



**Universidade Estadual de Campinas
Faculdade de Engenharia Mecânica**

Maria Fernanda Costa de Melo

**Investigação das Condições de Processamento da
Liga Ti-19Nb-2,5Fe-6Sn: Determinação da
Temperatura Beta Transus e Impacto da Taxa de
Resfriamento na Precipitação da Fase α (alpha)**

Campinas/SP

2024

Maria Fernanda Costa de Melo

**Investigação das Condições de Processamento da Liga
Ti-19Nb-2,5Fe-6Sn: Determinação da Temperatura Beta
Transus e Impacto da Taxa de Resfriamento na Precipitação
da Fase α (alpha)**

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

Orientador: Prof^o. Dr. Rodrigo José Contieri

Coorientador: Prof^o. Dr. Rubens Caram Júnior

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO
FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELA
ALUNA MARIA FERNANDA COSTA DE MELO
E ORIENTADA PELO PROF. DR. RODRIGO
JOSÉ CONTIERI

.....
ASSINATURA DO(A) ORIENTADOR(A)

Campinas/SP , 08 de março de 2024

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Elizangela Aparecida dos Santos Souza - CRB 8/8098

M491i Melo, Maria Fernanda Costa de, 1994-
Investigação das condições de processamento da liga Ti-19Nb-2,5Fe-6Sn :
determinação da temperatura beta transus e impacto da taxa de resfriamento
na precipitação da fase alfa / Maria Fernanda Costa de Melo. – Campinas, SP :
[s.n.], 2024.

Orientador: Rodrigo José Contieri.
Coorientador: Rubens Caram Júnior.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade
de Engenharia Mecânica.

1. Ligas de titânio. 2. Transição de fase. 3. Biomaterial. 4. Microestrutura. 5.
Resfriamento. I. Contieri, Rodrigo José, 1979-. II. Caram Júnior, Rubens,
1958-. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia
Mecânica. IV. Título.

Informações Complementares

Título em outro idioma: Investigation of the processing conditions of the
Ti-19Nb-2,5Fe-6Sn : determination of beta transus temperature and impact of cooling rate on
alpha phase precipitaton

Palavras-chave em inglês:

Titanium alloys
Phase transition
Biomaterial
Microstructure
Cooling

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Titulação: Mestra em Engenharia Mecânica

Banca examinadora:

Rodrigo José Contieri [Orientador]
Alessandra Cremasco
Carlos Triveño Rios

Data de defesa: 08-03-2024

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Mecânica

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

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0009-0005-7083-2085>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/1968510430273360>

**Universidade Estadual de Campinas
Faculdade de Engenharia Mecânica**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO

**Investigação das Condições de Processamento da Liga
Ti-19Nb-2,5Fe-6Sn: Determinação da Temperatura Beta
Transus e Impacto da Taxa de Resfriamento na Precipitação
da Fase α (alpha)**

Autor: Maria Fernanda Costa de Melo

Orientador: Prof^o. Dr. Rodrigo José Contieri

Coorientador: Prof^o. Dr. Rubens Caram Júnior

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:

Professor Dr. Rodrigo José Contieri, Presidente
Universidade Estadual de Campinas

Professor Dra. Alessandra Cremasco
Universidade Estadual de Campinas

Professor Dr. Carlos Triveño Rios
Universidade Federal do ABC

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/SP

2024

Dedicatória

Dedico a conclusão deste trabalho aos meus pais, Lucimar e Cristiane, aos meus irmãos, Maria Eduarda, Luiz Henrique e a minha companheira Júlia Costa Justo.

Agradecimentos

Manifesto minha sincera gratidão às diversas pessoas com as quais compartilhei vivências e que me proporcionaram auxílio durante este período crucial da minha trajetória. Igualmente, expresso meu reconhecimento aos órgãos fomentadores deste trabalho.

À Deus por estar comigo nesta trajetória, sempre ao meu lado. Reconheço e valorizo profundamente minha família, cujo amor, carinho e paciência foram fundamentais e insubstituíveis em minha caminhada.

Desejo expressar minha profunda gratidão ao Prof. Dr. Rubens Caram Jr. e ao Prof. Dr. Rodrigo Contieri pela orientação proporcionada e pela confiança depositada em minha pessoa e a Prof. Dra. Alessandra Cremasco pelos ensinamentos e discussões enriquecedoras no laboratório.

Minha gratidão se estende aos colegas e colaboradores do Laboratório de Metalurgia Física: Letícia Starck, Isabella Lancini, Gustavo Reis, Caio Chausse, Matheus Wischi, Márcio Sangali, Márcia Taipina, Gilberto Prandi, Matheus Valentim, João Felipe Rodrigues e Felipe Palacio por seu convívio enriquecedor e amizade sincera.

Este trabalho foi concretizado graças ao apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) que concedeu à bolsa para minha pesquisa - Código de Financiamento 001.

Por fim, agradeço todo o suporte que a minha família e a minha amada me proporcionaram nessa jornada até o final deste trabalho.

"Todas as vitórias ocultam uma abdicação."

Simone de Beauvoir

Resumo

A crescente visibilidade que o titânio e suas ligas têm ganhado nos últimos tempos é resultado da demanda crescente por materiais de alta performance em diversas aplicações. Essa notável proeminência abrange diversos setores, com destaque particular para a indústria médica, onde o titânio e suas ligas têm demonstrado especial interesse. As características que tornam o titânio e suas ligas tão atrativos na área da saúde, medicina e odontologia são sua capacidade de serem biocompatíveis e biofuncionais. Neste contexto de crescente atenção, esta dissertação se concentra na análise das condições de processamento da liga Ti-19Nb-2,5Fe-6Sn. O objetivo deste trabalho é investigar a liga através de uma análise criteriosa das condições de processamento, com foco principal na investigação da temperatura β transus e como a taxa de resfriamento influencia a precipitação da fase α . As amostras foram preparadas por fusão a arco, homogeneizadas através de tratamento térmico e deformadas plasticamente em alta temperatura, seguidas de tratamentos térmicos posteriores. Devido à sua composição, esta liga é interessante por apresentar um nível relevante de limite de escoamento combinado com um módulo de elasticidade reduzido. Logo, a investigação da temperatura β transus torna-se pertinente para o desenvolvimento da liga e estudo da melhor rota de processamento. Para tanto, foi utilizada uma abordagem que combina análise termodinâmica com ensaios de análise térmica, utilizando a técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC), além de experimentos práticos de solubilização e resfriamento rápido em água. Outro aspecto crítico deste estudo é a imposição de diferentes taxas de resfriamento às amostras, as quais possuem características de liga beta metaestável. A partir de temperaturas dentro do campo de existência da fase β , visando a análise da precipitação da fase α e como as condições de resfriamento podem influenciar esse processo, afetando não apenas sua precipitação, mas também sua morfologia. Os resultados obtidos indicam que a temperatura da β transus está situada entre 700°C e 750°C. Essas variações podem estar relacionadas ao teor de oxigênio presente na liga, assim como à presença do Sn, o qual exerce influência sobre essa temperatura de transição. Além disso, altas taxas de resfriamento resultaram na formação apenas da fase β metaestável, enquanto taxas mais baixas permitiram a precipitação parcial da fase α estável. Taxas de resfriamento mais elevadas resultaram em uma precipitação intragranular mais intensa, em comparação com a precipitação intergranular. Isso foi acompanhado por valores máximos de 460 HV e 100 GPa para dureza Vickers e módulo de elasticidade, respectivamente, destacando a importância do controle das taxas de resfriamento para a microestrutura desejada nas ligas de Ti-Nb-Sn-Fe.

Palavras-chave: ligas de titânio; beta metaestável; transformação de fases; temperatura *beta-transus*; taxa de resfriamento .

Abstract

The increasing visibility that titanium and its alloys have gained in recent times is the result of the growing demand for high-performance materials in various applications. This notable prominence spans several sectors, with particular emphasis on the medical industry, where titanium and its alloys have shown special interest. The characteristics that make titanium and its alloys so attractive in the field of health, medicine, and dentistry are their capacity to be biocompatible and biofunctional. In this context of increasing attention, this dissertation focuses on the analysis of the processing conditions of the Ti-19Nb-2.5Fe-6Sn alloy. The aim of this work is to investigate the alloy through a careful analysis of processing conditions, with a main focus on the investigation of the β transus temperature and how the cooling rate influences the precipitation of the α phase. The samples were prepared by arc melting, homogenized through heat treatment, and plastically deformed at high temperature, followed by subsequent heat treatments. Due to its composition, this alloy is interesting for presenting a relevant level of yield strength combined with a reduced modulus of elasticity. Therefore, the investigation of the β transus temperature becomes pertinent for the development of the alloy and study of the best processing route. For this purpose, an approach that combines thermodynamic analysis with thermal analysis tests, using the differential scanning calorimetry (DSC) technique, as well as practical experiments of solutionizing and rapid cooling in water, was used. Another critical aspect of this study is the imposition of different cooling rates on the samples, which have characteristics of a metastable beta alloy. From temperatures within the existence field of the β phase, aiming at the analysis of the precipitation of the α phase and how the cooling conditions can influence this process, affecting not just its precipitation, but also its morphology. The results obtained indicate that the β transus temperature is situated between 700°C and 750°C. These variations may be related to the oxygen content present in the alloy, as well as to the presence of Sn, which influences this transition temperature. Furthermore, high cooling rates resulted in the formation of only the metastable β phase, while lower rates allowed the partial precipitation of the stable α phase. Higher cooling rates resulted in more intense intragranular precipitation, compared to intergranular precipitation. This was accompanied by maximum values of 460 HV and 100 GPa for Vickers hardness and modulus of elasticity, respectively, highlighting the importance of controlling the cooling rates for the desired microstructure in the Ti-Nb-Sn-Fe alloys.

Keywords: Titanium alloys; beta metastable; phase transformation; β -transus temperature; cooling rate .

Lista de ilustrações

Figura 1 – (A) Radiografias anteroposteriores da pelve revelaram osteoartrite unilateral com estreitamento acentuado do espaço articular no quadril direito. Posteriormente, (B) o paciente passou por artroplastia total nesse quadril, envolvendo a aplicação de uma haste femoral e copo acetabular sem cimento, com uma interface metal-sobre-polietileno (PIVEC et al., 2012).	17
Figura 2 – Resistência mecânica específica de diversos materiais metálicos (HURLESS, 2016)	18
Figura 3 – Esponja de Ti produzida pelo processo Kroll (SUBRAMANYAM, 1993)	22
Figura 4 – Evolução da aplicação do Ti e suas ligas na indústria aeronáutica desde 1950 (VENKATESH; BOYER, 2016)	23
Figura 5 – Arranjos cristalinos do Ti: (a) arranjo atômico hexagonal compacto da fase α e (b) arranjo atômico cúbico de corpo centrado da fase β (LÜTJERING; WILLIAMS, 2007).	25
Figura 6 – Efeito da adição de elementos de liga na temperatura β - <i>transus</i> em ligas de titânio (LÜTJERING; WILLIAMS, 2007)	26
Figura 7 – Diagrama parcial de ligas de Ti com elementos β estabilizadores e indicação de ligas de Ti comerciais (% em peso).	28
Figura 8 – Diagrama de fase do cálculo da estabilidade de α/β e metaestabilidade de ω/β . Onde a parte marcada representa a existência de duas fases e o gap dentro da mistura de ω/β (BÖNISCH et al., 2017)	35
Figura 9 – Mapa de Ashby de ligas biomédicas de Ti com composições e propriedades mostradas na Tabela 3 (BÓ et al., 2018), adaptado pela autora	35
Figura 10 – Organograma da divisão das etapas do trabalho.	38
Figura 11 – Detalhes do forno fusão a arco voltaico.	41
Figura 12 – Mufla EDG, modelo 7000	41
Figura 13 – Forja rotativa FENN, modelo 2H.	42
Figura 14 – a) Amostra com diâmetro de 10mm b) Amostra com diâmetro 5mm	42
Figura 15 – Máquina de Corte Struers Accutom - 10	43
Figura 16 – Equipamento análise fluorescência Shimadzu EDX7000	44
Figura 17 – Analisador de O e N Leco modelo TC400.	44
Figura 18 – Microscópio Eletrônico de Varredura de bancada Hitachi, modelo TM-1000.	45
Figura 19 – Arranjo da interação do feixe de raios-X com átomos da estrutura cristalina utilizado na dedução da lei de Bragg. Adaptado de (CALLISTER et al., 2000)	45
Figura 20 – Equipamento de difração de raios-X Panalytical, modelo X-Pert Pro.	46
Figura 21 – Esquema reduzido do funcionamento da Difração de Raio-X (DALBÓ, 2017)	46
Figura 22 – Equipamento CSM Instruments - Nanodurômetro	48

Figura 23 – Equipamento NETZSCH STA 449	49
Figura 24 – Arranjo utilizado para o registro da evolução de temperaturas nas amostras durante resfriamento: (a) Amostra com orifício e (b) Amostra com termopar tipo K.	49
Figura 25 – Forno tubular com aquecimento resistivo com controle eletrônico de temperaturas.	50
Figura 26 – a) Disposição do termopar inserido na amostra b) Multímetro acoplado no termopar para aferição da temperatura	51
Figura 27 – Esquema para tratamento das diferentes taxas de arrefecimento	51
Figura 28 – Forno tubular com aquecimento resistivo com controle eletrônico de temperaturas: (a) unidade de aquecimento móvel, (b) Tubo de quartzo e (c) Dispositivo de aquisição de dados	52
Figura 29 – Microestrutura da liga Ti-19Nb-2,5Fe-6Sn após solubilização e resfriamento rápido: imagem MEV, elétrons retroespalhados (a) e microscopia eletrônica de transmissão (b), MET(BÓ et al., 2018)	54
Figura 30 – Padrão de difração de raios-X da liga Ti-19Nb-2,5Fe-6Sn após solubilização e resfriamento rápido.	55
Figura 31 – Diagrama de fases parcial Ti-Nb estável e metaestável calculado mostrando a liga Ti-19Nb (ZHANG; LIU; JIN, 2001) adaptado pela autora.	57
Figura 32 – Evolução do fluxo de calor (DSC) durante o ciclo de aquecimento de uma amostra ST/WQ da liga Ti-19Nb-2.5Fe-6Sn	58
Figura 33 – Diagrama de equilíbrio da liga Ti-19Nb-6Sn-2.5Fe (software ThermoCalc® usando o banco de dados TCTI4)	60
Figura 34 – (a) Efeito da adição de Sn sobre a temperatura de transição β <i>transus</i> e (b) porcentagem de incremento sobre a temperatura decorrente da adição de Sn. Os resultados foram obtidos a partir do diagrama de equilíbrio de fases (software ThermoCalc® usando o banco de dados TCTI4, VIDE APÊNDICE)	62
Figura 35 – Padrão de difração e imagens de microscopia eletrônica de varredura da liga Ti-19Nb-2,5Fe-6Sn solubilizada a 1000 °C por 1h seguida de resfriamento rápido em água a partir de diferentes temperaturas de tratamento isotérmico durante 30 minutos.	63
Figura 36 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura da liga Ti-19Nb-2,5Fe-6Sn temperatura de 700 °C.	64
Figura 37 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura da liga Ti-19Nb-2,5Fe-6Sn temperatura de 730 °C.	65
Figura 38 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura da liga Ti-19Nb-2,5Fe-6Sn temperatura de 740 °C.	65
Figura 39 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura da liga Ti-19Nb-2,5Fe-6Sn temperatura de 745 °C.	66

Figura 40 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura da liga Ti-19Nb-2,5Fe-6Sn temperatura de 750 °C.	66
Figura 41 – Padrões de difração de raios-X de amostras processadas sob diferentes taxas de resfriamento.	68
Figura 42 – Imagens MEV das amostras RA.	69
Figura 43 – Imagens MEV das amostras resfriada dentro do quartzo.	70
Figura 44 – Imagens MEV das amostras resfriada dentro do forno.	71
Figura 45 – Imagens de MEV das amostras resfriadas sob diferentes condições de resfriamento: Alta (a), Intermediária (b) e Baixa (c).	72
Figura 46 – Padrão de dureza Vickers e Módulo de Elasticidade das amostras processadas sob diferentes taxas de resfriamento.	73

Lista de tabelas

Tabela 1 – Classificação do Ti CP (Ti comercialmente puro) (ASTM B 348-78).	22
Tabela 2 – Teor mínimo de elementos β estabilizadores necessários para reter totalmente a fase β no resfriamento rápido (KOLLI; DEVARAJ, 2018)- adaptada pela autora	26
Tabela 3 – Propriedades mecânicas e custo de ligas mostradas na Figura 8	36
Tabela 4 – Massa dos elementos empregada na preparação de lingote de 120 g da liga Ti-19Nb-2,5Fe-6Sn (% em peso).	39
Tabela 5 – Análise composicional após homogeneização e análise dos elementos intersticiais (% em peso).	55
Tabela 6 – Taxas de resfriamento para as três condições de resfriamento.	68

Lista de abreviaturas e siglas

Letras Gregas

α	fase alfa das ligas de titânio
β	fase beta das ligas de titânio
ω	fase ômega das ligas de titânio
α'	fase alfa uma linha das ligas de titânio
α''	fase alfa duas linhas das ligas de titânio

Abreviações

AT	Análise térmica
Al_{eq}	Alumínio equivalente
CCC	Cúbico de corpo centrado
FRX	Fluorescência de Raio-X
DIL	Dilatometria
DRX	Difração de Raio-X
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i> (Calorimetria diferencial de varredura)
DTA	<i>Differential Thermal Analysis</i> (Análise térmica diferencial)
HC	Hexagonal Compacta
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MO	Microscopia Óptica
MO_{eq}	Molibdênio equivalente
ST	<i>Solution Treatment</i> (Tratamento em Solução)
TA	Temperatura alta
T_β	Temperatura da beta <i>transus</i>
WQ	<i>Water Quenching</i> (Resfriado em água)

Siglas

ASTM	American Society for Materials and Testing
CALPHAD	Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry
CBMM	Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
LABMET	Laboratório de Metalurgia Física e Solidificação
UNICAMP	Universidade Estadual de Campinas

Sumário

1	INTRODUÇÃO	16
1.1	Considerações gerais sobre titânio e suas ligas	16
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1	Titânio e suas ligas	21
2.2	Metalurgia das ligas titânio	24
2.3	Tipos de Ligas de Ti	27
2.4	Sistema Ti-Nb-Sn-Fe	28
2.5	Simulação Termodinâmica de Diagrama de Fases	35
3	MATERIAIS E MÉTODOS	38
3.1	Preparação das amostras	39
3.1.1	Fusão em forno a arco	39
3.1.2	Homogeneização	40
3.1.3	Conformação plástica e usinagem	40
3.2	Caracterização	43
3.2.1	Composição química	43
3.2.2	Análise microestrutural	43
3.2.3	Análise metalográfica	45
3.2.4	Difração de raios-X	46
3.2.5	Microscopia Eletrônica de Varredura	47
3.2.6	Caracterização mecânica	47
3.3	Determinação temperatura β <i>transus</i>	48
3.4	Efeito da taxa de resfriamento na precipitação na fase α	51
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	53
4.1	Caracterização inicial das amostras - Etapa 0 e I	53
4.2	Determinação da β- <i>transus</i> - Etapa II	55
4.3	Efeitos da taxa de resfriamento na precipitação da fase α - Etapa II	67
5	CONCLUSÃO	74
6	SUGESTÕES TRABALHOS FUTUROS	75
	REFERÊNCIAS	76

1 Introdução

1.1 Considerações gerais sobre titânio e suas ligas

O uso de implantes na reabilitação de funções do corpo humano ocorre há milhares de anos e está intimamente associado ao desenvolvimento da humanidade (RATNER; ZHANG, 2020). Evidências da antropologia e da arqueologia sugerem que civilizações antigas, como a grega, a egípcia e as pré-colombianas nas Américas, já faziam uso de materiais estranhos ao corpo humano na tentativa de recuperar suas funções (HILDEBRAND, 2013). As primeiras tentativas de uso de implantes provavelmente ocorreram no período neolítico e descobertas arqueológicas recentes indicam que o homem de Neandertal conseguia superar a perda de membros, possivelmente com o emprego de ferramentas e dispositivos (HILDEBRAND, 2013). As primeiras tentativas de aplicação de implantes no corpo humano estavam provavelmente relacionadas ao reparo de dentes e, nesse sentido, eram empregados madeira, marfim e dentes de animais (HILDEBRAND, 2013).

Atualmente, o uso de implantes no corpo humano é parte fundamental da medicina e da odontologia. Nesse contexto, são aplicados rotineiramente os biomateriais, que são materiais que apresentam como características principais a biocompatibilidade (não afetam negativamente o sistema biológico) e a biofuncionalidade (exibem comportamento mecânico adequado para desempenhar as funções projetadas) (RATNER et al., 2013). Os biomateriais podem ser cerâmicos, poliméricos ou metálicos. Na ortopedia, um exemplo já considerado clássico e que pode utilizar essas três classes de material refere-se à cirurgia de artroplastia total do quadril (HU; YOON, 2018; FREITAS, 2003; HUO et al., ; PIVEC et al., 2012). Nesse procedimento, como resultado de acidentes ou enfermidades, a articulação do quadril deve ser reparada pela substituição total ou parcial de suas partes e o reparo pode envolver o implante de três componentes: o acetábulo, confeccionado em material polimérico, que é fixado no quadril, a haste femoral, fabricada em material metálico, que é implantada no fêmur do paciente e, finalmente, uma esfera cerâmica que permite o acoplamento da haste femoral ao acetábulo (GAVIRIA et al., 2014). Um exemplo de aplicação destes implantes pode ser visualizado na Figura 1. Na odontologia, materiais metálicos, cerâmicos e poliméricos são também constantemente empregados no reparo ou substituição de tecidos duros. A odontologia, por décadas, fez uso intenso da amálgama, um material metálico à base de prata e mercúrio, no reparo de dentes. Mais recentemente, a amálgama foi substituída por materiais poliméricos sensíveis à foto-polimerização. Materiais cerâmicos são atualmente, muito empregados no restauro dental. Um avanço tido como fundamental na odontologia refere-se aos implantes de materiais metálicos. Nesse caso, componentes à base de titânio são aplicados em substituição à raiz do dente, implantados nos ossos mandibular e maxilar, o que permite a sustentação mecânica de próteses, permitindo principalmente a recuperação da função mastigatória,

função da fala e possibilita ainda a recuperação estética do paciente (GAVIRIA et al., 2014). O uso de titânio no reparo ou substituição de tecidos duros teve início a partir de uma descoberta acidental pelo médico sueco Per-Ingvar Brånemark, no início dos anos 50. Ao investigar fenômenos de cicatrização em ossos de animais, Brånemark notou intensa interação entre folhas de titânio e o tecido ósseo. Essas observações permitiram constatar a elevada biocompatibilidade do titânio e levaram Brånemark a introduzir o conceito de osséo-integração, que revolucionou os procedimentos de implante na medicina e na odontologia (RAJPUT et al., 2016).

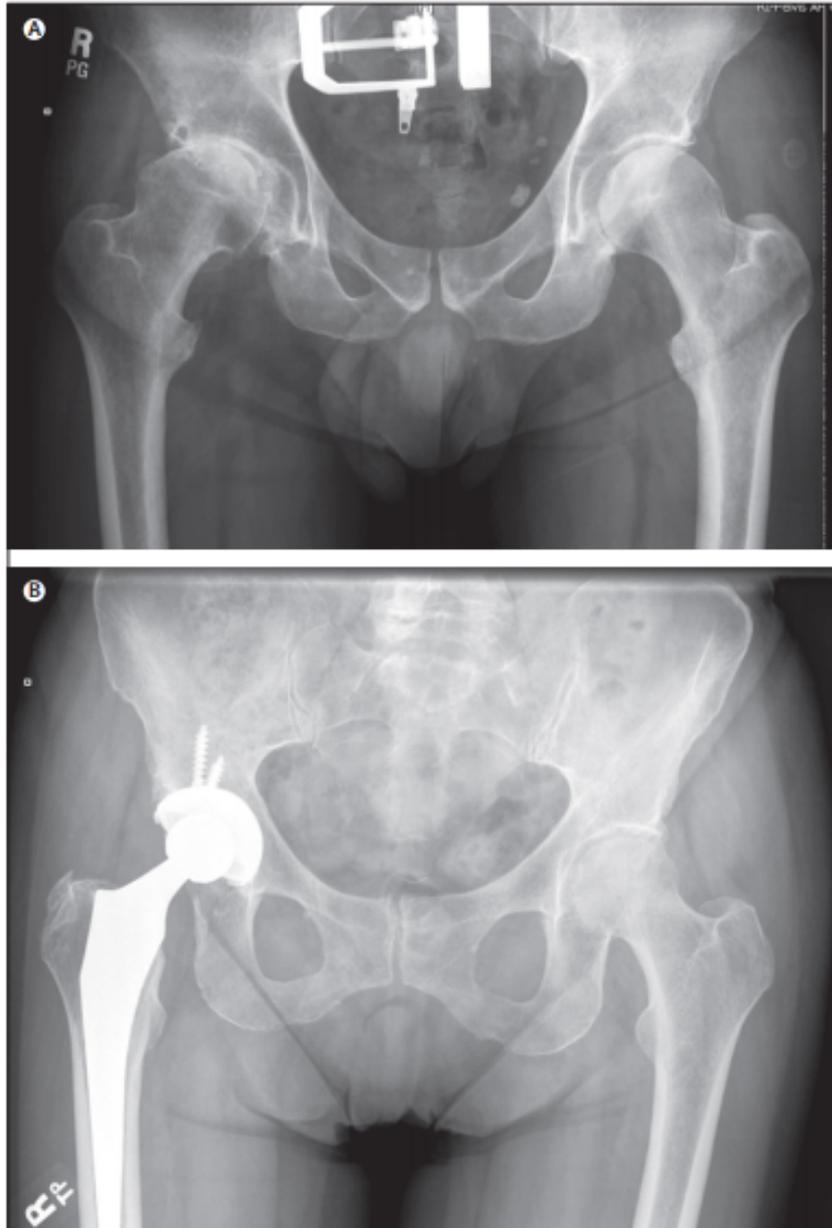


Figura 1 – (A) Radiografias anteroposteriores da pelve revelaram osteoartrite unilateral com estreitamento acentuado do espaço articular no quadril direito. Posteriormente, (B) o paciente passou por artroplastia total nesse quadril, envolvendo a aplicação de uma haste femoral e copo acetabular sem cimento, com uma interface metal-sobre-polietileno (PIVEC et al., 2012).

O Ti CP (comercialmente puro) apresenta resistência mecânica elevada quando comparada a de outros metais puros. Mesmo assim, essa resistência não é suficiente em diversas aplicações, o que levou ao desenvolvimento das ligas de titânio (LÜTJERING; WILLIAMS, 2007). O Ti é um elemento que exibe transformação alotrópica; da temperatura ambiente até a temperatura de 882,5 °C sua forma estável é a fase α , com estrutura cristalina HC. A partir dessa temperatura, o Ti apresenta estrutura cristalina CCC, definida como fase β . A adição de elementos de liga ao Ti, sua alotropia e a imposição de diferentes rotas de processamento resultam em uma ampla variedade de microestruturas constituídas por fases estáveis e metaestáveis. As ligas de Ti podem apresentar resistência mecânica superior a 1.300 MPa e densidade próxima a de 4,5 g/cm³, que é pouco maior que a metade da densidade dos aços (HURLESS, 2016). As ligas de Ti podem apresentar resistência específica muito elevada, principalmente quando comparada a de outros materiais metálicos, como indica a Figura 2.

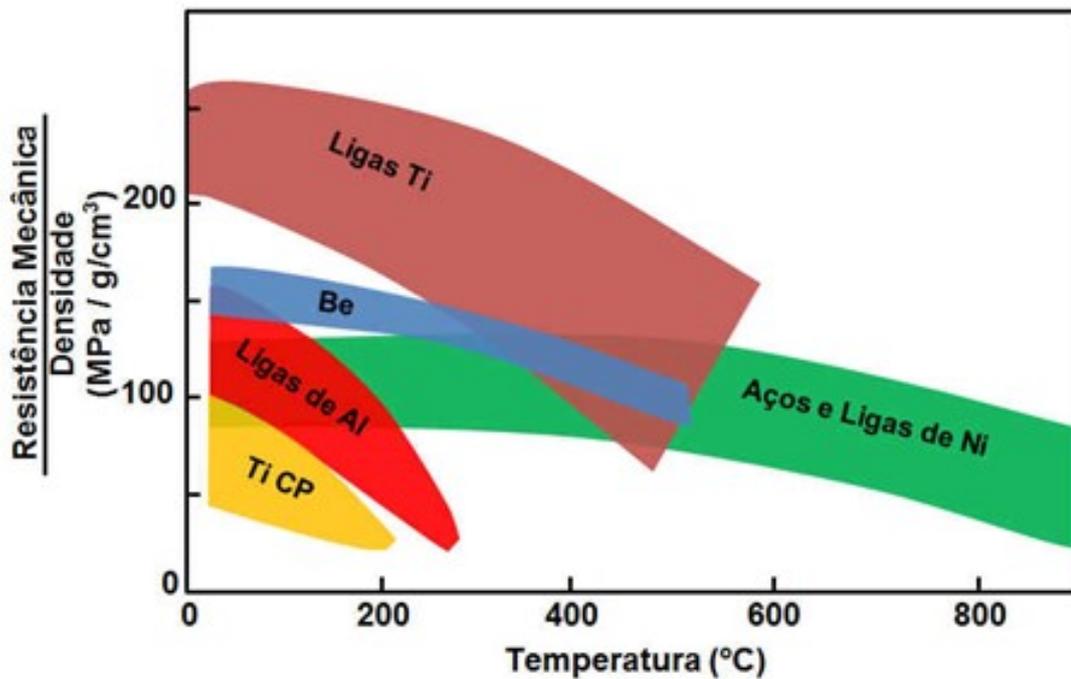


Figura 2 – Resistência mecânica específica de diversos materiais metálicos (HURLESS, 2016)

Em aplicações como biomaterial estrutural na medicina e na odontologia, as ligas de Ti devem apresentar alta resistência mecânica e à fadiga, elevada resistência à corrosão, elevada biocompatibilidade e comportamento elástico adequado. Esse comportamento elástico deve minimizar os efeitos de blindagem de tensões mecânicas. De acordo com a lei de Wolff, as estruturas interna e externa de ossos se ajustam à carga mecânica a eles impostos e, dessa forma, é importante na maioria dos casos que o implante exiba comportamento elástico o mais próximo do tecido ósseo (AHN; GRODZINSKY, 2009). Esse fato tem estimulado o desenvolvimento de ligas de Ti com baixo módulo de elasticidade, como é o caso das ligas TNTZ (Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr % em peso)[14] e TNZT (Ti-35Nb-7Zr-5Ta % em peso) (TANG; AHMED; RACK, 2000).

Quando se deseja produzir uma liga de Ti com reduzido módulo de elasticidade, a opção usualmente recai no uso do metal Nb como elemento de liga, um elemento β estabilizador e biocompatível. Adições de Nb combinadas com solubilização em altas temperaturas e resfriamento rápido até a temperatura ambiente permitem produzir microestruturas formadas, dependendo do teor de Nb, pela fase β (BÖNISCH et al., 2013; BÖNISCH et al., 2017). Em geral, essa microestrutura exibe reduzido módulo de elasticidade e limite de escoamento. A obtenção da fase β metaestável é acompanhada pela precipitação da fase ω . Essa fase leva à fragilização do material e sua precipitação deve ser mantida em níveis controlados (CREMASCO et al., 2013).

Uma opção interessante para aumentar a resistência mecânica de ligas Ti-Nb é a adição de Fe, que também é um elemento β estabilizador bastante potente (LOPES et al., 2016). Em trabalhos recentes, diversas composições dentro do sistema Ti-Nb-Fe foram exploradas e os resultados indicaram que o limite de escoamento pode ser sensivelmente incrementado, mas com forte precipitação da fase ω (SALVADOR et al., 2017). Essa fase tem estrutura hexagonal, forma-se durante o resfriamento rápido e, também, durante tratamentos térmicos de envelhecimento em temperaturas intermediárias. Uma alternativa bastante eficiente para se controlar a precipitação da fase ω é a adição de elementos supressores dessa fase, especificamente os elementos Sn e Zr (HAO et al., 2006).

Uma composição bastante interessante que exibe, dependendo da rota de processamento, razoável nível de limite de escoamento combinado com reduzido módulo de elasticidade é a liga Ti-19Nb-2,5Fe-6Sn (% em peso) (BÓ et al., 2018). A composição desta confere a ela uma boa compatibilidade e alta resistência a corrosão devido ao elemento Nb, o Fe auxilia na resistência mecânica e estabilização da fase β e o Sn influencia na supressão da fase ω e corrobora como estabilização fase β , o que exemplifica o porquê de ser uma liga promissora. Essa liga, quando resfriada rapidamente em água produz microestrutura metaestável formada pelas fases metaestáveis β e ω . Quando resfriada sob taxas de resfriamento moderadas, exibe precipitação da fase α em matriz de fase β . A fase α , quando precipitada em contornos de grãos, leva a comportamento mecânico inadequado, com fratura intergranular. Já a precipitação intragranular pode ser benéfica e resulta em aumento da resistência mecânica.

O objetivo principal desse estudo é analisar condições de processamento da liga Ti-19Nb-2,5Fe-6Sn, a partir de temperaturas acima da temperatura β *transus*, que resultem em precipitação intergranular ou intragranular. A análise das condições de processamento de uma nova liga de titânio é essencial para garantir propriedades mecânicas e químicas ideais, não apenas melhorando o desempenho da liga, como também ajuda a otimizar custos de produção e garantir sua adequação para aplicações específicas. Nesse sentido, os seguintes objetivos secundários foram estabelecidos:

- a. Preparação de amostras da liga Ti-19Nb-2,5Fe-6Sn por fusão a arco, homogeneização por tratamento térmico e deformação plástica em alta temperatura

- b. Determinação da temperatura β *transus* da liga Ti-19Nb-2,5Fe-6Sn por meio de análise termodinâmica, ensaios de análise térmica modo no DSC e experimentos de solubilização e resfriamento rápido em água.
- c. Imposição de diferentes taxas de resfriamento de amostras da liga Ti-19Nb-2,5Fe-6Sn a partir de temperatura no campo de existência da fase β e investigação da precipitação inter e intragranular.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Titânio e suas ligas

O Ti possui características interessantes, as quais o tornam um elemento fundamental em um número elevado de aplicações nas indústrias aeroespacial, química e petroquímica e, principalmente, médica e odontológica. Dentre tais características, pode-se citar o seu reduzido peso específico, elevada resistência mecânica e, certamente, sua excelente resistência à corrosão (LÜTJERING; WILLIAMS, 2007). Em adição, uma de suas principais características é a excelente biocompatibilidade e osteointegração, descoberta pelo médico sueco Brånemark (RAJPUT et al., 2016). Dentre os metais com aplicações estruturais, o Ti é considerado único, pois exhibe relação entre resistência mecânica e peso muito favorável. Quando comparado a outros metais como o Fe e o Al, sua densidade é intermediária, $4,5 \text{ g/cm}^3$. É praticamente duas vezes a densidade do Al e aproximadamente a metade da densidade do Fe.

O Ti foi inicialmente identificado por Gregor, um mineralogista amador, na Cornualha, uma região ao sudoeste da Inglaterra, por volta de 1791. Entretanto, sua identificação formal ocorreu alguns anos mais tarde (1795) por Klaproth, um químico alemão. Dada a dificuldade de sua extração, Klaproth denominou-o como titânio (LÜTJERING; WILLIAMS, 2007). Esse nome origina-se da mitologia grega, onde os Titãs, deuses descendentes de Urano e Gaia, foram aprisionados na crosta da terra por seu pai. Na natureza, o Ti ocorre principalmente na forma da Ilmenita (FeTiO_3) e Rutilo (TiO_2).

Tentativas de se obter o Ti em sua forma metálica apenas ocorreram no final do século XIX. Por volta do ano de 1887, Nilson e Peterson tentaram reduzir o tetracloreto de titânio (TiCl_4) usando sódio e obtiveram o Ti com 97,4% de pureza. Mais tarde, em 1906, Hunter, da General Electric Company, aprimorou o procedimento de Nilson e Peterson e teve sucesso em obter o Ti com teor de 99%. A produção industrial do Ti apenas tornou-se viável após o trabalho de Kroll. Em 1938, Kroll conseguiu reduzir o TiCl_4 usando magnésio e controlando a atmosfera da reação aplicando-se argônio. O método Kroll de produção de Ti é atualmente o mais utilizado em seu refino (LÜTJERING; WILLIAMS, 2007)). O resultado do processo Kroll é uma esponja de Ti, como mostra a Figura 3. Este material é na sequência refundido por fusão em arco elétrico sob atmosfera inerte, o que produz lingotes de Ti.



Figura 3 – Esponja de Ti produzida pelo processo Kroll (SUBRAMANYAM, 1993)

O Ti CP exibe resistência mecânica elevada quando comparada a de outros elementos puros, mas que é insuficiente em aplicações estruturais. O Ti CP é classificado em diferentes graus, o que depende da presença de contaminantes, principalmente elementos intersticiais como o oxigênio e o nitrogênio. Na Tabela 1, são apresentados os diferentes graus do Ti CP, bem como informações sobre resistência mecânica e ductilidade.

Tabela 1 – Classificação do Ti CP (Ti comercialmente puro) (ASTM B 348-78).

Grau	Tensão de Intersticiais (% em peso)				Tensão Mecânica (MPa)		Ductilidade (%)
	N	C	O	H	Resistência Máxima	Limite de Escoamento	Alongamento
1	0,03	0,10	0,18	0,0125	241	172	24
2	0,03	0,10	0,25	0,0125	345	276	20
3	0,05	0,10	0,35	0,0125	448	379	18
4	0,05	0,10	0,40	0,0125	552	481	15

O comportamento mecânico do Ti CP pode ser profundamente alterado por meio da combinação desse elemento com outros metais e formação das ligas de Ti. Por exemplo, a adição de elementos como Al, Fe, Mo e V em teores específicos resulta na produção da liga Ti-5553 (Ti-5Al-5Mo-5V-3Fe), que exibe limite de escoamento superior a 1100 MPa, muito superior aos 172 MPa do Ti CP grau 1 (OPINI, 2012).

Logo que a disponibilização comercial do Ti CP foi viabilizada ocorreu um volume significativo de estudos visando o desenvolvimento de novas ligas para aplicações industriais específicas. Durante a década de 50 do século passado, fomentada pela corrida espacial e pelo desenvolvimento da indústria aeronáutica, inúmeras ligas de Ti foram concebidas, algumas delas ainda hoje disponíveis comercialmente. Por exemplo, em 1954 ocorreu o desenvolvimento da clássica liga Ti-6Al-4V (% em peso), uma liga do tipo $\alpha + \beta$ que apresenta boa resistência mecânica aliada a ótima trabalhabilidade. Essa liga é ainda hoje largamente empregada industrialmente. Um outro marco foi o desenvolvimento da liga do tipo β denominada B120VCA, de composição Ti-13V-11Cr-3Al (% em peso) que foi amplamente empregada na fabricação da aeronave SR-71. Atualmente, as ligas de Ti de alta resistência mecânica viabilizaram o desenvolvimento de aeronaves avançadas, como é o caso do Airbus A380 e do Boeing 787. Como exemplo, no Boeing 787 a quantidade de Ti ultrapassa 14%, como mostra a Figura 4 .

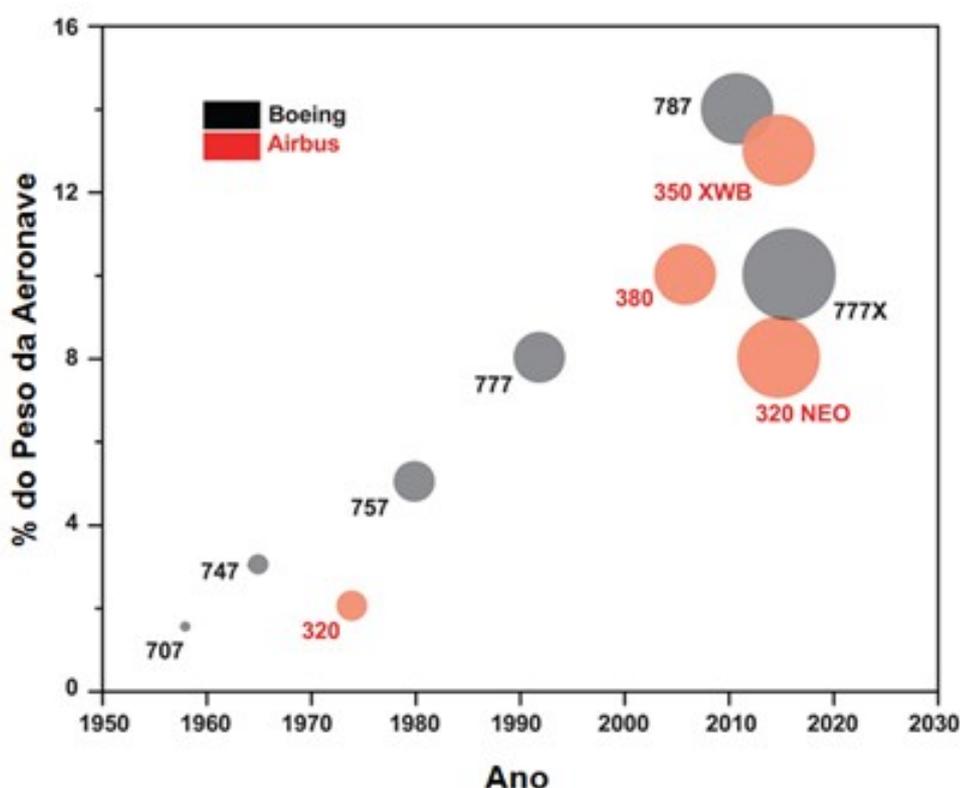


Figura 4 – Evolução da aplicação do Ti e suas ligas na indústria aeronáutica desde 1950(VENKATESH; BOYER, 2016)

Além de aplicações na indústria aeroespacial, as ligas de Ti são também amplamente empregadas na medicina e na odontologia. A partir do experimento pioneiro de Brånemark, a capacidade de ósseo-integração do Ti tornou-o de suma importância como biomaterial e muito empregado na ortopedia, no reparo de fraturas ósseas e na implantologia no âmbito da odontologia. Em função de sua disponibilidade, a liga Ti-6Al-4V, desenvolvida há quase 70 anos, é ainda hoje um dos materiais metálicos mais utilizados pela indústria médica e odontológica. No entanto, em certas aplicações, como em implantes ortopédicos, é importante

que os dispositivos sejam fabricados com materiais que possuam comportamento mecânico que inclua elevadas resistências mecânica e à fadiga, pois o reparo de tecidos corticais envolve níveis elevados de sollicitação mecânica e, em geral, cíclicos. Além disso, o implante de dispositivos estranhos ao corpo pode produzir o fenômeno de “blindagem de tensões mecânicas”, que restringe a transferência de sollicitação mecânica ao tecido implantado. No século XIX, Julius Wolff investigou a resposta de tecidos ósseos às sollicitações mecânicas e constatou que, dependendo da carga mecânica aplicada, os ossos exibem alterações em suas arquiteturas interna e externa (AHN; GRODZINSKY, 2009). Quando há aumento dos esforços mecânicos, os ossos exibem alterações que permitem suportar o esforço adicional, sendo que há diminuição desses esforços, ocorre perda de massa óssea. Nesse aspecto, a rigidez do implante é de fundamental importância, pois no caso de implantes com elevada rigidez ou elevado módulo de elasticidade, o fenômeno de blindagem óssea pode resultar em perda óssea, osteoporose e perda do implante. Em se tratando da liga Ti-6Al-4V, seu módulo de elasticidade é relativamente baixo quando comparado a aços inoxidáveis, mas é cerca de quatro vezes maior do que o de ossos corticais, além de apresentar biocompatibilidade questionável, com alguns estudos relacionando-a a doenças neurológicas. Por outro lado, ligas de Ti com elevada resistência mecânica, baixo módulo de elasticidade e elevada biocompatibilidade podem ser obtidas a partir da adição ao Ti de elementos biocompatíveis como Nb, Ta e Zr, que resultam nas ligas de Ti do tipo β metaestável (MOHAMMED, 2017).

Assim como na indústria aeroespacial, o uso de ligas de Ti do tipo β metaestável tem sido considerado como a solução para vários problemas relacionados ao implante de componentes metálicos no corpo humano na área médica. Essas ligas não só exibem biocompatibilidade, mas também apresentam comportamento mecânico adequado, como elevada resistência mecânica e reduzido módulo de elasticidade.

2.2 Metalurgia das ligas titânio

O Ti apresenta temperatura de fusão próxima a 1678 °C e transformação alotrópica à temperatura de 882,5 °C. Em baixas temperaturas, seus átomos assumem arranjo atômico hexagonal compacto, definido como fase α , mostrado na Figura 5.a. Em temperaturas elevadas e acima da temperatura de transformação alotrópica, o arranjo cristalino é o cúbico de corpo centrado, definido como fase β , exibido na Figura 5.b. A temperatura em que ocorre essa transformação alotrópica $\alpha \leftrightarrow \beta$ é conhecida como temperatura β -*transus* e ela é sensível à adição de elementos de liga que resulta em soluções sólidas substitucionais e intersticiais com o Ti.

Existe forte correlação entre a natureza e a quantidade (fração volumétrica) das fases em ligas de Ti e o comportamento mecânico. Quando essas ligas são aplicadas como material estrutural em implantes no corpo humano é necessário controlar suas transformações de fases, de forma que a microestrutura final possa exibir características que confirmam elevada resistência mecânica e à fadiga, bem como reduzido módulo de elasticidade. Em ligas de Ti, além das fases

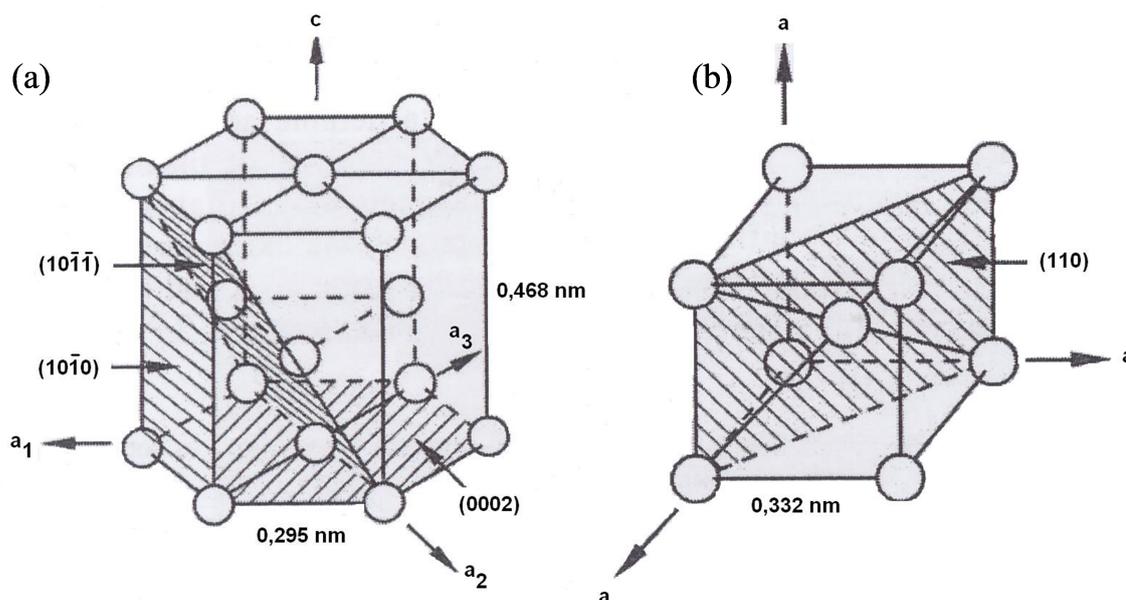


Figura 5 – Arranjos cristalinos do Ti: (a) arranjo atômico hexagonal compacto da fase α e (b) arranjo atômico cúbico de corpo centrado da fase β (LÜTJERING; WILLIAMS, 2007).

estáveis citadas (fases α e β), a adição de elementos de liga e a aplicação de tratamentos térmicos podem resultar na formação de fases metaestáveis, quais sejam, a fase β metaestável (difere da fase beta por ser uma fase temporária e depende de condições específicas, como resfriamento rápido. Isso resulta em diferenças nas propriedades e na reatividade entre as duas fases), fase martensítica hexagonal α' , fase martensítica ortorrômbica α'' e fase ω .

A adição de elementos de liga altera a temperatura da transformação alotrópica e conforme eles a influenciam, aumentado-a ou diminuindo-a, são classificados como elementos α estabilizadores, β estabilizadores e neutros, como mostra a Figura 6.

Os elementos definidos como α estabilizadores deslocam a temperatura β *transus* para temperaturas superiores, expandindo o campo de existência da fase α . O Al é considerado o principal elemento α estabilizador e dessa maneira é tido como elemento α estabilizador de referência em ligas de Ti. O teor de elementos α estabilizadores em uma liga de Ti pode ser calculado pelo Al equivalente (Eq.2.1) (ZHOU; SAHARA; TSUCHIYA, 2017) :

$$Al_{eq} = [Al] + 0,17[Zr] + 0,33[Sn] + 10[O] \quad (2.1)$$

Os elementos intersticiais O, N e C também são considerados α estabilizadores.

Os elementos considerados β estabilizadores reduzem a temperatura β -*transus*, o que leva a ampliar o campo de existência da fase β até temperaturas mais baixas. O teor de elementos β estabilizadores em uma liga de Ti pode ser dado pelo cálculo do Mo equivalente (Eq. 2.2) (ZHOU; SAHARA; TSUCHIYA, 2017):

$$M_{o_{eq}} = [Mo] + 0,2[Ta] + 0,28[Nb] + 0,4[W] + 0,67[V] + 1,25[Cr] + 1,25[Ni] + 1,7[Mn] + 1,7[Co] + 2,5[Fe] \quad (2.2)$$

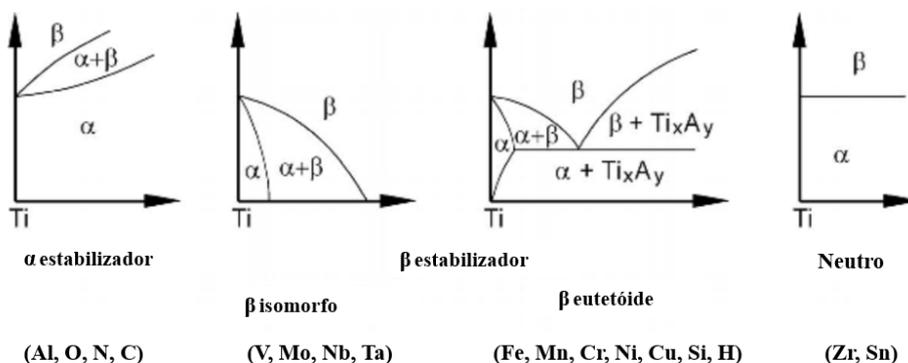


Figura 6 – Efeito da adição de elementos de liga na temperatura β -transus em ligas de titânio (LÜTJERING; WILLIAMS, 2007)

Os elementos β estabilizadores são divididos em elementos β isomorfo e β eutetóide. Elementos β isomorfos como o Nb, Mo, V e Ta exibem elevada solubilidade no Ti, enquanto elementos β eutetóides como Fe, Mn, Cr, Co, Ni, Cu e Si formam compostos intermetálicos em condições de equilíbrio. Finalmente, os elementos Sn e Zr não alteram a temperatura β transus e dessa forma são classificados como neutros (LEYENS; HAUSMANN; KUMPFERT, 2003). A Tabela 2 mostra o teor de elemento β estabilizador necessário para reter a fase β no resfriamento rápido. Esses dados indicam que é necessário teor de $M_{o_{eq}}$ igual a 10 para reter tal fase em condições metaestáveis.

Tabela 2 – Teor mínimo de elementos β estabilizadores necessários para reter totalmente a fase β no resfriamento rápido (KOLLI; DEVARAJ, 2018)- adaptada pela autora

Elemento	Isomórfico ou Eutedóide	Concentração crítica (em % de peso)
Molibdênio	Isomórfico	10,0
Nióbio	Isomórfico	36,0
Tântalo	Isomórfico	45,0
Vanádio	Isomórfico	15,0
Tungstênio	Isomórfico	22,5
Cobalto	Eutedóide	7,0
Cobre	Eutedóide	13,0
Cromo	Eutedóide	6,5
Ferro	Eutedóide	3,5
Magnésio	Eutedóide	6,5
Níquel	Eutedóide	9,0

2.3 Tipos de Ligas de Ti

As ligas de Ti são classificadas de acordo com suas fases à temperatura ambiente e podem ser α , $\alpha + \beta$ e β . As ligas classificadas como do tipo α abrangem o Ti CP e ligas que contenham elementos α estabilizadores, como o Al. A microestrutura dessas ligas é formada essencialmente pela fase α , de estrutura hexagonal compacta (HC), mas pode também apresentar pequena fração volumétrica da fase β , o que é resultado da presença de elementos β estabilizadores como V, Nb, Fe e Mo. Como a microestrutura dessas ligas não é constituída por fases metaestáveis, a imposição de tratamentos térmico não provoca transformações de fase e, assim, não é possível modificar de maneira significativa o comportamento mecânico (TANG; AHMED; RACK, 2000).

Dentre as ligas de Ti, as do tipo $\alpha + \beta$ são as mais utilizadas comercialmente e dessa forma, são as mais investigadas, o que se deve principalmente ao intenso uso comercial da liga Ti-6Al-4V. Essa liga apresentam comportamento mecânico superior, o que resulta da combinação de fases com arranjos HC da fase α e CCC da fase β . É intensamente empregada na indústria aeroespacial, médica e odontológica. As ligas tipo $\alpha + \beta$ podem apresentar até 50% de fração volumétrica de fase β (estrutura CCC), o que depende das condições de processamento aplicadas e exibem elevada resistência mecânica e ótima trabalhabilidade (BOCCHETTA et al., 2021). A resistência à fadiga dessas ligas também é elevada, o que as torna adequadas em aplicações com solicitações mecânicas cíclicas.

As ligas de Ti do tipo β são subdivididas em ligas "near- β ", β metaestável e β estável. Em todas essas subclasses, a característica que se destaca é o elevado teor de elementos β estabilizadores, como o V e Nb.

A subclasse definida como ligas "near- β " são obtidas com a adição ao Ti de elevadas quantidades de elementos β estabilizadores, mas não o suficiente para evitar transformações martensíticas e a consequente retenção completa da fase β após resfriamento rápido a partir de temperaturas acima de β *transus* até a temperatura ambiente. Nesses casos, a temperatura de início de transformação martensítica localiza-se acima da temperatura ambiente e o resfriamento rápido leva à formação de martensita (MENG, 2020).

A subclasse ligas do tipo β metaestável contém quantidade maior de β estabilizadores, o que leva à retenção completa da fase β no resfriamento rápido a partir de temperaturas acima da β -*transus*, obtendo-se assim a fase β em condições metaestável. Essa metaestabilidade permite que tratamentos térmicos de envelhecimento em temperaturas intermediárias resultem na decomposição parcial da fase β retida e precipitação de fases mais estáveis, como a fase α . Em sua condição solubilizada e resfriada rapidamente até a temperatura ambiente, a fase β exibe limitada resistência mecânica, o que pode ser alterado a partir da precipitação da fase α . A existência da fase β metaestável é sempre acompanhada pela precipitação da fase ω , também uma fase metaestável e que provoca a fragilização em ligas de Ti. Finalmente, a fase β estável é obtida quando quantidades muito elevadas de β estabilizadores são adicionadas ao Ti (BANERJEE;

MUKHOPADHYAY, 2010).

Figura 7 mostra um diagrama de fases parcial de liga de Ti com elementos β estabilizados, com a indicação de diferentes ligas comerciais (GARCÍA, 2022).

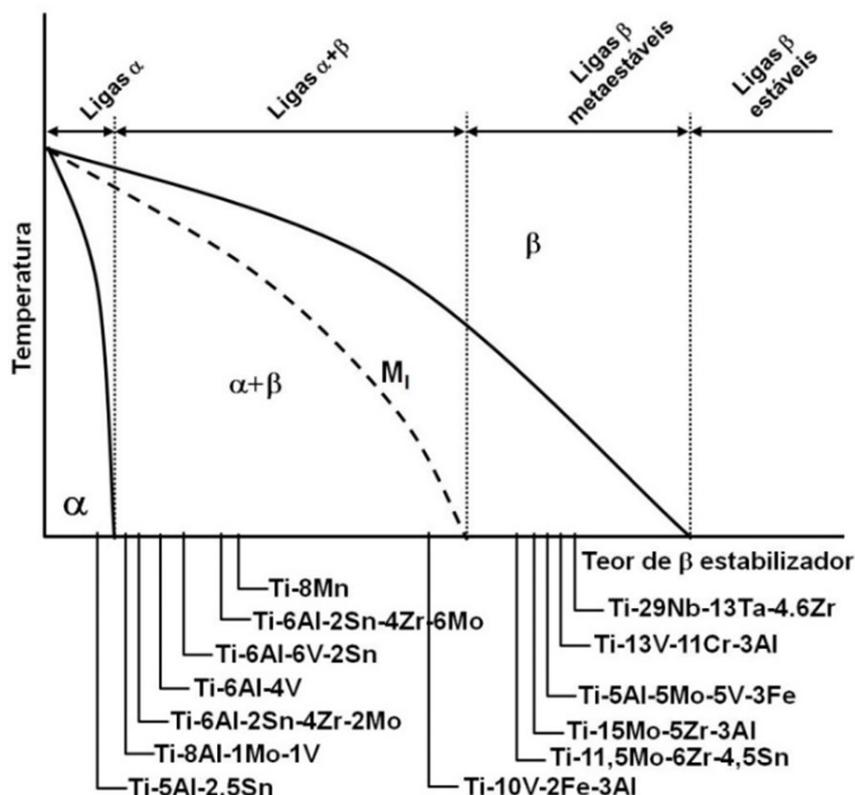


Figura 7 – Diagrama parcial de ligas de Ti com elementos β estabilizadores e indicação de ligas de Ti comerciais (% em peso).

2.4 Sistema Ti-Nb-Sn-Fe

Em comparação com diversos elementos metálicos puros, constata-se que o Ti CP apresenta satisfatória boa resistência mecânica. Porém, essa resistência é insuficiente quando se trata de aplicações estruturais. A combinação do Ti CP com diferentes elementos de liga pode otimizar seu comportamento mecânico, produzindo material com resistência mecânica comparável ao de aços de alta resistência.

Diante do exposto, é evidente que a composição de fases das ligas de titânio afeta as propriedades mecânicas, uma vez que as fases são estabilizadas pela adição de elementos de liga adequados para aplicações como implantes. O módulo de elasticidade, dureza e limite de escoamento são importantes para materiais que devam suportar cargas em serviço de longo prazo. Em ligas de titânio, dois tipos de fases são observadas: fases estáveis ou de equilíbrio, como α e β ; fases instáveis ou não-equilíbrio, também denominadas metaestáveis, como α' , α'' , ω e fase β metaestável. Em ligas de titânio *near- β* e β , a transformação de fase β para α pode resultar na precipitação de fases metaestáveis, que podem tornar o material mais frágil. A dureza das

diferentes fases em ligas de titânio segue a ordem crescente: $\alpha'' < \beta < \alpha < \alpha' < \omega$, enquanto que o módulo de elasticidade segue uma crescente um pouco diferente: $\beta < \alpha'' < \alpha' < \alpha < \omega$. Já a resistência mecânica é incrementada pela seguinte sequência: $\alpha < \beta < \alpha'' < \alpha' < \omega$, sendo a resistência da martensita α'' maior do que a fase β devido à estrutura cristalina ortorrômbica da fase α'' ter menos sistemas de deslizamento em comparação com a estrutura cristalina cúbica de corpo centrado da fase β . Assim, a fase α'' (martensita) requer maior tensão para deformação plástica do que a fase β (LEE; JU; LIN, 2002; MATUŁA et al., 2020; WU et al., 2022; LEE et al., 2015; HAO et al., 2002; YAMANOGLU, 2020; ZHOU; NIINOMI; AKAHORI, 2004; REN et al., 2013).

Especificamente para aplicações em biomateriais ortopédicos com função estrutural, um dos elementos de liga mais empregados refere-se ao Nb. O Nb é um metal com número atômico 41 e ponto de fusão de 2470 °C. Pertence ao grupo V da tabela periódica e possui uma estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC). O nióbio apresenta um excelente potencial como material de implante devido à sua excepcional biocompatibilidade e alta resistência à corrosão. No entanto, devido às suas propriedades mecânicas inadequadas, é restrito como material de implante, sendo geralmente, usado como elemento de liga para o titânio. O nióbio puro apresenta um limite de resistência à tração de 195 MPa, limite de escoamento de 105 MPa, ductilidade de 25% e módulo de elasticidade de 103 GPa. O módulo de elasticidade geralmente diminui conforme aumenta o teor de nióbio, uma vez que é estabilizador da fase β . Ainda, outra atratividade deste elemento, é que ligas de Ti com teores baixos de nióbio apresentam comportamento de memória de forma. Até o momento, não há relatos que apontem quanto a sua citotoxicidade como elemento de liga no titânio (HAN et al., 2015).

Sendo assim, ligas de Ti contendo Nb são particularmente interessantes, pois podem apresentar, dependendo das condições de processamento, baixo módulo de elasticidade aliado a boa resistência mecânica. Destaca-se ainda a sua alta biocompatibilidade e boas propriedades superelásticas. O comportamento superelástico é atribuído à transformação martensítica termoe-lástica de β para α' . Um aumento no teor de Nb diminui a temperatura de início da martensita (M_s) e a temperatura de início da transformação da fase β para ω . A transformação de fase β para α'' é parcialmente reduzida pela transformação da fase β para ω . Um teor mais baixo de Nb leva à transformação da fase β para α' , um teor moderado de Nb leva à transformação da fase β para α'' , e em um teor mais alto de Nb, é formada uma mistura completa da fase β ou fase $\beta + \omega$ (KALITA et al., 2020).

Han et al. (2015) investigaram o efeito da composição de Nb de 5 a 20% em peso no sistema binário Ti-Nb quando tratado termicamente na região $\alpha + \beta$. Todas as ligas apresentaram fases α e β . Até 10% em peso de Nb, a fração volumétrica da fase α aumentou e depois diminuiu gradualmente, sendo que com o aumento do teor de Nb, a fração volumétrica da fase ω aumentou. Já a liga com 15% em peso de Nb, apresentou módulo de elasticidade de 114 GPa, com a maior fração volumétrica da fase β e a menor fração volumétrica da fase α na microestrutura.

O valor máximo de dureza de 413 HV também ocorreu em 15% em peso de Nb e depois diminuiu (HAN et al., 2015). Thoemmes e colaboradores (2021), estudaram a liga binária Ti-Nb com uma composição de Nb de 10 a 45% em peso. Neste estudo, a composição crítica para a transformação da fase $\alpha'' \longleftrightarrow \beta$ foi encontrada em 20% de Nb, portanto, todas as composições abaixo de 20% de Nb continham apenas martensita α'' . A composição crítica para a fase ω foi encontrada em 30% de Nb. Para todas as composições acima de 30% de Nb, ocorreu primeiro a transformação para a fase ω . O menor módulo de elasticidade de 47 GPa apareceu em 17,5% em peso de Nb devido ao alto teor da fase α'' . A fronteira de composição geral entre as fases α' e α'' encontrada foi de 13,8% e 17,7% de Nb. Um outro dado interessante do trabalho foi que nas amostras com teor de 20-30% de Nb foi identificado uma mistura de das fases α'' , β e ω . Além de demonstrar que a fase α'' foi suprimida em 32,5% de Nb, sendo que a fase β , com uma quantidade insignificante da fase ω , foi observada e por fim, uma das conclusões do estudo foi que com o aumento de concentração do Nb a fase β acarreta em uma maior estabilidade desta fase (THOEMMES et al., 2021).

Em um estudo semelhante, Fikeni e colaboradores (2021), investigaram a influência do Nb a partir de adições que variavam entre 13 e 28% em peso de Nb. Com 13% Nb, foi possível observar a formação, de modo bastante significativo, das fases α' e α'' com microestrutura acicular. Com 28% em peso de Nb, precipitam as fases $\beta + \alpha''$, e a temperatura final da transformação martensítica ficou abaixo da ambiente, conseqüentemente a fase β foi retida na ligas binária Ti-28Nb. A dureza da liga aumentou com o teor de Nb devido à possível existência da fase ω , mas sua precipitação não foi confirmada neste estudo. A resistência e o módulo de elasticidade diminuiram à medida que o teor da fase β e de Nb aumentou (FIKENI et al., 2021).

Estudos reportados por Lopes (2009) com composições T-30Nb, Ti-30Nb-2Sn e Ti-30Nb-4Sn em % de peso, a partir de processamentos semelhantes ao do presente trabalho, indicaram que o elemento Sn, quando combinado com Nb, atua sobre o modo de precipitação da fase ω , além de favorecer a estabilização da fase β , que como consequência, gera precipitados de fase α mais refinados e homogêneamente distribuídos conforme observado em tratamentos térmicos de envelhecimento. Para a liga com 2% de Sn, após tratamento térmico tal valor ultrapassou 850 MPa de resistência a tração. Já a com 4% de Sn, o limite de resistência à tração na condição temperada foi similar aos valores anteriores e após tratamento térmico, foram observados resultados acima de 900 MPa. Por outro lado, a ductilidade reduziu-se drasticamente com o aumento da quantidade de Sn, principalmente pela precipitação da fase α (LOPES, 2009).

Salvador (2015) avaliou a evolução microestrutural das ligas Ti-30Nb, Ti-30Nb-2Sn e Ti-30Nb-4Sn (% peso) a partir de diferentes tratamentos térmicos seguidos de resfriamento em água. Os resultados indicaram que a adição de 4% de Sn inibiu a formação da fase ω isotérmica a 400 °C, resultando em uma microestrutura de baixo módulo de elasticidade e baixa dureza. Além disso, a adição de Sn favoreceu a formação da fase α'' durante o resfriamento rápido realizado após 48 horas de tratamento isotérmico direto. Independentemente do tratamento

térmico aplicado, a precipitação da fase α ocorreu principalmente nos contornos de grão, sendo também observados precipitados intragranulares com formato triangular nas ligas contendo 2% e 4% de Sn (SALVADOR, 2015).

Borgman et al. (2021), estudaram a influência da composição de Nb de 10, 20 e 30% em peso no sistema binário Ti-Nb através do processamento por Manufatura Aditiva. Com 10% em peso de Nb, ocorreu a formação das fases α e α'' , sendo α'' a fase predominante a partir de 20% em peso de Nb. O menor módulo de elasticidade de 61 GPa foi observado para a composição com 20% em peso de Nb, devido à alta concentração da fase α'' . Com 30% de Nb, foi constatado que a liga apresentava o predomínio da fase β , com baixas quantidades de fases α'' e ω . O módulo de elasticidade diminuiu com o aumento do teor de Nb até 20% em peso devido ao incremento na fase α'' , e depois aumentou devido à precipitação da fase ω , mesmo que o teor da fase β tenha aumentado (BORGMAN et al., 2021). É importante ressaltar que o processo utilizado, acarreta taxas de resfriamento semelhantes as existentes no presente trabalho de mestrado.

A influência da composição de Nb de 23, 28 e 33% em peso no sistema ternário Ti-Nb-7Zr, foi investigada por Magdalen e colaboradores (2019). A maior dureza foi obtida para a liga com 23% em peso de Nb em decorrência das fases α' , α'' e fração volumétrica das quantidades de fases β e ω . A morfologia da fase α' encontrada foi basicamente do tipo lamelar, enquanto a fase α'' era de agulhas (acicular). De acordo com as investigações, conforme o teor de Nb aumentava, a fração volumétrica das fases α' e α'' diminuía, e mais fase β era retida. O menor módulo de elasticidade encontrado foi de 29 GPa para a liga com 33% de Nb, com fases β e α'' , sendo que essa liga apresentou a maior fração da fase β e a menor fração da fase α'' (TAN et al., 2019).

Xu et al. (2008) investigaram a liga Ti-10Mo-Nb com composições de Nb variando com 3, 7 e 10% em peso. Com o aumento do teor de Nb, a dureza decresce à medida que a fase α reduz, e a maior dureza foi obtida para a liga com 3% em peso de Nb, com fases α e β . O módulo de elasticidade diminuiu com o aumento do teor de Nb, sendo o menor de 24,7 GPa obtido para a liga com 10% em peso de Nb a partir de ensaios de compressão (XU et al., 2008). Zhang e colaboradores (2015) estudaram o efeito da adição de Nb na microestrutura, propriedades mecânicas, além de aspectos ligados a fundibilidade da liga Ti-15Mo. A análise de fase e a observação da microestrutura mostraram que todas as ligas apresentavam a fase β com grãos equiaxiais bem refinados a partir de incrementos do teor de Nb. De acordo com o autor, tais ligas do tipo β Ti-15Mo-xNb (x= 0, 5, 10 e 15) exibem boa plasticidade e módulo de elasticidade em compressão bastante baixo (na faixa de 18–19 GPa). Após a adição de Nb, o limite de resistência à compressão das ligas aumentou e a dureza foi reduzida. O aumento de Nb refina os grãos, reduzindo o tamanho de grão da fase devido à interação Nb- fronteira de grão. Isso correlaciona-se com uma redução no tamanho de grão em ligas Ti-xNb-3Zr-2Ta (x= 33, 31, 29, 27, 25) (ZHU et al., 2012). Embora o refinamento dos grãos contribua para maior resistência à compressão, paradoxalmente, diminui a dureza, indicando uma complexa

interação entre microestrutura e propriedades mecânicas. Essa dualidade pode ser explicada pela influência da interação Nb-fronteira de grão na coesão estrutural e na capacidade de deformação do material (ZHANG et al., 2015).

Li et al. (2019) estudaram o sistema Ti-Nb-2Fe com composições de Nb de 14 a 24% em peso, muito próximas a liga investigada no presente trabalho. De acordo com os autores, a liga com 16% em peso de Nb é uma liga β estável, pois contém apenas uma fase β , enquanto as ligas com teor de Nb inferior a 16% em peso são ligas metaestáveis, uma vez que a liga com 14% em peso apresentou as fases β , α' e ω . No mesmo estudo, foi demonstrado, que a adição de 2% em peso de Fe ao sistema Ti-Nb, fortalece significativamente a estabilidade da fase β , pois, no caso de ligas binárias Ti-Nb, a fase β se torna estável após 32,5% em peso de Nb. Com a precipitação da fase ω , a liga com 14% em peso de Nb apresentou alta resistência. O módulo de elasticidade e a resistência diminuíram à medida que o teor de Nb aumentou devido à maior estabilidade da fase β . Ainda neste estudo, o menor valor de módulo de elasticidade encontrado foi de 63 GPa, para a liga com composição de 22% Nb (LI et al., 2019). Estudos semelhantes também foram realizados por Afonso e colaboradores (2017). Eles estudaram a liga Ti-Nb-3Fe com composições de Nb de 10 a 35% em peso, onde ligas com 10 a 20% Nb continham fases β e ω e, com 25% Nb, tornava-se β estável. Diferente do trabalho de Li et al. (2019), em que a liga Ti-Nb-2Fe se estabilizou com 16% Nb. O módulo de elasticidade e a dureza diminuíram à medida que o teor de Nb aumentou. O menor módulo de elasticidade, de 62 GPa, foi obtido para a composição de 35% Nb (AFONSO; CHAVES; FLORÊNCIO, 2017).

Estudos conduzidos por Moraes e colaboradores (2013), revelaram que a liga Ti-30Nb, ao ser submetida a uma taxa elevada de resfriamento através da solidificação em molde de cobre, apresenta uma microestrutura composta pelas fases β , α' e ω . No entanto, ao aumentar a porcentagem de Sn, observou-se a supressão da fase ω e uma redução na fração volumétrica da fase martensítica. Além de exercer um efeito supressor, o Sn desempenhou um papel de β estabilizador, contribuindo para a estabilização da fase β . Os resultados obtidos a partir de ensaios de dureza, medidas de módulo de elasticidade e ensaios de compressão demonstraram que a adição de Sn tem um impacto significativo no comportamento mecânico da liga. Verificou-se uma relação coerente entre a adição de Sn e a variação do parâmetro de rede da fase β . A liga Ti-30Nb apresentou 275 HV de dureza Vickers, No entanto, a adição de Sn até um percentual de 6%, resultou na redução dos valores de dureza para aproximadamente 210 HV, e um aumento subsequente da quantidade de Sn (até 10%Sn) elevou a dureza para cerca de 230 HV. Esse mesmo padrão foi observado no módulo de elasticidade, o valor inicial do módulo de elasticidade foi de 105 GPa, mas diminuiu para valores entre 50 e 60 GPa com a adição de Sn, e voltou a aumentar com um aumento adicional do teor de Sn. Os ensaios de compressão também apresentaram resultados coerentes com a dureza e o módulo de elasticidade. A resistência mecânica da liga Ti-30Nb foi de 1100 MPa, diminuiu para 600 MPa com a adição de Sn e voltou a aumentar para 1750 MPa na liga Ti-30Nb-10Sn (MORAES, 2013).

Estudos com composições quaternárias para o sistema base Ti-Nb também podem ser encontrados na literatura. Chen e colaboradores(2019) estudaram a liga quaternária Ti-Nb-2Ta-3Zr com uma composição de Nb de 25 a 40% em peso. O estudo é interessante uma vez que utiliza quantidades de elementos estabilizadores da fase β semelhantes, além do Zr que tende a apresentar comportamento neutro semelhante ao Sn, conforme citado anteriormente. De acordo com os autores, as fases α'' e β estavam presentes em todas as ligas quaternárias. A fração volumétrica da fase α'' diminuiu à medida que o teor de Nb aumentou. O módulo de elasticidade e a resistência mecânica diminuíram, conseqüentemente, a ductilidade aumentou com incrementos da % de Nb. O menor módulo de elasticidade de 52 GPa e a maior ductilidade de 18,8% ocorreram com 35% em peso de Nb. Um aumento repentino no módulo de elasticidade e uma queda na ductilidade foram observados com 40% em peso de Nb devido à possível existência da fase ω , mas não foi confirmada por difração de raios-X neste estudo (CHEN et al., 2019). Possivelmente, a baixa fração volumétrica, assim como o tamanho da fase podem ter prejudicado sua constatação.

Preisler et al. (2020) investigaram a liga Ti-Nb-6Ta-7Zr-0.7O com composições de Nb de 26 a 35% em peso. De acordo com o estudo, a liga foi considerada como β estável em todas as composições de Nb. O menor módulo de elasticidade de 64 GPa e a maior dureza de 333 HV foram identificados para 26% Nb. O módulo de elasticidade aumentou, e nenhuma mudança significativa foi observada na dureza com o aumento do teor de Nb. No mesmo estudo, cabe observar que a adição de oxigênio, foi sugerida como um excelente supressor de fases secundárias (PREISLER et al., 2020).

Yang et al. (2021) investigaram a liga Ti-Nb-4Zr-8Sn com uma composição de Nb de 16 a 36% em peso. Ligas com 28% e 36% em peso de Nb foram classificadas como ligas β estáveis com uma única fase β . Ligas com 16 a 24% em peso de Nb eram ligas metaestáveis compostas por fase β com grãos equiaxiais grosseiros e fase α'' em forma de agulha. A maior quantidade de α'' , de 76,3%, foi observada para 20% em peso de Nb. Os autores concluíram que a liga se torna estável com 28% em peso de Nb devido aos efeitos sinérgicos dos estabilizadores β , incluindo Nb, Zr e Sn. A estabilidade da fase β aumentou e o tamanho de grão diminuiu para a liga Ti-Nb-4Zr-8Sn com o aumento do teor de Nb. O menor módulo de elasticidade de 45 GPa foi observado para 24% em peso de Nb devido ao equilíbrio nas quantidades das fases α'' e β . O módulo de elasticidade diminuiu devido ao aumento no teor da fase α'' por meio da transformação martensítica induzida por deformação. Foi observado um duplo escoamento nas ligas com 20% e 24% em peso de Nb (YANG; GUO; DONG, 2021).

Estudo reportados por Fu e colaboradores (2022), sobre a liga Ti-15Nb-5Zr-4Sn-1Fe a partir de tratamentos térmicos de homogeneização, seguidos de laminação a quente e recozimento em diversas temperaturas (590–770 °C por 30 min) apresentaram a formação das fases β e α . O limite de escoamento e a resistência à tração diminuíram à medida que a temperatura de recozimento aumentou de 590°C para 700°C. Os valores de módulo de elasticidade também

diminuíram com o aumento da temperatura de recozimento em decorrência do aumento da fração volumétrica da fase α com a diminuição da temperatura de recozimento. Tal resultado foi compreendido como sendo efeito da supressão da fase ω , que acarretou a formação da martensita induzida por deformação (α''), sendo esta observada em ligas recozidas a 680°C e 700°C. Valores de módulo de elasticidade de 61 GPa, limite de escoamento de 912 MPa e ductilidade de 18% foram observados para a liga recozida a 620 °C. Já a liga, que foi tratada a 820°C por 30 min (solubilização), consistia de fases β , α' e ω atérmica(FU et al., 2022). Estudos semelhantes foram reportados por Hao e colaboradores(2012) e investigaram a liga Ti-24Nb-4Zr-8Sn quando submetida a forjamento a quente e laminação a quente. Após o forjamento a quente, a liga apresentou uma microestrutura de grãos β equiaxiais sem fases secundárias, exibindo um valor de módulo de elasticidade de 52 GPa e um limite de tração de 800 MPa. A precipitação da fase α foi observada apenas na condição forjada a quente acrescida de laminação a quente(HAO et al., 2012).

Independente do tipo de sistema, ou da quantidade de elementos de liga, fica evidente que a retenção da fase β em sua forma metaestável pode levar à precipitação indesejável da fase ω , que pode fragilizar o material. Logo, seu controle torna-se importantíssimo para otimizar o conjunto de propriedades desejadas e, conseqüentemente, elevar o desempenho em dada aplicação. A Figura 8 mostra o diagrama de fases Ti-Nb calculado por Zhang et al.(2001) e modificado por Bonisch et al (2017). Assim, especificamente para o sistema Ti-Nb, ou para ligas que tenham como elemento majoritários Ti e Nb, os efeitos que modificações de ligas e/ou processos térmicos/termomecânicos podem modificar substancialmente as microestruturas e propriedades mecânicas, alguns exemplos podem ser visualizados na Tabela 3.

A partir da constatação feita por BÓ et al. (2018) que indica que o estanho (Sn) ajuda a obter rendimentos mais altos e uma fase α secundária mais refinada, enquanto o zircônio (Zr) reduz o módulo de elasticidade, foram investigadas ligas dos sistemas Ti-Nb-Fe-Sn e Ti-Nb-Fe-Zr e descobriu-se que ligas desse sistema apresentam comportamento mecânico muito interessante, pois possuem elevada resistência mecânica e reduzido módulo de elasticidade. Em adição, essas ligas são obtidas a partir de elementos de liga de custo relativamente baixo, como mostra Figura 9 e nesta imagem pode-se observar que as ligas se encontram na região demarcada . Dentre as ligas investigadas, as liga Ti-19Nb-2,5Fe-6Sn apresenta baixo módulo de elasticidade e elevada tensão limite de escoamento.

Tabela 3 – Propriedades mecânicas e custo de ligas mostradas na Figura 8

n°	Liga	Condição	Fases*	E (GPa)	LE (MPa)	LE/E (%)	Custo (US\$/kg)	Ref.
1	Ti-6Al-4V	ST	$\beta + \alpha$	110	795	0.72	25.5	((KARLSSON et al., 2013))
2	Ti-13Nb-13Zr	500 °C, 6 h	$\beta + \alpha$	82	725	0.88	38.0	((TECHNIQUE; METALS; ALLOYS, 2013))
3	Ti-6Al-7Nb	ST	$\beta + \alpha$	110	900	0.82	23.7	(ASTM, 2013)
4	Ti-30Nb-3Fe	ST - WQ	$\beta + \omega$ (atérmica)	81	650	0.80	65.0	((LOPES et al., 2016))
5	Ti-12Nb-5Fe	ST	β	90	740	0.82	32.0	((BIESIEKIERSKI et al., 2016))
6	Ti-38Nb-0,46O	ST	β	62	780	1.26	79.6	((LI et al., 2018))
7	Ti-34Nb-25Zr	ST-WQ	β	62	810	1.31	78.3	((OZAN et al., 2015))
8	Ti-32Nb-2Sn	ST-WQ	β	60	665	1.11	69.0	((BAHL et al., 2017))
9	Ti-32Nb-2Sn	500 °C	$\beta + \alpha$	82	960	1.17	69.0	((BAHL et al., 2017))
10	Ti-42Nb	400 °C, 48 h	$\beta + \alpha$	67	983	1.47	86.8	((AZEVEDO et al., 2017))
11	Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr	ST-WQ	β	63	600	0.95	113.0	((NIINOMI; NAKAI; HIEDA, 2012))
12	Ti-35Nb-5Ta-7Zr	ST-WQ	β	55	530	0.96	94.5	((GEPREEL; NIINOMI, 2013))
13	TNTZ-0,4O	ST-WQ	β	66	976	1.48	94.5	((GEPREEL; NIINOMI, 2013))
14	Ti-30Nb-10Ta-5Zr	ST-AC	β	67	804	1.20	103.7	((GEETHA et al., 2009))
15	TiZrNbTaMo	ST	CCC + CCC'	153	1390	0.91	133.0	(WANG; XU, 2017)
16	TNNTZ-2Fe-0,5Si	ST	$\beta + \text{Si}$ intermet.	83	710	0.86	98.0	((KOPOVA et al., 2016))
17	Ti-33Zr-3Fe-4Cr	Como fundida	$\beta + \text{C15}$ Laves	130	1111	0.85	19.2	((RABADIA et al., 2018))
18	Ti-32Nb-7Zr-3Sn	ST-WQ	β	54	562	1.04	70.6	((LAN et al., 2018))
19	Ti-12Mo-6Zr-2Fe	ST	β	80	897	1.12	16.8	((ASTM, 2013))
20	Ti-28Nb-13Zr-0,5Fe	ST-WQ	$\beta + \alpha$ "	58	780	1.34	64.7	((CUI et al., 2009))
21	Ti-28Nb-13Zr-0,5Fe	450 °C, 4 h	$\beta + \omega$ (isotérmica)	72	950	1.32	64.7	((CUI et al., 2009))
22	Ti-19Zr-10Nb-1Fe	ST	$\beta + \omega$ (atérmica)	59	624	1.06	33.9	((XIONG et al., 2017))
23	Ti-32Nb-6Zr-1,5Fe	ST	β	62	1038	1.67	70.1	((NOCIVIN et al., 2017))
24	Ti-5Fe-3Nb-3Zr	ST	(não descrita)	83	1169	1.41	17.2	((GEPREEL; NIINOMI, 2013))
25	Ti-11Nb-3,5Fe	ST-WQ	$\beta + \omega$ (atérmica)	97	715	0.74	31.0	(SALVADOR et al., 2017)
26	Ti-15Nb-3,0Fe	ST-WQ	$\beta + \omega$ (atérmica)	94	695	0.74	38.0	(SALVADOR et al., 2017)
27	Ti-19Nb-2,5Fe	ST-WQ	$\beta + \omega$ (atérmica)	90	672	0.75	45.0	(SALVADOR et al., 2017)
28	Ti-23Nb-2,0Fe	ST-WQ	$\beta + \omega$ (atérmica)	95	604	0.64	53.0	(SALVADOR et al., 2017)
29	Ti-27Nb-1,5Fe	ST-WQ	$\beta + \omega$ (atérmica)	94	496	0.53	60.0	(SALVADOR et al., 2017)
30	Ti-31Nb-1,0Fe	ST-WQ	$\beta + \omega$ (atérmica)	81	477	0.59	67.0	(SALVADOR et al., 2017)
31	Ti-11Nb-3,5Fe-7Zr	ST-WQ	$\beta + \omega$ (atérmica)	90	1011	1.12	32.6	(SALVADOR, 2019)
32	Ti-11Nb-3,5Fe-7Zr	450 °C, 1/2 h	$\beta + \alpha$	93	1184	1.27	32.6	(SALVADOR, 2019)
33	Ti-19Nb-2,5Fe-6Sn	ST-WQ	$\beta + \omega$ (atérmica)	71	765	1.08	45.5	(SALVADOR, 2019)
34	Ti-19Nb-2,5Fe-6Sn	450 °C, 12 h	$\beta + \alpha$	98	1261	1.29	45.5	(SALVADOR, 2019)
35	Ti-19Nb-2,5Fe-10Zr	ST-WQ	β	69	1027	1.49	47.7	((SALVADOR, 2019))
36	Ti-19Nb-2,5Fe-10Zr	450 °C, 12 h	$\beta + \alpha$	97	1132	1.17	47.7	((SALVADOR, 2019))
37	Ti-23Nb-2,0Fe-10Zr	ST-WQ	β	72	782	1.09	54.9	((SALVADOR, 2019))
38	Ti-23Nb-2,0Fe-10Zr	450 °C, 12 h	$\beta + \alpha$	86	980	1.14	54.9	((SALVADOR, 2019))
39	Ti-27Nb-1,5Fe-10Zr	ST-WQ	β	77	735	0.95	62.1	((SALVADOR, 2019))
40	Ti-27Nb-1,5Fe-10Zr	450 °C, 12 h	$\beta + \alpha$	85	903	1.06	62.1	((SALVADOR, 2019))
41	Ti-31Nb-1,0Fe-10Zr	ST-WQ	β	75	672	0.89	69.3	((SALVADOR, 2019))
42	Ti-31Nb-1,0Fe-10Zr	450 °C, 12 h	$\beta + \alpha$	86	796	0.93	69.3	((SALVADOR, 2019))

* β = CCC; α = HC; ω = HC; α' = martensita ortorrômbica

que busca prever as propriedades de sistemas multicomponentes, tais como comportamento de fase, propriedades termodinâmicas, e outras características (SUNDMAN et al., 2015). Seu princípio consiste na simulação do diagrama de fases utilizando um banco de dados, baseados nas energias livres de Gibbs referentes as fases de cada sistema. Geralmente, estes bancos de dados compreendem informações de sistemas binários e ternários, pois conferem uma melhor previsão no momento da execução da metodologia, para sistemáticas de maior ordem utiliza-se da extrapolação das informações dos sistemas base (binários e ternários).(GORSSE; SENKOV, 2018). A técnica fundamenta-se em modelar a energia livre de Gibbs das fases em um sistema a partir de dados termodinâmicos e do equilíbrio de fases e permite estabelecer diferença de energia entre fases estáveis e não estáveis (LIU et al., 2012). Também, permite definir a energia de Gibbs de cada fase de acordo com temperatura, pressão e composição, incluindo situações estáveis e não estáveis. Os dados termodinâmicos são obtidos a partir de medidas experimentais, que em geral exibem grande incertezas e, também, a partir da energia livre de Gibbs de fases em equilíbrio. Quando esses dois conjuntos de dados são combinados, maior precisão é obtida. A aplicação da técnica CALPHAD ainda permite modelar propriedades termodinâmicas de sistemas multi-componentes.

A equação 2.3 mostra a variação de energia livre de Gibbs, ΔG , calculada a partir da variação de entalpia, ΔH e da variação de entropia, ΔS . Nessa equação, T é a temperatura. A entalpia H está associada à energia interna do sistema. Por outro lado, a entropia permite estabelecer a desordem de um sistema termodinâmico.

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (2.3)$$

O pacote computacional ThermoCalc® foi desenvolvido a partir dos conceitos desenvolvidos no âmbito da técnica CALPHAD. Uma breve descrição do ThermoCalc® é apresentada por Jansson, Jösön, Sudman e Ågren em 1993. De acordo com esses autores, a concepção dessa ferramenta ocorreu no ano de 1981 e surgiu da necessidade de métodos de extrapolação e interpolação de informações obtidas experimentalmente na aplicação de dados termodinâmicos (THERMOCALC-SOFTWARE, 2021). Nessa técnica, as expressões de energia livre de Gibbs são obtidas a partir da comparação de previsões com dados experimentais. Os parâmetros do modelo são variados até que o melhor ajuste seja obtido. O equilíbrio de fases é calculado pela minimização da energia livre de Gibbs total do sistema.

Foi realizado um estudo que empregou a metodologia CALPHAD para avaliar termodinamicamente o sistema Ti-Nb-Sn, com base em equilíbrios de fases experimentais. A descrição termodinâmica desenvolvida foi validada comparando-se com dados experimentais, demonstrando sua confiabilidade. Os resultados destacaram o impacto dos teores de Nb e Sn na precipitação da fase α -Ti, fornecendo observações e dados valiosos para o design de ligas de titânio. Essa abordagem CALPHAD contribui para enriquecer o entendimento termodinâmico e a modelagem de ligas biomédicas de titânio (PENG et al., 2021). Esse estudo serve como um bom exemplo que corrobora com os estudos realizados no presente trabalho com a liga Ti-19Nb-2,5Fe-6Sn.

Para a predição de fases de ligas de composição quaternária, métodos de simulação de diagrama de fases são uma opção viável para complementar os estudos (RODRIGUES, 2022). Sendo assim, procedimentos computacionais de simulação auxiliam na formulação de estratégias da metodologia experimental. A simulação auxilia a validação da temperatura da beta *transus* e verificação da quantidade de fases formadas em cada temperatura de resfriamento.

3 Materiais e métodos

Os objetivos do presente trabalho foram alcançados por meio de investigação teórica fundamentada em simulação termodinâmica e, também, experimental baseada em análise térmica diferencial e em tratamentos térmicos de amostras em diferentes temperaturas seguida de avaliação microestrutural por meio de análise microscópica e ensaios de difração de raios-X. Em adição, a determinação de temperatura β *transus* foi também realizada a partir de informações da literatura. A seguir, descreve-se a metodologia aplicada no presente trabalho.

Inicialmente, são descritos detalhes da preparação das amostras, detalhes das técnicas de caracterização aplicadas e, finalmente, detalhes do procedimento empregado na determinação da temperatura β *transus* da liga Ti-19Nb-2,5Fe- 6Sn (% em peso).

Para uma melhor ilustração dos procedimentos de seleção, fabricação, experimento e resultados o organograma da Figura10 demonstra de maneira sucinta as etapas do trabalho visualmente, o que facilita a compreensão para posterior discussão dos resultados que serão apresentados.

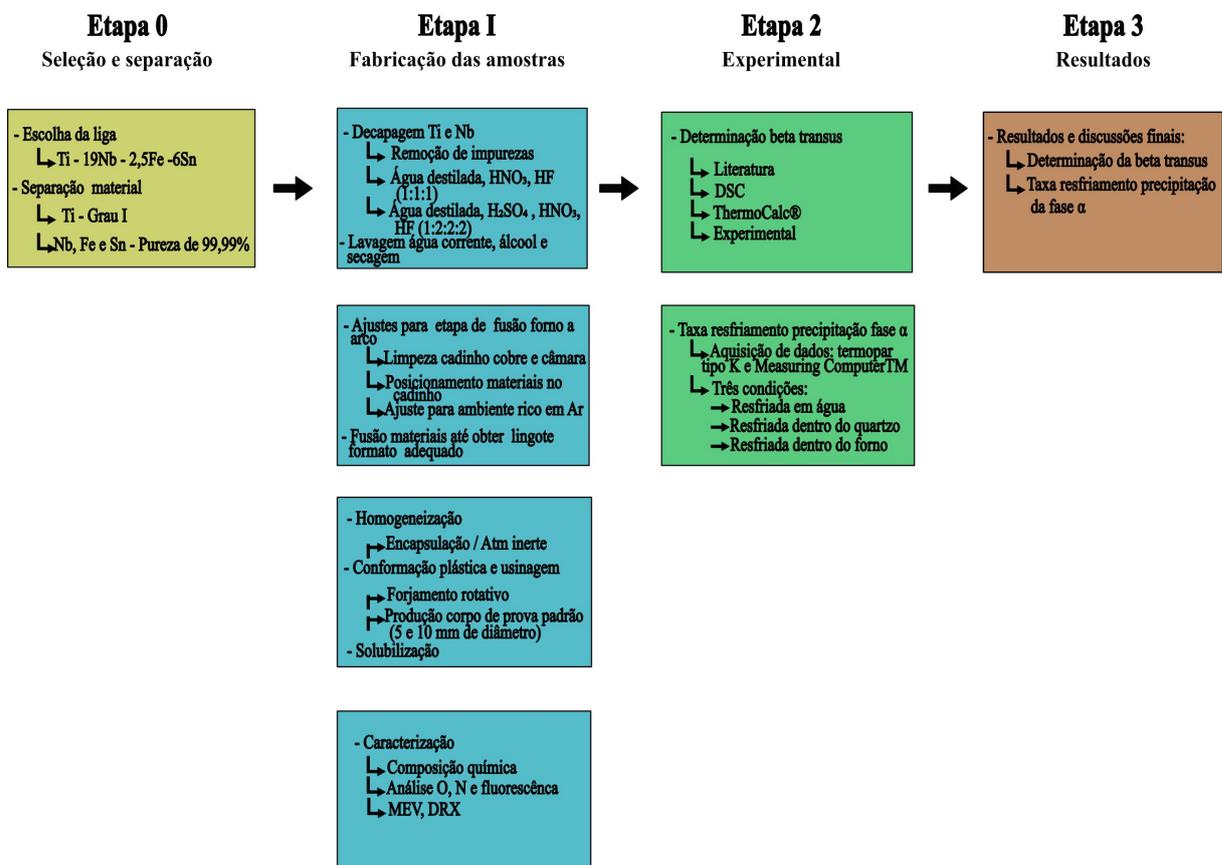


Figura 10 – Organograma da divisão das etapas do trabalho.

3.1 Preparação das amostras

A composição das amostras investigadas foi selecionada a partir de resultados de trabalhos prévios (DALBó, 2017). A liga selecionada tem composição Ti-19Nb-2,5Fe-6Sn (% em peso) e apresenta resistência mecânica elevada e módulo de elasticidade reduzido quando comparado a outras ligas de Ti. Em adição, tal composição é constituída por elementos biocompatíveis e seu custo é relativamente reduzido.

A produção dos lingotes (120 g) da liga de composição Ti-19Nb-2,5Fe-6Sn foi executada por meio de fusão em forno a arco. A massa de cada elemento de liga utilizada na produção desses lingotes é exibida na Tabela 4. O titânio utilizado foi do tipo grau 1, que possui reduzido teor de oxigênio intersticial, conforme norma ASTM F136-13 (ASTM, 2013) e o nióbio, com pureza de 99,99%, foi fornecido pela CBMM. O Fe e Sn apresentavam pureza de 99,99% e foram fornecidos pela Alfa Aesar Ltda.

Em etapa anterior à fusão, os elementos Ti e Nb foram decapados. Enquanto a solução de decapagem do Ti envolveu proporção 1:1:1 de água destilada, ácido nítrico (HNO₃) e ácido fluorídrico (HF), na decapagem do Nb utilizou-se proporção 1:2:2:2 de água destilada, ácido sulfúrico (H₂SO₄), ácido nítrico (HNO₃) e ácido fluorídrico (HF).

O procedimento de decapagem consiste em remover camada oxidada na superfície dos retalhos utilizados na preparação das amostras e que possam alterar o teor de oxigênio nos lingotes.

Após a decapagem, os retalhos dos elementos foram submetidos à lavagem em água corrente e, posteriormente, em álcool. Na secagem foi utilizado soprador de ar quente. Após o procedimento de preparação dos materiais, estes estavam adequados para o início fusão das amostras.

Tabela 4 – Massa dos elementos empregada na preparação de lingote de 120 g da liga Ti-19Nb-2,5Fe-6Sn (% em peso).

Elementos			
Ti	Nb	Fe	Sn
87 g	22,8 g	3,0 g	7,2 g

3.1.1 Fusão em forno a arco

Os lingotes da liga Ti-19Nb-2,5Fe-6Sn foram preparados por meio de fusão em forno a arco voltaico. O forno a arco empregado é constituído por uma câmara de aço inoxidável de formato cilíndrico, com parede dupla para permitir refrigeração pela passagem de água, conforme exhibe a Figura 11. Esse equipamento conta com cadinho de cobre refrigerado pela passagem de água e de uma haste móvel onde é posicionado um eletrodo de tungstênio. Para facilitar a manipulação dessa haste, o forno possui duas janelas, uma para observação e outra

para a iluminação por meio de lâmpada estrategicamente posicionada e que permite iluminar a cavidade do equipamento, facilitando a visualização do cadinho e lingote.

Após a preparação dos elementos na proporção planejada, eles foram introduzidos no interior do cadinho de cobre. Os retalhos de Ti e Nb foram posicionados sobre os elementos Fe e Sn, que apresentavam menor tamanho. Esse procedimento evita que o arco voltaico atinja diretamente os elementos de menor ponto de fusão, evitando a sua vaporização.

A fusão dos elementos requer a imposição de atmosfera inerte, o que é realizado por meio da ação de bomba de vácuo mecânica e injeção de gás inerte. O gás utilizado nas purgas foi o argônio (Ar) 5.0 analítico.

A produção dos lingotes envolveu as seguintes etapas :

1. Limpeza do cadinho de cobre e de toda a câmara de aço inoxidável com álcool etílico para remoção de qualquer contaminante;
2. Posicionamento dos elementos (Ti, Nb, Fe e Sn) no interior do cadinho de cobre;
3. Fechamento da câmara de aço inoxidável para início da purga;
4. Imposição de vácuo e injeção de argônio por meio da realização de três purgas de 10 minutos cada;
5. Após as purgas, ajuste da pressão interna do forno em 0,2 bar;
6. Fusão dos materiais até a obtenção de lingote com formato de cilíndrico;
7. Rotação do lingote dentro da câmara, repetindo-se o processo de fusão por 10 ou mais vezes para conferir homogeneidade composicional

3.1.2 Homogeneização

A fusão do lingote e sua posterior solidificação pode levar a segregações de soluto, resultando em microestrutura heterogênea. Esse fenômeno pode ser minimizado por meio do tratamento térmico de homogeneização. Para tanto, após a fusão do lingote, ele foi encapsulado em tubo de quartzo sob atmosfera inerte e tratado termicamente em mufla EDG 700, Figura 12, à temperatura de 1000 °C (temperatura acima da beta *transus*) por 12 h. Após o tratamento térmico, a amostra foi resfriada dentro da mufla.

3.1.3 Conformação plástica e usinagem

A etapa seguinte à homogeneização consiste no processo de conformação plástica a quente. No presente caso, a conformação foi imposta pelo processo de forjamento rotativo, em



(a) Forno a arco, vista geral.



(b) Interior da câmara e cadinho de cobre.

Figura 11 – Detalhes do forno fusão a arco voltaico.



Figura 12 – Mufla EDG, modelo 7000

equipamento FENN 2H, mostrado na Figura 13. A conformação a quente dos lingotes tem como intuito a redução do diâmetro do mesmo para que posteriormente fosse possível a produção dos corpos de prova. Para o processo foi utilizados castanhas inicialmente de 18,26 mm para finalizar por volta de ± 1 mm, variando ± 1 mm por etapa. O lingote foi aquecido até 900°C por 10 min e, em seguida, submetido ao forjamento em cada etapa. Após cada procedimento de forjamento, a amostra era novamente aquecida por 5 min à temperatura de 900°C .

A amostra forjada foi posteriormente usinada no sentido de remover a camada superficial



Figura 13 – Forja rotativa FENN, modelo 2H.

de óxido e, também, para padronizar as dimensões dos corpos de provas. Para tanto, foram obtidas dois tipos de amostras, com 10 mm e 5 mm de diâmetro, Figura 14. As barras dos dois diâmetros mencionados foram seccionadas visando obter discos com espessura de 3,0 mm. As amostras foram seccionadas com o auxílio de máquina de corte de precisão Struers Accutom -10, que é vista na Figura 15.

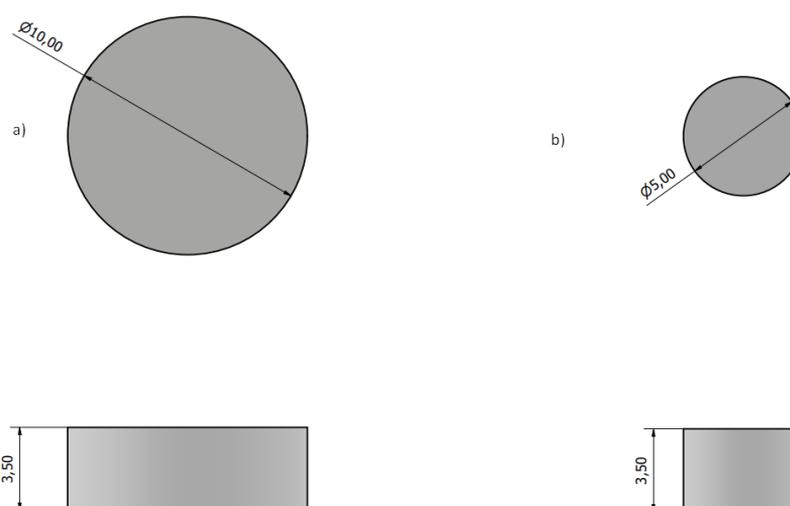


Figura 14 – a) Amostra com diâmetro de 10mm b) Amostra com diâmetro 5mm



Figura 15 – Máquina de Corte Struers Accutom - 10

3.2 Caracterização

3.2.1 Composição química

A caracterização das amostras produzidas envolveu, em uma primeira etapa, a determinação da composição química. Para tanto, a análise composicional foi realizada por meio da técnica de Fluorescência de Raio (FRX) em equipamento Shimadzu EDX7000, mostrado na Figura 16 e analisador de elementos intersticiais LECO TC400, mostrado na Figura 17. A análise de elementos intersticiais envolveu a determinação dos teores de oxigênio e nitrogênio, o que é realizado por meio da fusão da amostra em cadinhos de grafite.

3.2.2 Análise microestrutural

A análise microestrutural das amostras envolveu o uso de microscopia óptica e eletrônica de varredura e de difração de raios-X. Para a análise por microscopia fez necessária a preparação metalográfica das amostras. Essa preparação iniciou-se com o embutimento das amostras e seu lixamento utilizando lixas com as granulometrias de 180, 400, 800 e 1000. Na sequência para finalização desta etapa, no polimento foram empregados panos específicos e pasta de diamante de 6 μm . A revelação de detalhes da microestrutura foi obtida aplicando-se ataque químico utilizando a solução Kroll constituída por solução de 10 ml de HNO_3 , 5 ml de HF e 85 ml de H_2O .



Figura 16 – Equipamento análise fluorescência Shimadzu EDX7000



Figura 17 – Analisador de O e N Leco modelo TC400.

O exame microestrutural mais aprofundado envolveu microscopia eletrônica de varredura. Inicialmente, foi utilizado o equipamento Hitachi TM-1000 Tabletop Microscope, mostrado na Figura 18. Posteriormente, para a aquisição de imagens de maior resolução foi utilizado o equipamento Zeiss modelo EVO MA15.

A avaliação microestrutural foi complementada pela aplicação da técnica de difração de raios-X, que permitiu identificar fases estáveis e metaestáveis presentes na microestrutura das amostras. A Figura 19 mostra um arranjo da interação de raios-X com átomos de uma amostra cristalina. Esse arranjo é utilizado para estabelecer a lei de Bragg ($n\lambda=2d.\text{sen}\theta$), que permite relacionar o comprimento de onda (λ) do raio-X utilizado com a distância interplanar (d) no plano que apresenta difração com o ângulo de incidência de feixe de raios-X (θ).



Figura 18 – Microscópio Eletrônico de Varredura de bancada Hitachi, modelo TM-1000.

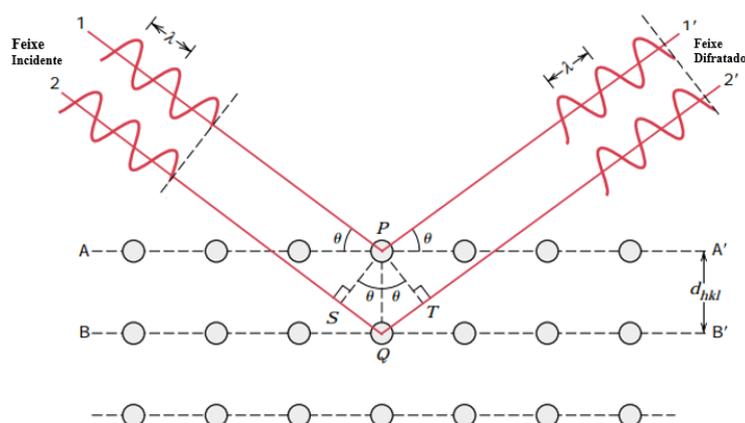


Figura 19 – Arranjo da interação do feixe de raios-X com átomos da estrutura cristalina utilizado na dedução da lei de Bragg. Adaptado de (CALLISTER et al., 2000)

A análise pela técnica de difração de raios-X foi aplicada no exame de amostras após as várias etapas de processamento. O equipamento empregado é do fabricante Panalytical, modelo X-Pert Pro, mostrado na Figura 20. O equipamento conta com fonte de raio-X de $\text{Cu-K}\alpha$ (1,5406 nm), ajustado com um tensão de 40 kV, corrente de 30 mA, detector PIXcel e porta amostra giratório.

3.2.3 Análise metalográfica

Após todo o processamento das amostras ocorreu a a preparação das mesmas para a etapa de caracterização. O procedimento iniciou-se com embutimento das amostras e seu preparo para posterior análise foi de lixamento metalográfico utilizando as seguinte ordem de lixas: 180, 400,



Figura 20 – Equipamento de difração de raios-X Panalytical, modelo X-Pert Pro.

800 e 1000. E na etapa de polimento utilizou-se panos específicos e também houve utilização de pasta de diamante de 6 μm .

Para revelar a microestrutura foi realizado um ataque químico utilizando a solução Kroll, composição aquosa de 10 ml de HNO_3 , 5 ml de HF e 85 ml de H_2O .

3.2.4 Difração de raios-X

Para a realização de um melhor exame sobre de estruturas cristalinas de fases estáveis e instáveis presentes na microestrutura da amostra, a técnica de difração de raio-x é crucial. Uma ilustração que permite de forma simplificada a compreensão de seu funcionamento encontra-se na Figura 21.

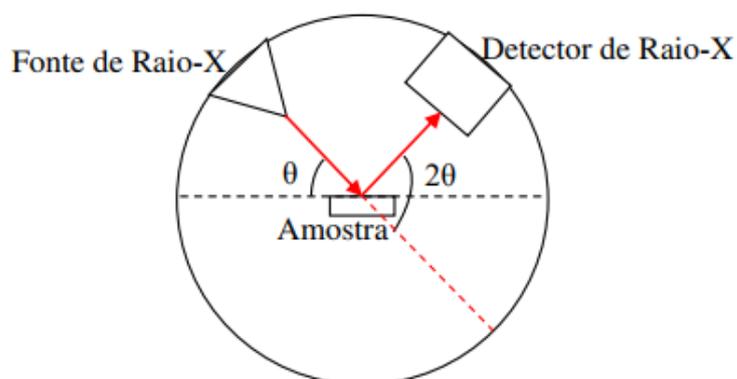


Figura 21 – Esquema reduzido do funcionamento da Difração de Raio-X (DALBó, 2017)

Esta metodologia foi utilizada previamente após a homogeneização para certificar que as amostras estavam adequadas para os seguintes processos e também foi utilizada após a realização dos tratamentos para confirmar qual tipo de fase predominava na amostra. O equipamento utilizado foi da marca Panalytical, modelo X-pert Pro, Figura 20. O equipamento estava configurado da seguinte maneira: fonte de raio-X de Cu-K α (1,5406 nm), tensão nominal de 40 kV, intensidade da corrente de 30 mA, detector PIXcel e um porta amostra giratório (para diminuição do efeito da textura).

3.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

Após verificação da superfície da amostra com o microscópio óptico a seguinte etapa foi a visualização em alta resolução com a Microscopia Eletrônica de Varredura. Primeiramente, foi utilizado o MEV de bancada, o qual se encontra no LABMET- Brasil, o equipamento Hitachi TM-1000 Tabletop Microscope, Figura 18, desempenhou papel importante para a verificação de que o ataque químico foi suficiente pra revelar os contornos de grãos e as fases a serem analisadas. Posteriormente, para a aquisição de imagens de maior magnitude foi utilizado o ZEISS EVO MA15 no LabMEV da Faculdade de Engenharia Mecânica.

Esta técnica de microscopia possibilitou observar a superfície das amostras em alta resolução. Neste tipo de microscopia, um feixe de elétrons é direcionado para a superfície da amostra, onde os elétrons são desviados pela estrutura da superfície e formam uma imagem. E através desta metodologia, pode-se estudar e avaliar como a precipitação da fase α se comportou em cada um dos experimentos citados anteriormente.

3.2.6 Caracterização mecânica

Posteriormente para validação dos experimentos, foi realizado o ensaio de nanoindentação e o de módulo de elasticidade com o auxílio do equipamento CSM Instruments (Nanodurômetro), Figura 22.

O procedimento de teste utilizando o CSM Instruments (*nano hardness tester*) segue um protocolo rigoroso para garantir medições precisas da dureza dos materiais em uma escala nanométrica. Primeiramente, o material a ser testado é preparado e montado adequadamente na plataforma do equipamento, o qual é equipado com um indentador de diamante Berkovich, este deve ser posicionado sobre a superfície do material, e uma carga pré-definida de até 50 mN é aplicada de forma controlada. Durante a aplicação da carga, o software do equipamento registra continuamente a profundidade da indentação. Uma vez que a carga máxima é atingida, o indentador é removido, e a profundidade da indentação é medida. Com base nos dados coletados, a dureza do material é calculada utilizando algoritmos específicos, levando em consideração a profundidade da indentação e a carga aplicada. Esse procedimento rigoroso garante resultados confiáveis e precisos na determinação da dureza do material em escala nanométrica (PHARR;

OLIVER, 1992).

As amostras foram submetidas a um ensaio meticuloso para determinar suas propriedades mecânicas, onde os valores de dureza (HV) e módulo de elasticidade (E) foram obtidos. Este processo envolveu a realização de 15 pontos de teste em cada amostra, com uma precisão de distância de 0,075 mm entre eles. Para cada ponto de teste, uma carga de 400 mN foi aplicada com uma força constante por um período de 5 segundos. Essa carga controlada e o tempo de aplicação foram cruciais para garantir resultados confiáveis e consistentes. Posteriormente, os valores de dureza foram calculados com base na profundidade de penetração da carga, enquanto o módulo de elasticidade foi derivado da análise da resposta da amostra à carga aplicada, fornecendo assim uma compreensão abrangente das propriedades mecânicas das amostras em estudo.

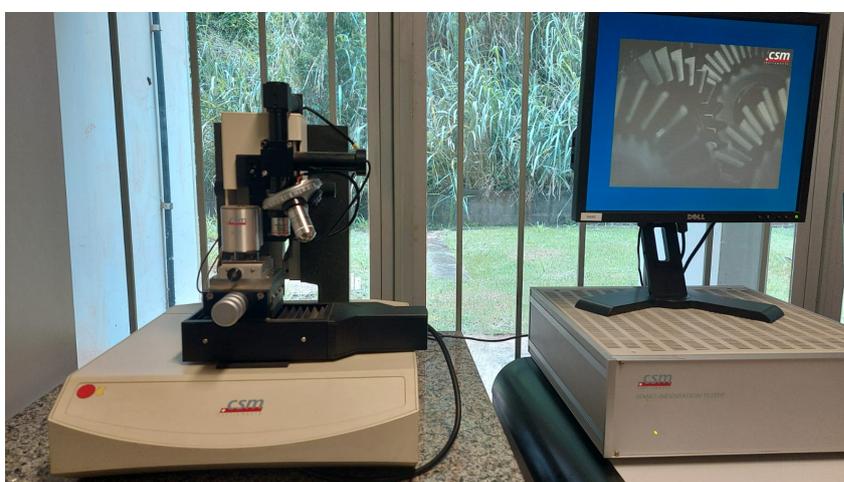


Figura 22 – Equipamento CSM Instruments - Nanodurômetro

3.3 Determinação temperatura β *transus*

A determinação da temperatura da β *transus* envolveu procedimentos teóricos e experimentais. A obtenção da temperatura β *transus* da liga Ti-19Nb-2,5Fe-6Sn, por se tratar de uma liga metálica quaternária e de análise mais complexa, exigiu o emprego de quatro metodologias diferentes, quais sejam: cálculo inicial da temperatura da β *transus* a partir de informações obtidas na literatura, aplicação de simulações termodinâmicas, desenvolvimento de ensaios de análises térmicas no modo DSC (Calorimetria Diferencial de Varredura) e, por fim, procedimento experimental envolvendo resfriamento de amostras tratadas termicamente em diferentes temperaturas, seguido do exame da microestrutura para avaliar a precipitação da fase α . Inicialmente, a temperatura β *transus* da liga Ti-19Nb-2,5Fe-6Sn foi calculada a partir do diagrama de fases Ti-Nb obtido por Zhang et al. (2015)(BÖNISCH et al., 2017). O efeito da adição de Fe à liga Ti-Nb na temperatura β -*transus* foi determinado pelo procedimento dado por Yolton et al.(1979)(YOLTON; FROES; MALONE, 1979) que indica que a cada 1% de Fe adicionado ao sistema Ti-Nb, a temperatura β *transus* se reduz em 8,4°C.

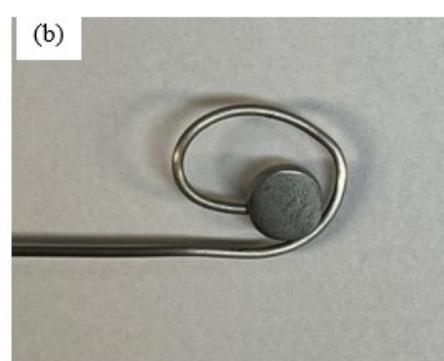
A simulação termodinâmica foi realizada aplicando-se ao pacote computacional ThermoCalc®, utilizando o banco de dados TCTI4. Os experimentos de análise térmica (DSC) foram realizados no analisador Netzsch STA 449, mostrado na Figura 23, usando amostra com massa de 50 mg, cadinhos de Al_2O_3 e taxas de aquecimento e resfriamento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Os experimentos foram realizados em atmosfera inerte de Ar de alta pureza (5.0 analítico White Martins).



Figura 23 – Equipamento NETZSCH STA 449



(a) Amostra furada



(b) Amostra com termopar posicionado

Figura 24 – Arranjo utilizado para o registro da evolução de temperaturas nas amostras durante resfriamento: (a) Amostra com orifício e (b) Amostra com termopar tipo K.

Finalmente, nos experimentos de solubilização e resfriamento das amostras a partir de diferentes temperaturas foi necessário determinar a evolução da temperatura no resfriamento, o que foi realizado por meio do uso de um termopar do tipo K (faixa de utilização: -200 a 1260°C e limite de erro padrão $\pm 2,2^\circ\text{C}$ ou 0,75%) apropriadamente inserido em um orifício nas amostras, conforme mostra a Figura 24. Este termopar foi conectado a um sistema computadorizado de aquisição de dados (Measuring Computer™). Tais experimentos, que são seguidos de análise microestrutural, envolveram o aquecimento das amostras até diferentes temperaturas (700°C, 730°C, 740°C, 745°, 750°C, 850°C) por período de 30 min que foram, em seguida, resfriadas rapidamente em água. O experimento iniciou-se com a temperatura 850°C para que fosse possível validar que a amostra encontrava-se no campo da fase β , posteriormente, analisou a temperatura 700°C para verificação de que a amostra estava abaixo da beta *transus* e assim foi sendo trabalhado para chegar na temperatura mais fidedigna da temperatura da beta- *transus*. Se a temperatura de tratamento térmico se localiza dentro do campo de fases α e β , a imposição de resfriamento de rápido levaria à precipitação da fase α , produzindo microestrutura formada pelas fases α e β . Por outro lado, se tal temperatura se apresentasse dentro do campo de fase β , o resfriamento em água produziria apenas a fase β em condição metaestável. Nessa condição, a fase ω , também metaestável, precipitaria. Tal método iterativo de tratamento térmico em diferentes temperaturas e resfriamento em água permite determinar a temperatura β -*transus* (fronteira entre os campos $\alpha+\beta$ e β). Além de examinar as amostras por meio de microscopia, a difração de raios-X também foi aplicada. Enquanto a microscopia óptica e a microscopia eletrônica de varredura podem indicar as fases presentes a partir de suas características morfológicas, a difração de raios-X permite identificar a estrutura cristalina das fases presentes na microestrutura à temperatura ambiente. A Figura 25 mostra o forno tubular empregado nos tratamentos térmicos.



Figura 25 – Forno tubular com aquecimento resistivo com controle eletrônico de temperaturas.

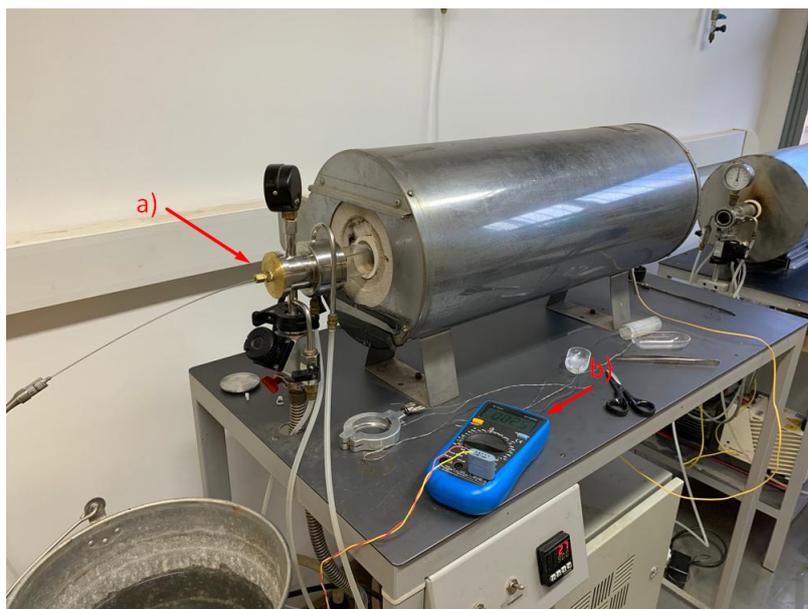


Figura 26 – a) Disposição do termopar inserido na amostra b) Multímetro acoplado no termopar para aferição da temperatura

3.4 Efeito da taxa de resfriamento na precipitação na fase α

Visando examinar o efeito da taxa de resfriamento na precipitação da fase α , amostras foram solubilizadas acima da temperatura β *transus* e resfriadas em diferentes condições. Na sequência do trabalho foi escolhido 3 parâmetros de análise da taxa de resfriamento para avaliação da influência nos corpos de prova. Foram utilizadas três taxas de resfriamento, uma muito rápida, obtida pelo resfriamento em água, outra muito lenta, obtida por resfriamento em forno e uma terceira, intermediária, obtida por resfriamento ao ar, dentro de um tubo de quartzo. Esse procedimento é melhor exposto na Figura 27.

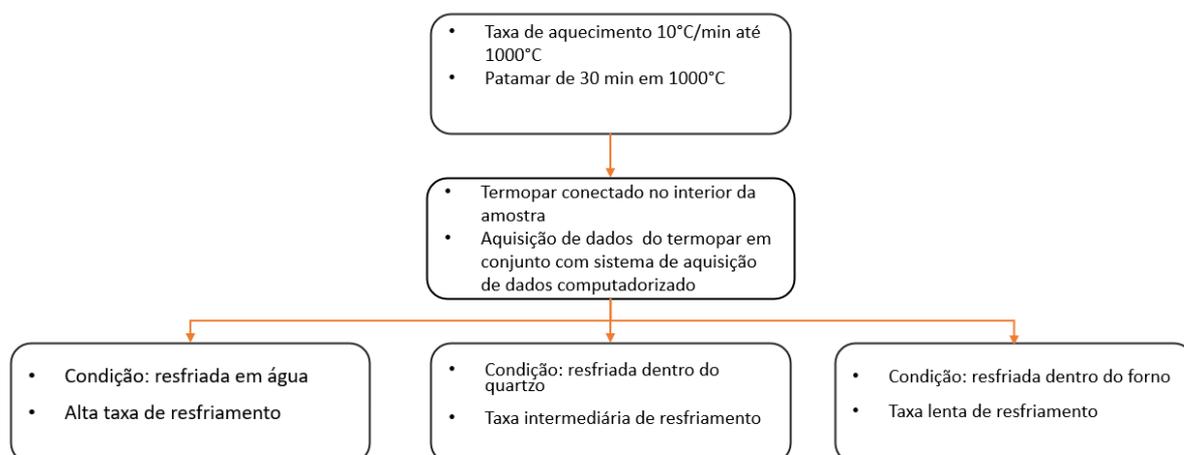


Figura 27 – Esquema para tratamento das diferentes taxas de arrefecimento

O forno de tratamento térmico utilizado é o forno tubular mencionado anteriormente, mas com algumas modificações. Em todos os experimentos, foi empregado o mesmo procedimento

de monitoração da temperatura da amostra descrito anteriormente, utilizando-se também o sistema de aquisição de temperatura Measuring Computer™. O termopar acoplado à amostra foi ligada a esse dispositivo de aquisição de dados, que foi conectado a um computador. O pacote computacional DAQami foi empregado no armazenamento dos dados coletados. O forno, o tubo de quartzo e a conexão entre a amostra e o dispositivo podem ser vistos na Figura 28.

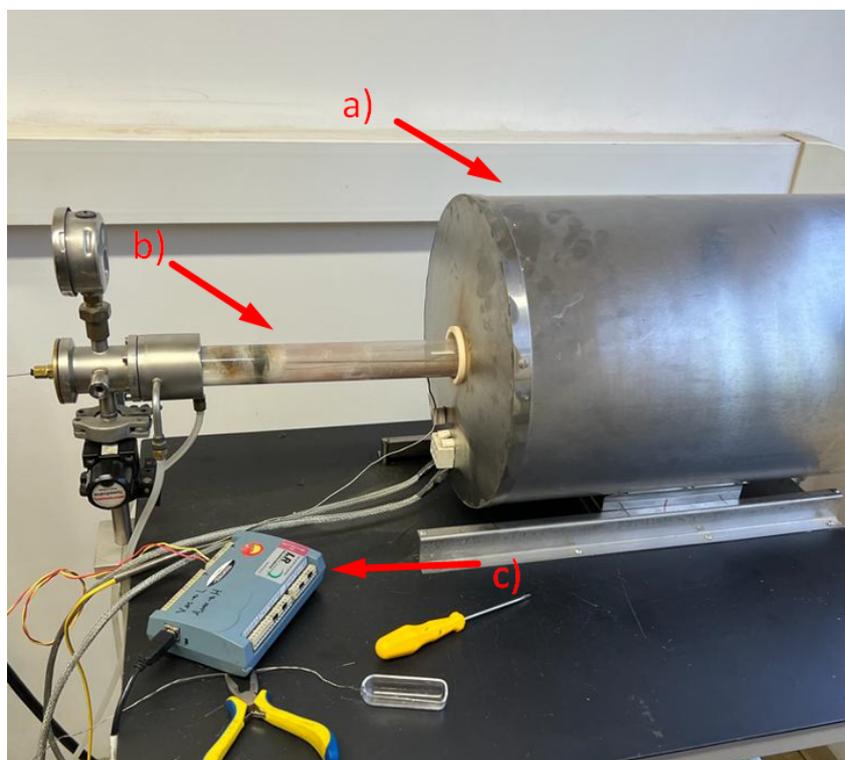


Figura 28 – Forno tubular com aquecimento resistivo com controle eletrônico de temperaturas: (a) unidade de aquecimento móvel, (b) Tubo de quartzo e (c) Dispositivo de aquisição de dados

Nos experimentos envolvendo diferentes taxas de resfriamento, o forno foi ajustado para que a temperatura fosse elevada até 1000°C , aplicando-se taxa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e permanecesse nessa temperatura por 30 min. As amostras com termopar acoplado foram posicionadas dentro do tubo de quartzo e realizadas três purgas com injeção de Ar. O dispositivo de aquisição era, então, empregado na monitoração/aquisição da temperatura durante o procedimento.

4 Resultados e Discussões

4.1 Caracterização inicial das amostras - Etapa 0 e I

Conforme descrito na metodologia experimental, o material de partida originou-se de fusão em forno a arco voltaico com cadinho de cobre refrigerado a água. A alta troca de calor metal/cadinho durante o processo de solidificação gera um lingote bastante heterogêneo quanto a composição e microestrutura, com uma mistura de grãos finos e grosseiros. Assim, com o objetivo de reduzir a heterogeneidade, garantindo então homogeneidade composicional e eliminação de possível segregação de soluto, foi realizado tratamento térmico 1000 °C por 12 horas em forno resistivo com atmosfera controlada seguido de deformação plástica. Na sequência, amostras da liga em estudo foram aquecidas até o campo β de temperatura (acima de 900 °C), solubilizada por 30 minutos e, em seguida, resfriadas em água. Nesse procedimento, as amostras foram encapsuladas em ampolas de quartzo seladas com atmosfera residual de argônio. No momento de resfriamento rápido em água, as ampolas foram fraturadas. A Figura 29 mostra microestrutura de amostra solubilizada e resfriada rapidamente.

Basicamente, a microestrutura revelada pelas imagens de microscopia eletrônica de varredura apresentadas na figura é característica da formação de fase β , com contornos de grão nítidos, sem a presença de qualquer precipitação de segunda fase. Os teores de Nb e Fe conferem a essa amostra um teor de molibdênio equivalente (Mo_{eq}) igual a 11,57 (DALBó, 2017). Esse teor é suficiente para reter a fase β no resfriamento rápido a partir do campo de temperaturas β . Além da fase β , o resfriamento rápido permite precipitar a fase ω atérmica. Essa fase tem características nanométricas, com tamanho de partícula próximo a 5 nm (DALBó, 2017). Portanto, não foi possível visualizá-la por meio de microscopia de luz visível ou mesmo eletrônica de varredura. Apenas é possível observar por meio de microscopia eletrônica de transmissão, que por motivos técnicos como necessidade de preparação de amostra, assim como disponibilidade de equipamento, não faz parte do escopo deste trabalho. No entanto, a título de comparação, em trabalho recente neste grupo de pesquisa, a liga Ti-19Nb-2,5Fe-6Sn solubilizada e resfriada em água foi analisada por microscopia eletrônica de transmissão (BÓ et al., 2018), onde constatou-se que a microestrutura apresentava as fases β e ω , como mostra a Figura 29b.

A Figura 30 mostra o padrão de difração de raios-X da amostra apresentada na Figura 29 a), aonde são indicados picos típicos da fase β . Observa-se que os picos são largos, o que é resultado do teor de elementos β estabilizadores dissolvido na estrutura cristalina do Ti. Em geral, dificilmente a fase ω atérmica é detectada em ensaios de difração de raios-X (DALBó, 2017). Quando esse tipo de amostra é aquecida em temperaturas intermediárias, a fase ω torna-se detectável, pois ela cresce e atinge tamanho de partícula superior a 20 nm (DALBó, 2017).

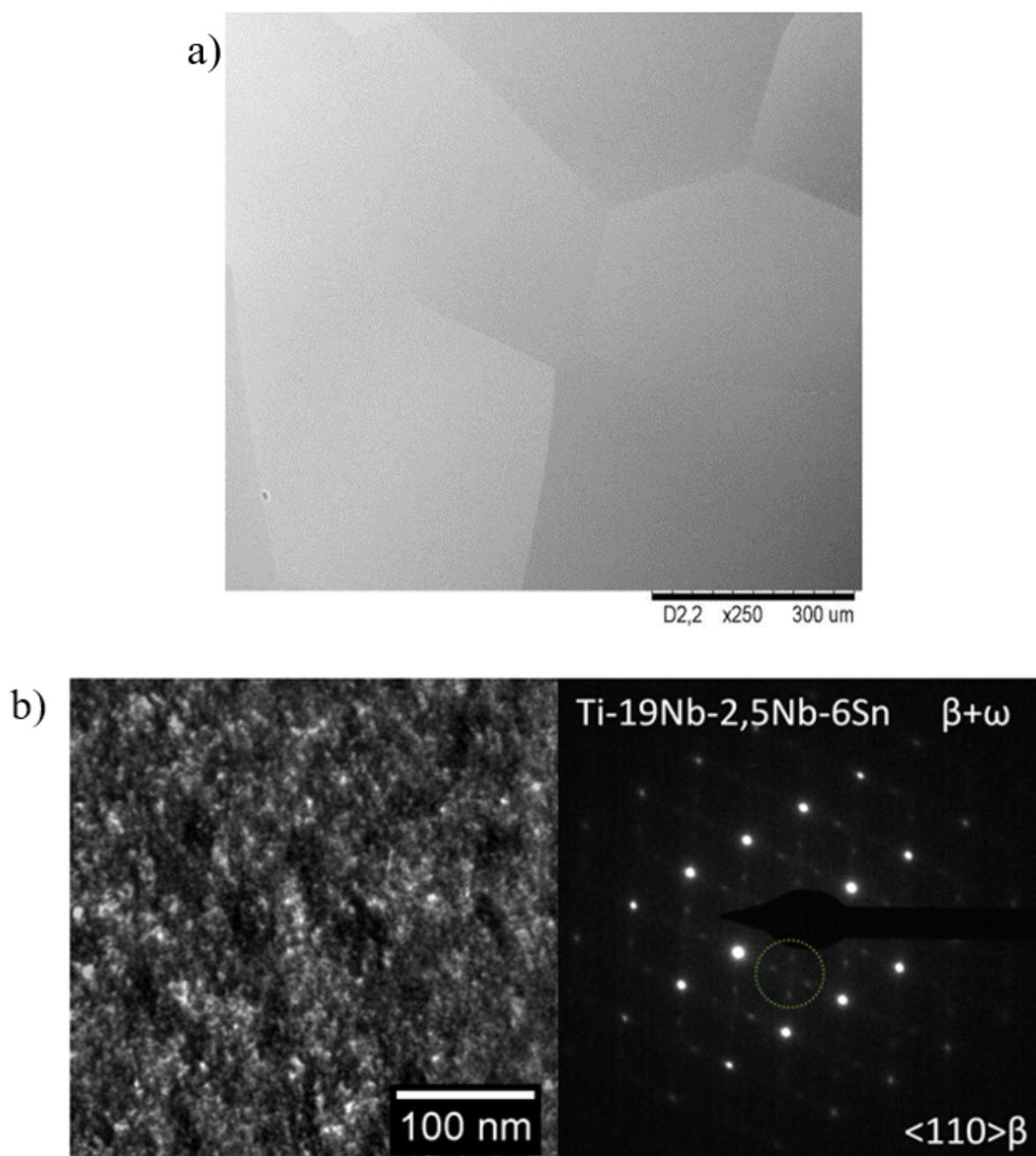


Figura 29 – Microestrutura da liga Ti-19Nb-2,5Fe-6Sn após solubilização e resfriamento rápido: imagem MEV, elétrons retroespalhados (a) e microscopia eletrônica de transmissão (b), MET(BÓ et al., 2018)

Após a etapa I de produção das amostras, a composição química das amostras seccionadas dos lingotes da liga foram analisadas. Os resultados de composição química medidos pela técnica de Espectrometria por fluorescência de Raios X são apresentados na Tabela 5. Os valores apresentados são a média obtida de três réplicas. Os conteúdos intersticiais estão de acordo com o padrão ASTM-B-364-83, conforme mostrado na Tabela 5. Portanto, os valores medidos indicaram que nenhuma contaminação substancial ocorreu durante a preparação da amostra por

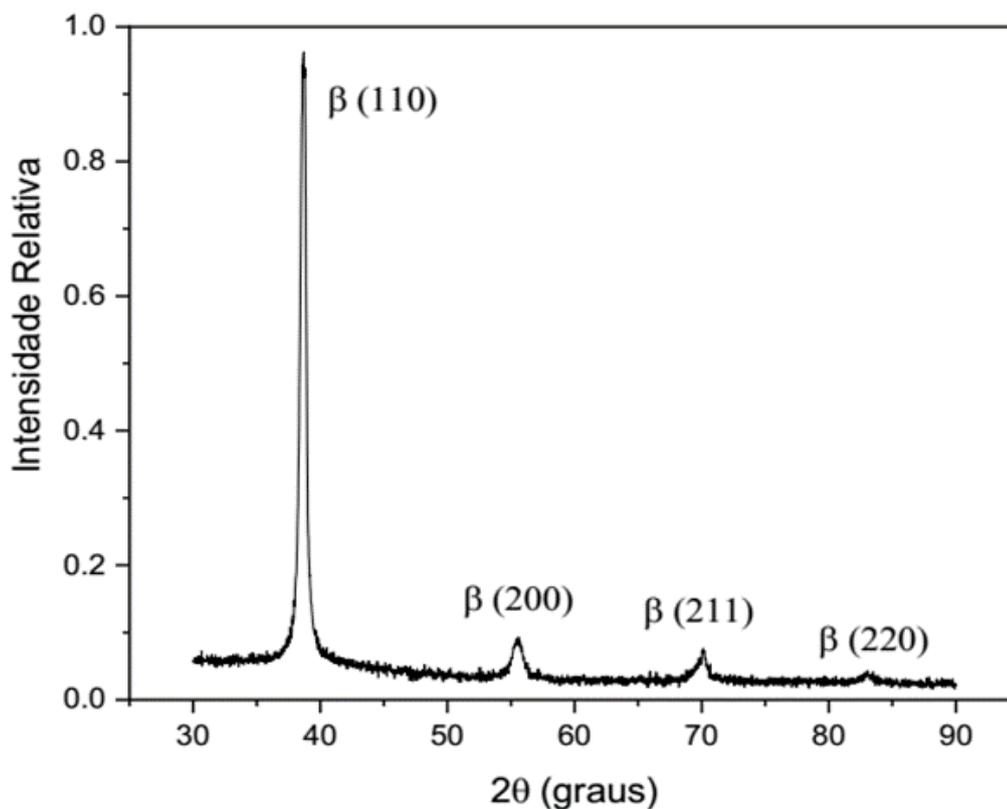


Figura 30 – Padrão de difração de raios-X da liga Ti-19Nb-2,5Fe-6Sn após solubilização e resfriamento rápido.

fusão a arco. Os teores de Nb, Fe e Sn mostraram-se muito próximos dos teores nominais. Logo, os resultados obtidos foram coerentes com o esperado.

Tabela 5 – Análise composicional após homogeneização e análise dos elementos intersticiais (% em peso).

Elementos da Liga	
Elemento	Teor Medido
Ti	Balanço
Nb	17,6 ± 1,0
Fe	2,7 ± 0,2
Sn	6,2 ± 0,7
Elementos Intersticiais	
O	0,06 ± 0,003
N	0,004 ± 0,0001

4.2 Determinação da β -transus - Etapa II

Uma característica chave de uma liga de titânio do tipo β metaestável corresponde à sua temperatura β transus. A partir do estabelecimento da correta quantidade de elementos de liga e, do baixo teor de intersticiais, a temperatura β transus da liga experimental Ti-19Nb-2,5Fe-6Sn foi avaliada por quatro métodos diferentes: cálculo pelo diagrama de fases presentes na

literatura, análise térmica (DSC), simulações termodinâmicas (ThermoCalc®) e experimentos de aquecimento e resfriamento combinados com exame microestrutural.

Uma metodologia preliminar para a determinação da temperatura β *transus* da liga Ti-19Nb-2.5Fe-6Sn foi adotada baseando-se no diagrama de fases Ti-Nb, reportado por Zhang et al. (2001) e Bönisch et al. (2017), combinado com os resultados obtidos por Yolton et al. (1979). A Figura 31 apresenta um diagrama de fases Ti-Nb parcial estável e metaestável, calculado por Zhang et al. (2001) e modificado por Bönisch et al. (2017). No caso específico da liga em estudo, quando o teor de Nb é de 19% em peso, a temperatura β *transus* correspondente é de 727 °C. No entanto, para o valor de Nb medido via Fluorescência de Raios-X (FRX), a temperatura β *transus* é ligeiramente superior, próxima a 750 °C, conforme ilustrado no diagrama. Os efeitos decorrentes da adição de Fe ao sistema Ti-Nb foram estabelecidos seguindo o procedimento descrito por Yolton et al. (1979), que indica que a inclusão de 1% em peso de Fe promove uma redução de aproximadamente 8,4 °C na temperatura β *transus*. Neste cálculo, considera-se que o Sn é um elemento neutro, e portanto, a sua inclusão na liga Ti-Nb não acarreta alterações na temperatura β *transus*. Dessa forma, a temperatura β *transus* da liga Ti-19Nb-2.5Fe-6Sn foi inicialmente assumida, com base nos dados da literatura, como estando compreendida entre 706 °C e 727 °C.

Outra metodologia utilizada para determinar a temperatura β *transus* em ligas de Ti foi desenvolvida por Guo e colaboradores (2005) a partir de modelos utilizando redes neurais artificiais baseadas no conceito de Mo_{eq} e Al_{eq} (GUO; MALINOV; SHA, 2005). Posteriormente, estudos implementados por Nocivin et al. (2021) validaram o modelo para estudos do efeito da deformação plástica severa em ligas de Ti sobre tratamentos térmicos (NOCIVIN et al., 2021). A equação 4.1 determina a β *transus* a partir do modelo proposto.

$$T_{\beta} = 882 + 21,1[Al_{eq}] - 9,5[Mo_{eq}]^{\circ}C \quad (4.1)$$

De acordo com o modelo, quando aplicamos as equações para a liga Ti-19Nb-2.5Fe-6Sn com Mo_{eq} de 11,57 (DALBÓ, 2017) e $Al_{eq} = 2,98$ o valor encontrado da temperatura de transição é de 835 ± 27 °C, muito superior ao observado anteriormente. Uma possível razão para tal diferença pode ser atribuída pelo fato do modelo não considerar separadamente o efeito β -estabilizador dos elementos contidos na liga, como Nb e Fe, que de acordo com a literatura, apresentam potencial elevado de estabilização. Por outro lado, estudos reportados por Málek e colaboradores (2014) sobre os efeitos dos elementos intersticiais na temperatura de transição em ligas de Ti biomédicas, indicam que os valores da temperatura β *transus* são incrementados cerca de 440 °C/%pO de modo linear com adições de oxigênio.

Além da influência do oxigênio sobre a temperatura β *transus*, é reportado sua influência sobre a cinética de transformação de fases. Estudos reportados por De la Cruz (2011) com composições Ti-30Nb-xO e Ti-35Nb-xO ($x = 0,1; 0,25; 0,5$) em % de peso, a partir de processamentos

semelhantes ao do presente trabalho, indicaram que com o aumento do teor de oxigênio para taxas de resfriamentos mais lentas, ocorre precipitação acentuada da fase α . Já sob altas taxas de resfriamento, o aumento dos teores de oxigênio e nióbio promoveu a estabilização da fase β e a redução da fração volumétrica da fase metaestável α' . Medidas de módulo de elasticidade indicaram que amostras submetidas a baixas taxas de resfriamento apresentaram aumento do módulo de elasticidade com a adição de oxigênio. Em todas as taxas de resfriamento estudadas, constatou-se que a dureza aumentou com o aumento do teor de oxigênio, o que está associado à formação de solução sólida intersticial e à precipitação acentuada da fase α (CRUZ, 2011).

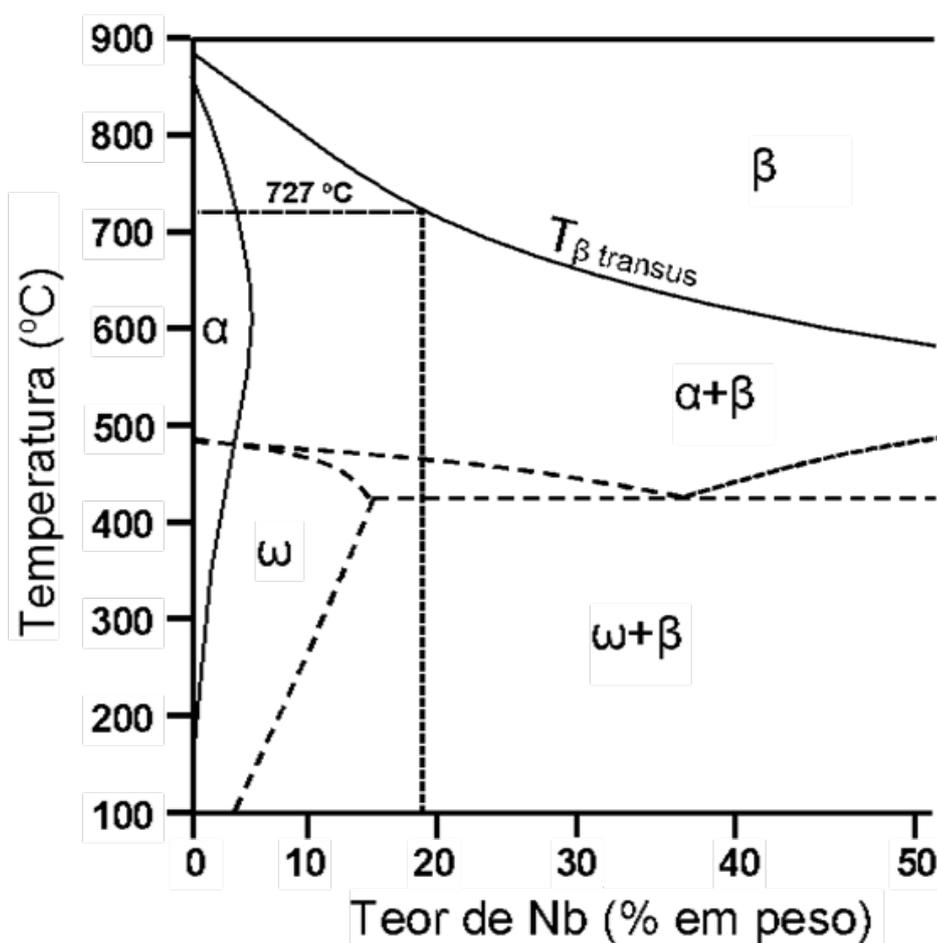


Figura 31 – Diagrama de fases parcial Ti-Nb estável e metaestável calculado mostrando a liga Ti-19Nb (ZHANG; LIU; JIN, 2001) adaptado pela autora.

Seguindo as investigações sobre a temperatura β *transus* da liga em estudo, análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizadas. A Figura 32 mostra a evolução do fluxo de calor do DSC da liga Ti-19Nb-2,5Fe-6Sn temperada a partir do campo β . Este experimento foi realizado em um cadinho de Al_2O_3 , utilizando uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ e sob atmosfera inerte de Ar. O perfil térmico da análise apresenta quatro eventos ou picos de transformação de fases bem definidos. Logo, os resultados obtidos foram interpretados seguindo o procedimento de Bönisch et al (2017). Na primeira etapa do aquecimento, ocorreu a dissolução da fase ω atérmica, que corresponde a um pico endotérmico fraco no intervalo

entre 100 °C e 200 °C. Essa dissolução de fase é seguida pela precipitação isoterma da fase ω entre 220 °C e 420 °C. Sendo que entre 440 °C e 480 °C, parece ter ocorrido a dissolução isotérmica da fase ω . A precipitação da fase α começa por volta de 500 °C e, à medida que a temperatura aumenta, a fase α é substituída pela fase β . Por volta de 745 °C, é observado uma clara mudança na inclinação da evolução do fluxo de calor, mas não pode ser diretamente relacionada à temperatura β *transus*. Esse resultado sugere que a temperatura de β *transus* da liga Ti-19Nb-2,5Fe-6Sn está abaixo de 745 °C.

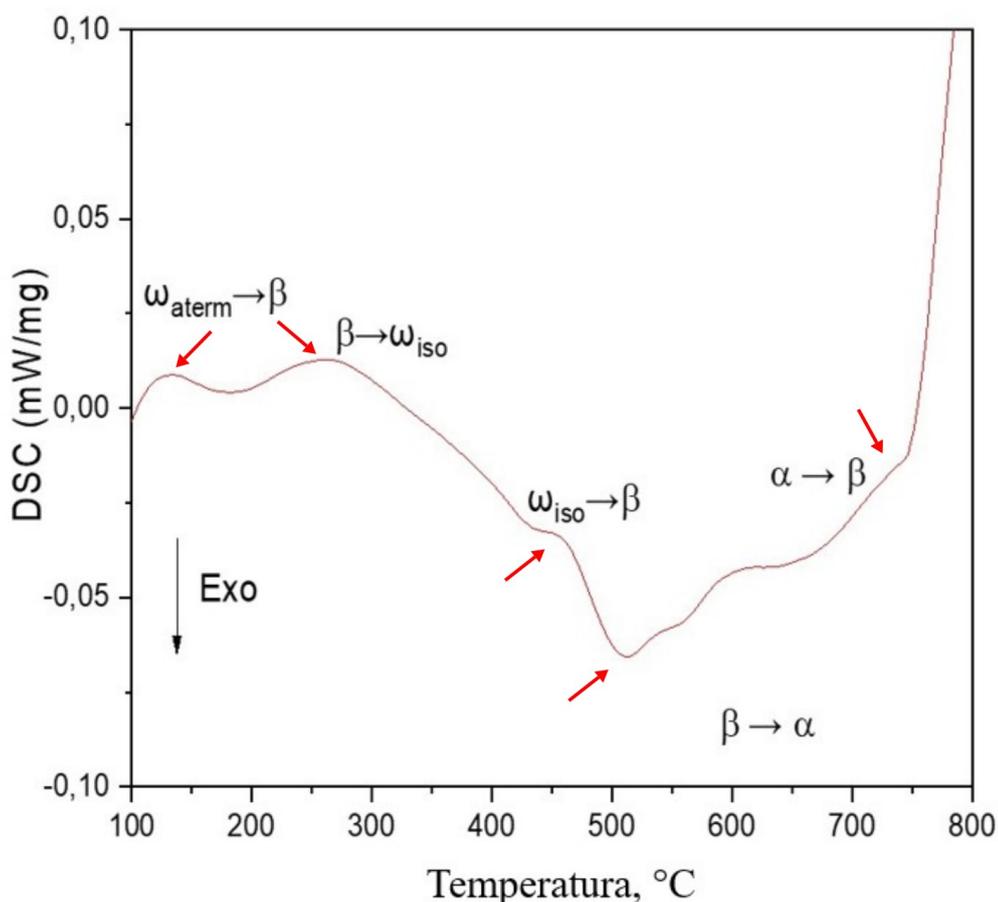


Figura 32 – Evolução do fluxo de calor (DSC) durante o ciclo de aquecimento de uma amostra ST/WQ da liga Ti-19Nb-2,5Fe-6Sn

Métodos físicos de análise, como a dilatométrica (DIL) e análise térmica (AT), que permitem a determinação das faixas de temperatura de transformações de fase, têm sido aplicados. O uso do método DIL é limitado devido ao baixo efeito de volume da transformação $\alpha \rightarrow \beta$ (CHEN et al., 2017; CHEN et al., 2016). Por outro lado, os métodos de análise térmica diferencial (DTA) e calorimetria diferencial de varredura (DSC) são comuns em laboratórios e caracterizados por alta sensibilidade a transformações de fase. Em condições de equilíbrio (ou seja, sem taxas de aquecimento/resfriamento), os extremos de temperatura do efeito térmico correspondem ao final da transformação. Sabe-se que qualquer transformação durante o aquecimento contínuo começa e termina mais tarde do que em condições de equilíbrio, portanto, ocorre aquecimento acima

da temperatura *transus* padrão. Devido à chamada “constante de tempo” dos dispositivos DSC de fluxo de calor (que são os mais comuns no momento atual) em condições de não equilíbrio, o ponto extremo nunca corresponde ao final da transformação de interesse. Existem várias abordagens para análise experimental dos efeitos DSC e determinação da temperatura *transus*, sendo que os resultados experimentais devem ser cuidadosamente analisados e selecionados levando em conta fatores como a taxa de aquecimento/resfriamento, tempo de exposição e atmosfera controlada durante a experimentação.

Estudos recentes reportados Gadeev e colaboradores (2018) tratam sobre o desenvolvimento de uma nova técnica para medir a temperatura β *transus* em ligas de titânio com qualquer microestrutura inicial por meio do método DSC, de modo a mitigar os efeitos citados anteriormente. A técnica é baseada em uma correlação linear entre os extremos de temperatura na curva derivada do tempo, o Mo equivalente da liga e a temperatura β *transus* de equilíbrio. A técnica desenvolvida possibilita a determinação da temperatura β *transus* com o uso de uma única amostra e é caracterizada por alta precisão comparável à das técnicas de análise microestrutural. Logo, se aplicarmos o método desenvolvido pelos autores, podemos estabelecer uma correção sobre os valores encontrados de cerca de 2 °C, que resulta numa β *transus* de 743 °C, que mesmo assim, não é semelhante aos valores teóricos encontrados, mas se situa na faixa de possibilidades.

A Figura 33 apresenta a simulação por ThermoCalc® do diagrama uniaxial na condição de equilíbrio da liga Ti-19Nb-6Sn-2,5Fe calculado com a composição medida via FRX apresentada na Tabela 2, incluindo também os teores de oxigênio e nitrogênio. De acordo com as simulações, na condição de equilíbrio, a partir do líquido, em torno de 1700 °C, inicia-se a formação da primeira fase sólida. A solidificação ocorre em um intervalo pequeno de temperatura, sendo finalizada em 1600 °C. O primeiro sólido formado, rico em Nb e Sn, tem estrutura cristalina cúbica de corpo centrado, ou seja, a fase β do titânio. A estabilidade da fase β é observada até a temperatura de 717 °C, sendo que, a partir desta temperatura ocorre a precipitação da fase de estrutura hexagonal compacta - fase α no sistema Ti. Em outras palavras, a mudança de fases em 717 °C representa a temperatura β *transus* da liga em estudo. Tal temperatura é muito próxima do valor teórico calculado anteriormente a partir das predições de Zhang et al. (2001), mesmo com o incremento dos teores de oxigênio e nitrogênio na simulação.

Ainda, conforme o diagrama, a precipitação da fase α ocorre de modo intenso com o resfriamento até 600 °C, onde atinge a fração volumétrica de 50%. A partir deste patamar, a cinética de transformação perde força e próximo da temperatura de 490 °C, o fenômeno de transformação de fases se cessa com a fase α ocupando cerca de 85% do volume, seguida de resquícios da fase β primária (11%) e de aproximadamente 4% de uma segunda fase cúbica de corpo centrado ordenada, rica em Ti e Fe e pobre em Nb, que provavelmente trata-se do composto intermetálico TiFe. Simulações realizadas no ThermoCalc® com porcentagens diferentes de Sn, partindo de 2% Sn até 10% Sn em peso, com os demais elementos fixos (Nb e Fe) e Ti em balanço também foram realizadas, os resultados encontram-se no apêndice. Os resultados

das simulações de variação da quantidade de Sn presente são apresentados na Figura 34(a-b) e mostram claramente que o estanho não se comporta como um elemento totalmente neutro, indicando que pequenas adições de Sn, inicialmente implicam em aumentos pequenos na temperatura de transição. No entanto, para incrementos superiores a 4% em peso as variações tornam-se mais evidentes, alcançando um valor máximo de diferença de 94 °C no último trecho da curva, cerca de 20%, de incremento em relação a liga investigada. Nesse sentido, de acordo com a Figura 34b, variações abaixo ou acima da composição estudada de 6% de Sn, implicam respectivamente na diminuição ou aumento da temperatura β *transus*. Tais resultados são coerentes com a literatura (MARKER et al., 2017; JHA; DULIKRAVICH, 2020). O Sn, mesmo sendo um elemento neutro, quando em conjunto com outros fortemente β -estabilizadores, assume o mesmo papel e se configura como um forte modificador da temperatura β -*transus*.

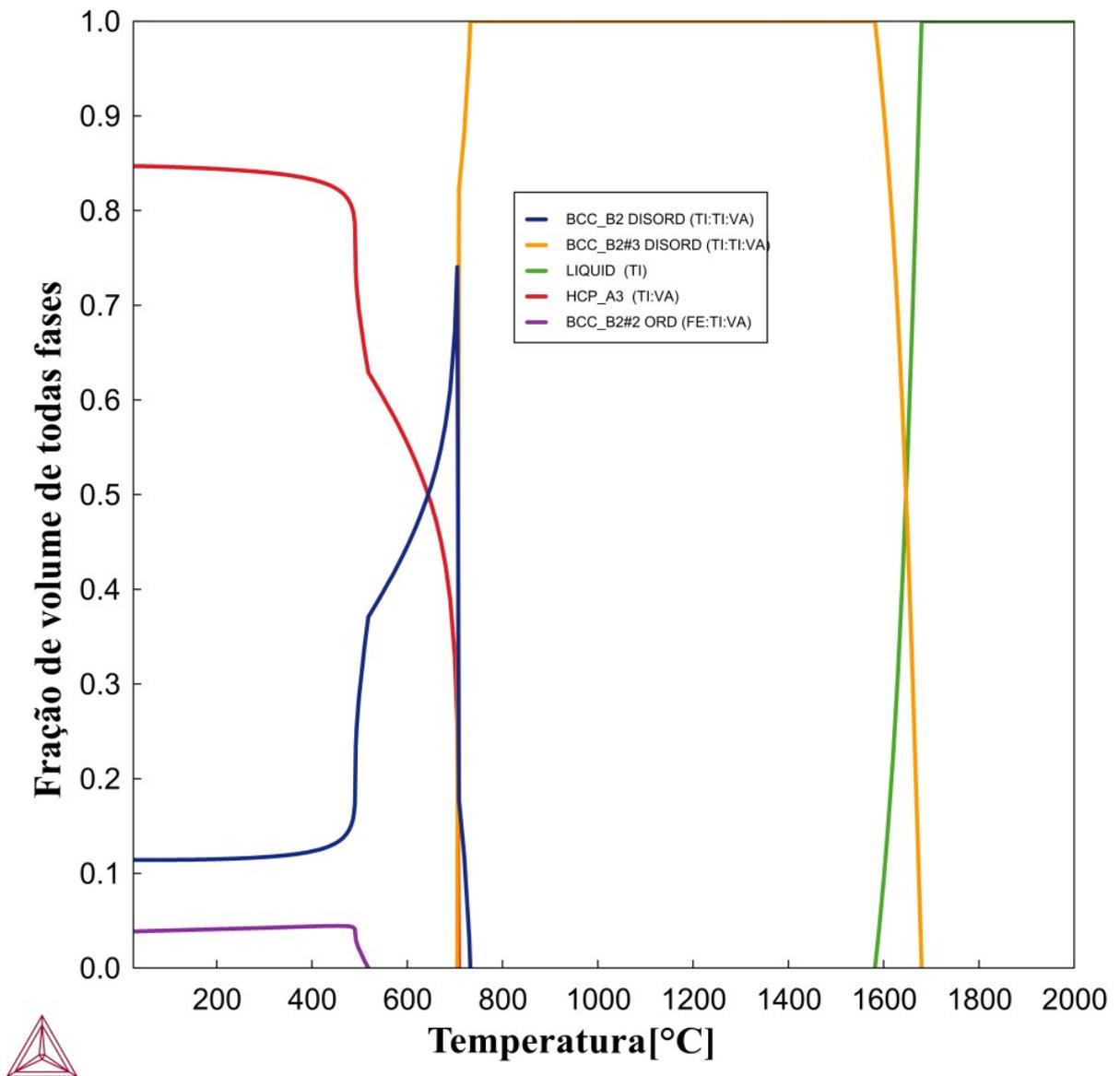


Figura 33 – Diagrama de equilíbrio da liga Ti-19Nb-6Sn-2.5Fe (software ThermoCalc® usando o banco de dados TCTI4)

Para uma melhor compreensão de como o elemento Sn em conjunto com outros elementos pode deixar de ser neutro, Marker e colaboradores (2017) trazem no seu estudo experimentos com ligas ternárias contendo Nb e Sn, através de interpolações e extrapolações, levando a um embasamento para as análises na liga quartenária do presente trabalho. Embora o Sn não estabilize na fase CCC, ele pode atuar como tal caso exista certa concentração de outros elementos beta estabilizadores em maior quantidade, como Mo, Nb, Ta e Zr(MARKER et al., 2017).

Nessa mesma linha, um estudo conduzido por Jha e Dulikravich (2020) visava determinar composições de várias concentrações de fases estáveis e metaestáveis e as temperaturas ideais para ligas de Ti-Nb-Zr-Sn, com ênfase na fase β . Utilizando CALPHAD e inteligência artificial, superou limitações anteriores ao empregar o Thermo-Calc com o banco de dados TCTI2. Comparado a estudos anteriores, destacou-se ao desenvolver modelos acessíveis, como DLANN (*Deep Learning Artificial Neural Network*) e SOM (*Self Organizing Maps*), para prever concentrações de fases estáveis e metaestáveis em poucos segundos. O foco era acelerar a descoberta de novas composições para biomateriais à base de Ti, com atenção para estabilizar a fase β (JHA; DULIKRAVICH, 2020). O estudo de análise realizado por Jha e Dulikravich (2020) descreve que em termos de composição, levando em consideração uma liga com Ti-Nb-Zr-Sn, é necessário projetar composições com Nb com quantidade média ou baixa e que o Sn também esteja numa quantidade mais baixa, compreendendo-se que este formato de composição em conjunto influencia em como o Sn irá comporta-se na liga corroborando com os experimentos realizados no presente trabalho.

A temperatura β *transus* da liga Ti-19Nb-2.5Fe-6Sn também foi avaliada a partir de aspectos microestruturais pelas técnicas de microscopia e difração de raios-X, possibilitando a investigação em condições de não-equilíbrio. Para determinar a faixa de temperatura específica, as amostras foram tratadas termicamente em uma dada temperatura (temperaturas variaram entre 700°C até 850°, as quais serão discutidas posteriormente com dados obtidos), seguidas de resfriamento rápido, para então, serem analisadas em termos da microestrutura.

De acordo com Santhosh e colaboradores (2017), a solubilização de ligas de titânio β pode ser realizada a uma temperatura superior a β -*solvus* (tratamento térmico de solubilização do tipo super-*transus*) ou inferior à β -*solvus* (tratamento térmico de solubilização do tipo sub-*transus*). Realizando a solubilização abaixo da temperatura β *transus*, é possível introduzir a precipitação de α primário na microestrutura das ligas de titânio β . A presença de α primário dificulta o crescimento dos grãos β , trazendo evidentes benefícios, como por exemplo o aumento de resistência mecânica. Já a solubilização na faixa super-*transus* leva ao aumento do tamanho dos grãos β , que independente do sistema, classicamente proporciona a diminuição da resistência mecânica (SANTHOSH; GEETHA; RAO, 2017). Portanto, conforme apresentado na seção de materiais e métodos e, objetivando determinar a β *transus* e a melhor relação microestrutural α/β para a liga em estudo, diversas rotas de tratamento térmico foram aplicadas.

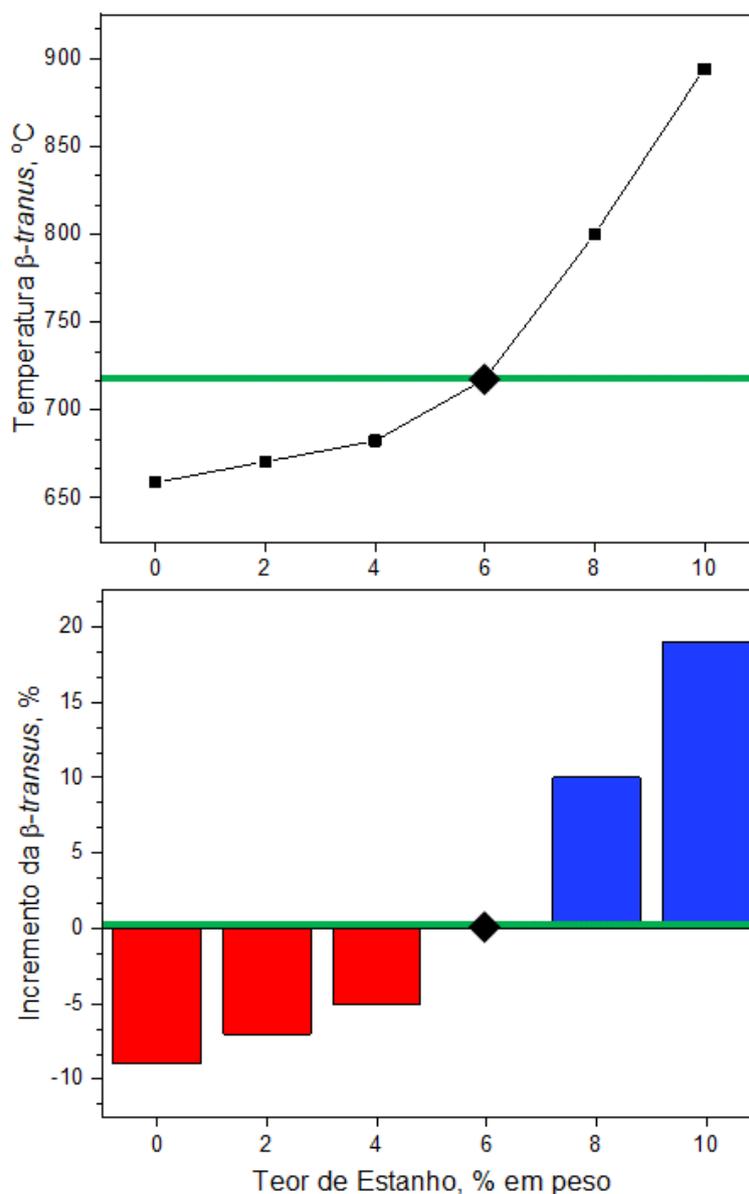


Figura 34 – (a) Efeito da adição de Sn sobre a temperatura de transição β transus e (b) porcentagem de incremento sobre a temperatura decorrente da adição de Sn. Os resultados foram obtidos a partir do diagrama de equilíbrio de fases (software ThermoCalc® usando o banco de dados TCTI4, VIDE APÊNDICE)

Diante do exposto, seguindo o procedimento proposto, parte das amostras foram solubilizadas a 1000 °C por 1 h para garantir que estariam todas acima da temperatura β transus. Posteriormente, algumas das amostras foram aquecidas até 850°C e tratadas isotermicamente a esta temperatura por 30 min e na sequência resfriadas em água. Conforme os resultados obtidos, apresentados na Figura 35a, nota-se que o padrão de difração de raios-X é composto apenas de picos correspondentes a fase β , sem nenhuma evidência de outras fases. A imagem de microscopia eletrônica de varredura relacionada, com grãos e contornos limpos, também apontam

apenas para a existência desta fase. Tal observação vai ao encontro das investigações realizadas anteriormente quanto aos dados da literatura, modelos teóricos, simulações e experimentos, ou seja, o patamar de 850 °C está acima da β *transus*.

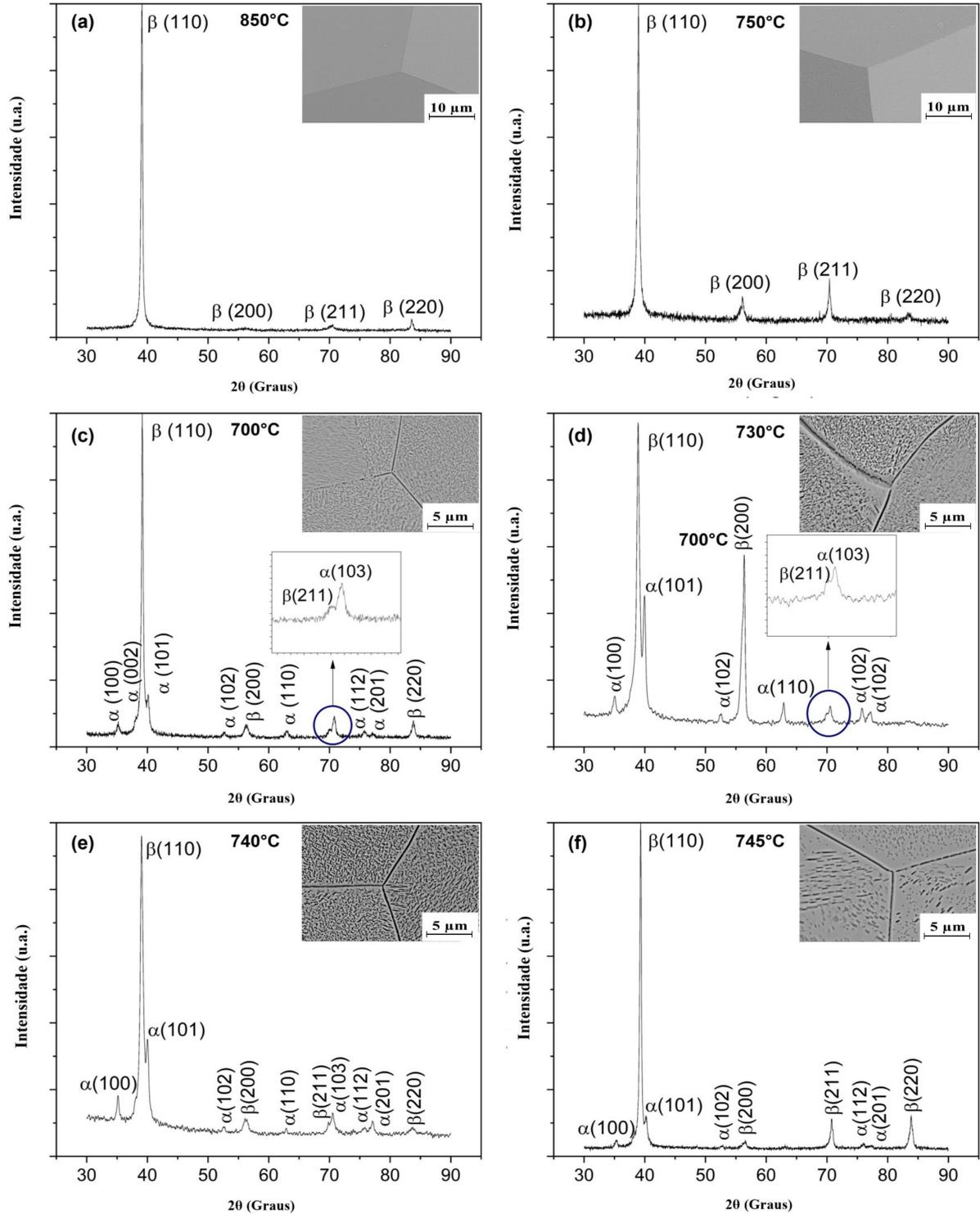


Figura 35 – Padrão de difração e imagens de microscopia eletrônica de varredura da liga Ti-19Nb-2,5Fe-6Sn solubilizada a 1000 °C por 1h seguida de resfriamento rápido em água a partir de diferentes temperaturas de tratamento isotérmico durante 30 minutos.

Procedimento semelhante foi aplicado em uma nova amostra, no entanto, a temperatura de tratamento isotérmico foi reduzida para 750 °C (Figura 35b). Os resultados indicaram que a temperatura proposta também se encontrava acima da temperatura β *transus*, uma vez que a microestrutura resultante consistiu apenas em grãos da fase β . Os resultados de DRX também corroboram com tal observação. Em seguida, outra amostra foi submetida ao tratamento térmico a 700 °C (Figura 35c), mantida nesta temperatura por 30 minutos e, posteriormente, resfriada rapidamente. A partir da análise dos resultados, a microestrutura correspondente e o padrão de difração de raios-X revelaram precipitados de fase α , o que implica que a temperatura β *transus* estava acima da temperatura selecionada, ou seja, entre 700 °C e 750 °C. Posteriormente, as amostras foram tratadas termicamente a 730 °C (Figura 35d) e 740 °C (Figura 35e), e as análises de microestrutura expuseram a precipitação da fase α . Finalmente, a última temperatura aplicada foi 745 °C (Figura 35f), que novamente revelou a precipitação da fase α . É importante observar que microestruturalmente, a precipitação da fase alfa, assim como seu grau de refinamento, é mais evidente para as temperaturas mais baixas. Já para a temperatura de 745°C, nota-se precipitados mais grosseiros e em menor quantidade. Para uma melhor visualização da microestrutura obtido no experimento é possível observar as Figura 36, Figura 37, Figura 38, Figura 39 e Figura 40. Certamente, a proximidade da linha β *transus* faz com que a precipitação de α seja mais desfavorável frente a manutenção da fase β . Neste tocante, às investigações aqui apresentadas também são importantes para o projeto de rotas de tratamentos térmicos que tem como objetivo a precipitação da fase α e conseqüentemente o aumento da resistência mecânica.

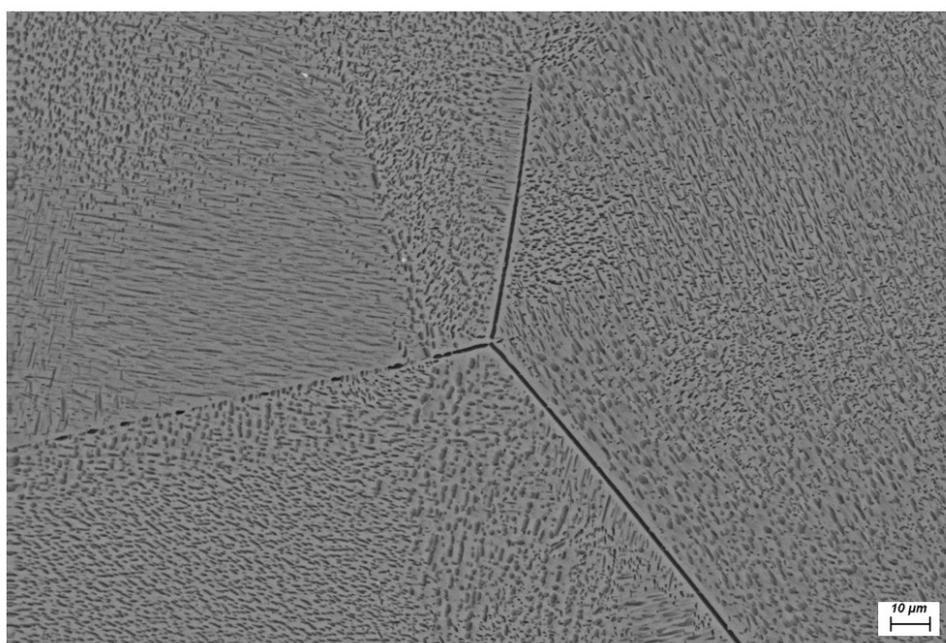


Figura 36 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura da liga Ti-19Nb-2,5Fe-6Sn temperatura de 700 °C.

Essas informações levaram à conclusão de que a temperatura β *transus* situa-se entre 745 °C e 750 °C. Se esses resultados forem comparados com os obtidos a partir de simulações

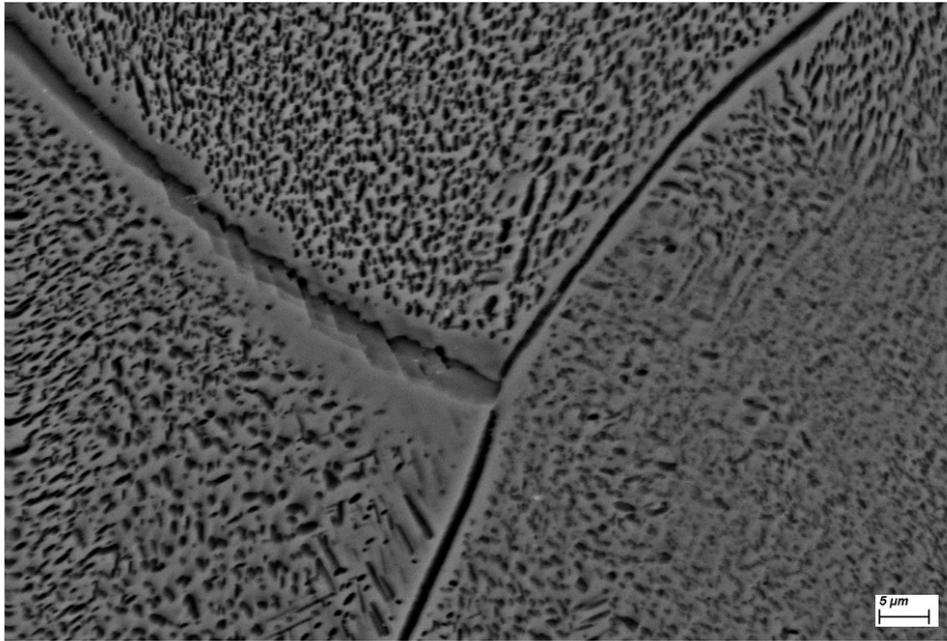


Figura 37 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura da liga Ti-19Nb-2,5Fe-6Sn temperatura de 730 °C.

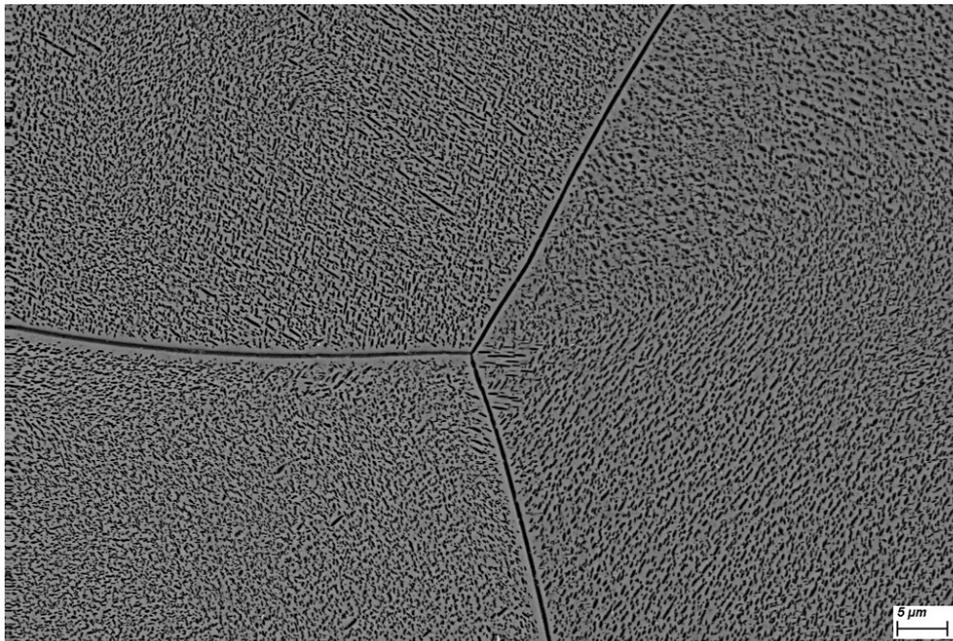


Figura 38 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura da liga Ti-19Nb-2,5Fe-6Sn temperatura de 740 °C.

termodinâmicas e os obtidos por Yoltou e colaboradores (1979), uma diferença de cerca de 40 °C é observada e pode ser causada pela suposição de que o Sn é um elemento neutro. Outra possível explicação para tal diferença está relacionada ao teor de oxigênio, que pode aumentar a temperatura β *transus*. O oxigênio é conhecido por ser um elemento estabilizador poderoso da fase α (SANTOS et al., 2021). Estudos reportados por Santos e colaboradores (2021) reforçam esse comportamento. De acordo com os autores, a β *transus* diminuiu com o aumento do teor

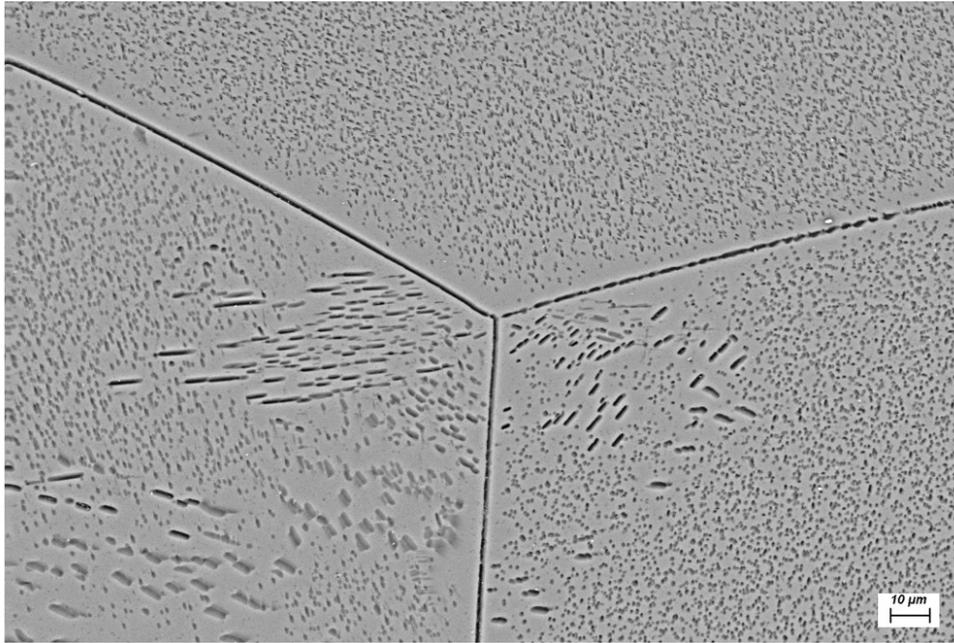


Figura 39 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura da liga Ti-19Nb-2,5Fe-6Sn temperatura de 745 °C.

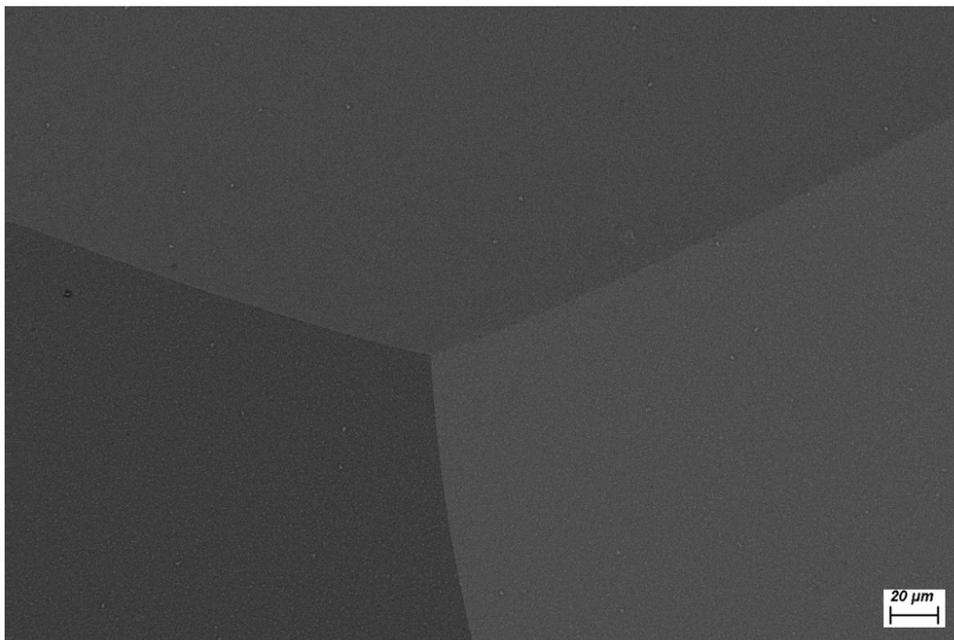


Figura 40 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura da liga Ti-19Nb-2,5Fe-6Sn temperatura de 750 °C.

de Nb, no entanto, a pequena adição de oxigênio, proporcionou o aumento da mesma. Ainda, conforme a investigação, uma correlação linear entre o valor de molibdênio equivalente e a β *transus* pode ser estabelecido, ainda observando que quanto menor o Mo_{eq} , maior é a temperatura de transição $\alpha \rightarrow \beta$ (SANTOS et al., 2021).

Além das questões levantadas, de modo geral, o efeito do teor de oxigênio em ligas à base de Ti-Nb é importante e reforça a discussão aqui apresentada. Wang e colaboradores (2021)

investigaram ligas Ti com diferentes teores de Nb (15, 32 e 38%) e concentrações de oxigênio. A adição de O aumentou a resistência mecânica por meio do fortalecimento por solução sólida e/ou modificação do comportamento de deformação. Foi descoberto que a melhoria simultânea na resistência e na ductilidade pode ser alcançada em cada liga base ao se adicionar um certo teor de oxigênio. O módulo de elasticidade das ligas de Ti-Nb-O apresentou tendências diferentes com o aumento do O, o que estava relacionado aos diferentes efeitos do oxigênio na estabilidade de fase. Tais ligas também apresentaram alta resistência à corrosão em fluido corporal simulado a 37°C (310 K), sendo que a liga Ti-38Nb-0,5O apresentou baixo módulo de elasticidade, alta resistência de escoamento e boa ductilidade, com um interessante potencial em aplicações biomédicas (WANG et al., 2021).

Em suma, vários trabalhos reportam situações de precipitação da fase α semelhantes dependendo da faixa de temperatura final de tratamento, ou seja, acima ou abaixo da temperatura β *transus* em ligas β . Li et al. (2013) estudaram a liga Ti6Cr5Mo5V4Al de alta resistência, investigando o efeito do tratamento de solubilização na evolução da microestrutura e sobre as propriedades mecânicas. Os autores relataram que o tratamento de solubilização no campo $\alpha + \beta$ seguido de envelhecimento resultou em uma melhor combinação de resistência e ductilidade em comparação com o tratamento de solubilização no campo β seguido de envelhecimento. Shekhar et al. (2015) estudaram o papel desempenhado pela temperatura de tratamento de solubilização no desenvolvimento da microestrutura e propriedades mecânicas na liga Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr. Eles observaram um tamanho de grão mais fino após a solubilização em comparação a temperaturas acima da β *transus*. Além disso, o tratamento de solubilização no campo $\alpha + \beta$ apresentou a melhor combinação de resistência e ductilidade. Du et al. (2015) realizaram pesquisas na liga Ti-3,5Al-5Mo-6V-3Cr-2Sn-0,5Fe de modo a entender o papel desempenhado pela temperatura de tratamento na influência da microestrutura e propriedades mecânicas em condições de envelhecimento. Assim como nos outros trabalhos, o tratamento de solubilização na condição *sub-transus* levou a um tamanho de grão mais fino da fase β e uma melhor combinação de resistência e ductilidade.

4.3 Efeitos da taxa de resfriamento na precipitação da fase α - Etapa II

Após tratamento térmico de solubilização no campo β , três amostras foram submetidas a diferentes procedimentos de resfriamento, resultando em diferentes taxas de resfriamento. A aquisição de dados permitiu calcular a taxa de resfriamento correspondente usando o coeficiente angular das curvas de temperatura *versus* tempo. As taxas de resfriamento resultantes estão representadas na Tabela 6. Nota-se que o meio imposto para resfriar as amostras são bastante distintos. Cabe ressaltar que a condição em “vácuo” refere-se a amostra encapsulada numa

ampola de quartzo sob vácuo deixada resfriada ao ar, ou seja, fora do forno, o qual foi removido de cima do tubo de quartzo aonde a amostra estava inserida.

Tabela 6 – Taxas de resfriamento para as três condições de resfriamento.

Condição de Resfriamento	Taxas de Resfriamento (°C/min)
Forno	3.4 (baixa)
Vácuo	265 (intermediária)
Água	>1000 (alta)

As amostras obtidas após os diferentes procedimentos de resfriamento foram investigadas por meio de medidas de difração de raios-X e os padrões correspondentes são mostrados na Figura 41.

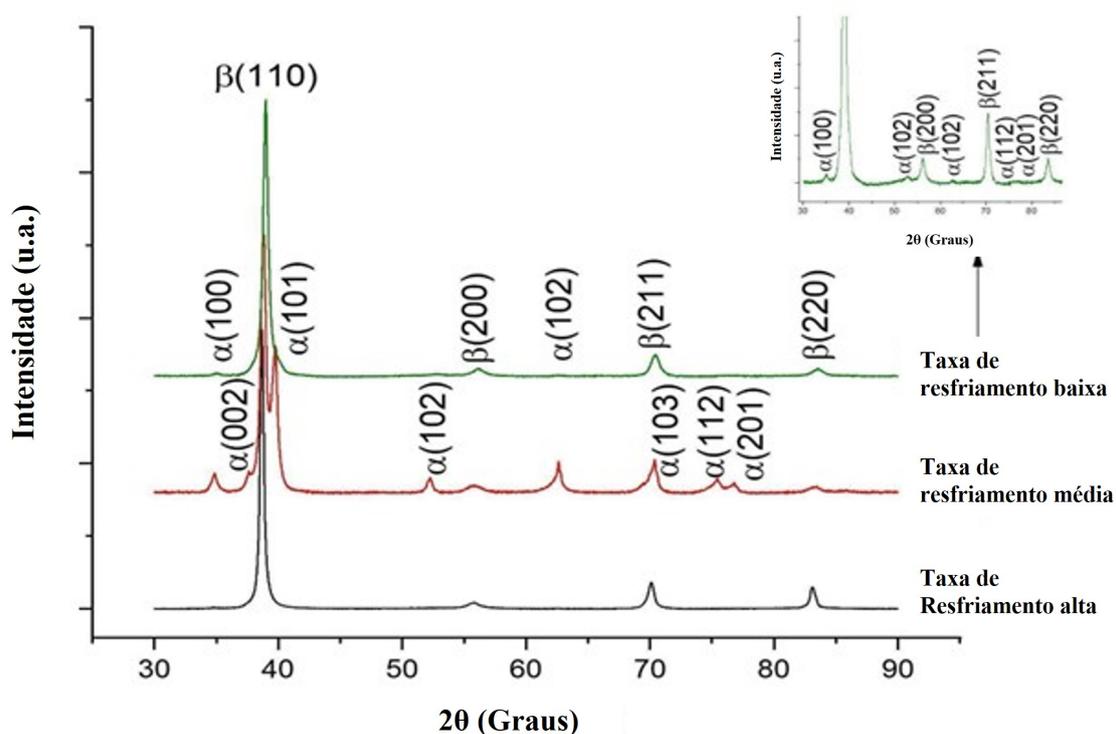


Figura 41 – Padrões de difração de raios-X de amostras processadas sob diferentes taxas de resfriamento.

De acordo com os padrões de difração de raios-X, as amostras submetidas à condição TA (alta taxa de resfriamento) resultaram apenas na fase β , enquanto as outras rotas levaram à precipitação de fase α . Esses resultados mostram que as baixas e médias taxas de resfriamento aplicadas às amostras não foram suficientes para obter uma microestrutura totalmente metaestável, levando à formação estável da fase α durante o resfriamento. As frações de volume de fase para essas duas condições não puderam ser diretamente relacionadas às intensidades de pico de difração devido à textura cristalográfica das amostras.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras submetidas às diferentes condições de resfriamento são apresentadas nas Figuras 42-44 para uma melhor visualização com maior amplificação das condições Figura 42, Figura 43 e Figura 44 e para efeito de comparação entre elas representadas na Figura 45. A amostra resfriada com taxa de resfriamento mais alta é formada apenas pela fase β , como detectado pelo padrão correspondente de difração de raios-X. Claramente observa-se a formação de grão de fase beta livres de precipitados, inclusive com a indicação de contornos de grãos limpos, sem evidências de formação de segunda fase intergranular. Diferentemente das demais condições, onde a taxa de resfriamento foi inferior.

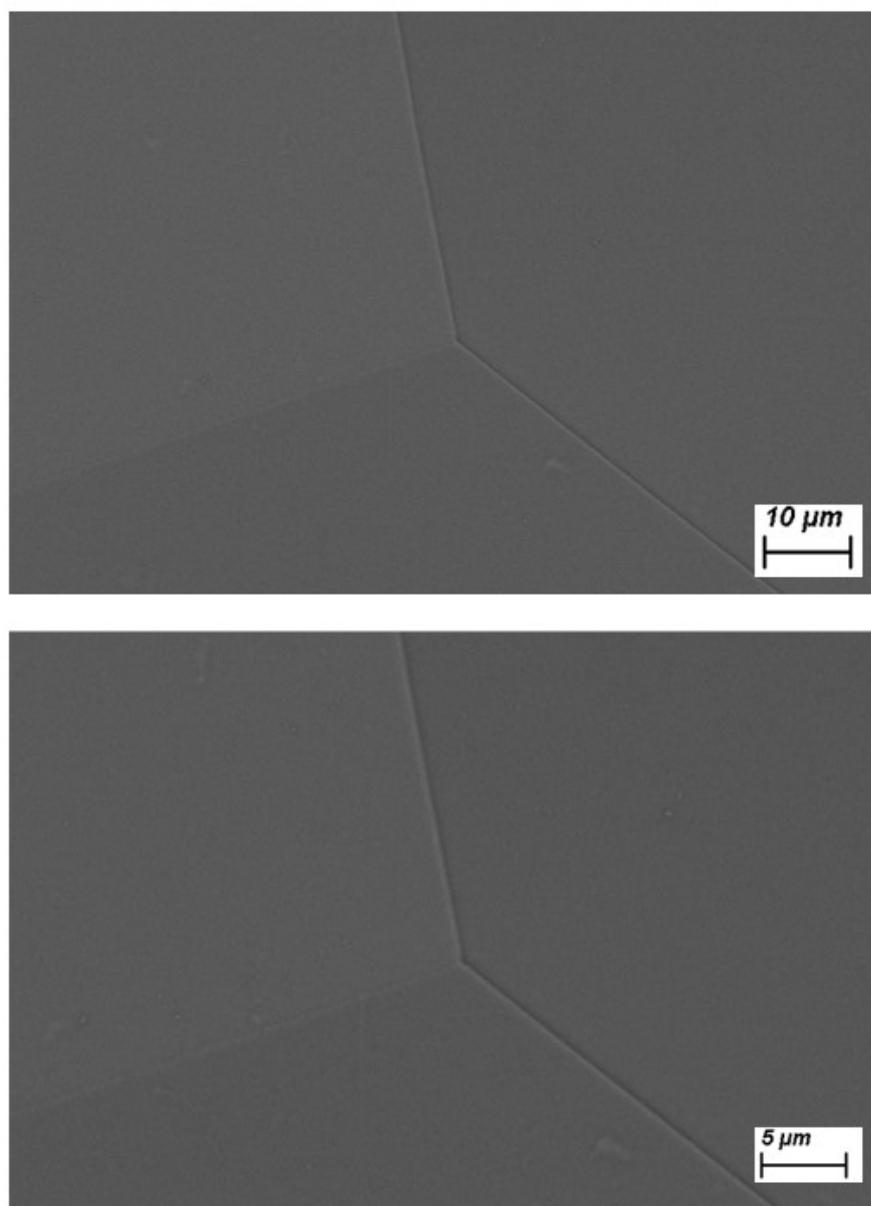


Figura 42 – Imagens MEV das amostras RA.

A fase α foi detectada em amostras resfriadas em vácuo (taxa intermediária) e forno (taxa baixa). Para ambas as taxas, algumas diferenças morfológicas foram observadas. As amostras

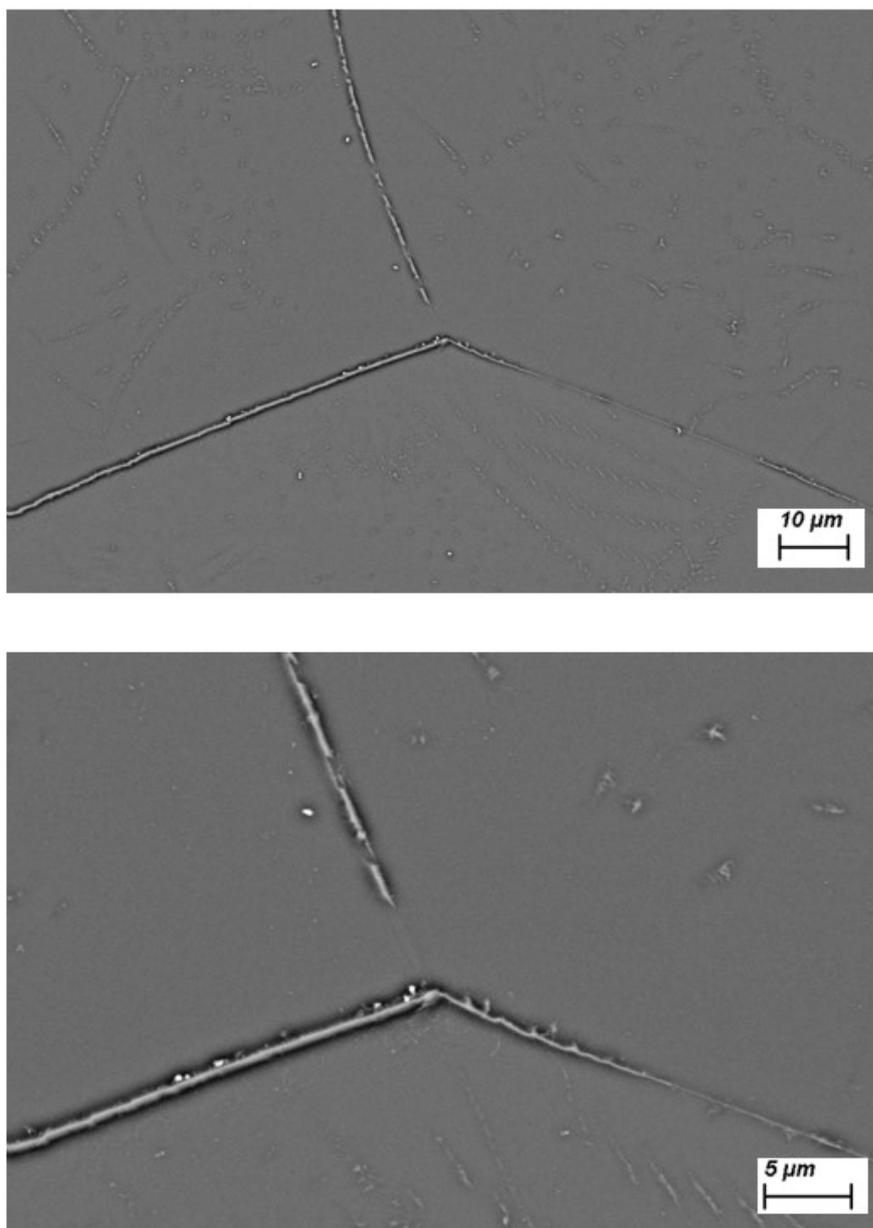


Figura 43 – Imagens MEV das amostras resfriada dentro do quartzo.

processadas em taxas intermediárias apresentaram precipitados menores e mais dispersos do que as obtidas em taxas baixas. A microestrutura resfriada em taxa intermediária também apresentou precipitação intragranular mais intensa quando comparada à condição de taxa de resfriamento mais baixa. A precipitação intragranular leva à dispersão uniforme das partículas de segunda fase por toda a fase matriz, resultando em um material mais resistente. Já a precipitação intergranular pode levar à formação de aglomerados de fases, que enfraquecem a ligação entre os grãos, reduzindo assim a resistência global da liga. De acordo com Campo et al. (2020), em um processo de resfriamento contínuo, quanto maior a taxa de resfriamento, mais intensa é a porção de precipitação intragranular em comparação com a precipitação intergranular. Tal questão corrobora com o observado na microestrutura.

A Figura 46 apresenta os resultados de dureza e modulo de elasticidade obtidos para

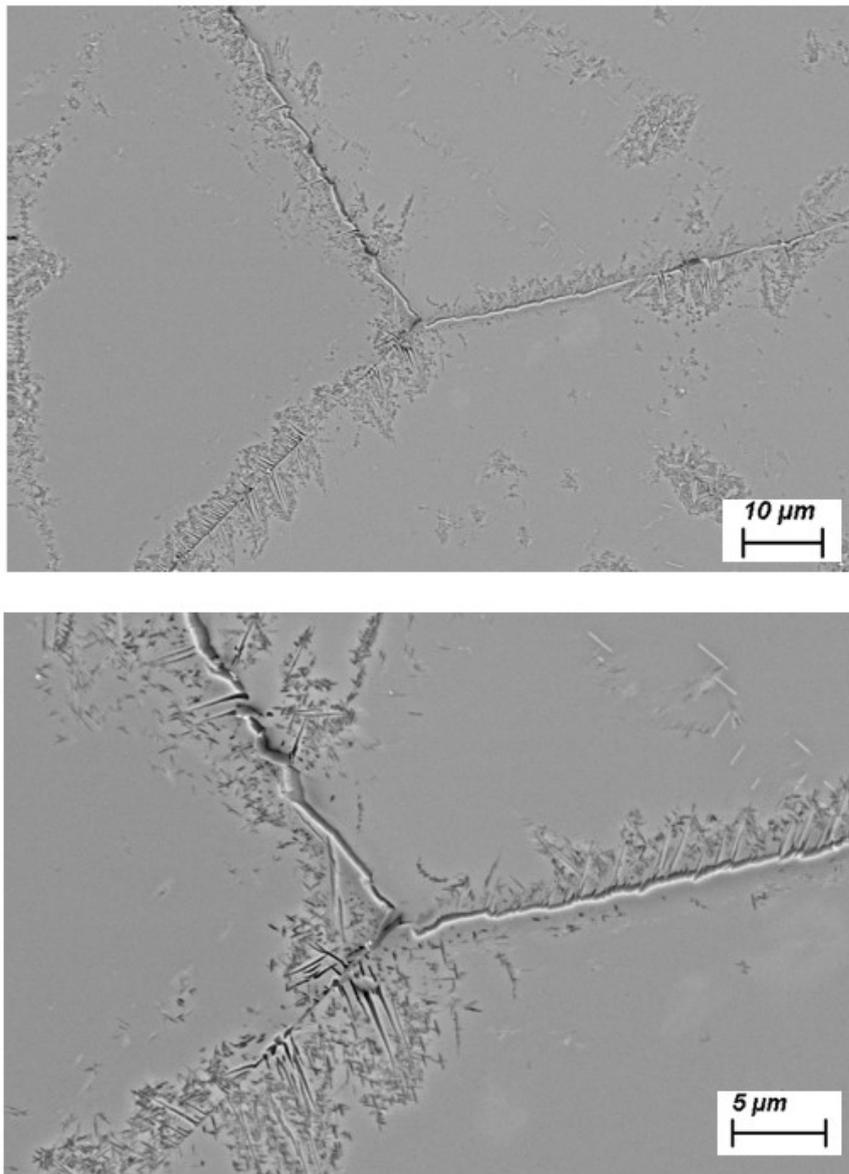


Figura 44 – Imagens MEV das amostras resfriada dentro do forno.

cada uma das condições de resfriamento. Observa-se que a relação entre as propriedades não é diretamente proporcional a taxa de resfriamento aplicada, ou seja, o refinamento microestrutural gerado pelos diferentes resfriamentos não é preponderante frente a formação de fases. O maior valor de dureza observado foi para a condição de resfriamento ao ar, 460 HV, seguido do resfriamento em forno (350 HV) e água (310 HV). Conforme os resultados observados anteriormente, o comportamento da dureza é coerente, uma vez que a condição com taxa intermediária apresentou maior fração de precipitação de fase alfa intragranular, que classicamente possibilita maior grau de interferência sobre a mobilidade das discordâncias, consequentemente, maior resistência mecânica. Diferentemente da taxa de resfriamento lenta, que apresentou formação de fase α intergranular como majoritária, com poucas regiões de modo intragranular, gerando assim pouca influência na resistência mecânica.

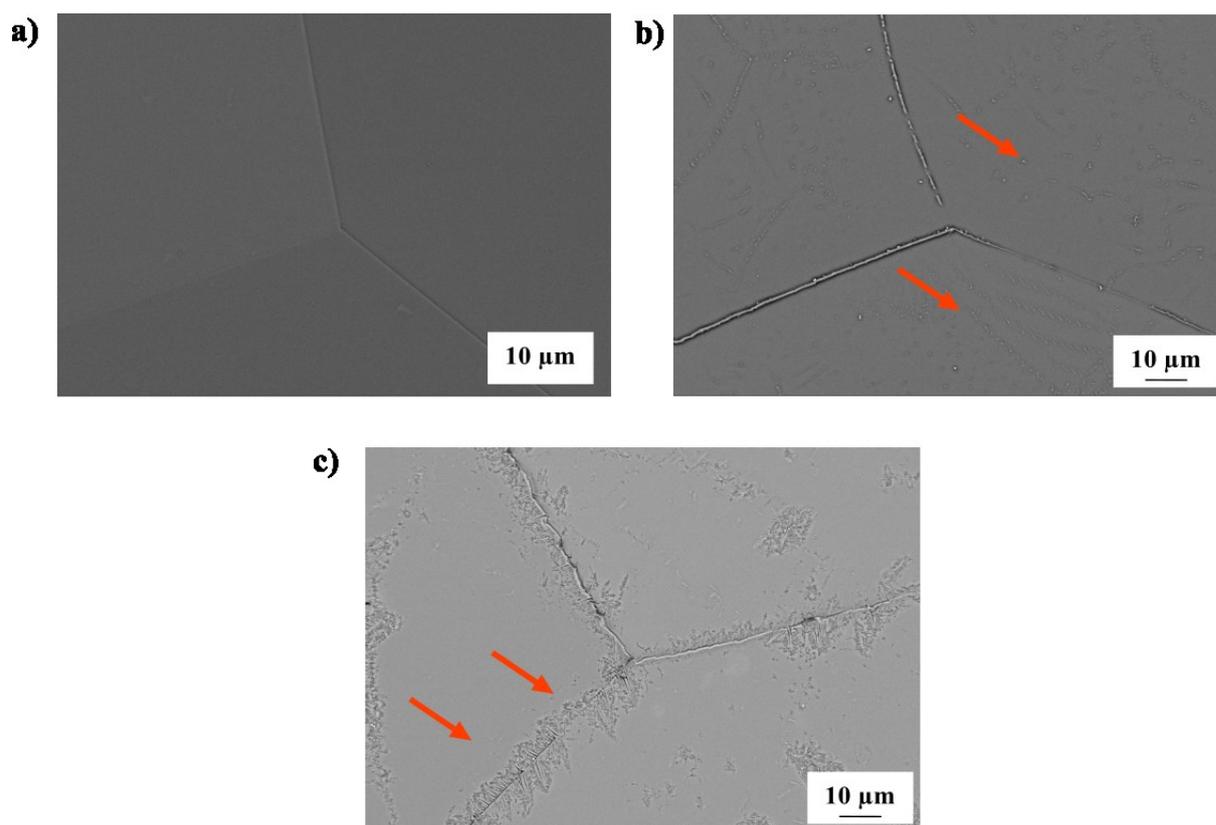


Figura 45 – Imagens de MEV das amostras resfriadas sob diferentes condições de resfriamento: Alta (a), Intermediária (b) e Baixa (c).

Os valores encontrados para o módulo de elasticidade, também seguem o mesmo comportamento decorrente das fases formadas e do modo de precipitação. Para as condições em que a matriz, ou grão é majoritariamente constituído da fase β , o módulo de elasticidade foi mais baixo, mesmo com a precipitação de fase α nos contornos de grão. Possivelmente, pequenas frações de fase omega atérmico, não detectadas por difração de raios X, podem estar influenciando no valor um pouco maior da condição de resfriada em água comparada ao forno. No entanto, é

É interessante ressaltar que a escolha da nanoindentação sobre a medição de dureza Vickers e ultrassom foi motivada pela necessidade de obter resultados de alta qualidade para amostras de diâmetros relativamente pequenos. A nanoindentação oferece resolução nanométrica, controle preciso da profundidade de penetração e análise detalhada das propriedades mecânicas, sendo ideal para materiais com estruturas em pequena escala.

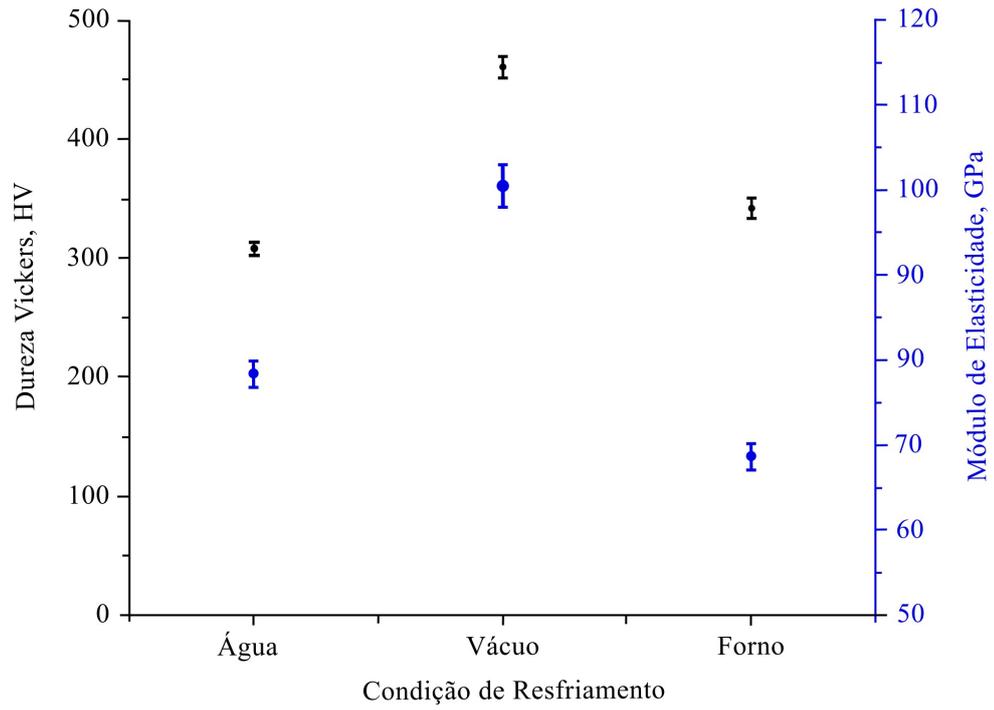


Figura 46 – Padrão de dureza Vickers e Módulo de Elasticidade das amostras processadas sob diferentes taxas de resfriamento.

5 Conclusão

No presente estudo, foram realizadas análises experimentais com o intuito de investigar a temperatura de transição da fase β da liga Ti-19Nb-2.5Fe-6Sn e a influência da taxa de resfriamento na precipitação da fase α . Os resultados permitiram as seguintes conclusões:

1. Com base nos dados conseguidos através dos cálculos realizados por Yolton et al. (YOLTON; FROES; MALONE, 1979), estimou-se que a temperatura de transição $\alpha \rightarrow \beta$ da liga Ti-19Nb-2.5Fe-6Sn é de aproximadamente 706 °C. Essa estimativa foi corroborada pelos resultados da análise térmica diferencial (DSC), os quais indicaram que a temperatura de transição β é inferior a 745 °C;
2. Simulações termodinâmicas apontaram que a temperatura de transição $\alpha \rightarrow \beta$ situa-se em torno de 708 °C, enquanto análises metalográficas revelaram que a temperatura de transição β da liga Ti-19Nb-2.5Fe-6Sn está próxima a 745 °C. Essas discrepâncias nas temperaturas obtidas podem estar associadas ao teor de oxigênio presente na liga, uma vez que esse elemento pode influenciar o aumento da temperatura de transição $\alpha \rightarrow \beta$;
3. A adição de Sn às ligas de Ti-Nb também pode exercer influência na temperatura de transição $\alpha \rightarrow \beta$;
4. Verificou-se que amostras submetidas a altas taxas de resfriamento resultaram apenas na formação da fase β metaestável, enquanto taxas de resfriamento baixas e médias permitiram evitar a formação de uma microestrutura completamente metaestável, promovendo a precipitação parcial da fase α estável durante o processo de resfriamento;
5. Os resultados também indicaram que, quanto maior a taxa de resfriamento, mais intensa é a precipitação intragranular em comparação com a precipitação intergranular. Análises de dureza Vickers e de Módulo de elasticidade acompanharam tal comportamento, sendo que os valores máximos encontrados foram de 460 HV e 100 GPa. Tal observação reforça a importância do controle das taxas de resfriamento para obter a microestrutura desejada nas ligas de Ti-Nb-Sn-Fe.

Em suma, as análises experimentais realizadas no presente estudo proporcionaram uma compreensão mais aprofundada sobre a temperatura de transição $\alpha \rightarrow \beta$ e as transformações microestruturais na liga Ti-19Nb-2.5Fe-6Sn decorrente das taxas de resfriamento após solubilização. Essas conclusões contribuem para o avanço do conhecimento científico nessa área e fornecem informações relevantes para o desenvolvimento e otimização de ligas de titânio com propriedades mecânicas e funcionais específicas.

6 Sugestões trabalhos futuros

Os resultados obtidos nesta pesquisa permitem sugerir novas áreas de estudo futuro. Tratamentos térmicos de solubilização, como os aplicados, resultam geralmente em ligas de titânio com resistência mecânica baixa e alta ductilidade, o que pode não ser o mais adequado para certas aplicações. Portanto, com base nos resultados desta pesquisa, sugerem-se as seguintes linhas de pesquisa:

1. Investigação dos efeitos da solubilização realizada abaixo da temperatura β -transus (sub-transus) sobre as propriedades mecânicas;
2. Avaliação dos efeitos de tratamentos térmicos de envelhecimento (em baixas e altas temperaturas, bem como do tipo duplex) sobre a cinética de transformação de fases, especialmente no que diz respeito à precipitação da fase α ;
3. Avaliação da influência da taxa de aquecimento nos tratamentos de envelhecimento, tanto na decomposição da fase β quanto na morfologia da fase α e nas propriedades mecânicas.

Referências

- AFONSO, C. R.; CHAVES, J. M.; FLORÊNCIO, O. Effect of rapid solidification on microstructure and elastic modulus of β ti-xnb-3fe alloys for implant applications. *Advanced Engineering Materials*, v. 19, n. 6, p. 1600370, 2017.
- AHN, A. C.; GRODZINSKY, A. J. Relevance of collagen piezoelectricity to “wolff’s law”: A critical review. *Medical engineering & physics*, Elsevier, v. 31, n. 7, p. 733–741, 2009.
- ASTM. Standard specification for wrought titanium-6aluminum-4vanadium eli (extra low interstitial) alloy for surgical implant applications (uns r56401). *ASTM F136-13*, 2013.
- AZEVEDO, T. F. et al. The mechanical behavior of tinbsn alloys according to alloying contents, cold rolling and aging. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, v. 75, p. 33–40, 2017.
- BAHL, S. et al. Controlled nanoscale precipitation to enhance the mechanical and biological performances of a metastable β ti-nb-sn alloy for orthopedic applications. *Materials & Design*, v. 126, p. 226–237, 2017.
- BANERJEE, S.; MUKHOPADHYAY, P. *Phase transformations: examples from titanium and zirconium alloys*. [S.l.]: Elsevier, 2010.
- BIESIEKIERSKI, A. et al. Investigations into ti-(nb, ta)-fe alloys for biomedical applications. *Acta biomaterialia*, v. 32, p. 336–347, 2016.
- BÓ, M. R. D. et al. The effect of zr and sn additions on the microstructure of ti-nb-fe gum metals with high elastic admissible strain. *Materials and Design*, v. 160, p. 1186–1195, 2018.
- BOCCHETTA, P. et al. Passive layers and corrosion resistance of biomedical ti-6al-4v and β -ti alloys. *Coatings*, MDPI, v. 11, n. 5, p. 487, 2021.
- 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, 2013.
- BÖNISCH, M. et al. Thermal stability and latent heat of nb-rich martensitic ti-nb alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 697, p. 300–309, 2017.
- BORGMAN, J. M. et al. The effect of energy density and nb content on the microstructure and mechanical properties of selective laser melted ti-(10-30 wt.%) nb. *Journal of Materials Engineering and Performance*, v. 30, p. 8771–8783, 2021.
- CALLISTER, W. D. et al. *Fundamentals of materials science and engineering*. [S.l.]: Wiley London, 2000. v. 471660817.
- CHEN, F. et al. Exploring the phase transformation in β -quenched ti-55531 alloy during continuous heating via dilatometric measurement, microstructure characterization, and diffusion analysis. *Metallurgical and Materials Transactions A*, Springer, v. 47, p. 5383–5394, 2016.
- CHEN, F.-W. et al. Effect of α morphology on the diffusional β - α transformation in ti-55531 during continuous heating: Dissection by dilatometer test, microstructure observation and calculation. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 702, p. 352–365, 2017.

- CHEN, J. et al. Effects of nb on superelasticity and low modulus properties of metastable β -type ti–nb–ta–zr biomedical alloys. *Journal of Materials Engineering and Performance*, Springer, v. 28, p. 1410–1418, 2019.
- CREMASCO, A. et al. Effects of the microstructural characteristics of a metastable β ti alloy on its corrosion fatigue properties. *International journal of fatigue*, Elsevier, v. 54, p. 32–37, 2013.
- CRUZ, M. M. T. De la. *Efeito da adição de oxigênio na estabilidade e metaestabilidade de fases em ligas Ti–Nb aplicadas como biomaterial*. Dissertação (Mestrado) — Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica-Materiais) FEM/UNICAMP, 2011.
- CUI, W. et al. High temperature deformation behavior of $\alpha + \beta$ -type biomedical titanium alloy ti–6al–7nb. *Materials science and engineering: A*, v. 499, n. 1-2, p. 252–256, 2009.
- DALBÓ, M. *Avaliação Microestrutural de Novas Ligas de Titânio do Sistema Ti-Nb-Fe-Sn (TNFS) Efeito do Sn para aplicação biomédica*. Dissertação (Mestrado) — Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica-Materiais) FEM/UNICAMP, 2017.
- 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.
- FREITAS, R. A. *Nanomedicine, volume IIA: biocompatibility*. [S.l.]: CRC Press, 2003.
- FU, Y. et al. Mechanical properties and deformation mechanisms of ti–15 nb–5zr–4sn–1fe alloy with varying α phase fraction. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 898, p. 162816, 2022.
- GARCÍA, M. N. *Análisis de la viabilidad de obtención de aleaciones Ti-Mg para aplicaciones biomédicas*. Tese (Doutorado) — Universitat Politècnica de València, 2022.
- GAVIRIA, L. et al. Current trends in dental implants. *Journal of the Korean Association of Oral and Maxillofacial Surgeons*, Korean Association of Oral and Maxillofacial Surgeons, v. 40, n. 2, p. 50, 2014.
- 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, 2009.
- GEPREEL, M. A.-H.; NIINOMI, M. Biocompatibility of ti-alloys for long-term implantation. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, v. 20, p. 407–415, 2013.
- GORSSE, S.; SENKOV, O. N. About the reliability of calphad predictions in multicomponent systems. *Entropy*, MDPI, v. 20, n. 12, p. 899, 2018.
- GUO, Z.; MALINOV, S.; SHA, W. Modelling beta transus temperature of titanium alloys using artificial neural network. *Computational materials science*, v. 32, n. 1, p. 1–12, 2005.
- 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, 2015.
- HAO, Y. et al. Effect of zr and sn on young's modulus and superelasticity of ti–nb-based alloys. *Materials Science and Engineering: A*, v. 441, n. 1-2, p. 112–118, 2006.
- HAO, Y. et al. Young's modulus and mechanical properties of **Ti–29Nb–13Ta–4.6 Zr** in relation to α "martensite. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 33, p. 3137–3144, 2002.

- HAO, Y. et al. Microstructure and mechanical behavior of a ti–24nb–4zr–8sn alloy processed by warm swaging and warm rolling. *Acta Materialia*, Elsevier, v. 60, n. 5, p. 2169–2177, 2012.
- HILDEBRAND, H. F. Biomaterials—a history of 7000 years. *BioNanoMaterials*, v. 14, n. 3-4, p. 119–133, 2013.
- HU, C. Y.; YOON, T.-R. Recent updates for biomaterials used in total hip arthroplasty. *Biomaterials research*, v. 22, n. 1, p. 1–12, 2018.
- HUO, M. H. et al. What’s new in total hip arthroplasty.
- HURLESS, F. S. F. B. Lowering the cost of titanium. *International Dental Journal of Students Research*, v. 6, n. 2, p. 105–107, 2016.
- JHA, R.; DULIKRAVICH, G. S. Discovery of new ti-based alloys aimed at avoiding/minimizing formation of α'' and ω -phase using calphad and artificial intelligence. *Metals*, MDPI, v. 11, n. 1, p. 15, 2020.
- KALITA, D. et al. Microstructure and mechanical properties of ti–nb alloys prepared by mechanical alloying and spark plasma sintering. *Journal of Materials Engineering and Performance*, v. 29, p. 1445–1452, 2020.
- KARLSSON, J. et al. Characterization and comparison of materials produced by electron beam melting (ebm) of two different ti–6al–4v powder fractions. *Journal of materials processing technology*, Elsevier, v. 213, n. 12, p. 2109–2118, 2013.
- KOLLI, R. P.; DEVARAJ, A. A review of metastable beta titanium alloys. *Metals*, v. 8, n. 7, p. 506, 2018.
- KOPOVA, I. et al. Newly developed ti–nb–zr–ta–si–fe biomedical beta titanium alloys with increased strength and enhanced biocompatibility. *Materials Science and Engineering: C*, v. 60, p. 230–238, 2016.
- LAN, C. et al. Influence of oxygen content on the microstructure and mechanical properties of cold rolled ti–32.5 nb–6.8 zr–2.7 sn–xo alloys after aging treatment. *Journal of Materials Science & Technology*, v. 34, n. 11, p. 2100–2106, 2018.
- LEE, C.; JU, C.-P.; LIN, J. C. Structure–property relationship of cast ti–nb alloys. *Journal of Oral rehabilitation*, v. 29, n. 4, p. 314–322, 2002.
- LEE, T. et al. Phase transformation and its effect on mechanical characteristics in warm-deformed ti–29nb–13ta–4.6 zr alloy. *Metals and Materials International*, v. 21, p. 202–207, 2015.
- LEYENS, C.; HAUSMANN, J.; KUMPFERT, J. Continuous fiber reinforced titanium matrix composites: fabrication, properties, and applications. *Advanced Engineering Materials*, v. 5, n. 6, p. 399–410, 2003.
- 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, 2018.
- LI, Q. et al. Effect of nb content on microstructures and mechanical properties of ti–x nb–2fe alloys. *Journal of Materials Engineering and Performance*, v. 28, p. 5501–5508, 2019.
- LIU, G. et al. An edge-based smoothed point interpolation method for material discontinuity. *Mechanics of Advanced Materials and Structures*, v. 19, n. 1-3, p. 3–17, 2012.

- LOPES, É. S. N. Correlação entre transformações de fases e comportamento mecânico de ligas ti–nb–sn e sua aplicação na concepção de implantes ortopédicos com propriedades otimizadas. *Campinas: Universidade Estadual de Campinas-Faculdade de Engenharia Mecânica*, 2009.
- 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, 2016.
- LÜTJERING, G.; WILLIAMS, J. C. *Titanium matrix composites*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2007. 367–382 p.
- MARKER, C. et al. Elastic knowledge base of bcc ti alloys from first-principles calculations and calphad-based modeling. *Computational Materials Science*, Elsevier, v. 140, p. 121–139, 2017.
- MATUŁA, I. et al. Microstructure and porosity evolution of the ti–35zr biomedical alloy produced by elemental powder metallurgy. *Materials*, v. 13, n. 20, p. 4539, 2020.
- MENG, L. *β -Texture evolution during β -processed forging and subsequent cooling in a near- β titanium alloy*. Tese (Doutorado) — Kyushu University, 2020.
- MOHAMMED, M. T. Development of a new metastable beta titanium alloy for biomedical applications. *Karbala International Journal of Modern Science*, v. 3, n. 4, p. 224–230, 2017.
- MORAES, P. E. L. *Microestrutura e Comportamento Mecânico de Ligas Ti–Nb–Sn Conformadas por Fundição por Centrifugação*. Dissertação (Mestrado), 2013.
- NIINOMI, M.; NAKAI, M.; HIEDA, J. Development of new metallic alloys for biomedical applications. *Acta biomaterialia*, v. 8, n. 11, p. 3888–3903, 2012.
- NOCIVIN, A. et al. Mechanical properties of a gum-type ti–nb–zr–fe–o alloy. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, v. 24, p. 909–917, 2017.
- NOCIVIN, A. et al. Tailoring a low young modulus for a beta titanium alloy by combining severe plastic deformation with solution treatment. *Materials*, MDPI, v. 14, n. 13, p. 3467, 2021.
- OPINI, V. C. *Preparação, Processamento e Caracterização de Ligas de Titânio com Alta Resistência Mecânica Baseadas na Liga Ti-5553*. Tese (Doutorado) — Dissertação (Mestrado em Engenha-reia Mecânica)–Faculdade de Engenharia . . . , 2012.
- OZAN, S. et al. Development of ti–nb–zr alloys with high elastic admissible strain for temporary orthopedic devices. *Acta biomaterialia*, v. 20, p. 176–187, 2015.
- PENG, Y. et al. Thermodynamic modeling of the ti–nb–sn system and its preliminary applications in aging precipitation and solidification simulations. *Materials Research Express*, v. 8, n. 3, p. 036516, 2021.
- PHARR, G.; OLIVER, W. Measurement of thin film mechanical properties using nanoindentation. *Mrs Bulletin*, Cambridge University Press, v. 17, n. 7, p. 28–33, 1992.
- PIVEC, R. et al. Hip arthroplasty. *The Lancet*, Elsevier, v. 380, n. 9855, p. 1768–1777, 2012.
- PREISLER, D. et al. Achieving high strength and low young’s modulus by controlling the beta stabilizers content in ti–nb–ta–zr–o alloys. In: EDP SCIENCES. *MATEC Web of Conferences*. [S.l.], 2020. v. 321, p. 05013.

RABADIA, C. et al. High-strength β stabilized ti-nb-fe-cr alloys with large plasticity. *Materials Science and Engineering: A*, Elsevier, v. 732, p. 368–377, 2018.

RAJPUT, R. et al. A brief chronological review of dental implant history. *International Dental Journal of Students Research*, International Dental Journal of Students Research, v. 4, n. 3, p. 105–107, 2016.

RATNER, B. D. et al. Introduction—biomaterials science: an evolving, multidisciplinary endeavor. *Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine*; Wagner, W., Sakiyama-Elbert, S., Zhang, G., Yaszemski, M., Eds, p. 3–19, 2013.

RATNER, B. D.; ZHANG, G. A history of biomaterials. In: *Biomaterials science*. [S.l.: s.n.], 2020. p. 21–34.

REN, Y. et al. Mechanical response and effects of β -to- α "phase transformation on the strengthening of ti-10 v-2 fe-3 al during one-dimensional shock loading. *Materials Science and Engineering: A*, v. 562, p. 137–143, 2013.

RODRIGUES, J. *Desenvolvimento, modelagem e caracterização de ligas multi-elementos principais à base de Mo-Nb-Ti-W com adição de cobre*. Tese (Doutorado) — Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) UNICAMP, 2022.

SALVADOR, C. A. et al. Solute lean ti-nb-fe alloys: an exploratory study. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, v. 65, p. 761–769, 2017.

SALVADOR, C. A. F. *Nucleação da fase alfa durante tratamentos isotérmicos em ligas de titânio biomédicas do sistema Ti-Nb e Ti-Nb-Sn*. Dissertação (Mestrado) — Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica-Materiais) FEM/UNICAMP, 2015.

SALVADOR, C. A. F. *Phase transformations, microstructure and mechanical properties of new beta metastable Ti-Nb-Zr-Fe (TNZF) alloys for biomedical applications= Transformações de fase, microestrutura e propriedades mecânicas de novas ligas de titânio beta metaestáveis do sistema Ti-Nb-Zr-Fe (TNZF) para aplicação biomédica*. Tese (Doutorado) — Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) UNICAMP, 2019.

SANTHOSH, R.; GEETHA, M.; RAO, M. N. Recent developments in heat treatment of beta titanium alloys for aerospace applications. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, v. 70, p. 1681–1688, 2017.

SANTOS, L. U. dos et al. Oxygen addition in biomedical ti-nb alloys with low nb contents: Effect on the microstructure and mechanical properties. *Materials Science and Engineering: A*, v. 823, p. 141750, 2021.

SUBRAMANYAM, R. Some recent innovations in the kroll process of titanium sponge production. *Bulletin of Materials Science*, v. 16, p. 433–451, 1993.

SUNDMAN, B. et al. Openalphad-a free thermodynamic software. *Integrating Materials and Manufacturing Innovation*, Springer, v. 4, n. 1, p. 1–15, 2015.

TAN, M. H. 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*, Elsevier, v. 99, p. 78–85, 2019.

- TANG, X.; AHMED, T.; RACK, H. Phase transformations in ti-nb-ta and ti-nb-ta-zr alloys. *Journal of Materials Science*, v. 35, n. 7, p. 1805–1811, 2000.
- TECHNIQUE, F.; METALS, R.; ALLOYS, T. Standard specification for wrought titanium 13niobium-13zirconium alloy for surgical implant applications (UNS R58130). v. 1, p. 5–9, 2013.
- THERMOCALC-SOFTWARE. *Our History - Thermo-Calc Software*. 2021. [Online; accessed 8. Feb. 2023]. Disponível em: <<https://thermocalc.com/about-us/our-history>>.
- THOEMMES, A. et al. Microstructure and lattice parameters of suction-cast ti–nb alloys in a wide range of nb concentrations. *Materials Science and Engineering: A*, v. 818, p. 141378, 2021.
- VENKATESH, V.; BOYER, R. Conference highlights advancements in titanium technology. *ADVANCED MATERIALS and PROCESSES*, ASM INT SUBSCRIPTIONS SPECIALIST CUSTOMER SERVICE, MATERIALS PARK, OH 44073, v. 174, n. 5, p. 37–39, 2016.
- WANG, J. et al. The roles of oxygen content on microstructural transformation, mechanical properties and corrosion resistance of ti–nb-based biomedical alloys with different β stabilities. *Materials Characterization*, v. 176, p. 111122, 2021.
- WANG, S.-P.; XU, J. Tizrnbtamo high-entropy alloy designed for orthopedic implants: As-cast microstructure and mechanical properties. *Materials Science and Engineering: C*, v. 73, p. 80–89, 2017.
- WU, J. et al. Development of biomedical ti–nb–zr–mn alloys with enhanced mechanical properties and corrosion resistance. *Materials Today Communications*, v. 30, p. 103027, 2022.
- XIONG, C. et al. Effect of annealing temperature on the microstructure and superelasticity of ti-19zr-10nb-1fe alloy. *Materials Science and Engineering: A*, v. 688, p. 464–469, 2017.
- XU, L. et al. The microstructure and properties of ti–mo–nb alloys for biomedical application. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 453, n. 1-2, p. 320–324, 2008.
- YAMANOGLU, R. β -type ti alloys for biomedical applications. *Ann Adv Biomed Sci*, v. 3, p. 2641–9454, 2020.
- YANG, Y.; GUO, X.; DONG, Z. Effect of nb on microstructure and mechanical properties of ti–xnb–4zr–8sn alloys. *Materials Science and Engineering: A*, v. 825, p. 141741, 2021.
- YOLTON, C.; FROES, F.; MALONE, R. Alloying element effects in metastable beta titanium alloys. *Metallurgical Transactions A*, v. 10, p. 132–134, 1979.
- ZHANG, L.-b. et al. Effect o nb addition on microstructure, mechanical properties and castability of β -type ti–mo alloys. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, v. 25, n. 7, p. 2214–2220, 2015.
- ZHANG, Y.; LIU, H.; JIN, Z. Thermodynamic assessment of the nb-ti system. *Calphad*, v. 25, n. 2, p. 305–317, 2001.
- ZHOU, W.; SAHARA, R.; TSUCHIYA, K. First-principles study of the phase stability and elastic properties of ti-x alloys (x= mo, nb, al, sn, zr, fe, co, and o). *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 727, p. 579–595, 2017.

ZHOU, Y. L.; NIINOMI, M.; AKAHORI, T. Effects of ta content on young's modulus and tensile properties of binary ti-ta alloys for biomedical applications. *Materials Science and Engineering: A*, v. 371, n. 1-2, p. 283-290, 2004.

ZHU, Y. et al. Influence of forging deformation and heat treatment on microstructure of ti-xnb-3zr-2ta alloys. *Materials Science and Engineering: C*, v. 32, n. 2, p. 126-132, 2012.

Apêndice

Diagrama de equilíbrio da liga Ti-19Nb-2.5Fe-0Sn (software ThermoCalc® usando o banco de dados TCTI4)

Diagrama de equilíbrio da liga Ti-19Nb-2.5Fe-2Sn (software ThermoCalc® usando o banco de dados TCTI4)

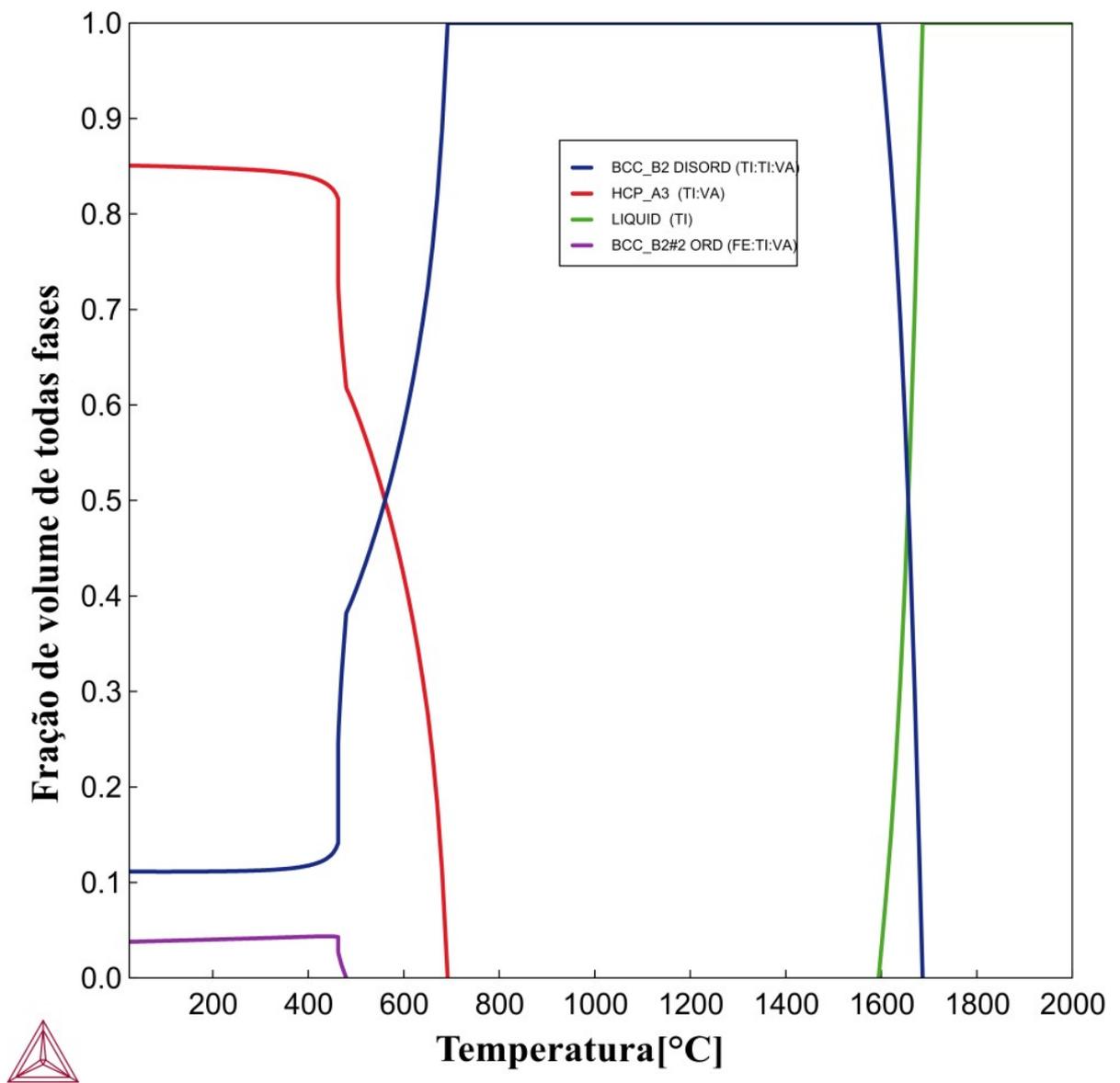


Diagrama de equilíbrio da liga Ti-19Nb-2.5Fe-4Sn (software ThermoCalc® usando o banco de dados TCTI4)

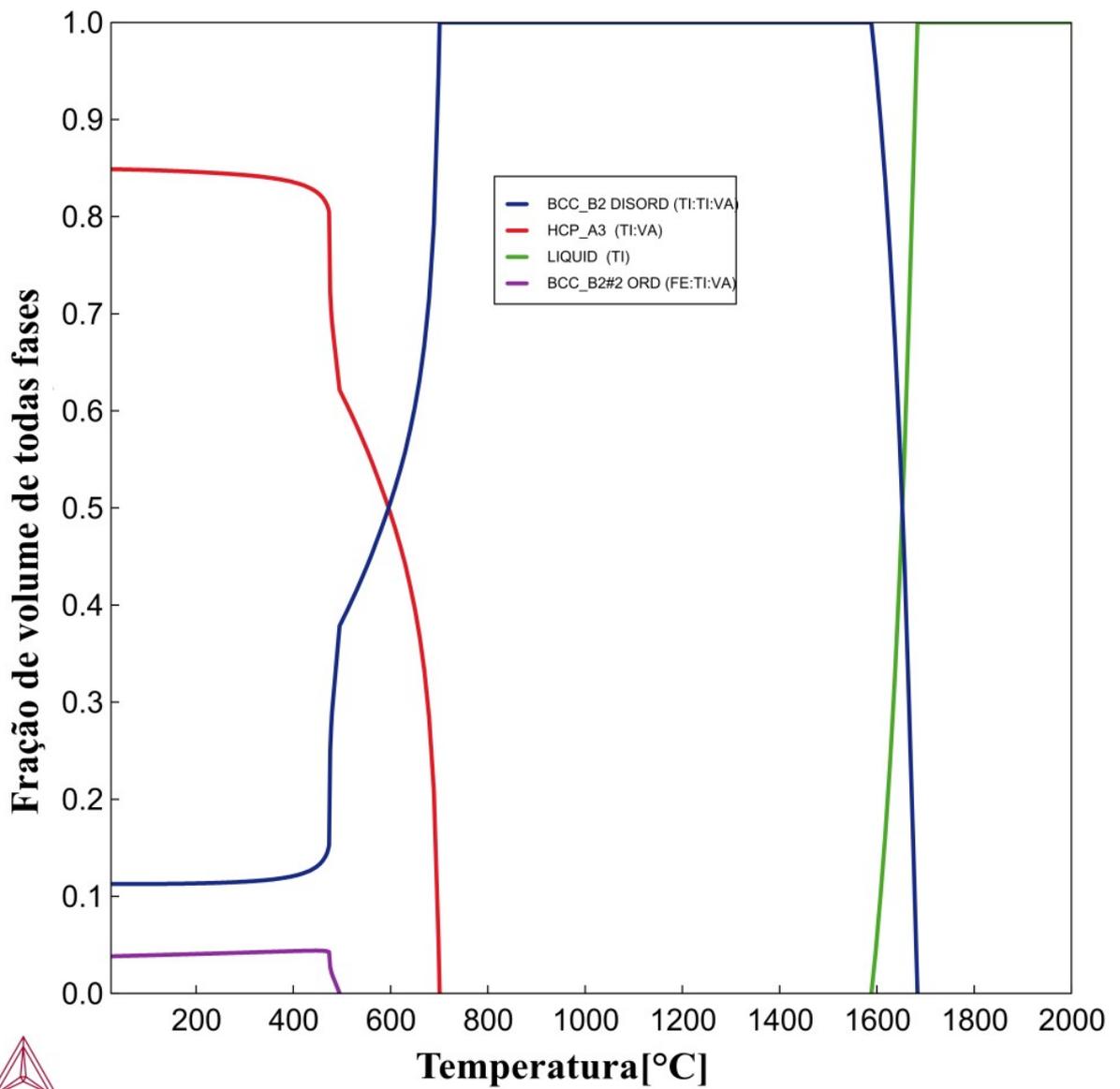


Diagrama de equilíbrio da liga Ti-19Nb-2.5Fe-8Sn (software ThermoCalc® usando o banco de dados TCTI4)

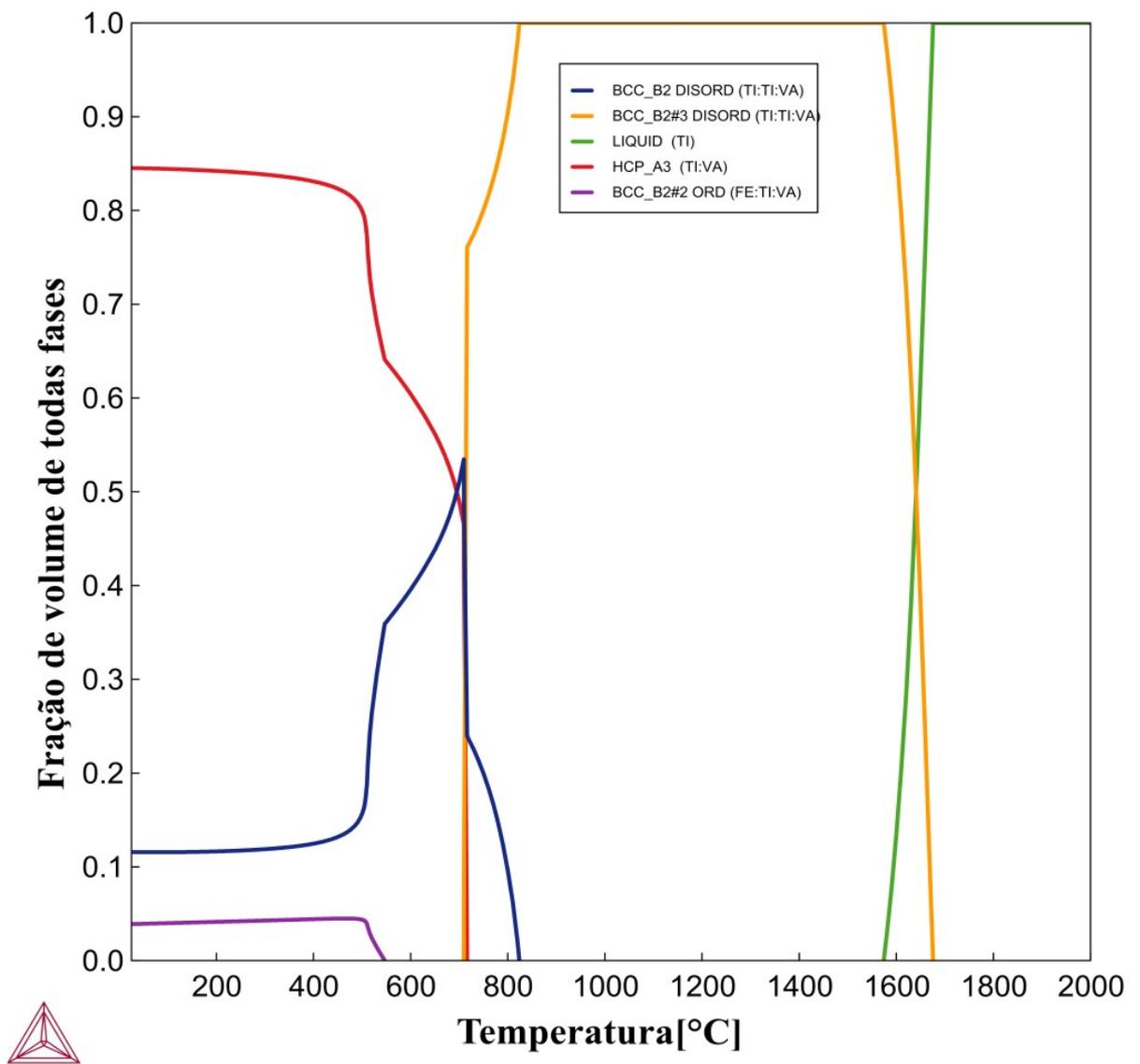


Diagrama de equilíbrio da liga Ti-19Nb-2.5Fe-10Sn (software ThermoCalc® usando o banco de dados TCTI4)

