



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS

P²CEM

GUSTTAVO REIS LEITE MATOS

**O EFEITO DAS ADIÇÕES DE Y NA MICROESTRUTURA,
COMPORTAMENTO MECÂNICO E RESISTÊNCIA À CORROSÃO DA LIGA
Ti-35Nb PARA APLICAÇÕES BIOMÉDICAS**

SÃO CRISTÓVÃO, SE – BRASIL
FEVEREIRO DE 2022

GUSTTAVO REIS LEITE MATOS

**O EFEITO DAS ADIÇÕES DE Y NA MICROESTRUTURA,
COMPORTAMENTO MECÂNICO E RESISTÊNCIA À CORROSÃO DA LIGA
Ti-35Nb PARA APLICAÇÕES BIOMÉDICAS**

Dissertação apresentada à banca examinadora do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Sergipe como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientadora: Prof^ª. Dra. Sandra Andreia S. de Araujo Souza

Coorientadora: Prof^ª. Dra. Michelle Cardinale S. Silva Macedo

SÃO CRISTÓVÃO, SE – BRASIL

FEVEREIRO DE 2022

**O EFEITO DAS ADIÇÕES DE Y NA MICROESTRUTURA,
COMPORTAMENTO MECÂNICO E RESISTÊNCIA À CORROSÃO DA LIGA
Ti-35Nb PARA APLICAÇÕES BIOMÉDICAS**

GUSTTAVO REIS LEITE MATOS

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Aprovada por:



Prof^a. Dra. Sandra Andreia Stewart de Araujo Souza



Prof^a. Dra. Ana Isabel de Carvalho Santana



Prof. Dr. Wilton Walter Batista

**SÃO CRISTÓVÃO - SE - BRASIL
FEVEREIRO DE 2022**

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

M433e
Matos, Gustavo Reis Leite

O efeito das adições de Y na microestrutura, comportamento mecânico e resistência à corrosão da liga Ti-35Nb para aplicações biomédicas / Gustavo Reis Leite Matos; orientadora Sandra Andreia Stewart de Araujo Souza. - São Cristóvão, 2022.

114 f. : il.

Dissertação (mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Sergipe, 2022.

1. Ligas de titânio. 2. Ítrio. 3. Compostos de ítrio. 4. Corrosão e anticorrosivos. I. Souza, Andreia Stewart de Araujo orient. II. Título.

CDU 66.017:61

AGRADECIMENTOS

Bem... Para aqueles que vivem ou para aqueles que acabaram de decidir a viver os caminhos da academia, sabem dos desafios e das dificuldades que existem para o desenvolvimento das suas pesquisas. Agora some a um momento de crise de saúde mundial que tanto vitimou e acarretou sérios problemas financeiros e psicológicos a muitas famílias. É... não foi fácil! Ainda não está sendo fácil! Mas o uso de uma única ferramenta tem possibilitado minimizar os impactos desta situação, a Ciência. A Ciência desenvolvida na academia, nos laboratórios, por pesquisadores. A Ciência que tanto avança para nos proporcionar o melhor. A gente faz Ciência! Viva a Ciência!

Por isso, agradeço a Deus, pela sabedoria e empatia dada a todo(a)s o(a)s profissionais que contribuíram para o bem-estar social durante a pandemia.

À minha vovó Eny e à minha mãe Joseny, pelo amor, pelo amparo, pelas orações, pelos ensinamentos e valores.

Ao meu vovô José, pelo cuidado e incentivo aos estudos durante os anos que estive presente fisicamente ao meu lado. Estará sempre em minha memória!

À minha irmã Joana, pelo amor e cumplicidade. Eu te amo!

Aos meus tios Rafael e Helder, por todo apoio e proteção.

Às minhas filhas de quatro patas, Tchuquinha e Luna, pelo amor verdadeiro que a humanidade ainda não aprendeu.

Um agradecimento especial à Prof^a. Sandra, minha orientadora, que me acompanha desde a graduação e me recebeu tão bem na pós-graduação. Muito obrigado pelo acolhimento, pela paciência, pelos ensinamentos compartilhados e, principalmente, pelo incentivo contínuo a crescer cada vez mais na vida acadêmica.

Um agradecimento especial à Prof^a. Michelle, que está na minha vida desde os meus primeiros anos na Universidade. Muito obrigado por me mostrar como se faz Ciência, pela oportunidade e pela confiança dada ao longo da iniciação científica e mestrado. Oportunidade muda a vida das pessoas e certamente, a sua, mudou a minha!

Ao Prof. Wilton Batista, pelas informações compartilhadas e auxílio durante a etapa de fusão das amostras.

Ao Prof. Edvaldo Alves, por sempre disponibilizar água deionizada para o preparo das soluções.

Ao Prof. Juan Garcia de Blas e ao técnico Laercio Guzela do Laboratório de Processamento Termomecânico – Laminação e Tratamentos Térmicos da COPPE da Universidade Federal do Rio de Janeiro, pela grande parceria na etapa de laminação a quente das amostras.

Ao Prof. Rubens Caram e ao aluno Márcio Sangali do Laboratório de Metalurgia Física (LABMET) da Faculdade de Engenharia Mecânica - Unicamp – Campinas/SP, pela grande parceria na etapa das análises de FRX e dos elementos intersticiais das amostras.

Ao Prof. Cristiano e à aluna Cristiane Cupertino do Laboratório de Física da Universidade Federal de Sergipe Campus Prof. Alberto de Carvalho na cidade de Itabaiana, pela grande parceria nas análises de DRX.

Aos meus amigos do P²CEM para a vida, em especial: Carol, Thácylla, Ane, Thamyres, Zora, Renata, Douglas, Wallyson, Lucas Almeida, Bréndon e Reinan, pelos momentos diversos que passamos juntos nos laboratórios, sala de estudo e cafezinho na copa.

As meus amigos Chico Júnior, Emanuel, Eduardo, Ruan, Lucas Albuquerque, Franklin Andrade, Dani, Edvânia, Sara, Samara e Karol que estiveram presentes em muitos momentos importantes ao longo desta jornada.

À CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro ao longo de todo o mestrado.

Resumo da Dissertação apresentada ao P²CEM / UFS como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais (M. Sc.)

**O EFEITO DAS ADIÇÕES DE Y NA MICROESTRUTURA,
COMPORTAMENTO MECÂNICO E RESISTÊNCIA À CORROSÃO DA LIGA
Ti-35Nb PARA APLICAÇÕES BIOMÉDICAS**

Gusttavo Reis Leite Matos

Fevereiro / 2022

Orientadora: Sandra Andreia Stewart de Araujo Souza
Coorientadora: Michelle Cardinale Souza Silva Macedo

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

As ligas de titânio do tipo β são as mais indicadas para a confecção de implantes destinados ao setor ortopédico e odontológico, razão atribuída aos elementos de liga comumente adicionados que possibilitam obter propriedades mais otimizadas. O sistema Ti-Nb tem recebido atenção por apresentar menores valores de módulo de elasticidade, além de alta resistência à corrosão e maior biocompatibilidade, devido à formação de óxidos mais protetores e estáveis que permitem mínima liberação de íons metálicos em meio aos fluidos corporais. No entanto, as suas propriedades mecânicas ainda necessitam de melhorias e, neste sentido, o fortalecimento por dispersão de óxidos é uma via considerada para aperfeiçoar o comportamento mecânico sem afetar o módulo de elasticidade. Adições de ítrio (Y) têm sido consideradas, dada a tendência à formação de partículas de óxidos na etapa de fusão das ligas, além da sua natureza biocompatível. Neste estudo, novas ligas Ti-35Nb-xY, obtidas via fusão a arco, foram tratadas termicamente e resfriadas em água. Os resultados mostraram que as adições de Y não afetaram a formação da fase martensítica α' e que partículas de Y_2O_3 estão presentes na microestrutura e proporcionaram refinamento de grão. Por outro lado, os tamanhos e a distribuição das partículas de Y_2O_3 apresentaram efeitos deletérios na resistência mecânica e não contribuíram para o aumento da dureza. Contudo, as adições de Y aumentaram a resistência à corrosão da liga Ti-35Nb em meio de SBF.

Palavras-chave: ligas Ti-Nb; ítrio; partículas de Y_2O_3 ; propriedades mecânicas; resistência à corrosão.

Abstract of Dissertation presented to P²CEM/UFS as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master in Materials Science and Engineering (M.Sc.)

**THE EFFECT OF Y ADDITIONS ON THE MICROSTRUCTURE,
MECHANICAL BEHAVIOR AND CORROSION RESISTANCE OF Ti-35Nb
ALLOY FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS**

Gusttavo Reis Leite Matos

February / 2022

Advisor: Sandra Andreia Stewart de Araujo Souza

Co-advisor: Michelle Cardinale Souza Silva Macedo

Department: Materials Science and Engineering

β -type titanium alloys are the most suitable for the manufacture of implants for the orthopedic and dental sector, a reason attributed to the commonly added alloy elements that make it possible to obtain more optimized properties. The Ti-Nb system has received attention for presenting lower elastic modulus values, in addition to high corrosion resistance and greater biocompatibility, due to the formation of more protective and stable oxides that allow minimal release of metal ions in body fluids. However, its mechanical properties still need improvement and, in this sense, strengthening by oxide dispersion is considered a way to improve the mechanical behavior without affecting the modulus of elasticity. Yttrium (Y) additions have been considered, given the tendency to form oxide particles in the alloy melting step, in addition to its biocompatible nature. In this study, new Ti-35Nb-xY alloys, obtained by arc melting, were heat treated and cooled in water. The results showed that Y additions did not affect the formation of the α'' martensitic phase and that Y_2O_3 particles are present in the microstructure and provided grain refinement. On the other hand, the sizes and distribution of Y_2O_3 particles had deleterious effects on mechanical strength and did not contribute to the increase in hardness. However, the additions of Y increased the corrosion resistance of the Ti-35Nb alloy in SBF medium.

Keywords: Ti-Nb alloys; yttrium; Y_2O_3 particles; mechanical properties; corrosion resistance.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	1
2.	OBJETIVOS.....	4
2.1	OBJETIVO GERAL.....	4
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	4
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1	ASPECTOS GERAIS DO TITÂNIO E SUAS LIGAS.....	5
3.2	LIGAS DE TITÂNIO β	9
3.3	ADIÇÃO DE Nb E Y.....	17
3.4	INFLUÊNCIA DOS ELEMENTOS DE LIGA Nb E Y NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DAS LIGAS METÁLICAS.....	26
4.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	31
4.1	OBTENÇÃO DAS LIGAS.....	31
4.1.1	Fusão em Forno a Arco.....	31
4.1.2	Homogeneização Composicional.....	33
4.1.3	Laminação a Quente.....	33
4.1.4	Tratamento de Solubilização e Têmpera.....	34
4.2	ANÁLISE QUÍMICA.....	35
4.2.1	Fluorescência de Raios X.....	35
4.2.2	Análise de Elementos Intersticiais.....	35
4.3	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL.....	36
4.3.1	Microscopia Óptica.....	36
4.3.2	Medidas de Tamanho de Grão.....	36
4.3.3	Difração de Raios X.....	37
4.3.4	Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia por Energia Dispersiva.....	37

4.4	CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA.....	37
4.4.1	Ensaio de Tração.....	37
4.4.2	Ensaio de Dureza.....	39
4.5	COMPORTAMENTO CORROSIVO.....	39
4.5.1	Confecção dos Corpos de Prova.....	39
4.5.2	Preparação do Eletrólito.....	40
4.5.3	Ensaio Eletroquímico.....	41
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43
5.1	ANÁLISE QUÍMICA DAS LIGAS Ti-35Nb-xY.....	43
5.2	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DAS LIGAS Ti-35Nb-xY.....	44
5.3	CARACTERIZAÇÃO MECÂNICAS DAS LIGAS Ti-35Nb-xY.....	53
5.4	COMPORTAMENTO CORROSIVO DAS LIGAS Ti-35Nb-xY.....	64
5.4.1	Curvas de Polarização Anódica.....	64
5.4.2	Cronoamperometria.....	71
5.4.3	Impedância Eletroquímica.....	76
6.	CONCLUSÕES.....	83
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	85
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	86

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. (a) Estrutura cristalina hexagonal compacta - HC e (b) Estrutura cristalina cúbica de corpo centrado – CCC (LEYENS e PETERS, 2003).....	6
Figura 2. Ilustração dos diagramas de fase do titânio de acordo com a adição do elemento de liga e seu efeito na β -transus (LUTJERING e WILLIAMS, 2003).....	7
Figura 3. Diagrama esquemático β -isomorfo exibindo os campos de fases estáveis e metaestáveis. Adicionalmente, os limites das regiões pobres e ricas em soluto das ligas β -metaestáveis (SOUZA, 2008).....	12
Figura 4. Mecanismos de formação da fase ω_{ate} pelo colapso dos planos (222) na direção $\langle 111 \rangle$ na estrutura CCC (fase β) decorrente do resfriamento rápido (LUTJERING e WILLIAMS, 2003).....	13
Figura 5. Principais causas que levam à falha de implantes femorais (Adaptação de WENG <i>et al.</i> 2019).....	15
Figura 6. Diagrama de fases do sistema Ti-Nb (MASSALSKI <i>et al.</i> 1986).....	18
Figura 7. Esquema ilustrativo do mecanismo de refinamento de grão pela formação de Y_2O_3 em meio à fase líquida.....	21
Figura 8. Efeito do Y no refinamento de grão e crescimento de grão em altas temperaturas em diferentes classes de ligas de titânio (POORGANIJI <i>et al.</i> 2010).....	22
Figura 9. Superfície de fratura frágil na liga TNZM com 0,1% de Y (WENG <i>et al.</i> 2020).....	22
Figura 10. Módulo de elasticidade para as ligas TNTZ com diferentes teores de Y (HIEDA <i>et al.</i> 2013).....	23
Figura 11. Dureza Vickers para as ligas TNTZ com e sem adições de 0,2% Y e 0,2% de Y_2O_3 (SONG <i>et al.</i> 2013).....	24
Figura 12. Imagem de MEV por elétrons secundários e mapeamento de EDS para os elementos Y e O na liga Ti-4Al-4V (ZHANG, D <i>et al.</i> 2020).....	24
Figura 13. Diagrama de fases do sistema Ti-Y (MASSALSKI <i>et al.</i> 1986).....	25

Figura 14. Fase Y- α precipitada com morfologia alongada na região do contorno de grão (a) e com morfologia mais esférica no interior do grão (LI <i>et al.</i> 2019).....	26
Figura 15. Ensaios eletroquímicos do aço 09CrCuSb em meio de H ₂ SO ₄ concentrado: (a) curvas de polarização potenciodinâmica e (b) diagramas de Nyquist (WANG <i>et al.</i> 2013).....	29
Figura 16. Ensaios eletroquímicos da liga Ti-xY em meio de NaCl 3,5%: (a) curvas de polarização potenciodinâmicas e (b) curvas de monitoramento do OCP (WON <i>et al.</i> 2021).....	30
Figura 17. Forno de fusão a arco utilizado para a obtenção das ligas (A), cadinho de cobre (B), lingote obtido (C).....	32
Figura 18. Equipamento utilizado para o tratamento térmico de homogeneização composicional.....	33
Figura 19. Ligas do sistema Ti-Nb-Y após etapa de laminação a quente e remoção da camada de óxido.....	34
Figura 20. (A) Medidas utilizadas para a confecção dos corpos de prova de tração (SÁ, 2013) e (B) Corpo de prova do sistema Ti-Nb-Y após etapa de usinagem e tratamento térmico a 1000 °C por 1 h com resfriamento em água.....	38
Figura 21. Máquina INSTRON 3367 utilizado para os ensaios de tração à temperatura ambiente nas ligas Ti-35Nb-xY.....	38
Figura 22. Corpos de prova usados nos ensaios eletroquímicos: (A) Ti-35Nb, (B) Ti-35Nb-0,15Y, (C) Ti-35Nb-0,35Y e (D) Ti-35Nb-0,55Y.....	40
Figura 23. Potenciostato/Galvanostato Autolab 302 N (A) e Célula eletroquímica convencional (B).....	41
Figura 24. Micrografias das ligas Ti-35Nb-xY tratadas termicamente a 1000 °C por 1 h e resfriadas em água. Ti-35Nb (a), Ti-35Nb-0,15Y (b), Ti-35Nb-0,35Y (c) e Ti-35Nb-0,55Y (d).....	45
Figura 25. Tamanho médio de grão das ligas Ti-35Nb-xY tratadas termicamente a 1000 °C por 1 h e resfriadas em água.....	46
Figura 26. Difratogramas das ligas Ti-35Nb-xY tratadas termicamente a 1000 °C por 1 h e resfriadas em água: Ti-35Nb (a), Ti-35Nb-0,15Y (b), Ti-35Nb-0,35Y (c) e Ti-35Nb-0,55Y (d).....	48

Figura 27. Microscopias das ligas Ti-35Nb-xY tratadas termicamente a 1000 °C por 1 h e resfriadas em água. (a) Ti-35Nb; (b) Ti-35Nb-0,15Y; (c) Ti-35Nb-0,35Y e (d) Ti-35Nb-0,55Y.....	49
Figura 28. Partículas observadas via MEV nas ligas Ti-35Nb-xY tratadas termicamente a 1000 °C por 1 h e resfriadas em água: (a) Ti-35Nb-0,15Y; (b) Ti-35Nb-0,35Y e (c) Ti-35Nb-0,55Y.....	50
Figura 29. Curvas de tensão-deformação convencional das ligas Ti-35Nb-xY tratadas termicamente a 1000 °C por 1 h e resfriadas em água.....	53
Figura 30. Propriedades mecânicas de tração das ligas Ti-35Nb-xY tratadas termicamente a 1000 °C por 1 h e resfriadas em água.....	54
Figura 31. Curva esquemática exibindo transformação martensítica induzida por tensão, evidenciando os quatro estágios (PARADKAR <i>et al.</i> 2010).....	58
Figura 32. Região elástica da curva de tensão-deformação para a liga Ti-35Nb-0,55Y tratada termicamente a 1000 °C por 1 h e resfriada em água.....	59
Figura 33. Superfícies de fratura das ligas Ti-35Nb-xY tratadas termicamente a 1000 °C por 1 h e resfriadas em água. Ti-35Nb (a), Ti-35Nb-0,15Y (b), Ti-35Nb-0,35Y (c) e Ti-35Nb-0,55Y (d).....	60
Figura 34. Superfícies de fratura com maiores ampliações das ligas: (a) Ti-35Nb-0,15Y, (b) Ti-35Nb-0,35Y e (c) Ti-35Nb-0,55Y.....	61
Figura 35. Dureza Vickers das ligas Ti-35Nb-xY tratadas termicamente a 1000 °C por 1 h e resfriadas em água.....	63
Figura 36. Curvas de polarização anódicas das ligas Ti-35Nb-xY em meio de SBF à temperatura ambiente.....	66
Figura 37. Imagens de MEV das superfícies das ligas Ti-35Nb-xY após ensaio de polarização anódica: (a) Ti-35Nb, (b) Ti-35Nb-0,15Y, (c) Ti-35Nb-0,35Y e (d) Ti-35Nb-0,55Y.....	70
Figura 38. Imagens de MEV das regiões de bordas das superfícies das ligas Ti-35Nb-xY após ensaio de polarização anódica: (a) Ti-35Nb, (b) Ti-35Nb-0,15Y, (c) Ti-35Nb-0,35Y e (d) Ti-35Nb-0,55Y.....	71
Figura 39. Curvas cronoamperométricas das ligas Ti-35Nb-xY em meio de SBF no potencial de +500 mV durante 1 h.....	72

Figura 40. Curvas cronoamperométricas das ligas Ti-35Nb-xY em meio de SBF no potencial de +1200 mV durante 1 h.....	73
Figura 41. Imagens de MEV das superfícies das ligas Ti-35Nb-xY após ensaio de cronoamperometria no potencial de +1200 mV: (a) Ti-35Nb, (b) Ti-35Nb-0,15Y, (c) Ti-35Nb-0,35Y e (d) Ti-35Nb-0,55Y.....	74
Figura 42. Imagens de MEV da região de borda das ligas Ti-35Nb-xY após ensaio de cronoamperometria no potencial de +1200 mV: (a) Ti-35Nb, (b) Ti-35Nb-0,15Y, (c) Ti-35Nb-0,35Y e (d) Ti-35Nb-0,55Y.....	75
Figura 43. Impedância eletroquímica no OCP das ligas Ti-35Nb-xY em meio de SBF. (a) Diagrama de Nyquits, (b) $\log Z _{ajust.}$ x \log da Frequência e (c) - Ângulo de Fase(θ) _{ajust.} x \log da Frequência.....	78
Figura 44. Parte imaginária da impedância em função da frequência para encontrar os α	80
Figura 45. Coeficiente CPE efetivo, obtido pela Equação 5, para a toda a faixa de frequência investigada.....	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Teores limites para a transição martensítica α'/α'' em ligas binárias (LUTJERING e WILLIAMS, 2003).....	11
Tabela 2. Teores críticos de elementos β -estabilizadores para promover a retenção da fase β -metaestável na microestrutura de ligas binárias após resfriamento rápido (Adaptado de LUTJERING e WILLIAMS, 2003).....	11
Tabela 3. Ligas utilizadas ou desenvolvidas para atender o setor biomédico e suas propriedades mecânicas (E: módulo de elasticidade, YS: tensão de escoamento, UTS: resistência à tração final – Adaptado de GEPREEL e NIINOMI, 2013).....	16
Tabela 4. Composição química das soluções utilizadas e procedência da matéria-prima.....	31
Tabela 5. Composição nominal (% em massa) das ligas produzidas para este estudo...33	
Tabela 6. Composição química para a preparação de 1 L de fluido corpóreo simulado (SBF).....	40
Tabela 7. Composição química (% em massa) das ligas Ti-35Nb-xY avaliadas por FRX e seus teores de elementos intersticiais.....	43
Tabela 8. Composições obtidas por EDS das ligas Ti-35Nb-xY tratadas termicamente a 1000 °C por 1 h e resfriadas em água. Ponto 1 (matriz) e 2 (partícula) conforme demarcados na Figura 28 (a), (b) e (c).....	51
Tabela 9. Propriedades mecânicas de tração das ligas Ti-35Nb-xY.....	54
Tabela 10. Composições químicas obtidas por EDS das superfícies de fratura das ligas Ti-35Nb-xY tratadas termicamente a 1000 °C por 1 h e resfriadas em água. Ponto 1 (matriz) e 2 (porosidade) conforme demarcados na Figura 34 (a), (b) e (c).....	62
Tabela 11. Parâmetros eletroquímicos aproximados para as ligas Ti-35Nb-xY em meio de SBF.....	67
Tabela 12. Valores aproximados da resistência à polarização (R_p) e resistência do eletrólito (R_e) das ligas Ti-35Nb-xY obtidos na impedância eletroquímica no OCP.....	79
Tabela 13. Valores de α e Q_{eff} obtidos em alta frequência.....	81

INTRODUÇÃO

A História mostra que desde a antiguidade os seres humanos já buscavam alternativas para aliviar sintomas e danos causados ao corpo humano. Ao longo dos anos, diversos tipos de materiais naturais e/ou sintéticos foram utilizados para substituir e reparar funções biológicas comprometidas. No entanto, a maioria desses materiais tiveram resultados desastrosos e, conseqüentemente, ocasionaram mais problemas à saúde das pessoas (AFFATATO, 2014, CHEN e THOUAS, 2015). Sendo assim, a seleção de materiais para confeccionar dispositivos para os setores médicos e odontológicos não está baseada somente em satisfazer os critérios mecânicos e funcionais, mas também, que apresentem considerável durabilidade mantendo a integridade dos tecidos e órgãos (NIINOMI *et al.* 2012, SRIVASTAVA e GHOSH, 2018, WILSON, 2018).

A respeito dos principais materiais que são utilizados na produção de próteses de articulação e implantes dentários destacam-se os metais. E isso se deve principalmente às suas propriedades mecânicas mais adequadas para suportar a aplicação de cargas estáticas e cíclicas (HANAWA, 2019, NARUSHIMA, 2019). Neste cenário, o titânio (Ti) e as suas ligas são materiais de grande relevância na área ortopédica e odontológica em virtude da sua baixa densidade, boas propriedades mecânicas, melhor resistência à corrosão e maior biocompatibilidade (NIINOMI, 2008, GEETHA *et al.* 2009, BANERJEE e WILLIAMS, 2013). O titânio possui ainda maior tendência à osseointegração, que é a capacidade de estabelecer ligações diretas com as células do tecido ósseo, melhorando a fixação entre implante e tecido (GEPREEL e NIINOMI, 2013).

A liga de titânio de maior destaque e aplicação em próteses das articulações de quadril e joelho é a Ti-6Al-4V, que foi desenvolvida inicialmente para atender o setor aeroespacial e apresenta alta resistência à tração e limite de escoamento, baixa densidade e moderada resistência à fadiga. Porém, o módulo de elasticidade desta liga é considerado insatisfatório para essas aplicações (GEETHA *et al.* 2009). Outra propriedade dessa liga é a elevada resistência à corrosão, no entanto, quando seus filmes

de óxidos sofrem danos, há liberação de íons metálicos considerados tóxicos ao organismo até que os filmes sejam restabelecidos. De acordo com alguns estudos, a liberação de íons vanádio tem como resultado alta toxicidade às células do tecido e células de defesa, já os íons alumínio podem estar relacionados a desequilíbrios neurológicos (GEETHA *et al.* 2009, OKAZAKI, 2019).

Por esses motivos, diversos estudos têm sido direcionados para o desenvolvimento de novas ligas de titânio, em especial da classe β , pois através da adição de elementos de liga, tais como, tântalo (Ta), nióbio (Nb) e molibdênio (Mo) são obtidos óxidos mais protetores e estáveis que contribuem na resistência à corrosão e biocompatibilidade de implantes dentários e ortopédicos a longo prazo (MENDIS *et al.* 2020, UREÑA *et al.* 2018, XU, W *et al.* 2020). O baixo módulo de elasticidade obtido em ligas de titânio β é outro fator que as tornam atrativas, uma vez que foi constatado que os biomateriais metálicos com módulos de elasticidade mais próximos ao do osso humano, no qual varia entre 10-30 GPa, evitam processos acelerados de reabsorção óssea e conseqüente afrouxamento e falha do implante (NIINOMI, 2008, GEETHA *et al.* 2009).

Nesse sentido, o sistema binário Ti-Nb tem recebido atenção nos estudos que visam aplicação no setor biomédico, pois dependendo dos teores de Nb adicionados e das taxas de resfriamento aplicadas é possível alcançar módulos de elasticidade entre 50-90 GPa, valores considerados baixos para as ligas de titânio (HON *et al.* 2003, WENG *et al.* 2019). No entanto, por mais que o elemento Nb permita o endurecimento por solução sólida substitucional, as resistências ao escoamento e à tração, dureza e propriedades tribológicas são consideravelmente inferiores as da liga Ti-6Al-4V e, na finalidade de melhorar o desempenho mecânico das ligas Ti-Nb, mecanismos de refinamento de grãos, precipitação e transformação de fases podem ser obtidos através de conformação mecânica, tratamentos térmicos e adições de elementos ternários e/ou quaternários (HON *et al.* 2003, SOUZA *et al.* 2010, GRIZA *et al.* 2014, TAVARES *et al.* 2015, MÁLEK *et al.* 2016, WENG *et al.* 2019).

É evidente que alguns elementos de liga não são tão eficazes para o aprimoramento do comportamento mecânico e, além disso, tratamentos térmicos, a exemplo do envelhecimento, que de fato melhoram as propriedades mecânicas pela precipitação das fases α e/ou ω , tem como desvantagem o aumento do módulo de elasticidade (LI *et al.* 2014, KOLLI e DEVARAJ, 2018).

Recentemente, o método de fortalecimento por dispersão de óxidos em ligas de titânio, para atender o setor biomédico, têm mostrado efeitos benéficos no que diz respeito às propriedades mecânicas sem afetar o módulo de elasticidade. Neste contexto, a adição de baixos teores de ítrio (Y) tem sido considerada, pois devido à alta afinidade deste elemento com o oxigênio presente no titânio e demais elementos de liga, são formadas partículas de óxido de ítrio (Y_2O_3) que atuam no refinamento da microestrutura, como também, na redução expressiva do movimento das discordâncias (SONG *et al.* 2012, SONG *et al.* 2013, HIEDA *et al.* 2013).

Além disso, estudos mostraram que a presença do Y em superfícies bioativas nanoestruturadas tem contribuído para o crescimento celular e redução da atividade bacteriana (ZHANG *et al.* 2019, ZHANG, B *et al.* 2020). Por outro lado, poucos relatos são encontrados acerca dos efeitos das partículas de Y_2O_3 sobre a resistência à corrosão das ligas de titânio, muito embora, seja conhecido que a presença destas ou de outros compostos à base de ítrio, tem resultado em melhorias do comportamento corrosivo de ligas de alumínio e magnésio (XU *et al.* 2008, LIU *et al.* 2019, WON *et al.* 2021).

É importante ressaltar, que até o momento, o aperfeiçoamento das propriedades mecânicas das ligas de titânio para aplicações ortopédicas e/ou odontológicas, através do mecanismo de fortalecimento por dispersão de óxido de ítrio, ainda é pouco explorado na literatura. E este cenário, torna-se mais escasso, quando se refere aos efeitos das partículas de Y_2O_3 no comportamento corrosivo dos materiais biomédicos.

Desta forma, este estudo buscou avaliar os efeitos das diferentes adições de Y elementar na formação de partículas de Y_2O_3 , na estabilidade das fases do titânio, no refinamento da microestrutura, nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão da liga Ti-35Nb para aplicações biomédicas.

OBJETIVOS**2.1 OBJETIVO GERAL**

Avaliar os efeitos das adições de 0,15%, 0,35% e 0,55% de Y (% em massa) na formação de partículas de Y_2O_3 , na microestrutura, no comportamento mecânico e na resistência à corrosão da liga Ti-35Nb após tratamento de solubilização seguido de resfriamento em água.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ❖ Avaliar o efeito do ítrio na estabilidade da fase β e formação da estrutura martensítica;
- ❖ Avaliar o refinamento de grão da liga Ti-35Nb após as adições de diferentes teores de ítrio;
- ❖ Avaliar a tendência à formação do óxido de ítrio (Y_2O_3) nas microestruturas das ligas Ti-35Nb-xY;
- ❖ Avaliar o comportamento mecânico das ligas Ti-35Nb-xY através de ensaios de tração e ensaios de dureza;
- ❖ Avaliar a resistência à corrosão das ligas Ti-35Nb-xY através de ensaios eletroquímicos em meio de SBF (fluido corpóreo simulado).

3.1 ASPECTOS GERAIS DO TITÂNIO E SUAS LIGAS

Em meados do século XVIII um novo óxido de um elemento não identificado foi descoberto a partir de análises feitas nos minerais ilmenita (FeTiO_3) e rutilo (TiO_2). A partir de então, alguns métodos foram aplicados com a finalidade de separar o metal que compunha estes minerais, mas os impasses, principalmente tecnológicos, limitaram este feito. Devido a estas dificuldades, o elemento foi nomeado de titânio (Ti) em homenagem aos titãs, seres que foram aprisionados na crosta terrestre, segundo a mitologia grega (LEYENS e PETERS, 2003).

Somente na primeira década do século XX foi possível isolar o titânio dos seus minérios ilmenita e rutilo a partir de reações químicas em reatores com o gás cloro (Cl_2), tendo como produto, o gás TiCl_4 . Este último, foi submetido à reação de redução usando os metais Na ou Ca, no entanto, o titânio metálico obtido era em pequena quantidade e com características frágeis. Por volta dos anos de 1940, o metalurgista William Justin Kroll, ao compreender as características químicas deste elemento, conseguiu desenvolver um método eficaz para a produção de titânio com alto grau de pureza e em escala industrial. Este processo foi denominado “Kroll” e é até hoje o mais aplicado (LUTJERING e WILLIAMS, 2003).

O titânio é classificado como o nono elemento e o quarto metal estrutural mais abundante na litosfera, o que não o torna um metal raro, embora o processo para a sua obtenção aumente relativamente o seu custo. Por outro lado, métodos alternativos de redução têm sido desenvolvidos, ainda em âmbito laboratorial, para a produção de titânio em larga escala e que apresente maior viabilidade econômica (LEYENS e PETERS, 2003, BANERJEE e WILLIAMS, 2013).

Sob a forma elementar, apresenta algumas propriedades como baixa densidade ($4,51 \text{ g/cm}^3$) e o alto ponto de fusão (1668°C), o que tem atraído diversos setores da engenharia. O titânio tem também uma notável resistência mecânica específica quando

comparado a outros metais estruturais e, além disso, se destaca por apresentar boa resistência à corrosão principalmente em meios que contém íons cloretos. Outra característica muito relevante é a sua excelente biocompatibilidade com os tecidos biológicos sendo empregado na confecção de diversos dispositivos para a área médica e odontológica (LUTJERING e WILLIAMS, 2003, POLMEAR *et al.* 2017).

De acordo com a metalurgia física, o titânio puro apresenta duas estruturas cristalinas diferentes, cada uma delas estável em um determinado intervalo de temperatura. A estrutura cristalina hexagonal compacta, mencionada como fase α , prevalece abaixo da temperatura de 882 °C e, a partir desta, o titânio assume a estrutura cúbica de corpo centrado, chamada de fase β , que se mantém estável até a sua fusão. A Figura 1 mostra as estruturas cristalinas, os parâmetros de rede e os principais planos e direções cristalográficas com maiores densidade de empacotamento atômico do titânio (LEYENS e PETERS, 2003).

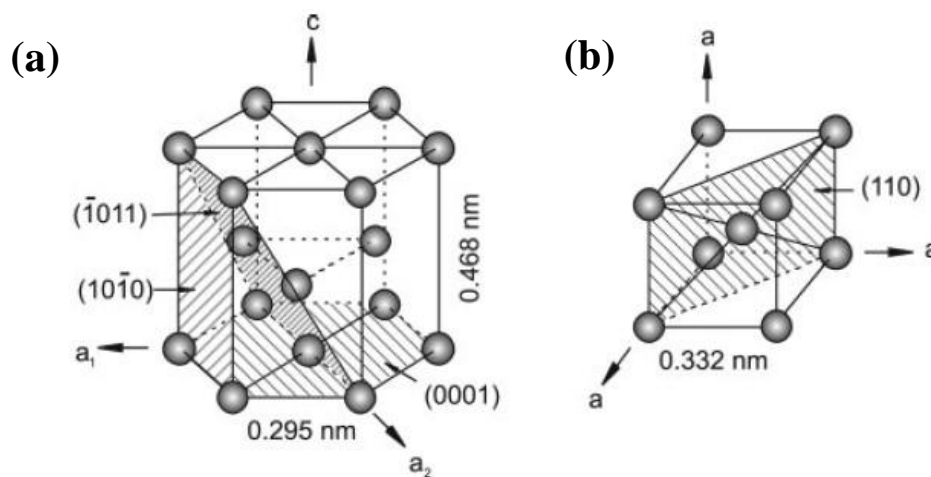


Figura 1. (a) Estrutura cristalina hexagonal compacta - HC e (b) Estrutura cristalina cúbica de corpo centrado – CCC (LEYENS e PETERS, 2003).

A temperatura de transformação alotrópica, designada como β -transus, pode ser afetada pelas adições de elementos intersticiais ou substitucionais, resultando em alterações significativas nas propriedades do titânio. Estas modificações são fortemente dependentes do tipo e dos teores dos elementos de liga adicionados. Desta forma, aqueles átomos que tendem a expandir o campo de existência da fase α , em razão do aumento da temperatura β -transus, são denominados de α -estabilizadores. O Al, N, O e C são considerados fortes estabilizadores da fase α , já o Ga, Ge e B também são elementos que estabilizam esta fase, mas devido às baixas solubilidades na rede

cristalina do titânio são raramente utilizados (LUTJERING e WILLIAMS, 2003, POLMEAR *et al.* 2017, SANKARAN e MISHRA, 2017).

Os elementos que reduzem a temperatura β -transus, aumentando o campo de existência da fase β , são considerados β -estabilizadores e estão subdivididos em duas classes. Os β -isomorfos, cujos elementos frequentemente adicionados são o Nb, Ta, V e Mo, apresentam completa solubilidade na fase β e, dependendo dos seus teores, possibilitam a retenção desta fase à temperatura ambiente. Os β -eutetóides, com destaque aos elementos Fe, Mn, Cr, Ni e Si, são aqueles que resultam, mesmo em baixos teores, na formação de compostos intermetálicos (LUTJERING e WILLIAMS, 2003, POLMEAR *et al.* 2017, SANKARAN e MISHRA, 2017).

Os elementos neutros são aqueles que têm pouca ou nenhuma influência na β -transus. No entanto, dependendo dos teores adicionados ao titânio puro podem agir como estabilizadores da fase β , em baixas concentrações, ou como estabilizadores da fase α , em altas concentrações. O Zr, Sn e Hf são elementos que apresentam essas características. (LUTJERING e WILLIAMS, 2003, POLMEAR *et al.* 2017, SANKARAN e MISHRA, 2017). Na Figura 2 é possível observar a influência dos diferentes elementos de liga sobre os diagramas de fases do titânio.

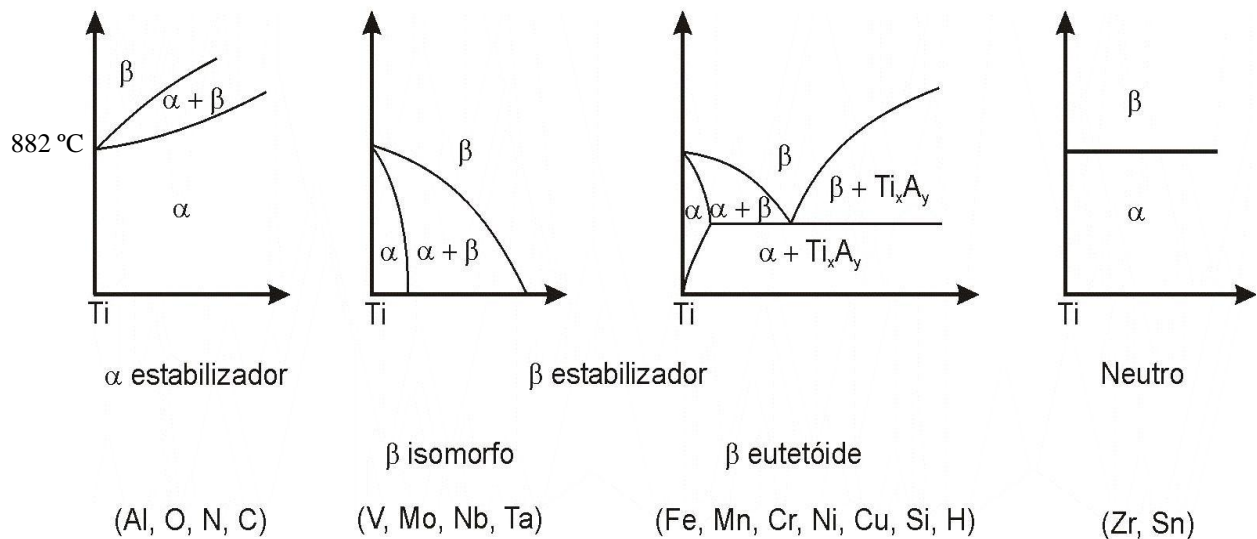


Figura 2. Ilustração dos diagramas de fases do titânio de acordo com a adição do elemento de liga e seu efeito na β -transus (LUTJERING e WILLIAMS, 2003).

Classificação das Ligas de Titânio

A adição de diferentes elementos de liga ao titânio puro em conjunto com tratamentos térmicos e/ou termomecânicos possibilitam a obtenção de diferentes microestruturas que, por sua vez, provocam alterações significativas nas propriedades e aplicações em geral. Desta forma, as ligas de titânio são classificadas, de acordo com as frações volumétricas das fases α e β à temperatura ambiente, em 6 categorias: α , near- α , $\alpha+\beta$, near- β , β -metaestável e β estável (LEYENS e PETERS, 2003, SANKARAN e MISHRA, 2017).

Ligas α e Near- α

As ligas de titânio totalmente α são aquelas em que apenas elementos α -estabilizadores são adicionados. Estas ligas são representadas principalmente pelos diferentes graus do titânio comercialmente puro e pela liga ternária Ti-5Al-2,5Sn e suas variáveis. Nesse caso, vale ressaltar que, embora o Sn seja considerado um elemento neutro sobre a β -transus, este elemento associado ao Al assume comportamento de α -estabilizador (LEYENS e PETERS, 2003, LUTJERING e WILLIAMS, 2003, POLMEAR *et al.* 2017).

Por outro lado, as ligas near- α são aquelas que além da presença de elementos α -estabilizadores, contêm teores de até 2% de elementos β -estabilizadores, resultando numa microestrutura composta majoritariamente pela fase α e pequenas frações de volume da fase β . Como características gerais, apresentam alta resistência à corrosão, excelente soldabilidade, moderada forjabilidade, resistência à fluência em altas temperaturas e ductilidade em temperaturas extremamente baixas. No entanto, as suas microestruturas são pouco afetadas por tratamentos térmicos (LEYENS e PETERS, 2003, POLMEAR *et al.* 2017, SANKARAN e MISHRA, 2017).

Ligas $\alpha + \beta$

A classe $\alpha+\beta$ corresponde às ligas de titânio mais utilizadas comercialmente. São concebidas pela adição de elementos α e β estabilizadores e suas microestruturas apresentam frações de volume da fase β entre 5 – 40% à temperatura ambiente. As ligas do tipo $\alpha+\beta$ têm boas respostas frente aos tratamentos térmicos e desta forma, possuem

uma grande variedade de microestruturas. Em geral, apresentam como propriedades a baixa densidade, alto módulo de elasticidade, resistência mecânica elevada à temperatura ambiente e alta resistência à corrosão. A liga Ti-6Al-4V é a de maior destaque da classe $\alpha+\beta$ e foi desenvolvida inicialmente no início dos anos de 1950 para atender as necessidades do setor aeronáutico e aeroespacial, contudo, o seu uso expandiu para outras áreas como a biomédica e, atualmente, é o material mais utilizado para a fabricação de próteses, pinos e parafusos ortopédicos assim como aparelhos ortodônticos (LEYENS e PETERS, 2003, POLMEAR *et al.* 2017, SANKARAN e MISHRA, 2017, NASCIMENTO, 2018).

Ligas near- β , β -metaestável e β -estável

As ligas do tipo β são compostas majoritariamente por elementos β -estabilizadores. As ligas near- β são aquelas em que os teores de elementos β -estabilizadores adicionados ainda não são suficientes para alcançar uma retenção completa da fase β após um resfriamento ao ar. No caso das ligas β -metaestáveis, para a mesma condição imposta ou resfriamento rápido, a quantidade de elementos β -estabilizadores possibilita 100% de retenção desta fase, contudo, quando submetidas ao tratamento de envelhecimento, esta se decompõe em $\alpha+\beta$. O termo metaestável também pode contemplar às ligas near- β , pois a fase β parcialmente retida pode se decompor também sob tratamento de envelhecimento (LEYENS e PETERS, 2003, SANKARAN e MISHRA, 2017, SOUZA, 2008).

O último grupo corresponde às ligas β -estáveis e são aquelas em que os teores de elementos β -estabilizadores são tão altos que os tratamentos térmicos não resultam em alterações na microestrutura, não possuindo interesse comercial. No geral, todas essas ligas apresentam alta resistência à corrosão, boa conformabilidade, alta resistência mecânica e baixo módulo de elasticidade. Estas propriedades têm motivado diversos estudos para alcançar as propriedades essenciais para as aplicações biomédicas (SOUZA, 2008, POLMEAR *et al.* 2017, NASCIMENTO, 2018).

3.2 LIGAS DE TITÂNIO β

As ligas do tipo β são consideradas as mais versáteis entre todas as classes de ligas de titânio e, nos últimos anos, o desenvolvimento e o uso dessas ligas em diversos

setores da indústria tem aumentado consideravelmente. As propriedades mais notáveis alcançadas nas ligas β , quando comparadas as demais ligas de titânio, são os altos níveis de resistências específicas, boa ductilidade, baixo módulo de elasticidade, boa conformabilidade e maior resistência à corrosão (POLMEAR *et al.* 2017, SANKARAN e MISHRA, 2017, KOLLI e DEVARAJ, 2018).

Essas propriedades são obtidas em virtude de uma microestrutura complexa que pode ser composta por fases de equilíbrio (α e β) e pela presença de fases metaestáveis, ou de não-equilíbrio, tais como, α' , α'' , ω , β -metaestável e β' que são resultantes da decomposição da fase β . A ocorrência dessas fases de transição depende do tipo e da concentração dos elementos de liga adicionados, assim como dos tratamentos térmicos e/ou termomecânicos e das condições de resfriamento adotados (LUTJERING e WILLIAMS, 2003, SANKARAN e MISHRA, 2017, KOLLI e DEVARAJ, 2018, BANERJEE e WILLIAMS, 2013).

FASES METAESTÁVEIS

Fases α' e α''

As fases α' e α'' são denominadas de fases martensíticas e são formadas por cisalhamento dos planos atômicos por ação das altas taxas de resfriamento aplicadas a partir do campo β . A fase α' é observada em ligas com baixos teores de elementos β -estabilizadores, apresentando morfologia acicular ou de placa massiva e uma estrutura hexagonal compacta semelhante ao da fase α , no entanto, seus parâmetros de rede apresentam pequenas distorções. Já a fase α'' é notada em ligas com teores mais elevados de β -estabilizador, possuindo uma estrutura cristalina do tipo ortorrômbica e morfologia acicular. A sua presença é de grande importância no desenvolvimento de ligas com efeito de memória de forma e superelasticidade. Os elementos β -estabilizadores afetam a temperatura de início de formação da martensita (M_s) e, caso esta esteja abaixo da temperatura ambiente, não são retidas na microestrutura. A Tabela 1 mostra os teores limites para a transição da fase α' em α'' em ligas binárias (LUTJERING e WILLIAMS, 2003, POLMEAR *et al.* 2017, KOLLI e DEVARAJ, 2018, SANKARAN e MISHRA, 2017).

Tabela 1. Teores limites para a transição martensítica α'/α'' em ligas binárias (LUTJERING e WILLIAMS, 2003).

Limite α' / α''	V	Nb	Ta	Mo	W
% em massa	9.4	10.5	26.5	4	8
% em átomos	8.9	5.7	8.7	2	2.2

Fase β -metaestável

A estabilidade da fase β é controlada pelo tipo e concentração dos elementos de liga, portanto, quando esta fase se encontra presente nas microestruturas de ligas do tipo β , ela é normalmente considerada uma fase metaestável, uma vez que geralmente sofre decomposição quando submetida a tratamentos térmicos. A fase β -metaestável pode ser inteiramente retida na microestrutura por resfriamento ao ar ou em água. No caso do resfriamento em água, sua retenção pode ser completa se os teores adicionados deslocarem a temperatura de início de formação da martensita (M_s) para valores abaixo da temperatura ambiente. Por outro lado, se a M_s e a M_f (temperatura final de formação da martensita) estiverem acima e abaixo, respectivamente, da temperatura ambiente, então a fase β -metaestável é parcialmente retida juntamente com a fase α'' (LUTJERING e WILLIAMS, 2003, SOUZA, 2008, SANKARAN e MISHRA, 2017). Na Tabela 2 são mostrados os teores de diferentes elementos de liga necessários para sua retenção sob resfriamento rápido.

Tabela 2. Teores críticos de elementos β -estabilizadores para promover a retenção da fase β -metaestável na microestrutura de ligas binárias após resfriamento rápido (Adaptado de LUTJERING e WILLIAMS, 2003).

	V	Nb	Ta	Mo	W
% em massa	15	36	50	10	25
% em átomos	14.2	22.5	20.9	5.2	8

Durante a retenção da fase β -metaestável, instabilidades de composição química ocasionam a formação de regiões ricas e pobres em soluto na microestrutura. As regiões pobres são caracterizadas por precipitados com estruturas cristalinas referentes a outras fases metaestáveis. Para altos teores de elementos β -estabilizadores, os precipitados apresentam estrutura cristalina CCC, a mesma da fase β -metaestável, mas com leves distorções e é designado de fase β' . Para menores teores, a distorção é mais pronunciada

e os precipitados assumem uma estrutura hexagonal ou trigonal denominada de fase ω . Tanto a fase β' como a ω são precursoras para a precipitação da fase α durante o tratamento de envelhecimento das ligas β -metaestáveis (SOUZA, 2008, TAVARES, 2014). A Figura 3 exibe um diagrama de fase ilustrativo do tipo β -isomorfo e os seus campos de fases estáveis e metaestáveis, como também, os limites de ligas β -metaestáveis ricas e pobres em soluto.

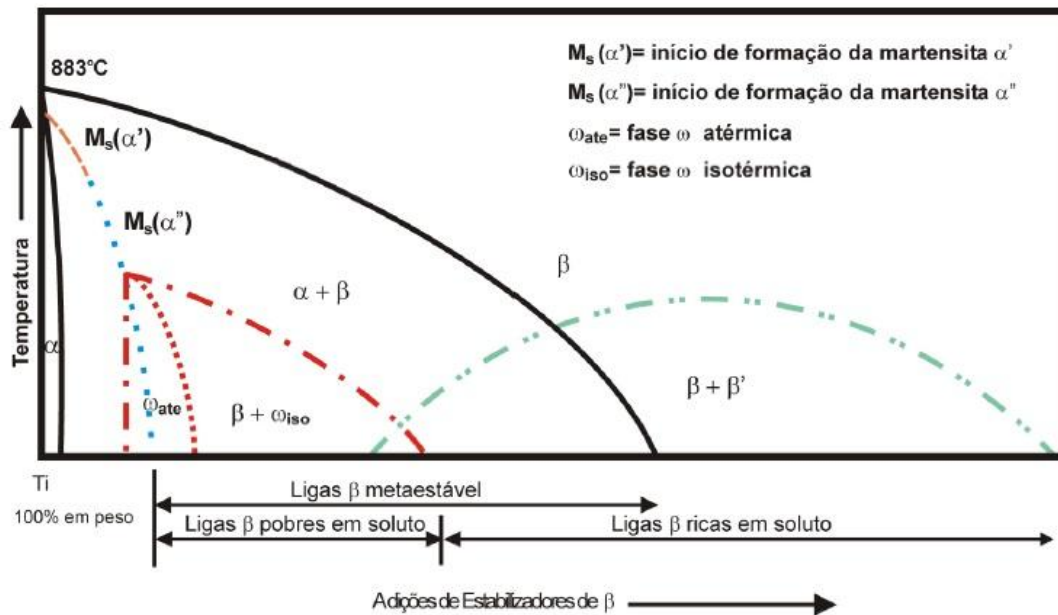


Figura 3. Diagrama esquemático β -isomorfo exibindo os campos de fases estáveis e metaestáveis. Adicionalmente, os limites das regiões pobres e ricas em soluto das ligas β -metaestáveis (SOUZA, 2008).

Fases ω_{iso} e ω_{ate}

A formação de ω pode surgir nas ligas de titânio β através de dois mecanismos distintos: o primeiro se dá por meio de nucleação e crescimento gerando ω isotérmico (ω_{iso}) com estrutura cristalina hexagonal, a qual é favorecida para taxas mais lentas de resfriamento ou em tratamentos térmicos de envelhecimento; o segundo mecanismo ocorre através do colapso de planos dentro da estrutura CCC (fase β) formando ω atérmico (ω_{ate}) que acontece em condições de resfriamento rápido da liga e pode se apresentar, dependendo das concentrações dos elementos β -estabilizadores, como estrutura hexagonal, com o colapso total dos planos, ou estrutural trigonal, quando o colapso acontece de forma parcial, conforme mostrado na Figura 4 (LUTJERING e WILLIAMS, 2003, SOUZA, 2008, LOPES, 2009).

Quanto à morfologia, a fase ω está sob a forma de precipitados cuboídes ou elipsoides distribuídos uniformemente na matriz, sendo extremamente finos através do resfriamento rápido e com maiores dimensões no envelhecimento. Os aspectos que mais caracterizam as ligas de titânio β com a presença da fase ω é o aumento do módulo de elasticidade e a fragilização em razão da elevada dureza (LUTJERING e WILLIAMS, 2003, SOUZA, 2008, POLMEAR *et al.* 2017, KOLLI e DEVARAJ, 2018, SANKARAN e MISHRA, 2017).

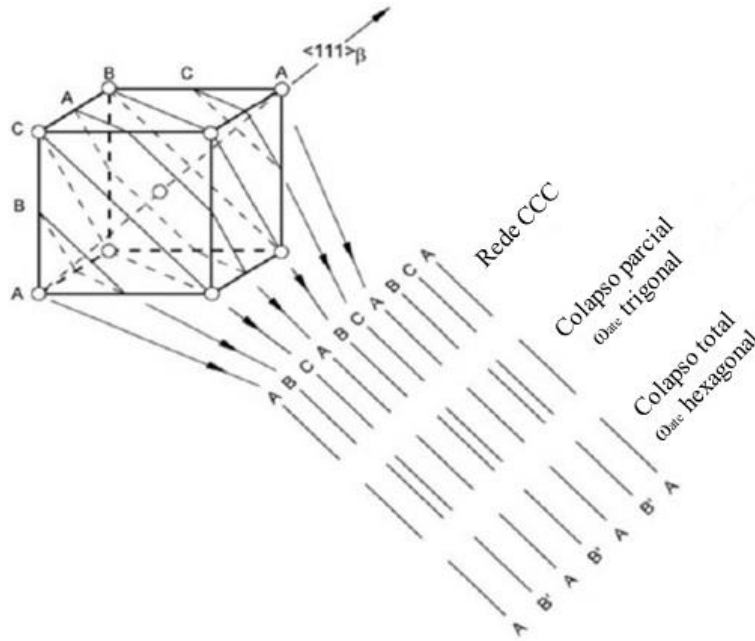


Figura 4. Mecanismos de formação da fase ω_{ate} pelo colapso dos planos (222) na direção $\langle 111 \rangle$ na estrutura CCC (fase β) decorrente do resfriamento rápido (LUTJERING e WILLIAMS, 2003).

Fase β'

A fase β' , como mencionado anteriormente, pode ser observada em ligas de titânio com alto teor de elementos β -estabilizadores. Para este caso, ocorre a separação da fase β em duas fases CCC de composições variadas, sendo uma rica em soluto, matriz β , e a outra pobre em soluto, β' , definida por precipitados uniformemente distribuído na matriz. A fase β' não atrai muitas atenções, pois sua presença geralmente está correlacionada às ligas de titânio que não apresentam interesse comercial (LOPES, 2009, SANKARAN e MISHRA, 2017, KOLLI e DEVARAJ, 2018).

O USO DAS LIGAS β NA ÁREA BIOMÉDICA

As pesquisas voltadas para o desenvolvimento e aperfeiçoamento de materiais implantados no corpo humano receberam atenção substancial após reconhecimentos da importância destes na melhoria da qualidade de vida e longevidade das pessoas. Hoje, diversos dispositivos confeccionados à base de metal, cerâmicas e polímeros são utilizados em diferentes partes do corpo e sua seleção é baseada no tipo de aplicação pretendida. No que diz respeito aos materiais metálicos, suas aplicações concentram-se na produção de implantes para restaurar, de forma apropriada, danos acometidos à arcada dentária, coluna, joelho e quadril. Esses danos são decorrentes de maus hábitos de higiene bucal, doenças degenerativas, como osteoporose e osteoartrite, que levam à degradação das propriedades mecânicas das estruturas ósseas e cartilagens, além de traumas provocados por acidentes em geral (GEETHA *et al.* 2009, SRIVASTAVA e GHOSH, 2018).

Para implantes metálicos destinados ao suporte de cargas, a exemplo das próteses femorais, é necessário que estes apresentem um conjunto de requisitos fundamentais que possibilitem aceitação no sistema biológico e maior durabilidade, evitando possíveis falhas e cirurgias de revisão. Como requisitos mecânicos, é importante que o material resista à aplicação de cargas cíclicas ao longo da vida do paciente, além de possuir alta resistência mecânica específica, dureza moderada e baixo módulo de elasticidade. Os problemas de falhas em implantes femorais estão diretamente relacionados às incompatibilidades entre os módulos de elasticidade do osso cortical e o material do implante. Dessa forma, quanto menor esta diferença maior a distribuição das cargas aplicadas, evitando assim, o efeito “stress shielding” e, subsequentemente, processos acelerados de reabsorção óssea (GEETHA *et al.* 2009, GEPREEL e NIINOMI, 2013, LI *et al.*, 2014, CORDEIRO *et al.* 2017, NARUSHIMA, 2019).

A alta resistência à corrosão em meio aos fluidos corporais também é um requisito esperado e corresponde ao grau de biocompatibilidade do material. Materiais mais resistentes à corrosão, geralmente, são mais tolerados pelo sistema biológico, pois apresentam óxidos mais estáveis e protetores sobre a superfície, o que minimiza a liberação de íons metálicos no organismo. A alta resistência ao desgaste evita também a liberação de detritos que causariam reações alérgicas e inflamatórias constantes, além de afrouxamento do implante (GEETHA *et al.* 2009, GEPREEL *et al.* 2013, SPRIANO *et*

al. 2018, WENG *et al.* 2019). A Figura 5 mostra uma prótese femoral ilustrativa e as principais causas que levam à sua falha.

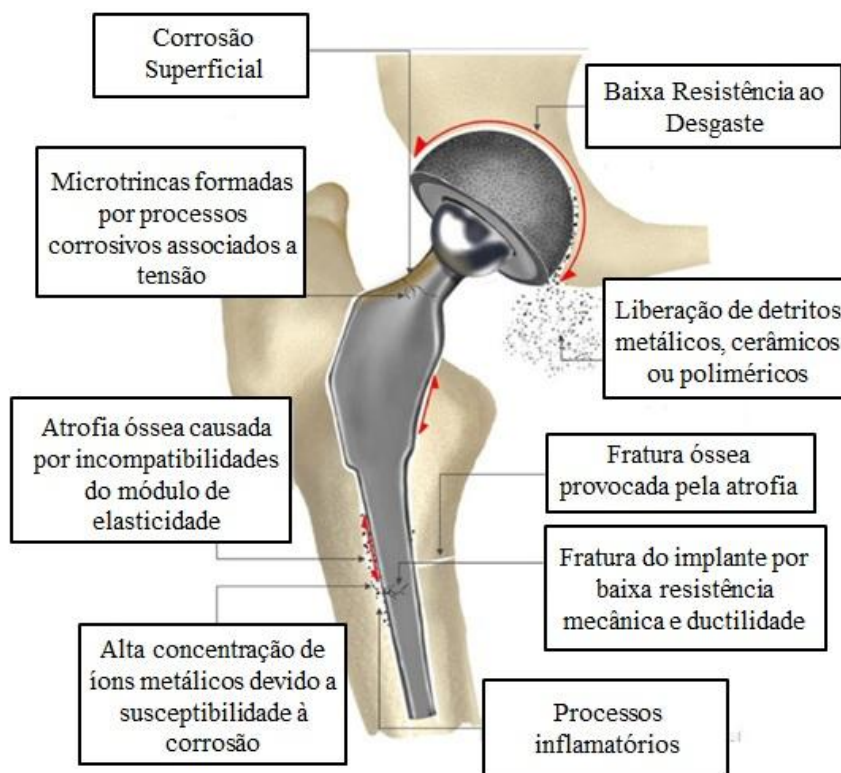


Figura 5. Principais causas que levam à falha de implantes femorais (Adaptação de WENG *et al.* 2019).

Diante dessas informações, é mandatório que o desenvolvimento de materiais metálicos para atender o setor biomédico seja realizado com base nos aspectos metalúrgicos, a fim de encontrar o melhor equilíbrio entre as propriedades mecânicas e a resistência à corrosão. Neste aspecto, as ligas de titânio se destacam por apresentar as propriedades mais próximas da situação ideal quando comparadas aos materiais concorrentes, tais como o aço inoxidável e as ligas de Co-Cr (GEETHA *et al.* 2009, LI *et al.* 2014, CORDEIRO *et al.* 2017).

É surpreendente a gama de utensílios e próteses da área médica e odontológica fabricadas a partir do titânio. As primeiras ligas utilizadas para confecção de implantes ortopédicos eram da classe $\alpha+\beta$, tendo como precursora a liga Ti-6Al-4V, seguida da Ti-6Al-7Nb e Ti-5Al-2,5Fe. No entanto, algumas preocupações acerca dos seus desempenhos a longo prazo foram levantadas, tais como: problemas associados à menor resistência à fadiga e desgaste, módulos de elasticidade consideravelmente altos (110 – 115 GPa) quando comparado ao osso cortical (~30 GPa), além da liberação de íons metálicos, a exemplo de vanádio e alumínio, que levam a problemas de saúde

(NIINOMI, 2003, RACK e QAZI, 2006, GEETHA *et al.* 2009, KOLLI e DEVARAJ, 2018, RAZA *et al.* 2021).

Esses motivos tem impulsionado nas últimas décadas o desenvolvimento de ligas do tipo β , especialmente da classe β -metaestável, para contemplar o setor biomédico. Estas se destacam, pois possibilitam combinações de fases estáveis e metaestáveis que podem otimizar as propriedades mecânicas. É constatado também, que a presença de elementos β -estabilizadores, a exemplo do Nb, Ta e Mo, resultam em perturbações severas na rede cristalina, reduzindo a força de ligação entre os átomos, o que implica em menores valores de módulo de elasticidade. Além disso, estes elementos proporcionam a formação de óxidos mais resistentes aos processos corrosivos no meio fisiológico, aumentando o grau de biocompatibilidade (LUTJERING e WILLIAMS, 2003, GEETHA *et al.* 2009, CREMASCO *et al.* 2011, CORDEIRO *et al.* 2017, KOLLI e DEVARAJ, 2018). Na Tabela 3 são resumidos alguns metais e ligas comumente utilizados em aplicações de implantes, sua microestrutura e propriedades mecânicas.

Tabela 3. Ligas utilizadas ou desenvolvidas para atender o setor biomédico e suas propriedades mecânicas (E: módulo de elasticidade, YS: tensão de escoamento, UTS: resistência à tração final – Adaptado de GEPREEL e NIINOMI, 2013).

Material (% em massa)	Microestrutura	E (GPa)	YS (MPa)	UTS (MPa)	Limite de Fadiga (MPa)
Osso	Compósito fibroso	10-30		90-140	
Aço Inoxidável 316L (Recozido)	Austenita	200	170	480	145
Aço Inoxidável 316L (Forjado a Quente)			140	585	295
Co-Cr-Mo (Forjado)	Austenita	200–230	860	1200	500
Ti cp – Grau IV (Recozido)	α	105	480	550	350
Ti-6Al-4V (Recozido)	$\alpha+\beta$	110	680	780	400
Ti-6Al-4V (Forjado a Quente)			900	1000	600
Ti-6Al-7Nb (Recozido)	$\alpha+\beta$	105	800	900	500
Ti-5Al-2,5Fe (Recozida)	$\alpha+\beta$	110	780	860	725
Ti-13Nb-13Zr (Recozido)	$\alpha+\beta$	79	900	1030	500
Ti-11,5Mo-6Zr-4,5Sn (Recozido)	β	79	620	690	525
Ti-15Mo-5Zr-3Al (Recozido)	β	80	900	930	540
Ti-15Mn-3Nb-0,3O (Recozido)	β	82	1020	1020	490

Ti-35Nb-5Ta-7Zr (Recozido)	β	55	530	590	265
Ti-35Nb-5Ta-7Zr-0,4O (Recozido)	β	66	976	1010	450
Ti-29Nb-13Ta-4,5Zr (Recozido)	β	65	400	420	325

Além dessas ligas do tipo β mostradas na Tabela 3, alguns sistemas binários e ternários tem recebido atenção, a exemplo: Ti-Mo (WANG *et al.* 2016), Ti-Nb (CREMASCO *et al.* 2008 e LUZ *et al.* 2018), Ti-Nb-Si (TAVARES *et al.* 2014, TAVARES *et al.* 2015 e TAVARES *et al.* 2021), Ti-Nb-Hf (GONZÁLEZ *et al.* 2014), Ti-Nb-Sn (GRIZA *et al.* 2014 e PINA *et al.* 2015), Ti-Nb-Ta (SOUZA *et al.* 2010 e MÁLEK *et al.* 2012), Ti-Zr-Mo (CORREA *et al.* 2018) e Ti-Mo-Nb (LI, *et al.* 2020). Apesar do grande número de trabalhos sobre ligas de titânio com características mais vantajosas para aplicações biomédicas, continua ainda sendo um desafio alcançar todas as propriedades necessárias em um único material. Diante disso, é de grande interesse acadêmico e tecnológico estudos sobre o impacto de novos elementos de liga não-tóxicos nas microestruturas, propriedades mecânicas e resistência à corrosão das ligas de titânio β para aplicações ortopédicas e/ou odontológicas.

3.3 ADIÇÃO DE Nb E Y

Conforme relatado anteriormente, as ligas de titânio do tipo β se destacam devido às características de alguns elementos de liga que favorecem a redução do módulo de elasticidade, a formação de óxidos mais protetores e a melhor biocompatibilidade (GEETHA *et al.* 2009, MENDIS *et al.* 2020, UREÑA *et al.* 2018). Nesse aspecto, o uso de nióbio (Nb) na produção de ligas de titânio tem mostrado resultados interessantes para a substituição dos tecidos duros (WENG *et al.* 2019, JI *et al.* 2021).

Ao levar em conta o diagrama de fases Ti-Nb, Figura 6, nota-se que este elemento de liga atua como um forte β -estabilizador e, nesse sistema, apresenta solubilidade completa tanto no estado sólido quanto no líquido, sendo o campo de existência da fase β bastante amplo, o qual abrange uma extensa faixa de temperatura. Na literatura, são encontrados estudos que relatam as influências das adições de nióbio nas transformações de fases sob diferentes métodos de resfriamento e o impacto destas

na variação microestrutural e nas propriedades mecânicas das ligas de titânio (MASSALSKI *et al.* 1986, HANADA *et al.* 2005, WENG *et al.* 2019).

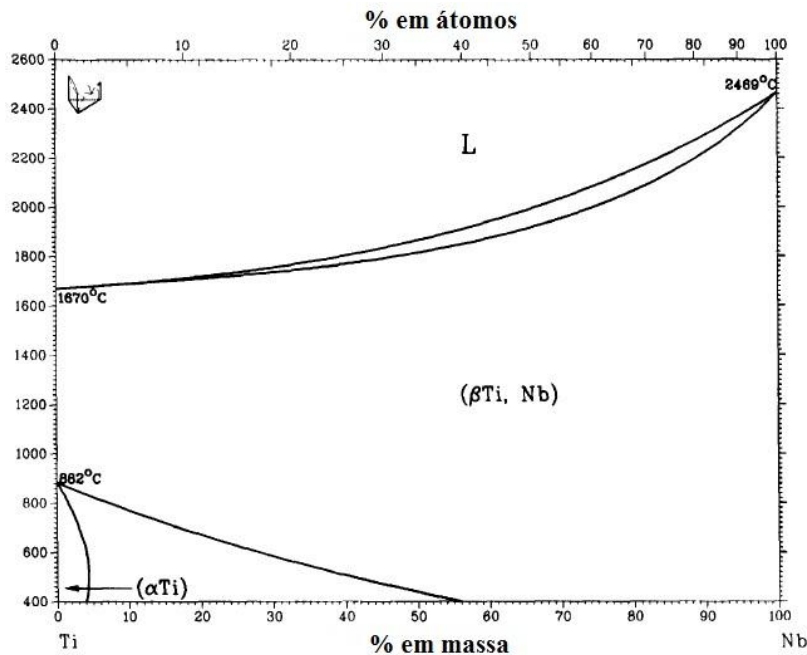


Figura 6. Diagrama de fases do sistema Ti-Nb (MASSALSKI *et al.* 1986).

Em seus estudos, HON *et al.* (2003) avaliaram a influência de diferentes teores de Nb (14 - 40% em peso) na estabilidade das fases e nas propriedades mecânicas das ligas do sistema Ti-Nb com resfriamento em forno. Os resultados mostraram que o aumento dos teores de Nb contribuiu para a redução da fase α (estrutura HC) e favoreceu a estabilização da fase β (estrutura CCC). Entre as concentrações 14-26% e 34-40% foi notada uma tendência de redução do módulo de elasticidade. Em contrapartida, na faixa entre 26-34% foi observado um ligeiro aumento nos valores de módulo de elasticidade e este resultado foi atribuído à precipitação da fase ω_{iso} . Segundo os autores, a presença da fase α ou da fase ω_{iso} nas microestruturas das ligas Ti-Nb eleva o módulo de elasticidade e reduz a ductilidade, por outro lado, a resistência à tração é favorecida. De acordo com o estudo, teores acima de 34% de Nb detêm os menores módulos de elasticidade sendo preferíveis para implantes ortopédicos.

A relação da composição de nióbio em função do módulo de elasticidade também é relatada para condições de resfriamento em água e, de acordo com os resultados, menores valores de módulo foram obtidos em 15% e entre 36-40% (% em massa) em decorrência das fases α' e β , respectivamente (HANADA *et al.* 2005). ALEIXO *et al.* (2008) ao avaliarem a influência de diferentes teores de Nb na liga Ti-Nb, também mostraram que os valores de módulo de elasticidade foram mais

interessantes nas composições em que as fases α' e β eram únicas ou coexistiam na microestrutura. Observaram ainda, que a liga Ti-35Nb apresentou maior tendência de retenção da fase β metaestável sob diferentes métodos de resfriamento.

No entanto, os estudos apontam para menores valores de resistência mecânica em ligas deste sistema com alto teor de Nb, as quais apresentam baixos módulos de elasticidade. Diante disso, alguns trabalhos têm buscado melhorar os desempenhos mecânicos de tais ligas por mecanismos de aumento da resistência pela adição de elementos ternários associados ou não a tratamentos térmicos.

Nesse contexto, SOUZA *et al.* (2010) investigaram os efeitos de diferentes teores de Ta (0; 2,5; 5,0 e 7,5%) (% em massa) na microestrutura e nas propriedades de dureza e tração da liga Ti-35Nb após tratamento de solubilização com resfriamento em água e, de acordo com resultados, uma tendência de queda nos valores de dureza foi observada com o aumento dos teores de Ta, a qual foi atribuída a maior estabilização da fase β proporcionada pela presença do elemento ternário. É dito, que a dureza das fases nas ligas de titânio é resumida da seguinte forma: $\omega > \alpha' > \alpha'' > \beta > \alpha$. No entanto, a composição com 7,5% apresentou valores de dureza superiores às demais, que foi decorrente do endurecimento por solução sólida. Quanto às propriedades de tração, foram obtidas alta ductilidade e resistências relativamente baixas em consequência do grande tamanho de grão. Achados semelhantes foram discutidos no estudo de GRIZA *et al.* (2014), onde a presença do Sn não contribuiu no aprimoramento da dureza, limite de escoamento, resistência à tração e ductilidade da liga Ti-35Nb laminada a quente seguida de resfriamento em água.

Foi constatado nos estudos de NING *et al.* (2010) que as adições de Zr na liga Ti-35Nb contribuíram para a estabilização da fase β e proporcionaram, pelo mecanismo de endurecimento por solução sólida, melhorias no limite de escoamento e resistência à tração, mantendo boa ductilidade e baixo módulo de elasticidade. Já TAVARES *et al.*, (2014), relataram melhorias na dureza e nas propriedades de tração da liga Ti-35Nb após diferentes teores de Si serem adicionados. Esses resultados foram alcançados dada a combinação de fortalecimento por solução sólida, redução do tamanho de grão e maior estabilidade da fase β . No entanto, para o maior teor de Si, foi observada uma redução significativa da ductilidade em razão do composto intermetálico $(\text{Ti,Nb})_3\text{Si}$, precipitado preferencialmente nos contornos dos grãos.

Em estudos voltados para aplicações biomédicas tem recentemente sido considerada a adição de ítrio (Y) como elemento de liga no titânio, pois este elemento,

quando incorporado em revestimentos de hidroxiapatita e TiO_2 nanoestruturados, tem atuado positivamente sobre as propriedades biológicas de seus substratos. Estes trabalhos publicados, acerca da biocompatibilidade deste elemento nas superfícies bioativas, ressaltaram que as adições de Y promoveram adesão e proliferação significativa de fibroblastos e maior produção de colágeno tipo I que é fundamental para promover cicatrização e regeneração do tecido. Além disso, as adições de Y têm mostrado certo grau de atividade bactericida (ZHANG *et al.* 2019, ZHANG, B *et al.* 2020).

O ítrio é classificado no grupo dos elementos terras raras e detém a segunda posição entre os mais abundantes. Suas maiores reservas estão concentradas na China, embora países, a exemplo dos Estados Unidos, Austrália e Brasil também se destaquem na disponibilidade deste elemento. Com o avanço da tecnologia nas últimas décadas, a exploração e os investimentos na indústria de elementos terras raras tem aumentado para suprir a demanda existente. O ítrio, em particular, é amplamente aplicado na confecção de lâmpadas fluorescentes, LEDs, lasers, supercondutores, reatores nucleares, componentes para sistemas de defesa antimísseis e na metalurgia (ZHANG *et al.* 2017, FAVOT e MASSARUTTO, 2019).

No que se refere à aplicação do ítrio no processo de fabricação de ligas metálicas, os estudos estão mais concentrados nos aços, nas ligas ferrosas e ligas não-ferrosas dos sistemas à base de Al e Mg. De qualquer forma, o consenso é que as adições de Y, em baixos teores, possibilitam o aperfeiçoamento das propriedades mecânicas em função de refinamento de grãos e das morfologias das fases, redução de porosidades, fortalecimento por dispersão ou endurecimento por solução sólida, e nucleação de fases estáveis (LI *et al.* 2007, FORGHANI *et al.* 2014, WEI *et al.* 2019, NIU *et al.* 2019, ZHONG *et al.* 2021).

Trabalhos envolvendo ligas de titânio com diferentes teores de ítrio também são encontrados na literatura, no entanto, suas abordagens são predominantemente para aplicações em altas temperaturas, indústria aeroespacial, automobilística e células de combustível, embora sejam cada vez mais frequentes as publicações direcionadas ao setor biomédico.

Majoritariamente, os estudos relatam que as melhorias alcançadas nas propriedades mecânicas das ligas de titânio com adição de ítrio, se dão pelo mecanismo de fortalecimento por dispersão de óxidos. Esse mecanismo pode ser alcançado por dois processos diferentes: (1) pela adição de partículas de Y_2O_3 com tamanhos

preestabelecidos na etapa de fusão das ligas; (2) pela adição de Y elementar que, durante a fusão dos metais base da liga, reage com o oxigênio presente nas matérias-primas e formam partículas de Y_2O_3 ainda em meio à fase líquida.

Para as duas situações, essas partículas ou dispersóides, acabam restringindo o crescimento dos grãos ou atuando como locais de nucleação heterogênea para novos grãos da fase β , o que leva ao refinamento da microestrutura. Uma vez presentes na matriz, essas partículas podem agir como barreiras para o movimento das discordâncias e dos contornos de grãos quando uma carga é aplicada (SASTRY *et al.* 1984a, SASTRY *et al.* 1984b, CASTRO *et al.* 2006, SONG *et al.* 2012, SONG *et al.* 2013, FORGHANI *et al.* 2014). Na Figura 7 é mostrado um esquema ilustrativo de como acontece o refinamento dos grãos através da formação de partículas/dispersóides.

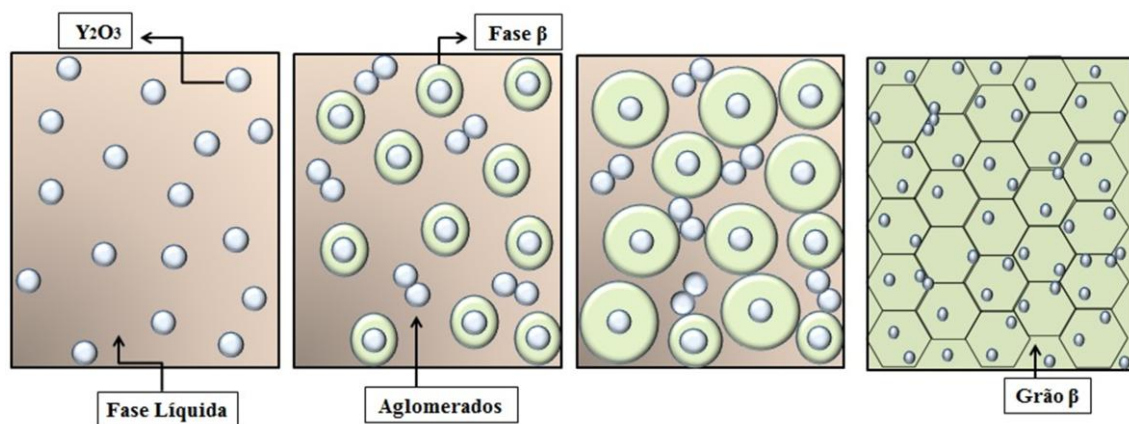


Figura 7. Esquema ilustrativo do mecanismo de refinamento de grão pela formação de Y_2O_3 em meio à fase líquida.

Como pode ser observado na Figura 7, as partículas de Y_2O_3 se formam em meio à fase líquida e, à medida que o resfriamento prossegue, estas servirão como sítios de nucleação da fase β . Vale salientar que durante esse processo, uma parte destas partículas se aglomera, atuando conjuntamente na restrição do crescimento dos grãos.

POORGANJI *et al.* (2010) constataram que as adições de 0,02% e 0,05% (% em massa) de Y proporcionaram refinamento dos grãos, além de retardo e/ou inibição de seu crescimento durante os tratamentos térmicos em altas temperaturas das ligas de titânio das classes α , $\alpha+\beta$ e β , como mostram a Figura 8. Os resultados foram atribuídos à formação de partículas de Y_2O_3 durante o processo de fusão, que agem fixando os contornos de grãos segundo o efeito Zener. Ainda de acordo com os autores, o efeito de fixação dos contornos de grãos foi mais proeminente para as ligas monofásicas.

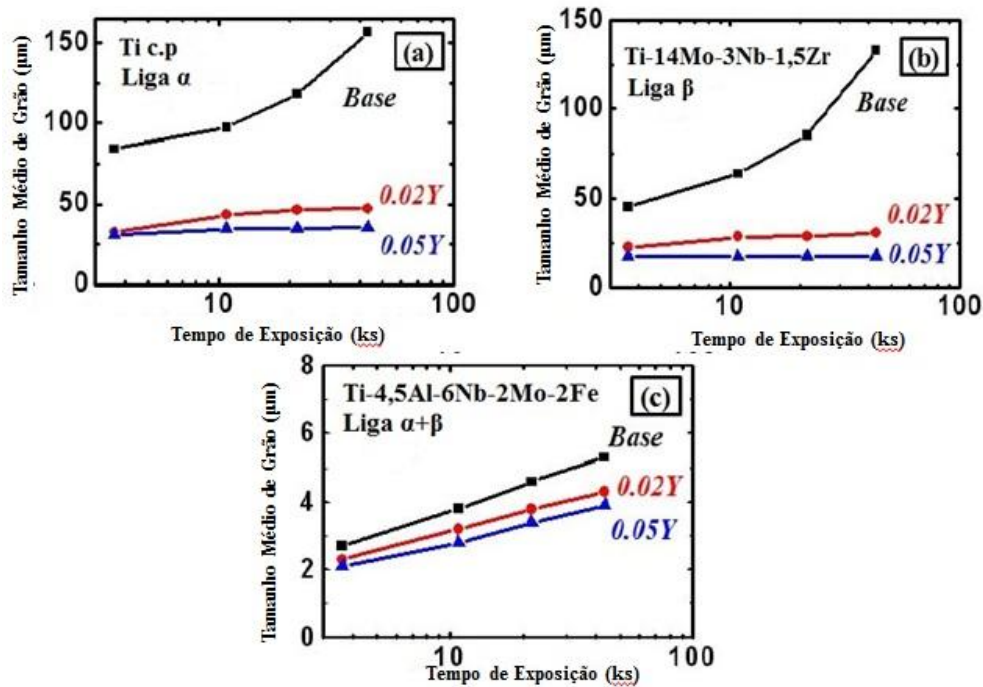


Figura 8. Efeito do Y no refinamento de grão e crescimento de grão em altas temperaturas em diferentes classes de ligas de titânio (POORGANJI *et al.* 2010).

WENG *et al.* (2020) analisaram os efeitos de 0,1% Y (% em massa) na microestrutura da liga biocompatível Ti-24Nb-38Zr-2Mo no estado bruto de fusão. De acordo com os autores, partículas de Y_2O_3 foram observadas na microestrutura, mas os resultados de refinamento de grão não mostraram efeito promissor quando comparado aos outros estudos. As partículas de Y_2O_3 apresentaram tamanhos acima de 3 μm e estavam distribuídas de forma heterogênea, especialmente nas regiões dos contornos de grãos. Essas condições não contribuíram para melhorias das propriedades mecânicas e levaram à fratura frágil do material, como pode ser observado na Figura 9. Foi relatado também que aplicação de tratamentos térmicos e/ou termomecânicos pode proporcionar melhores resultados.

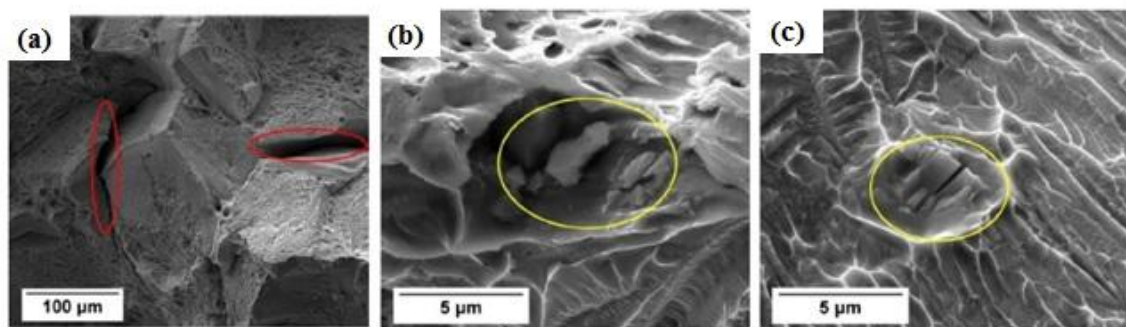


Figura 9. Superfície de fratura frágil na liga TNZM com 0,1% de Y (WENG *et al.* 2020).

HIEDA *et al.* (2013), ao avaliarem os efeitos das adições de Y nas ligas biomédicas TNTZ-xY ($x = 0,05; 0,1; 0,2; 0,5\%$) (% em massa) tratadas termicamente, confirmaram que as partículas de Y_2O_3 foram formadas pela reação do ítrio com o oxigênio e agiram no refinamento de grão das microestruturas, apesar da redução não ter sido gradativa com o aumento dos seus teores. Foi também verificado que os tamanhos das partículas aumentaram à medida que o teor de Y foi adicionado, o que conseqüentemente afetou o grau de refinamento de grão. Quanto ao módulo de elasticidade, mostrado na Figura 10, os autores relataram que as partículas de Y_2O_3 não tiveram efeito sobre esta propriedade e os valores foram mantidos em aproximadamente 60 GPa.

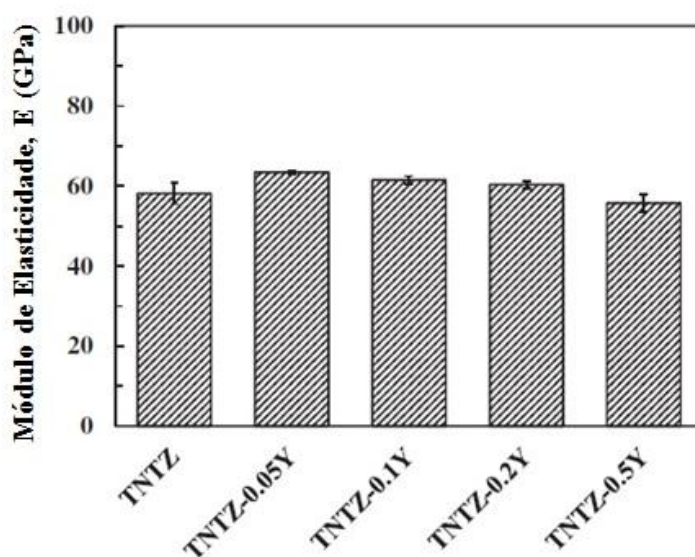


Figura 10. Módulo de elasticidade para as ligas TNTZ com diferentes teores de Y (HIEDA *et al.* 2013).

SONG *et al.* (2013) compararam os efeitos das adições de 0,2% (% em massa) de Y e 0,2% (% em massa) de partículas de Y_2O_3 na liga TNTZ tratada termicamente para aplicações biomédicas. Segundo o estudo, as adições de Y ou Y_2O_3 não afetaram a estabilidade da fase β e nenhuma outra fase estável ou metaestável do titânio foi identificada. Para a liga TNTZ-0,2Y foi confirmada a formação de Y_2O_3 em decorrência da reação entre o ítrio e oxigênio durante a fusão. Para as duas formas de adição foram obtidos tamanhos de grãos semelhantes e os resultados de dureza não mostraram diferenças significativas entre TNTZ-0,2Y e TNTZ-0,2(Y_2O_3), embora ambas tenham apresentado valores maiores quando comparados à liga TNTZ, como pode ser visto na Figura 11.

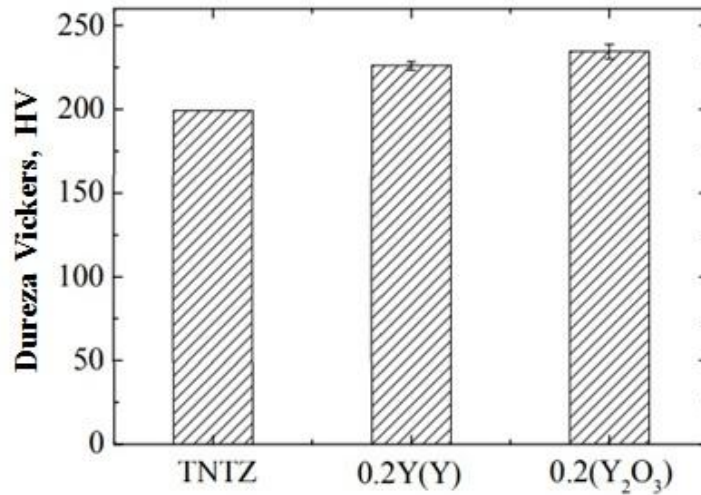


Figura 11. Dureza Vickers para as ligas TNTZ com e sem adições de 0,2% Y e 0,2% de Y₂O₃ (SONG *et al.* 2013).

ZHANG, D *et al.* (2020) investigaram os mecanismos de refinamento de grãos da liga Ti-6Al-4V com adição de 0,4% (% em massa) de Y na condição bruta de fusão. Para fins comparativos, foi adicionado 0,4% (% em massa) de partículas de Y₂O₃ na liga Ti-6Al-4V seguindo as mesmas condições de processamento. Segundo os autores, a adição de inoculantes / partículas, a exemplo do Y₂O₃, é uma estratégia comum para refinamento da microestrutura e melhoria das propriedades mecânicas de várias ligas metálicas. Nesse estudo, o efeito refinador foi mais evidente para a condição em que o Y foi adicionado. De acordo com os resultados, o refinamento mais pronunciado na microestrutura da liga com 0,4% Y foi atribuído ao efeito conjunto de formação de Y₂O₃ na etapa de fusão e superesfriamento constitucional. As partículas foram observadas preferencialmente nos contornos de grãos, como observado na Figura 12.

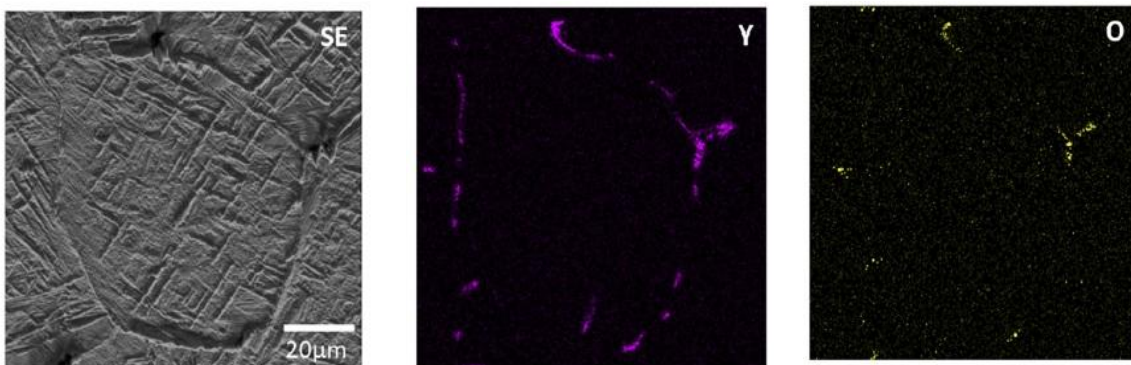


Figura 12. Imagem de MEV por elétrons secundários e mapeamento de EDS para os elementos Y e O na liga Ti-4Al-4V (ZHANG, D *et al.* 2020).

Na literatura, há também relatos que o Y pode aperfeiçoar as propriedades mecânicas das ligas de titânio por meio de endurecimento por precipitação da fase Y- α associado ao refinamento de grão que, nesse caso, é decorrente do superesfriamento constitucional (LI *et al.* 2019, HAN *et al.* 2020). O ítrio apresenta uma densidade de 4,47 g/cm³ e ponto de fusão de 1526 °C, muito semelhante ao titânio puro, sendo pontos positivos para as características das ligas e facilidades de processamento. No entanto, a solubilidade de Y na estrutura CCC (fase β) é relativamente baixa, sendo de 3,7% (% em massa) a 1355°C, como pode ser observado pelo diagrama de fases Ti-Y na Figura 13 (MASSALSKI *et al.* 1986). Além disso, é perceptível que o Y atua como elemento neutro na β -transus e, acima dos limites de solubilidade, os elementos Y e Ti existem sob a forma de suas fases estáveis.

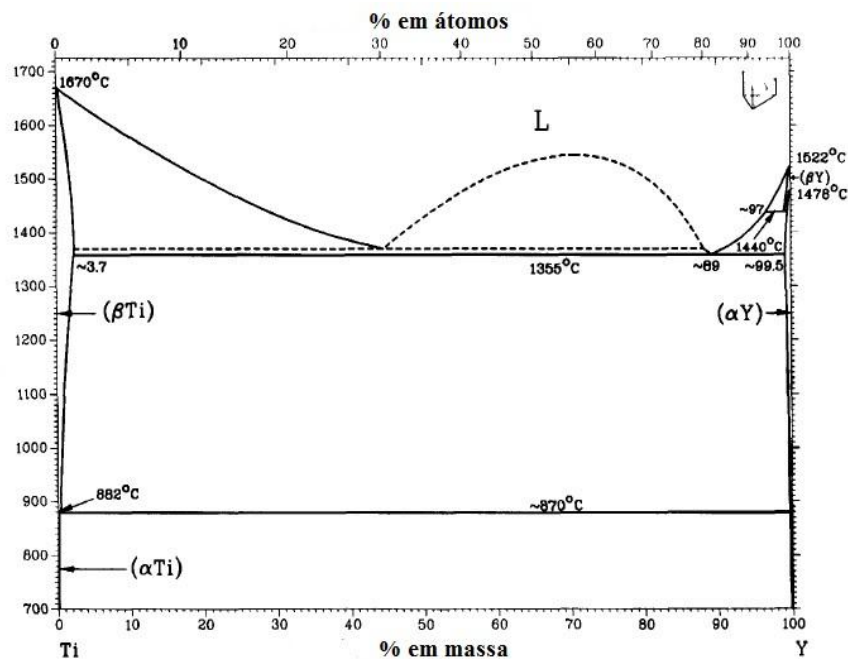


Figura 13. Diagrama de fases do sistema Ti-Y (MASSALSKI *et al.* 1986).

Em se tratando da melhoria das propriedades mecânicas através da precipitação da fase Y- α , vale destacar o estudo de LI *et al.* (2019) que investigaram as adições de diferentes teores de Y nas ligas Ti-25Zr-xY (x= 0; 0,5; 1; 2; 3; 4; 5%) (% em átomos) no estado bruto de fusão. Seus resultados mostraram que os teores de Y na liga Ti-25Zr favoreceram o refinamento dos grãos de β , como também das lamelas da fase α . Quanto à dureza, resistência à compressão e alongamento da liga Ti-25Zr, estas foram significativamente aperfeiçoadas até a adição de 1% de Y. Para teores acima, os precipitados da fase Y- α formaram agregados contínuos ao longo dos contornos de grão

que prejudicaram as propriedades mecânicas. Na Figura 14 são mostrados os precipitados da fase Y- α na liga Ti-25Zr.

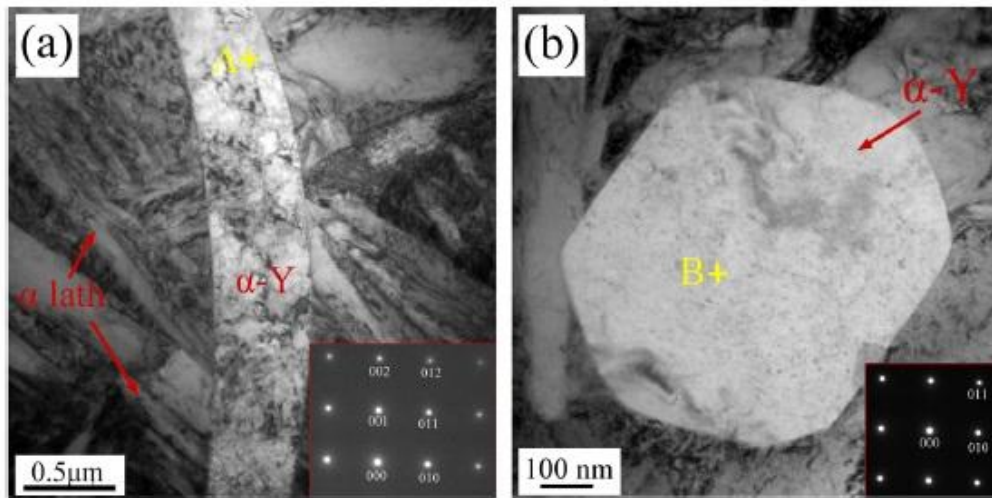


Figura 14. Fase Y- α precipitada com morfologia alongada na região do contorno de grão (a) e com morfologia mais esférica no interior do grão (LI *et al.* 2019).

3.4 A INFLUÊNCIA DOS ELEMENTOS DE LIGA Nb E Y NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE LIGAS METÁLICAS

Os materiais metálicos destinados aos setores ortopédicos e odontológicos estão sujeitos a processos corrosivos quando em contato com o ambiente biológico. De fato, o corpo humano se constitui como um local agressivo e complexo, composto por íons, proteínas, oxigênio dissolvido, além de possíveis variações de pH e temperatura. Os processos corrosivos são inevitáveis, mas algumas medidas preventivas, como a escolha de um material mais adequado, podem ser adotadas a fim de tornar as consequências desse processo menos danosas (GEETHA *et al.* 2009, JIN e CHU, 2017, WILSON, 2018, SRIVASTAVA e GHOSH, 2018).

Neste contexto, o titânio e suas ligas se destacam como materiais promissores para aplicações biomédicas, pois os filmes de óxidos passivos formados naturalmente sobre sua superfície são aderentes e estáveis em muitos meios e atuam como uma barreira eficaz contra a permeação de íons e cargas, que levariam a evolução dos processos corrosivos. No entanto, a composição química e a microestrutura das ligas de titânio podem afetar a formação e a estabilidade dos óxidos sobre a superfície e, conseqüentemente, aumentam a susceptibilidade à corrosão, principalmente, por pites (ATAPOUR *et al.* 2011, NIINOMI *et al.* 2012, MURESAN, 2015).

A corrosão por pites é típica de metais que sofrem passivação e se caracteriza como pequenas áreas corroídas em meio a uma grande área da superfície que permanece intacta. Como resultado desse processo, são geradas microcavidades, ou pites que, combinados com os esforços mecânicos, levam à falha precoce do material. Normalmente, a corrosão por pites é observada em ambientes ricos em halogênios, com destaque maior para os íons cloretos (Cl^-). O mecanismo de corrosão por pite é observado quando há formação de áreas anódicas na superfície do material que são geradas, através de rupturas dos filmes passivos, expondo o metal ativo, ou pela presença de impurezas e de diferentes fases constituintes na microestrutura, que acabam gerando grande diferença de potencial (FRANKEL, 1998, AHMAD, 2006, GENTIL, 2007).

O processo corrosivo nos implantes ortopédicos e odontológicos é regido basicamente pelo mecanismo eletroquímico, onde reações químicas envolvem a transferência de elétrons ou cargas através da superfície do biomaterial e o meio fisiológico. Desta forma, é possível avaliar, através de técnicas eletroquímicas tais com curvas de polarização e impedância eletroquímica, a formação e a estabilidade dos filmes passivos nas ligas de titânio, como também, investigar a susceptibilidade do material a desgastes localizados, especialmente a corrosão por pites (GEETHA *et al.* 2009, ATAPOUR *et al.* 2011, AHMAD, 2006, TAVARES, 2014).

O uso destas técnicas tem possibilitado grandes avanços nos estudos de corrosão das ligas de titânio para aplicações biomédicas. Conforme relatado anteriormente, a adição de elementos β -estabilizadores, a exemplo do Nb, proporcionam propriedades mecânicas mais adequadas para o desempenho dos implantes ortopédicos e odontológicos a longo prazo. Quanto ao comportamento corrosivo, alguns trabalhos tem mostrado que a presença do nióbio além de estabilizar a fase β , que por sua vez é a mais resistente à corrosão entre as fases obtidas nas ligas de titânio, também potencializa o efeito barreira do óxido de titânio (TiO_2), logo diminui a liberação de íons metálicos e favorece a biocompatibilidade.

No estudo de HAN *et al.* (2015), os autores avaliaram a resistência à corrosão das ligas Ti-xNb ($x = 0; 5; 10; 15; 20\%$) (% em massa) tratadas termicamente e resfriadas em forno. O ensaio eletroquímico foi conduzido por meio das curvas de polarização potenciodinâmica em meio de NaCl 0,9% e, de acordo com os resultados, o potencial de corrosão da liga mudou para valores mais positivos, além da obtenção de menores densidades de corrente à medida que o teor de Nb foi adicionado. Os

resultados positivos no comportamento corrosivo foram atribuídos à maior estabilização da fase β com as adições de Nb, como também, pela formação de um filme passivo mais protetor.

JI *et al.* (2020), constataram através das curvas de polarização e impedância eletroquímica que as adições de Nb nos teores de 5; 10; 20 e 33% (% em átomos) reduziram a sensibilidade para a formação de pites na superfície da liga Ti-Zr em meio de fluido corpóreo simulado (SBF). Os resultados foram atribuídos a formação de óxidos de nióbio (NbO , NbO_2 e Nb_2O_5) que aperfeiçoaram as propriedades de barreira protetora contra a passagem de corrente e íons Cl^- . No entanto, as características microestruturais, tais como, grãos mais grosseiros e a presença de diferentes fases apresentaram forte influência sobre o comportamento corrosivo, justificando o menor desempenho para os teores com 5 e 10% de Nb.

CREMASCO *et al.* (2008) investigaram os impactos da microestrutura com diferentes fases constituintes na resistência à corrosão da liga Ti-35Nb (% em massa) em meio de NaCl 0,9%. Para isso, as ligas foram solubilizadas no campo da fase β e submetidas a duas formas de resfriamento: ao forno e em água. Para as amostras resfriadas em forno, a microestrutura era composta pelas fases α e β , já para aquelas resfriadas em água, as fases α'' e β estavam presentes. As medidas eletroquímicas foram realizadas por ensaios de impedância eletroquímica e curvas de polarização potenciodinâmicas. Segundo os autores, microestruturas bifásicas estão sujeitas à formação de micropilhas galvânicas e, nesses resultados, a maior diferença de potencial entre as fases α'' e β ocasionou menor resistência à corrosão para a liga com resfriamento em água.

Estudos a respeito das influências do Y ou partículas de Y_2O_3 na resistência à corrosão das ligas de titânio, em especial para o setor biomédico, ainda são escassos na literatura e os registros dos desempenhos destes, frente aos processos corrosivos, são frequentemente discutidos em outros sistemas, como aços, ligas de alumínio e magnésio. De toda forma, através desses estudos é possível ter informações preliminares da ação destes elementos nas propriedades anticorrosivas das ligas de titânio.

WANG *et al.* (2013) investigaram os efeitos da adição de 0,15% de Y (% em massa) na resistência à corrosão do aço 09CrCuSb em meio de H_2SO_4 concentrado. A Figura 15 mostra as medidas eletroquímicas de curvas de polarização potenciodinâmicas (a) e impedância eletroquímica (b), cujos resultados apontam para

um aumento da resistência à corrosão com a adição de Y. Na polarização, foram registrados menores densidades de corrente anódica e catódica, já na impedância, por meio dos diagramas de Nyquist, foi obtido maior resistência à transferência de carga (R_{ct}) com valor de $6903 \Omega \cdot \text{cm}^2$ quando comparado à liga sem ítrio com (R_{ct}) de $4793 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Os autores relataram também, que a liga com Y apresentou menor valor da capacitância (C_{cl}), o que foi atribuída à formação de um óxido mais compacto e com melhores propriedades de barreira que bloqueia a passagem de íons e cargas. Na microestrutura da liga foi identificada a formação de partículas de Y_2O_3 na matriz e esta atuou reduzindo as áreas ativas na superfície do eletrodo.

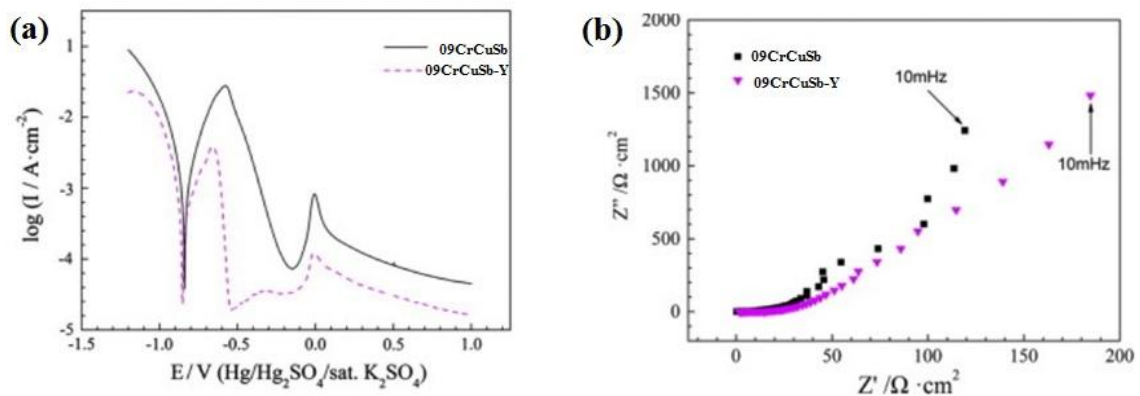


Figura 15. Ensaios eletroquímicos do aço 09CrCuSb em meio de H_2SO_4 concentrado: (a) curvas de polarização potenciodinâmica e (b) diagramas de Nyquist (WANG *et al.* 2013).

WON *et al.* (2021) avaliaram as influências dos teores de 0,1%, 0,5% e 3,0% de Y (% em massa) na resistência à corrosão do titânio comercialmente puro em meio de NaCl 3,5%. Para isso, foram realizados ensaios eletroquímicos de polarização potenciodinâmica e monitoramento do potencial de circuito aberto (OCP). Nos ensaios de polarização potenciodinâmica (Figura 16 a), foram observadas reduções do potencial de corrosão à medida que os teores de Y aumentaram. Em especial, a liga com 3,0% de Y, apresentou as maiores densidades de corrente. Quanto ao monitoramento do OCP (Figura 16 b), todas as amostras apresentaram curvas com perfis semelhantes, mas maiores oscilações do potencial foram observadas para a liga com maior teor de Y. Os resultados eletroquímicos foram atribuídos à formação de microcélulas galvânicas entre os precipitados da fase Y- α nos contornos de grãos e a matriz de Ti. Os precipitados foram formados devido a baixa solubilidade do Y na estrutura hexagonal compacta do

Ti e se tornaram maiores e mais aglomerados com o aumento dos teores do elemento de liga, justificando o menor desempenho anticorrosivo para a liga com 3,0% de Y.

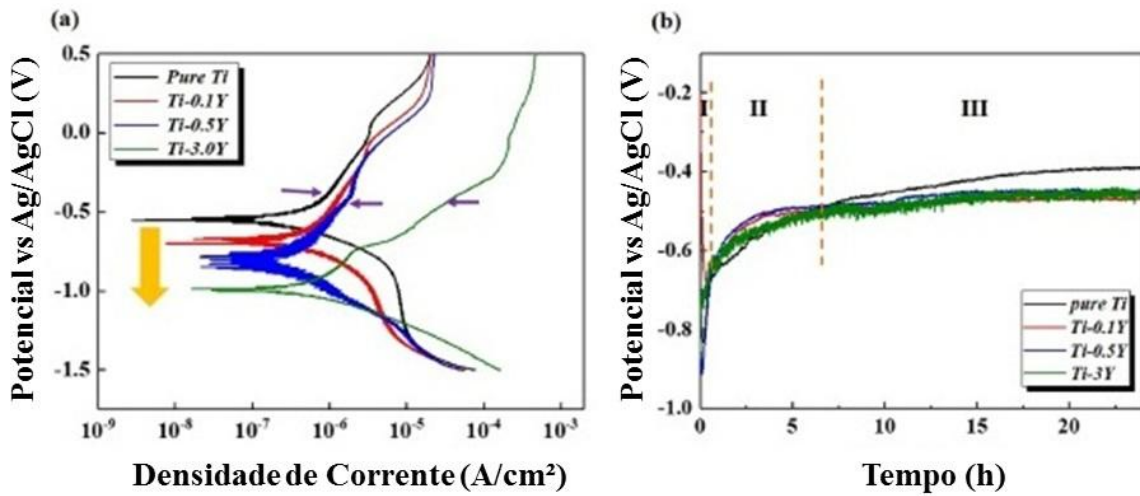


Figura 16. Ensaio eletroquímico da liga Ti-xY em meio de NaCl 3,5%: (a) curvas de polarização potenciodinâmicas e (b) curvas de monitoramento do OCP (WON *et al.* 2021).

Convém lembrar que não são evidenciados trabalhos na literatura sobre o efeito do Y e das partículas de Y₂O₃ na estabilidade e propriedades dos filmes de óxidos do sistema Ti-Nb, o que torna este trabalho ainda mais relevante para os estudos da resistência à corrosão do sistema Ti-Nb-Y para aplicações biomédicas.

4.1 OBTENÇÃO DAS LIGAS DE TITÂNIO

4.1.1 Fusão em Forno a Arco

Para a realização deste trabalho foram utilizados os metais Ti, Nb e Y. Antes da fusão, os metais Ti e Nb foram submetidos ao processo de decapagem química com objetivo de remover impurezas e óxidos presentes em suas superfícies, enquanto o metal Y foi adquirido sob a forma de pequenos pedaços devidamente armazenados em recipiente fechado. As composições químicas das soluções utilizadas na etapa de decapagem e a procedência das matérias-primas são mostradas na Tabela 4.

Tabela 4. Composição química das soluções utilizadas e procedência da matéria-prima.

Metais	Composição Química da Solução	Procedência
Titânio (Ti)	30 mL HNO ₃ + 30 mL HF + 30 mL H ₂ O	Titânio-Brasil
Nióbio (Nb)	50 mL H ₂ SO ₄ + 20 mL HF + 20 mL HNO ₃ + 10 mL H ₂ O	CBMM*
Ítrio (Y)	-	Sigma-Aldrich

*Cia. Brasileira de Metalurgia e Mineração – CBMM.

Após a etapa de decapagem, os metais foram pesados em balança analítica e lingotes de 100 gramas foram produzidos através do processo de fundição em forno a arco AN9270 – Analógica sob atmosfera inerte, usando eletrodo não consumível de tungstênio e resfriados em cadinho de cobre refrigerado com água a temperatura ambiente. A fim de evitar fusão incompleta dos elementos Ti, Nb e Y, foram realizadas um mínimo de seis fusões para cada composição. Na Figura 17 é mostrado o equipamento utilizado no processo de fusão das matérias-primas, como também, um dos lingotes obtidos após o processo.

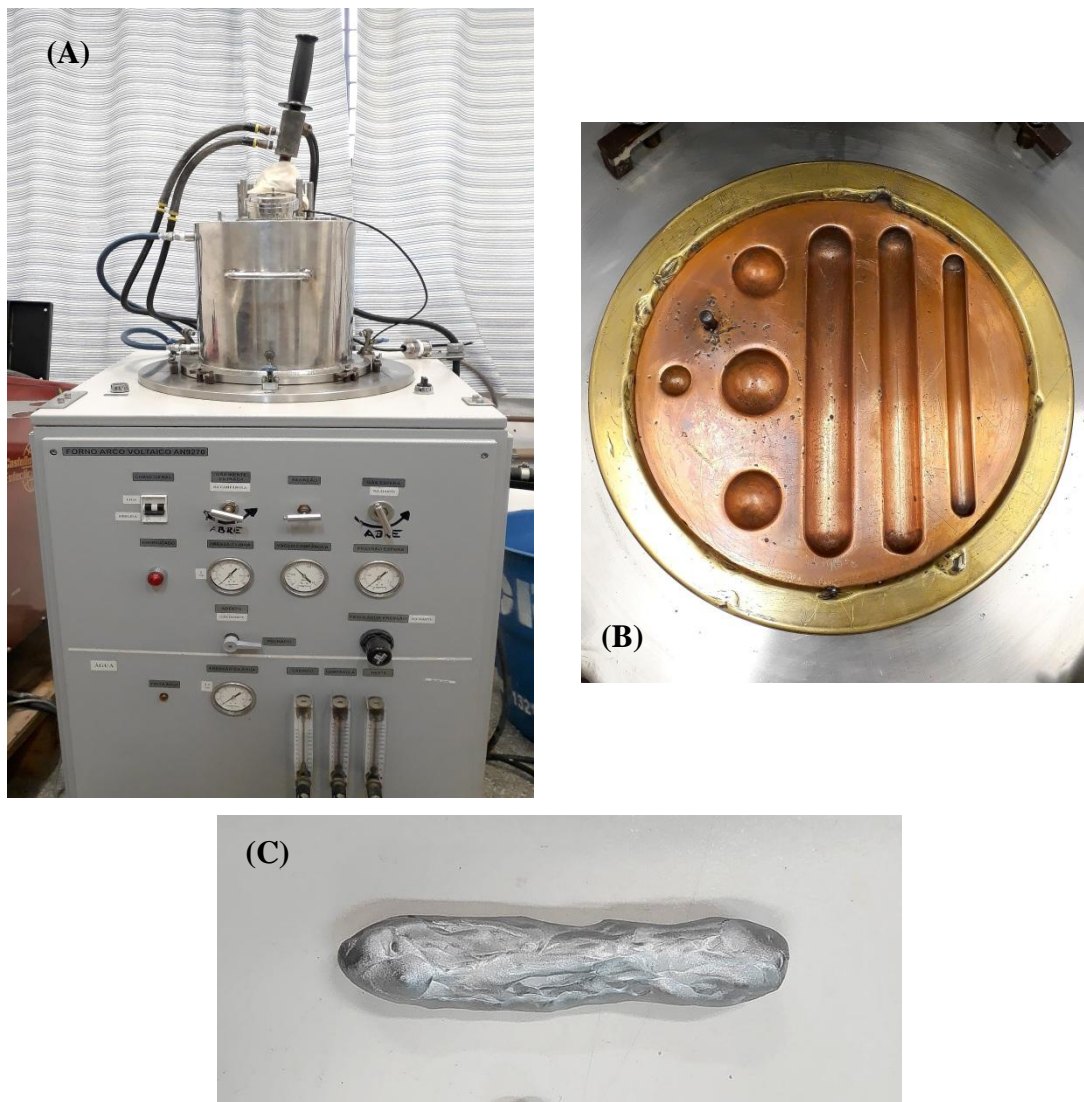


Figura 17. Forno de fusão a arco utilizado para a obtenção das ligas (A), cadinho de cobre (B), lingote obtido (C).

As composições nominais (% em massa) das ligas de titânio estão descritas na Tabela 5. O teor de Nb adotado neste estudo está baseado em dados na literatura que mostram que a concentração de 35%Nb (% em massa) é ideal para retenção de fases metaestáveis sob resfriamento rápido, as quais possibilitam uma combinação de propriedades mecânicas interessantes para aplicações biomédicas (HON *et al.* 2003, SOUZA *et al.* 2010, TAVARES *et al.* 2015). Já os teores de Y (0,15; 0,35 e 0,55%) (% em massa) foram definidos em circunstância da baixa solubilidade deste elemento na fase β do Ti, de acordo com o diagrama de fase Ti-Y (MASSALSKI *et al.* 1986), como também nas composições adotadas por TAVARES *et al.* (2015) ao estudar os efeitos do Si na liga Ti-35Nb, uma vez que este elemento também apresenta baixa solubilidade na fase β .

Tabela 5. Composição nominal (% em massa) das ligas produzidas para este estudo.

Liga	%Ti	%Nb	%Y
1	Balanço	35	-
2	Balanço	35	0,15
3	Balanço	35	0,35
4	Balanço	35	0,55

4.1.2 Homogeneização Composicional

Os lingotes no estado bruto de fusão foram submetidos ao tratamento térmico de homogeneização em forno tubular de quartzo sob atmosfera inerte com aquecimento via resistência elétrica, como mostrado na Figura 18. Para tal procedimento foi estabelecida a temperatura de $1000\text{ °C} \pm 10\text{ °C}$ durante 8 h, seguido de resfriamento em forno. Este tratamento térmico tem como objetivo eliminar heterogeneidades composicionais. Os parâmetros de temperatura e tempo foram definidos seguindo o estudo do sistema Ti-Nb-Si de TAVARES *et al.* (2015), em virtude das similaridades dos teores e características de solubilidade dos elementos de liga.

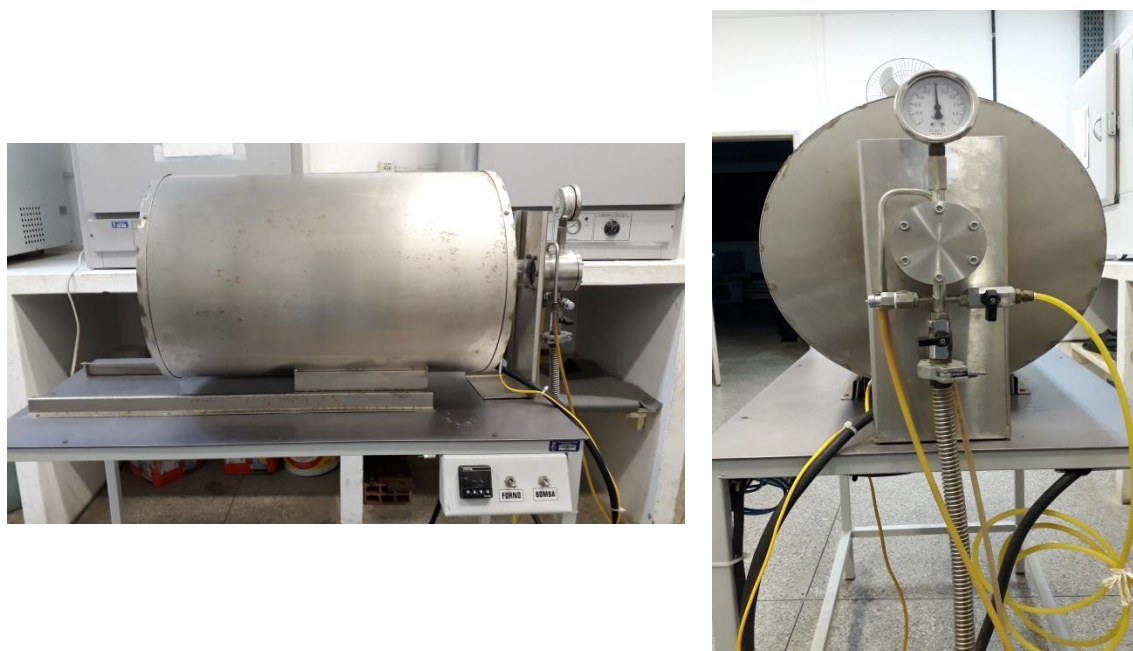


Figura 18. Equipamento utilizado para o tratamento térmico de homogeneização composicional.

4.1.3 Laminação a Quente

A laminação dos lingotes foi realizada após a etapa de homogeneização composicional em parceria com o Laboratório de Processamento Termomecânico –

Laminação e Tratamentos Térmicos da COPPE da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Este procedimento teve como objetivo a redução da espessura e obtenção de placas com geometria apropriada para a confecção dos corpos de prova destinados à caracterização microestrutural, mecânica e comportamento corrosivo. Para tal procedimento, os lingotes foram aquecidos à temperatura de 1000 °C durante 15 min e submetidos à laminação a quente com uma média de 4 passes e retorno ao forno após cada passe para o reaquecimento do material. As amostras tiveram espessura final de 4 mm e, por último, foram mais uma vez aquecidas a 1000 °C por 15 min, seguidas de resfriamento em água a temperatura ambiente. Na Figura 19 é apresentada uma das amostras após a etapa de laminação a quente e remoção da camada de óxido por usinagem, a qual foi formada no procedimento em alta temperatura.



Figura 19. Ligas do sistema Ti-Nb-Y após etapa de laminação a quente e remoção da camada de óxido.

4.1.4 Tratamento de Solubilização e Têmpera

O tratamento térmico de solubilização foi executado após o processo de laminação a quente. Para este procedimento, foram confeccionados corpos de prova com dimensões ideais para cada processo de caracterização definido para este estudo. Em seguida, os corpos de prova foram aquecidos a 1000 °C durante 1 h em forno tubular de quartzo sob atmosfera inerte, conforme mostrado na Figura 18, e resfriados em água a temperatura ambiente.

O propósito deste tratamento térmico e método de resfriamento é manter o elemento Y em solução sólida na fase β do Ti e avaliar os efeitos deste elemento na estabilidade da fase β e na formação da estrutura martensítica α' . Os parâmetros

adotados para o tratamento térmico de solubilização foram mais uma vez baseados nos estudos de TAVARES *et al.* (2015).

4.2 ANÁLISE QUÍMICA

4.2.1 Fluorescência de Raios X

A análise química das ligas Ti-35Nb-xY foi realizada através da técnica de fluorescência de raios X utilizando o equipamento Shimadzu EDX7000 do Laboratório de Metalurgia Física (LABMET) da Faculdade de Engenharia Mecânica - Unicamp – Campinas/SP. Para esta análise, cada amostra passou pelas etapas de lixamento até granulometria de 1500 mesh e limpeza em ultrassom utilizando detergente enzimático. Primeiramente, foi realizada uma varredura total com a finalidade de confirmar os elementos presentes na liga e, em seguida, duas análises quantitativas foram efetuadas em duas amostras de cada composição. A análise estatística foi realizada e os dados foram expressos como médias \pm desvio padrão.

4.2.2 Análise de Elementos Intersticiais

A análise dos elementos intersticiais O e N nas ligas Ti-35Nb-xY foi realizada através do equipamento Leco TC400 por meio da fusão das amostras em cadinhos de grafite sob um fluxo de gás inerte a uma temperatura suficiente para liberar os elementos oxigênio e nitrogênio. Os teores de O foram determinados por meio de um detector de infravermelho através da comparação entre o CO ou CO₂ formado após a fusão do material no cadinho de grafite e um material de referência. Já os níveis de N foram identificados por condutividade térmica através do arraste sob fluxo de gás inerte do N₂ gerado na fusão da amostra e comparado com um material de referência (ASTM E1409-13).

Para isso, duas amostras de cada composição passaram pelos procedimentos de seccionamento em cortadora de precisão Struers para obter massa de aproximadamente 100 mg, lixamento até granulometria de 600 mesh e limpeza em ultrassom utilizando detergente enzimático. Por fim, foram realizadas duas análises para cada composição. Este procedimento foi realizado no Laboratório de Metalurgia Física (LABMET) da

Faculdade de Engenharia Mecânica – Unicamp – Campinas/SP. A análise estatística foi realizada e os dados foram expressos como médias \pm desvio padrão.

4.3 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

4.3.1 Microscopia Óptica

Para a análise microestrutural das ligas Ti-35Nb-xY ($x = 0; 0,15; 0,35$ e $0,55\%$) (% em massa) foi utilizado o microscópio óptico LEICA DM 2500M. Para tal finalidade, após tratamento térmico e resfriamento em água, os corpos de prova foram submetidos as seguintes etapas de preparação da superfície: embutimento a frio em resina epóxi, lixamento por meio de lixas de SiC até a granulometria 4000 mesh, limpeza em ultrassom e polimento utilizando como abrasivo suspensão de alumina de granulometria 3 e 1 μm . As microestruturas das ligas de titânio foram reveladas por meio de ataque químico com solução de Kroll (91 mL de H_2O + 6 mL de HNO_3 + 3 mL de HF), como descrito na norma ASTM E407-07.

4.3.2 Medidas de Tamanho de Grão

Após a aquisição das imagens das microestruturas via microscopia óptica, conforme citado no item anterior, o tamanho dos grãos foi determinado de forma manual por meio do software de código aberto Image J seguindo o método de Heyn descrito na norma ASTM E112-13. Este método consiste em determinar o tamanho médio dos grãos através da contagem do número de interseções entre linhas adicionadas nas micrografias e os contornos de grãos das microestruturas. Após a contabilização, o tamanho médio de grão foi obtido dividindo o comprimento total das linhas pelo número total de interseções.

Para essas análises foram utilizadas micrografias das ligas Ti-35Nb-xY obtidas na ampliação de 5X, ou escala de 500 micrômetros, para possibilitar o número necessário de interseções. A análise estatística foi realizada após a determinação do tamanho médio de grão em cinco diferentes micrografias obtidas em regiões distintas de cada amostra e os dados foram expressos como médias \pm desvio padrão.

4.3.3 Difração de Raios X

A técnica de difração de raios X foi utilizada a fim de identificar as fases cristalinas que constituem as microestruturas das ligas de titânio após tratamento térmico e resfriamento em água. A caracterização foi realizada por meio do difratômetro Empyrean da PANalytical usando radiação Cu-K α ($\lambda = 1,54\text{\AA}$), operando a 40 kV e corrente de 30 mA. Os difratogramas de raios X foram obtidos para 2θ entre 20 e 90°. As fichas de padrões JCPDS (Joint Committee for Power Diffraction Standards) foram utilizadas para a identificação das fases. Este procedimento ocorreu em parceria com o Laboratório de Física da Universidade Federal de Sergipe Campus Prof. Alberto de Carvalho na cidade de Itabaiana. A etapa de preparação da superfície dos corpos de prova seguiu à da microscopia óptica, exceto o ataque químico.

4.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia por Energia Dispersiva

As microestruturas das ligas de titânio foram também observadas via técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando elétrons secundários com uso do microscópio JEOL JSM-5700. A análise de espectroscopia por energia dispersiva (EDS) foi empregada para análise elementar pontual e mapeamento dos elementos de liga ao longo da microestrutura. A preparação da superfície dos corpos de prova para as análises da microestrutura seguiu os mesmos procedimentos adotados na microscopia óptica.

4.4 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

4.4.1 Ensaio de Tração

O ensaio de tração foi aplicado para o conhecimento do comportamento mecânico das ligas Ti-35Nb-xY após tratamento térmico e resfriamento em água. Os corpos de prova foram usinados na direção paralela ao processo de laminação a quente através de fresadora Router CNC, obtendo-se as seguintes dimensões dos corpos de prova: comprimento de 40 mm; raio de concordância de 12,5 mm e área de seção de 4 x 4 mm, conforme mostrado na Figura 20 (SÁ, 2013, TAVARES, 2014).

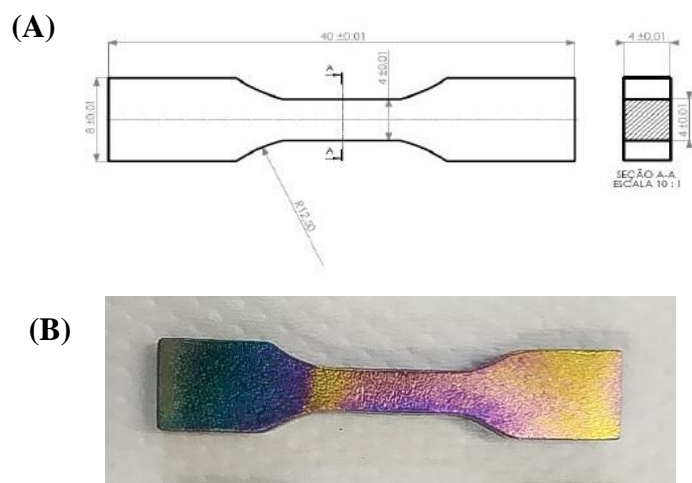


Figura 20. (A) Dimensões utilizadas para a confecção dos corpos de prova de tração (SÁ, 2013) e (B) Corpo de prova do sistema Ti-Nb-Y após etapa de usinagem e tratamento térmico a 1000 °C por 1 h com resfriamento em água.

Para cada composição foram ensaiados 3 corpos de prova com direção da tração paralela à direção da laminação a quente. O ensaio foi conduzido à temperatura ambiente no equipamento INSTRON 3367 com aplicação de carga de 30 kN e velocidade de deslocamento de 0,5 mm/min. Os dados foram expressos como média \pm desvio padrão. Na Figura 21 é mostrado o equipamento utilizado para os ensaios de tração.

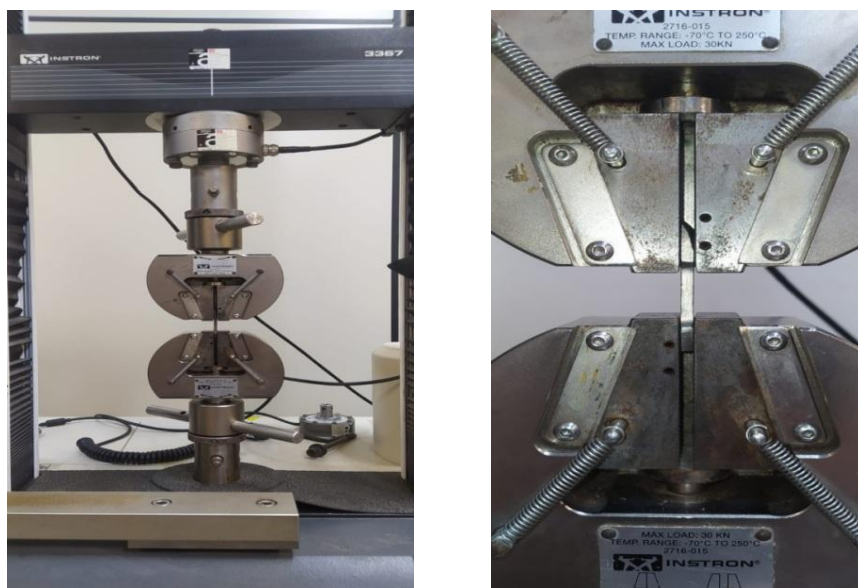


Figura 21. Máquina INSTRON 3367 utilizado para os ensaios de tração à temperatura ambiente nas ligas Ti-35Nb-xY.

As superfícies de fratura das ligas Ti-35Nb-xY foram observadas através das técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS) utilizando o microscópio JEOL JSM-5700. Para esta etapa, as amostras foram seccionadas e submetidas à limpeza em ultrassom por 10 min em solução 1:1 água/álcool.

4.4.2 Ensaio de Dureza

O comportamento mecânico das ligas Ti-35Nb-xY também foi verificado via ensaio de dureza pelo método de Vickers. Este método consiste na microindentação através de um penetrador de diamante em forma piramidal de base quadrada com ângulo entre as faces de 136° sobre a superfície do material avaliado. O valor da dureza Vickers é determinado pela Equação 1, conforme descrito na norma ASTM E384-05a, onde P corresponde a carga aplicada em gf e d é o comprimento médio das diagonais em µm.

Para este ensaio, foi utilizado o equipamento Future Tech FM 800 aplicando uma carga de 1000 gf e tempo de impressão de 10 s. Todos os corpos de prova foram lixados com lixas de SiC até granulometria de 4000 mesh e polidos com suspensão de alumina de 3 e 1 µm. A análise estatística foi realizada após 10 indentações e os resultados foram expressos como médias ± desvio padrão.

$$HV = \frac{1854,4 \times P}{d^2} \quad \text{Equação 1}$$

4.5 COMPORTAMENTO CORROSIVO

4.5.1 Confecção dos Corpos de Prova

Para as análises eletroquímicas, as ligas Ti-35Nb-xY foram cortadas com a finalidade de obter amostras com áreas de 0,5 cm². Um contato elétrico foi estabelecido por meio da soldagem de um fio de cobre em uma das faces de cada amostra. Em seguida, todas as amostras foram submetidas aos procedimentos de embutimento com resina epóxi, lixamento com lixas de SiC até granulometria 1500, limpeza em ultrassom durante 10 min em solução 1:1 água/álcool e secagem sob jato de ar frio. Antes de cada

ensaio, os corpos de prova foram contornados com resina de poliuretano a fim de evitar corrosão por frestas. Para garantir reprodutibilidade das análises, três corpos de prova de cada composição foram preparados. Na Figura 22 são mostrados os corpos de prova destinados aos ensaios eletroquímicos.

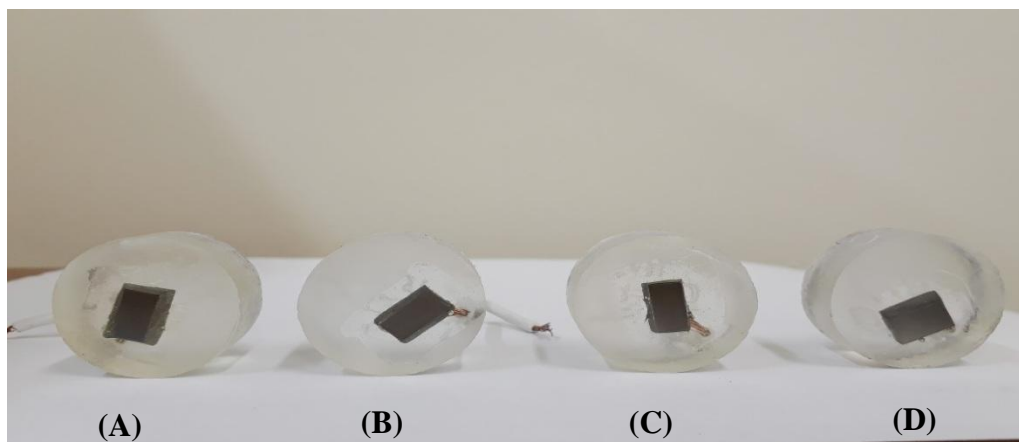


Figura 22. Corpos de prova usados nos ensaios eletroquímicos: (A) Ti-35Nb, (B) Ti-35Nb-0,15Y, (C) Ti-35Nb-0,35Y e (D) Ti-35Nb-0,55Y.

4.5.2 Preparação do Eletrólito

Uma solução que simula a parte inorgânica do fluido corpóreo (SBF) foi preparada de acordo com a metodologia descrita por KOKUBO *et al.* (2006) e adotada como o eletrólito para a investigação do comportamento corrosivo das ligas Ti-35Nb-xY. A composição química do fluido corpóreo simulado (SBF) é mostrada na Tabela 6.

Tabela 6. Composição química para a preparação de 1 L de fluido corpóreo simulado (SBF).

Ordem	Reagentes	Quantidade	Massa Molar (g/mol)
1	NaCl	8,035 g	58,443
2	NaHCO ₃	0,355 g	84,006
3	KCl	0,225 g	74,551
4	K ₂ HPO ₄	0,176 g	228,222
5	MgCl ₂ . 6 H ₂ O	0,311 g	203,303
6	1 M - HCl	39 mL	-
7	CaCl ₂ . 2 H ₂ O	0,386 g	146,98
8	Na ₂ SO ₄	0,072 g	142,042
9	Tris	6,118 g	121,135

Para a preparação do eletrólito, a água deionizada foi mantida a temperatura de 37 °C, simulando a temperatura corporal, e os reagentes foram adicionados sequencialmente para a obtenção de 1 L do eletrólito. É importante ressaltar que a adição de cada reagente foi realizada após solubilização total do reagente anterior. O pH final da solução foi de 7,4. Após o preparo, o eletrólito foi mantido sob refrigeração durante um período máximo de 30 dias. Para a realização dos ensaios eletroquímicos, o eletrólito, naturalmente aerado, foi utilizado à temperatura ambiente e sem agitação.

4.5.3 Ensaios Eletroquímicos

As resistências à corrosão das ligas Ti-35Nb-xY em meio ao fluido corpóreo simulado (SBF) foram verificadas através da técnica de impedância eletroquímica com o objetivo de compreender o comportamento e desempenho dos filmes de óxidos formados sobre as superfícies. Essas medidas foram feitas em uma faixa de frequência de 10^4 a 10^{-2} Hz, amplitude de 10 mV e no potencial de circuito aberto após a sua estabilização num tempo de 30 min. Para tal, um Potenciostato/Galvanostato Autolab 302N foi utilizado e uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos foi adotada (Figura 23). As ligas de titânio atuaram como os eletrodos de trabalho, o eletrodo de Ag/AgCl como referência e uma haste de platina como contraeletrodo.

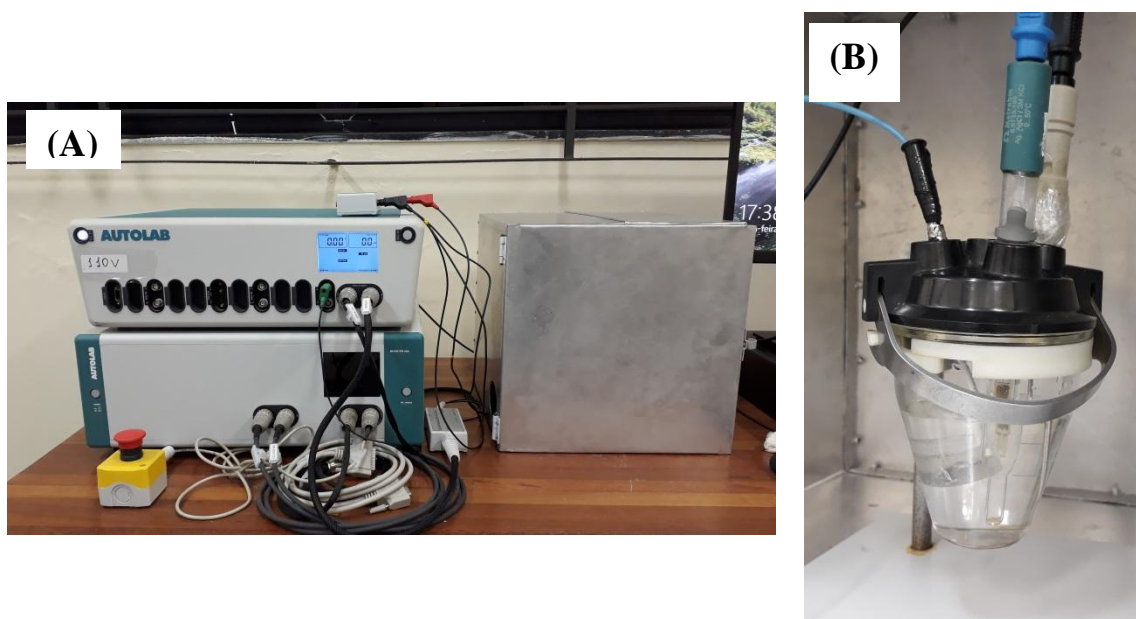


Figura 23. Potenciostato/Galvanostato Autolab 302 N (A) e Célula eletroquímica convencional (B).

O comportamento corrosivo das ligas Ti-35Nb-xY foi também avaliado pelas curvas de polarização anódica, o que possibilita avaliar a resistência à corrosão das ligas fora do potencial de circuito aberto. As medidas foram conduzidas aplicando taxa de varredura de 1 mV/s a partir do potencial de circuito aberto, após 30 min de monitoramento e estabilização, até 3 V de sobretensão.

Para um melhor entendimento sobre as estabilidades dos óxidos formados nas ligas Ti-35Nb-xY, ensaios de cronoamperometria foram realizados. Os potenciais selecionados para monitorar a corrente foram baseados no comportamento das curvas de polarização anódica. Desta forma, o monitoramento da corrente durante 1 h foi avaliado nos potenciais de +500 mV (região de passivação) e +1200 mV (proximidade do potencial de pite).

A morfologia dos óxidos formados, assim como, os aspectos de quebra e reconstrução dos mesmos foi verificada pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando elétrons secundários. Essas análises foram feitas após o ensaio de polarização anódica e cronoamperometria no potencial de +1200 mV.

CONCLUSÕES

Neste estudo, os resultados obtidos permitiram concluir que:

- ❖ As microestruturas das ligas Ti-35Nb-xY ($x = 0; 0,15; 0,35; 0,55\%$) (% em massa) tratadas termicamente a 1000 °C com resfriamento em água foram constituídas majoritariamente pela fase martensítica α'' ;
- ❖ Partículas de Y_2O_3 , com morfologias e tamanhos variados, foram formadas, preferencialmente nos contornos de grãos, em todas as ligas com a adição de Y, as quais foram mais numerosas com o aumento dos teores deste elemento de liga;
- ❖ As adições de ítrio contribuíram para o refinamento gradual do tamanho médio de grão da liga Ti-35Nb em decorrência do papel de agente nucleante das partículas de Y_2O_3 e da ação de impedimento do crescimento dos grãos devido à migração de parte delas para a região dos contornos;
- ❖ O aumento dos teores de ítrio não produziu alterações na dureza e reduziu gradativamente o limite de escoamento e a resistência à tração da liga Ti-35Nb, em razão dos tamanhos médios das partículas de Y_2O_3 e da sua distribuição heterogênea na microestrutura, e por proporcionar a redução dos teores de oxigênio da matriz, o que resultou na perda de endurecimento por solução sólida intersticial;
- ❖ A ductilidade da liga Ti-35Nb não foi significativamente afetada pela presença das partículas de Y_2O_3 na microestrutura, cujas superfícies de fratura exibiram redução do tamanho dos dimples com o aumento dos teores de ítrio;

- ❖ As adições de ítrio apresentaram um papel importante na resistência à corrosão das ligas Ti-35Nb-xY tratadas termicamente a 1000 °C com resfriamento em água. As curvas de polarização anódicas sugerem rápida formação do óxido sobre a superfície das ligas com a presença do ítrio em suas composições, além de menores densidades de corrente em toda faixa de sobretensão aplicada;
- ❖ As ligas Ti-35Nb-0,35Y e Ti-35Nb-0,55Y apresentaram potenciais de pite aproximados razoavelmente mais elevados, sugerindo maiores resistências à corrosão por pites em meio de fluido corpóreo simulado (SBF);
- ❖ Os benefícios na resistência à corrosão da liga Ti-35Nb com adição de ítrio podem estar relacionados à presença do hidróxido de ítrio $Y(OH)_3$, formado através da hidratação do Y_2O_3 , que é mais estável termodinamicamente no pH da solução fisiológica e que contribui no caráter protetor dos demais óxidos formados pelos elementos titânio e nióbio.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ❖ Investigar a influência dos diferentes teores de ítrio em possíveis alterações dos parâmetros de rede da fase β (estrutura CCC) e da fase martensítica α' (estrutura ortorrômbica) por meio do refinamento de Rietveld;
- ❖ Avaliar a influência dos diferentes teores de ítrio na temperatura de início de formação da martensita (M_s) por técnica de análise térmica;
- ❖ Avaliar a influência dos diferentes teores de ítrio no módulo de elasticidade das ligas Ti-35Nb-xY tratadas termicamente a 1000 °C com resfriamento em água;
- ❖ Avaliar o efeito de memória de forma das ligas Ti-35Nb-xY tratadas termicamente a 1000 °C com resfriamento em água;
- ❖ Investigar os efeitos da conformação mecânica por processo a frio na fragmentação das partículas de Y_2O_3 e seus efeitos nas propriedades mecânicas de tração e na dureza das ligas Ti-35Nb-xY;
- ❖ Investigar os efeitos do tratamento térmico de envelhecimento nas propriedades mecânicas de tração e na dureza das ligas Ti-35Nb-xY;
- ❖ Avaliar as composições dos óxidos formados sobre as superfícies das ligas Ti-35Nb-xY tratadas termicamente a 1000 °C com resfriamento em água através da técnica de Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS);
- ❖ Investigar a resistência à corrosão das ligas Ti-35Nb-xY após diferentes métodos de resfriamento partindo da solubilização no campo da fase β ;
- ❖ Avaliar as propriedades biológicas das ligas Ti-35Nb-xY tratadas termicamente a 1000 °C com resfriamento em água.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDEL-HADY, M., HINOSHITA, K., MORINAGA, M. “General approach to phase stability and elastic properties of β -type Ti-alloys using electronic parameters”, *Scripta Materialia* v. 55, n. 5, pp. 477–480, Set. 2006.

AFFATATO, S., “2 - The history of biomaterials used in total hip arthroplasty (THA)”. In: Affatato, S., *Perspectives in Total Hip Arthroplasty*, 1 ed., chapter 2, Org. Woodhead Publishing, 2014.

AHMAD, Z. “Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control”, *Elsevier Science & Technology Books*, 2006.

ALEIXO, G. T., AFONSO, C. R. M., COELHO, A. A., *et al.* “Effects of Omega Phase on Elastic Modulus of Ti-Nb Alloys as a Function of Composition and Cooling Rate”, *Solid State Phenomena* v. 138, pp. 393-398, Mar. 2008.

ASTM B977/B977M-19, Standard Specification for Titanium and Titanium Alloy Ingots, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2019.

ASTM E112-13, Standard Test Methods for Determining Average Grain Size, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013.

ASTM E1409-13, Standard Test Method for Determination of Oxygen and Nitrogen in Titanium and Titanium Alloys by Inert Gas Fusion, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013.

ASTM E384-05a, Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2005.

ASTM E407-07, Standard Practice for Microetching Metals and Alloys, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015.

ATAPOUR, M., PILCHAK, A. L., FRANKEL, G. S., *et al.* “Corrosion behavior of β titanium alloys for biomedical applications”, *Materials Science and Engineering C* v. 31, pp. 885-891, Fev. 2011.

BAKER, C. “The Shape-Memory Effect in a Titanium-35 wt.-% Niobium Alloy”, *Metal Science Journal* v. 5, pp. 92-100, 1971.

BANERJEE, D., WILLIAMS, J. C. “Perspectives on Titanium Science and Technology”, *Acta Materialia* v. 61, n. 3, pp. 844–879, Fev. 2013.

BEHPOUR, M., GHOREISHI, S. M., MOHAMMADI, N., *et al.* “Investigation of some Schiff base compounds containing disulfide bond as HCl corrosion inhibitors for mild steel”, *Corrosion Science* v. 52, pp. 4046-4057, Ago. 2010.

CASTRO, V., LEGUEY, T., MUÑOZ, A., *et al.* “Microstructure and tensile properties of Y2O3-dispersed titanium produced by arc melting”, *Materials Science and Engineering A* v. 422, pp. 189-197, Fev. 2006.

CHEN, Q., THOUAS, G. A. “Metallic implant biomaterials”, *Materials Science and Engineering: R: Reports* v. 87, pp. 1–57, Jan. 2015.

CHUI, P., JING, R., ZHANG, F., *et al.* “Mechanical properties and corrosion behavior of β -type Ti-Zr-Nb-Mo alloys for biomedical application”, *Journal of Alloys and Compounds* v. 842, pp. 155693, Jun. 2020.

COCKS, A. C. F. “THE NUCLEATION AND GROWTH OF VOIDS IN A MATERIAL CONTAINING A DISTRIBUTION OF GRAIN-BOUNDARY PARTICLES”, *Acta Metall* v. 33, n. 1, pp. 129-137, 1985.

CORDEIRO, J. M., BARÃO, V. A. R. “Is there scientific evidence favoring the substitution of commercially pure titanium with titanium alloys for the manufacture of dental implants?” *Materials Science and Engineering C* v. 71, pp. 1201-1215, Out. 2017.

CORREA, D. R. N., KURODA, P. A. B., LOURENÇO, M. L., *et al.* “Microstructure and selected mechanical properties of aged Ti-15Zr-based alloys for biomedical applications”, *Materials Science and Engineering: C* v. 91, pp. 762–771, Out. 2018.

CREMASCO, A., FERREIRA, I., CARAM, R. “Effect of Heat Treatments on Mechanical Properties and Fatigue Resistance of Ti-35Nb Alloy used as Biomaterial”, *Materials Science Forum* v. 636-637, pp. 68-75, 2010.

CREMASCO, A., MESSIAS, A. D., ESPOSITO, A. R., *et al.* “Effects of alloying elements on the cytotoxic response of titanium alloys”, *Materials Science and Engineering C* v. 31, pp. 833-839, Jan. 2011.

CREMASCO, A., OSÓRIO, W. R., FREIRE, C. M. A., *et al.* “Electrochemical corrosion behavior of a Ti–35Nb alloy for medical prostheses”, *Electrochimica Acta*, v. 53, n. 14, pp. 4867–4874, Maio 2008.

CUI, W. F., LIU, C. M., ZHOU, L., *et al.* “Characteristics of microstructures and second-phase particles in Y-bearing Ti-1100 alloy” *Materials Science and Engineering A* v. 323, pp. 192-197, Mar. 2002.

CVIJOVIC-ALAGIC, I., LAKETIC, S., BAJAT, J., *et al.* “Grain refinement effect on the Ti-45Nb alloy electrochemical behavior in simulated physiological solution”, *Surface & Coatings Technology* v. 423, pp. 127609, Ago. 2021.

EISENBARTH, E., VELTEN, D., MULLER, M., *et al.* “Biocompatibility of b-stabilizing elements of titanium alloys”, *Biomaterials* v. 25, pp. 5705-5713, 2004.

FAVOT, M., MASSARUTTO, A. “Rare-earth elements in the circular economy: The case of yttrium”, *Journal of Environmental Management* v. 240, pp. 504-510, Abr. 2019.

FORGHANI, F., NILI-AHMADABADI, M. “Microstructural characteristics and second-phase particles in yttrium-bearing Fe-10Ni-7Mn martensitic steels”, *Journal of Rare Earths* v. 32, n. 4, pp. 326–333, Abr. 2014.

FRANKEL, G. S. “Pitting Corrosion of Metals - A Review of the Critical Factors”, *J. Electrochem. Soc.* v. 145, n. 6, pp. 2186-2198, Jun. 1998.

GEETHA, M., SINGH, A. K., ASOKAMANI, R., *et al.* “Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review”, *Progress in Materials Science* v. 54, n. 3, pp. 397–425, Maio 2009.

GENTIL, V. “Corrosão”, 5 ed., LTC, Rio de Janeiro, 2007.

GEPREEL., M. A-H., NIINOMI, M. “Biocompatibility of Ti-alloys for long-term implantation”, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* v. 20, pp. 407–415, Abr. 2013.

GONZALÉZ, M., PEÑA, J., GIL, F. J., *et al.* “Low modulus Ti–Nb–Hf alloy for biomedical applications”, *Materials Science and Engineering C* v. 42, pp. 691-695, Jun. 2014.

GRIZA, S., SÁ, D. H. G. S., BATISTA, W. W., *et al.* “Microstructure and mechanical properties of hot rolled TiNbSn alloys”, *Materials & Design* v. 56, pp. 200–208, Abr. 2014.

GUIMARÃES, A. V., SILVEIRA, R. M. S., ALMEIDA, L. H., *et al.* “ Influence of yttrium addition on the microstructural evolution and mechanical properties of superalloy 718”, *Materials Science & Engineering A* v. 776, pp. 139023, Fev. 2020.

HAN, G., PARK, H-K., KIM, H-K., *et al.* “Yttrium segregation induced grain growth inhibition during recrystallisation in binary titanium alloys”, *Materials Science and Engineering: A* v. 779, pp. 139137, Mar. 2020.

HAN, M-K., KIM, J-Y., HWANG, M-J., *et al.* “Effect of Nb on the Microstructure, Mechanical Properties, Corrosion Behavior, and Cytotoxicity of Ti-Nb Alloys”, *Materials* v. 8, pp. 5986-6003, Set. 2015.

HANADA, S., MATSUMOTO, H., WATANABE, S. “Mechanical compatibility of titanium implants in hard tissues”, *International Congress Series* v. 1284, pp. 239-247, 2005.

HANAHA, T., “1 - Overview of metals and applications”. In: Niinomi, M. (ed), *Metals for Biomedical Devices (Second Edition)*, 2 ed., chapter 1, Woodhead Publishing Series in Biomaterials, 2019.

HIEDA, J., NIINOMI, M., NAKAI, M., *et al.* “Effect of Oxide Particles Formed through Addition of Rare-Earth Metal on Mechanical Properties of Biomedical β -Type Titanium Alloy”, *Materials Transactions* v. 54, n. 8, pp. 1361-1367, Maio, 2013.

HIRSCHORN, B., ORAZEM, M. E., TRIBOLLET, B., *et al.* “Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters”, *Electrochimica Acta* v. 55, pp. 6218-6227, 2010.

HO, W-F. “A comparison of tensile properties and corrosion behavior of cast Ti–7.5Mo with c.p. Ti, Ti–15Mo and Ti–6Al–4V alloys”, *Journal of Alloys and Compounds* v. 464, pp. 580-583, 2008.

HON, Y-H., WANG, J-Y., PAN, Y-N. “Composition/Phase Structure and Properties of Titanium-Niobium Alloys”, *Materials Transactions* v. 44, n. 11, pp. 2384–2390, Out. 2003.

HOTTA, S., YAMADA, K., MURAKAMI, T., *et al.* “ β Grain Refinement due to Small Amounts of Yttrium Addition in $\alpha+\beta$ Type Titanium Alloy, SP-700”, *ISIJ International* v. 46, n. 1, pp. 129-137, Set. 2006.

HSU, H-C., WU, S-C., SU, Y-J., *et al.* “Effects of thermal treatments on the microstructures and mechanical properties of Ti–5Nb–5Mo alloys”, *Materials Today Communications* v. 26, pp. 102059, Jan. 2021.

HUANG, Y., SHIH, H., MANSFELD, F. “Concerning the use of constant phase elements (CPEs) in the analysis of impedance data”, *Materials and Corrosion* v. 61, n. 4, 2010.

JI, P. F., LI, B., CHEN, B. H., *et al.* “Effect of Nb addition on the stability and biological corrosion resistance of Ti-Zr alloy passivation films”, *Corrosion Science* v. 170, pp. 108696, Abr. 2020.

JI, P., CHEN, B., LI, B., *et al.* “Influence of Nb addition on microstructural evolution and compression mechanical properties of Ti-Zr alloys”, *Journal of Materials Science & Technology*, v. 69, pp. 7-14, Ago. 2020.

JIN, W., CHU, P. K. “Orthopedic Implants” In: Narayan, R. (ed.), *Encyclopedia of Biomedical Engineering*, 1 ed., Elsevier, 2017.

KAKAEI, M. N., NESHATI, J., REZAIEROD, A. R. “On the Extraction of the Effective Capacitance from Constant Phase Element Parameters”, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces* v. 54, n. 3, pp. 548-556, 2018.

KIM, H. Y., HASHIMOTO, S., KIM, J. I., *et al.* “Effect of Ta addition on shape memory behavior of Ti–22Nb alloy”, *Materials Science and Engineering A* v. 417, pp. 120-128, 2006.

KIM, H. Y., MIYAZAKI, S. “Martensitic Transformation and Superelastic Properties of Ti-Nb Base Alloys”, *Materials Transactions* v. 16, n. 5, pp. 625-634, Abr. 2015.

KIM, H. Y., SATORO, H., KIM, J., *et al.* “Mechanical Properties and Shape Memory Behavior of Ti-Nb Alloys”, *Materials Transactions* v. 45, n. 7, pp. 2443-2448, Maio 2004.

KIM, J. I., KIM, H. Y., INAMURA, T., *et al.* “Shape memory characteristics of Ti–22Nb–(2–8)Zr(at.%) biomedical alloys”, *Materials Science and Engineering A* v. 403, pp. 334-339, Maio 2005.

- KIM, S-K., KIM, H-S., KIM, W-Y. “Dry Sliding Wear Characteristics of Ti-Nb-Si Alloys for Biomedical Application”, *Materials Science Forum* v. 569, pp. 149-152, Jan. 2008.
- KOKUBO, T., TAKADAMA, H. “How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?”, *Biomaterials* v. 7, pp. 2907-2915, Jan. 2006.
- KOLLI, R. P., DEVARAJ, A. “A Review of Metastable Beta Titanium Alloys”, *Metals* v. 8, n. 7, pp. 506, Jun. 2018.
- KOLLI, R. P., HERZING, A. A., ANKEM, S. “Characterization of yttrium-rich precipitates in a titanium alloy weld”, *Materials Characterization* v. 122, pp. 30-35, Oct. 2016.
- LEYENS, C., PETERS, M., Titanium and Titanium Alloys. Fundamentals and Applications. 1 ed. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003.
- LI, J., CHEN, Z., JING, J., *et al.* “Effect of yttrium modification on the corrosion behavior of AZ63 magnesium alloy in sodium chloride solution”, *Journal of Magnesium and Alloys* v. 9, pp. 613-626, 2021.
- LI, P., MA, X., TONG, T., *et al.* “Microstructural and mechanical properties of β -type Ti-Mo-Nb biomedical alloys with low elastic modulus”, *Journal of Alloys and Compounds* v. 815, pp. 152412, Set. 2020.
- LI, Q., YANG, Z., XIA, C., *et al.* “Effects of Y addition on microstructure and mechanical properties of Ti-25Zr alloys”, *Materials Science and Engineering: A* v. 748, pp. 236–243, Mar. 2019.
- LI, Y., HUANG, Q., WU, Y., *et al.* “Effects of addition of yttrium on properties and microstructure for China Low Activation Martensitic (CLAM) steel”, *Fusion Engineering and Design* v. 82, pp. 2683-2688, Set. 2007.
- LI, Y., YANG, C., ZHAO, H., *et al.* “New Developments of Ti-Based Alloys for Biomedical Applications”, *Materials* v. 7, pp. 1709-1800, Mar. 2014.
- LIU, D., YANG, D., LI, X., *et al.* “Mechanical properties, corrosion resistance and biocompatibilities of degradable Mg-RE alloys: A review”, *J Mater Res Technol* v. 8, n. 1, pp. 1538-1549, Set. 2018.

LOPES, E. 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*. Dissertação de M. Sc., FEM/Unicamp, Campinas, SP, Brasil, 2009.

LÜTJERING, G., WILLIAMS, J. C., *Titanium*. 2 ed. Berlin Heidelberg, Springer-Verlag, 2007.

LUZ, A. R., SANTOS, L. S., LEPIENSKI, C. M., *et al.* “Characterization of the morphology, structure and wettability of phase dependent lamellar and nanotube oxides on anodized Ti-10Nb alloy”, *Applied Surface Science* v. 448, pp. 30-40, Abr. 2018.

MACEDO, M. C. S. S., MARGARIT-MATTOS, I. C. P., FRAGATA, F. L., *et al.* “Contribution to a better understanding of different behaviour patterns observed with organic coatings evaluated by electrochemical impedance spectroscopy”, *Corrosion Science* v. 51, pp. 1322-1327, Mar. 2009.

MÁLEK, J., HNILICA, F., VESELÝ, J., *et al.* “Microstructure and mechanical properties of Ti-35Nb-6Ta alloy after thermomechanical treatment”, *Materials Characterization* v. 66, pp. 75-82, Fev. 2012.

MÁLEK, J., HNILICA, F., VESELÝ, J., *et al.* “The effect of Zr on the microstructure and properties of Ti-35Nb-XZr alloy”, *Materials Science and Engineering: A* v. 675, pp. 1–10, Out. 2016.

MASSALSKI, T. B., MURRAY, J. L., BENNETT, L. H. *et al.*, *Binary Alloy Phase Diagrams Volume 2*. 1 ed. Ohio, American Society for Metals, 1986.

MENDIS, S., XU, W., TANG, H. P., *et al.* “Characteristics of oxide films on Ti-(10–75)Ta alloys and their corrosion performance in an aerated Hank’s balanced salt solution”, *Applied Surface Science* v. 506, pp. 145013, Mar. 2020.

MURESAN, L. M. “Chapter 17 – Corrosion Protective Coatings for Ti and Ti Alloys Used for Biomedical Implants” In: Tiwari, A., Rawlins, J., Hihara, L. H. (eds), *Intelligent Coatings for Corrosion Control*, 1 ed., chapter 17, Elsevier, 2015.

NARUSHIMA, T., “19 - New-generation metallic biomaterials”. In: Niinomi, M. (ed), *Metals for Biomedical Devices (Second Edition)*, 2 ed., chapter 19, Woodhead Publishing Series in Biomaterials, 2019.

NASCIMENTO, D. S., *Desenvolvimento De Ligas Ti-10Mo-xSi Submetidas à Anodização para Efeitos de Crescimento de Nanotubos com Possível Aplicação em Próteses Odontológicas*. Dissertação M.Sc., UFS, São Cristóvão, SE, Brasil, 2018.

NASCIMENTO, D. S., MATOS, G. R. L., MOREIRA, F. K. V., *et al.* “Anodizing-induced evolution of nanostructural surface morphologies in Ti-10Mo-xSi alloys for enhanced corrosion resistance”, *Surface & Coatings Technology* v. 377, pp. 124924, Ago. 2019.

NIINOMI, M. “Mechanical biocompatibilities of titanium alloys for biomedical applications”, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* v. 1, n. 1, pp. 30–42, Jan. 2008.

NIINOMI, M. “Recent research and development in titanium alloys for biomedical applications and healthcare goods”, *Science and Technology of Advanced Materials* v. 4, pp. 445-454, 2003.

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

NING, C., DING, D., DAI, K., *et al.* “The effect of Zr content on the microstructure, mechanical properties and cell attachment of Ti–35Nb–xZr alloys”, *Biomedical Materials*, Jul. 2010.

NIU, R-l., YAN, F-j., DUAN, D-p., *et al.* “Effect of yttrium addition on microstructures, damping properties and mechanical properties of as-cast Mg-based ternary alloys”, *Journal of Alloys and Compounds* v. 785, pp. 1270-1278, Jan. 2019.

OKABE, T. H., HIROTA, K., KASAI, E., *et al.* “Thermodynamic properties of oxygen in RE–O (RE=Gd, Tb, Dy, Er) solid solutions”, *Journal of Alloys and Compounds* v. 279, pp. 184-191, Maio 1998.

OKAZAKI, Y., “2 - Selection of metals for biomedical devices”. In: Niinomi, M. (ed), *Metals for Biomedical Devices (Second Edition)*, 2 ed., chapter 2, Woodhead Publishing Series in Biomaterials, 2019.

ORAZEM, M. E., PÉBÈRE, N., TRIBOLLET, B. “Enhanced Graphical Representation of Electrochemical Impedance Data”, *Journal of The Electrochemical Society* v.153, n. 4, 2006.

- ORAZEM, M. E., TRIBOLLET, B. “Electrochemical Impedance Spectroscopy”, John Wiley & Sons, Inc., 2008.
- OSÓRIO, W. R., CREMASCO, A., ANDRADE, P. N., *et al.*, “Electrochemical behavior of centrifuged cast and heat treated Ti–Cu alloys for medical applications”, *Electrochimica Acta* v. 55, pp. 759-770, 2010.
- PARADKAR, A. G., KAMAT, S. V., GOGIA, A. K., *et al.* “On the validity of Hall–Petch equation for single-phase β Ti–Al–Nb alloys undergoing stress-induced martensitic transformation”, *Materials Science and Engineering A* v. 520, pp. 168-173, Maio 2009.
- PARADKAR, A., KAMAT, S. V. “The effect of strain rate on trigger stress for stress-induced martensitic transformation and yield strength in Ti–18Al–8Nb alloy”, *Journal of Alloys and Compounds* v. 496, pp. 178-182, Fev. 2010.
- PINA, V. G., DALMAU, A., DEVESA, F., *et al.* “Tribocorrosion behavior of beta titanium biomedical alloys in phosphate buffer saline solution”, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* v. 46, pp. 59-68, Fev. 2015.
- POLMEAR, I., STJOHN, D., NIE, J-F., *et al.* “7 - Titanium Alloys”. In: Polmear, I., StJohn, D., Nie, J-F., Qiang, M. (eds.), *Light Alloys*, 5 ed., chapter 7, Orgs. Boston: Butterworth-Heinemann, 2017.
- POORGANJI, B., KAZAHARI, A., NARUSHIMA, T., *et al.* “Effect of yttrium addition on grain growth of α , β and $\alpha+\beta$ titanium alloys”, *Journal of Physics: Conference Series* v. 240, pp. 012170, 2010.
- POURBAIX, M. “Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions”, 2 ed., NACE International Cebelcor, 1974.
- RACK, H. J., QAZI, J. I. “Titanium alloys for biomedical applications”, *Materials Science and Engineering C* v. 26, pp. 1269-1277, Out. 2006.
- RALSTON, K. D., BIRBILIS, N. “Effect of Grain Size on Corrosion: A Review”, *Corrosion Science Section* v. 66, n. 7, Jul. 2010.
- RAMAROLAHY, A., CASTANY, P., LAHEURTE, P., *et al.* “Microstructure and mechanical behavior of superelastic Ti–24Nb–0.5O and Ti–24Nb–0.5N biomedical alloys”, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* v.9, pp. 83-90, Jan. 2012.

RAZA, D., KUMAR, G., UZAIR, M., *et al.* “Development and heat treatment of β -phase titanium alloy for orthopedic application”, *Materials Today: Proceedings*, Mar. 2021.

RIBEIRO, D. V., SOUZA, C. A. C. “Use of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) to monitoring the corrosion of reinforced concrete”, *Ibracon Structures and Materials Journal* v. 8, n. 4, pp. 529-546, Ago. 2015.

ROSALBINO, F., CARLINI, R., SOGGIA, F., *et al.* “Influence of rare earth metals addition on the corrosion behaviour of copper in alkaline environment”, *Corrosion Science* v. 58, pp. 139-144, Fev. 2012.

SÁ, D. H. G. S., *Caracterização Metalúrgica e Mecânica de Ligas de Ti-Nb-Sn Laminadas a Quente para uso Biomédico*. Tese de D.Sc., UFS, São Cristóvão, SE, Brasil, 2013.

SANKARAN, K. K., MISHRA, R. S. “Chapter 5 – Titanium Alloys”. In: Sankaran, K. K., Mishra, R. S. (eds.), *Metallurgy and Design of Alloys with Hierarchical Microstructures*, 1 ed., chapter 5, Elsevier, 2017.

SASTRY, S. M. L., MESCHTER, P. J., O’NEAL, J. E. “Structure and Properties of Rapidly Solidified Dispersion-Strengthened Titanium Alloys: Part I. Characterization of Dispersoid Distribution, Structure, and Chemistry”, *Metallurgical Transactions A* v. 15A, pp. 1451-1463, Jul. 1984.

SASTRY, S. M. L., PENG, T. C., BECKERMAN, L. P. “Structure and Properties of Rapidly Solidified Dispersion-Strengthened Titanium Alloys: Part II. Tensile and Creep Properties”, *Metallurgical Transactions A* v. 15A, pp. 1465-1474, Jul. 1984.

SONG, D., MA, A., JIANG, J., *et al.* “Corrosion behavior of equal-channel-angular-pressed pure magnesium in NaCl aqueous solution”, *Corrosion Science* v. 52, pp. 481-490, 2010.

SONG, X., NIINOMI, M., NAKAI, M., *et al.* “Improvement in fatigue strength while keeping low Young's modulus of a β -type titanium alloy through yttrium oxide dispersion”, *Materials Science and Engineering C* v. 32, pp. 542-549, Dez. 2011.

SONG, X., WANG, L., NIINOMI, M., *et al.* “Comparison of mechanical properties of a biomedical β Titanium alloy added with pure rare earth and rare earth oxides”, *Materials Science Forum* v. 750, 147-151, Mar. 2013.

SOUZA, S. A. S. A., *Transformações de Fases e Correlações Microestrutura/Propriedades de Ligas Biocompatíveis dos Sistemas Ti-Nb e Ti-Nb-Ta*. Tese de D.Sc., FEM/Unicamp, Campinas, SP, Brasil, 2008.

SOUZA, S. A., MANICARDI, R. B., FERRANDINI, P. L., *et al.* “Effect of the addition of Ta on microstructure and properties of Ti–Nb alloys”, *Journal of Alloys and Compounds* v. 504, n. 2, pp. 330–340, Ago. 2010.

SPRIANO, S., YAMAGUSHI, S., BAINO, F., *et al.* “A critical review of multifunctional titanium surfaces: New frontiers for improving osseointegration and host response, avoiding bacteria contamination”, *Acta Biomaterialia*, Ago. 2018.

SRIVASTAVA, S. K., GHOSH (Pal), B., “5 - Metallic biomaterials for dental implant systems”. In: Balakrishnan, P., MS, S., Thomas, S. (eds), *Fundamental Biomaterials: Metals*, 1 ed., chapter 5, Woodhead Publishing Series in Biomaterials, 2018.

SUN, F., HAO, Y. L., NOWAK, S., *et al.* “A thermo-mechanical treatment to improve the superelastic performances of biomedical Ti–26Nb and Ti–20Nb–6Zr (at.%) alloys”, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* v.4, pp. 1864-1872, Jun. 2011.

SUN, K., SUN, B., YI, X., *et al.* “Influence of Er-doping on the microstructure and properties of β -Ti high temperature shape memory alloy”, *Materials Characterization* v. 184, pp. 111701, 2022.

TAVARES, A. M. G., *Estudo das Transformações de Fases, Propriedades Mecânicas e Resistência à Corrosão em Ligas dos Sistemas Ti-Nb e Ti-Nb-Si para Aplicações Biomédicas*. Tese de D.Sc., UFS, São Cristóvão, SE, Brasil, 2014.

TAVARES, A. M. G., FERNANDES, B. S., SOUZA, S. A., *et al.* “The addition of Si to the Ti–35Nb alloy and its effect on the corrosion resistance, when applied to biomedical materials”, *Journal of Alloys and Compounds* v. 591, pp. 91-99, Jan. 2014.

TAVARES, A. M. G., RAMOS, W. S., DE BLAS, J. C. G., *et al.* “Influence of Si addition on the microstructure and mechanical properties of Ti–35Nb alloy for applications in orthopedic implants”, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* v. 51, pp. 74–87, Nov. 2015.

TAVARES, A. M. G., SOUZA, E. A., SILVA, M. S. C., *et al.* “Role of Silicon in the Microstructural Development and Properties of Ti-15Nb-xSi Alloys for Biomedical Applications”, *Materials Research* v. 24, n. 3, pp. e20200417, Fev. 2021.

UREÑA, J., TSIPAS, S., PINTO, A. M., *et al.* “Corrosion and tribocorrosion behaviour of β -type Ti-Nb and Ti-Mo surfaces designed by diffusion treatments for biomedical applications”, *Corrosion Science* v. 140, pp. 51–60, Ago. 2018.

WANG, B. L., ZHENG, Y. F., ZHAO, L. C. “Effects of Sn content on the microstructure, phase constitution and shape memory effect of Ti-Nb-Sn alloys”, *Materials Science and Engineering A* v. 486, pp. 146-151, 2008.

WANG, C. H., YANG, C. D., LIU, M., *et al.* “Martensitic microstructures and mechanical properties of as-quenched metastable β -type Ti-Mo alloys”, *J Mater Sci* v. 51, pp. 6886-6896, Abr. 2016.

WANG, J., XIAO, W., REN, L. *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. 175, pp. 111122, Abr. 2021.

WANG, J., ZHANG. S., SUN, Z., *et al.* “Optimization of mechanical property, antibacterial property and corrosion resistance of Ti-Cu alloy for dental implant”, *Journal of Materials Science & Technology* v. 35, pp. 2336-2344, Jun. 2019.

WANG, X., GAO, Y., LI, K., *et al.* “Effect of yttrium on the corrosion behaviour of 09CrCuSb alloy in concentrated sulphuric acid”, *Corrosion Science* v. 69, pp. 369-375, Jan. 2013.

WEI, Z., LEI, Y., YAN, H., *et al.* “Microstructure and mechanical properties of A356 alloy with yttrium addition processed by hot extrusion”, *Journal of Rare Earths* v. 37, pp. 659-667, Fev. 2019.

WENG, W., BIESIEKIERSKI, A., LI, Y., *et al.* “Effects of selected metallic and interstitial elements on the microstructure and mechanical properties of beta titanium alloys for orthopedic applications”, *Materialia*, v. 6, pp. 100323, Jun. 2019.

WENG, W., BIESIEKIERSKI, A., LIN, J., *et al.* “Impact of the rare earth elements scandium and yttrium on beta-type Ti-24Nb-38Zr-2Mo-base alloys for orthopedic applications”, *Materialia* v. 9, pp. 100586, Mar. 2020.

WILSON, J., “1 - Metallic biomaterials: State of the art and new challenges”. In: Balakrishnan, P., MS, S., Thomas, S. (eds), *Fundamental Biomaterials: Metals*, 1 ed., chapter 1, Woodhead Publishing Series in Biomaterials, 2018.

WON, S., SEO, B., PARK, H-K., *et al.* “Impact of Yttrium on corrosion properties of titanium as a grain refiner”, *Materials Today Communications* v. 26, pp. 101900, Nov. 2020.

XU, P., PYCZAK, F., YAN, M., *et al.* “ Impacts of yttrium on microstructure and tensile properties of biomedical β Ti-Nb-Zr fabricated by metal injection molding”, *Materials Science & Engineering A* v. 792, pp. 139816, Jun. 2020.

XU, P., TANG, X., YAO, S., *et al.* “Effect of Y₂O₃ addition on microstructure of Ni-based alloy +Y₂O₃/substrate laser clad”, *Journal of Materials Processing Technology* v. 208, pp. 549-555, Jan. 2008.

XU, W., CHEN, M., LU, X., *et al.* “Effects of Mo content on corrosion and tribocorrosion behaviours of Ti-Mo orthopaedic alloys fabricated by powder metallurgy”, *Corrosion Science* v. 168, pp. 108557, Maio 2020.

ZHANG, B., LI, B., GAO, S., *et al.* “Y-doped TiO₂ coating with superior bioactivity and antibacterial property prepared via plasma electrolytic oxidation”, *Materials & Design* v. 192, pp. 108758, Jul. 2020.

ZHANG, D., QIU, D., GIBSON, M. A., *et al.* “Refining prior- β grains of Ti-6Al-4V alloy through yttrium addition”, *Journal of Alloys and Compounds* v. 841, pp. 155733, Nov. 2020.

ZHANG, K., KLEIT, A. N., NIETO, A. “An economics strategy for criticality – Application to rare earth element Yttrium in new lighting technology and its sustainable availability”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* v. 77, pp. 899-915, Jan. 2017.

ZHANG, K., ZHANG, B., HUANG, C., *et al.* “Biocompatibility and antibacterial properties of pure titanium surfaces coated with yttrium-doped hydroxyapatite”, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* v. 100, pp. 103363, Dez. 2019.

ZHENG, X. H., SUI, J. H., ZHANG, X., *et al.* “Effect of Y addition on the martensitic transformation and shape memory effect of Ti-Ta high-temperature shape memory alloy”, *Journal of Alloys and Compounds* v. 539, pp. 144-147, Jun. 2012.

ZHONG, L., WANG, Z., CHEN, R., *et al.* “Effects of Yttrium on the Microstructure and Properties of 20MnSi Steel”, *Steel Research International* v. 2100198, pp. 1-6, 2021.

ZHOU, Y-L., LUO, D-M. “Microstructures and mechanical properties of Ti–Mo alloys cold-rolled and heat treated” *Materials Characterization* v.62, pp. 931-937, Jul. 2011.

ZHUANG, Y., ZHANG, X., PENG, T., *et al.* “Effects of yttrium oxides on the microstructure and mechanical properties of 15-15Ti ODS alloy fabricated by casting”, *Materials Characterization* v. 162, pp. 110228, Fev. 2020.