.

A todos os docentes, coordenação e secretaria do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Faculdade de Engenharia Mecânica da Unicamp.

Especialmente, ao meu orientador, Prof. Dr. Éder Sócrates Najar Lopes, e ao meu coorientador, Dr. Kaio Niitsu Campo, pelo apoio intelectual imprescindível à realização deste trabalho.

Aos colegas do Instituto SENAI de Inovação em Manufatura Avançada e Microfabricação, em especial, à Dra. Maysa Terada pelas diversas discussões técnicas e sugestões para o trabalho.

Que a ciência, a tecnologia, a inovação
e a educação geral estejam à
disposição de todos, contribuindo para
a construção de um mundo mais justo
e em equilíbrio com o meio ambiente!

Resumo

As ligas de Ti-Nb têm sido amplamente pesquisadas para aplicações ortopédicas devido às suas excelentes propriedades. Este trabalho teve como objetivo estudar os efeitos da adição de oxigênio na evolução microestrutural e nas propriedades mecânicas de ligas Ti-Nb. Lingotes com teores de Nb entre 15 e 22,5% e teores de oxigênio entre 0,15 e 0,40% (em massa) foram fundidos a arco, homogeneizados a 1200°C por 12h, laminados a quente e, então, solubilizados a 1200°C por 1 h, seguido de resfriamento em água, ao ar e em forno. A caracterização envolveu: 1) composição química por meio de fluorescência de raios X, fusão em gás inerte e quantificação por absorção infravermelho e detecção por termcondutividade; 2) microestrutura através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET) e difração de raios X (DRX); 3) estabilidade térmica por meio de calorimetria exploratória diferencial (DSC); 4) propriedades mecânicas empregando-se técnica acústica para análise do módulo de elasticidade, dureza Vickers e ensaios de compressão. A dureza e a resistência à compressão aumentaram com o teor de oxigênio, enquanto mudanças menores foram observadas com a modificação da concentração de Nb. O teor de oxigênio não afetou de maneira significativa o módulo de elasticidade das ligas estudadas na condição de resfriamento rápido em água, enquanto o teor de Nb fez com que ele aumentasse. Para as amostras resfriadas em água, os teores de Nb e oxigênio tiveram efeito significativo na dureza e na resistência à compressão, porém o efeito do oxigênio foi muito mais pronunciado. Independentemente da composição, as amostras resfriadas rapidamente em água apresentaram uma microestrutura martensítica. Por sua vez, as amostras resfriadas em forno apresentaram uma microestrutura do tipo $\alpha + \beta$. As ligas resfriadas em forno também exibiram boa ductilidade em compressão, mesmo com a maior quantidade de oxigênio (0,40% em massa). Os módulos de elasticidade resultantes da taxa intermediária de resfriamento (ao ar) foram valores intermediários, quando comparados aos obtidos pelos resfriamentos em água e em forno. Em síntese, o uso de oxigênio é uma boa estratégia para o aumento da resistência mecânica das ligas Ti-Nb, ao mesmo tempo que provoca poucas alterações no módulo de elasticidade. Das ligas estudadas, as martensíticas com 15% de Nb são as mais promissoras para aplicações biomédicas, pois apresentaram os menores módulos de elasticidade e elevada resistência mecânica.

Palavras-Chave: Ligas de titânio; Intersticial; Dureza; Resistência à Compressão; Módulo de Elasticidade

Abstract

Ti-Nb alloys have been widely researched for orthopedic applications due to their excellent properties. This work aimed to study the effects of oxygen in the microstructural evolution and in the mechanical properties of Ti-Nb alloys. Ingots with Nb levels between 15 and 22.5% and oxygen levels between 0.15 and 0.40% (by mass) were arc-melted, homogenized at 1200 ° C for 12 hours, hot rolled and then solubilized at 1200 ° C for 1 h, followed by cooling in water, in the air and in a furnace. The characterization involved: 1) chemical composition using X-ray fluorescence, inert gas fusion and quantification by infrared absorption and thermal conductivity detection; 2) microstructure through scanning electron microscopy (SEM) and transmission (MET) and X-ray diffraction (XRD); 3) thermal stability through differential scanning calorimetry (DSC); 4) mechanical properties using an acoustic technique to analyze Young's modulus, Vickers microhardness and compression tests. The hardness and resistance to compression increased with the oxygen content, while minor changes were observed with the modification of the Nb concentration. The oxygen content did not significantly affect the Young's modulus of the studied alloys in the condition of rapid cooling in water, while the Nb content increased it. For samples cooled in water, the levels of Nb and oxygen had a significant effect on hardness and resistance to compression, but the effect of oxygen was much more pronounced. Regardless of the composition, the samples water cooled showed a martensitic microstructure. In turn, the samples furnace cooled presented a microstructure of type $\alpha + \beta$. The furnace cooled alloys also exhibited good ductility in compression, even with the highest amount of oxygen (0.40% by mass). The Young's modulus resulting from the intermediate cooling rate (on air) presented intermediate values, when compared to those obtained by cooling in water and furnace cooling. In summary, the use of oxygen is a good strategy for increasing the mechanical strength of Ti-Nb alloys, while causing little change in the young's modulus. Analyzing the studied alloys, the martensitic ones with 15% Nb are the most promising for biomedical applications, as they presented the lowest Young's modulus and high mechanical resistance.

Keywords: Titanium alloys; Interstitial; Hardness; Compressive strength; Young's Modulus

Lista de Ilustrações

Figura 1.1 – Exemplos de aplicações onde implantes são predominantemente fabricados a partir de biomateriais metálicos. Adaptado de (NAKANO, 2010).....	19
Figura 2.1 – Influência dos elementos de liga no diagrama de fases do Ti. Da esquerda para a direita: α -estabilizadores, β -estabilizadores eutetóides, β -estabilizadores isomorfos e neutro (PETERS; LEYENS, 2003)	27
Figura 2.2 - Transformações de fases estáveis e metaestáveis em ligas de titânio (NAG <i>et al.</i> , 2012a).....	29
Figura 2.3 - Diferentes microestruturas da fase α (a) lamelar, (b) Widmanstätten – Microscopia eletrônica de varredura (BANERJEE; MUKHOPADHYAY, 2007b).	30
Figura 2.4 (Esquerda) Imagem de microscopia óptica e (Direita) de eletrônica de transmissão da liga Ti-10Nb, mostrando a fase α' . (MANTANI; KUDOU, 2013; MANTANI; TAJIMA, 2006).	31
Figura 2.5 – Curvas tensão-deformação e as propriedades mecânicas – Resistência à tração (σ_r), tensão de escoamento ($\sigma_{0.2}$) e módulo de elasticidade (E), de ligas de Ti-Nb e Ti c.p. (grau 2) (ZHANG <i>et al.</i> , 2020).	33
Figura 2.6 - Difrátogramas de raios-X de Ti c.p. fundido e ligas binárias de Ti-xNb. Os picos das fases HC- α e CCC- β são identificados, respectivamente, por círculo (azul) e triângulo (vermelho) (HAN <i>et al.</i> , 2015)	34
Figura 2.7 - Imagens de MEV de baixa e alta magnificações de (a) Ti-5Nb; (b) Ti-10Nb; (c) Ti-15Nb; e (d)Ti-20Nb. (RA: área retangular, 250 μ m 170 μ m, D: região escura, L: região clara) (HAN <i>et al.</i> , 2015)	36
Figura 2.8 - Diagrama de equilíbrio de fases do sistema binário Ti-Nb (GRASSELLINO <i>et al.</i> , 2013).	37
Figura 2.9 - Módulo de elasticidade em função do teor de Nb e condições de resfriamento a partir do campo β (ALEIXO <i>et al.</i> , 2008).	38
Figura 2.10 – Curvas de tensão vs. deformação obtidas em temperatura ambiente para ligas de Ti-23Nb-2Zr-0.7Ta com teores de 0,3 a 1,8 % de O (WEI <i>et al.</i> , 2016).	45

Figura 2.11 – Valores de tensão de escoamento e resistência à tração de amostras de Ti-β forjadas a quente baseadas na liga TNTZ com adições Si, Fe e O (STRÁSKÝ <i>et al.</i> , 2017)..	46
Figura 3.1 – Fluxograma das atividades realizadas.	52
Figura 3.2 – Diagrama esquemático da rota de processamento termomecânico que foi utilizada no trabalho (AFONSO <i>et al.</i> , 2007; CAMPO <i>et al.</i> , 2016; HON; WANG; PAN, 2003; LEE; JU; CHERN LIN, 2002).	53
Figura 3.3 – Forno a arco voltaico utilizado na produção das ligas (LABMET– Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP).	55
Figura 3.4 – Forno resistivo do tipo Mufla EDG FC-1 (LabMA– Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP).	56
Figura 3.5 – Equipamento de FRX Shimadzu EDX-7000 (a) e de análise de O e N Leco TC400 (b) utilizados na caracterização da composição química das amostras (LABMET– Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP).	58
Figura 3.6 – MEV FEI Quanta 650 FEG (Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano)/CNPEM/MCTI).	60
Figura 3.7 – Difratorômetro de raios-X Panalytical modelo X’pert PRO equipado com detector PIXcel (LABMET– Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP).	62
Figura 3.8 – Equipamento de análise térmica simultânea Netzsch STA 409C (LABMET– Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP).	63
Figura 3.9 – Durômetro Vickers Buehler modelo 2100 (a) e equipamentos de medição do módulo de elasticidade por técnicas acústicas (b) (LABMET– Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP).	66
Figura 4.1 - Micrografias típicas (imagens de elétrons secundários (MEV)) das amostras resfriadas rapidamente em água para as ligas Ti-Nb-O (teores de Nb: 15, 17,5, 20 e 22,5% em massa; teores de O: 0,15, 0,25, 0,40% em massa).	70
Figura 4.2 - Difratogramas para as ligas (gráfico superior) Ti-15Nb-xO e (gráfico inferior) Ti-17,5Nb-xO resfriadas rapidamente em água.	71
Figura 4.3 - Difratogramas para as ligas (gráfico superior) Ti-20Nb-xO e (gráfico inferior) Ti-22,5Nb-xO resfriadas rapidamente em água.	72

Figura 4.4 - Imagem de campo claro (MET) e correspondente padrão de difração de elétrons de área selecionada para as ligas (a) Ti-20Nb-0,15O e (b) Ti-22,5Nb-0,40O resfriadas rapidamente em água.	74
Figura 4.5 - Resultados de DSC para as ligas de Ti-Nb-O durante o ciclo de aquecimento a uma taxa de 10 °C/min: (a) Ti-15Nb-xO, (b) Ti-17,5Nb-xO, (c) Ti-20Nb-xO e (b) Ti-22,5Nb-xO.	76
Figura 4.6 - Temperaturas de decomposição da fase martensítica das ligas Ti-Nb-O durante os experimentos de DSC (ciclo de aquecimento a 10 °C/min) e valores da temperatura M_s calculadas (ZHANG, LIU e JIN, 2001).	77
Figura 4.7 - Dureza Vickers (média e desvio padrão) em função da composição das amostras resfriadas em água	78
Figura 4.8- curvas típicas de tensão-deformação (compressão) após resfriamento rápido em água, agrupadas de acordo com o teor de Nb.....	79
Figura 4.9 - curvas típicas de tensão-deformação (compressão) após resfriamento rápido em água, agrupadas de acordo com o teor de oxigênio	79
Figura 4.10 - Amostras das ligas de Ti-15Nb e Ti-17,5Nb após ensaio de compressão: (a) Ligas com teor de O de 0,15 e 0,25%; (b) Ligas com 0,40% de O.....	80
Figura 4.11 - Módulo de elasticidade das ligas Ti-Nb-O após resfriamento rápido em água..	81
Figura 4.12 - Comparação entre os resultados obtidos para as ligas Ti-15Nb-xO e amostras de Ti-6Al-4V e Ti-c.p. ensaiadas nas mesmas condições (SUZUKI <i>et al.</i> , 2020).....	82
Figura 4.13 - Micrografias típicas (imagens de elétrons retroespalhados de MEV) das amostras resfriadas em forno para as ligas Ti-Nb-O (teores de Nb: 15, 17,5, 20 e 22,5% em massa; teores de O: 0,15, 0,25, 0,40% em massa)	83
Figura 4.14 - Padrão de DRX para as ligas Ti-15Nb-xO resfriadas em forno	84
Figura 4.15 - Microestrutura 3D reconstruída da liga Ti-22.5Nb-0.15O resfriada em forno ..	84
Figura 4.16 - (a) Micrografia típica (imagem de elétrons retroespalhados de MEV) e imagem processada (cores semelhantes indicam espessura local semelhante) usadas para determinar a (b) espessura média da fase α das amostras resfriadas ao forno em função do teor de Nb e oxigênio.....	85

Figura 4.17 - (a) Resultados de DSC para as ligas de Ti-Nb-O resfriadas a 10 °C/min; (b) Temperaturas de β -transus aparentes obtidas a partir dos resultados mostrados em '(a)'; (c) Relação entre a temperatura de β -transus aparente e o $M_{o_{eq}}$ das amostras.....	88
Figura 4.18 - Dureza Vickers das ligas Ti-Nb-O após resfriamento em forno	90
Figura 4.19 - Curvas típicas de tensão-deformação (compressão) das ligas Ti-Nb-O após resfriamento em forno.....	91
Figura 4.20 - Tensão de escoamento das ligas Ti-Nb-O após resfriamento em forno.....	91
Figura 4.21 - Deformação plástica das ligas Ti-Nb-O após resfriamento em forno.....	93
Figura 4.22 - Módulo de elasticidade das ligas Ti-Nb-O após resfriamento em forno	95
Figura 4.23 - Razão entre tensão de escoamento e módulo de elasticidade das ligas Ti-Nb-O após resfriamento em forno.....	96
Figura 4.24 - Curvas típicas de tensão-deformação (compressão) para as ligas Ti-15Nb-xO resfriadas em forno e em água a partir do campo β	99
Figura 4.25 - Micrografias típicas (imagens de elétrons retroespalhados (MEV)) das amostras resfriadas ao ar para as ligas Ti-Nb-O (teores de Nb: 15, 17,5, 20 e 22,5% em massa; teores de O: 0,15, 0,25, 0,40% em massa).	100
Figura 4.26 - Difractogramas para as ligas Ti-15Nb-0,15O e Ti-22,5Nb-0,40O resfriadas ao ar.	102
Figura 4.27 - Módulo de elasticidade das ligas Ti-Nb-O após todos os resfriamento realizados nesta investigação (forno, água e ar.	102

Lista de Tabelas

Tabela 2-1 – Propriedades mecânicas de ligas de Ti-Nb (Adaptado de (MELLO, 2004))	38
Tabela 2-2 - Módulos de elasticidade de ligas de Ti (BRIZUELA <i>et al.</i> 2019).....	43
Tabela 2-3 - Propriedades mecânicas do Ti, Nb, Zr, Ta e preço/kg	44
Tabela 3-1 – Lista de materiais utilizados para preparação das ligas.	54
Tabela 3-2 – Composição química nominal das ligas estudadas.	54
Tabela 4-1 - Composição química das amostras de ligas do sistema Ti-Nb-O. Os elementos Ti e Nb foram determinados por fluorescência de raios X, e os elementos intersticiais O e N foram determinados baseados em medidas de absorção de infravermelho e condutividade térmica, respectivamente.	68
Tabela 4-2 - Média e desvio padrão obtidos para dureza Vickers e módulo de elasticidade para as ligas Ti-Nb-O após resfriamento rápido em água a partir do campo β . As médias acompanhadas pelas mesmas letras maiúsculas e minúsculas (colunas e linhas, respectivamente) não são estatisticamente diferentes de acordo com o teste Tukey ($\alpha = 0,05$).	82
Tabela 4-3 - Média e desvio padrão obtidos para dureza Vickers, tensão de escoamento, deformação plástica e módulo de elasticidade para as ligas Ti-Nb-O após resfriamento em forno a partir do campo β . As médias acompanhadas pelas mesmas letras maiúsculas e minúsculas (colunas e linhas, respectivamente) não são estatisticamente diferentes de acordo com o teste Tukey ($\alpha = 0,05$).	97

Lista de Abreviaturas e Siglas

Letras

α – fase com estrutura hexagonal

α' – fase martensítica com estrutura hexagonal

α'' – fase martensítica com estrutura ortorrômbica

β – fase com estrutura cúbica de corpo centrado

β' – fase metaestável com estrutura cúbica pobre em soluto

σ_e – tensão limite de escoamento a 0,2% (MPa)

σ_t – limite de resistência à tração (MPa)

ω – fase metaestável com estrutura hexagonal

ω_{iso} – fase metaestável com estrutura hexagonal nucleada com difusão atômica

ω_{ate} – fase metaestável com estrutura hexagonal nucleada sem difusão atômica

λ : comprimento de onda dos raios-X

θ : ângulo de difração

d : distância interplanar

Abreviações

CCC – estrutura cristalina cúbica de corpo centrado

CFC – estrutura cristalina cúbica de faces centradas

DRX – difração de raios X

DSC – calorimetria diferencial de varredura (*differential scanning calorimetry*)

E – módulo de elasticidade (GPa)

EDS – espectrômetro de raios X por energia dispersiva (*energy dispersive spectrum*)

HC – estrutura cristalina hexagonal compacta

MET – microscopia eletrônica de transmissão (*transmission electron microscopy*)

MEV – microscopia eletrônica de varredura

M_f – temperatura final da transformação martensítica

M_s – temperatura inicial da transformação martensítica

Ti c.p. – titânio comercialmente puro

Sumário

1	INTRODUÇÃO	18
1.1	Considerações iniciais	18
1.2	Objetivos	23
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
2.1	Breve histórico	24
2.2	Ti e suas ligas	25
2.3	Transformações de fases em ligas de titânio	28
2.3.1	Transformação $\beta \rightarrow \alpha$	29
2.3.2	Transformações $\beta \rightarrow \alpha'$	30
2.3.3	Transformações $\beta \rightarrow \alpha''$	31
2.3.4	Transformação $\beta \rightarrow \omega$	31
2.4	Sistema Ti-Nb	32
2.5	Sistemas compostos de Ti-Nb-X	39
2.5.1	Sistemas diversos Ti-Nb-X	39
2.5.2	Ligas dos sistemas Ti-Nb-Si e Ti-Nb-Si-X	41
2.5.3	Ligas do Sistema Ti-Nb-Sn	42
2.5.4	Ligas dos sistemas Ti-Nb-Zr e Ti-Nb-Zr-X	42
2.5.4.1	Ligas do sistema Ti-Nb-Zr e efeitos do oxigênio	44
2.5.5	Ligas do sistema Ti-Nb-O	47
3	METODOLOGIA	52
3.1	Preparação dos materiais para fusão	53
3.2	Fusão a arco voltaico dos lingotes	55
3.3	Tratamento térmico de homogeneização	56
3.4	Análise da composição química	57
3.5	Laminação a quente	58
3.6	Solubilização	59
3.7	Técnicas de Caracterização	59
3.7.1	Análise metalográfica	60
3.7.2	Análise da estrutura cristalina	61
3.7.3	Análise da estabilidade térmica das fases	62
3.7.4	Análise das propriedades mecânicas	64
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
4.1	Análise química das amostras	67

4.2. Resfriamento em água.....	68
4.3. Resfriamento em forno.....	83
4.4. Discussão final	98
5 CONCLUSÕES	103
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	106
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	107

1 INTRODUÇÃO

1.1 Considerações iniciais

A exemplo do que vem ocorrendo no mundo nas últimas décadas, o Brasil vem experimentando um aumento na expectativa de vida da população (VINET; ZHEDANOV, 2010), o que sugere um aumento na utilização de implantes nos próximos anos, já que idosos estão mais propensos a problemas de articulações e, também, estão sujeitos a quedas e, conseqüentemente, fraturas. Além disso, a literatura indica que 90% da população com idade acima de 40 anos possui algum problema relacionado às articulações (LONG; RACK, 1998). Por exemplo, no que diz respeito a próteses ortopédicas, as condições clínicas mais frequentes para a indicação da cirurgia de artroplastia são a osteoartrose do quadril e do joelho. De forma geral, respectivamente, 6% e 3% dos adultos acima de 30 anos têm a doença sintomática na articulação do joelho e no quadril (HOCHBERG *et al.*, 1996). Com objetivo de atenuar a dor, devolver a mobilidade e a capacidade funcional, a indicação das artroplastias tem maior frequência em pacientes com idade entre 65 e 79 anos (SOUDRY *et al.*, 1986).

Para de alguma forma sanar essas demandas, faz-se necessário o uso de implantes que poderão ser utilizados de forma permanente, como no caso das próteses, ou temporariamente, como no caso dos implantes utilizados na osteossíntese de fraturas. A Figura 1.1 ilustra a diversidade das aplicações desses dispositivos, onde os biomateriais metálicos ocupam papel de destaque. Os implantes metálicos devem possuir boa resistência mecânica, elevada resistência à corrosão e excelente biocompatibilidade (AZIMZADEH; RACK, 1998; NIINOMI, 1998). Além disso, deveriam possuir valores de módulo de elasticidade (E) próximos ao do osso (em torno de 30 GPa) já que a diferença nessa propriedade pode gerar efeitos indesejados, como a blindagem óssea (*stress shielding*), que provoca a reabsorção óssea (WANG, 2016), e conseqüentemente a soltura ou mesmo a fratura do implante. Outro problema a ser considerado no uso de implantes metálicos é a susceptibilidade magnética que pode gerar artefatos nos exames de ressonância magnética e assim comprometer a interpretação dos resultados e o diagnóstico (MATSUURA *et al.*, 2002). O campo magnético de alguns equipamentos utilizados nesse tipo de exame é tão elevado que tem a capacidade de movimentar

peças fabricadas com materiais magnéticos. Visando evitar tais prejuízos, a utilização de titânio (Ti) e suas ligas é preferível em comparação com outros materiais comumente utilizados em próteses e implantes médicos, como as ligas de Co-Cr e o aço inoxidável austenítico (QIU *et al.*, 2015; SUZUKI *et al.*, 2020).

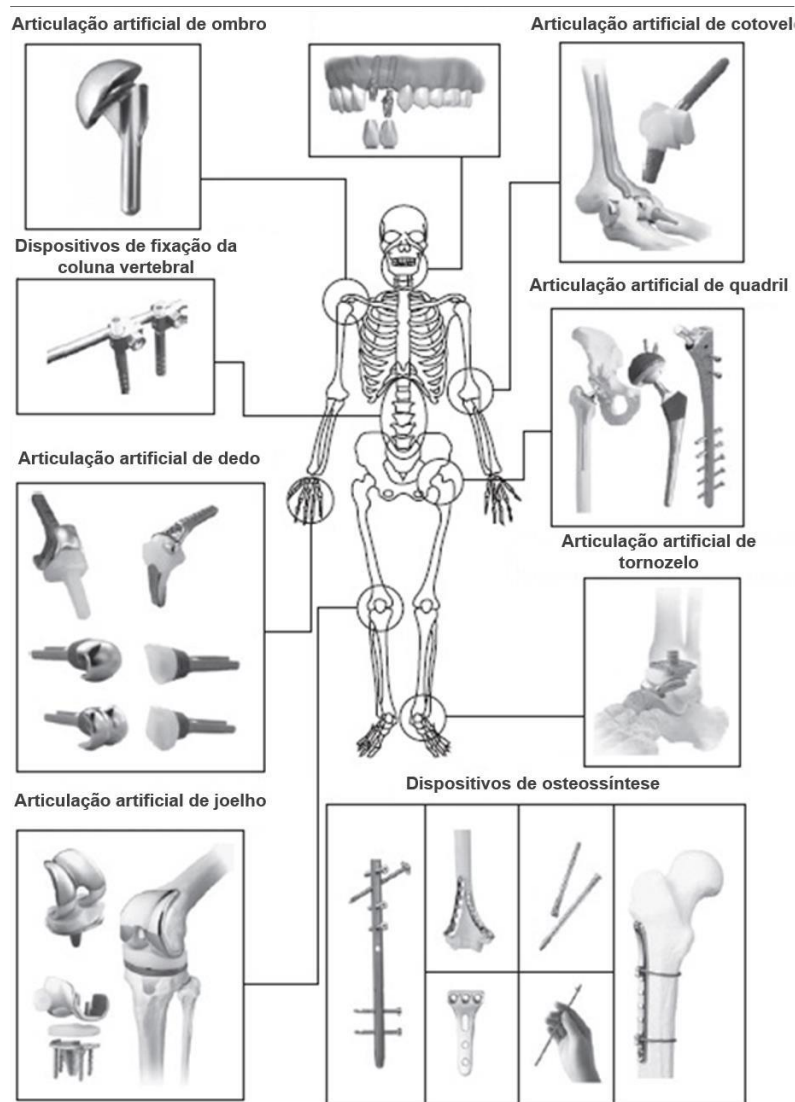


Figura 1.1 – Exemplos de aplicações onde implantes são predominantemente fabricados a partir de biomateriais metálicos. Adaptado de (NAKANO, 2010).

Dentre os biomateriais metálicos as ligas de Ti têm sido uma das mais pesquisadas visando o uso em aplicações ortopédicas. A principal característica que justifica a grande atenção recebida por essas ligas é a possibilidade de obtenção de baixo módulo de elasticidade quando comparadas a outros metais biomédicos comuns, diminuindo assim o descompasso

entre o dispositivo implantado e o tecido ósseo hospedeiro. Mas outras propriedades também contribuem para o seu sucesso, como a alta biocompatibilidade, resistência à corrosão, resistência à fadiga, resistência específica e suscetibilidade magnética reduzida, enquanto suas principais desvantagens geralmente estão relacionadas à redução da resistência ao desgaste e ao custo elevado (KAUR; SINGH, 2019; SUZUKI *et al.*, 2020; WANG, 1996).

Os primeiros registros do uso de ligas de Ti como biomaterial datam dos anos 50, quando a liga Ti-6Al-4V¹ foi usada na estabilização de fraturas ósseas. Essa liga foi e ainda é amplamente utilizada em hastes de próteses de quadril (LONG; RACK, 1998), apesar de possuir módulo de elasticidade relativamente alto em comparação ao do osso humano (GEETHA *et al.*, 2009; MOSHOKOA *et al.*, 2019; RAGANYA *et al.*, 2019). Além disso, inúmeros estudos sugerem a toxicidade dos elementos Al e do V. Enquanto o primeiro é geralmente associado a desordens neurológicas como o Mal de Alzheimer, além de doenças renais, câncer de mama e neurotoxicidade; o segundo tem sido relacionado a problemas citotóxicos, além de vários efeitos adversos no sistema respiratório, parâmetros sanguíneos, fígado, sistema neurológico e outros órgãos (BANKS; KASTIN, 1989; EISENBARTH *et al.*, 2004; KERR *et al.*, 2007; RHOADS *et al.*, 2010; SEVERINO MARTINS; GRANDINI, 2012; VERSTRAETEN; AIMO; OTEIZA, 2008). Desse modo, esforços têm sido direcionados no estudo de novas ligas de Ti, visando a obtenção de novos materiais com menor toxicidade, ou seja, materiais que apresentam maior biocompatibilidade. Nesse sentido, a substituição do V por outros elementos já foi realizada em ligas do tipo $\alpha + \beta$, como é o caso das ligas Ti-5Al-2,5Fe (LONG; RACK, 1998; NIINOMI *et al.*, 2012) e Ti-6Al-7Nb, em que Fe e Nb foram utilizados no lugar do V como estabilizadores da fase β , respectivamente.

Em comparação com os biomateriais metálicos mais utilizados comercialmente (aço inoxidável F-138 ou 316L, ligas Cr-Co-Mo e Ti-6Al-4V), determinadas ligas do sistema Ti-Nb podem apresentar módulo de elasticidade reduzido (MACLEOD *et al.*, 2012). Como demonstrado no estudo de Aleixo e coautores (2008), o teor de Nb e o tipo de tratamento térmico aplicado são variáveis determinantes no valor do módulo de elasticidade alcançado (ALEIXO *et al.*, 2008). Segundo Mcleod (2012), a utilização do Nb em ligas de Ti é bastante vantajosa, pois, além de possuir/propiciar alta resistência à corrosão, ele não é um elemento citotóxico. No entanto, o uso do Nb também apresenta desvantagens, já que é um elemento de custo elevado - segundo Vasconcelos (2019), atualmente, um quilo custa em torno de US\$ 40, e exibe alto ponto de fusão e elevada densidade (ABDEL-HADY GEPREEL; NIINOMI, 2013;

¹ Todas as composições químicas de ligas metálicas sem indicação específica referem-se a % em massa.

MACLEOD *et al.*, 2012; NIINOMI; NAKAI; HIEDA, 2012; VASCONCELOS, 2019). Mas, além dos benefícios já citados, sabe-se que o Brasil é o maior produtor mundial de Nb (97,08%), e que os subprodutos contendo este elemento são aplicados na construção civil, indústria metalomecânica, aeroespacial, naval e automotiva. Em termos de reservas mapeadas, o Brasil possui 98,43%, seguido pelo Canadá com 1,11% e a Austrália com 0,46%.

Resultados de estudos apresentados por Chen e Thouas (2015) mostram que ligas do sistema Ti-Nb podem apresentar módulo de elasticidade entre 65 e 93 GPa e limite de resistência à tração entre 900 e 1300 MPa. Mello (2004) estudou e reportou o valor do módulo de elasticidade de 58,4 GPa para a liga Ti-35Nb. Embora os módulos de elasticidade sejam reduzidos em comparação com a liga Ti-6Al-4V, os menores valores reportados ainda são altos quando comparados com o módulo de elasticidade do osso (KIM *et al.*, 2006). Nesse sentido, vários trabalhos têm buscado reduzir os valores de módulo de elasticidade dessas ligas com a adição de outros elementos (GUO *et al.*, 2010).

Segundo a literatura, em ligas de Ti-Nb, há um aumento expressivo do módulo de elasticidade quando ocorre a precipitação da fase ω (ALEIXO *et al.*, 2008; TANE *et al.*, 2011). Para ligas com maiores teores de Nb solubilizadas e resfriadas rapidamente é possível a manutenção da fase β sem a presença da fase ω , o que resultará em ligas com reduzido módulo de elasticidade. A adição de um terceiro elemento de liga (por exemplo, Zr, Sn ou O) também é alternativa para eliminar a formação da fase ω (OZAKI *et al.*, 2004).

Dentre as múltiplas fases encontradas nas ligas Ti-Nb, a fase β é conhecida por apresentar os menores valores de E (BÖNISCH *et al.*, 2015; FRIÁK *et al.*, 2012). Consequentemente, grande parte da literatura tem se concentrado em ligas β -metaestáveis, nas quais o teor de Nb deve ser alto o suficiente para evitar a formação de martensita após a solubilização e resfriamento rápido. No entanto, estudos como o de Bönisch e coautores (2015) apontam que ligas com teores de Nb reduzidos também podem exibir baixo módulo de elasticidade. Essas são conhecidas como ligas martensíticas, uma vez que exibem microestruturas compostas por martensitas hexagonais (α') ou ortorrômbricas (α'') quando solubilizadas e resfriadas rapidamente. O emprego das ligas martensíticas pode ser vantajoso em relação às β -metaestáveis, pois, além de caro, o Nb é um elemento refratário, aumentando as dificuldades de fabricação/processamento (BÖNISCH *et al.*, 2015; ZHANG *et al.*, 2020). Em um estudo recente, Zhang e coautores (2020) mostraram que binários Ti-(10 a 25)Nb são candidatos adequados para aplicações biomédicas com base em suas propriedades mecânicas e desempenho biológico. A resistência mecânica aumentou com o teor de Nb, além das ligas não serem citotóxicas nas condições avaliadas.

Embora o Ti e suas ligas sejam extremamente reativos ao O e, muitas vezes, ocorra a contaminação no processo de fabricação, a adição planejada/controlada de O pode favorecer o aumento da resistência mecânica. No que tange o módulo de elasticidade, ligas de Ti com aproximadamente 15% de Nb apresentam uma estrutura completamente martensítica α' com reduzidos valores de E (abaixo 60 GPa) (ALEIXO *et al.*, 2008). Uma expectativa seria se o elemento O, por ser um α -estabilizador pudesse favorecer a estabilização da fase martensítica em detrimento das fases β e ω , caso mais Nb foi adicionado, promovendo ainda a redução do módulo de elasticidade. Além disso, nenhuma citotoxicidade está associada ao O como elemento de liga, fato que não impede seu emprego em ligas metálicas biomédicas.

Diversos autores como Chenguang Liu *et al.* (2020), Okamoto (2011), Qazi (2004), Lee (1990), contribuíram com estudos associados ao desenvolvimento de ligas dos sistemas Ti-Nb e Ti-Nb-O (LEE *et al.*, 1990; LIU *et al.*, 2020; OKAMOTO, 1973; QAZI; RACK; MARQUARDT, 2004). Todavia, há uma lacuna nos estudos dos efeitos do O em ligas Ti-Nb para valores relativamente baixos de Nb e O. Diante desse contexto, o presente trabalho objetivou estudar os efeitos do O em ligas de Ti-Nb, utilizando baixos valores (entre 15 e 22,5%) de Nb e (entre 0,15 e 0,40%) de O.

1.2 Objetivos

O objetivo geral do presente trabalho contempla o estudo dos efeitos da adição de oxigênio na estabilidade microestrutural e nas propriedades mecânicas de ligas do sistema Ti-Nb com potencial uso em implantes ortopédicos, especialmente naqueles onde há demanda por baixo módulo de elasticidade, como no caso das hastes de próteses de quadril. Desdobram-se do objetivo geral, os seguintes objetivos específicos:

- a) Obter ligas Ti-Nb-O por fusão em forno a arco, com adição de O na forma de TiO_2 ;
- b) Estudar os efeitos da adição de O na estabilidade microestrutural das ligas sob diferentes rotas de tratamento térmico;
- c) Correlacionar as microestruturas resultantes dos diferentes tratamentos térmicos com as propriedades mecânicas;
- d) Obter ligas de Ti com reduzidos teores de Nb, baixo módulo de elasticidade e alta resistência mecânica.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Breve histórico

O Ti foi identificado pela primeira vez em 1791 na Inglaterra. Mas, apenas em 1940 o processo, que é usado desde então na produção industrial do titânio metálico (utilizando magnésio na redução do TiCl_4 , sob atmosfera inerte de argônio), foi desenvolvido por Wilhelm Justin Kroll (FRAY, 2006).

Considerando suas características e propriedades como, por exemplo, alta resistência mecânica específica (resistência à tração acima de 400 MPa), alta resistência à corrosão e biocompatibilidade, o Ti possui grande potencial de uso em várias aplicações. No entanto, seu alto custo restringe seu uso às aplicações de alto valor agregado como biomateriais, indústrias aeronáutica e aeroespacial, implicando em uma produção anual relativamente baixa (em torno de 0,4% da produção anual do aço, por exemplo) (CUI *et al.*, 2011). Ele é um metal com preço elevado justamente pela dificuldade de processamento. Por exemplo, sua produção pode levar um período de até 17 dias entre a extração do minério até a produção do semiacabado.

A liga Ti-5Al-2,5Sn (α) foi a primeira a ser produzida sendo destinada principalmente para aplicações em altas temperaturas, seguida pela liga Ti-7Al-4Mo ($\alpha + \beta$) que foi empregada onde havia demanda de elevadas solicitações mecânicas. Apenas nos anos 50 no século passado, produziu-se a liga Ti-6Al-4V ($\alpha + \beta$), que é utilizada mundialmente até os dias atuais, devido à excelente combinação de propriedades mecânicas, disponibilidade/oferta no mercado (LÜTJERING; WILLIAMS, 2003a). Novas necessidades pós-guerra, principalmente para uso militar e em altas temperaturas, fizeram com que outras ligas fossem desenvolvidas, como a Ti-4Al-4Mo-2Sn-0,5Si (contendo silício para aumentar a resistência à fluência) e a Ti-13V-11Cr-3Al endurecível por precipitação e que apresenta alta resistência mecânica (PETERS; LEYENS, 2003).

2.2 Ti e suas ligas

O Ti é um metal de baixa densidade ($4,5 \text{ g/cm}^3$), ficando entre o Al e o Fe. Comparando o Ti com outros metais, esse elemento apresenta menores valores de expansão térmica, resistência elétrica e condutividade térmica. Possui um módulo de elasticidade relativamente baixo (100 GPa), excelente resistência à corrosão, boa resistência mecânica e boa conformabilidade (GRIZA *et al.*, 2014). O titânio possui duas fases cristalinas estáveis, cuja transformação ocorre em $882,5^\circ\text{C}$, sendo a fase α (HC) estável, abaixo, e a fase β (CCC), acima, dessa temperatura. No entanto, essa temperatura pode ser alterada através da adição de elementos de liga: os chamados α -estabilizadores, que aumentam a faixa de temperatura na qual a fase α permanece estável e os β -estabilizadores, que aumentam a faixa de temperatura na qual a fase β permanece estável. A temperatura de transformação $\beta \rightarrow \beta + \alpha$ é chamada de β -transus, enquanto a temperatura de transformação $\alpha \rightarrow \beta + \alpha$ é a α -transus (MARGOLIN; FARRAR, 1969).

As propriedades do Ti e suas ligas, assim como ocorre em outras ligas metálicas, estão diretamente relacionadas à sua composição química e sua microestrutura. Os elementos O e Fe são encontrados no Ti c.p., disponível em quatro graus (1, 2, 3 e 4), e propriedades como a resistência mecânica e resistência à fadiga, por exemplo, são proporcionais ao aumento da concentração desses elementos. O Ti c.p. grau 1 possui a menor resistência mecânica e, o Ti c.p. grau 4 possui a maior resistência mecânica do grupo de Ti puro (PETERS; LEYENS, 2003). Apesar de suas inúmeras vantagens, o Ti e suas ligas possuem elevada reatividade e, portanto, alta complexidade de processamento principalmente quando envolve temperatura.

As ligas de titânio podem ser classificadas em: α , $\alpha + \beta$ e β , com possíveis variações de quase- α e β metaestáveis (PETERS; LEYENS, 2003). Conforme já mencionado, a microestrutura α/β do titânio pode ser modificada através da adição de elementos de liga, o que influencia suas propriedades mecânicas e físicas (KIRMANIDOU *et al.*, 2016).

As ligas α apresentam conformabilidade limitada devido à estrutura HC da fase α , mas podem ser utilizadas em altas temperaturas sem que haja degradação de propriedades por difusão de átomos intersticiais. Além disso, apresentam elevada resistência à corrosão e módulo de elasticidade elevado, mas menor resistência mecânica em relação às ligas β (GUO *et al.*, 2010).

As ligas do tipo $\alpha + \beta$ são muito utilizadas em razão da excelente combinação entre tenacidade, bom desempenho em alta temperatura e boa resistência mecânica, e são ideais para

aplicações em temperaturas até 600 °C. Os tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento podem aumentar a resistência à tração das ligas $\alpha+\beta$ na faixa entre 30 e 50%. As seguintes ligas $\alpha+\beta$ normatizadas pela ASTM são usadas em dispositivos médicos: Ti-6Al-4V, Ti-6Al-7Nb e Ti-5Al-2.5Fe (FERABOLI; FIORATO; GRASSI, 1955).

As ligas de titânio do tipo β são caracterizadas pela altíssima resistência mecânica entre a temperatura ambiente e 350 °C, módulos de elasticidade mais baixos, ótima tenacidade, ductilidade satisfatória, boa resistência à corrosão e excelente resistência à fadiga, o que levam as mesmas a serem aplicadas, por exemplo, na estrutura de aeronaves ou na fabricação de componentes ortopédicos (BANERJEE; MUKHOPADHYAY, 2007a; CHEN; THOUAS, 2015; YILMAZ *et al.*, 2018). Além disso, a fase β apresenta melhor conformabilidade que a fase α , já que sua estrutura CCC possui mais sistemas de escorregamento (GUO *et al.*, 2010). Suas principais desvantagens são a densidade elevada, a baixa resistência à fluência e a baixa ductilidade quando comparadas às ligas $\alpha + \beta$ (MELLO, 2004).

Há dois tipos de martensita em ligas de Ti, as fases α' e α'' , capazes de alterar a microestrutura e, conseqüentemente, as propriedades mecânicas. Essas transformações martensíticas causam baixa intensidade de cisalhamento de planos e uma pequena variação de volume. A temperatura de início da transformação martensítica (M_s), depende da quantidade e de quais são os elementos α e/ou β estabilizadores presentes na liga. Como já foi mencionado, adições de elementos de liga no Ti alteram a faixa de estabilidade das fases α (HC) e β (CCC) (vide Figura 2.1). Assim, os elementos de liga podem ser classificados como: elementos neutros (Zr e Sn), β -estabilizadores eutetóides (Cr, Fe, Si, Ni, Cu, Mn e W), β -estabilizadores isomorfos (Mo, V, Nb e Ta) e α -estabilizadores (Al, O, N e C) (KHUDHAIR *et al.*, 2016; LONG; RACK, 1998; NEACSU *et al.*, 2015).

Os elementos β -estabilizadores isomorfos ou com solubilidade parcial são adicionados ao Ti quando se deseja estabilizar a fase β na temperatura ambiente, visando otimizar propriedades como o módulo de elasticidade e a conformabilidade.

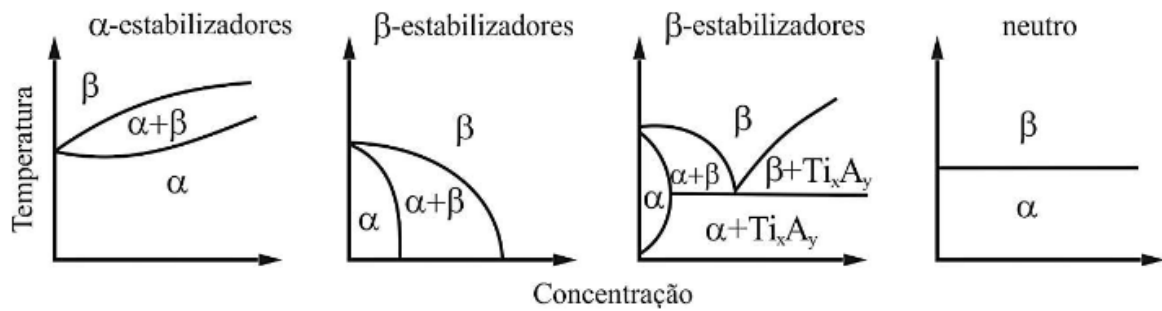


Figura 2.1 – Influência dos elementos de liga no diagrama de fases do Ti. Da esquerda para a direita: α -estabilizadores, β -estabilizadores isomorfos, β -estabilizadores eutetóides e neutro (PETERS; LEYENS, 2003)

Avaliando a influência desses elementos nas propriedades, tem-se que Fe e Cr podem aumentar a dureza da liga. Ni, Mo, Pd ou Ru podem aumentar a resistência à corrosão. Al, Sn e Zr são comumente usados juntos e aumentam a resistência à fluência (FERABOLI; FIORATO; GRASSI, 1955). Segundo a literatura, ligas de Ti contendo Nb possuem excelente biocompatibilidade e elevada resistência à corrosão (NEACSU *et al.*, 2015). Em geral adições de até 15% de Nb possibilitam a formação da fase α' ; entre 15 e 35% formam-se a fase α'' e, acima dessa concentração, a fase β é estabilizada. O óxido formado na superfície de ligas Ti-Nb é considerado adequado para implantes metálicos pois favorece a adesão e a proliferação celular (YILMAZ *et al.*, 2018).

Os elementos O e N são geralmente considerados contaminantes oriundos do processo de fabricação e alteram consideravelmente as propriedades mecânicas mesmo em pequenas quantidades. Eles formam solução sólida intersticial com o Ti. Adições de 0,02 e 0,1 % de N e O, respectivamente, aumentam em 100 MPa a resistência à tração do Ti comercialmente puro (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2006). Em ligas do sistema Ti-Nb, adições de até 0,5 % de O podem evitar a formação de fases metaestáveis (TANE *et al.*, 2011).

2.3 Transformações de fases em ligas de titânio

As transformações de fases em ligas de Ti podem ocorrer tanto através de tratamentos térmicos quanto por tensões mecânicas. Dependendo das condições de tratamentos térmicos e da composição química, as transformações de fases em ligas de Ti podem formar fases estáveis e fases metaestáveis (PATHAK *et al.*, 2014).

As transformações de fases causadas por tratamentos térmicos que ocorrem por nucleação e crescimento são: $\beta \rightarrow \alpha$, $\beta \rightarrow \beta'$ (separação de fases), $\beta \rightarrow \omega$ isotérmico (ω_{iso}), $\alpha' \rightarrow \beta$, $\alpha'' \rightarrow \beta$ e $\alpha' \rightarrow \alpha$. Já as que ocorrem por deslocamentos de planos atômicos, podem ser divididas em: transformações martensíticas (cisalhamento de planos cristalinos) ($\beta \rightarrow \alpha'$ e $\beta \rightarrow \alpha''$) e colapso de planos ($\beta \rightarrow \omega$ atérmico, ω_{ate}). Recentemente uma nova fase chamada O' foi reportada na literatura, resultante de uma instabilidade estrutural na fase β . Essa fase está ligada à adição de elementos de liga como Mo e Zr (ZHENG; BANERJEE; FRASER, 2016). Essas transformações alteram significativamente a microestrutura e as propriedades mecânicas. A partir da decomposição da fase β , as chamadas fases metaestáveis (α' , α'' , ω e β') podem atuar como precursores para a nucleação da fase α , contribuindo com o aumento da resistência mecânica, pois podem propiciar a formação de precipitados refinados de α (CREMASCO *et al.*, 2011a). Sabe-se que ligas de titânio β podem se tornar mais resistentes pela precipitação de fases como ω e/ou α após tratamentos de envelhecimento (IVANISHIN; SKOBELEV, 2008).

A Figura 2.2 apresenta o diagrama de fases esquemático das possíveis fases presentes em ligas de Ti contendo elementos β -estabilizadores isomorfos em condições de equilíbrio e metaestabilidade termodinâmica. Observa-se, em função do percentual de soluto, a presença das fases β , α , α' , α'' , ω_{ate} , ω_{iso} e β' . As linhas contínuas indicam as fases estáveis, enquanto, as linhas não-contínuas, indicam as fases metaestáveis.

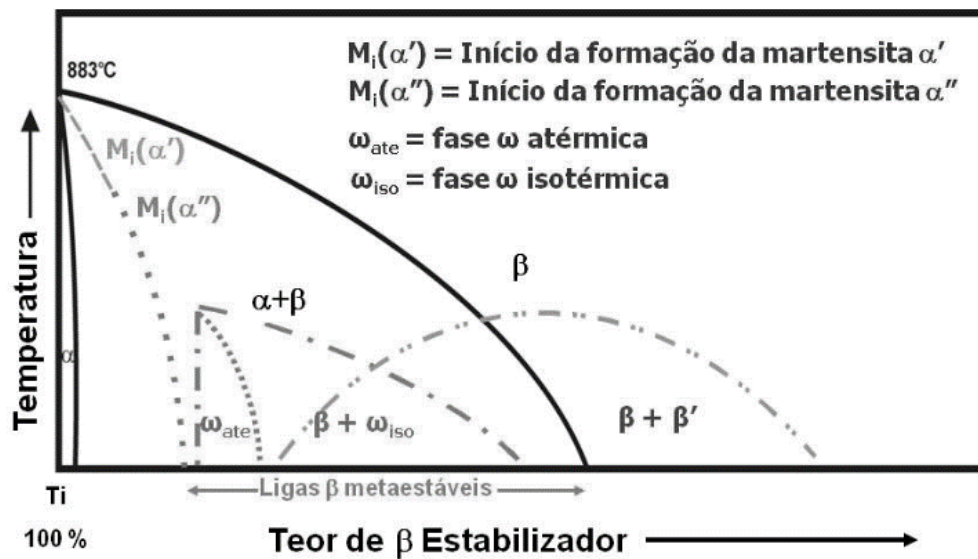


Figura 2.2 - Transformações de fases estáveis e metaestáveis em ligas de titânio (NAG *et al.*, 2012a)

2.3.1 Transformação $\beta \rightarrow \alpha$

A fase β (CCC) é estável apenas entre 882 °C e 1660 °C no Ti puro. Uma opção para a obtenção da fase α à temperatura ambiente é adição de elementos β -estabilizadores. Em determinadas composições é possível obter ligas com módulo de elasticidade de até 45 GPa (KURODA *et al.*, 1988). A fase α apresenta estrutura HC, comportamento anisotrópico e o módulo de elasticidade entre 145 e 100 GPa (LÜTJERING; WILLIAMS, 2003a)

A transformação $\beta \rightarrow \alpha$ ocorre quando o material é aquecido acima de β -transus e resfriado lentamente até que entre no campo de estabilidade da fase α . A formação da fase α ocorre por nucleação nos contornos de grão da fase β , seguida pelo crescimento na forma de placas paralelas (colônias da fase α) em direção ao interior do grão da fase β (LÜTJERING; WILLIAMS, 2003b; RONG; DUNLOP, 1984). Quando o crescimento das colônias é interrompido, novas placas da fase α são nucleadas, originando a estrutura conhecida como Widmanstätten. A fase α também pode nuclear a partir da interface ω/β em ligas submetidas a tratamentos térmicos e envelhecimento (AZIMZADEH; RACK, 1998). Sua microestrutura é classificada morfológicamente em função da natureza da nucleação, ou seja, estrutura lamelar ou de Widmanstätten (Figura 2.3).

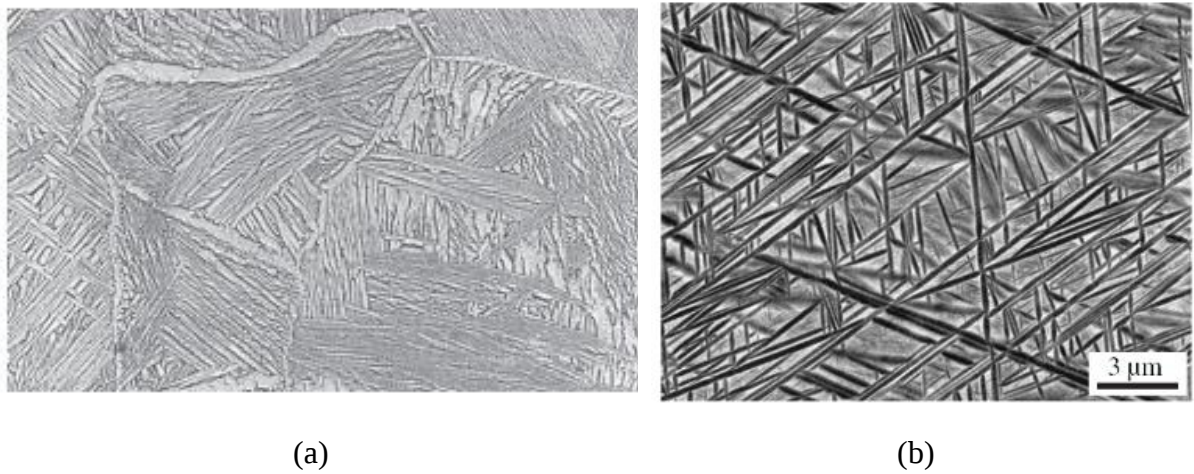


Figura 2.3 - Diferentes microestruturas da fase α (a) lamelar, (b) Widmanstätten – Microscopia eletrônica de varredura (BANERJEE; MUKHOPADHYAY, 2007b).

2.3.2 Transformações $\beta \rightarrow \alpha'$

A fase α' também possui estrutura HC e é uma fase α supersaturada, formada através de transformação martensítica, ou seja, pelo cisalhamento de planos atômicos causado pelo resfriamento rápido a partir do campo β . Em termos de microestrutura, a fase α' apresenta morfologia do tipo acicular ou de agulhas, dependendo do teor e do tipo de elemento de liga. Sua formação é de colônias de placas de α' com tamanho entre 50 – 100 μm e espessura menor que 1 μm formadas no interior dos grãos da fase β , como pode ser observado na Figura 2.4(a-b). No sistema Ti-Nb, a fase α' é formada quando a liga possui até 15% de Nb e sua morfologia consiste em colônias de agulhas no interior dos grãos da fase β (BANERJEE; MUKHOPADHYAY, 2007c). Para se distinguir entre as fases α e α' é necessária a utilização de microscopia eletrônica de transmissão ou de técnicas avançadas de análise de composição química. Não é possível a diferenciação através da difração de raios-X, já que a literatura não reporta diferenças entre as fases em termos cristalográficos.

Em relação às propriedades mecânicas, a formação de α' pode provocar um aumento de dureza nas ligas de Ti (MOFFAT; KATTNER, 1988).

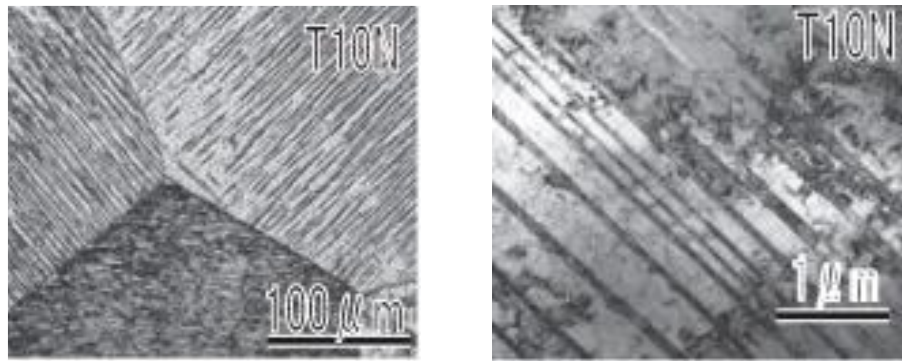


Figura 2.4 (Esquerda) Imagem de microscopia óptica e (Direita) de eletrônica de transmissão da liga Ti-10Nb, mostrando a fase α' . (MANTANI; KUDOU, 2013; MANTANI; TAJIMA, 2006).

2.3.3. Transformações $\beta \rightarrow \alpha''$

A martensita α'' possui estrutura ortorrômbica e é formada como resultado de tratamento térmico sob resfriamento rápido e, também, da aplicação de forças externas (deformação), em ligas com maior quantidade de elementos β estabilizadores. Esse fato se deve ao aumento na concentração de soluto estar diretamente relacionado à diminuição das temperaturas de transformação martensítica (DUEBIG; TERLINDE; WILLIAMS, 1980). A literatura sugere que a fase α'' é uma transição da fase β para a fase α .

2.3.4. Transformação $\beta \rightarrow \omega$

A fase ω possui estrutura hexagonal e é nucleada por resfriamento rápido em ligas com determinados teores de elementos β estabilizadores (vide representação na Figura 2.2); através de uma transformação atérmica (fase ω atérmica), ou por tratamentos térmicos de envelhecimento em temperaturas em torno de 400 °C (fase ω isotérmica). A fase ω atérmica é coerente com a matriz, ocorre na forma de partículas extremamente pequenas (2 - 4 nm) e com distribuição homogênea. Seu tamanho dificulta sua identificação por difração de raios-X, podendo ser detectada de forma mais fácil por meio de microscopia eletrônica de transmissão (NAG *et al.*, 2012b). A fase ω também pode ser induzida por deformação e, nesse caso, aparece como precursora da fase α' (HANADA; IZUMI, 1986).

A literatura reporta que a interface ω/β pode atuar como agente nucleador da fase α . No entanto, a literatura afirma que a fase ω é frágil, o que é indesejável (HENNIG *et al.*, 2005). Segundo Kim e coautores, a presença da fase ω isotérmica causa perda da ductilidade e aumento da dureza (KIM *et al.*, 2006).

2.4 Sistema Ti-Nb

Apesar da boa biocompatibilidade do Ti, alguns elementos são superiores, como é o caso do Nb (EISENBARTH *et al.*, 2004), que é um elemento β -estabilizador amplamente utilizado. Ligas de Ti-Nb, que não contêm elementos tóxicos e possuem baixo módulo de elasticidade têm se destacado. A avaliação biológica (in vitro e in vivo) de potenciais elementos metálicos puros, incluindo Nb, Ta e Zr, indicou que eles são menos citotóxicos do que o Ti, ou mesmo atóxicos (CREMASCO *et al.*, 2011b; LUZ *et al.*, 2018; MATSUMOTO *et al.*, 2006; NIINOMI, 2003).

Sabe-se que o Nb como elemento β -estabilizador desempenha um papel importante na redução do módulo de elasticidade em ligas de titânio (KIM *et al.*, 2006; OZAKI *et al.*, 2004). A adição de nióbio em ligas de Ti, aumenta a relação da fase β/α e mantém características mecânicas vantajosas para biomateriais (CHANG; WANG; REN, 2016; HON; WANG; PAN, 2003). Além disso, ligas com baixo teor de Nb apresentam o fenômeno de memória de forma, o que torna essas ligas atraentes também para a odontologia onde podem ser utilizadas na fabricação de fios ortodônticos (CHAI *et al.*, 2009; TOBE *et al.*, 2013). Também, foi relatada a resistência à corrosão aprimorada de ligas de Ti-Nb em um ambiente de flúor (BAI *et al.*, 2011; FOJT *et al.*, 2013; YU; SCULLY; VITUS, 2001).

Alguns pesquisadores observaram que as ligas martensíticas (ligas dos tipos α' e α'') de Ti-Nb, que têm um teor de Nb relativamente baixo, podem apresentar módulo de elasticidade semelhante a uma liga de Ti-Nb no campo de uma fase β estável (GUO *et al.*, 2013; MANTANI; TAJIMA, 2006; MANTANI *et al.*, 2013). Bönisch *et al.* (2015) relatam que, como são necessários teores expressivos de Nb (35 a 40%) para uma liga de Ti-Nb atingir a metaestabilidade da fase β , a obtenção de ligas do tipo β com menores teores de Nb, favorece o processo de fabricação (pois, o Nb tem alto ponto de fusão) e a redução de custos (proporcional à quantidade de Nb na liga) (BÖNISCH *et al.*, 2015).

As ligas binárias de Ti-(10–25%)Nb são candidatas promissoras para implantes biomédicos devido às propriedades mecânicas aprimoradas e desempenho biológico satisfatório, enquanto as ligas Ti-5Nb devem ser usadas com cautela (conforme resultados de avaliação biológica inferiores às ligas contendo entre 10 e 25% de Nb)(ZHANG *et al.*, 2020). A Figura 2.5 mostra as curvas tensão-deformação das ligas Ti-xNb, bem como uma visão geral das características mecânicas correspondentes. Resumidamente, para as ligas de Ti-xNb, esponja de titânio (99,9%) e pó de Nb (99,9%) foram fundidas em forno a arco voltaico. As ligas foram homogeneizadas, laminadas e solubilizadas. Na faixa estudada para as ligas Ti-xNb, o limite de escoamento ($\sigma_{0,2}$) aumentou de 389,5 (no Ti c.p. grau 2) para 872,5 MPa como resultado do aumento do teor de Nb. O limite de resistência à tração (σ_r) também aumentou gradualmente de 520 para 1014 MPa (ZHANG *et al.*, 2020).

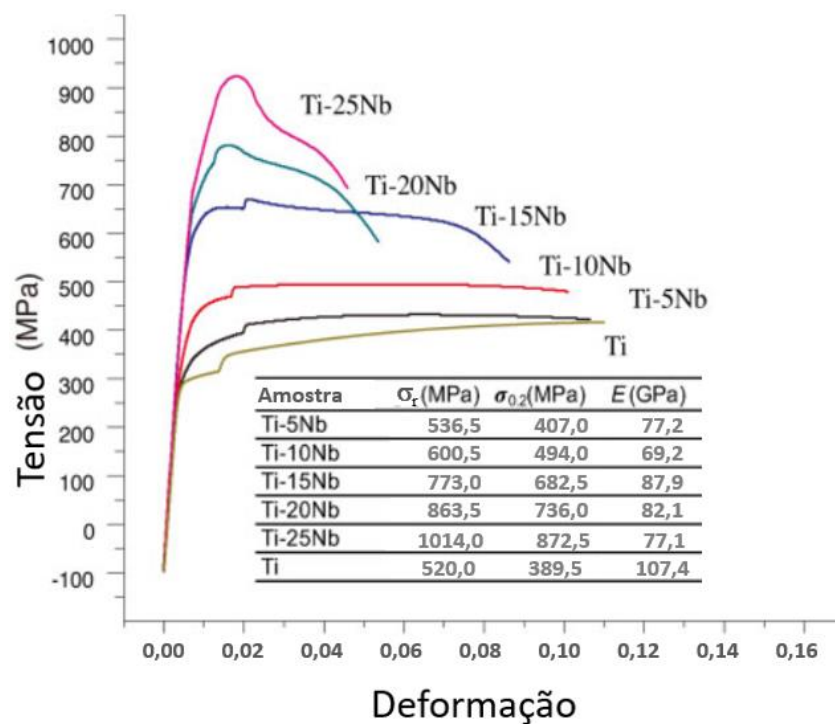


Figura 2.5 – Curvas tensão-deformação e as propriedades mecânicas – Resistência à tração (σ_r), tensão de escoamento ($\sigma_{0,2}$) e módulo de elasticidade (E), de ligas de Ti-Nb e Ti c.p. (grau 2) (ZHANG *et al.*, 2020).

Resultados experimentais do trabalho de Han *et al.* (2015) também indicaram que, tanto a microestrutura quanto as propriedades mecânicas das ligas fundidas de Ti-xNb, foram sensíveis ao teor de Nb (HAN *et al.*, 2015). Neste estudo, ligas binárias de Ti-xNb ($x = 5, 10, 15$ e 20% em massa) foram preparadas em um forno de fusão a arco. Após o tratamento térmico

de homogeneização, as ligas foram submetidas a resfriamento lento em forno a 600 °C e resfriamento a ar até a temperatura ambiente para obtenção das fases $\alpha + \beta$. Com base nos resultados de difração de raios-X (DRX) (Figura 2.6) e microscopia de luz visível (MLV), a microestrutura da liga Ti-5Nb consistia nas fases α e β . A fase ω foi observada na microestrutura de ligas Ti-xNb ($x = 10 \sim 20\%$ em massa) juntamente com as fases α e β , e o volume da fase ω aumentou em razão do acréscimo do teor de Nb. A presença da fase ω na matriz da fase β ocasionou aumento da dureza Vickers. A fase β causou uma diminuição no módulo de elasticidade, enquanto a fase ω aumentou o módulo de elasticidade.

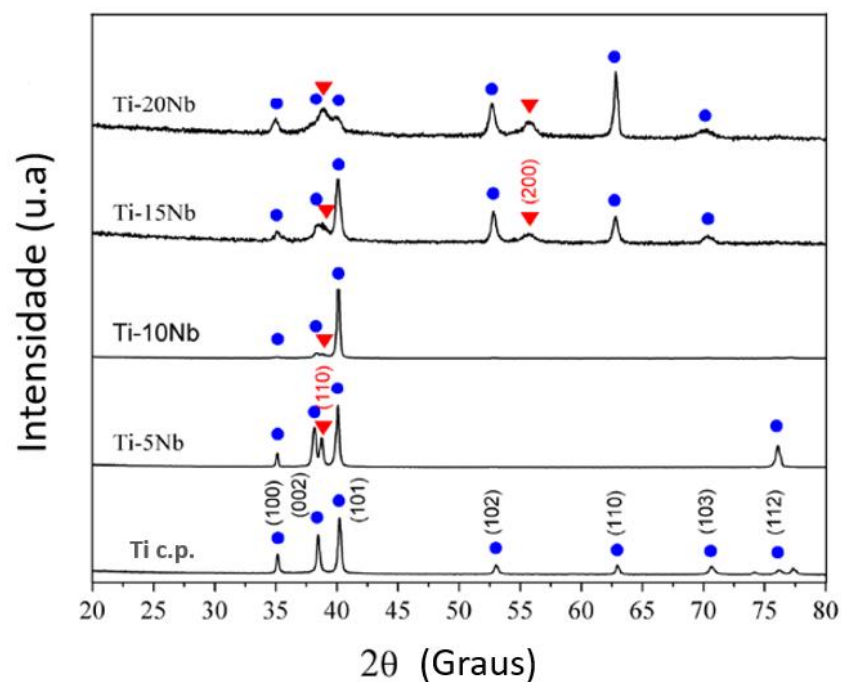


Figura 2.6 - Difrátogramas de raios-X de Ti c.p. fundido e ligas binárias de Ti-xNb. Os picos das fases HC- α e CCC- β são identificados, respectivamente, por círculo (azul) e triângulo (vermelho) (HAN *et al.*, 2015)

Em estudo de ligas do sistema Ti-Nb para aplicações biomédicas, com diferentes composições dos elementos, Tavares (2015) identificou as transformações de fases, as propriedades mecânicas e resistência à corrosão. Por exemplo, para a liga Ti-15Nb as fases identificadas, conforme as condições de resfriamento, foram: $\alpha + \beta$ (tanto ao forno, como ao ar) e α'' (em água). Já para a liga Ti-35Nb, os resultados foram $\beta + \omega$ (tanto ao forno, como ao ar) e $\beta + \alpha'' + \omega$ (em água) (TAVARES *et al.*, 2015).

Quando em alta temperatura (no campo da fase β), uma amostra resfriada em água, pode formar uma fase β metaestável (β_m). Com baixos teores de Nb essa fase β_m pode ser, parcial ou totalmente, transformada em α' (martensita hexagonal) e, em ligas com altos teores de Nb, pode se transformar em α'' (martensita ortorrômbica). A transformação da fase α' para α'' nas ligas de Ti-Nb ocorre com aproximadamente 12% de Nb em massa (PING *et al.*, 2006).

As imagens de MEV de Ti-xNb com diferentes teores de Nb (5, 10, 15 e 20%) são mostradas na Figura 2.7. A análise microestrutural mostrou que existiam quantidades (obtidas por EDS) significativas de fase β em todas as amostras, e esse resultado é condizente com a identificação das fases por DRX. As regiões claras e escuras exibiram a fase rica em Nb (β) e a matriz Ti, respectivamente. A liga Ti-5Nb exibiu morfologia típica do tipo ripa, enquanto a liga Ti-20Nb exibiu uma estrutura inteiramente acicular. Na área retangular selecionada (RA), a porcentagem em massa de Nb encontrado nas ligas de Ti-xNb foi semelhante ao % em massa nominal de ligas de Ti-xNb. À medida que o teor de Nb nas ligas de Ti-xNb aumentou, as porcentagens de Nb na região clara aumentaram de 12,4 (na liga Ti-5Nb) para 27,7% (na liga Ti-20Nb) e, aquelas na região escura aumentaram de 3,6 (na liga Ti-5Nb) para 8,9% (na liga Ti-20Nb) (HAN *et al.*, 2015).

O diagrama de fases do sistema Ti-Nb (vide Figura 2.8) mostra que, quanto maior o teor de Nb na liga, menor será a temperatura β -transus. A única fase sólida estável acima de 882,5 °C é a fase β . Para temperaturas e percentuais de Nb menores, as fases estáveis são α e β (AHMED; RACK, 1998). Com tratamentos térmicos e teor de elemento de liga específicos, além das fases em equilíbrio α e β , o sistema Ti-Nb pode apresentar as fases fora de equilíbrio (α' , α'' e ω) (DOBROMYSLOV; ELKIN, 2003; NAG, 2008; PATHAK *et al.*, 2014). Han *et al.* (2015) também observaram que o aumento do teor de nióbio nas ligas Ti-Nb reduzem a temperatura β -transus, relando que encontraram valores de temperatura de 777 °C para a liga Ti-15Nb e 734 °C para a liga Ti-20Nb (HAN *et al.*, 2015).

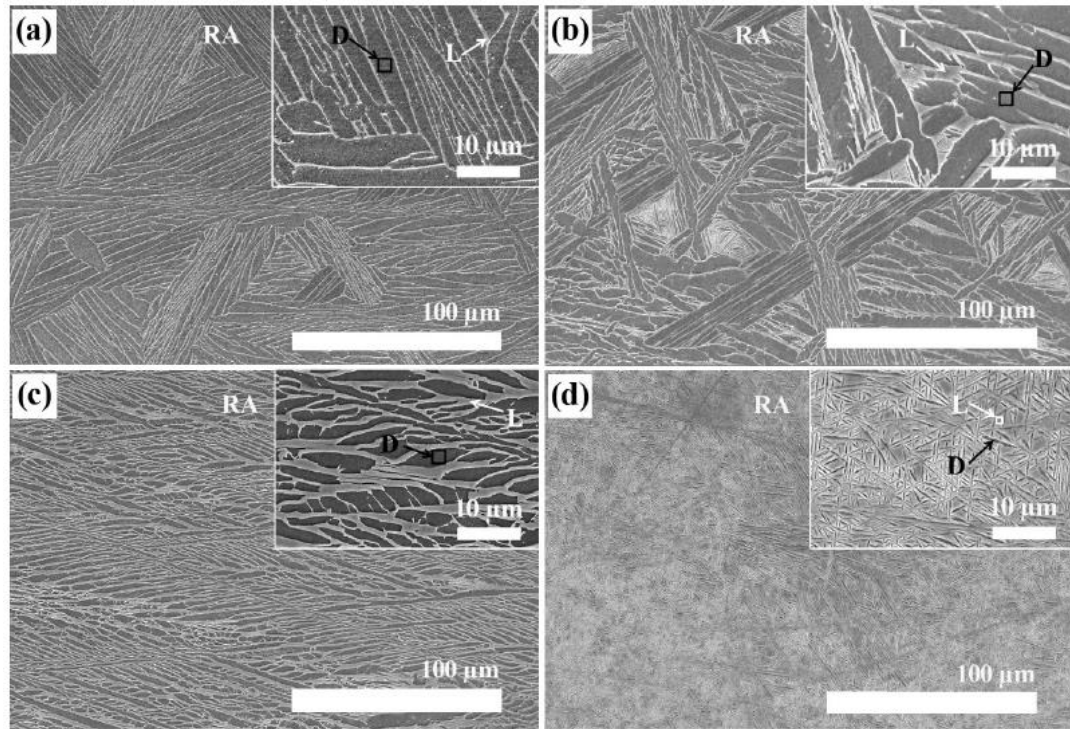


Figura 2.7 - Imagens de MEV de baixa e alta magnificações de (a) Ti-5Nb; (b) Ti-10Nb; (c) Ti-15Nb; e (d)Ti-20Nb. (RA: área retangular, 250 μm 170 μm , D: região escura, L: região clara) (HAN *et al.*, 2015)

Em estudo semelhante, Grassellino e coautores (2013) observaram que, o aumento do teor de Nb implica em redução da temperatura β -transus da liga Ti-Nb (vide Figura 2.8). O resfriamento em forno é o que possibilita uma microestrutura mais próxima da condição de equilíbrio termodinâmico. Os resultados mostraram que para teores de Nb de até 15% as ligas de Ti apresentam microestrutura essencialmente formada pela fase martensítica do tipo α' acicular, após a solubilização e resfriamento rápido. Por outro lado, ligas com teores de Nb entre 17% e 35% apresentam microestrutura com a fase martensita do tipo α'' (ortorrômbica) que pode coexistir com a fase β .

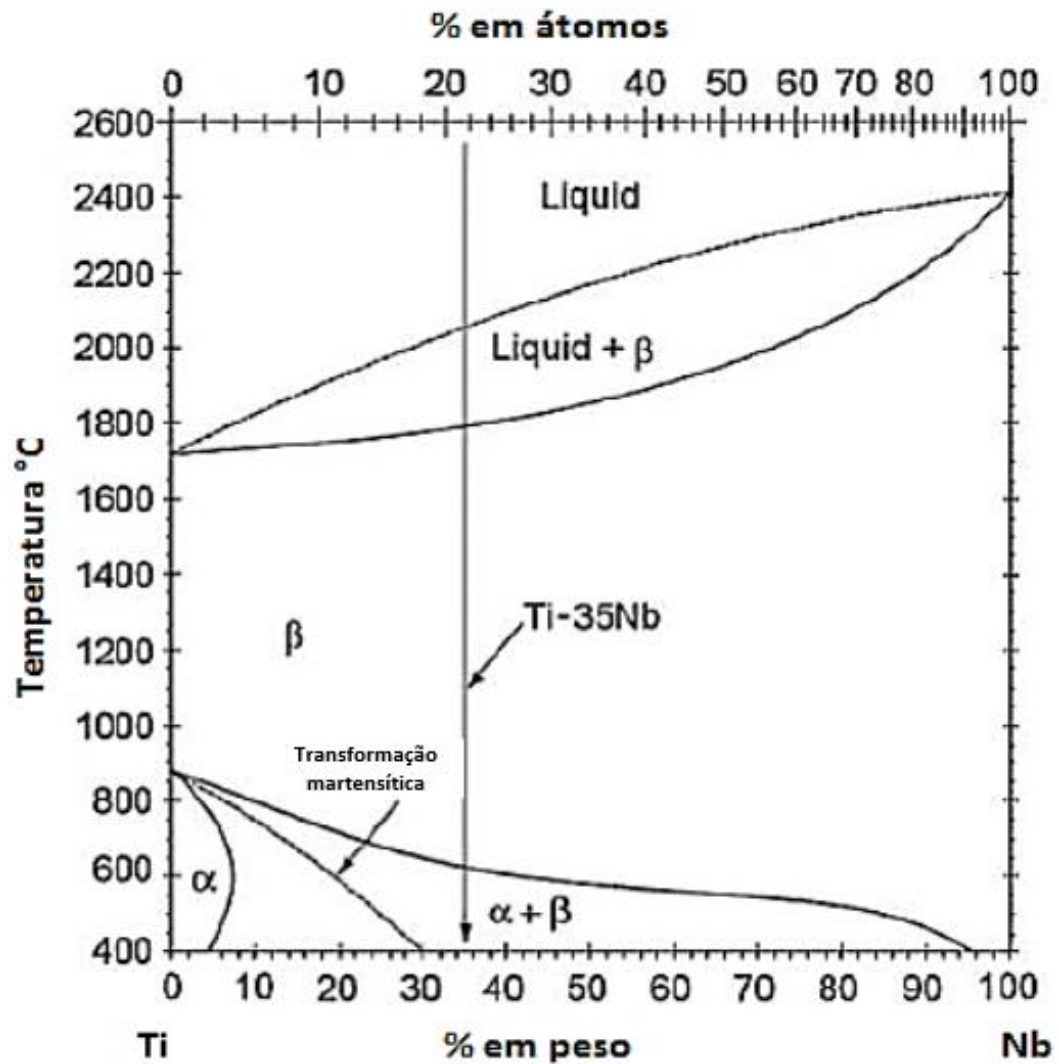


Figura 2.8 - Diagrama de equilíbrio de fases do sistema binário Ti-Nb (GRASSELLINO *et al.*, 2013).

O estudo de Aleixo *et al.* (2008) mostra que, conforme o teor de Nb e as taxas de resfriamento aumentaram, o aumento das frações volumétricas das fases evoluiu na seguinte ordem: fases martensíticas α' e α'' , fase ω e, finalmente, fase β . A Figura 2.9 mostra que amostras com teores de Nb entre 5 e 15%, que foram solubilizadas e resfriadas em água, apresentaram queda no módulo de elasticidade em razão do aumento do teor do soluto. Com teores entre 20 e 30% de Nb, o módulo aumentou devido à precipitação da fase ω e a possíveis variações nas dimensões dos parâmetros de rede da estrutura cristalina. Quando o teor de Nb atingiu 35%, a microestrutura consistiu predominantemente de fase β , com módulo de elasticidade de 70 GPa (resfriamento a água) e 65 GPa (resfriamento ao ar).

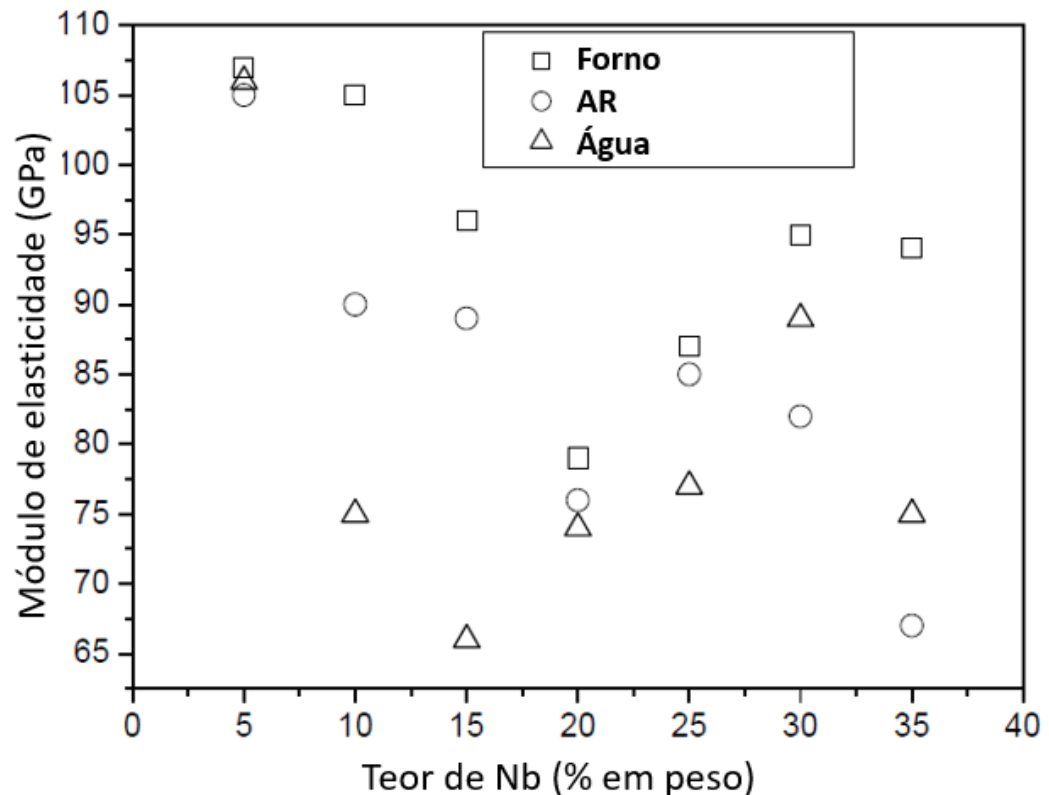


Figura 2.9 - Módulo de elasticidade em função do teor de Nb e condições de resfriamento a partir do campo β (ALEIXO *et al.*, 2008).

Mello (2004) estudou o efeito do Nb (além de outros elementos estabilizadores da fase beta) nas propriedades de ligas de Ti tipo β . A Tabela 2-1 apresenta alguns resultados do comportamento mecânico de ligas de Ti-Nb estudadas, mostrando que os valores encontrados para a resistência à tração apontam potencial uso para aplicação médica. Valores entre 500 e 1.000 MPa são considerados satisfatórios para aplicações em implantes médicos (NIINOMI, 1998). As amostras foram homogeneizadas e laminadas a quente (750 °C) e foram resfriadas lentamente.

Tabela 2-1 – Propriedades mecânicas de ligas de Ti-Nb (Adaptado de (MELLO, 2004))

Liga	Tipo	$\sigma_{0,2}$ (MPa)	σ_t (MPa)	R. A. (%)	Along. (%)	E (GPa)
Ti-25Nb	$\alpha+\beta$	715±10	728±26	14,69±3,51	4,72±3,75	102,1±4,8
Ti-35Nb	β	256±22	559±30	56,45±5,76	32,04±4,67	58,4±14,0
Ti-45Nb	β	522±25	518±20	39,19±3,82	18,07±1,95	62,7±2,8

A literatura reporta ainda que ligas de Ti-Nb na condição bruta de solidificação, contendo de 13 a 28% de Nb, possuem microestruturas e características bem distintas. A liga

Ti-13Nb é caracterizada predominantemente pela presença das fases α' e α'' enquanto a fase β foi observada com α'' dentro de seus grãos, quando a quantidade de Nb aumentou para 28%. Além disso, o aumento no teor de Nb aumentou a dureza Vickers da liga e reduziu a resistência à tração, alongamento e o módulo de elasticidade (FIKENI *et al.*, 2021).

2.5 Sistemas compostos de Ti-Nb-X

A presente seção apresenta estudos referentes a sistemas compostos pelo binário Ti-Nb com (pelo menos) mais um elemento de liga. Primeiro (em 2.5.1) são apresentados sistemas diversos (ternários ou maiores) encontrados. Em 2.5.2, 2.5.3 e 2.5.4 são citados, respectivamente, estudos com as ligas Ti-Nb-Si, Ti-Nb-Sn e Ti-Nb-Zr e, a seção final (2.5.5) apresenta trabalhos com o sistema ternário Ti-Nb-O. A extensa revisão desses sistemas, reitera a relevância de mais estudos envolvendo o sistema Ti-Nb-O.

2.5.1. Sistemas diversos Ti-Nb-X

Considerando-se que o Fe é elemento β estabilizador de baixo custo, Lopes (2013) desenvolveu ligas de Ti-Nb-Fe, constatando que, para qualquer taxa de resfriamento a qual as amostras solubilizadas foram submetidas, a inclusão do Fe ampliou a estabilidade da fase β . As ligas desenvolvidas/estudadas foram: Ti-30Nb, Ti-30Nb-1Fe, Ti-30Nb-3Fe e Ti-30Nb-5Fe. Também foram produzidos placas e parafusos de osteossíntese (com gradiente de funcionalidade) com a liga Ti-30Nb-3Fe, com módulo de elasticidade variando de 80 a 115 GPa, indicando ser factível a manufatura de implantes metálicos com gradiente de funcionalidade.

Dal Bó (2017) avaliou o efeito da adição do Sn na microestrutura de ligas de Ti-Nb-Fe. Confirmou-se que o aumento do teor de Sn suprime as fases ω em todas as composições estudadas pela autora, reduzindo-se o módulo de elasticidade. Em condição de resfriamento rápido, a liga Ti-19Nb-2,5Fe-6Sn apresentou o menor módulo de elasticidade (70,7 GPa), enquadrando-se como potencial biomaterial.

Minami *et al.* (2017) investigaram (entre outros aspectos) o efeito de 46 elementos de liga diferentes em relação às transformações e estabilidade de fases da liga Ti-12,5Nb-6.25X (at.%). A adição de Al, Be, Ca, Cu, Ga, Ge, Hf, La, Mg, Sc, Si, Sn, Sr, Y, Zn e Zr aumentam as deformações da rede cristalina. Com exceção do Sc, todos os elementos de liga investigados se comportam como o elemento estabilizador da fase β nas ligas Ti-12,5Nb-6.25X (at.%). O mesmo grupo de pesquisa (2016) estudou a influência do elemento de liga X (X = Al, Sn, Zr, Ta) na tensão de transformação e na estabilidade de fase das ligas Ti-Nb-X. Os resultados indicam que Al e Zr são candidatos promissores para melhorar a tensão de transformação de ligas com memória de forma baseadas em Ti-Nb. Os cálculos da tensão principal e a diferença de energia da solução podem ser usados para avaliar o efeito de elementos adicionais nas propriedades de memória de forma em ligas à base de Ti-Nb.

Nos últimos anos, houve um progresso significativo não apenas no entendimento do comportamento de transformação martensítica de ligas à base de Ti, mas também no desenvolvimento de novas ligas com memória de forma biocompatíveis (KIM *et al.*, 2006; KIM; MIYAZAKI, 2015; MIYAZAKI; KIM; HOSODA, 2006). A superplasticidade da liga Ti-Nb está associada a transformação martensítica induzida por tensão da fase β para a fase martensítica α'' . Pode-se concluir que a pequena recuperação de tensão se deve principalmente à intrínseca pequena tensão de transformação de $\beta \rightarrow \alpha''$ (KIM; KIM; LIM, 2006; KIM *et al.*, 2004). Conforme Kim *et al.* (2016), algumas desvantagens relacionadas às ligas de Ti-Nb, como a baixa energia de deslizamento dos planos cristalinos levaram os pesquisadores a desenvolver novas ligas. Até o momento, muitas ligas à base de Ti-Nb foram desenvolvidas e, embora as propriedades superelásticas tenham melhorado, a influência dos elementos de liga nas características da transformação martensítica não foi totalmente elucidada. Houve apenas estudos quantitativos para avaliar o efeito de elementos de liga na estrutura cristalina da fase martensítica, temperatura de transformação e deformação.

Outro fator de grande importância para a determinação das propriedades superelásticas é a textura. Os elementos de liga podem alterar tanto a textura de deformação quanto a textura de recristalização. No entanto, ainda existem muitas incertezas com relação ao efeito dos elementos de liga no desenvolvimento de texturas em ligas de Ti. Elementos de liga intersticiais, como oxigênio e nitrogênio, têm atraído atenção por causa de suas propriedades como influência em alta deformação elástica, comportamento elástico não linear e baixa distorção nos parâmetros de rede. Além disso, os elementos de liga intersticiais são eficazes em aumentar a tensão crítica da deformação plástica e melhorar as propriedades superelásticas. Embora haja

falta de dados de pesquisas quantitativas, é esperado que as ligas superelásticas à base de Ti estendam suas aplicações para as ligas de memória de forma (KIM; MIYAZAKI, 2016).

2.5.2 Ligas dos sistemas Ti-Nb-Si e Ti-Nb-Si-X

Kim *et al.* (2006) indicaram que os mecanismos referentes ao efeito da adição de Si no módulo de elasticidade das ligas de Ti-Nb ainda não foram explicados.. O Si atua suprimindo a fase ω do Ti, a qual implica no aumento do módulo de elasticidade. Por outro lado a solubilidade do silício no titânio é limitada, podendo ocorrer a formação de compostos intermetálicos (mesmo com baixos teores de Si), os quais levam ao aumento do módulo de elasticidade (GENG *et al.*, 2009).

Cabral (2019) defende que ligas de Ti-Nb-Si são excelentes alternativas para a fabricação de implantes ortopédicos, pois apresentam propriedades que satisfazem os requisitos desta aplicação. Em estudo apresentado foi relatado que o processamento termomecânico leva à alteração dessas propriedades. Ele produziu ligas de Ti-35Nb-xSi (x=0,15; 0,25 e 0,35%) e os resultados mostraram que os processos de deformação a frio aumentaram a dureza para todas as composições, induzindo a formação da fase α ".

Tavares *et al.* (2015) analisaram a influência do teor de Si na microestrutura e nas propriedades mecânicas da liga Ti-35Nb. Foram produzidos lingotes (em forno de fusão a arco) das ligas Ti-35Nb, Ti-35Nb-0,15Si, Ti-35Nb-0,35Si e Ti-35Nb-0,55Si. Constatou-se que a adição de Si na liga Ti-35Nb (em diferentes condições de resfriamento) proporcionou maior estabilidade da fase β , reduzindo a precipitação da fase ω , refinando os grãos, reduzindo o módulo de elasticidade e, ainda, aumentando a dureza e a resistência à tração.

Siva (2015) também investigou o efeito de distintas condições de homogeneização da liga Ti-35Nb-0,15Si, constatando que, a atmosfera e o tempo do tratamento provocaram alterações na microestrutura e dureza.

2.5.3 Ligas do Sistema Ti-Nb-Sn

Lopes (2009) analisou o comportamento mecânico das ligas Ti-30Nb, Ti-30Nb-2Sn e Ti-30Nb-4Sn em relação às transformações de fases confirmando que, quando combinado com Nb, o elemento Sn atua como agente estabilizador da fase β , interferindo negativamente, provocando precipitados finos dispersos na matriz de fase α . Também verificou que a fase ω se precipita de forma mais intensa (favorecendo a precipitação da fase α) conforme o aumento do tempo e da temperatura de tratamento térmico. Conforme as fases ω e α se apresentam na microestrutura, a dureza e o módulo de elasticidade aumentam. O ajuste do teor de Sn pode ser útil para o controle da precipitação dessas fases.

Rajamallu *et al.* (2017) estudaram os efeitos da adição de Zr e Sn na estabilidade de fase e nas propriedades elásticas de ligas ternárias do sistema Ti-Nb. As quantidades dos elementos estão expressas em “% de átomos”. Os cálculos sugeriram que no sistema Ti-Nb, os elementos Zr e Sn funcionam como fortes estabilizadores da fase β . Os resultados indicam também que embora a adição de Sn melhore a estabilidade da fase β , ele também provoca um aumento significativo do módulo de elasticidade. Por outro lado, há uma vantagem na adição de Zr com relação à adição de Sn na composição Ti-18,75 Nb-6,25Zr e no sistema Ti-25Nb-xZr, pois além de manter a fase β estável, promove a diminuição do módulo de elasticidade (valor mais baixo de 54 GPa para Ti-25Nb-6,25Zr) se comparado à composição Ti-18,75Nb-6,25Sn e o sistema Ti-25Nb-xSn. Este módulo de elasticidade diminui ainda mais ao longo da direção [100] (≈ 45 GPa), aproximando-se do valor do osso humano.

2.5.4 Ligas dos sistemas Ti-Nb-Zr e Ti-Nb-Zr-X

Liang *et al.* (2016) desenvolveram um novo tipo de liga de Ti do tipo β (Ti-31Nb-6Zr-5Mo, com módulo de elasticidade favorável para implantes ortopédicos. Os resultados apresentados relatam que a liga resultou em alta resistência mecânica (610 a 712 MPa de limite de escoamento) e baixo módulo de elasticidade (44 a 48 GPa), indicando o potencial dessa liga para aplicações ortopédicas.

Bobbili e Madhu (2016) avaliaram o comportamento da recristalização dinâmica da liga biomédica Ti-13Nb-13Zr. As curvas de tensão x deformação mostraram que o limite de escoamento aumentou com o aumento da taxa de deformação e reduziu com o aumento da temperatura.

Mello (2017) fez avaliação comparativa biofuncional (com testes *in vitro* e *in vivo*) de implantes dentários feitos da liga Ti-35Nb-7Zr com implantes comerciais feitos do Ti c.p. Em estudos anteriores, o Grupo de Biomateriais da Escola de Engenharia de Lorena da USP relatou que o limite de resistência (em torno de 800 Mpa), o baixo módulo de elasticidade (33 GPa) e boa resistência à corrosão que favorecem a aplicação desta liga como biomaterial. Mello (2017) demonstrou que implantes de Ti-35Nb-7Zr apresentaram biocompatibilidade e biofuncionalidade próximas aos de Ti c.p., podendo ter aplicação intraóssea.

Brizuela *et al.* (2019) desenvolveram implantes dentários (com morfologia e microrugosidade idênticas) a partir das ligas Ti-15Zr, Ti-19,1Nb-8,8Zr, Ti-41,2Nb-6,1Zr e Ti-25Hf-25Ta, sendo Ti c.p. e o Ti-6Al-4V utilizados como referências. Essas ligas se baseiam em Ti com diferentes teores de Zr, Nb, Hf ou Ta, os quais são considerados excelentes β -estabilizadores e, portanto, são capazes de reduzir o módulo de elasticidade e aumentar a ductilidade das ligas. Os resultados dos módulos de elasticidade são apresentados na Tabela 2-2. O Ti c.p. (grau 2) e a liga Ti-6Al-4V, como esperado, apresentaram valores de módulo de elasticidade bem próximos (107 e 113 GPa respectivamente). A liga Ti-15Zr (com 103 GPa) representou uma redução muito pequena do módulo de elasticidade em relação ao Ti c.p. Porém, o Ti combinado com Zr e diferentes teores de Nb, apresentaram reduções significativas no módulo de elasticidade, apresentando valores de 74 GPa (para a liga Ti-19.1Nb-8.8Zr) e 67 GPa (para Ti-41.2Nb-6.1Zr). Por fim, a incorporação de Hf e Ta também mostrou uma redução significativa no valor do módulo de elasticidade, reduzindo-o para 53 GPa.

Tabela 2-2 - Módulos de elasticidade de ligas de Ti (BRIZUELA *et al.* 2019)

Ligas de Ti	E (GPa)
Ti-6Al-4V	113 $\pm$ 3
Ti cp	107 $\pm$ 3
Ti-15Zr	103 $\pm$ 2
Ti-19.1Nb-8.8Zr	74 $\pm$ 2
Ti-41.2Nb-6.1Zr	67 $\pm$ 2
Ti-25Hf-25Ta	53 $\pm$ 3

Tan *et al.* (2019) estudaram o efeito do teor de Nb na microestrutura e nas propriedades mecânicas de novas ligas de Ti, incluindo Ti-23Nb-7Zr, Ti-28Nb-7Zr e Ti-33Nb-7Zr (% em massa). As amostras foram fabricadas usando um forno de fusão a arco convencional. As matérias-primas utilizadas foram esponja de titânio (99,7%), pedaços de nióbio (99,95%), e peças de zircônio (com 99,5% de pureza). Todos os lingotes foram fundidos novamente 5 vezes no forno para garantir uma concentração uniforme da liga. As amostras foram então homogeneizadas a 1000 ° C durante 1 h em atmosfera de argônio, e resfriados em água. Verificou-se que o Ti-23Nb-7Zr forma principalmente as fases α' e α'' , enquanto o Ti-28Nb-7Zr e o Ti-33Nb-7Zr consistem nas fases α' e β , com uma quantidade maior de fase β na liga com 33% de Nb. A dureza e os valores do módulo de elasticidade foram maiores no Ti-23Nb-7Zr, o que é atribuído à alta fração da fase α'' nessa liga. A adição de Nb implicou na redução da dureza, pois inibiu a transformação da estrutura martensítica que tem potencial no endurecimento das ligas. Os módulos de elasticidade alcançados para as três ligas (medidos por nanoindentação) foram 35,9, 29,1 e 29,0 GPa, respectivamente. As novas ligas são candidatas a implantes ortopédicos devido ao seu baixo módulo de elasticidade. Tan *et al.* (2018) também agruparam algumas propriedades e custos de alguns materiais (Tabela 2-3). As referências de custos sinalizam vantagem competitiva do uso do Nb em relação ao Zr e ao Ta.

Tabela 2-3 - Propriedades mecânicas do Ti, Nb, Zr, Ta e preço/kg

Metal	Fusão (°C)	E (GPa)	Tensão de escoamento (MPa)	Densidade (g/cm³)	Preço (USD/kg) 2017
Titânio	1668	116	140	4,51	4,8
Nióbio	2468	103	207	8,57	42,28
Zircônio	1852	94,5	230	6,51	100 a 150
Tântalo	3017	186	230	16,4	151,8

2.5.4.1 Ligas do sistema Ti-Nb-Zr e efeitos do oxigênio

Wei *et al.* (2016) estudaram os efeitos da concentração do oxigênio no comportamento da microestrutura e deformação do Ti-23Nb-2Zr-0.7Ta-(0,3-1,8)O. A transformação martensítica induzida por deformação foi suprimida com o aumento da concentração de

oxigênio. O aumento da concentração de oxigênio facilitou a formação de nanoestruturas e suprimiu a formação de fase ω . A Figura 2.10 mostra as curvas tensão-deformação das ligas (com 0,3 a 1,8 % de O) obtidas à temperatura ambiente durante um ciclo de carga-descarga com uma deformação máxima de 1,5%. É visto que a forma da curva tensão vs. deformação é altamente dependente do teor de oxigênio. A liga 0,3O exibe recuperação superelástica com histerese de tensão. Com o aumento da concentração de oxigênio, a tensão de escoamento aparente aumentou e a histerese da tensão se tornou mais estreita.

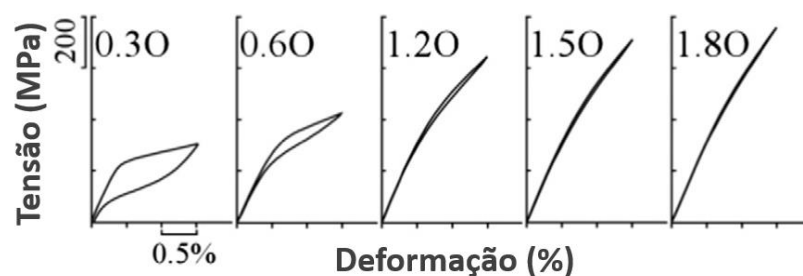


Figura 2.10 – Curvas de tensão vs. deformação obtidas em temperatura ambiente para ligas de Ti-23Nb-2Zr-0.7Ta com teores de 0,3 a 1,8 % de O (WEI *et al.*, 2016).

Tane *et al.* (2011) também estudaram o efeito do O nas ligas Ti-36Nb-3Zr-2Ta-xO ($x = 0,09, 0,36, 0,51$ %), confirmando que a adição de oxigênio contribui para a supressão das fases α'' e ω e, consequentemente, permitem a obtenção de ligas com menor módulo de elasticidade.

Obbard *et al.* (2011) estudaram a elasticidade de fase β , a transformação da fase α'' induzida por deformação e a superelasticidade da liga Ti-24Nb-4Zr-8Sn-(0,08-0,40)O. Eles relataram que a forma da curva tensão-deformação é devida principalmente à transformação martensítica induzida por deformação com os planos de alta simetria $\{755\}_\beta$, e é controlada pelo oxigênio através de seu efeito nas tensões de transformação e na tensão de cisalhamento crítico.

Stráský *et al.* (2017) relatam que, como as ligas biomédicas Ti- β de baixo módulo de elasticidade apresentam frequentemente de baixa resistência mecânica, isso limita seu uso em implantes ortopédicos sujeitos a carregamento mecânico. Assim, estudaram doze diferentes ligas à base de Ti-Nb-Zr-Ta, ligadas às adições de Fe, Si e O, que foram preparadas por fusão por arco e processadas por forjamento a quente. O menor módulo de elasticidade (65 GPa) foi alcançado na liga de referência TNTZ, consistindo apenas na fase β . A liga com adições de Fe e O apresentou aumento significativo do módulo de elasticidade. Quantidade suficiente de Fe/O

leva ao aumento da tensão de escoamento, aumento do alongamento até a fratura e ao endurecimento durante a deformação. Nas ligas de TNTZ-Fe-Si-O foram obtidos aumentos de 20% na resistência mecânica e uma diminuição de 20% no módulo de elasticidade em comparação com a liga Ti-6Al-4V, o que mostra serem adequadas para uso biomédico.

A Figura 2.11 mostra resultados de testes de tração que foram conduzidos em 8 ligas. As adições de Fe e Si aumentaram a tensão de escoamento em até 600 MPa, e o aumento mais significativo na tensão de escoamento é alcançado com as adições de +0,25Si +0,7O. A liga TNTZ-0,4O excede a tensão de escoamento de 800 MPa e a tensão de escoamento de TNTZ-0,7O atinge 1000 MPa. Observa-se que essas duas ligas diferem significativamente em resistência, embora seus módulos de elasticidade sejam iguais. Em ligas com maior teor de oxigênio, as adições de Fe e Si têm baixo efeito sobre a tensão de escoamento. A resistência à tração muito alta é alcançada devido ao encruamento em algumas ligas. A tensão máxima à tração de 1200 MPa é obtido pela adição de 0,7% de oxigênio. Tal valor corresponde a ligas β metaestáveis de alta resistência e é aproximadamente 20% maior do que o limite de tração típico da liga Ti-6Al-4V - Figura 2.11 (STRÁSKÝ *et al.*, 2017).

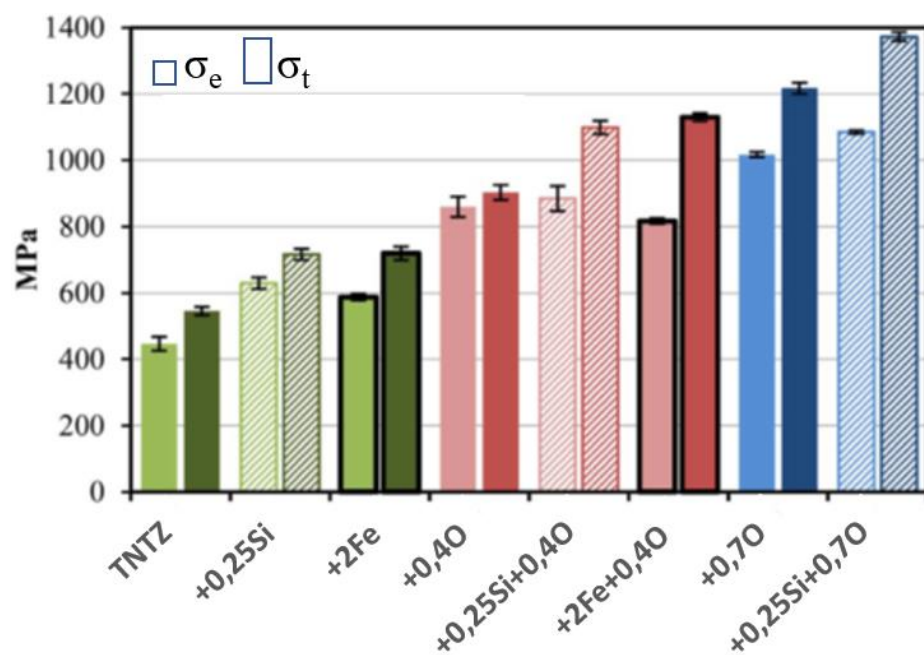


Figura 2.11 – Valores de tensão de escoamento e resistência à tração de amostras de Ti- β forjadas a quente baseadas na liga TNTZ com adições Si, Fe e O (STRÁSKÝ *et al.*, 2017).

Wei *et al.* (2011) investigaram a influência do teor de oxigênio na microestrutura e nas propriedades mecânicas da liga Ti-22,5Nb-0,7Ta-2Zr (at. %). Conforme os experimentos

realizados, aparentemente, houve um refinamento de grão para o teor de oxigênio que varia de 1,5% e 2,0%. A resistência à tração aumentou, ao passo que o alongamento até a fratura diminuiu com o aumento do teor de oxigênio. No entanto, com o teor de 1,0%, o alongamento foi quase igual ao da liga original (cerca de 16%). Para um teor de oxigênio menor ou igual a 1,5%, o módulo de elasticidade permaneceu comparativamente baixo (menor que 65 GPa), e aumentou consideravelmente para teores acima deste. O melhor teor de oxigênio foi 1%, em que foram obtidos grãos finos, assim como resistência à tração de 750 MPa, alongamento até a fratura de 16% e módulo de elasticidade de 65 GPa. A liga Ti-22,5Nb-0,7Ta-2,0Zr-1,0O manteve as características de fratura dúctil típicas da liga de titânio β e apresentou algumas características de superelasticidade.

Niinomi *et al.* (2016) estudaram a influência do oxigênio na evolução microestrutural da liga biomédica Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr. Duas ligas com diferentes concentrações de O (TNTZ-0,1O e TNTZ-0,4O) foram utilizadas para estudar o papel do O na transformação das fases ω e α . Após homogeneizar as duas ligas, o envelhecimento em uma única etapa (573 K por 72 h) e o envelhecimento em duas etapas (573 K por 72 h + 723 K por 24 h) foram realizados em ambas as ligas. Os resultados indicam que após o primeiro estágio de envelhecimento, ambas as ligas contêm a fase ω , enquanto após o segundo estágio de envelhecimento há uma grande diferença nas microestruturas das duas ligas. Considerando as ligas submetidas ao envelhecimento em duas etapas, observou-se que a liga com maior teor de O (TNTZ-0,4O) reteve grande densidade de precipitados ω enquanto a liga com menor concentração de O (TNTZ-0,1O) revelou grandes ripas da fase α . Além disso, com base na análise química cuidadosa de TNTZ-0,4O após o envelhecimento em duas etapas, foi observado que o teor de O foi significativamente maior nas partículas da fase ω (4 vezes maior do que a fase β), o que está em contraste com o conhecimento convencional do efeito de O na formação da fase ω . Pode-se concluir que a alta concentração de O no interior da partícula da fase ω pode ser o motivo da manutenção da fase ω estável na TNTZ-0,4O após envelhecimento em alta temperatura (723 K). Com base na análise de DRX, MET e APT (*Atom Probe Tomography*) ou Tomografia de Sonda Atômica, descobriu-se que O poderia ser um estabilizador da fase ω na liga biomédica complexa TNTZ.

2.5.5 Ligas do sistema Ti-Nb-O

Segundo Liu e coautores (2020), existe uma interação repulsiva entre os átomos intersticiais de O e os átomos substitucionais de Nb nas ligas de Ti-Nb-O (LIU *et al.*, 2020). À medida que o número de átomos de Nb aumenta, as energias de ligação aumentam drasticamente. O oxigênio como elemento intersticial auxilia no aumento da resistência e na redução da ductilidade, sendo que, os diversos graus de Ti c.p. diferem na quantidade de oxigênio (KORNILOV, 1973). Yoichi Nii *et al.* (2010) pesquisaram o efeito de desordem no comportamento da transformação martensítica, especialmente no comportamento de histerese de ligas de Ti-26Nb-xO (% em átomos), sendo $x = 0, 0,3, 0,5, 1,0$ (NII *et al.*, 2010). Verificando que esse sistema permite o ajuste arbitrário da quantidade de desordem pela introdução de átomos de oxigênio intersticiais na rede hospedeira do Ti-26Nb.

Resultados da pesquisa de Qazi (2004) mostraram que, a adição do oxigênio provoca o aumento da tensão limite de escoamento para ligas solubilizadas, sendo esse aumento relacionado à formação de solução sólida do oxigênio com o Ti. Além disso, observa-se que a adição de oxigênio pode suprimir a formação das fases ω e α' em ligas do tipo β . Tane *et al* (2011) relatam que uma liga Ti-N-Ta-Zr com 0,09% de O ainda gera ambas as fases ω e α' . Adições de 0,30% e 0,47% de O geram apenas fase ω , mas quantidades superiores evitam a formação de ambas as fases, reduzindo assim, o módulo de elasticidade da liga. Ligas de Ti contendo de 25-35% de Nb formam α'' , mesmo contendo 0,2% de O (MANTANI; TAJIMA, 2006). Se o tamanho dos átomos de soluto for comparável ao do solvente, no caso da dissolução de átomos em metais, o metal (matriz) sofrerá a introdução de elementos substitucionais. No caso da adição de átomos suficientemente menores, estes ocupam espaços intersticiais na matriz, como é o caso do oxigênio e de outros (H, N, C e B). A presença do oxigênio (dentro de limites controlados) e a adição de outros elementos pode causar transformações na estrutura cristalina de ligas metálicas, levando a um aumento de resistência mecânica da liga (ASTM, 2003).

Elementos intersticiais (como O, N, C e H) influenciam significativamente as propriedades mecânicas do Ti e suas ligas (CONRAD, 1981). Sendo o oxigênio o elemento intersticial mais importante, considerando-se que sua presença em ligas de Ti altera o comportamento mecânico destas de forma intensa. A adição do oxigênio aumenta o campo da fase α , caracterizando-o como um elemento α -estabilizador, sendo que, sua máxima solubilidade nesta fase é em torno de 14,5% (ASM, 1993; LEE *et al.*, 1990). O oxigênio tem alta solubilidade no Ti mesmo à temperatura ambiente. Mas, teores muito elevados possibilita a formação de fases ordenadas. Embora exista uma faixa larga de solubilidade na temperatura

ambiente, compostos de átomos de O ocorrem em concentrações menores que 5% at. (CONRAD, 1981; OKAMOTO, 2011).

Ramarolahy et. al. (2012) estudaram a microestrutura e as propriedades mecânicas de duas ligas superelásticas biocompatíveis, Ti-24Nb-0,5O e Ti-24Nb-0,5N (at.%). Atenção especial foi no papel da adição de O e N na formação, recuperação superelástica e resistência mecânica em comparação com as ligas Ti-24Nb e Ti-26Nb (at.%). As microestruturas foram caracterizadas por microscopia de luz visível, difração de raios-X e microscopia eletrônica de transmissão antes e depois da deformação. As propriedades mecânicas e o comportamento superelástico foram avaliados por ensaios de tração convencionais e cíclicos. Alta resistência à tração, baixo módulo de elasticidade, recuperação superelástica bastante alta e excelente ductilidade foram observadas tanto para ligas superelásticas de Ti-24Nb-0,5O quanto de Ti-24Nb-0,5N.

Taquire De la Cruz (2011) avaliou a estabilidade e metaestabilidade de ligas de Ti-Nb tipo β com adições de oxigênio. Foram preparadas amostras com composições Ti-30Nb-xO e Ti-35Nb-xO ($x = 0,1; 0,25; 0,5$). Constatou-se que, baixas taxas de resfriamento levam à formação de microestrutura com fases α e β e, possivelmente, a precipitação da fase ω . Para taxas de resfriamento altas, verifica-se a formação da estrutura martensítica α'' . Conforme a quantidade de oxigênio foi aumentada, e com resfriamento lento, a fase α se precipitou de forma acentuada. Sob resfriamento rápido, a adição de O e de Nb implicou na ocorrência de fase β estável e na diminuição da fase metaestável α'' . A adição de oxigênio ocasionou aumento do módulo de elasticidade em amostras submetidas a resfriamento lento. Por conta da formação de solução sólida intersticial e da precipitação ampliada da fase α , verificou-se que a dureza aumentou conforme o aumento da quantidade de oxigênio.

Kim et al. (2005) estudaram o efeito do oxigênio na memória de forma e propriedades mecânicas das ligas Ti-22Nb-(0,5-2,0)O (% em at.). Os autores observaram que a adição de O na liga Ti-Nb provocou o aumento da resistência a tração e reduziu a ductilidade, devido ao efeito de endurecimento por solução sólida. A temperatura α/β transus em ligas Ti-22Nb-(0-2,0)O aumentou em 200 K com 1% de aumento no teor de oxigênio. Em comparação com o sistema binário Ti-O, o efeito da adição de oxigênio para aumentar a temperatura α/β transus é mais eficaz no sistema ternário Ti-Nb-O. A temperatura de início da transformação martensítica (M_s) diminuiu em 160 K com 1% de aumento do teor de oxigênio. O efeito de memória de forma e o comportamento superelástico são observados no Ti-22Nb-(0-0,5)O e no Ti-22Nb-(1,0-1,5)O, respectivamente.

O efeito do oxigênio na estabilidade da fase e na transformação martensítica β/α em ligas Ti-Nb foi estudado usando “cálculos de primeiros princípios”. Três configurações atômicas estáveis de sistemas Ti-Nb (Ti-12,5, 16,6 e 25Nb com % em átomos), que podem se transformar da fase β para a fase α sem alterar a posição atômica local dos átomos de Nb, foram identificados. O comportamento de transformação martensítica do sistema Ti-Nb-O foi estudado usando essas estruturas. Observou-se uma distorção de rede significativa em torno dos átomos de oxigênio que ocupam sítios intersticiais octaédricos que se assemelham a um tipo de empilhamento CCC. Os resultados revelaram que, embora os interstícios preenchidos com oxigênio possam se opor ao trâmite atômico necessário para a transformação martensítica, eles também podem estabilizar cooperativamente a fase β , mesmo em concentrações de oxigênio de 1 %, induzindo deformações elásticas locais de cisalhamento. Curiosamente, o cancelamento desses campos pode estabilizar a fase β suprimindo a transformação de β para α , o que diminui a temperatura martensítica inicial (M_s). O estudo revelou que a redução em M_s é maior em concentrações mais baixas de Nb. A estabilização da fase β aumenta com a concentração de oxigênio (SALLOOM *et al.*, 2018).

Investigando uma liga de Ti-38Nb, Li e coautores (2018a) mostraram um aumento drástico na resistência à tração com o aumento do teor de oxigênio, enquanto o módulo de elasticidade aumentou ligeiramente e a ductilidade diminuiu. Embora o oxigênio seja um elemento estabilizador de α , a fase β foi favorecida em relação à fase α durante o tratamento térmico pela redução da temperatura de transformação martensítica. Resultados semelhantes foram relatados por Bartáková e coautores (2020). Empregando algumas ligas baseadas no sistema Ti-Nb com adições de Zr, Ta e Sn, eles observaram que o melhor equilíbrio de propriedades, incluindo alta resistência à tração com E reduzido e alongamento razoável, foi alcançado para ligas com 0,4% de oxigênio. A adoção do oxigênio como elemento de liga tem forte influência nas transformações de fase e nas propriedades mecânicas das ligas de Ti e, portanto, estudar seus efeitos é de suma importância, também devido ao crescente interesse no uso de pós de Ti com alto teor de oxigênio para metalurgia do pó, moldagem por injeção de metal e manufatura aditiva (LUO *et al.*, 2020). Na presente investigação, ligas de Ti-Nb com diferentes quantidades de oxigênio foram produzidas e analisadas.

Como pode ser observado, embora diversos trabalhos tenham estudado o sistema Ti-Nb (com adição de um ou mais elementos de liga) para melhorar as propriedades mecânicas, viabilizando alternativas de ligas para aplicações biomédicas, há uma lacuna nos estudos dos efeitos do O em ligas Ti-Nb para valores relativamente baixos de Nb e O. Diante desse contexto

o presente trabalho objetivou estudar os efeitos do O em ligas de Ti-Nb, utilizando baixos valores (entre 15 e 22,5%) de Nb e (entre 0,15 e 0,40%) de O.

3 METODOLOGIA

Este trabalho teve como objetivo estudar os efeitos da adição de oxigênio na evolução microestrutural e nas propriedades mecânicas de ligas Ti-Nb. A Figura 3.1 ilustra o fluxo das atividades realizadas.

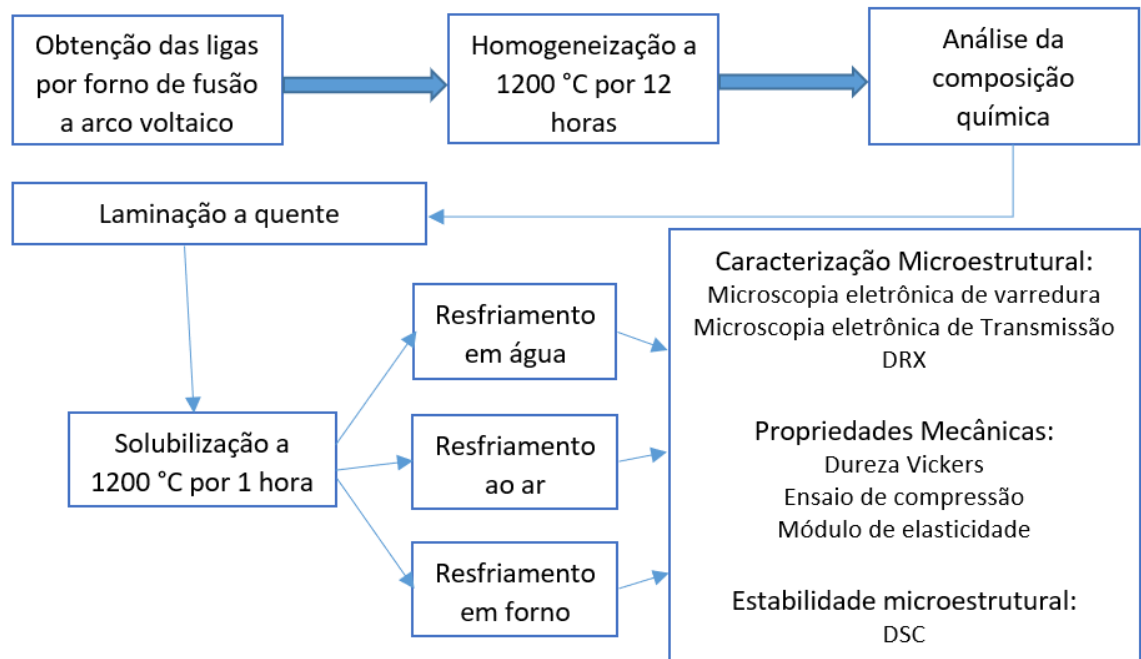


Figura 3.1 – Fluxograma das atividades realizadas.

Para atingir os objetivos do trabalho diversas técnicas de processamento e caracterização foram empregadas, dentre as quais destacam-se:

- **No processamento:** fusão a arco voltaico, laminação a quente, tratamentos térmicos de homogeneização e solubilização.
- **Na caracterização:** composição química por meio de fluorescência de raios-X (FRX), fusão em gás inerte e quantificação por absorção infravermelho e detecção por termocondutividade; análise microestrutural utilizando técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET) e difração de raios-X (DRX); propriedades mecânicas empregando dureza Vickers, ensaios de compressão e técnica acústica para análise do módulo de elasticidade; e, estabilidade térmica das fases por meio de calorimetria exploratória diferencial (DSC).

A Figura 3.2 apresenta um diagrama esquemático da rota de processamento termomecânico que foi utilizada neste trabalho.

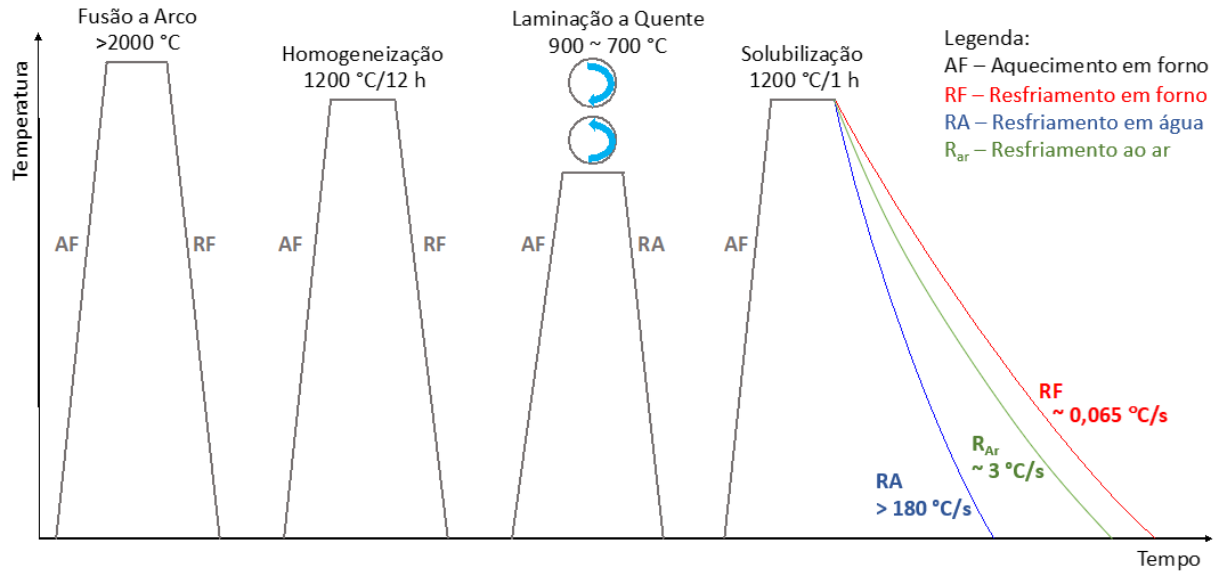


Figura 3.2 – Diagrama esquemático da rota de processamento termomecânico que foi utilizada no trabalho (AFONSO *et al.*, 2007; CAMPO *et al.*, 2016; HON; WANG; PAN, 2003; LEE; JU; CHERN LIN, 2002).

3.1 Preparação dos materiais para fusão

A primeira atividade experimental do trabalho consistiu em selecionar os materiais adequados para a fusão a arco voltaico. Chapas de titânio comercialmente puro grau 2 (Ti c.p. Gr2) e de nióbio (Nb) grau vácuo foram cortadas utilizando guilhotina manual em tamanho suficiente para que coubessem no cadinho de cobre do forno de fusão a arco voltaico.

Após o corte, os materiais foram quimicamente decapados com objetivo de eliminar sujidades e oxidação superficial. O Ti c.p. Gr2 foi decapado com solução composta por água destilada, ácido fluorídrico (HF) e ácido nítrico (HNO₃) na proporção de 1:1:1. Em razão do alto ponto de fusão do Nb (> 2400 °C), os tarugos foram laminados a frio até a espessura 0,5 mm para facilitar o manuseio e o envelopamento do pó de TiO₂. Posteriormente, o Nb foi decapado com solução composta de água destilada, ácido sulfúrico (H₂SO₄), ácido nítrico

(HNO₃) e ácido fluorídrico (HF) na proporção de 1:2:2:2. O oxigênio (O) foi adicionado às ligas por meio do composto dióxido de titânio (TiO₂) na forma da fase anatase em pó. A Tabela 3.1 apresenta as particularidades dos materiais utilizados para produção das ligas.

Tabela 3-1 – Lista de materiais utilizados para preparação das ligas.

Material	Pureza	Forma	Origem
Ti c.p. Gr2	99,98%	Chapas	Titânio Brasil Ltda
Nb	99,99%	Tarugos	Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
TiO ₂	99,80%	Pó	Sigma-Aldrich (CAS Number 1317-70-0)

As ligas foram pesadas em balança analítica com precisão de 0,0001 g (Sartorius CPA 1245) de acordo com as composições químicas nominais descritas na Tabela 3.2. O objetivo inicial era produzir lingotes com massa de 30 g.

Tabela 3-2 – Composição química nominal das ligas estudadas.

Liga	Composição química nominal (% , em massa)
1	Ti-15Nb
2	Ti-15Nb-0,25O
3	Ti-15Nb-0,40O
4	Ti-17,5Nb
5	Ti-17,5Nb-0,25O
6	Ti-17,5Nb-0,40O
7	Ti-20Nb
8	Ti-20Nb-0,25O
9	Ti-20Nb-0,40O
10	Ti-22,5Nb
11	Ti-22,5Nb-0,25O
12	Ti-22,5Nb-0,40O

3.2 Fusão a arco voltaico dos lingotes

Devido ao elevado ponto de fusão dos materiais envolvidos assim como pela altíssima reatividade optou-se pela fusão em forno a arco voltaico dotado de cadinho de cobre refrigerado a água e eletrodo não consumível de tungstênio. O forno é constituído de uma câmara de aço inoxidável estanque com parede dupla refrigerada a água, bomba de vácuo, braço articulado com eletrodo e uma fonte de energia corrente contínua Miller Maxstar® 400 208-575 V que opera na faixa entre 3 e 400 A de corrente (Figura 3.3).

Inicialmente o cadinho de cobre foi lixado com lixa d'água #1200, para remover sujidades de processamentos anteriores, seguido de limpeza com álcool isopropílico. Os materiais previamente pesados foram acondicionados no interior do cadinho para que, então, fosse realizada a fusão. Para prover atmosfera inerte e adequada para a não contaminação dos lingotes foi utilizada atmosfera parcial de argônio analítico 5.0. O procedimento para atingir a atmosfera desejada consistiu em purgas da câmara com duração de 10 min, utilizando a bomba de vácuo, seguidas da admissão de argônio sendo esse processo repetido três vezes. Após a primeira fusão os lingotes foram virados dentro do cadinho e refundidos (pelo menos cinco vezes) visando garantir maior homogeneidade.



Figura 3.3 – Forno a arco voltaico utilizado na produção das ligas (LABMET– Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP).

3.3 Tratamento térmico de homogeneização

O processo de fusão em cadinho de cobre refrigerado gera um gradiente térmico entre a parte superior do lingote (a qual está exposta ao arco voltaico e, portanto, líquida) e a parte inferior (que está em contato com o cadinho e permanece sólida). Este gradiente pode culminar em heterogeneidades metalúrgicas como, por exemplo, variação do tamanho de grão, segregação de elementos químicos, tensão residual, textura cristalográfica etc. Para eliminar essas possíveis heterogeneidades os lingotes foram encapsulados em ampolas de quartzo com atmosfera parcial de argônio, empregando a mesma sistemática de purga e admissão de gás inerte utilizada no forno de fusão, e posteriormente submetidos a tratamento térmico de homogeneização.

O tratamento térmico foi realizado em um forno resistivo do tipo Mufla (EDG FC-1) dotado de controlador de temperatura próprio e termopar tipo K (Figura 3.4). Os lingotes encapsulados foram acondicionados dentro do forno a temperatura ambiente e aquecidos até 1200 °C a uma taxa de 10 °C/min, onde permaneceram por 12 h e posteriormente foram resfriados no próprio forno.

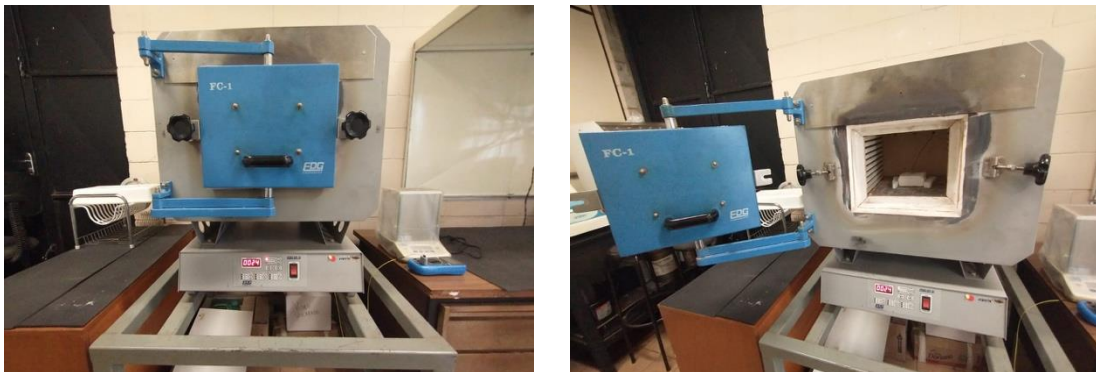


Figura 3.4 – Forno resistivo do tipo Mufla EDG FC-1 (LabMA– Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP).

3.4 Análise da composição química

Posteriormente à homogeneização foi realizada a análise da composição química para cada um dos lingotes. A composição química foi realizada utilizando as técnicas de fluorescência de raios-X (FRX) (para quantificar os elementos Ti e Nb) e por fusão em gás inerte e quantificação por absorção infravermelho e detecção por termocondutividade (para verificação dos teores de O e N).

Para tal, foram seccionados corpos de provas de cada um dos lingotes com disco abrasivo utilizando uma cortadora metalográfica (ISOMET 2000). Os corpos de prova foram submetidos à preparação metalográfica, que consistiu em lixá-los em lixas d'água de óxido de alumínio #80, #220, #600 e de carbeto de silício #1200, limpeza em ultrassom seguido de polimento em pano com diamante em pasta com granulometria 6 e 3 μm .

Amostras utilizadas para a determinação dos teores de elementos intersticiais foram seccionadas (três de cada lingote) de modo que ficassem com massa entre 0,010 e 0,015 g. Para eliminar qualquer contaminação residual da preparação, as amostras foram decapadas em solução química composta por ácido fluorídrico (HF) e ácido nítrico (HNO_3) na proporção de 1:3, conforme orienta a norma ASTM E 1409 – 2008, que trata das análises de O e N em titânio e suas ligas.

A técnica de FRX é baseada na medida das intensidades dos raios-X característicos emitidos pelos elementos químicos presentes na amostra que, quando devidamente excitados e, sem necessidade de destruir a amostra, identifica e quantifica os elementos presentes na mesma, através da medição dos comprimentos de onda e intensidade das linhas espectrais emitidas. Quanto à determinação dos elementos O e N, a quantificação do O é baseada na absorção de radiação infravermelho e, a quantificação do N é obtida pela diferença de condutividade térmica.

Os equipamentos utilizados foram um Shimadzu EDX-7000 e um Leco TC400 que são mostrados na Figura 3.5.



Figura 3.5 – Equipamento de FRX Shimadzu EDX-7000 (a) e de análise de O e N Leco TC400 (b) utilizados na caracterização da composição química das amostras (LABMET– Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP).

3.5 Laminação a quente

Os lingotes obtidos pelo processo de fusão a arco voltaico apresentaram espessura irregular variando entre 8 e 12 mm. Com o objetivo de obter chapas para a posterior produção de corpos de prova, os lingotes foram submetidos a laminação a quente até a espessura de 3,5 mm. O processo consistiu em aquecer previamente o forno mufla até a temperatura de 1000 °C e em seguida acondicionar os lingotes com tempo de encharque de 15 min (para evitar a oxidação demasiada). Após esse tempo, os lingotes foram retirados da mufla e laminados diversas vezes até que atingissem a temperatura mínima de aproximadamente 700 °C, sendo posteriormente resfriados em água. A conformação plástica abaixo dessas temperaturas foi evitada em razão da ausência de dados sobre a conformabilidade das ligas estudadas. Os lingotes foram reinseridos na mufla e submetidos a novos ciclos de laminação até que fosse atingida a espessura final desejada.

3.6 Solubilização

Após o processo de laminação as chapas foram seccionadas com disco abrasivo utilizando uma cortadora metalográfica (ISOMET 2000). Foram obtidos corpos de prova com aproximadamente 10 X 10 X 3,5 mm. As superfícies oxidadas no processo de laminação a quente foram lixadas com lixas d'água #80 de modo que os corpos de prova ficassem com aproximadamente 3 mm de espessura. Experiências prévias mostraram que a remoção de 0,25 mm nas superfícies oxidadas é o suficiente para eliminar qualquer contaminação proveniente do processo de laminação.

Os corpos de prova das doze ligas estudadas foram divididos em três grupos e encapsuladas em ampolas de quartzo, conforme descrito anteriormente. As ampolas foram acondicionadas no forno mufla à temperatura ambiente e aquecidas até 1200 °C a uma taxa de 10 °C/min, patamar no qual permaneceram por 1 h. Em seguida, uma ampola foi retirada do forno e quebrada instantaneamente (dentro de um tambor com água), uma outra ampola também foi retirada do forno para promover o resfriamento das amostras ao ar, enquanto a terceira ampola permaneceu no forno desligado até que atingisse a temperatura ambiente. As taxas para solubilização, seguidas de resfriamento em água (RA), resfriamento ao ar (R_{Ar}) e resfriamento em forno (RF) mufla, são de aproximadamente >180 °C/s, 3 °C/s e 0,065 °C/s, respectivamente (LOPES *et al.*, 2016). O emprego das diferentes taxas de resfriamento se justifica pela intenção de estudar o comportamento das ligas nos estados de estabilidade e metaestabilidade termodinâmica.

3.7 Técnicas de Caracterização

As amostras solubilizadas (tanto as RF, quanto as RA e as R_{Ar}) foram submetidas à diferentes técnicas de caracterização, as quais objetivaram analisar a evolução microestrutural e a estabilidade térmica das fases, além do comportamento mecânico. A rota de processamento termomecânico utilizada já foi largamente explorada em outros trabalhos (ALEIXO, 2009; CREMASCO, 2008; LOPES, 2013) e mostrou-se eficaz para o processamento de ligas de Ti. Dessa forma, optou-se em concentrar os esforços de caracterização nas amostras RF e RA.

3.7.1. Análise metalográfica

As análises metalográficas foram realizadas utilizando técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET). Em razão da baixa resolução e por não trazerem informações relevantes, técnicas de caracterização por microscopia de luz visível foram utilizadas somente nas fases iniciais do trabalho para fins de aferição do controle da qualidade das superfícies submetidas à preparação metalográfica.

As amostras analisadas por MEV foram previamente preparadas utilizando os procedimentos convencionais de preparação metalográfica e que já foram descritos na seção 3.4. Em razão da pronunciada variação de composição química entre as fases presentes, foi possível analisar as amostras RF na condição polida no modo de imagem por elétrons retroespalhados (MEV-ERE). Já as amostras RA foram submetidas a ataque químico após o polimento mecânico para que a microestrutura fosse revelada. Para tal foi aplicada a solução de Kroll (6 mL de HNO_3 , 3 mL de HF e 91 mL de H_2O) por um período entre 10 e 20 s nas superfícies das amostras. Essas amostras foram analisadas no modo de imagem por elétrons secundários (MEV-ES). O equipamento utilizado foi um MEV FEI Quanta 650 FEG (Figura 3.6).



Figura 3.6 – MEV FEI Quanta 650 FEG (Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano)/CNPEM/MCTI).

As amostras analisadas por MET foram preparadas utilizando um equipamento de desbaste/polimento iônico FEI Helios Nanolab™ 600 DualBeam (FIB/SEM). O método utilizado foi o *lift-out* que consiste em extrair uma lâmina fina perpendicular à superfície da amostra. A análise microestrutural por MET foi executada em um microscópio FEI/Philips CM-200 operando nos modos imagem e difração de elétrons de área selecionada. Tanto a preparação quanto a caracterização de amostras de MET foram realizadas em parceria com o Center for Electron Microscopy and Analysis (CEMAS) da Ohio State University (EUA).

3.7.2. Análise da estrutura cristalina

A análise da estrutura cristalina e, conseqüentemente, das fases presentes foi realizada utilizando a técnica de difração de raios-X (DRX) por meio de um difratômetro com geometria Bragg-Brentano Panalytical modelo X'pert PRO equipado com detector PIXcel (Figura 3.7). Difração é o desvio na propagação retilínea de uma onda, causado por um obstáculo em seu trajeto. A técnica de DRX funciona com a emissão de feixes de raios-X na amostra do material em análise utilizando a rede cristalina deste para difratá-los. Na DRX pelos cristais, os raios-X são espalhados pelos elétrons dos átomos do cristal, sem alterações no comprimento de onda. Quando há uma interferência construtiva (que obedece a Lei de Bragg), ocorre a difração. A Equação 3.1 (da Lei de Bragg) relaciona o comprimento de onda (λ) do feixe incidente, o ângulo de difração (θ) e a distância interplanar (d).

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{Equação (3.1)}$$

O resultado deste tipo de análise é apresentado sob a forma de um gráfico (difratogramas), cujas variáveis são o ângulo 2θ versus a intensidade dos picos difratados. Os picos do difratograma são produzidos quando, para um determinado valor de θ , um determinado plano atômico possui distância interplanar (d) que satisfaz a lei de Bragg. Sendo que, as alturas dos picos são proporcionais às intensidades dos efeitos da difração.

As análises foram realizadas no intervalo 2θ entre 30° e 90° utilizando tubo de raios-X com alvo de Cu (comprimento de onda $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) operando a tensão de 40 kV e corrente de 30 mA. A partir dos difratogramas, a identificação das fases e indexação dos picos foi

realizada com o auxílio de fichas do banco de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Data base*).



Figura 3.7 – Difratorômetro de raios-X Panalytical modelo X'pert PRO equipado com detector PIXcel (LABMET– Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP).

3.7.3. Análise da estabilidade térmica das fases

A análise da estabilidade térmica das fases foi realizada por meio de calorimetria exploratória diferencial – ou *differential scanning calorimetry* (DSC). A técnica consiste em aquecer (ou arrefecer) uma amostra, a uma taxa controlada, e monitorar continuamente as temperaturas e o fluxo de calor associados às transições dos materiais em função da temperatura

e do tempo, permitindo a obtenção de informações qualitativas e quantitativas no comparativo com um material de referência.

Amostras RA de cada uma das ligas foram seccionadas em cortadora metalográfica (ISOMET 4000) de modo que ficassem com geometrias cúbicas com aproximadamente 70 mg de massa. O ensaio consistiu em realizar dois ciclos de aquecimento e resfriamento, da temperatura ambiente até 900 °C, a uma taxa de 10 °C/min. O primeiro ciclo de aquecimento objetivou eliminar as fases metaestáveis presentes provenientes do tratamento térmico RA. As análises dos dados foram realizadas comparando os comportamentos nos dois ciclos.

Os experimentos foram executados em um equipamento de análise térmica simultânea Netzsch STA 409C (Figura 3.8). Para evitar a oxidação, durante a execução do experimento a câmara de alojamento da amostra ficou submetida a um fluxo constante de argônio analítico 5.0 levemente acima da pressão atmosférica.



Figura 3.8 – Equipamento de análise térmica simultânea Netzsch STA 409C (LABMET– Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP).

3.7.4. Análise das propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas das amostras foram caracterizadas por meios de ensaios de dureza Vickers, do módulo de elasticidade por técnicas acústicas e de ensaios de compressão.

O ensaio de dureza Vickers consiste em pressionar o material com um penetrador de diamante (após o polimento da superfície a ser analisada), o qual tem geometria de uma pirâmide de base quadrada e um ângulo de 136° entre as faces opostas. Após a remoção da carga aplicada, as duas diagonais demarcadas na superfície pressionada são medidas com um microscópio de luz visível (acoplado ao duromêtro). As análises de dureza foram realizadas de acordo com as normas ASTM E92-17 e ASTM E384-17 em um equipamento Buehler modelo 2100 (Figura 3.9a). Foram realizadas 10 demarcações por amostra com carga de 0,5 kgf por 15 s.

O módulo de elasticidade foi determinado pela técnica (não destrutiva) de emissão acústica pulso-eco, conforme descrito na norma ASTM E494-2005. O comportamento elástico das amostras analisadas pode ser relacionado à velocidade de propagação do som. Com uso de transdutores específicos, a velocidade para as ondas longitudinais do som e a velocidade para as ondas transversais do som são determinadas. Ecos são recebidos em resposta da emissão de pulsos provocados por cristais piezoelétricos (existentes nos transdutores). O sinal pulso-eco (determinado em função do tempo) é obtido com a utilização de um osciloscópio, possibilitando a determinação da velocidade de propagação $V=2d/\Delta t$, onde d representa a espessura da amostra. Conforme as equações 3.2 e 3.3, pode-se calcular as velocidades longitudinal (V_L) e transversal (V_T), respectivamente. Ainda, relacionando a densidade (ρ) com estas velocidades, é possível obter o coeficiente de Poisson (ν) e o módulo de elasticidade (E), por meio das equações 3.4 e 3.5:

$$V_L = \sqrt{\frac{E(1-\nu)}{\rho(1-\nu)(2-\nu)}} \quad (3.2)$$

$$V_T = \sqrt{\frac{E}{2\rho(1+\nu)}} = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (3.3)$$

$$v = \frac{1 - 2 \left(\frac{V_T}{V_L} \right)^2}{2 - 2 \left(\frac{V_T}{V_L} \right)^2} \quad (3.4)$$

$$E = 2\rho V_T^2(1 + v) \quad (3.5)$$

A medição dos tempos de propagação do ultrassom nas amostras foi realizada com a utilização de um emissor/receptor Panametrics-NDT modelo 5072 PR equipado com transdutores de onda longitudinal e transversal que operam na frequência de 5 MHz. A leitura dos tempos pulso/eco foi realizada em um osciloscópio Hewlett Packard 54615B (Figura 3.9b). Para garantir contato adequado entre os transdutores e as amostras foram utilizados acoplantes específicos. A glicerina foi empregada na interface para medição de ondas longitudinais e o SWC (substância orgânica de alta viscosidade) para medição de ondas transversais. A densidade das amostras foi determinada pelo método de Arquimedes (empuxo) utilizando uma balança semi analítica Gehaka BK400 (precisão de 0,001 g) equipada com kit de densidade e as espessuras pela medição direta com micrometro centesimal Mitutoyo 0-25 mm.

Os ensaios de compressão foram realizados em máquina universal de ensaios mecânico EMIC DL2000 equipada com célula de carga de 3000 kgf conforme determina a norma ASTM E9-19. Corpos de prova $\varnothing 2 \times 4$ mm foram seccionados pelo processo de eletroerosão a fio CNC a partir das chapas na direção paralela a de laminação. O ensaio foi realizado a uma velocidade de 2 mm/min do deslocamento do cabeçote móvel.



Figura 3.9 – Durômetro Vickers Buehler modelo 2100 (a) e equipamentos de medição do módulo de elasticidade por técnicas acústicas (b) (LABMET– Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As diferentes taxas de resfriamento fazem com que as amostras tenham microestruturas distintas, já que resfriamentos lentos favorecem a obtenção de fases de equilíbrio, enquanto resfriamentos rápidos impedem o processo de difusão, que é importante na formação das fases de equilíbrio. Sendo assim, fases metaestáveis, como as martensíticas, são obtidas. Neste capítulo, o efeito dos resfriamentos e sua relação com as diferentes composições do sistema Ti-Nb-O são apresentados. Para facilitar a apresentação dos resultados, as amostras produzidas a partir do resfriamento em água e do resfriamento em forno serão discutidas de forma separada, respectivamente nas seções 4.2 e 4.3. E, a última seção (4.4) apresenta uma discussão final, inserindo breve comparativo de resultados destes resfriamentos com o resfriamento ao ar.

4.1. Análise química das amostras

As amostras produzidas foram analisadas quanto à sua composição química. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 4-1. Pode-se observar que a composição experimental é bastante próxima à composição nominal. Além disso, o teor de nitrogênio é bastante reduzido, revelando que não houve contaminação durante o procedimento de preparação das amostras. A norma ASTM B977-13 estabelece que o teor máximo de nitrogênio em ligas de Ti deve ser inferior a 0,030% em massa, valor bem superior aos encontrados aqui (máximo de 0,016%). Este baixo teor também garante que o intersticial teve pouca influência nas transformações de fase e propriedades observadas durante o estudo.

Tabela 4-1 - Composição química das amostras de ligas do sistema Ti-Nb-O. Os elementos Ti e Nb foram determinados por fluorescência de raios X, e os elementos intersticiais O e N foram determinados baseados em medidas de absorção de infravermelho e condutividade térmica, respectivamente.

Nominal (% em massa)		Ti	Nb	O	N
Ti-15Nb-0,15O			15,0 ± 0,1	0,154 ± 0,003	0,011 ± 0,004
Ti-15Nb-0,25O	Bal		14,8 ± 0,1	0,255 ± 0,009	0,016 ± 0,001
Ti-15Nb-0,40O			14,7 ± 0,1	0,423 ± 0,014	0,016 ± 0,001
Ti-17,5Nb-0,15O			17,3 ± 0,1	0,113 ± 0,012	0,012 ± 0,002
Ti-17,5Nb-0,25O	Bal		17,4 ± 0,1	0,252 ± 0,005	0,011 ± 0,002
Ti-17,5Nb-0,40O			17,6 ± 0,1	0,430 ± 0,015	0,009 ± 0,002
Ti-20Nb-0,15O			19,7 ± 0,1	0,164 ± 0,007	0,008 ± 0,001
Ti-20Nb-0,25O	Bal		19,7 ± 0,1	0,313 ± 0,012	0,013 ± 0,001
Ti-20Nb-0,40O			19,8 ± 0,1	0,414 ± 0,011	0,014 ± 0,003
Ti-22,5Nb-0,15O			22,2 ± 0,1	0,138 ± 0,006	0,007 ± 0,003
Ti-22,5Nb-0,25O	Bal		22,1 ± 0,1	0,253 ± 0,009	0,008 ± 0,002
Ti-22,5Nb-0,40O			22,2 ± 0,1	0,403 ± 0,005	0,011 ± 0,001

4.2. Resfriamento em água

A Figura 4.1 apresenta as microestruturas resultantes da variação de composição das amostras resfriadas rapidamente em água. Todas as ligas exibem características microestruturais bastante semelhantes, com a presença massiva de placas ou ripas de martensita. A formação de microestruturas predominantemente martensíticas era esperada, visto que o teor de Nb utilizado nessas ligas não é suficientemente alto para estabilizar totalmente a fase β em temperatura ambiente.

Dois tipos de martensita podem então se formar durante o resfriamento rápido. Como visto anteriormente, o primeiro tipo tem uma estrutura cristalina hexagonal, semelhante à da fase α , e a fase correspondente é denominada de α' . Embora tenham a mesma estrutura cristalina, o mecanismo de formação de cada fase é diferente. A formação da fase α envolve

um processo reconstutivo, que depende da difusão dos átomos, enquanto a fase α' se forma através de uma transformação por deslizamento de planos, a qual ocorre através de cisalhamento da rede. A fase α' ocorre no Ti puro e em ligas com baixos teores de elementos de liga. Conforme a concentração dos elementos de liga se eleva no sistema material, a estrutura cristalina hexagonal da fase α' passa para uma estrutura ortorrômbica, formando, assim, a martensita denominada de α'' . Na literatura, existem resultados conflitantes com relação ao teor de Nb no qual ocorre a transição de α' para α'' e, ainda, se a transição é suave (com a possibilidade de coexistência das duas fases simultaneamente) ou ocorre de maneira abrupta. De acordo com Banerjee (2007c), a fase α' pode ser encontrada apenas em ligas Ti-Nb com até 15% em massa de Nb. Por sua vez, Bönisch *et al.* (2013) reportaram que a transição ocorria dentro de uma faixa de 14 a 16,5% em massa de Nb. No entanto, mais tarde, Bönisch *et al.* (2014) mostraram que a transição ocorre de fato abruptamente, e seus novos resultados apontaram que a transição se dava em um teor em massa de Nb próximo a 14%. Neste mesmo estudo, os autores reuniram diversos trabalhos que mostravam que a transição α'/α'' acontece em teores menores do 15% em massa de Nb, sugerindo que todas as ligas aqui estudadas devem apresentar uma martensita com estrutura ortorrômbica (se apenas o Nb for considerado). Mais especificamente, em uma investigação bem recente (Tavares *et al.*, 2021), os autores reportaram que a liga Ti-15Nb (% em massa) apresentou uma microestrutura totalmente formada pela fase α'' após resfriamento rápido em água .

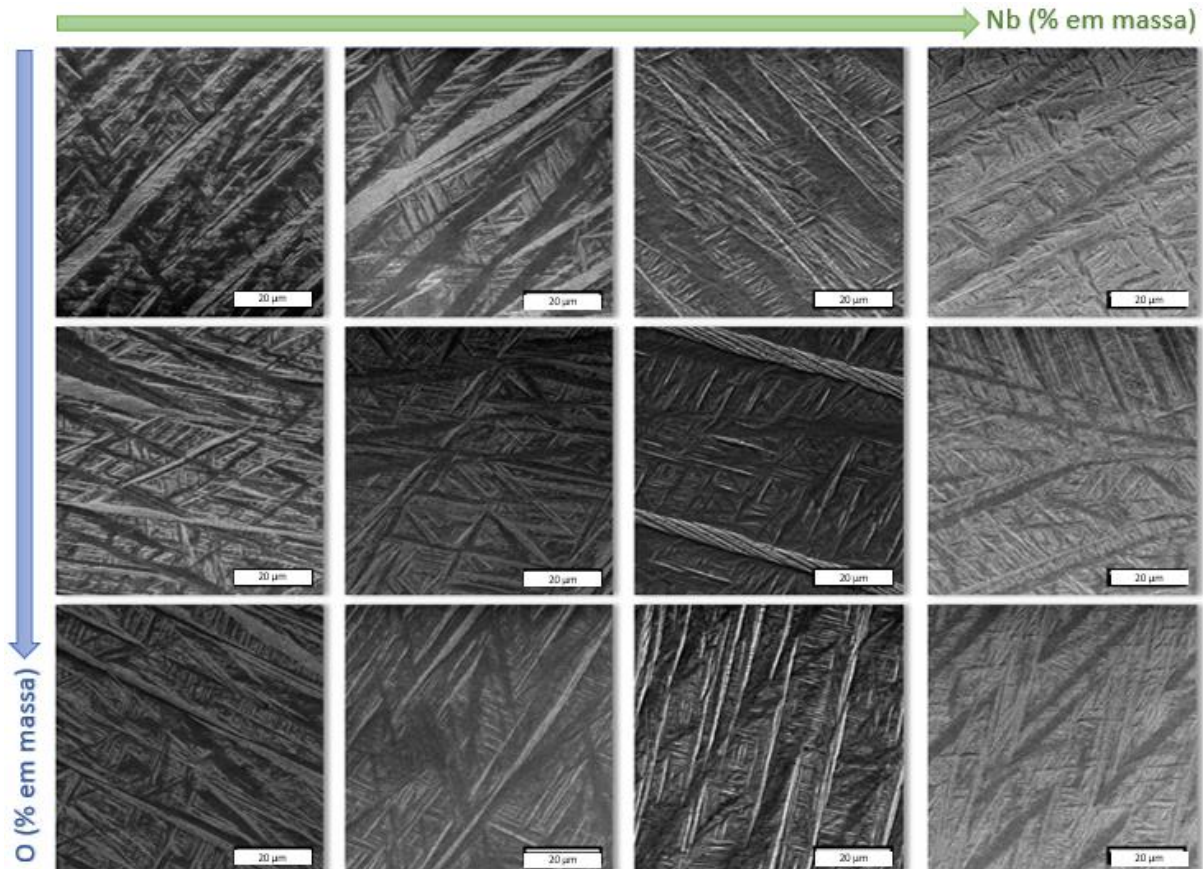


Figura 4.1 - Micrografias típicas (imagens de elétrons secundários (MEV)) das amostras resfriadas rapidamente em água para as ligas Ti-Nb-O (teores de Nb: 15, 17,5, 20 e 22,5% em massa; teores de O: 0,15, 0,25, 0,40% em massa).

Os resultados de DRX para as ligas estudadas estão dispostos nas Figuras 4.2 e 4.3. Como pode ser observado, todas as ligas são formadas majoritariamente pela fase α'' , em concordância com a discussão feita anteriormente. A formação de uma microestrutura martensítica depende da taxa crítica de resfriamento. Para o titânio puro, a taxa crítica de resfriamento é de 100 °C/s. Conforme Nb é adicionado ao titânio, a transformação de β em α'' se torna mais lenta e a temperatura de início da transformação martensítica (M_s , do inglês *martensite start*) também se reduz. Sendo assim, a taxa crítica para uma liga com 25% em massa de Nb é de apenas 0,3 °C/s (K. S. JEPSON, A. R. G. BROWN, 1970) apud (BANUMATHY; MANDAL; SINGH, 2009).

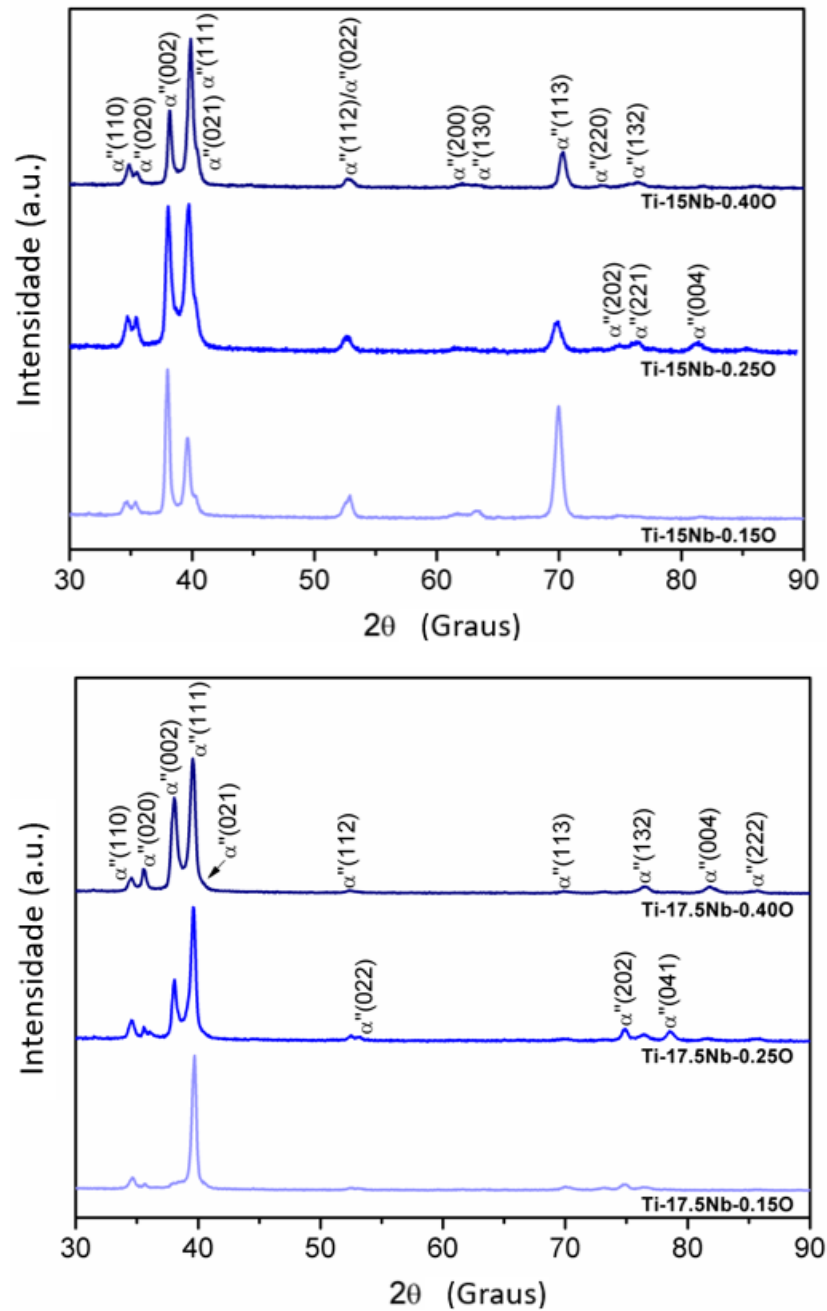


Figura 4.2 - Difrátogramas para as ligas (gráfico superior) Ti-15Nb-xO e (gráfico inferior) Ti-17,5Nb-xO resfriadas rapidamente em água.

O resfriamento em água chega a ser superior a 200 °C/s em amostras com dimensões semelhantes às empregadas nesta investigação (CAMPO *et al.*, 2016). Assim, ele é mais do que suficiente para propiciar a formação de martensita. Por outro lado, o resfriamento em forno é da ordem de 0,02 °C/s (CAMPO *et al.*, 2016) na região de decomposição da fase β, o que impede, então, a obtenção de microestruturas martensíticas.

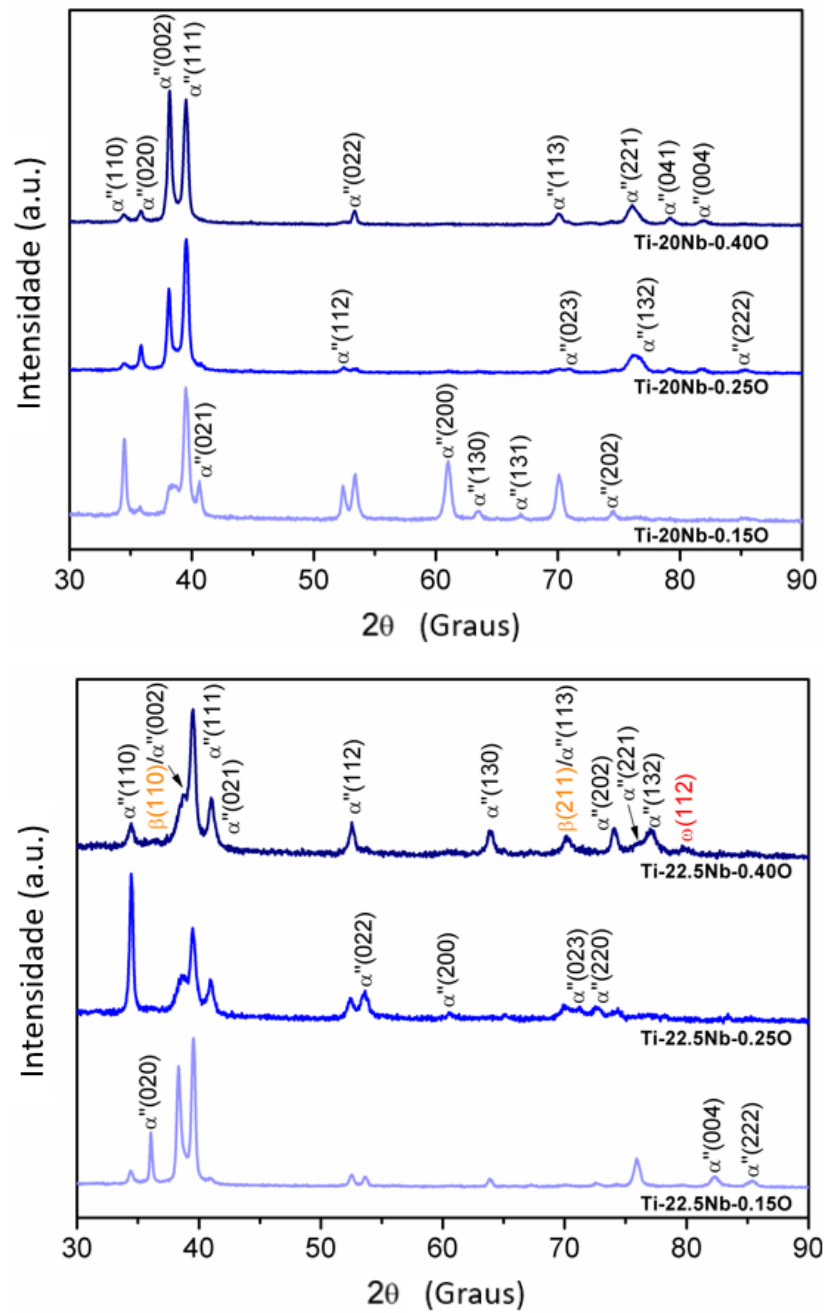


Figura 4.3 - Difrátogramas para as ligas (gráfico superior) Ti-20Nb-xO e (gráfico inferior) Ti-22,5Nb-xO resfriadas rapidamente em água.

As amostras de MET foram preparadas de amostras de todos os teores de Nb, porém somente dos teores máximo e mínimo de oxigênio, ou seja, 0,15 e 0,40%. Destas análises, apenas nas ligas Ti-20Nb-xO e Ti-22,5Nb-xO foi possível identificar a presença das fases β e ω atômico. A Figura 4.4 apresenta a imagem de campo claro e correspondente padrão de

difração de elétrons de área selecionada para as ligas Ti-20Nb-0,15O (Figura 4.4a) e Ti-22,5Nb-0,40O (Figura 4.4b). É possível observar, nos dois casos, reflexões (*spots* de difração) que correspondem às fases β , ω e α'' . As fases ω e α'' apresentam relação de orientação com a fase β de acordo com a seguinte expressão: $\beta[011]//\alpha''[001]//\omega[11-20]$. Além disso, estes resultados também mostram duas variantes cristalográficas da fase α'' .

Mesmo que a fase β não tenha sido encontrada nas ligas com menores concentrações de Nb, isso não significa necessariamente que não há fase β retida nessas ligas. Isso porque a quantidade de β retido diminui com a redução do teor de Nb e, sabe-se que as medições envolvendo difração de raios X podem falhar na detecção de fases com frações volumétrica muito baixas. Além disso, as amostras de MET são muito pequenas, então, fases com baixa fração volumétrica, e que não estão uniformemente distribuídas no material, são difíceis de serem encontradas.

Com base nos resultados obtidos e discutidos acima, o teor de oxigênio parece não ter influenciado no tipo das fases formadas. No entanto, é provável que o oxigênio tenha tido alguma influência nas suas respectivas frações volumétricas. O oxigênio é conhecido por suprimir a fase α'' , diminuindo a temperatura inicial de formação da martensita (M_s) (LI *et al.*, 2018a). Ou seja, embora ele seja um elemento α estabilizador, ele tende a favorecer a retenção da fase β em detrimento da fase α'' durante um resfriamento brusco, levando, portanto, a uma fração mais alta de β na liga. No entanto, não foi possível avaliar a fração de fase β com o conjunto experimental realizado.

Outro ponto que deve ser considerado é o fato de que o oxigênio também tende a suprimir a fase ω (LIU *et al.*, 2015). Sendo assim, a menor fração volumétrica da fase ω pode ser uma possível explicação para os *spots* bem mais difusos na Figura 4.4b, referente à liga com 0,40% de oxigênio, do que na Figura 4.4a, a qual mostra os resultados para a liga com 0,15% de oxigênio.

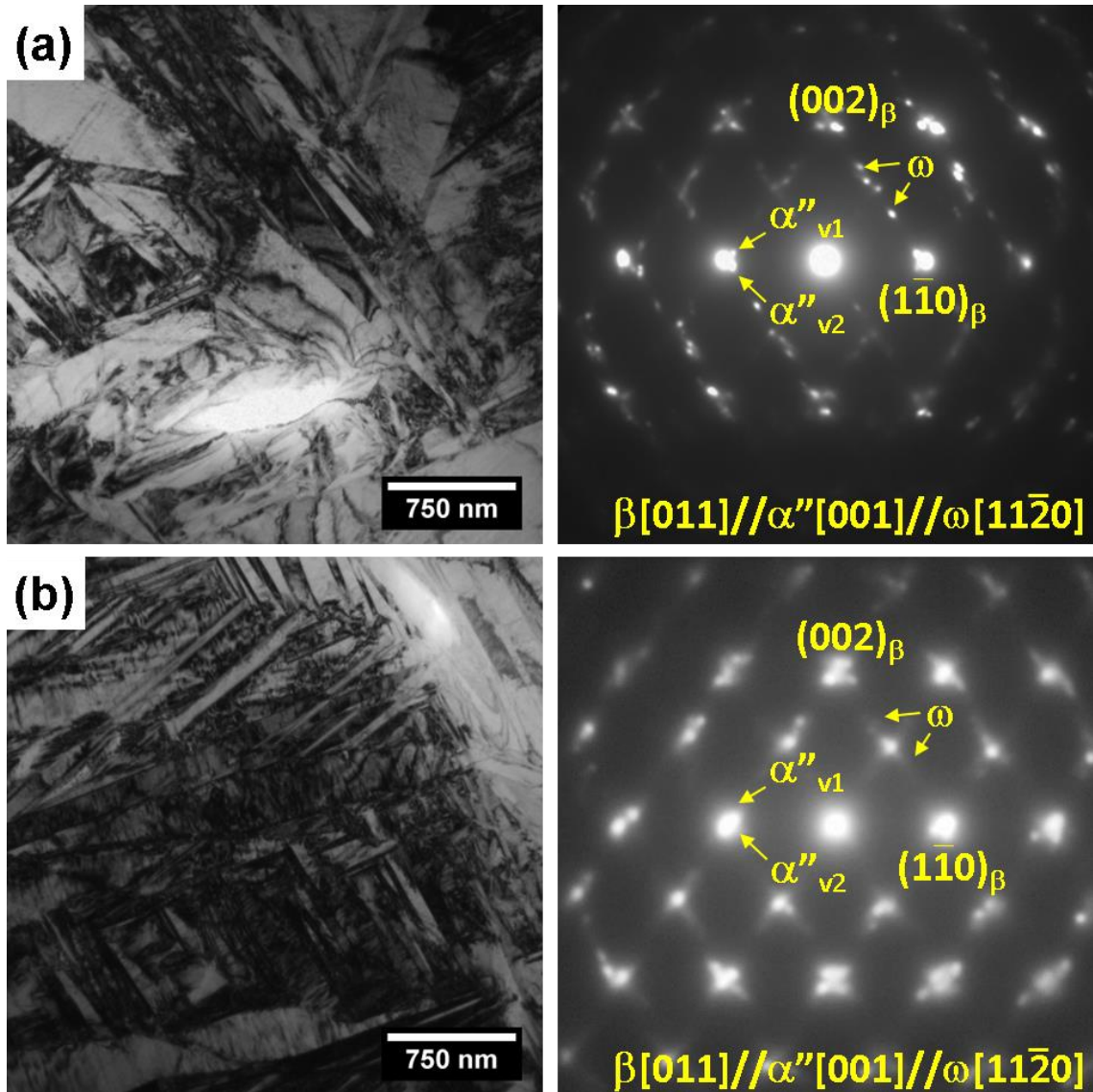


Figura 4.4 - Imagem de campo claro (MET) e correspondente padrão de difração de elétrons de área selecionada para as ligas (a) Ti-20Nb-0,15O e (b) Ti-22,5Nb-0,40O resfriadas rapidamente em água.

As microestruturas martensíticas obtidas nos resultados apresentados aqui (para resfriamento em água) são do tipo metaestável. Por isso, elas devem sofrer transformações de fases se aquecidas abaixo da temperatura β -transus. Sendo assim, para determinar a faixa de estabilidade da martensita para cada composição, ensaios de DSC foram realizados. Dois ciclos completos de aquecimento e resfriamento, todos a uma taxa de 10 °C/min, foram conduzidos, de forma a ser possível identificar efetivamente os picos relacionados à decomposição da fase α'' . Os resultados destes experimentos estão dispostos na Figura 4.5. Para as ligas Ti-15Nb-xO (Figura 4.5a), nenhum pico específico pôde ser identificado, ao passo que todas as outras ligas

exibiram um pico exotérmico entre 500 e 600 °C. Esses picos somente podem ser relacionados à decomposição da fase α'' , levando à formação de $\alpha + \beta$ (BÖNISCH *et al.*, 2015). Nota-se que, nenhuma das ligas apresentou a transformação martensítica reversa $\alpha'' \rightarrow \beta_0$, que apareceria como um pico endotérmico (BÖNISCH *et al.*, 2015). Estudando diversas composições do sistema Ti-Nb, Bönisch *et al.* (2015) somente observaram a transformação martensítica reversa em ligas contendo pelo menos 26,5% em massa de Nb, o que está de acordo com os resultados apresentados aqui. A eventual presença de uma reação martensítica reversa indicaria que as ligas estudadas poderiam exibir superelasticidade e efeito de memória de forma.

É interessante notar que o teor de oxigênio não pareceu ter efeito importante na decomposição da fase martensítica. No entanto, para melhor visualizar essa percepção, as temperaturas de início dos picos exotérmicos da Figura 4.5 foram determinadas, e os resultados estão apresentados na Figura 4.6. Curiosamente, as temperaturas em que ocorre a transformação de fase são coincidentes com a temperatura de início da transformação martensítica durante o resfriamento (temperatura M_s). As temperaturas M_s foram retiradas do trabalho de Zhang, Liu e Jin (2001). Como pode ser visto, na faixa dos teores de Nb utilizados, a temperatura M_s diminui com o Nb de forma aproximadamente linear. Embora o Nb tenha um papel importante nessa temperatura, os resultados encontrados mostram temperaturas M_s muito próximas em relação ao teor de oxigênio. Isto é bastante interessante, pois o oxigênio é relatado na literatura como um agente capaz de reduzir a temperatura de início da transformação martensítica (LI *et al.*, 2018).

Em seu estudo, Bönisch *et al.* (2015) também relataram que a liga Ti-14Nb (% em massa) também não exibiu o pico isotérmico de decomposição da martensita. Isto ocorreu porque a temperatura em que a decomposição ocorre é muito próxima da temperatura β -transus, ou seja, há uma sobreposição dos picos. Deve-se notar que a dissolução da fase α é um evento endotérmico, enquanto a decomposição da martensita é exotérmica. Isto pode explicar a ausência do pico nos resultados das ligas com 15% de Nb.

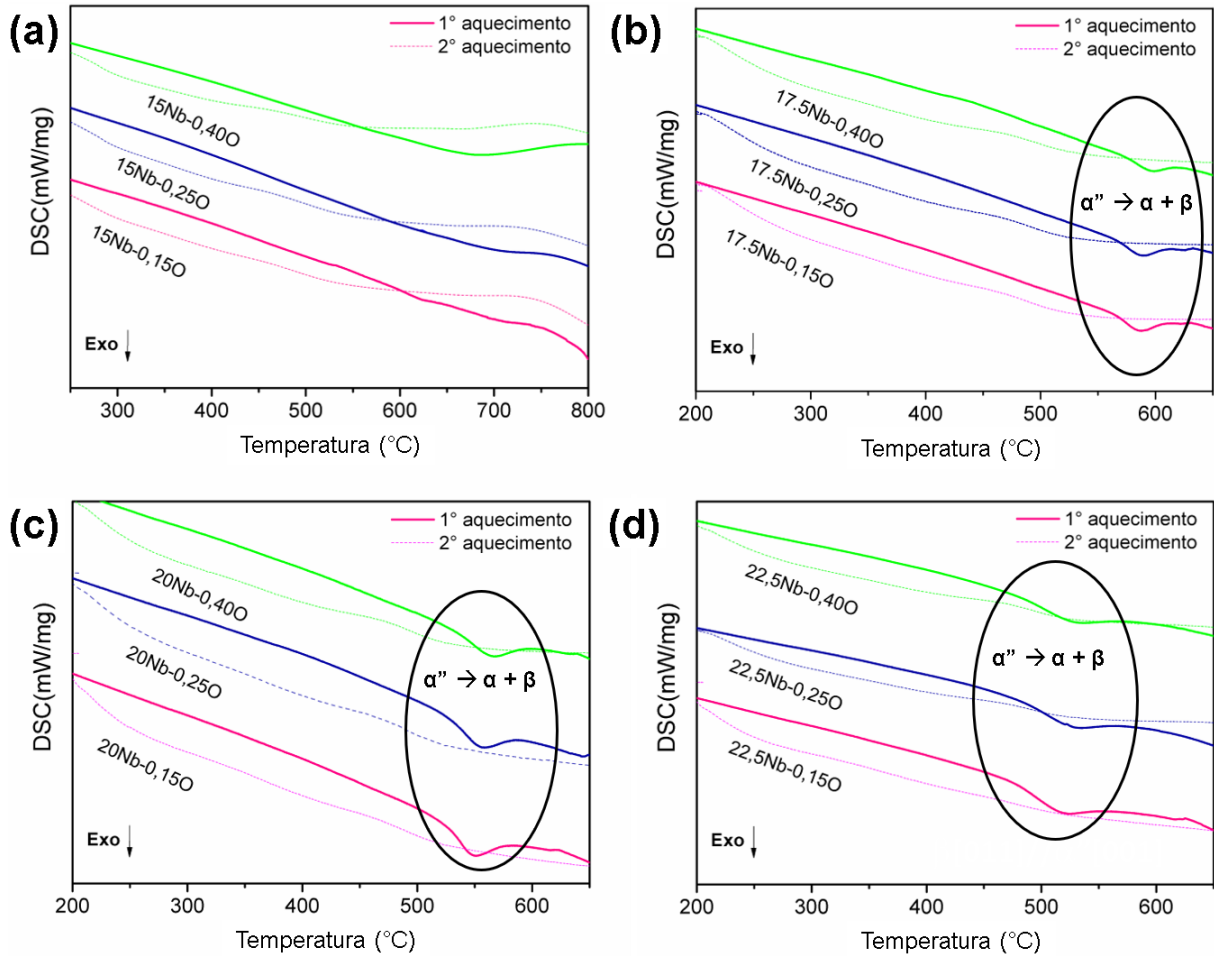


Figura 4.5 - Resultados de DSC para as ligas de Ti-Nb-O durante o ciclo de aquecimento a uma taxa de 10 °C/min: (a) Ti-15Nb-xO, (b) Ti-17,5Nb-xO, (c) Ti-20Nb-xO e (d) Ti-22,5Nb-xO.

Baseando-se nos estudos de Mantani *et al.* (2006), é possível supor que essas microestruturas martensíticas não sofrerão decomposição mesmo em tratamentos de envelhecimento longos, a não ser que a temperatura do tratamento esteja muito próxima a da M_s da liga. Para uma liga Ti-25Nb (% em massa), que tem uma M_s próxima a 425 °C, nenhuma transformação de fase foi observada em um envelhecimento a 300 °C por um tempo superior a 10^4 s (MANTANI; TAJIMA, 2006; ZHANG; LIU; JIN, 2001).

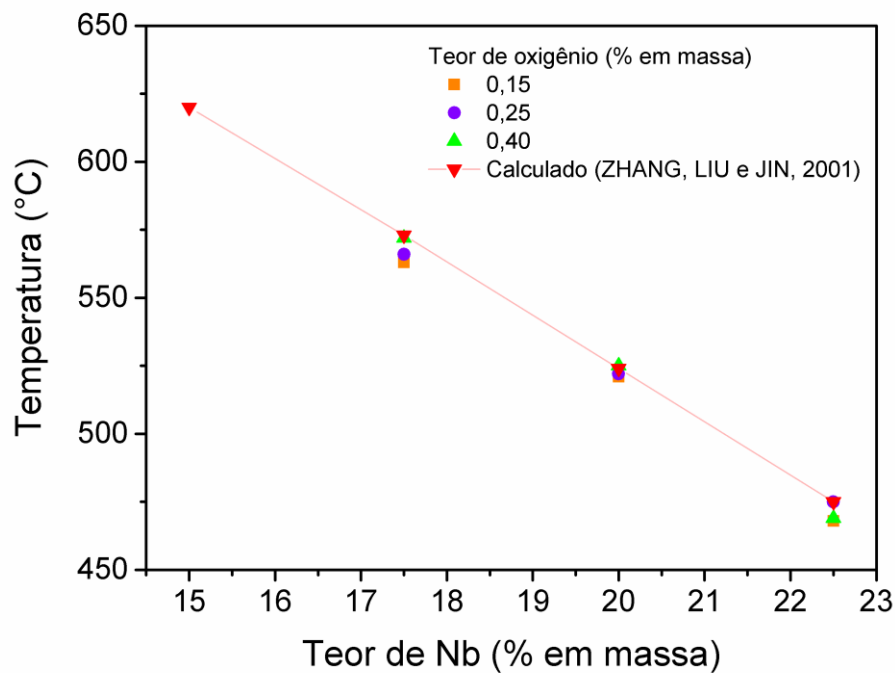


Figura 4.6 - Temperaturas de decomposição da fase martensítica das ligas Ti-Nb-O durante os experimentos de DSC (ciclo de aquecimento a 10 °C/min) e valores da temperatura M_s calculadas (ZHANG, LIU e JIN, 2001).

A Figura 4.7 exibe a dureza Vickers obtida (média e desvio padrão) em função da composição, enquanto a Tabela 4.2 apresenta as comparações múltiplas entre essas médias. A análise de variância (ANOVA) mostrou que, tanto o teor de Nb quanto a concentração de oxigênio, tiveram um efeito estatisticamente significativo na dureza. No entanto, como pode ser visto, o efeito do oxigênio foi muito mais pronunciado. Para cada teor fixo de Nb, a dureza aumentou de 75 a 90 HV, quando a concentração de oxigênio passou de 0,15 para 0,40%. Por outro lado, para o mesmo nível de oxigênio, a dureza somente variou de 9 a 24 HV com a modificação do teor de Nb. Esses resultados mostram que os átomos de Nb não têm a capacidade de endurecer a martensita em ligas de Ti-Nb, ao contrário do oxigênio.

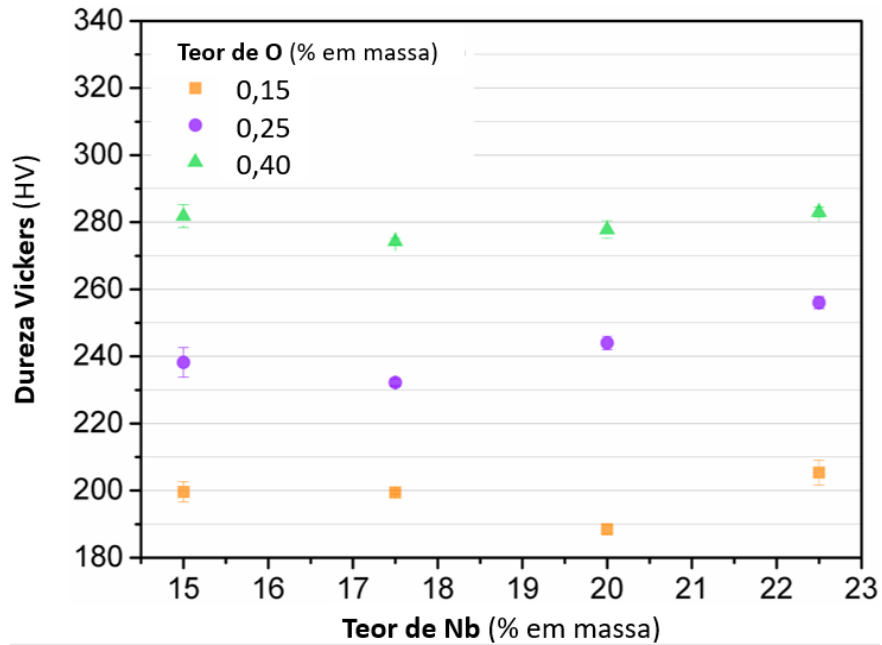


Figura 4.7 - Dureza Vickers (média e desvio padrão) em função da composição das amostras resfriadas em água

Os resultados dos testes de compressão estão de acordo com as medições de dureza. As Figura 4.8 e 4.9 mostram as curvas típicas de tensão-deformação obtidas. Na Figura 4.8, as curvas foram agrupadas de acordo com o teor de Nb, enquanto as curvas mostradas na Figura 4.9 foram agrupadas de acordo com a concentração de oxigênio. Vê-se claramente que, a resistência à compressão aumentou com o oxigênio, ao mesmo tempo que pequena ou nenhuma alteração relevante foi causada pela quantidade de Nb. É importante mencionar que o ponto de escoamento não pôde ser determinado de forma inequívoca nessas ligas, pois elas escoam continuamente sem marcar uma transição elastoplástica nítida, que é um comportamento usual observado em ligas martensíticas de Ti-Nb (BÖNISCH *et al.*, 2015). Embora o oxigênio tenha sido capaz de aumentar a resistência mecânica da liga, ele também diminuiu a ductilidade. No entanto, as ligas martensíticas estudadas ainda exibiram uma boa plasticidade sob compressão. As amostras das ligas Ti-15Nb e Ti-17,5Nb com níveis de oxigênio em 0,15 e 0,25% não fraturaram durante os experimentos, como pode ser observado na Figura 4.10a, que mostra o aspecto macroscópico da amostra após a compressão. No entanto, quando o oxigênio foi aumentado para 0,40% em massa, elas exibiram a fratura típica que ocorre em 45° (Figura 4.10b), atingindo deformações próximas de 0,45 e 0,35, respectivamente. Independentemente do teor de oxigênio, todas as amostras das outras ligas fraturaram durante os experimentos. Elas

deformaram perto de 0,50 e 0,40 quando os teores de Nb foram de 20 e 22,5%, respectivamente, e o teor de oxigênio foi de 0,40%.

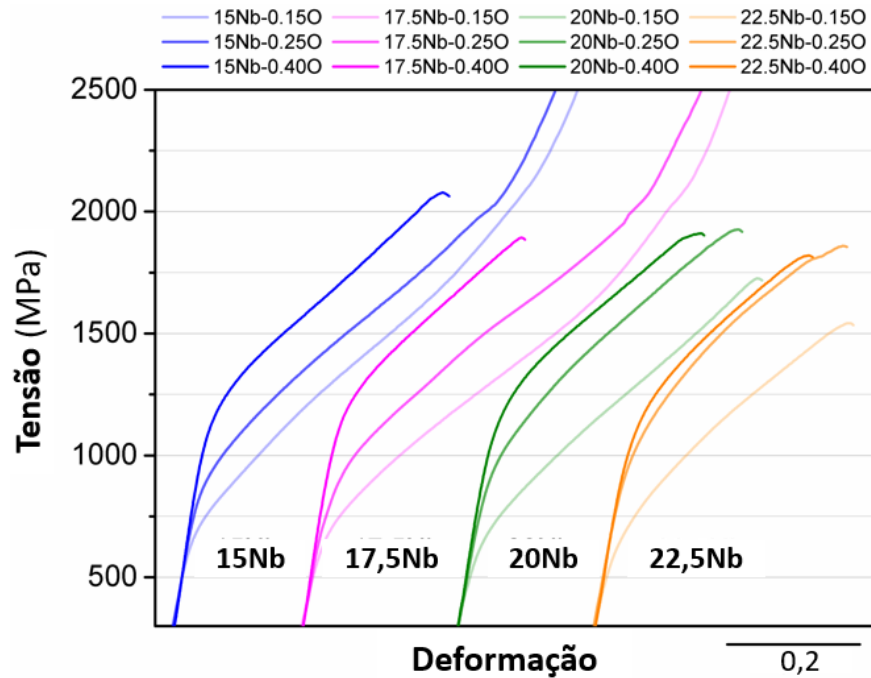


Figura 4.8- curvas típicas de tensão-deformação (compressão) após resfriamento rápido em água, agrupadas de acordo com o teor de Nb

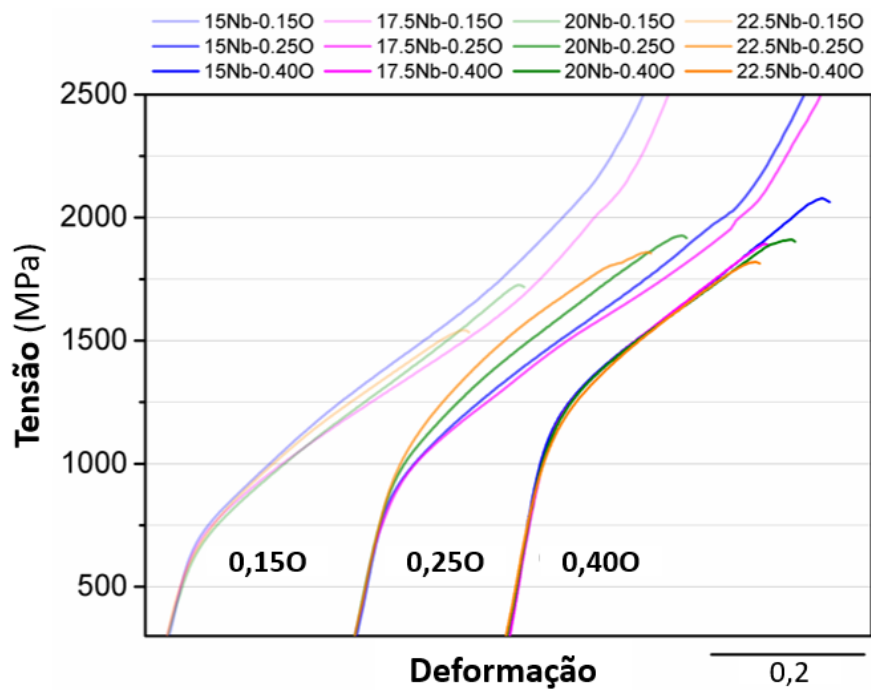


Figura 4.9 - curvas típicas de tensão-deformação (compressão) após resfriamento rápido em água, agrupadas de acordo com o teor de oxigênio

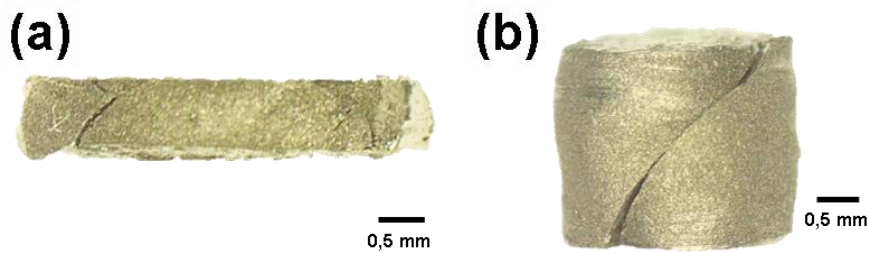


Figura 4.10 - Amostras das ligas de Ti-15Nb e Ti-17,5Nb após ensaio de compressão: (a) Ligas com teor de O de 0,15 e 0,25%; (b) Ligas com 0,40% de O

A Figura 4.11 e Tabela 4.2 apresentam os resultados obtidos para o módulo de elasticidade. A análise de variância (ANOVA) mostrou que apenas o teor de Nb teve efeito significativo no valor da constante elástica das ligas estudadas. Embora nenhuma diferença significativa tenha sido observada entre as médias de ligas com diferentes níveis de oxigênio e mesmo teor de Nb, vários estudos relataram que o oxigênio faz com que o módulo de elasticidade aumente ligeiramente (ALEIXO *et al.*, 2008; BÖNISCH *et al.*, 2015; LI *et al.*, 2018b; OZAKI *et al.*, 2004; ZHANG *et al.*, 2020). As ligas com 15% de Nb exibiram os menores módulos de elasticidade, em torno de 59 GPa, o que está próximo a 65 GPa relatado por Aleixo *et al.* (2008). À medida que a quantidade de Nb aumentou, o módulo de elasticidade também aumentou, até atingir valores próximos a 79 GPa para as ligas Ti-20Nb-xO, enquanto nenhuma diferença significativa foi observada entre as últimas e as ligas Ti-22.5Nb-xO. A tendência de aumento do módulo elástico dentro dessa faixa composicional era esperada, tendo em vista os resultados reportados por Bönisch *et al.* (2015), os quais também estão plotados na Figura 4.11. Conforme a concentração de Nb aumenta, mais β é retido após o resfriamento rápido e, conseqüentemente, mais partículas de ω atômico são formadas, aumentando o módulo de elasticidade.

De forma geral, o oxigênio tende a aumentar o módulo de elasticidade das ligas de titânio. No entanto, ele também contribui para suprimir a formação de ω atômico, que é a fase que apresenta maior módulo elástico nas fases encontradas em ligas Ti-Nb (LEE; JU; CHERN LIN, 2002). Além disso, por abaixar a temperatura M_s , acredita-se que o oxigênio propiciou o aumento da fração de β retido, que, por sua vez, é a fase que apresenta os menores valores de módulo em ligas Ti-Nb (LEE, JU e LIN, 2002). Dessa forma, ao mesmo tempo que o oxigênio aumenta o módulo de elasticidade das fases presentes, ele diminui a quantidade de ω e aumenta a de β , o que tende a compensar o aumento global do valor da constante elástica. Essa é a

hipótese que explica o motivo de não serem observadas diferenças significativas no módulo de elasticidade com relação ao teor de oxigênio. As diferenças devem ser pequenas o bastante para que o método empregado e a quantidade de medidas não pudessem mensurá-las. No entanto, é importante mencionar que, mesmo se pudessem, as diferenças seriam pequenas para que uma importância prática pudesse ser atribuída a elas.

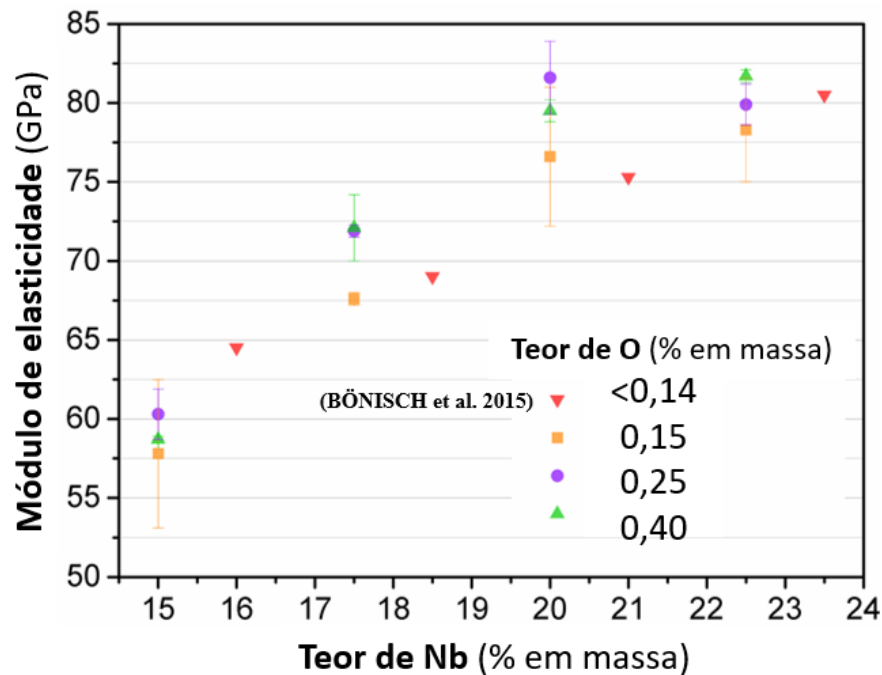


Figura 4.11 - Módulo de elasticidade das ligas Ti-Nb-O após resfriamento rápido em água

Desses resultados, pode-se concluir que, após resfriamento rápido em água, as ligas com teor de 15% em massa de Nb são as mais promissoras para aplicações biomédicas, principalmente na substituição de tecidos duros em ortopedia. Sua resistência mecânica pode ser aumentada com oxigênio sem que haja uma alteração significativa do módulo de elasticidade, que foi o mínimo observado entre as ligas estudadas. A Figura 4.12 compara as ligas Ti-15Nb-xO com metais tipicamente empregados em ortopedia. A liga Ti-6Al-4V e o Ti c.p. foram ensaiados nas mesmas condições aplicadas nesta investigação (SUZUKI *et al*, 2020). Nota-se que o comportamento compressivo das ligas estudadas aqui é compatível, ou mesmo superior, ao dos metais comerciais.

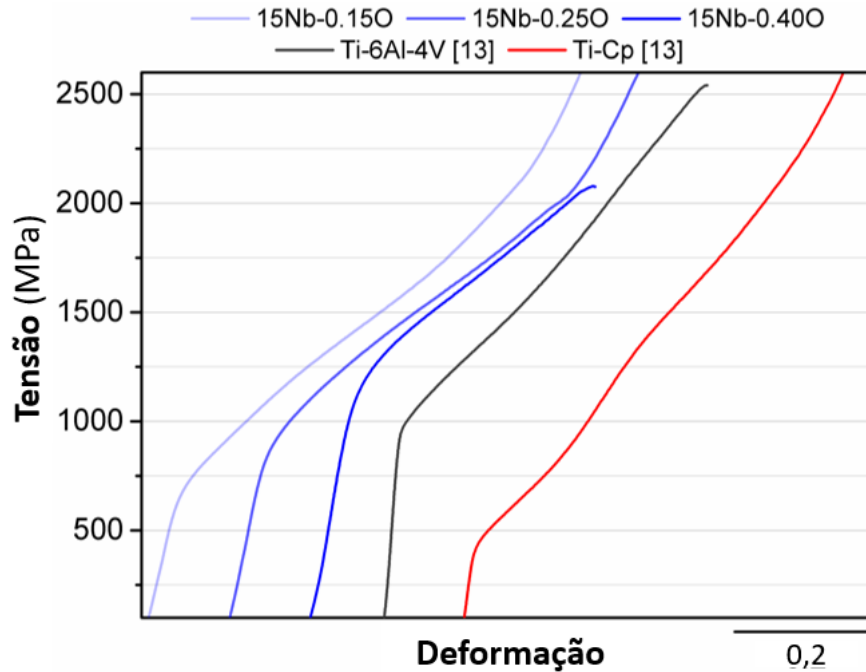


Figura 4.12 - Comparação entre os resultados obtidos para as ligas Ti-15Nb-xO e amostras de Ti-6Al-4V e Ti-c.p. ensaiadas nas mesmas condições (SUZUKI *et al.*, 2020)

Tabela 4-2 - Média e desvio padrão obtidos para dureza Vickers e módulo de elasticidade para as ligas Ti-Nb-O após resfriamento rápido em água a partir do campo β . As médias acompanhadas pelas mesmas letras maiúsculas e minúsculas (colunas e linhas, respectivamente) não são estatisticamente diferentes de acordo com o teste Tukey ($\alpha = 0,05$).

	Dureza (HV 0,2)			
	15Nb	17,5Nb	20Nb	22,5Nb
0,15O	200 $\pm$ 3 ^{Cb}	199 $\pm$ 1 ^{Cb}	188 $\pm$ 1 ^{Cc}	205 $\pm$ 4 ^{Ca}
0,25O	238 $\pm$ 4 ^{Bc}	232 $\pm$ 1 ^{Bd}	244 $\pm$ 2 ^{Bb}	256 $\pm$ 2 ^{Ba}
0,40O	282 $\pm$ 3 ^{Aab}	274 $\pm$ 1 ^{Ac}	278 $\pm$ 3 ^{Abc}	283 $\pm$ 2 ^{Aa}
	Módulo de elasticidade (GPa)			
	15Nb	17.5Nb	20Nb	22.5Nb
0,15O	57,8 $\pm$ 4,7 ^{Ac}	67,6 $\pm$ 0,4 ^{Ab}	76,6 $\pm$ 4,4 ^{Aa}	78,3 $\pm$ 3,3 ^{Aa}
0,25O	60,3 $\pm$ 1,6 ^{Ac}	71,9 $\pm$ 0,4 ^{Ab}	81,6 $\pm$ 2,3 ^{Aa}	79,9 $\pm$ 1,3 ^{Aa}
0,40O	58,7 $\pm$ 0,2 ^{Ac}	72,1 $\pm$ 2,1 ^{Ab}	79,5 $\pm$ 0,7 ^{Aa}	81,7 $\pm$ 0,4 ^{Aa}

4.3. Resfriamento em forno

O resfriamento em forno propicia um resfriamento bastante lento, permitindo que os processos microestruturais que dependem fortemente da difusão ocorram sem muita dificuldade. Por isso, as microestruturas das amostras resfriadas em forno consistiram em grãos grosseiros da fase β , devido ao intenso crescimento de grão que se dá à alta temperatura, e uma alta fração de precipitados da fase α , que se nuclearam tanto nos contornos de grão (alotriomorfo) quanto no interior dos grãos (idiomorfo). A Figura 4.13 apresenta imagens de elétrons retroespalhados (MEV) típicas dessas microestruturas. Análises de DRX confirmaram a presença apenas das fases α e β . Como pode ser visto, a Figura 4.14 apresenta padrões de difração para as ligas Ti-15Nb-xO, os quais também são representativos para as outras composições.

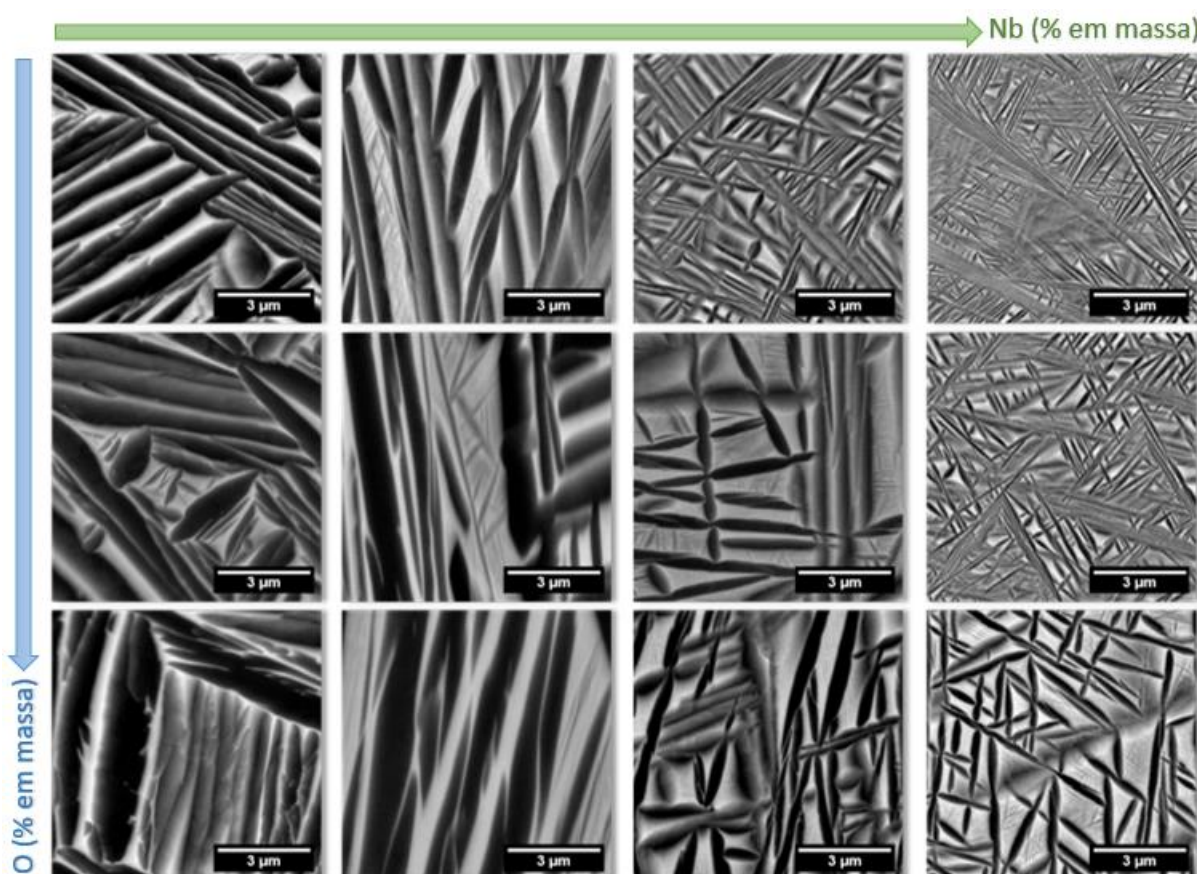


Figura 4.13 - Micrografias típicas (imagens de elétrons retroespalhados de MEV) das amostras resfriadas em forno para as ligas Ti-Nb-O (teores de Nb: 15, 17,5, 20 e 22,5% em massa; teores de O: 0,15, 0,25, 0,40% em massa)

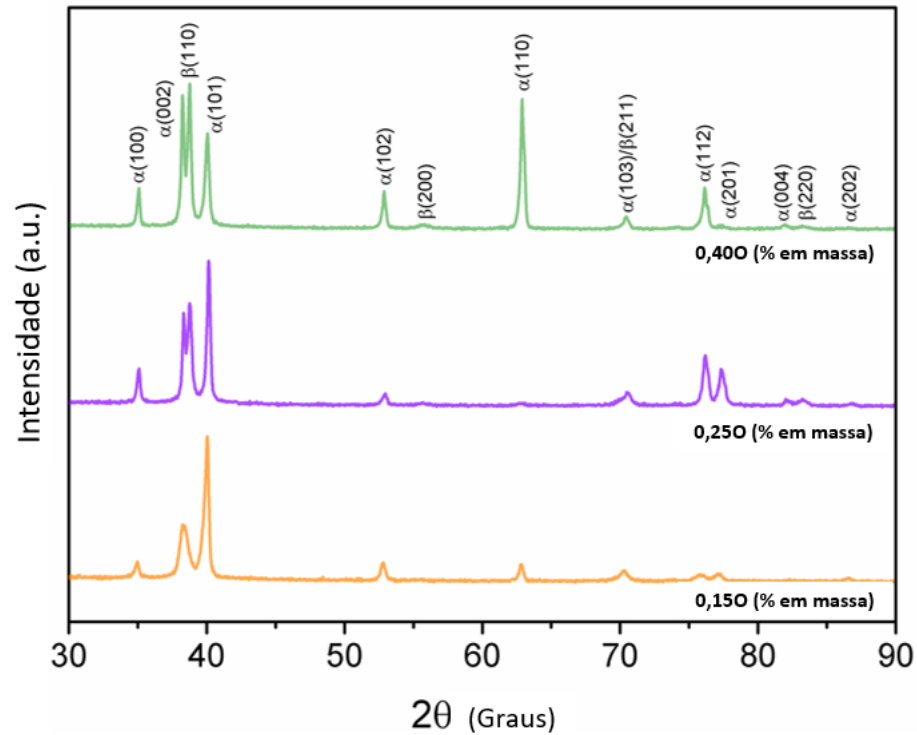


Figura 4.14 - Padrão de DRX para as ligas Ti-15Nb-xO resfriadas em forno

Embora os precipitados da fase α pareçam exibir uma morfologia acicular quando observados em seções planas (micrografia), eles exibem de fato morfologias de placa ou ripa, como pode ser constatado, por exemplo, na microestrutura 3D reconstruída da liga Ti-22.5Nb-0.15O (Figura 4.15).

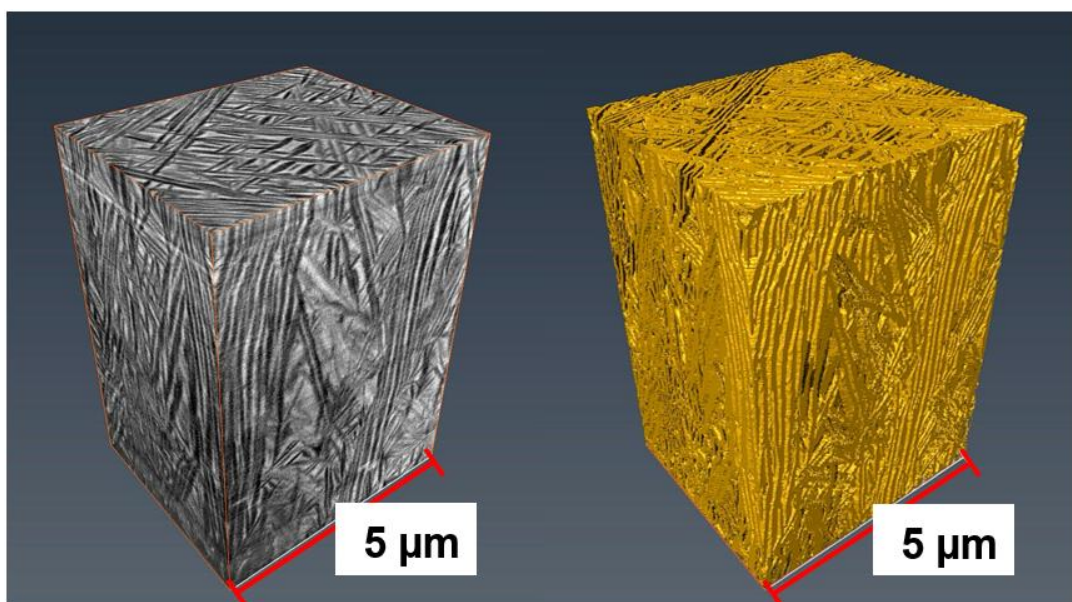


Figura 4.15 - Microestrutura 3D reconstruída da liga Ti-22.5Nb-0.15O resfriada em forno

A observação das microestruturas mostra que o teor de Nb parece ter uma grande influência na espessura dos precipitados da fase α , sendo que eles se tornaram mais finos com o aumento de Nb. Por outro lado, a adição de oxigênio parece promover o efeito contrário, embora menos pronunciado. Para se obter uma análise quantitativa do efeito desses elementos de liga na fase α , a espessura média desses precipitados foi determinada e os resultados estão dispostos na Figura 4.16. Uma micrografia típica e sua respectiva imagem processada podem ser vistas na Figura 4.16a. Como pode ser observado, cores semelhantes na imagem processada indicam valores de espessura local semelhantes. Após o mesmo procedimento ser realizado para todas as amostras, a espessura média da fase α pôde ser determinada (Figura 4.16b). A ANOVA mostrou que ambos os efeitos do teor de Nb e oxigênio na espessura da fase α foram estatisticamente significativos ($p < 0,05$). Nesse caso, a espessura média diminuiu de 0,90 para 0,14 μm quando o teor de Nb aumentou de 15 para 22,5% em massa e o teor de oxigênio foi mantido constante em 0,15% em massa. Por outro lado, a espessura média diminuiu de 0,88 para 0,23 μm com o aumento de Nb quando o oxigênio era de 0,40%. A diferença estatística entre essas médias (com relação aos teores de Nb e o oxigênio) foi significativa ($p < 0,05$) de acordo com o teste de Tukey.

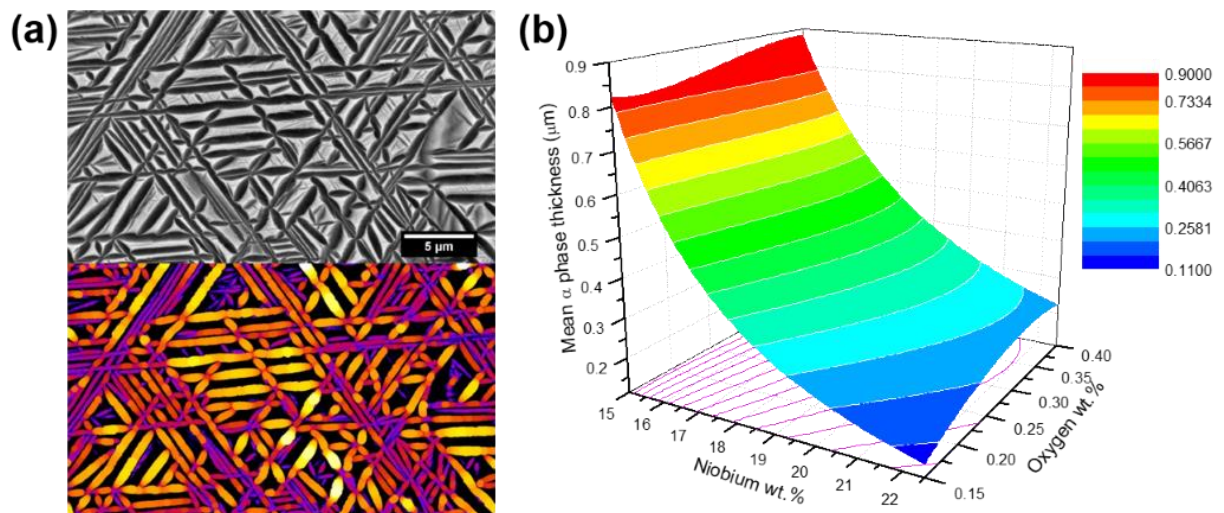


Figura 4.16 - (a) Micrografia típica (imagem de elétrons retroespalhados de MEV) e imagem processada (cores semelhantes indicam espessura local semelhante) usadas para determinar a (b) espessura média da fase α das amostras resfriadas ao forno em função do teor de Nb e oxigênio.

Os resultados apresentados para o resfriamento em forno mostram que, a precipitação da fase α é bastante sensível à concentração de Nb, e dois fatores interconectados podem ser usados para explicar o efeito do refinamento causado pela variação do teor deste elemento de liga. Como a precipitação da fase α envolve uma transformação de fase difusional, o primeiro diz respeito à redistribuição de soluto, que se torna um processo mais complexo à medida que o número de átomos de Nb aumenta. Chen *et al.* (2017) mostraram que o crescimento dos precipitados de α é governado pela difusão em massa e também pela difusão de contorno, enquanto seu espessamento é controlado apenas pela difusão em massa. Isso significa que o crescimento dos precipitados requer um tempo maior para ocorrer quando se trata de ligas mais concentradas. Ou seja, sua taxa de crescimento é mais lenta, pois mais átomos de Nb têm que se difundir para fora dessa fase. Neste caso, conforme a temperatura diminui, outros precipitados são capazes de nuclear e crescer nas regiões livres de precipitados adjacentes, resultando em uma microestrutura mais refinada, pois há mais precipitados competindo para crescer com o prosseguimento da transformação de fase.

Resultados semelhantes também podem ser encontrados na literatura, mostrando o efeito de outros β estabilizadores na precipitação da fase α durante experimentos de resfriamento contínuo. Por exemplo, Bak *et al.* (2019) observaram uma redução da espessura das placas de α com o aumento da quantidade de Fe adicionado às ligas do sistema Ti-Al-Fe.

É importante mencionar que o oxigênio não provoca o mesmo efeito refinador dos átomos de Nb durante a formação da fase α , ou pelo menos a magnitude do efeito é muito pequena para ser considerada relevante. Devido ao seu tamanho reduzido e como já observado durante a formação de α em outras ligas de Ti (LI *et al.*, 2015), o oxigênio possui uma difusividade bastante elevada. Portanto, é razoável concluir que a redistribuição do Nb é o aspecto limitante da taxa de crescimento das partículas da fase α .

Um segundo fator está associado ao início da precipitação de α , o qual envolve a temperatura β -transus. O Nb é um elemento estabilizador da fase β , portanto, diminui a temperatura β -transus. Como consequência, a precipitação de α começa em temperaturas mais baixas à medida que o teor de Nb aumenta. Como o processo de difusão se torna mais lento conforme a temperatura vai diminuindo, a taxa de crescimento dos precipitados de α também diminui, levando à formação de microestruturas mais refinadas. É interessante notar que, neste caso, o teor de oxigênio desempenha o papel oposto, aumentando a temperatura β -transus, já que ele é considerado um forte elemento estabilizador da fase α . Isso pode explicar a tendência de engrossamento das placas e ripas em ligas com maiores quantidades de oxigênio (Figura 4.16b).

A Figura 4.17 mostra resultados de DSC, que contribuem para demonstrar quantitativamente o efeito da composição na temperatura β -transus das ligas estudadas. Um pico exotérmico, que somente pode ser relacionado à transição $\beta \rightarrow \beta + \alpha$, pode ser visto em cada ciclo de resfriamento (Figura 4.17a). Além disso, os picos produzidos durante o primeiro e o segundo ciclos de resfriamento são consistentes entre si. As temperaturas de início da precipitação α foram determinadas pela temperatura inicial desses picos (as curvas derivadas foram empregadas para a obtenção das temperaturas de início - *onset temperature*). É importante notar que as temperaturas determinadas não são de fato a temperatura β transus, que pode ser definida, durante o resfriamento, como a temperatura na qual uma microestrutura totalmente formada pela da fase β deixa de ser termodinamicamente a mais estável. Uma vez que a precipitação de α requer um certo grau de super-resfriamento, a β -transus é maior do que as temperaturas medidas. No entanto, existe uma correlação óbvia entre essas temperaturas e, portanto, a influência dos elementos de liga pode ser estabelecida. Tendo em vista essa discussão, aqui, a temperatura experimental obtida é chamada de β -transus aparente.

A Figura 4.17b mostra a dependência composicional da temperatura β -transus aparente. Além disso, juntamente com as temperaturas obtidas nas medidas de DSC, é apresentada a β -transus calculada (em condição de equilíbrio, pelo método CALPHAD) para cada liga binária do sistema Ti-Nb (ZHANG *et al.*, 2001). A ANOVA confirmou os efeitos estatisticamente significativos ($p < 0,05$) dos teores de Nb e oxigênio na β -transus aparente, enquanto as médias também foram estatisticamente diferentes entre si (teste de Tukey, $p < 0,05$) com relação ao teor de Nb e oxigênio. Como esperado, a β -transus aparente diminuiu com a adição de Nb, enquanto aumentou com o nível de oxigênio. Por causa do super-resfriamento, as temperaturas obtidas são muito inferiores às de equilíbrio, mesmo considerando que o oxigênio não foi incluído nos cálculos de ZHANG *et al.* (2001).

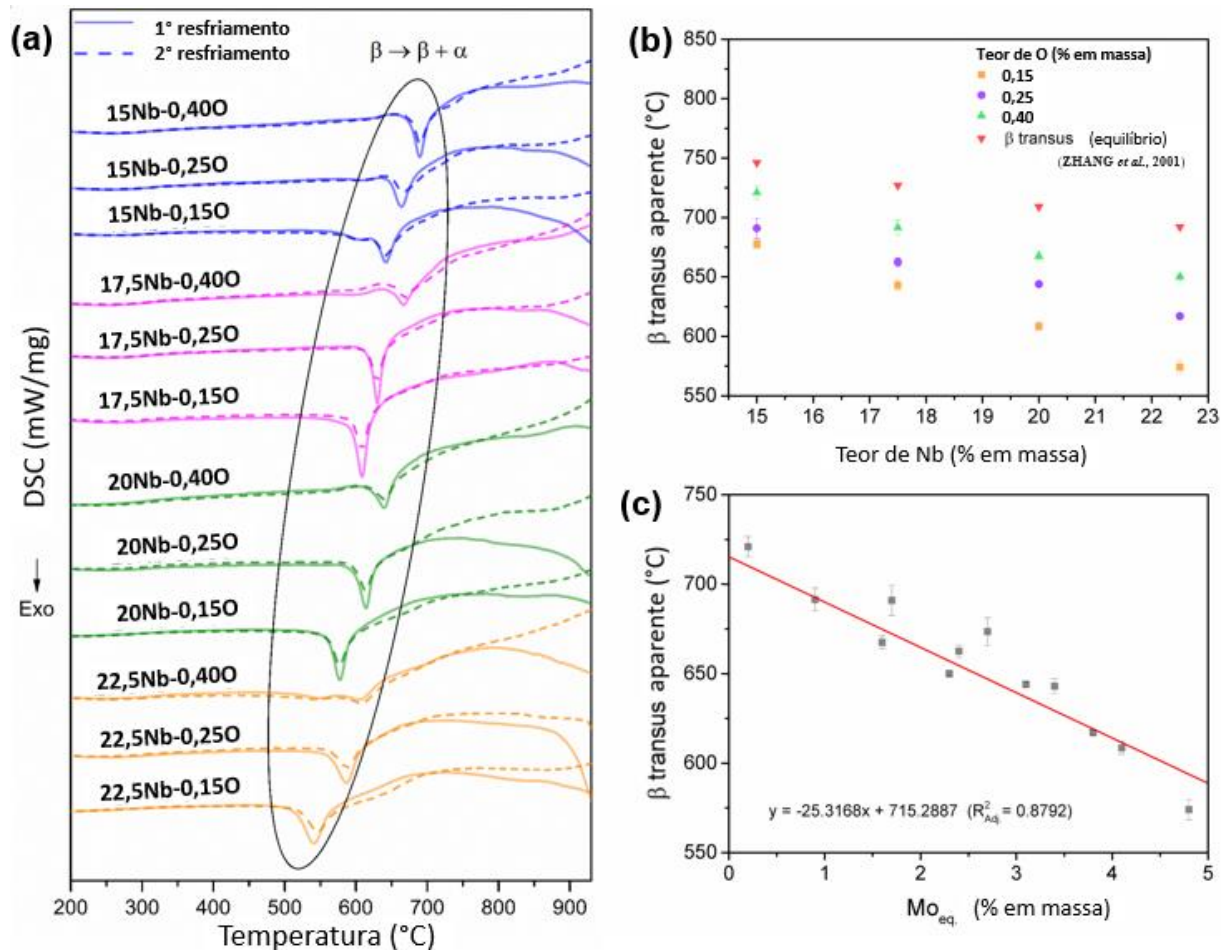


Figura 4.17 - (a) Resultados de DSC para as ligas de Ti-Nb-O resfriadas a 10 °C/min; (b) Temperaturas de β -transus aparentes obtidas a partir dos resultados mostrados em '(a)'; (c) Relação entre a temperatura de β -transus aparente e o Mo_{eq} das amostras.

Também foi possível estabelecer uma correlação linear entre o teor de elementos β estabilizadores, em termos do molibdênio equivalente (Mo_{eq}), e a β -transus aparente para as ligas em estudo. Para fazer isso, as equações usuais de Mo_{eq} e Al_{eq} (alumínio equivalente) foram empregadas (COTTON *et al.*, 2015; ZHANG *et al.*, 2001):

$$Mo_{eq} = Mo + 0,67V + 0,44W + 0,28Nb + 0,22Ta + 2,9Fe + 1,6Cr - 1,0Al \quad (\% \text{ em massa}) \quad (1)$$

$$Al_{eq} = Al + Zr6/+Sn3/+10(O+N) \quad (\% \text{ em massa}) \quad (2)$$

A β -transus aparente em função de Mo_{eq} é apresentada na Figura 4.17c. É possível notar que a β -transus aparente é reduzida em aproximadamente 25 °C por unidade de aumento no valor de Mo_{eq} . Além disso, se Mo_{eq} for zero, a β -transus aparente é de cerca de 715 °C. Conforme visto no Capítulo 2, a temperatura β -transus para o Ti puro é de 882,5 °C, sugerindo que o super-resfriamento alcançado para as ligas estudadas foi da ordem de 170 °C. No entanto, se a diferença entre o valor de equilíbrio (calculado) e a temperatura medida para as ligas com menor teor de oxigênio é levada em consideração, tem-se que a diferença entre elas aumenta de 72,5 para 109,5 °C quando o teor de Nb passa de 15 para 22,5%. Estes valores são consideravelmente menores do que 170 °C. Sendo assim, fatores que podem explicar essa discrepância envolvem a não apreciação do oxigênio nos cálculos da temperatura β -transus de equilíbrio e falhas na correlação que o Mo_{eq} tenta estabelecer.

É provável que o super-resfriamento que ocorreu nas amostras resfriadas em forno tenha sido inferior ao observado nos experimentos de DSC. Isso porque o resfriamento em forno foi em torno de dez vezes mais lento que a taxa de resfriamento aplicada na varredura de DSC (10 °C/min) (CAMPO *et al.*, 2016).

A Figura 4.18 mostra a dureza Vickers (média e desvio padrão) das amostras em função da composição e a Tabela 4.3 apresenta as comparações múltiplas entre as médias (teste de Tukey, $\alpha = 0,05$). Tanto o teor de Nb quanto o de oxigênio tiveram efeitos significativos nos valores de dureza obtidos (ANOVA, $p < 0,05$). A dureza média aumentou de 211 para 265 HV quando a quantidade de Nb foi aumentada de 15 para 22,5% e o oxigênio foi mantido em 0,15%. Quando o nível de oxigênio foi aumentado para 0,40%, esta mesma alteração na concentração de Nb promoveu um aumento de dureza de 38 HV, passando de 265 para 303 HV. A melhora na dureza pode ser atribuída à formação de solução sólida e ao refinamento microestrutural. Enquanto os dois mecanismos de endurecimento foram promovidos pelo Nb, os átomos de oxigênio só estiveram envolvidos no primeiro, pois ocasionaram a queda da temperatura β -transus e, conseqüentemente, o aumento da espessura da fase α (Figura 4.18).

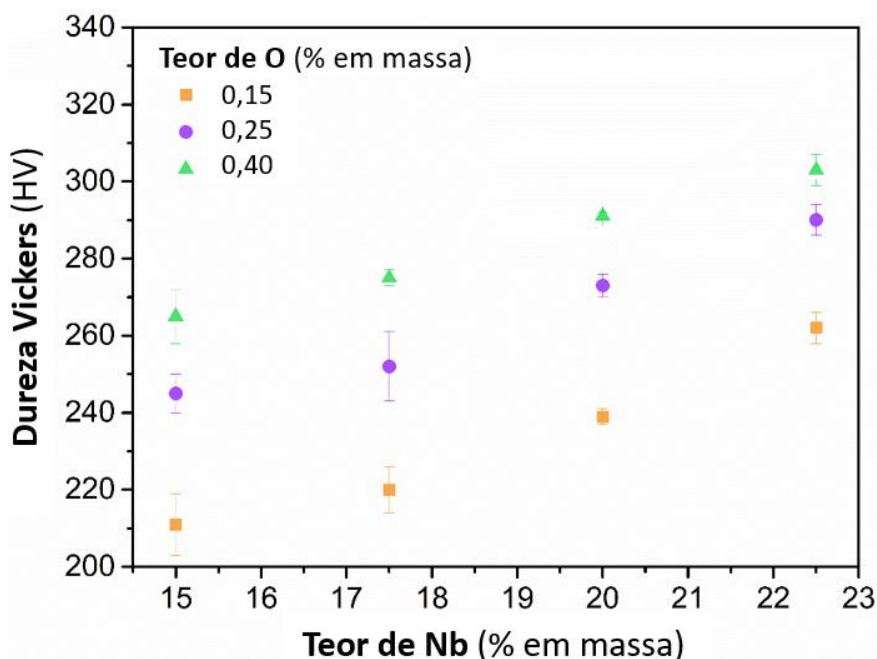


Figura 4.18 - Dureza Vickers das ligas Ti-Nb-O após resfriamento em forno

Uma investigação mais aprofundada das propriedades mecânicas das ligas em estudo foi realizada por meio de testes de compressão. Curvas de tensão-deformação típicas são apresentadas na Figura 4.19, e as tensões de escoamento (valores determinados em 0,2%) obtidas a partir destas curvas estão resumidas na Figura 4.20 e na Tabela 4.3. Como esperado, o aumento no teor de oxigênio levou a valores de tensão de escoamento mais elevados. No entanto, a eficiência do endurecimento da solução sólida diminuiu à medida que a liga se tornou mais concentrada. Isso significa que a melhora da resistência mecânica relacionada ao oxigênio é prejudicada pelo teor de Nb e vice-versa. O aumento da resistência ao escoamento com a mudança no teor de oxigênio (de 0,15 para 0,40%) diminuiu 208 MPa quando o teor de Nb aumentou de 15 para 22,5%, enquanto o aumento da dureza diminuiu 10 HV. Curiosamente, a taxa de endurecimento promovida pelos átomos de Nb diminuiu com o aumento do oxigênio a um ponto em que as tensões de escoamento médias não foram significativamente diferentes ($p > 0,05$) para as ligas com a maior quantidade de oxigênio (0,40%). Por outro lado, a tensão de escoamento média aumentou em 110 e 176 MPa quando o teor de Nb foi alterado de 15 para 22,5% em níveis de oxigênio de 0,25 e 0,15%, respectivamente. O mesmo comportamento foi observado nos resultados de dureza. O valor médio aumentou 38, 45 e 51 HV quando o teor de Nb foi alterado de 15 para 22,5% em níveis de oxigênio de 0,40, 0,25 e 0,15%, respectivamente.

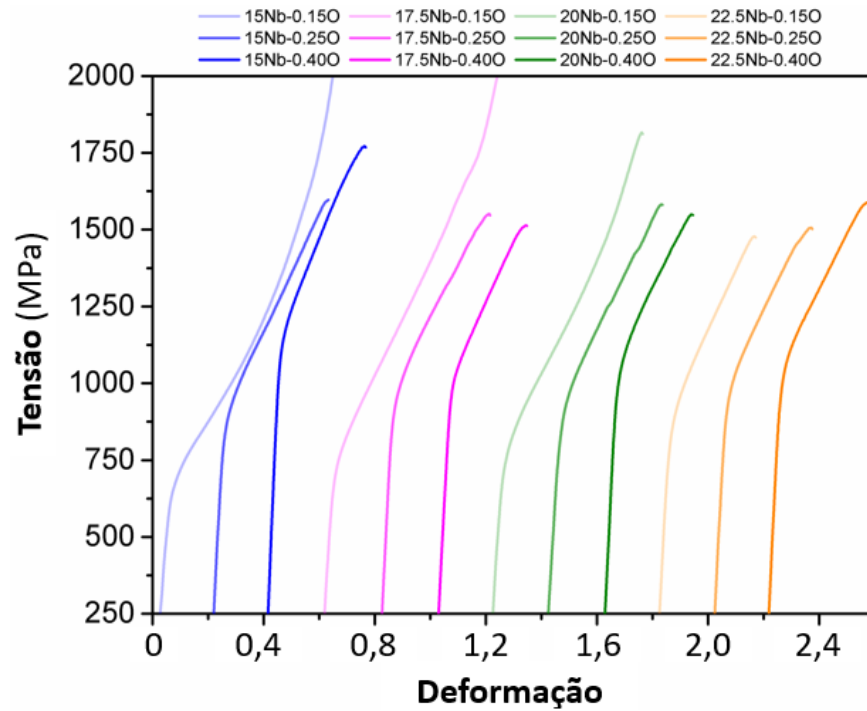


Figura 4.19 - Curvas típicas de tensão-deformação (compressão) das ligas Ti-Nb-O após resfriamento em forno

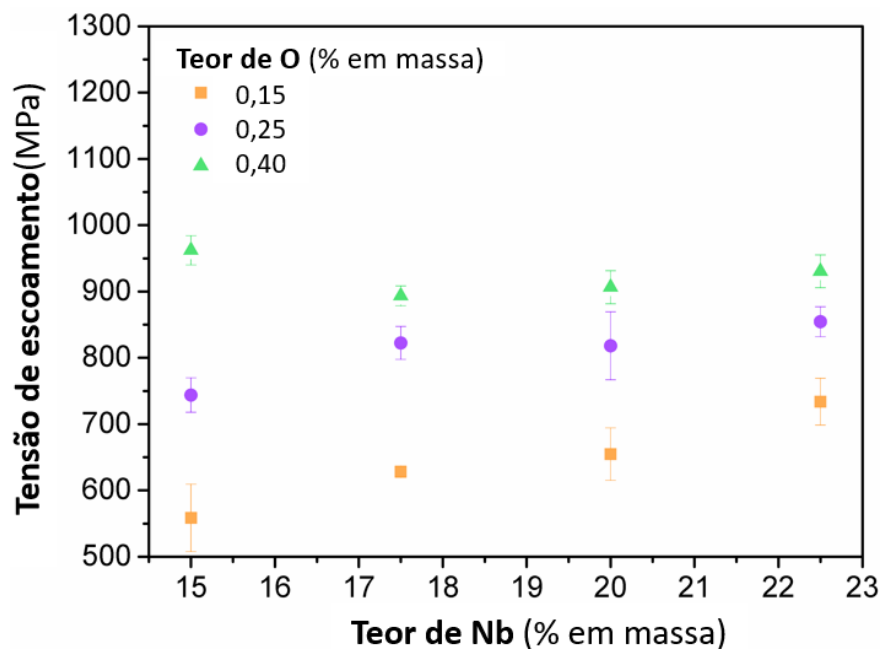


Figura 4.20 - Tensão de escoamento das ligas Ti-Nb-O após resfriamento em forno

Com base nos resultados obtidos, sugere-se que o uso de oxigênio pode ser uma estratégia interessante para aumentar a resistência mecânica de ligas de Ti-Nb destinadas às aplicações biomédicas. Nas ligas de Ti, o aumento da resistência mecânica induzido pelo oxigênio é explicado pelos campos de deformações impostos devido à sua ocupação intersticial e pela formação de atmosferas de Cottrell e/ou Snoek, dificultando a movimentação das discordâncias (BARTÁKOVÁ; MÁLEK; PRACHÁR, 2020; GENG; NIINOMI; NAKAI, 2011). No entanto, deve-se ter cautela, porque essa estratégia pode afetar negativamente a ductilidade da liga. Na Figura 4.21 e na Tabela 4.3 são apresentados os resultados relativos à deformação plástica alcançada pelas amostras submetidas aos ensaios de compressão. As amostras exibiram as clássicas fraturas que ocorrem formando um ângulo de 45° (Figura 4.21), com exceção das amostras das ligas Ti-15Nb-0,15O e Ti-17,5Nb-0,15O, que não fraturam durante os experimentos (isto é, sofreram embarrilamento completo). Quando o teor de oxigênio foi aumentado, a deformação plástica obtida para as amostras com teor de Nb variou de 0,20 a 0,33, mas as médias não foram estatisticamente diferentes ($p > 0,05$). Para as ligas de Ti-20Nb-xO, a deformação plástica diminuiu de 0,36 para 0,25 ($p < 0,05$) quando o teor de oxigênio foi aumentado de 0,15 para 0,40%, enquanto, para as ligas de Ti-22,5Nb-xO, as médias não foram significativamente diferentes ($p > 0,05$), variando de 0,28 a 0,25. A menor média obtida foi de 0,20, revelando que as ligas em estudo apresentam razoável ductilidade sob compressão.

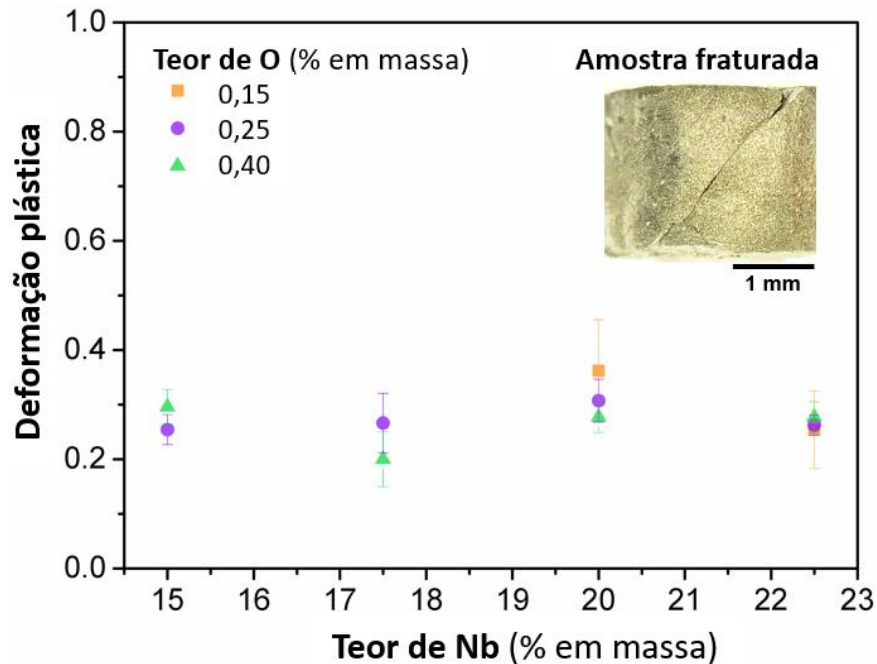


Figura 4.21 - Deformação plástica das ligas Ti-Nb-O após resfriamento em forno

Em investigações futuras, o comportamento dessas ligas sob tração deve ser avaliado. No entanto, conforme afirmado por Bönisch *et al.* (2015), “o tecido ósseo é sujeito principalmente a tensões de compressão”, então o comportamento à compressão oferece informações importantes, tendo em vista a aplicação pretendida para essas ligas. Além disso, os resultados encontrados no presente trabalho sugerem que a adição de 0,40% em massa de oxigênio pode não reduzir a ductilidade em tração a níveis que dificultariam sua aplicação. Estudando ligas de Ti-Nb com teores de oxigênio próximos a 0,15% em massa e processadas seguindo um procedimento semelhante ao usado na presente investigação, Hon *et al.* (2003) reportaram alongamentos de tração em torno de 10%, com uma leve tendência de queda com a variação de Nb de 14 para 22% em massa. Em outro estudo, um alongamento de ~25% foi reportado para uma liga Ti-38Nb-0,46O (% em massa), enquanto uma liga Ti-28Nb-0,13O (% em massa) exibiu um alongamento de 35% (LI *et al.*, 2018a).

Foi demonstrado que a redução da ductilidade é mais pronunciada em ligas α do que em ligas β . Isso ocorre porque o oxigênio pode suprimir a formação da fase frágil ω nesta última (YAN *et al.*, 2014). No entanto, mesmo com uma redução nesta propriedade, uma ductilidade adequada ainda pode ser alcançada em ligas contendo uma concentração de oxigênio relativamente elevada. Luo *et al.* (2020) revisaram vários estudos envolvendo ligas de Ti com altos níveis de oxigênio produzidas por metalurgia do pó. Nesta revisão, exemplos de ligas α +

β e β com teores próximos ou superiores a 0,40% em massa de oxigênio e exibindo alongamentos superiores a 10% podem ser encontrados (LUO *et al.*, 2020).

Diferentes resultados foram relatados sobre o impacto do oxigênio no módulo de elasticidade em ligas de Ti. Como resultado de sua capacidade de suprimir a formação da fase ω em ligas β , o oxigênio pode diminuir o valor da constante elástica quando adicionado a ligas quase livres de oxigênio (LIU *et al.*, 2015; WANG *et al.*, 2015). Inicialmente, o oxigênio pode promover uma diminuição no módulo de elasticidade, mas aumenta gradualmente conforme o conteúdo de oxigênio aumenta ainda mais (LIU *et al.*, 2015). Outros estudos relataram um comportamento independente. Usando um monocristal da liga β -Ti-Nb-Ta-Zr-O, Takesue *et al.* (TAKESUE *et al.*, 2009) mostraram valores constantes para a constante E em direções cristalográficas específicas, independentemente do teor de oxigênio. (MIN *et al.*, 2017). No entanto, a maioria dos estudos tem mostrado que os átomos de oxigênio aumentam levemente o módulo de elasticidade (BARTÁKOVÁ; MÁLEK; PRACHÁR, 2020; GENG; NIINOMI; NAKAI, 2011; JI *et al.*, 2018; LAN *et al.*, 2018; LI *et al.*, 2018a).

A Figura 4.22 e Tabela 4.3 apresentam o módulo de elasticidade em função da composição. Para as ligas Ti-17,5Nb-xO e Ti-20Nb-xO, os resultados não foram estatisticamente diferentes ($p > 0,05$), com médias de aproximadamente 90 GPa. Para as ligas Ti-15Nb-xO e Ti-22,5Nb-xO, o módulo de elasticidade foi menor para as amostras com 0,15% de oxigênio ($p < 0,05$), enquanto não houve diferença significativa ($p > 0,05$) entre os resultados para amostras com níveis de oxigênio de 0,25 e 0,40%. As variações na constante elástica podem ser atribuídas principalmente à fase α , uma vez que sua concentração de oxigênio deve ser superior à da fase β (LI *et al.*, 2015). Conforme demonstrado por cálculos de primeiros princípios (KWASNIAK *et al.*, 2014), o módulo de elasticidade do Ti hexagonal (fase α) aumenta lentamente com as concentrações de oxigênio aplicadas neste trabalho. É provável que a taxa de aumento da constante E seja tão lenta com o oxigênio que as medições realizadas não foram capazes de capturar todas as pequenas variações.

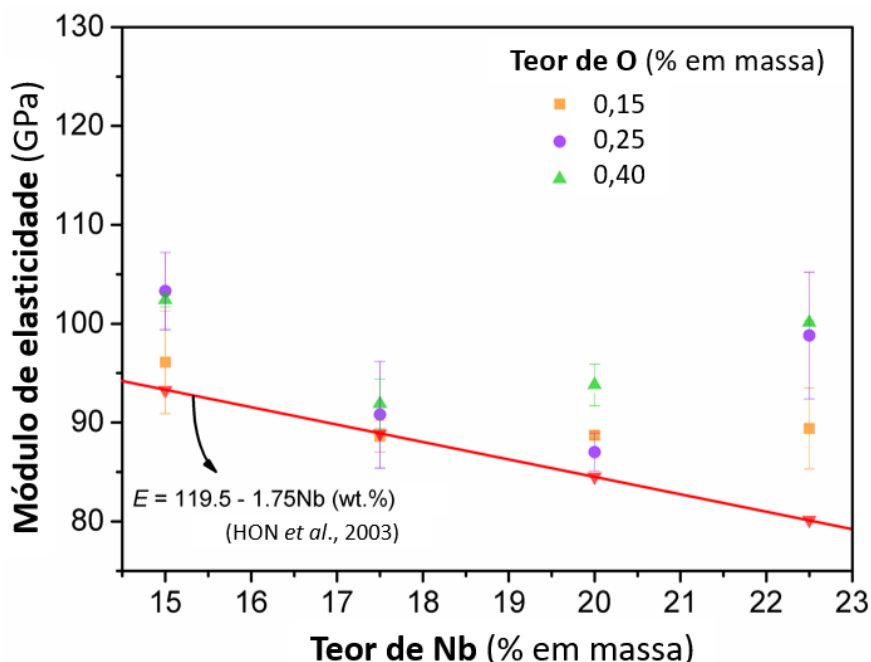


Figura 4.22 - Módulo de elasticidade das ligas Ti-Nb-O após resfriamento em forno

O teor de Nb também teve um efeito significativo na magnitude da constante elástica ($p < 0,05$). Hon *et al.* (2003) encontraram uma dependência linear entre o teor de Nb (entre 14 e 26% em massa) e E em ligas resfriadas ao forno com aproximadamente 0,15% em massa de oxigênio. Neste caso, os valores da constante E diminuíram conforme o teor de Nb aumentou (Figura 4.22). Os resultados apresentados aqui para as ligas Ti-xNb-0.15O pareceram divergir desse comportamento linear para teores de Nb iguais ou superiores a 20%. Além disso, deve-se observar que os valores obtidos da constante elástica não foram significativamente diferentes ($p > 0,05$) nesse nível de oxigênio. Curiosamente, os valores médios apresentaram uma tendência: primeiro eles diminuíram e, posteriormente, aumentaram com Nb. A mesma tendência foi observada para os outros níveis de oxigênio. Nesses casos, as médias para as amostras com 15 e 22,5% de Nb não foram significativamente diferentes ($p > 0,05$), enquanto pelo menos uma das amostras com um teor de Nb intermediário exibiu um módulo de elasticidade significativamente menor ($p < 0,05$), podendo ser uma evidência da precipitação da fase ω isotérmica.

Hon *et al.* encontraram apenas a fase ω isotérmica em amostras com teor de Nb igual ou superior a 30% em massa, enquanto os resultados de Aleixo *et al.* já sugeriram a presença da fase ω isotérmica em uma amostra resfriada ao forno com 25% em massa de Nb (ALEIXO *et al.*, 2008; HON; WANG; PAN, 2003). Embora esses estudos tenham demonstrado a presença da fase ω em ligas com teores de Nb maiores do que as ligas estudadas aqui, Han *et al.* observou

a precipitação da fase ω em amostras com teores de Nb tão baixos quanto 10% em massa (HAN *et al.*, 2015). No entanto, o histórico térmico das amostras foi mais propenso à formação dessa fase específica: elas foram resfriadas em forno desde o campo β até 600 °C, seguido por resfriamento ao ar. Por conseguinte, eles obtiveram valores de dureza significativamente mais elevados quando comparados aos encontrados na Figura 4.18 e Tabela 4-3, como 413 e 332 HV, para as ligas Ti-15Nb e Ti-20Nb (% em massa), respectivamente. A partir destes resultados e discussão, sugere-se que, no presente estudo, caso a precipitação de ω isotérmico tenha ocorrido, foi muito incipiente, o que teria levado a uma pequena fração volumétrica da fase ω e, portanto, a um pequeno efeito nas propriedades mecânicas.

Os resultados obtidos mostraram que o oxigênio pode melhorar a resistência mecânica da liga Ti-Nb sem afetar, ou afetando pouco, o módulo de elasticidade, o que é uma característica muito interessante para aplicações biomédicas. Esse comportamento específico pode ser melhor visualizado considerando a razão entre a tensão de escoamento e o módulo de elasticidade (Figura 4.23). Como pode ser observado, todas as ligas com 0,40% em massa de oxigênio exibiram um valor para a razão ligeiramente maior do que a liga Ti-6Al-4V, usada aqui como referência (SUZUKI *et al.*, 2020). À medida que o teor de oxigênio diminui, a quantidade de Nb deve ser maior para que a liga apresente uma razão próxima à da liga Ti-6Al-4V.

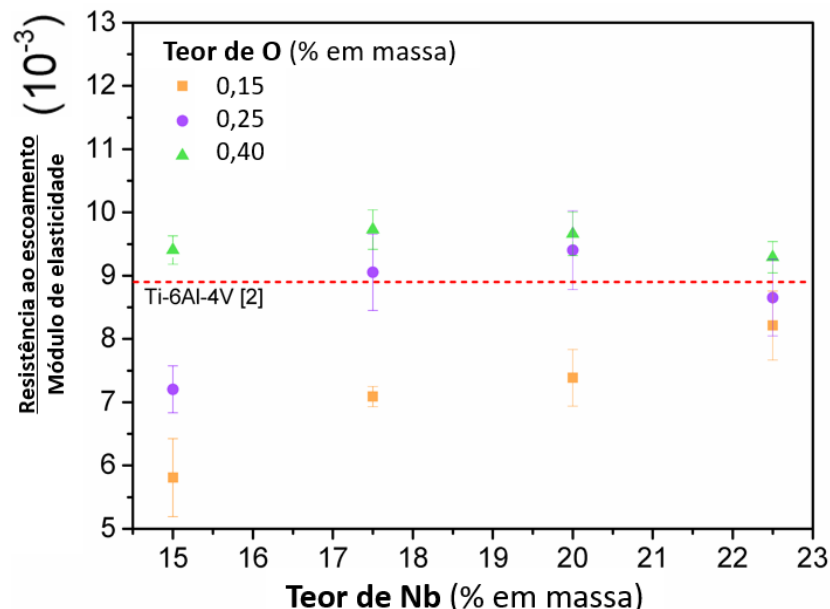


Figura 4.23 - Razão entre tensão de escoamento e módulo de elasticidade das ligas Ti-Nb-O após resfriamento em forno

Tabela 4-3 - Média e desvio padrão obtidos para dureza Vickers, tensão de escoamento, deformação plástica e módulo de elasticidade para as ligas Ti-Nb-O após resfriamento em forno a partir do campo β . As médias acompanhadas pelas mesmas letras maiúsculas e minúsculas (colunas e linhas, respectivamente) não são estatisticamente diferentes de acordo com o teste Tukey ($\alpha = 0,05$).

	Dureza (HV 0,2)			
	15Nb	17,5Nb	20Nb	22,5Nb
0,15O	211 $\pm$ 8 ^{Cd}	220 $\pm$ 6 ^{Cc}	239 $\pm$ 2 ^{Cb}	262 $\pm$ 4 ^{Ca}
0,25O	245 $\pm$ 5 ^{Bc}	252 $\pm$ 9 ^{Bc}	273 $\pm$ 3 ^{Bb}	290 $\pm$ 4 ^{Ba}
0,40O	265 $\pm$ 7 ^{Ad}	275 $\pm$ 2 ^{Ac}	291 $\pm$ 1 ^{Ab}	303 $\pm$ 4 ^{Aa}
	Tensão de escoamento (MPa)			
	15Nb	17,5Nb	20Nb	22,5Nb
0,15O	558 $\pm$ 51 ^{Cc}	628 $\pm$ 9 ^{Cbc}	655 $\pm$ 40 ^{Cb}	734 $\pm$ 35 ^{Ca}
0,25O	744 $\pm$ 26 ^{Bb}	822 $\pm$ 25 ^{Ba}	818 $\pm$ 51 ^{Ba}	854 $\pm$ 23 ^{Ba}
0,40O	962 $\pm$ 22 ^{Aa}	893 $\pm$ 15 ^{Aa}	906 $\pm$ 25 ^{Aa}	930 $\pm$ 25 ^{Aa}
	Deformação plástica			
	15Nb	17,5Nb	20Nb	22,5Nb
0,15O	—*	—*	0,36 $\pm$ 0,09 ^{Aa}	0,25 $\pm$ 0,07 ^{Ab}
0,25O	0,33 $\pm$ 0,03 ^{Aa}	0,27 $\pm$ 0,05 ^{Aa}	0,31 $\pm$ 0,04 ^{ABa}	0,26 $\pm$ 0,01 ^{Aa}
0,40O	0,30 $\pm$ 0,03 ^{Aa}	0,20 $\pm$ 0,05 ^{Aa}	0,25 $\pm$ 0,02 ^{Ba}	0,28 $\pm$ 0,03 ^{Aa}
	Módulo de elasticidade (GPa)			
	15Nb	17,5Nb	20Nb	22,5Nb
0,15O	96,1 $\pm$ 5,2 ^{Ba}	88,6 $\pm$ 1,6 ^{Aa}	88,7 $\pm$ 0,4 ^{Aa}	89,4 $\pm$ 4,1 ^{Ba}
0,25O	103,3 $\pm$ 3,9 ^{Aa}	90,8 $\pm$ 5,3 ^{Ab}	87,0 $\pm$ 1,9 ^{Ab}	98,7 $\pm$ 6,4 ^{Aa}
0,40O	102,4 $\pm$ 0,7 ^{Aa}	91,8 $\pm$ 2,5 ^{Ac}	93,8 $\pm$ 2,1 ^{Abc}	100,1 $\pm$ 0,2 ^{Aab}

*Não houve fratura durante os ensaios.

4.4. Discussão final

As ligas estudadas aqui foram desenvolvidas para serem empregadas na fabricação de dispositivos médicos, principalmente naqueles de uso prolongado, como em hastes femorais para a prótese de quadril. Uma liga com alto módulo elástico não é tão prejudicial para aplicação em dispositivos implantados por curtos períodos, como no caso de placas de fixação óssea. Todavia, se um dispositivo feito com material que possui alto módulo de elasticidade é aplicado em implante de uso prolongado, ocorrem efeitos indesejados, como, por exemplo, a blindagem óssea (*stress shielding*), que provoca a reabsorção óssea, e consequentemente, a soltura ou mesmo a fratura do implante.

A produção destes dispositivos ortopédicos de uso prolongado geralmente envolve etapas de conformação plástica a quente para dar o formato desejado ao implante/prótese. Após a etapa de conformação, realiza-se um tratamento térmico em uma temperatura elevada dentro do campo β , de tal forma a aliviar possíveis tensões residuais e a homogeneizar a microestrutura. Depois do referido tratamento, a peça é resfriada e a taxa de resfriamento irá determinar a microestrutura e propriedades finais, caso tratamentos de envelhecimentos posteriores não sejam aplicados. Ou seja, caso seja possível validar que a microestrutura e as propriedades mecânicas finais são satisfatórias para a aplicação planejada, pode-se dispensar a realização do tratamento térmico de envelhecimento, eliminando esta etapa do processo.

De acordo com os resultados obtidos no presente estudo, é possível afirmar que o resfriamento rápido em água promove a obtenção de propriedades mais interessantes do que no resfriamento em forno, principalmente por propiciar a obtenção de menores módulos de elasticidade. Neste quesito específico, as ligas com 15% de Nb foram as que apresentaram o menor módulo. Além disso, elas também exibem propriedades mecânicas satisfatórias. A sua resistência mecânica é comparável, ou até melhor que, a das ligas com mesma composição e resfriadas lentamente. Para evidenciar esta última característica, os resultados de compressão para as duas condições de resfriamento são comparados na Figura 4.24. Como pode ser visto, além de serem mais dúcteis, as ligas resfriadas rapidamente, com microestruturas martensíticas, apresentam níveis de resistência a compressão semelhantes às ligas com microestruturas $\alpha + \beta$.

Um fator que pode ser um problema para a obtenção das microestruturas martensíticas é a taxa crítica de resfriamento. No entanto, as peças para aplicações ortopédicas geralmente apresentam seções não muito grandes, característica que contribui para que toda a seção atinja a taxa crítica. Além disso, Afonso *et al.* (2007), estudando o efeito da taxa de resfriamento na

microestrutura da liga Ti-20Nb (% em massa), mostraram que martensita foi obtida mesmo na menor taxa (4,6 °C/s) em um ensaio Jominy modificado (AFONSO *et al.*, 2007).

Tratamentos térmicos de envelhecimento somente podem ser aplicados nas ligas com microestruturas martensíticas, porque são as únicas em uma condição metaestável. Embora a resistência mecânica da liga aumentasse, devido à decomposição da fase martensítica em α + β , e possivelmente ω isotérmico, estas fases também provocariam o aumento do módulo de elasticidade. Neste sentido, de acordo com a discussão feita por Bartáková, Málek e Prachár, o uso do oxigênio é mais interessante do que um subsequente tratamento de envelhecimento, pois este elemento intersticial, quando aplicado de forma planejada e controlada, é capaz de aumentar a resistência mecânica da liga sem alterar de maneira importante o módulo de elasticidade (BARTÁKOVÁ; MÁLEK; PRACHÁR, 2020).

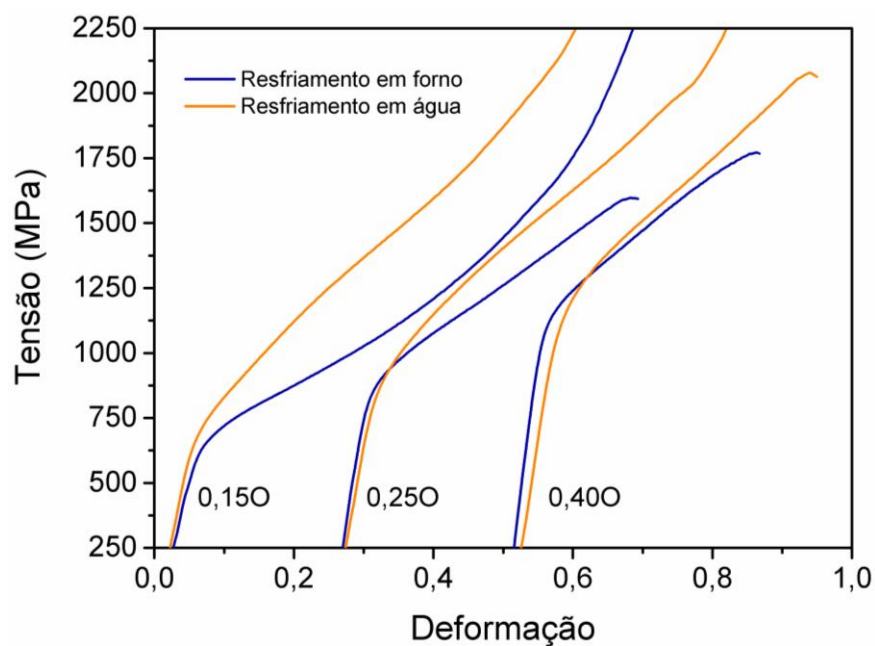


Figura 4.24 - Curvas típicas de tensão-deformação (compressão) para as ligas Ti-15Nb-xO resfriadas em forno e em água a partir do campo β .

De certo modo, os resfriamentos empregados neste estudo levam à obtenção do módulo máximo (resfriamento em forno) e mínimo (resfriamento em água) possíveis para essas ligas. Caso taxas de resfriamentos intermediárias sejam aplicadas, os módulos elásticos apresentarão valores entre tais extremos. Para exemplificar tal afirmação, as ligas também foram resfriadas ao ar, o que promove uma taxa de resfriamento intermediária às outras duas empregadas. As

microestruturas obtidas são apresentadas na Figura 4.25. Elas apresentam a mesma tendência de refinamento, com o aumento do teor de Nb, observada para as ligas resfriadas em forno. Aparentemente, as ligas com teor de 15% de Nb parecem exibir uma típica microestrutura $\alpha + \beta$, ao passo que as ligas com teor de 22,5% de Nb exibem microestruturas com características martensíticas.

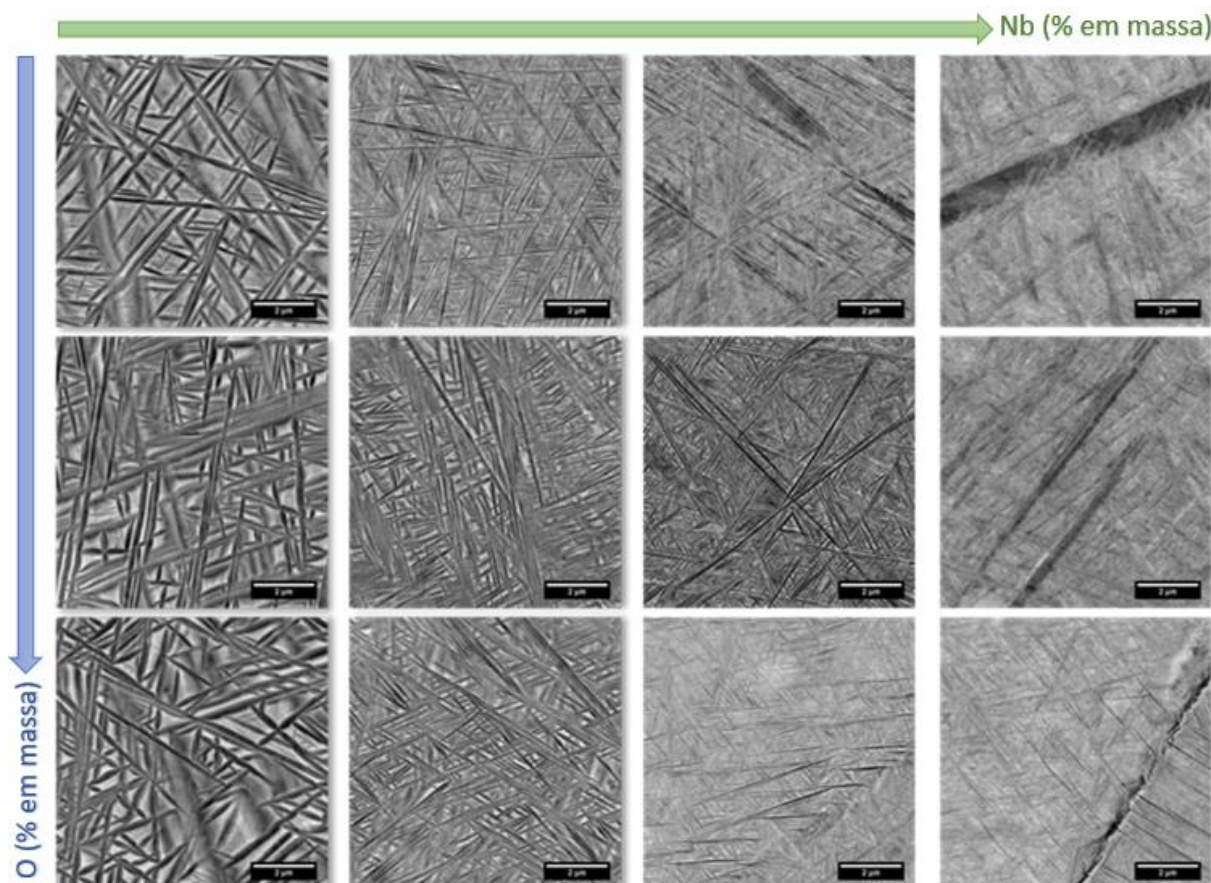


Figura 4.25 - Micrografias típicas (imagens de elétrons retroespalhados (MEV)) das amostras resfriadas ao ar para as ligas Ti-Nb-O (teores de Nb: 15, 17,5, 20 e 22,5% em massa; teores de O: 0,15, 0,25, 0,40% em massa).

Curiosamente, todos os resultados de DRX para esta condição de resfriamento levaram à formação de picos que poderiam ser indexados como sendo da fase martensítica α'' , como pode ser observado na Figura 4.26 para as ligas Ti-15Nb-0,15O e Ti-22,5Nb-0,40O. No entanto, não se pode excluir a possibilidade da presença da fase α , já que há sobreposição de seus picos com os da fase α'' . Além disso, existe um intervalo de temperatura entre a β -transus e M_s , de tal

forma que parte da fase β poderia se transformar em α antes da nucleação e crescimento da fase α'' .

Para melhor entender as fases formadas, os resultados de módulo de elasticidade foram obtidos e estão dispostos na Figura 4.27. Como afirmado anteriormente, os módulos da taxa intermediária de resfriamento (ao ar) levam a valores intermediários de módulo de elasticidade. É interessante notar que, para as ligas com 15 e 17,5% de Nb, os módulos de elasticidade estão em faixas de valores bastante próximas às da condição de resfriamento em forno, sugerindo que as fases predominantes nestas ligas são a α e β . Por outro lado, para as ligas com teores de 20 e 22,5% de Nb, embora a amplitude entre os valores de módulo de elasticidade diminua com o teor de Nb, os valores encontrados para a condição de resfriamento ao ar coincidem (ou estão mais próximos) aos módulos de elasticidade da condição de resfriamento rápido (em água), sugerindo que há uma fração elevada de martensita α'' nessas composições.

Esses resultados demonstram que, de fato, a condição de resfriamento rápido (em água) provê o menor módulo de elasticidade possível para as ligas estudadas neste trabalho. Além disso, a liga com 15% de Nb é realmente a mais promissora, sendo o teor de oxigênio uma ótima estratégia para aumentar a sua resistência. Estes resultados são bastante promissores, pois a utilização de elevados teores de Nb, como em ligas do tipo β metaestável, aumentam o preço da liga, sua densidade e temperatura de fusão. Desta forma, pode-se concluir que as liga de Ti-15Nb-xO (com teores de O = 0,15, 0,25 e 0,40% em massa) são boas alternativas de ligas para aplicações biomédicas, apresentando propriedades mecânicas satisfatórias para aplicação em próteses ortopédicas.

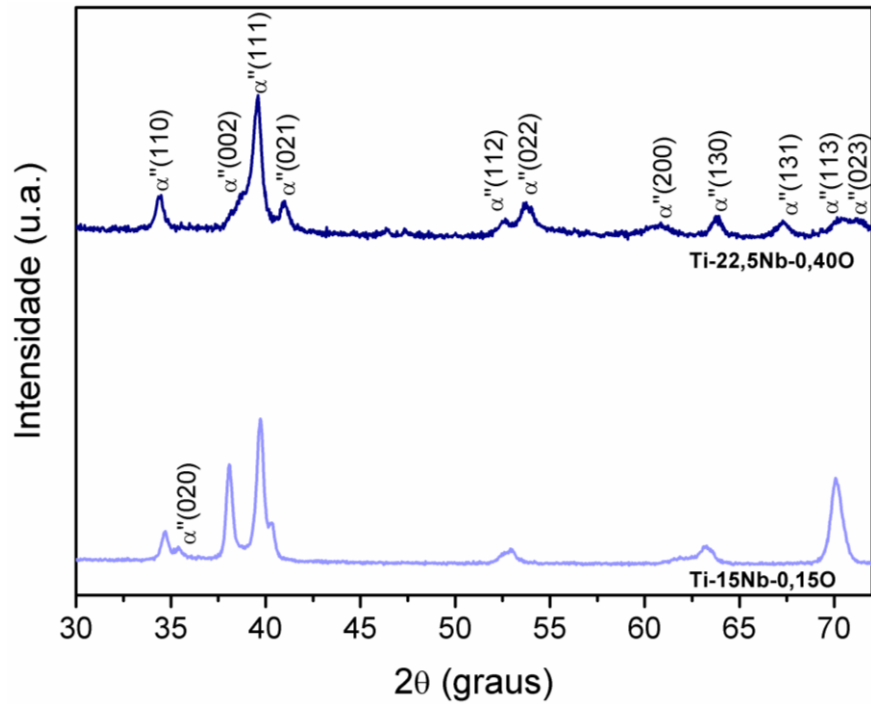


Figura 4.26 - Difratogramas para as ligas Ti-15Nb-0,15O e Ti-22,5Nb-0,40O resfriadas ao ar.

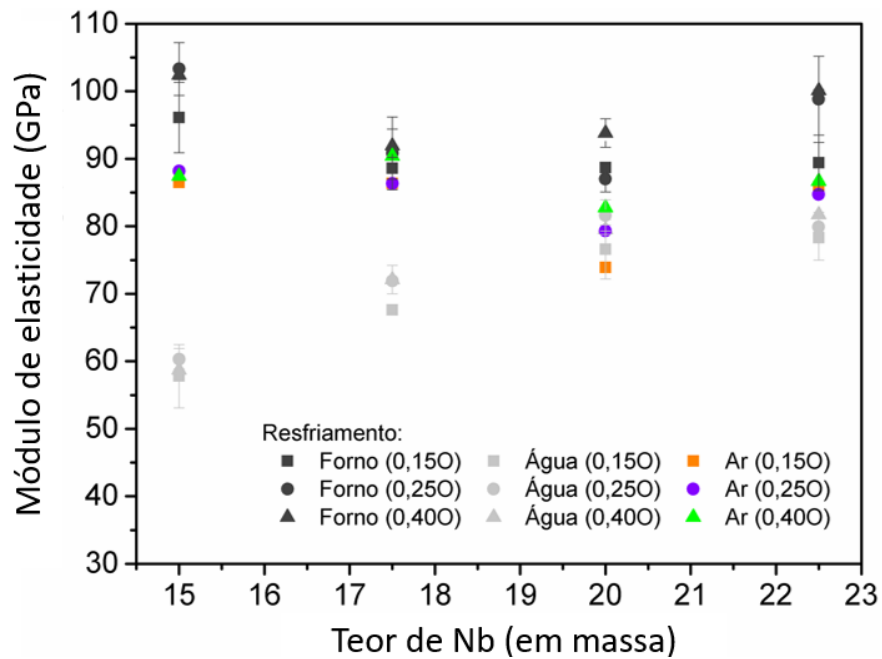


Figura 4.27 - Módulo de elasticidade das ligas Ti-Nb-O após todos os resfriamentos realizados nesta investigação (forno, água e ar.

5 CONCLUSÕES

Com base nos resultados e na discussão apresentada neste trabalho, permitiu-se concluir que:

1. Em síntese, as ligas martensíticas de Ti-15Nb-xO (com teores de O = 0,15, 0,25 e 0,40% em massa) são boas alternativas de ligas para aplicações biomédicas, apresentando propriedades mecânicas satisfatórias para aplicações em próteses ortopédicas.
2. As ligas obtidas (por fusão em forno a arco, com adição de O na forma de TiO₂) tiveram a composição experimental bastante próxima à composição nominal.
3. Independentemente da composição, as amostras resfriadas rapidamente em água apresentaram uma microestrutura martensítica. Análises de difração de raios X e microscopia eletrônica de transmissão mostraram que todas as fases martensíticas apresentaram uma estrutura ortorrômbica, ou seja, elas eram pertencentes à fase α'' . Ainda foi possível identificar a presença das fases β e ω atômico nas ligas contendo 20 e 22,5% em massa de Nb. De forma geral, o teor de oxigênio não afetou o tipo das fases formadas.
4. Durante um aquecimento contínuo a uma taxa de 10 °C/min, as microestruturas martensíticas não sofreram decomposição até atingirem as respectivas temperaturas M_s .
5. O teor de oxigênio não afetou de maneira significativa o módulo de elasticidade das ligas estudadas na condição de resfriamento rápido em água, enquanto o teor de Nb fez com que ele aumentasse. Dentre as ligas avaliadas, as que possuíam teor de 15% em massa de Nb são as mais promissoras para aplicações biomédicas, pois exibiram módulo de elasticidade próximo a 59 GPa e resistência mecânica comparável às outras com teores mais elevados de Nb.
6. Os teores de Nb e oxigênio tiveram efeito significativo na dureza e na resistência à compressão, porém o efeito do oxigênio foi muito mais pronunciado. A dureza e a resistência à compressão aumentaram com o teor de oxigênio, enquanto mudanças menores (ou até mesmo irrelevantes) foram observadas com a modificação da concentração de Nb.
7. Independentemente da composição, as amostras resfriadas em forno apresentaram uma

microestrutura do tipo $\alpha + \beta$. A espessura das placas ou ripas da fase α diminuiu com o aumento do teor de Nb, ao passo que aumentou ligeiramente com a adição de oxigênio. Isso pode ser atribuído ao fato de que a repartição de soluto se torna mais complexa e a temperatura β -transus diminui com o aumento da concentração de Nb, dificultando o crescimento dos precipitados de α . Por outro lado, o oxigênio causa o aumento da β -transus, o que, conseqüentemente, favorece o engrossamento dos precipitados.

8. Visto que a precipitação da fase α requer um certo grau de super-resfriamento para ocorrer, apenas o transus β aparente poderia ser obtido a partir das medições DSC. Como esperado, o transus β aparente diminuiu e aumentou com a adição de Nb e oxigênio, respectivamente. Além disso, foi possível estabelecer uma correlação linear entre o valor de Mo_{eq} e a β -transus aparente.

9. O aumento da dureza e da tensão de escoamento (compressão) com o aumento da concentração de elemento de liga foi provocado, principalmente, pela formação de solução sólida e pelo refinamento da fase α . O endurecimento por solução sólida foi causado pelo Nb e oxigênio, enquanto o refinamento microestrutural foi associado apenas ao Nb. A eficiência do endurecimento diminuiu à medida que a liga se tornou mais concentrada.

10. As ligas resfriadas em forno exibiram boa ductilidade em compressão, mesmo com a maior quantidade de oxigênio (0,40% em massa). O menor valor médio obtido para a deformação plástica foi de 0,20.

11. Os resultados sugeriram que o módulo de elasticidade aumenta bem lentamente com o aumento do teor de oxigênio. Uma vez que a mudança no módulo de elasticidade com o oxigênio é pequena, ele pode ser usado para melhorar a resistência mecânica das ligas de Ti-Nb, mantendo, simultaneamente, o módulo elástico baixo. Estas são propriedades importantes para ligas destinadas a aplicações ortopédicas.

12. Ambas as condições de resfriamento produziram resultados semelhantes com relação ao efeito do oxigênio. Enquanto o teor deste elemento intersticial afeta pouco o módulo de elasticidade, ele tem um efeito bastante considerável no aumento da resistência mecânica. Neste caso, as ligas com microestruturas martensíticas se mostraram mais interessantes para aplicações ortopédicas, por promoverem a obtenção de módulos de elasticidade menores.

13. Os módulos de elasticidade resultantes da taxa intermediária de resfriamento (ao ar) são valores intermediários, quando comparados aos obtidos pelos resfriamentos em água e em forno. Nas ligas com 15 e 17,5% de Nb, os módulos de elasticidade estão em faixas de valores bastante próximas às da condição de resfriamento em forno, sugerindo que as fases predominantes nestas ligas são a α e β . Para as ligas com teores de 20 e 22,5% de Nb, os valores encontrados estão mais próximos aos módulos de elasticidade da condição de resfriamento rápido (em água), sugerindo que há uma fração elevada de martensita α'' nessas composições.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os resultados obtidos neste trabalho permitem sugerir as seguintes investigações futuras:

- a. Realizar ensaios de tração para complementar a avaliação do comportamento mecânico das ligas estudadas;
- b. Fazer avaliação do efeito de tratamentos térmicos de envelhecimento nas propriedades de fadiga, corrosão-fadiga e tenacidade à fratura de ligas do sistema Ti-Nb-O;
- c. Realizar estudos de biocompatibilidade nas ligas estudadas; e
- d. Realizar desenvolvimento ou aperfeiçoamento de técnicas de manufatura/processamento das ligas para aplicação final.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDEL-HADY GEPREEL, M.; NIINOMI, M. Biocompatibility of Ti-alloys for long-term implantation. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 20, p. 407–415, abr. 2013.

AFONSO, C. R. M. et al. Influence of cooling rate on microstructure of Ti–Nb alloy for orthopedic implants. **Materials Science and Engineering: C**, v. 27, n. 4, p. 908–913, maio 2007.

AHMED, T.; RACK, H. J. Phase transformations during cooling in $\alpha+\beta$ titanium alloys. **Materials Science and Engineering: A**, v. 243, n. 1–2, p. 206–211, mar. 1998.

ALEIXO, G. T. et al. Effects of Omega Phase on Elastic Modulus of Ti–Nb Alloys as a Function of Composition and Cooling Rate. **Solid State Phenomena**, v. 138, p. 393–398, mar. 2008.

ALEIXO, G. T. **Obtenção, Caracterização Microestrutural e Mecânica de Ligas Ti–Nb–Sn Aplicadas em Implantes Ortopédicos**. [s.l.] Universidade Estadual de Campinas, 2009.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM F67. **Standard specification for unalloyed titanium, for surgical implant applications**, 2006.

ASM. ASM handbook Volume 2 - Properties and selection: Nonferrous alloys and special-purpose materials. **ASM Metals Handbook**, 1993.

AZIMZADEH, S.; RACK, H. J. Phase transformations in Ti–6.8Mo–4.5Fe–1.5Al. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 29, n. 10, p. 2455–2467, 1998.

BAI, Y. J. et al. Comparative study on the corrosion behavior of Ti–Nb and TMA alloys for dental application in various artificial solutions. **Materials Science and Engineering: C**, v. 31, n. 3, p. 702–711, abr. 2011.

BAK, G. R. et al. Effect of iron content on $\beta \rightarrow \alpha$ phase transformation behavior of Ti–5Al–xFe (x= 1, 2.5, 4) alloys during continuous cooling. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 8, n. 3, p. 2887–2897, maio 2019.

BANERJEE, S.; MUKHOPADHYAY, P. Phases and Crystal Structures. In: **Phase Transformations**. [s.l.] Pergamon Materials Series, 2007a. v. 12p. 1–86.

BANERJEE, S.; MUKHOPADHYAY, P. (EDS.). Diffusional Transformations. In: **Phase Transformations**. Pergamon Materials Series. Pergamon, 2007b. v. 12p. 555–716.

BANERJEE, S.; MUKHOPADHYAY, P. (EDS.). Martensitic Transformations. In: **Phase Transformations**. Pergamon Materials Series. Pergamon, 2007c. v. 12p. 257–376.

BANKS, W. A.; KASTIN, A. J. Aluminum-Induced neurotoxicity: Alterations in membrane function at the blood-brain barrier. **Neuroscience & Biobehavioral Reviews**, v. 13, n. 1, p. 47–53, mar. 1989.

BANUMATHY, S.; MANDAL, R. K.; SINGH, A. K. Structure of orthorhombic martensitic phase in binary Ti–Nb alloys. **Journal of Applied Physics**, v. 106, n. 9, p. 093518, nov. 2009.

BARTÁKOVÁ, S.; MÁLEK, J.; PRACHÁR, P. The Effect of Oxygen Addition on Microstructure and Mechanical Properties of Various Beta-Titanium Alloys. **JOM**, v. 72, n. 4, p. 1656–1663, 29 abr. 2020.

BOBBILI, R.; MADHU, V. Dynamic recrystallization behavior of a biomedical Ti–13Nb–13Zr alloy. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 59, p. 146–155, jun. 2016.

BÖNISCH, M. et al. Thermal stability and phase transformations of martensitic Ti–Nb alloys. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 14, n. 5, p. 055004, 12 mar. 2013.

BÖNISCH, M. et al. Composition-dependent magnitude of atomic shuffles in Ti–Nb martensites. **Journal of Applied Crystallography**, v. 47, n. 4, p. 1374–1379, 1 ago. 2014.

BÖNISCH, M. et al. Factors influencing the elastic moduli, reversible strains and hysteresis loops in martensitic Ti–Nb alloys. **Materials Science and Engineering: C**, v. 48, p. 511–520, mar. 2015.

BRIZUELA, A. et al. Influence of the Elastic Modulus on the Osseointegration of Dental Implants. **Materials**, v. 12, n. 6, p. 980, 25 mar. 2019.

CABRAL, H. J. R. **Estudos das Transformações de Fases Ocorridas em Ligas de Ti-Nb-Si Submetidas a Tratamentos Termomecânicos**. Universidade Federal de Sergipe, 2019.

CAMPO, K. N. et al. On the hardenability of Nb-modified metastable beta Ti-5553 alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 667, p. 211–218, maio 2016.

CHAI, Y. W. et al. Self-accommodation in Ti–Nb shape memory alloys. **Acta Materialia**, v. 57, n. 14, p. 4054–4064, ago. 2009.

CHANG, L. L.; WANG, Y. D.; REN, Y. In-situ investigation of stress-induced martensitic transformation in Ti–Nb binary alloys with low Young’s modulus. **Materials Science and Engineering: A**, v. 651, p. 442–448, jan. 2016.

CHEN, F.-W. et al. Effect of α morphology on the diffusional $\beta \leftrightarrow \alpha$ transformation in Ti–55531 during continuous heating: Dissection by dilatometer test, microstructure observation and calculation. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 702, p. 352–365, abr. 2017.

CHEN, Q.; THOUAS, G. A. Metallic implant biomaterials. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 87, p. 1–57, jan. 2015.

CONRAD, H. Effect of interstitial solutes on the strength and ductility of titanium. **Progress in Materials Science**, v. 26, n. 2–4, p. 123–403, jan. 1981.

COTTON, J. D. et al. State of the Art in Beta Titanium Alloys for Airframe Applications. **JOM**, v. 67, n. 6, p. 1281–1303, 19 jun. 2015.

CREMASCO, A. **Propriedades Mecânicas e Resistência à Corrosão de Ligas Ti-35Nb Aplicadas como Biomaterial**. Universidade de Campinas, 2008.

CREMASCO, A. et al. Correlations between aging heat treatment, ω phase precipitation and mechanical properties of a cast Ti–Nb alloy. **Materials & Design**, v. 32, n. 4, p. 2387–2390, abr. 2011a.

CREMASCO, A. et al. Effects of alloying elements on the cytotoxic response of titanium alloys. **Materials Science and Engineering: C**, v. 31, n. 5, p. 833–839, jul. 2011b.

CUI, C. et al. Titanium alloy production technology, market prospects and industry development. **Materials and Design**, v. 32, n. 3, p. 1684–1691, 2011.

DE LA CRUZ, M. M. T. **Efeito da adição de oxigênio na estabilidade e metaestabilidade de fases em ligas Ti-Nb aplicadas como biomaterial**. UNICAMP, 2011.

DOBROMYSLOV, A. V.; ELKIN, V. A. Martensitic transformation and metastable β -phase in binary titanium alloys with β -metals of 4-6 periods. **Journal de Physique IV (Proceedings)**, v. 112, p. 723–726, out. 2003.

DUERIG, T. W.; TERLINDE, G. T.; WILLIAMS, J. C. Phase transformations and tensile properties of Ti-10V-2Fe-3Al. **Metallurgical Transactions A**, v. 11, n. 12, p. 1987–1998, dez. 1980.

EISENBARTH, E. et al. Biocompatibility of β -stabilizing elements of titanium alloys. **Biomaterials**, v. 25, n. 26, p. 5705–5713, 2004.

FERABOLI, M.; FIORATO, S.; GRASSI, G. [Ballistocardiography and pregnancy]. **Minerva ginecologica**, v. 7, n. 12, p. 123–4, 30 jun. 1955.

FIKENI, L. et al. Effect of Nb content on the microstructure and mechanical properties of binary Ti-Nb alloys. **Materials Today: Proceedings**, v. 38, p. 913–917, 2021.

FOJT, J.; JOSKA, L.; MÁLEK, J. Corrosion behaviour of porous Ti–39Nb alloy for biomedical applications. **Corrosion Science**, v. 71, p. 78–83, jun. 2013.

FRAY, D. J. Advances in Titanium Production. In: **Encyclopedia of Materials: Science and Technology**. Elsevier, 2006. p. 1–7.

FRIÁK, M. et al. Theory-guided materials design of multi-phase Ti-Nb alloys with bone-matching elastic properties. **Materials**, v. 5, n. 10, p. 1853–1872, 2012.

GEETHA, M. et al. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review. **Progress in Materials Science**, v. 54, n. 3, p. 397–425, maio 2009.

GENG, F.; NIINOMI, M.; NAKAI, M. Observation of yielding and strain hardening in a titanium alloy having high oxygen content. **Materials Science and Engineering: A**, v. 528, n. 16–17, p.

5435–5445, jun. 2011.

GENG, T. et al. Thermodynamic assessment of the Nb–Si–Ti system. **Intermetallics**, v. 17, n. 5, p. 343–357, maio 2009.

GRASSELLINO, A. et al. Nitrogen and argon doping of niobium for superconducting radio frequency cavities: a pathway to highly efficient accelerating structures. **Superconductor Science and Technology**, v. 26, n. 10, p. 102001, 1 out. 2013.

GRIZA, S. et al. Microstructure and mechanical properties of hot rolled TiNbSn alloys. **Materials & Design (1980-2015)**, v. 56, p. 200–208, abr. 2014.

GUO, Q. et al. Aging response of the Ti–Nb system biomaterials with β -stabilizing elements. **Materials & Design**, v. 31, n. 10, p. 4842–4846, dez. 2010.

GUO, Y. et al. On the mechanical properties of TiNb based alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 571, p. 25–30, set. 2013.

HAN, M.-K. et al. Effect of Nb on the Microstructure, Mechanical Properties, Corrosion Behavior, and Cytotoxicity of Ti–Nb Alloys. **Materials**, v. 8, n. 9, p. 5986–6003, 9 set. 2015.

HANADA, S.; IZUMI, O. Transmission electron microscopic observations of mechanical twinning in metastable beta titanium alloys. **Metallurgical Transactions A**, v. 17, n. 8, p. 1409–1420, ago. 1986.

HENNIG, R. G. et al. Ab initio Ti–Zr–Ni phase diagram predicts stability of icosahedral TiZrNi quasicrystals. **Physical Review B**, v. 71, n. 14, p. 144103, 4 abr. 2005.

HOCHBERG, M. C. et al. Preferences in the management of osteoarthritis of the hip and knee: results of a survey of community-based rheumatologists in the United States. **Arthritis care and research : the official journal of the Arthritis Health Professions Association**, v. 9, n. 3, p. 170–176, jun. 1996.

HON, Y.-H.; WANG, J.-Y.; PAN, Y.-N. Composition/Phase Structure and Properties of Titanium–Niobium Alloys. **MATERIALS TRANSACTIONS**, v. 44, n. 11, p. 2384–2390, 2003.

IVANISHIN, M. M.; SKOBELEV, S. P. **On the efficient computation of the Green's function for doubly periodic structures by using the Kunmer's method of higher orders**. 2008 12th International Conference on Mathematical Methods in Electromagnetic Theory. **Anais...IEEE**, jun. 2008Disponível em: <<https://ieeexplore.ieee.org/document/4581058/>>

Jl, X. et al. Effect of oxygen addition on microstructures and mechanical properties of Ti-7.5Mo alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 737, p. 221–229, mar. 2018.

K. S. JEPSON, A. R. G. BROWN, AND J. A. G. Proceedings of the First International Conference on Titanium. **Anais...1970**

K, R. et al. Phase stability and elastic properties of β Ti–Nb–X (X = Zr, Sn) alloys: an ab initio density functional study. **Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering**, v. 25, n. 8, p. 085013, 1 dez. 2017.

KAUR, M.; SINGH, K. **Review on titanium and titanium based alloys as biomaterials for orthopaedic applications****Materials Science and Engineering C**Elsevier Ltd, , 1 set. 2019.

KERR, D. N. S. et al. **Aluminium Intoxication in Renal Disease**. Ciba Foundation symposium. **Anais...28 set. 2007**Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/9780470514306.ch8>>

KHUDHAIR, D. et al. Anodization parameters influencing the morphology and electrical properties of TiO₂ nanotubes for living cell interfacing and investigations. **Materials Science and Engineering: C**, v. 59, p. 1125–1142, fev. 2016.

KIM, H.-S.; KIM, W.-Y.; LIM, S.-H. Microstructure and elastic modulus of Ti–Nb–Si ternary alloys for biomedical applications. **Scripta Materialia**, v. 54, n. 5, p. 887–891, mar. 2006.

KIM, H. Y. et al. Mechanical Properties and Shape Memory Behavior of Ti–Mo–Ga Alloys. **MATERIALS TRANSACTIONS**, v. 45, n. 4, p. 1090–1095, 2004.

KIM, H. Y. et al. Martensitic transformation, shape memory effect and superelasticity of Ti–Nb binary alloys. **Acta Materialia**, v. 54, n. 9, p. 2419–2429, maio 2006.

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.

KIM, H. Y.; MIYAZAKI, S. Several Issues in the Development of Ti–Nb-Based Shape Memory

Alloys. **Shape Memory and Superelasticity**, v. 2, n. 4, p. 380–390, 28 dez. 2016.

KIM, J. I. et al. Shape memory characteristics of Ti–22Nb–(2–8)Zr(at.%) biomedical alloys. **Materials Science and Engineering: A**, v. 403, n. 1–2, p. 334–339, ago. 2005.

KIRMANIDOU, Y. et al. New Ti-Alloys and Surface Modifications to Improve the Mechanical Properties and the Biological Response to Orthopedic and Dental Implants: A Review. **BioMed Research International**, v. 2016, p. 1–21, 2016.

KORNILOV, I. I. Effect of oxygen on titanium and its alloys. **Metal Science and Heat Treatment**, v. 15, n. 10, p. 826–829, out. 1973.

KURODA, K. et al. **Preparation of Titanium Nitride (TiN $1-x-y$ C x O y) from Ti(OPr i) 4 - Triethanolamine Condensation Product by Pyrolysis**. MRS Proceedings. **Anais...** 25 fev. 1988Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1557/PROC-121-575>>

KWASNIAK, P. et al. Influence of oxygen content on the mechanical properties of hexagonal Ti—First principles calculations. **Materials Science and Engineering: A**, v. 590, p. 74–79, jan. 2014.

LAN, C. et al. Influence of oxygen content on the microstructure and mechanical properties of cold rolled Ti-32.5Nb-6.8Zr-2.7Sn-xO alloys after aging treatment. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 34, n. 11, p. 2100–2106, nov. 2018.

LEE, C. M.; JU, C. P.; CHERN LIN, J. H. Structure-property relationship of cast Ti-Nb alloys. **Journal of Oral Rehabilitation**, v. 29, n. 4, p. 314–322, abr. 2002.

LEE, W. S. et al. The Surface Variation of Ti-14Al-21 Nb as a Function of Temperature Under Ultrahigh Vacuum Conditions. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 137, n. 4, p. 1194–1196, 1 abr. 1990.

LI, Q. et al. Low Young's Modulus Ti–Nb–O with High Strength and Good Plasticity. **MATERIALS TRANSACTIONS**, v. 59, n. 5, p. 858–860, 2018a.

LI, Q. et al. Low Young's Modulus Ti–Nb–O with High Strength and Good Plasticity. **MATERIALS TRANSACTIONS**, v. 59, n. 5, p. 858–860, 2018b.

LI, T. et al. The influence of partitioning on the growth of intragranular α in near- β Ti alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 643, p. 212–222, set. 2015.

LIANG, S. X. et al. Development of a new β Ti alloy with low modulus and favorable plasticity for implant material. **Materials Science and Engineering: C**, v. 61, p. 338–343, abr. 2016.

LIU, C. et al. Interactions between interstitial oxygen and substitutional niobium atoms in Ti–Nb–O BCC alloys: First-principles calculations. **AIP Advances**, v. 10, n. 2, p. 025309, 1 fev. 2020.

LIU, H. et al. Mechanical properties and cytocompatibility of oxygen-modified β -type Ti–Cr alloys for spinal fixation devices. **Acta Biomaterialia**, v. 12, p. 352–361, jan. 2015.

LONG, M.; RACK, H. J. Titanium alloys in total joint replacement - A materials science perspective. **Biomaterials**, v. 19, n. 18, p. 1621–1639, 1998.

LOPES, E. S. N.; CREMASCO, A. ; ALEIXO, G. T. ; AFONSO, C. R. . ; C. R. A. **Phase Transformations during Aging Heat Treatments in Ti-30Nb alloy**. 11th Internacional Conference on Advanced Materials. **Anais...** Rio de Janeiro: 2009

LOPES, E. S. **Transformações de fases e relação entre microestrutura e propriedades mecânicas de ligas Ti-Nb-Fe para aplicações biomédicas: Concepção de implantes ortopédicos com rigidez gradual**. Universidade de Campinas, 2013.

LOPES, É. S. N. et al. Microstructure, Mechanical Properties, and Electrochemical Behavior of Ti-Nb-Fe Alloys Applied as Biomaterials. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 47, n. 6, p. 3213–3226, jun. 2016.

LUO, S. D. et al. High oxygen-content titanium and titanium alloys made from powder. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 836, p. 155526, set. 2020.

LÜTJERING, G.; WILLIAMS, J. C. Special Properties and Applications of Titanium. In: **Titanium**. [s.l.] Springer Berlin Heidelberg, 2003a. p. 329–356.

LÜTJERING, G.; WILLIAMS, J. C. Commercially Pure (CP) Titanium and Alpha Alloys. In: **Titanium**. [s.l.] Springer Berlin Heidelberg, 2003b. p. 149–175.

LUZ, A. R. et al. Characterization of the morphology, structure and wettability of phase dependent lamellar and nanotube oxides on anodized Ti-10Nb alloy. **Applied Surface Science**, v. 448, p. 30–40, ago. 2018.

MACLEOD, S. G. et al. Experimental and theoretical study of Ti-6Al-4V to 220 GPa. **Physical Review B**, v. 85, n. 22, p. 224202, 7 jun. 2012.

MANTANI, Y.; KUDOU, K. Effect of plastic deformation on material properties and martensite structures in Ti–Nb alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 577, n. SUPPL. 1, p. S448–S452, nov. 2013.

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

MANTANI, Y.; TAJIMA, M.; KUDOU, K. Effect of ageing on internal friction and elastic modulus of Ti–Nb alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 577, n. SUPPL. 1, p. 409–413, nov. 2013.

MARGOLIN, H.; FARRAR, P. The physical metallurgy of titanium alloys. **Ocean Engineering**, v. 1, n. 3, 1969.

MATERIALS, T. Heat treating. **Metal Finishing**, v. 101, n. 10, p. 87, out. 2003.

MATSUMOTO, H. et al. Composition dependence of young's modulus in Ti-V, Ti-Nb, and Ti-V-Sn alloys. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 37, n. 11, p. 3239–3249, nov. 2006.

MATSUURA, H. et al. Quantification of susceptibility artifacts produced on high-field magnetic resonance images by various biomaterials used for neurosurgical implants. Technical note. **Journal of neurosurgery**, v. 97, n. 6, p. 1472–1475, 2002.

MELLO, F. Z. D. **Avaliação da biofuncionalidade dos implantes da liga Ti-35Nb-7Zr comparados aos implantes comerciais de Ti-Cp**. Universidade de São Paulo, 2017.

MELLO, G. M. R. **Efeito de Elementos Betagênicos na Estabilidade de Fases e Propriedades de Ligas de Titânio para Implantes Ortopédicos**. FEM/UNICAMP, 2004.

MIN, X. et al. Effect of oxygen content on deformation mode and corrosion behavior in β -type

Ti-Mo alloy. **Materials Science and Engineering: A**, v. 684, p. 534–541, jan. 2017.

MINAMI, D. et al. First-principles study of transformation strains and phase stabilities in α'' and β Ti-Nb-X alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 716, p. 37–45, set. 2017.

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, p. 18–24, nov. 2006.

MOFFAT, D. L.; KATTNER, U. R. The stable and metastable Ti-Nb phase diagrams. **Metallurgical Transactions A**, v. 19, n. 10, p. 2389–2397, out. 1988.

MOSHOKOA, N. et al. **Effects of Mo content on the microstructural and mechanical properties of as-cast Ti-Mo alloys**. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. **Anais...**2019

NAG, S. **Influence of beta instabilities on the early stages of nucleation and growth of alpha in beta titanium alloys**. The Ohio State University, 2008.

NAG, S. et al. Non-classical homogeneous precipitation mediated by compositional fluctuations in titanium alloys. **Acta Materialia**, v. 60, n. 18, p. 6247–6256, 2012a.

NAG, S. et al. Non-classical homogeneous precipitation mediated by compositional fluctuations in titanium alloys. **Acta Materialia**, v. 60, n. 18, p. 6247–6256, out. 2012b.

NAKANO, T. Mechanical properties of metallic biomaterials. In: **Metals for Biomedical Devices**.

NEACSU, P. et al. In vitro performance assessment of new beta Ti–Mo–Nb alloy compositions. **Materials Science and Engineering: C**, v. 47, p. 105–113, fev. 2015.

NII, Y. et al. Effect of randomness on ferroelastic transitions: Disorder-induced hysteresis loop rounding in Ti-Nb-O martensitic alloy. **Physical Review B**, v. 82, n. 21, p. 214104, 8 dez. 2010.

NIINOMI, M. Mechanical properties of biomedical titanium alloys. **Materials Science and Engineering: A**, v. 243, n. 1–2, p. 231–236, mar. 1998.

NIINOMI, M. Recent research and development in titanium alloys for biomedical applications and healthcare goods. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 4, n. 5, p. 445–454, 12 jan. 2003.

NIINOMI, M. et al. Influence of oxygen on omega phase stability in the Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr alloy. **Scripta Materialia**, v. 123, p. 144–148, 2016.

NIINOMI, M.; NAKAI, M.; HIEDA, J. Development of new metallic alloys for biomedical applications. **Acta Biomaterialia**, v. 8, n. 11, p. 3888–3903, 2012.

OBARD, E. G. et al. The effect of oxygen on α'' martensite and superelasticity in Ti–24Nb–4Zr–8Sn. **Acta Materialia**, v. 59, n. 1, p. 112–125, jan. 2011.

OKAMOTO, G. Passive film of 18-8 stainless steel structure and its function. **Corrosion Science**, v. 13, n. 6, p. 471–489, jan. 1973.

OKAMOTO, H. O-Ti (Oxygen-Titanium). **Journal of Phase Equilibria and Diffusion**, v. 32, n. 5, p. 473–474, 13 out. 2011.

OZAKI, T. et al. Beta Ti Alloys with Low Young's Modulus. **MATERIALS TRANSACTIONS**, v. 45, n. 8, p. 2776–2779, 2004.

PATHAK, A. et al. Orthorhombic martensitic phase in Ti–Nb alloys: A first principles study. **Computational Materials Science**, v. 83, p. 222–228, fev. 2014.

PETERS, M.; LEYENS, C. **Titanium and Titanium Alloys**. Wiley, 2003.

PING, D. H. et al. TEM investigations on martensite in a Ti–Nb-based shape memory alloy. **Scripta Materialia**, v. 54, n. 7, p. 1305–1310, 2006.

QAZI, J. I.; RACK, H. J.; MARQUARDT, B. High-strength metastable beta-titanium alloys for biomedical applications. **JOM**, v. 56, n. 11, p. 49–51, nov. 2004.

QIU, K. J. et al. Microstructure, mechanical properties, castability and in vitro biocompatibility of Ti–Bi alloys developed for dental applications. **Acta Biomaterialia**, v. 15, p. 254–265, mar. 2015.

RAGANYA, M. L. et al. **The microstructural and mechanical characterization of the β -type Ti-11.1Mo-10.8Nb alloy for biomedical applications.** IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. **Anais...**2019

RAMAROLAHY, A. et al. 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**, v. 9, p. 83–90, maio 2012.

RHOADS, L. S. et al. Cytotoxicity of nanostructured vanadium oxide on human cells in vitro. **Toxicology in Vitro**, v. 24, n. 1, p. 292–296, fev. 2010.

RONG, W.; DUNLOP, G. L. The crystallography of secondary carbide precipitation in high speed steel. **Acta Metallurgica**, v. 32, n. 10, p. 1591–1599, out. 1984.

ROVERI DAL BÓ, M.; CARAM JUNIOR, R. **AVALIAÇÃO MICROESTRUTURAL DE NOVAS LIGAS DE TITÂNIO DO SISTEMA Ti-Nb-Fe-Sn (TNFS) PARA APLICAÇÕES BIOMÉDICAS.** XXV Congresso de Iniciação Científica da Unicamp. **Anais...**21 out. 2017Disponível em: <<http://proceedings.galoa.com.br/proceedings/95/papers/77899>>

SALLOOM, R. et al. First principles calculations on the effect of interstitial oxygen on phase stability and β – α'' martensitic transformation in Ti–Nb alloys. **Journal of Materials Science**, v. 53, n. 16, p. 11473–11487, 9 ago. 2018.

SEVERINO MARTINS, J. R.; GRANDINI, C. R. Structural characterization of Ti-15Mo alloy used as biomaterial by Rietveld method. **Journal of Applied Physics**, v. 111, n. 8, p. 083535, 15 abr. 2012.

SIVA, T.; SATHIYANARAYANAN, S. Self healing coatings containing dual active agent loaded urea formaldehyde (UF) microcapsules. **Progress in Organic Coatings**, v. 82, p. 57–67, 2015.

SOUDRY, M. et al. Total knee arthroplasty without patellar resurfacing. **Clinical orthopaedics and related research**, n. 205, p. 166–70, abr. 1986.

STRÁSKÝ, J. et al. Increasing strength of a biomedical Ti-Nb-Ta-Zr alloy by alloying with Fe, Si and O. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 71, p. 329–336, jul. 2017.

SUZUKI, A. K. et al. Appraising the potential of Zr-based biomedical alloys to reduce magnetic resonance imaging artifacts. **Scientific Reports**, v. 10, n. 1, p. 2621, 14 dez. 2020.

TAKESUE, N. et al. Single-crystal growth of Ti–Nb–Ta–Zr–O alloys and measurement of elastic properties. **Journal of Crystal Growth**, v. 311, n. 12, p. 3319–3324, jun. 2009.

TAN, M. H. C. et al. Effect of niobium content on the microstructure and Young's modulus of Ti-xNb-7Zr alloys for medical implants. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 99, p. 78–85, nov. 2019.

TANE, M. et al. Low Young's modulus in Ti-Nb-Ta-Zr-O alloys: Cold working and oxygen effects. **Acta Materialia**, v. 59, n. 18, p. 6975–6988, 2011.

TAVARES, A. M. G. et al. Influence of Si addition on the microstructure and mechanical properties of Ti–35Nb alloy for applications in orthopedic implants. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 51, p. 74–87, nov. 2015.

TAVARES, A. M. L. G. et al. Role of silicon in the microstructural development and properties of Ti-15Nb-xSi alloys for biomedical applications. **Materials Research**, v. 24, n. 3, 2021.

TOBE, H. et al. Effect of Nb content on deformation behavior and shape memory properties of Ti–Nb alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 577, p. S435–S438, nov. 2013.

VASCONCELOS, Y. O polêmico nióbio. **Revista Pesquisa Fapesp**, v. 277, p. 64–69, 2019.

VERSTRAETEN, S. V.; AIMO, L.; OTEIZA, P. I. Aluminium and lead: molecular mechanisms of brain toxicity. **Archives of Toxicology**, v. 82, n. 11, p. 789–802, nov. 2008.

VINET, L.; ZHEDANOV, A. A “missing” family of classical orthogonal polynomials. **lbge**, 7 nov. 2010.

WANG, K. The use of titanium for medical applications in the USA. **Materials Science and Engineering A**, v. 213, n. 1–2, p. 134–137, 15 ago. 1996.

WANG, X. L. et al. Role of oxygen in stress-induced ω phase transformation and $\{3\ 3\ 2\} \langle 1\ 1\ 3 \rangle$ mechanical twinning in β Ti–20V alloy. **Scripta Materialia**, v. 96, p. 37–40, fev. 2015.

WANG, Y. Biadaptability: An Innovative Concept for Biomaterials. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 32, n. 9, p. 801–809, set. 2016.

WEI, L. S. et al. Effects of oxygen concentration and temperature on deformation behavior of Ti-Nb-Zr-Ta-O alloys. **Scripta Materialia**, v. 123, p. 55–58, out. 2016.

WEI, Q. et al. Influence of oxygen content on microstructure and mechanical properties of Ti-Nb-Ta-Zr alloy. **Materials and Design**, v. 32, n. 5, p. 2934–2939, 2011.

YAN, M. et al. Review of effect of oxygen on room temperature ductility of titanium and titanium alloys. **Powder Metallurgy**, v. 57, n. 4, p. 251–257, 7 set. 2014.

YILMAZ, E. et al. Mechanical properties and electrochemical behavior of porous Ti-Nb biomaterials. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 87, p. 59–67, nov. 2018.

YU, S. Y.; SCULLY, J. R.; VITUS, C. M. Influence of Niobium and Zirconium Alloying Additions on the Anodic Dissolution Behavior of Activated Titanium in HCl Solutions. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 148, n. 2, p. B68, 2001.

ZHANG, Y. et al. Mechanical and biological properties of Ti-(0–25 wt%)Nb alloys for biomedical implants application. **Regenerative Biomaterials**, v. 7, n. 1, p. 119–127, 1 fev. 2020.

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, 1 jun. 2001.

ZHANG, Z. et al. Nanostructured Hydroxyapatite Coatings for Improved Adhesion and Corrosion Resistance for Medical Implants. **MRS Proceedings**, v. 703, p. V7.5, 15 jan. 2001.

ZHENG, Y.; BANERJEE, D.; FRASER, H. L. A nano-scale instability in the β phase of dilute Ti-Mo alloys. **Scripta Materialia**, v. 116, p. 131–134, 2016.