

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

BRENDON COSTA BARRETO

CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL, MECÂNICA E
ELETROQUÍMICA DE LIGAS Ti-35Nb-xY, COM POTENCIAL
APLICAÇÃO BIOMÉDICA

SÃO CRISTÓVÃO- SE- BRASIL
FEVEREIRO DE 2023

BRENDON COSTA BARRETO

***MICROSTRUCTURAL, MECHANICAL AND ELECTROCHEMICAL
CHARACTERIZATION OF Ti-35Nb-xY ALLOYS WITH
POTENTIAL BIOMEDICAL APPLICATION***

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 2023**

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

B273c Barreto, Brendon Costa
Caracterização microestrutural, mecânica e eletroquímica de
ligas Ti-35Nb-xY / Brendon Costa Barreto ; orientadora Sandra
Andreia Stewart de Araujo Souza. - São Cristóvão, 2023.
169 f. : il.

Dissertação (mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) –
Universidade Federal de Sergipe, 2023.

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

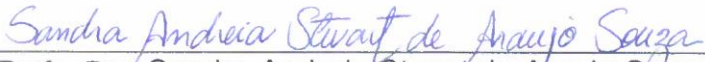
CDU 66.017

“CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL, MECÂNICA E
ELETROQUÍMICA DE LIGAS Ti-35Nb-xY, COM POTENCIAL
APLICAÇÃO BIOMÉDICA”

Brendon Costa Barreto

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 A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Aprovada por:


Profa. Dra. Sandra Andreia Stuart de Araujo Souza


Profa. Dra. Eliana Midori Sussuchi


Prof. Dr. Wilton Walter Batista

SÃO CRISTÓVÃO, SE – BRASIL

Fevereiro/2023

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, Valmir (in memoriam) e Rosenilde.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, enalteço reverentemente a Deus com cântico de gratidão, porque Ele é bom e seu amor dura para sempre. Graças te dou, ó Deus, pela vida, saúde, proteção, força e por me cercar de pessoas afáveis.

Ao meus pais, Valmir Barreto (in memoriam) e Rosenilde Costa, por todo amor, disposição, generosidade, incentivo e dedicação, durante toda a minha vida. Palavras não podem expressar a gratidão que sinto em meu coração por ter-lhes em minha vida.

Aos meus familiares, pelo incentivo, apoio e apreço, em especial, Mônica pelo zelo e gentileza.

A minha orientadora, Prof^a. Dr^a Sandra Souza, por toda a disponibilidade, assistência e ensinamentos que, desde a graduação, têm sido eficazes para o meu progresso acadêmico.

A minha coorientadora, Prof^a. Dr^a Michelle Cardinale, por todo suporte, ensinamento e recomendações oportunas, compatíveis com o aprimoramento do trabalho.

Aos professores do P²CEM, em especial, aos Professores Dr. Wilton Walter Batista e Dr. Euler Araújo dos Santos, pelas sugestões harmônicas durante as qualificações.

Ao Prof. Dr. Rubens Caram, pela colaboração na realização das análises de microscopia eletrônica de varredura no Laboratório de Metalurgia Física da Faculdade de Engenharia Mecânica- FEM/UNICAMP.

Ao Prof. Dr. Sandro Griza, por disponibilizar o Laboratório de Microestrutura e Ensaaios Mecânicos (LAMP) para realização do ensaio de dureza e ao aluno Matheus Mariano pela execução do ensaio.

Aos meus amigos da UFS e do P²CEM: Alisson, Bianca, Carol, Douglas, Glória, Jamile, Lucas, Pedro, Ronaldo, em especial, Thácylla pelo suporte e cordialidade e Gustavo por toda a prestatividade, cooperação e conhecimentos compartilhados.

Aos meus amigos da vida, em especial, Amanda Silva, David Matheus, Gleidson, Jennifer, Luan, Natali, Richard e Rubens pela amizade, reciprocidade e motivação.

Gratidão a todos que de alguma maneira tiveram parcela de contribuição para este êxito.

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

CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL, MECÂNICA E ELETROQUÍMICA DE LIGAS Ti-35Nb-xY

Brendon Costa Barreto

Fevereiro / 2023

Orientadora: Sandra Andreia Stewart de Araujo Souza

Co-orientadora: Michelle Cardinale Souza Silva Macedo

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Em virtude de suas propriedades peculiares, as ligas de Ti do tipo β tem atraído notável interesse para aplicações em diversos tipos de biomateriais, sobretudo quando comparadas com as propriedades das ligas do tipo α e $\alpha+\beta$. No entanto, esforços interdisciplinares ainda são necessários para promover a busca contínua por materiais que disponham conjuntamente de elevada resistência à corrosão no fluido corporal, mínima liberação de íons metálicos nocivos ao corpo humano e bioatividade entre os tecidos circundantes e o biomaterial. Otimizar a composição da liga surge como alternativa e, à vista disso, o Nb é um elemento promissor, em razão de sua eficácia na estabilização da fase β que possui o menor módulo de elasticidade, por conferir ao filme de óxido de TiO_2 maior resistência à corrosão em fluidos corporais simulados, além de ser atóxico e não alergênico. Para esse sistema ainda não foi encontrada uma composição ideal que integre todas as propriedades requeridas. Diante disso, o Y, que é um elemento terra rara ganhou destaque para ser adicionado ao Ti, já que promove a formação de partículas de Y_2O_3 e $\alpha\text{-Y}$ ao reagir com o oxigênio intersticial e por efeito da segregação de soluto, respectivamente. Tais partículas são correlacionadas com refinamento microestrutural, reforço por dispersão de óxido e reforço por precipitação, crescimento celular e maior estabilidade ao filme de óxido protetor. Todavia, ainda é preciso compreender detalhadamente a relação das adições de Y no sistema Ti-35Nb e seus efeitos sobre a constituição de fases, propriedades mecânicas e resistência à corrosão. Portanto, foram desenvolvidas ligas Ti-35Nb com a adição de 0,15%, 0,35% e 0,55% de Y (% em massa) nas condições brutas de fusão e resfriadas em forno após homogeneização, com destaque para a analogia entre a microestrutura e as propriedades. Os resultados revelam que as adições de Y nas ligas brutas de fusão promovem a distribuição de Y_2O_3 nos contornos e dentro dos grãos, propiciando significativo refinamento de grão e redução na dureza. Nas ligas resfriadas em forno, as adições de Y promovem a formação de Y_2O_3 , ω e sugere-se a formação de um eutetóide ($\alpha\text{-Ti}+\alpha\text{-Y}$). Nessas ligas, a fase ω foi a principal responsável por aumentar a dureza e o módulo de elasticidade. A adição de Y e o tratamento térmico não influenciaram significativamente na resistência à corrosão das ligas.

Palavras-chave: sistema Ti-35Nb, adição de ítrio, microestrutura, 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.)

MICROSTRUCTURAL, MECHANICAL AND ELECTROCHEMICAL CHARACTERIZATION OF Ti-35Nb-xY ALLOYS

Brendon Costa Barreto

Fevereiro / 2023

Advisors: Sandra Andreia Stewart de Araujo Souza

Co-advisor: Michelle Cardinale Souza Silva Macedo

Postgraduate Program in Materials Science and Engineering

Due to their peculiar properties, β -type Ti alloys have attracted notable interest for applications in several types of biomaterials, especially when compared with the properties of α and $\alpha+\beta$ type alloys. However, interdisciplinary efforts are still needed to promote the continuous search for materials that jointly have high resistance to corrosion in the body fluid, minimal release of metal ions harmful to the human body and bioactivity between the surrounding tissues and the biomaterial. Optimizing the composition of the alloy appears as an alternative and, in view of this, Nb is a promising element, due to its effectiveness in stabilizing the β phase, which has the lowest modulus of elasticity, by providing the TiO₂ oxide film with greater resistance to corrosion. corrosion in simulated body fluids, as well as being non-toxic and non-allergenic. For this system, an ideal composition that integrates all the required properties has not yet been found. In view of this, Y, which is a rare earth element, gained prominence to be added to Ti, since it promotes the formation of Y₂O₃ and α -Y particles when reacting with interstitial oxygen and due to the effect of solute segregation, respectively. Such particles are correlated with microstructural refinement, oxide dispersion reinforcement and precipitation reinforcement, cell growth and greater stability to the protective oxide film. However, it is still necessary to understand in detail the relationship of Y additions in the Ti-35Nb system and its effects on phase formation, mechanical properties and corrosion resistance. Therefore, Ti-35Nb alloys were developed with the addition of 0.15%, 0.35% and 0.55% of Y (% by mass) in as-cast conditions and cooled in an oven after homogenization, highlighting the analogy between microstructure and properties. The results reveal that the additions of Y in the as-cast alloys promote the distribution of Y₂O₃ inside and at the grain boundaries, providing significant grain refinement and reduction in hardness. In furnace-cooled alloys, additions of Y promote the formation of Y₂O₃, ω and the formation of a eutectoid (α -Ti+ α -Y) is suggested. In these alloys, the ω phase was mainly responsible for increasing hardness and modulus of elasticity. The addition of Y and heat treatment did not significantly influence the corrosion resistance of the alloys.

Keywords: Ti-35Nb system, yttrium addition, microstructure, corrosion resistance.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE TABELAS	xvi
LISTA DE EQUAÇÕES	xix
Nomenclatura	xx
1-INTRODUÇÃO	15
2-OBJETIVOS	19
2.1- OBJETIVO GERAL	19
2.2- OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
3-FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	20
3.1-PRINCÍPIOS DA METALURGIA FÍSICA DO TITÂNIO E SUAS LIGAS	20
3.2- CLASSIFICAÇÃO DAS LIGAS DE TITÂNIO	24
3.2.1- Ligas α e Near- α	25
3.2.2- Ligas $\alpha+\beta$	26
3.2.3- Ligas β -metaestáveis	26
3.3- TRANSFORMAÇÕES DE FASES EM LIGAS DE Ti DO TIPO β	27
3.3.1- Fases martensíticas α' e α''	27
3.3.2- Fase ω	28
3.3.3- Fase β'	30
3.4- PROPRIEDADES MECÂNICAS DE LIGAS DE TITÂNIO	30
3.5- RESISTÊNCIA À CORROSÃO EM LIGAS DE Ti	32
3.5.1- Aspectos Gerais da Corrosão do Ti	32
3.5.2- Formas de Corrosão	33
3.5.3- Passividade do Ti e Diagrama de Pourbaix	35
3.5.4- Polarização	38
4-REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	40
4.1- VISÃO GERAL	40
4.2- ADIÇÃO DE Nb NO TITÂNIO	41
4.3- ADIÇÃO DE Y NO TITÂNIO E EM SUAS LIGAS	45
4.4- EFEITO DA ADIÇÃO DE Nb E Y NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO TITÂNIO E DE LIGAS METÁLICAS	53
5-MATERIAIS E MÉTODOS	61
5.1- OBTENÇÃO DAS LIGAS Ti-35Nb-xY	Erro! Indicador não definido.
5.2- TRATAMENTO TÉRMICO	Erro! Indicador não definido.
5.3- CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	Erro! Indicador não definido.
5.3.1- Preparação Metalográfica das Amostras e Microscopia Óptica (MO)	Erro! Indicador não definido.

5.3.2- Determinação do Tamanho Médio de Grão.....	Erro! Indicador não definido.
5.3.3- Difração de Raios X (DRX)	Erro! Indicador não definido.
5.3.4- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (EDS)	Erro! Indicador não definido.
5.4- CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA	Erro! Indicador não definido.
5.4.1- Ensaio de Dureza Vickers	Erro! Indicador não definido.
5.4.2- Módulo de Elasticidade (E).....	Erro! Indicador não definido.
5.5- CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA	Erro! Indicador não definido.
5.5.1- Preparação dos Eletrodos de Trabalho	Erro! Indicador não definido.
5.5.2- Ensaio Eletroquímicos	Erro! Indicador não definido.
5.5.3- Análise de Superfícies das Amostras por MEV	Erro! Indicador não definido.
6-RESULTADOS E DISCUSSÕES	62
6.1- CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	Erro! Indicador não definido.
6.1.1- Microestrutura das Ligas Ti-35Nb-xY Brutas de Fusão	Erro! Indicador não definido.
6.1.2 Ligas Ti-35Nb-xY Resfriadas em Forno	Erro! Indicador não definido.
6.2- CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA	Erro! Indicador não definido.
6.2.1- Dureza Vickers das Ligas Ti-35Nb-xY Brutas de Fusão.....	Erro! Indicador não definido.
6.2.2- Dureza Vickers das Ligas Ti-35Nb-xY Resfriadas em Forno ...	Erro! Indicador não definido.
6.2.3. Módulos de Elasticidades das Ligas Ti-35Nb-xY Resfriadas em Forno.....	Erro! Indicador não definido.
6.3- CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA	Erro! Indicador não definido.
6.3.1- Polarização Anódica.....	Erro! Indicador não definido.
6.3.2- Cronoamperometria.....	Erro! Indicador não definido.
6.3.3- Impedância Eletroquímica.....	Erro! Indicador não definido.
7-CONCLUSÕES	63
8-SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	66
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	67

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Reator para a produção de titânio através do processo Kroll com capacidade de produzir lotes de sete quilos. Adaptado e traduzido de (FROES, 2015).	21
Figura 3.2. Transformação alotrópica do titânio: fase α (HC) até 882 °C e fase β (CCC) de 882 até 1668 °C. Adaptado de (LEYENS e PETERS, 2004).	23
Figura 3.3. Ilustração esquemática do efeito da adição de elementos de liga no Ti. Adaptado de (LÜTJERING e WILLIAMS, 2007).	24
Figura 3.4. Classificação das ligas de Ti através de diagrama de fases tridimensional esquemático. Adaptado de (LEYENS e PETERS, 2003).	25
Figura 3.7. Diagrama de Pourbaix do sistema titânio-água à 25 °C. a) considera como derivados de titânio tri e tetravalente os óxidos anidros Ti_2O_3 e TiO_2 ; b) considera como derivados do titânio tri e tetravalente, o hidróxido $Ti(OH)_3$ e o óxido hidratado $TiO_2 \cdot H_2O$. Adaptado de (POURBAIX, 1974).	37
Figura 4.1. Diagrama de fases estáveis e metaestáveis calculado para o sistema Ti-Nb. A área cinza representa a região bifásica e a lacuna de miscibilidade ω - β . Adaptado de (BONISCH, 2016).	42
Figura 4.2. Microestruturas das ligas Ti-35Nb obtidas sob (a) resfriamento em forno; (b) resfriamento ao ar; (c) têmpera em água. Adaptado de (ALEIXO <i>et al.</i> , 2008).	44
Figura 4.3. Módulo de elasticidade em função do teor de Nb (% em massa) e das condições de resfriamento. Adaptado de (ALEIXO <i>et al.</i> , 2008).	44
Figura 4.4. Diagrama de fases para o sistema binário Ti-Y. Adaptado de (MASSALSKI <i>et al.</i> , 1986).	46
Figura 4.5. Micrografias das ligas Ti-50Al-xY tratadas à 1400 C/1. a) sem Y; b) 0,1%Y; c) 0,6%Y; d) 1,0%Y. Adaptado de (WU <i>et al.</i> , 2004).	47
Figura 4.6. Grãos equiaxiais primários da fase β . a) imagem de campo claro obtida por MET de uma partícula de Y_2O_3 dentro de um grão β ; b) imagem obtida por MEV dentro de um grão destacando as partículas brancas referentes ao Y_2O_3 . Adaptado de (ZHANG <i>et al.</i> , 2020).	48

Figura 4.7. Efeito da adição de Y na comparação do tamanho médio de grão (D) das ligas Ti-xY em função da temperatura de recozimento (a) e na resistência à tração (b). Adaptado de (HAN <i>et al.</i> , 2020).....	50
Figura 4.8. Micrografias da liga TNZM contendo 0,1% de Y. a) óxido rico em Y marcados por círculos amarelos; b) imagem expandida do óxido rico em Y mostrado na Figura 4.8 (a). Adaptado de (WENG <i>et al.</i> , 2020).	51
Figura 4.9. Imagem da partícula α -Y obtida por MET. a) Região de contorno de grão; b) Interior do grão. Adaptado de (LI <i>et al.</i> , 2019).	52
Figura 4.10. Curva de polarização potenciodinâmica enfatizando a adição de Nb. Adaptado de (YILMAZ <i>et al.</i> , 2018).....	54
Figura 4.11. Polarização anódica das ligas Ti-6Al-4V, Ti-6Al-6Nb e do Ti e Nb puros. Adaptado de (METIKOŠ-HUKOVIĆ <i>et al.</i> , 2003).....	55
Figura 4.12. Diagrama de Pourbaix para o sistema nióbio-água à 25 °C. Adaptado de (POURBAIX, 1974).	56
Figura 4.13. Imagens obtidas por MEV das ligas após 20 dias de imersão em NaCl 3,15%. a) Ti-CP; b) Ti-0,3Y; c) Ti-0,5Y; d) Ti-3,0Y. Adaptado de (WON <i>et al.</i> , 2021).	58
Figura 4.14. Diagrama de Pourbaix para o sistema ítrio-água à 25 °C. Adaptado de (POURBAIX, 1974).	59
Figura 4.15. Curvas de polarização das ligas Ti-35Nb-xY em meio de SBF à temperatura ambiente. Adaptado de (MATOS, 2022).	60
Figura 5.1. Métodos experimentais adotados neste trabalho.....	Erro! Indicador não definido.
Figura 5.2. Nanodurômetro CSM Instruments utilizado para a obtenção dos módulos de elasticidades das ligas Ti-35Nb-xY resfriadas em forno..	Erro! Indicador não definido.
Figura 5.3. Corpos de prova utilizados como eletrodos de trabalho nos ensaios eletroquímicos.	Erro! Indicador não definido.
Figura 5.4. Sistema utilizado para a realização dos ensaios eletroquímicos. a) Célula convencional de 3 eletrodos; b) Potenciostato Autolab e gaiola de Faraday.	Erro! Indicador não definido.
Figura 6.1. Micrografias das ligas brutas de fusão. a) Ti-35Nb; b) Ti-35Nb-0,15Y; c) Ti-35Nb-0,35Y; d) Ti-35Nb-0,55Y.....	Erro! Indicador não definido.

Figura 6.2. Tamanho médio de grão com o desvio padrão das ligas Ti-35Nb-xY brutas de fusão.....**Erro! Indicador não definido.**

Figura 6.3. Difrátogramas de raios X das ligas Ti-35Nb-xY na condição BF.

a) Ti-35Nb; b) Ti-35Nb-0,15Y; c) Ti-35Nb-0,35Y; d) Ti-35Nb-0,55Y. **Erro! Indicador não definido.**

Figura 6.4. Diagramas de Ellingham para formação de óxidos de Ti e Y (a), Nb e Y (b), e Ti e Nb (c). Adaptado de (The interactive Ellingham diagram, 2022). **Erro! Indicador não definido.**

Figura 6.5. Micrografias das ligas Ti-35Nb-xY no estado bruto de fusão. a) Ti-35Nb; b) Ti-35Nb-0,15Y; c) Ti-35Nb-0,35Y; d) Ti-35Nb-0,55Y.**Erro! Indicador não definido.**

Figura 6.6. Micrografias das ligas Ti-35Nb-xY brutas de fusão. a) Ti-35Nb-0,15Y; b) Ti-35Nb-0,35Y; c) Ti-35Nb-0,55Y.....**Erro! Indicador não definido.**

Figura 6.7. Micrografias das ligas resfriadas em forno após a homogeneização. a) Ti-35Nb; b) Ti-35Nb-0,15Y; c) Ti-35Nb-0,35Y; d) Ti-35Nb-0,55Y. ..**Erro! Indicador não definido.**

Figura 6.8. Difrátogramas de raios X das ligas Ti-35Nb-xY homogeneizadas a 1000 °C por 8 horas seguidas de resfriamento em forno. a) Ti-3Nb; b) Ti-35Nb-0,15Y; c) Ti-35Nb-0,35Y; d) Ti-35Nb-0,55Y.....**Erro! Indicador não definido.**

Figura 6.9. Tamanho médio de grão com o desvio padrão das ligas Ti-35Nb-xY resfriadas em forno.**Erro! Indicador não definido.**

Figura 6.10. Comparação do tamanho médio de grãos das ligas Ti-35Nb-xY brutas de fusão e resfriadas em forno.....**Erro! Indicador não definido.**

Figura 6.11. Microscopias das ligas Ti-35Nb-xY resfriadas em forno. a) Ti-35Nb; b) Ti-35Nb-0,15Y; c) Ti-35Nb-0,35Y; d) Ti-35Nb-0,55Y...**Erro! Indicador não definido.**

Figura 6.12. Micrografias ampliadas evidenciando as partículas nas ligas Ti-35Nb-xY resfriadas em forno. a) Ti-35Nb-0,15Y; b) Ti-35Nb-0,35Y; c) Ti-35Nb-0,55Y.**Erro! Indicador não definido.**

Figura 6.13. Valores médios de dureza Vickers das ligas Ti-35Nb-xY na condição bruta de fusão com os respectivos desvios padrão.**Erro! Indicador não definido.**

Figura 6.14. Valores médios de dureza Vickers das ligas Ti-35Nb-xY resfriadas em forno com os respectivos desvios padrão.**Erro! Indicador não definido.**

Figura 6.15. Valores de módulos de elasticidade em função dos teores das ligas Ti-35Nb-xY resfriadas em forno. (mediana; média; **x** máximo e mínimo).**Erro! Indicador não definido.**

Figura 6.16. Polarização anódica das ligas Ti-35Nb-xY no estado bruto de fusão em SBF.**Erro! Indicador não definido.**

Figura 6.17. Superfícies das ligas Ti-35Nb-xY no estado bruto de fusão obtidas por MEV após polarização anódica. a) Ti-35Nb; b) Ti-35Nb-0,15Y; c) Ti-35Nb-0,35Y; d) Ti-35Nb-0,55Y.**Erro! Indicador não definido.**

Figura 6.18. Interfaces metal-resina ligas Ti-35Nb-xY no estado bruto de fusão obtidas por MEV após polarização anódica. a) Ti-35Nb; b) Ti-35Nb-0,15Y; c) Ti-35Nb-0,35Y; d) Ti-35Nb-0,55Y.**Erro! Indicador não definido.**

Figura 6.19. Curvas de polarização anódica em meio de SBF das ligas Ti-35Nb-xY resfriadas em forno após tratamento térmico de homogeneização...**Erro! Indicador não definido.**

Figura 6.20. Curvas de polarização anódica em meio de SBF das ligas Ti-35Nb-xY brutas de fusão (BF) e resfriadas em forno após tratamento térmico de homogeneização (RF).....**Erro! Indicador não definido.**

Figura 6.21. Superfícies das ligas Ti-35Nb-xY resfriadas em forno obtidas por MEV após polarização anódica. a) Ti-35Nb; b) Ti-35Nb-0,15Y; c) Ti-35Nb-0,35Y; d) Ti-35Nb-0,55Y.**Erro! Indicador não definido.**

Vale ressaltar que nas condições avaliadas não foram detectados vestígios de corrosão intergranular, indicando que as partículas de Y_2O_3 mesmo presentes preferencialmente nos contornos de grãos (Figura 6.12), não tornaram essas regiões suscetíveis a este tipo de ataque corrosivo. Através da análise da interface metal/resina das ligas (Figura 6.22), confirma-se que estas não foram suscetíveis à corrosão por frestas.**Erro! Indicador não definido.**

Figura 6.22. Interfaces metal-resina ligas Ti-35Nb-xY resfriadas em forno obtidas por MEV após polarização anódica. a) Ti-35Nb; b) Ti-35Nb-0,15Y; c) Ti-35Nb-0,35Y; d) Ti-35Nb-0,55Y.**Erro! Indicador não definido.**

Figura 6.23. Curvas de cronoamperometria obtidas em SBF no potencial de 0,1 V durante 3600 s para as ligas Ti-35Nb-xY no estado bruto de fusão. Inserido: zonas ampliadas das curvas cronoamperométricas nos períodos entre (0 e 300 s) e (3000 e 3600s).**Erro! Indicador não definido.**

Figura 6.24. Curvas de cronoamperometria obtidas em SBF no potencial de 0,1 V durante 3600 s para as ligas Ti-35Nb-xY resfriadas em forno. Inserido: zona ampliada da curva cronoamperométrica no período entre (3000 e 3600s).**Erro! Indicador não definido.**

De maneira similar ao que ocorre com as ligas na condição bruta de fusão, verifica-se um decaimento nas densidades de corrente no período inicial do ensaio devido a formação do filme de óxido e a constância nos valores de densidade de corrente é alcançada em 500 s. Percebe-se a alta estabilidade do filme à passagem de corrente até o final do ensaio, conforme mostra a região ampliada da Figura 6.24. Os valores de densidade de corrente se estabilizam em torno de $0,2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$**Erro! Indicador não definido.**

Figura 6.25. Curvas de cronoamperometria obtidas em SBF no potencial de 0,3 V durante 3600 s para as ligas Ti-35Nb-xY no estado bruto de fusão. Inserido: zonas ampliadas das curvas cronoamperométricas nos períodos entre (420 e 1400 s) e (3000 e 3600s).**Erro! Indicador não definido.**

Figura 6.26. Curvas de cronoamperometria obtidas em SBF no potencial de 0,3 V durante 3600 s para as ligas Ti-35Nb-xY resfriadas em forno. Inserido: zona ampliada da curva cronoamperométrica no período entre (3000 e 3600s).**Erro! Indicador não definido.**

Figura 6.27. Curvas de cronoamperometria obtidas em SBF no potencial de 0,6 V durante 3600 s para as ligas Ti-35Nb-xY no estado bruto de fusão. Inserido: zonas ampliadas das curvas cronoamperométricas nos períodos entre (0 e 250 s), (0 e 3000s) e (1000 e 3600s).**Erro! Indicador não definido.**

Figura 6.28. Superfícies das ligas Ti-35Nb-xY no estado bruto de fusão após cronoamperometria em 0,6 V. a) Ti-35Nb; b) Ti-35Nb-0,15Y; c) Ti-35Nb-0,35Y; d) Ti-35Nb-0,55Y.**Erro! Indicador não definido.**

Figura 6.29. Interfaces metal-resina das ligas Ti-35Nb-xY no estado bruto de fusão obtidas por MEV após cronoamperometria em 0,6 V. a) Ti-35Nb; b) Ti-35Nb-0,15Y; c) Ti-35Nb-0,35Y; d) Ti-35Nb-0,55Y.....**Erro! Indicador não definido.**

Figura 6.30. Curvas de cronoamperometria obtidas em SBF no potencial de 0,6 V durante 3600 s para as ligas Ti-35Nb-xY resfriadas em forno. Inserido: zonas ampliadas das curvas cronoamperométricas nos períodos entre (20 e 360 s) e (3000 e 3600s). **Erro! Indicador não definido.**

Figura 6.31. Superfícies das ligas Ti-35Nb-xY resfriadas em forno após cronoamperometria em 0,6 V. a) Ti-35Nb; b) Ti-35Nb-0,15Y; c) Ti-35Nb-0,35Y; d) Ti-35Nb-0,55Y.**Erro! Indicador não definido.**

Figura 6.32. Interfaces metal-resina das ligas Ti-35Nb-xY resfriadas em forno obtidas por MEV após cronoamperometria em 0,6 V. a) Ti-35Nb; b) Ti-35Nb-0,15Y; c) Ti-35Nb-0,35Y; d) Ti-35Nb-0,55Y.....**Erro! Indicador não definido.**

Desse modo, os resultados das curvas cronoamperométricas revelaram menor resistência à corrosão para a liga Ti-35Nb-0,15Y no estado bruto de fusão.**Erro! Indicador não definido.**

Figura 6.33. Diagrama de Nyquist para as ligas Ti-35Nb-xY em meio de SBF (a) no OCP; (b) no potencial de 0,3 V.**Erro! Indicador não definido.**

Figura 6.34. Representação de Bode: (a) módulo de impedância no OCP; (b) ângulo de fase no OCP; (c) módulo de impedância no potencial de 0,3 V; (d) ângulo de fase no potencial de 0,3 V.....**Erro! Indicador não definido.**

Figura 6.35. Diagrama de Nyquist para as ligas Ti-35Nb-xY no estado bruto de fusão e resfriadas em forno em meio de SBF. (a) impedância realizada no OCP; (b) impedância realizada no potencial de 0,3V.**Erro! Indicador não definido.**

Figura 6.36. Representação de Bode no OCP para as ligas Ti-35Nb-xY no estado bruto de fusão e resfriadas em forno em meio de SBF. (a) módulo de impedância; (b) ângulo de fase.....**Erro! Indicador não definido.**

Figura 6.37. Representação de Bode em 0,3 V para as ligas Ti-35Nb-xY no estado bruto de fusão e resfriadas em forno em meio de SBF. (a) módulo de impedância; (b) ângulo de fase.....**Erro! Indicador não definido.**

Figura 6.38. Correlação de Z_{imag} x Frequência para determinar α**Erro! Indicador não definido.**

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Propriedades físicas e mecânicas do titânio de alta pureza. Adaptado de (FROES, 2015, LEYENS e PETERS, 2003).....	22
Tabela 3.2. Formas e condições de corrosão no titânio. Adaptado de (FROES, 2015, DONACHIE, 2000).	33
Tabela 3.3. Potencial de ruptura de ligas metálicas utilizadas como implantes em solução de Hank (LEYENS e PETERS, 2003).	39
Tabela 4.1. Composições e temperaturas calculadas para as reações do sistema Ti-Y.	46
Tabela 5.1. Composição química das soluções utilizadas para a decapagem do Ti e do Nb.	Erro! Indicador não definido.
Tabela 5.2. Composições nominais (% em massa) das ligas Ti-Nb-Y...	Erro! Indicador não definido.
Tabela 5.3. Ordem, quantidade, pureza e massa molar dos reagentes para a produção de 1000 mL de fluido corpóreo simulado (SBF). Adaptado de (KOKUBO e TAKADAMA 2006).....	Erro! Indicador não definido.
Tabela 6.1. Dados de distribuição normal e ANOVA.	Erro! Indicador não definido.

Tabela 6.2. Teste de Tukey para detectar mudança significativa na média dos tamanhos médios de grãos das ligas Ti-35Nb-xY no estado bruto de fusão. ...**Erro! Indicador não definido.**

Tabela 6.3. Eletronegatividade e diferença de eletronegatividade dos elementos de liga em relação ao oxigênio. Adaptado de (OPENSTAX, 2015).**Erro! Indicador não definido.**

Tabela 6.4. Composição química obtida por EDS das ligas Ti-35Nb-xY na condição bruta de fusão.....**Erro! Indicador não definido.**

Tabela 6.5. Dados de distribuição normal e ANOVA das ligas Ti-35Nb-xY resfriadas em forno.....**Erro! Indicador não definido.**

Tabela 6.6. Teste de Tukey para detectar mudança significativa na média das ligas Ti-35Nb-xY resfriadas em forno.**Erro! Indicador não definido.**

Tabela 6.7. Composição química obtida por EDS das ligas Ti-35Nb-xY resfriadas em forno.....**Erro! Indicador não definido.**

Tabela 6.8. Dados de distribuição normal e ANOVA para a dureza Vickers das ligas Ti-35Nb-xY brutas de fusão.**Erro! Indicador não definido.**

Tabela 6.9. Teste de Tukey para detectar mudança significativa na média para os valores de tamanho de grão das ligas Ti-35Nb-xY brutas de fusão. **Erro! Indicador não definido.**

Tabela 6.10. Dados de distribuição normal e ANOVA para a dureza Vickers das ligas Ti-35Nb-xY resfriadas em forno.**Erro! Indicador não definido.**

Tabela 6.11. Teste de Tukey para detectar mudança significativa na média para os valores de tamanho de grão das ligas Ti-35Nb-xY brutas de fusão. **Erro! Indicador não definido.**

Tabela 6.12. Dados de distribuição normal e teste de Kruskal-Wallis...**Erro! Indicador não definido.**

Tabela 6.13. Teste de comparação múltipla de Dunn para detectar variação significativa entre os valores de módulo de elasticidade das ligas Ti-35Nb-xY resfriadas em forno.**Erro! Indicador não definido.**

Tabela 6.14. Parâmetros eletroquímicos aproximados obtidos através das curvas de polarização das ligas Ti-35Nb-xY no estado bruto de fusão.....**Erro! Indicador não definido.**

Tabela 6.15. Dados de distribuição normal e ANOVA referente ao E_{corr} das ligas Ti-35Nb-xY no estado bruto de fusão.**Erro! Indicador não definido.**

Tabela 6.16. Dados de distribuição normal e ANOVA referente ao E_b das ligas BF.**Erro! Indicador não definido.**

Tabela 6.17. Teste de Tukey para detectar mudança significativa no E_b das ligas BF.**Erro! Indicador não definido.**

Tabela 6.18. Dados de distribuição normal e ANOVA referente ao (E_b-E_{corr}) das ligas no estado bruto de fusão.**Erro! Indicador não definido.**

Tabela 6.19. Teste de Tukey para detectar mudança significativa na média e no desvio referente ao (E_b-E_{corr}) das ligas no estado bruto de fusão.**Erro! Indicador não definido.**

Tabela 6.20. Parâmetros eletroquímicos aproximados obtidos através das curvas de polarização das ligas Ti-35Nb-xY resfriadas em forno após homogeneização.....**Erro! Indicador não definido.**

Tabela 6.21. Dados de distribuição normal e ANOVA referente ao E_b das ligas RF.**Erro! Indicador não definido.**

Tabela 6.22. Teste de Tukey para detectar variação significativa no E_b das ligas RF.**Erro! Indicador não definido.**

Tabela 6.23. Dados de distribuição normal e ANOVA referente ao (E_b-E_{corr}) das ligas RF.**Erro! Indicador não definido.**

Tabela 6.24. Teste de Tukey para comparar variação no (E_b-E_{corr}) das ligas RF.**Erro! Indicador não definido.**

Tabela 6.25. Dados de distribuição normal e ANOVA do I_{crit} das ligas RF.**Erro! Indicador não definido.**

Tabela 6.26. Teste de Tukey para detectar mudança significativa no i_{crit} das ligas RF.**Erro! Indicador não definido.**

Tabela 6.27. Potencial de ruptura (E_b), fases constituintes e valor p após ANOVA no (E_b) das ligas Ti-35Nb-xY.**Erro! Indicador não definido.**

Tabela 6.28. Valores de α e Q_{eff} obtidos em alta-frequência para as ligas no estado bruto de fusão.....**Erro! Indicador não definido.**

Tabela 6.29. Valores de α e Q_{eff} obtidos em alta-frequência para as ligas resfriadas em forno.....**Erro! Indicador não definido.**

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 3.1 Reação do tetracloreto de titânio com magnésio	21
Equação 3.2 Equação geral da reação do metal com água (condição anaeróbica).....	35

Equação 3.3	Equação geral da reação do metal com oxigênio (condição aeróbica).....	35
Equação 3.4	Reação do titânio em água.....	36
Equação 3.5	Reação de oxidação do metal	38
Equação 3.6	Reação de redução do metal	38
Equação 4.1	Dissolução do Y (reação anódica)	59
Equação 4.2	Formação do hidróxido de Y	59
Equação 6.1	CPE relativo à impedância com reação faradaica.....	Erro! Indicador não definido.
Equação 6.2	CPE efetivo (Q_{eff})	Erro! Indicador não definido.

Nomenclatura

Abreviações

Ag/AgCl - eletrodo de prata cloreto de prata (3 mol/L)

BF - liga metálica na condição bruta de fusão
CCC - cúbica de corpo centrado
CPE - elementos de fase constante utilizados para modelar dados de impedância
DRX - difração de raios X
E - módulo de elasticidade
E_b - potencial de ruptura
E_{corr} - potencial de corrosão
E_b-E_{corr} - faixa de passivação
EIE - espectroscopia de impedância eletroquímica
E_{ocp} - potencial de circuito aberto
E_{pite} - potencial de pite
GPa - giga pascal
HC - hexagonal compacta
HV - dureza Vickers
i - densidade de corrente
i_{cri} - densidade de corrente crítica
i_{pass} - densidade de corrente de passivação
log i - logaritmo da densidade de corrente
MET - microscopia eletrônica de transmissão
MEV - microscopia eletrônica de varredura
MO - microscopia óptica
NHE - eletrodo padrão de hidrogênio
RF - liga metálica resfriada em forno após tratamento de homogeneização composicional
Ti-CP - titânio comercialmente puro
XPS - espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X
Y₂O₃ - óxido de ítrio
α-Y - fase rica em ítrio com estrutura hexagonal

Letras Gregas

α - fase com estrutura hexagonal compacta
α' - fase martensítica com estrutura hexagonal compacta
α'' - fase martensítica com estrutura ortorrômbica
β - fase com estrutura cúbica de corpo centrado
ω - fase metaestável com estrutura hexagonal ou trigonal

Siglas

ASTM - American Society for Testing and Materials
JCPDS - Joint Committee on Powder Diffraction Standards
DCEM - Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais
UFS - Universidade Federal de Sergipe
UNICAMP - Universidade Estadual de Campinas
FEM - Faculdade de Engenharia Mecânica

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento e a inovação de novos biomateriais dispõem de vasta notoriedade, uma vez que alguns seres humanos nascem com doenças congênitas e a população idosa carece de implantes para prolongar sua vida útil (MANIVASAGAM *et al.*, 2010). Há muito tempo, dispositivos biomédicos são utilizados com o intuito de reparar, reforçar ou substituir sistemas biológicos deteriorados ou com mau funcionamento (RONOH *et al.*, 2022, MANIVASAGAM *et al.*, 2010), tais como empreendiam os romanos e egípcios ao aproveitarem o linho para realização de suturas, o ouro e o ferro para aplicações dentárias e a madeira para substituição de dedos, entretanto, não havia conhecimento prévio sobre os danos e efeitos colaterais às partes do corpo (RONOH *et al.*, 2022).

Essa crescente demanda abrange atualmente uma variedade de implantes, incluindo próteses para substituição das articulações de ombro, joelho, quadril, implantes para válvulas cardíacas, fixação para fraturas, cateter permanente, dentre outros. Assim, materiais metálicos, poliméricos, cerâmicos, compósitos, tecidos e células vivas podem ser utilizadas para a confecção destes dispositivos, porém a maior parte é manufaturada a partir de metais, em razão de seus desempenhos frente à substituição de tecidos duros e suporte de cargas bioestruturais (ALANEME *et al.*, 2022).

Os metais constituem uma classe primária de biomateriais profusamente aproveitados ao longo dos anos e, ainda que constem múltiplas investigações envolvendo o aço inoxidável austenítico ASTM F-1586 para aplicações ortopédicas (SULZBACH *et al.*, 2022), ligas cobalto-cromo (Co-Cr) para *scaffolds* ósseos (WANNIARACHCHI *et al.*, 2022), ligas de magnésio (Mg) para aplicações ortopédicas (WANG *et al.*, 2022), ligas de níquel (Ni) para aplicações de *stent* cardíaco até implantes ortopédicos (SAFAVI *et al.*, 2023) e ligas de alta entropia (IIJIMA *et al.*, 2021), o titânio (Ti) e suas ligas continuam emergindo como os materiais favoritos para a maioria das aplicações (ALANEME *et al.*, 2022). Nesse sentido, vale destacar que entre 70-80% dos materiais

habitualmente implementados na fabricação de implantes ortopédicos possuem Ti em sua composição (CORREA-ROSSI *et al.*, 2022).

A seleção do titânio é baseada em suas propriedades intrínsecas, tais como: alta relação resistência-densidade, excelente biocompatibilidade, boa resistência à corrosão e osseointegração, integridade mecânica, estabilidade físico-química e resistência ao desgaste em fluidos corporais (RONOH *et al.*, 2022). Nomeadamente, este biomaterial metálico foi utilizado nas áreas ortopédica, cardiovascular, odontológica, craniofacial e de reposição das articulações (HAZWANI *et al.*, 2022 e ZHANG e CHEN, 2019). Além disso, suas propriedades mecânicas, eletroquímicas, físicas e químicas podem ser modificadas através do desenvolvimento de ligas mediante a inserção de outros elementos ao sistema.

Para o sucesso das ligas de Ti, sob a perspectiva de um biomaterial moderno, é necessário levar em consideração quatro características imprescindíveis: (i) seu efeito protetor sobre a remodelação óssea proximal adaptativa; (ii) sua resistência à corrosão no ambiente corporal corrosivo, que deve evitar a liberação inapropriada de íons metálicos que minimizam a vida útil do implante; (iii) a liberação de produtos oriundos do desgaste, que causam reações tóxicas, inflamatórias e afrouxamento do componente; e (iv) sua bioatividade entre os tecidos circundantes e o biomaterial (AHMADY *et al.*, 2023).

Em vista disso, o Ti e suas ligas ainda são passíveis de frequentes buscas por melhorias com a finalidade de evitar falhas e cirurgias de revisão precoces, principalmente ao considerar que, dentre as ligas de Ti para aplicações ortopédicas, há um monopólio da liga Ti-6Al-4V que possui estrutura bifásica ($\alpha+\beta$) e apresenta alguns dilemas. O primeiro é a grande incompatibilidade entre seu valor de módulo de elasticidade em relação ao do osso humano, cujos módulos de elasticidade são 110 GPa e 10-30 GPa, respectivamente. Isto ocorre porque se a diferença entre os módulos for significativamente elevada, o implante estará sob a atuação de diversos carregamentos mecânicos, tornando-se uma circunstância propícia a provocar o fenômeno *stress-shielding* e consecutivamente a falha antecipada do implante (TAVARES *et al.*, 2014, LIN *et al.*, 2013, MÁLEK *et al.*, 2016, YI *et al.*, 2021). O segundo problema consiste na liberação de íons nocivos do Al e do V devido à corrosão após um determinado tempo de uso, os quais são potencialmente tóxicos ao corpo humano. Doenças neurológicas como o Alzheimer foram associadas ao Al e problemas no sistema respiratório foram ligados

ao V (YI *et al.*, 2021, HON *et al.*, 2003 e GOMES *et al.*, 2011). Por fim, uma baixa bioatividade da superfície da liga acarreta no prolongamento do processo de cicatrização, pois o implante atua como um corpo estranho e não interage com as células e proteínas que o cerca (GOMES *et al.*, 2011). Além dos problemas supracitados, a resistência à corrosão também permanece como um problema clínico desafiador (MANIVASAGAM *et al.*, 2010). Portanto, faz-se necessário esforços interdisciplinares para desenvolver ligas de Ti com módulos de elasticidades menores para solucionar o impasse da incompatibilidade, de modo que possuam elementos de liga biocompatíveis e não provoquem efeitos colaterais prejudiciais ao corpo humano, bem como apresentem superfícies bioativas e com capacidades antibacterianas e, especialmente, apresentem elevada resistência à corrosão.

Desse modo, destaca-se que ligas de Ti do tipo β -metaestáveis possuem menor módulo de elasticidade em comparação com as ligas do tipo α e $\alpha+\beta$ devido ao empacotamento mais denso dos átomos na estrutura CCC da fase β do que na estrutura HC da fase α (WANG *et al.*, 2019), além de alta resistência à corrosão proporcionada por um filme de óxido mais estável e compacto, tornando esses tipos de ligas objetos de estudos significativamente atrativos. Uma alternativa frente aos desafios científicos presentes em ligas de Ti compreende adicionar elementos de liga β -estabilizadores e biocompatíveis para almejar as propriedades requeridas.

Este trabalho considera a adição do nióbio (Nb) e do ítrio (Y) ao Ti. O Nb é um elemento atóxico e não alergênico, forte estabilizador da fase β que detém baixo módulo de elasticidade, favorece a resistência à corrosão e é capaz de contribuir para sofisticados resultados de adesão e proliferação de tecidos ósseos (EISENBARTH *et al.*, 2004). Fundamentado nesses critérios, o nióbio se destaca frente a outros elementos β -estabilizadores que poderiam ser ligados ao Ti, sendo os teores entre 30-45% de Nb (% em massa) os mais adequados para a produção de implantes ósseos, proporcionando maior retenção da fase β , reduzindo a sensibilidade à corrosão por pites e constituindo-se como uma alternativa à liga Ti-6Al-4V (FARRAHNOOR e ZUHAILAWATI, 2021). Contudo, deve-se salientar que as propriedades das ligas Ti-Nb são acentuadamente dependentes das fases constituintes, de suas frações de volume e de suas distribuições. O processo de obtenção e a realização de tratamentos térmicos influenciam na formação das

fases e, dependendo das condições de resfriamento, fases de elevada dureza e que aumentam o módulo de elasticidade podem ser geradas.

O Y é um elemento terra rara conhecido por produzir alterações microestruturais mesmo quando inserido com diminutas proporções em ligas de Ti. A alta afinidade com o oxigênio pode proporcionar a formação de partículas de Y_2O_3 que são responsáveis por produzir um endurecimento por dispersão de óxidos e/ou partículas de α -Y que são capazes de gerar um fortalecimento por precipitação, as quais são oriundas do Y rejeitado na frente da interface sólido/líquido. Em ambos os casos, tanto o Y elementar como na forma de óxido fomentam o refinamento microestrutural, pela rejeição de soluto que estimula o superresfriamento constitucional e por exercer um papel de agente nucleante para a fase β , respectivamente, sendo que o processo de obtenção e os tratamentos térmicos e/ou termomecânicos subsequentes influenciam diretamente na distribuição e tamanho de suas partículas (WENG *et al.*, 2020, HAN *et al.*, 2020).

De maneira geral, a formação destas partículas oferece benefícios no comportamento mecânico ao aumentar a ductilidade, a resistência à tração e a dureza da liga (WENG *et al.*, 2020, HAN *et al.*, 2020), além de ocasionar alteração significativa no módulo de elasticidade (WENG *et al.*, 2020). Em termos de biocompatibilidade, a adição do Y pode resultar em melhorias no crescimento celular (ZHANG e LIU, 2020).

Os efeitos das adições de Y e das formações de Y_2O_3 e α -Ti na resistência à corrosão em ligas de Ti não estão ainda totalmente claros, uma vez que este tipo de investigação é pouca relatada. O efeito destas partículas sobre a estabilidade dos filmes de óxidos gerados nas superfícies das ligas também necessita de maiores estudos, já que seus tamanhos, morfologias e distribuições exercem influência no comportamento corrosivo, sendo reportado que para adições de até 0,55% de Y (% em massa) observa-se uma maior estabilidade do filme de óxido (MATOS, 2022), enquanto que na incorporação de 3% de Y (% em massa) foi notado seu crescimento, porém, com menor uniformidade (WON *et al.*, 2021).

Portanto, o presente trabalho visa caracterizar as microestruturas, os comportamentos mecânicos e eletroquímicos das ligas Ti-35Nb-xY nas condições bruta de fusão e resfriada em forno e correlacionar as alterações microestruturais com os resultados de dureza, módulo de elasticidade e de resistência à corrosão sob a perspectiva da influência de diferentes teores de Y.

OBJETIVOS**2.1- OBJETIVO GERAL**

Investigar a influência da incorporação de Y metálico (0,15; 0,35 e 0,55% em massa) na microestrutura, no comportamento mecânico e na resistência à corrosão da liga Ti-35Nb, do tipo β , no estado bruto de fusão e sob resfriamento em forno após homogeneização composicional.

2.2- OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar o efeito dos teores de Y nas transformações de fases da liga Ti-35Nb nas condições bruta de fusão e resfriada em forno;
- Avaliar o efeito dos teores de Y sobre o refinamento microestrutural da liga Ti-35Nb, identificando seus mecanismos atuantes;
- Avaliar as propriedades mecânicas através da dureza e módulo de elasticidade das ligas Ti-35Nb-xY correlacionando com suas microestruturas;
- Avaliar a resistência à corrosão das ligas Ti-35Nb-xY em meio de fluido corpóreo simulado (SBF) através de ensaios eletroquímicos;
- Avaliar a influência das microestruturas nas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão das ligas Ti-35Nb-xY.

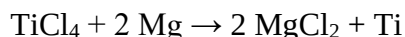
FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**3.1-PRINCÍPIOS DA METALURGIA FÍSICA DO TITÂNIO E SUAS LIGAS**

O titânio (Ti) é referido como um elemento ímpar e de ampla relevância para aplicações aeroespaciais, biomédicas e industriais, pois é o quarto metal estrutural mais abundante da crosta terrestre, reunindo uma combinação excepcional de propriedades químicas, físicas e mecânicas.

William Gregor descobriu o Ti em 1790 e no ano seguinte apresentou análises referentes às composições químicas de areias magnéticas que foram encontradas no Condado da Cornualha, com resultados similares à composição do mineral ilmenita (FeTiO_3), porém tal descoberta não despertou grande interesse. Apenas em 1795, M. H. Klaproth constatou similaridades entre os resultados de sua própria pesquisa sobre o rutilo (TiO_2) e a descrição de William Gregor, o que resultou na identificação dos dois materiais e o novo elemento foi designado de titânio, como forma de homenagear os Titãs, considerados os poderosos filhos da terra pela mitologia grega. As fontes minerais mais importantes para obtenção do titânio são o rutilo (TiO_2) e a ilmenita (FeTiO_3), com destaque para o rutilo, pois contém entre 97 e 98,5% de TiO_2 (FROES, 2015, LÜTJERING e WILLIAMS, 2007).

As tentativas iniciais de produzir titânio resultaram na obtenção de diversos compostos e somente em 1906, M. A. Hunter conseguiu adquirir titânio praticamente livre de impurezas na General Electric. A. C. Van Arkel e J.H. de Boer produziram titânio de alta pureza a partir da decomposição térmica do tetracloreto de titânio, porém essa via de obtenção possuía alto custo. Tal problema foi solucionado por W. J. Kroll que conseguiu manufaturar titânio em larga escala ao utilizar um sistema fechado sem pressão e sob atmosfera inerte de argônio e reagir o tetracloreto de titânio (TiCl_4) com o magnésio (Mg) metálico, conforme é descrito pela Equação 3.1. A Figura 3.1 exibe o sistema utilizado por US Bureau of Mines para obtenção do titânio mediante aplicação do

processo Kroll com capacidade de produzir lotes de sete quilos de boa qualidade (FROES, 2015).



Equação 3.1

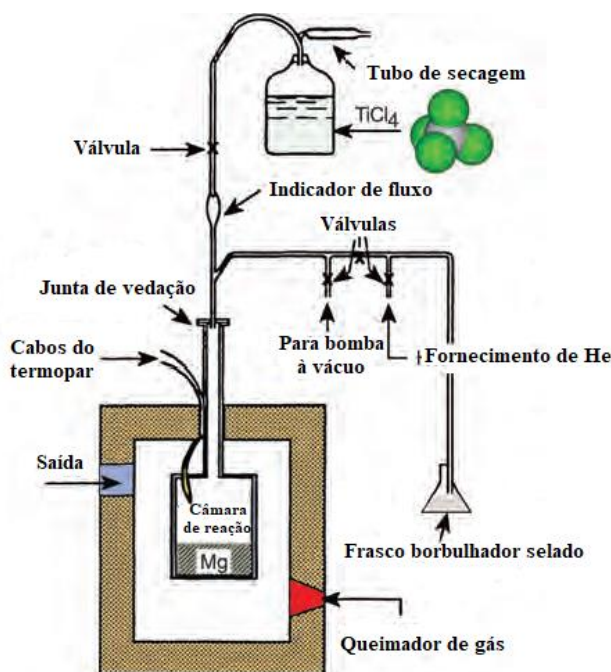


Figura 3.1. Reator para a produção de titânio através do processo Kroll com capacidade de produzir lotes de sete quilos. Adaptado e traduzido de (FROES, 2015).

Atualmente, os processos utilizados para a obtenção do titânio englobam três etapas. A primeira consiste em converter seu óxido em TiCl_4 por cloração na presença de um agente redutor. A segunda envolve a redução do TiCl_4 mediante o uso de Na, Mg ou eletrólise, finalizando-se com a purificação do titânio (terceira etapa) através de destilação a vácuo ou por lixiviação para remover sais residuais e reagentes que não foram consumidos no decorrer da reação (FROES, 2015).

O titânio exibe uma cor cinza prateada, é quimicamente inerte e o nono elemento mais abundante na crosta terrestre, possuindo uma alta relação resistência/densidade, baixa condutividade elétrica, alta resistência à fadiga e baixa expansão térmica. A Tabela 3.1 apresenta os valores de algumas de suas propriedades. Devido a essas características peculiares, houve um grande interesse no uso do titânio e, de igual modo, por suas ligas. A principal área de aplicação do Ti é na indústria aeroespacial em motores, fuselagens, mísseis e espaçonaves, por causa da alta relação resistência/peso em altas temperaturas. Já a

alta afinidade do titânio com o oxigênio proporciona a formação imediata de uma camada de óxido aderente e estável quando em contato com o ar e, como consequência, o titânio desenvolve nobre resistência à corrosão em diversos ambientes agressivos, como no ambiente marinho, que oportuniza seu uso em condensadores de água do mar pelas usinas de geração de energia (LÜTJERING e WILLIAMS, 2007, FROES, 2015, LEYENS e PETERS, 2003).

Tabela 3.1. Propriedades físicas e mecânicas do titânio de alta pureza. Adaptado de (FROES, 2015, LEYENS e PETERS, 2003).

Propriedades	Valor
Densidade (g/cm ³)	4,51
Temperatura de fusão (° C)	1668
Temperatura de transformação alotrópica (° C)	882 (β/α)
Módulo de cisalhamento (GPa)	44
Resistência à tração (MPa)	240
Módulo de elasticidade (GPa)	115
Coeficiente de Poisson	0,33

As propriedades do titânio possuem relação direta com sua estrutura. Nesse sentido, o Ti apresenta alotropia que é definida como a capacidade de cristalizar em mais de uma estrutura cristalina com estabilidade em faixas de temperaturas definidas, de modo que a transição entre as fases sucederá na temperatura de transformação que, para este elemento, é denominada de β-transus ($T_{transus}^{\alpha/\beta}$). Isso ocorre de maneira espontânea no aquecimento ou resfriamento porque os átomos se rearranjam em seu estado de mais baixa energia. Nessa perspectiva, o Ti puro, a temperatura ambiente, apresenta átomos dispostos em uma estrutura cristalina hexagonal compacta (HC) denominada de fase α, que permanece estável até a temperatura β-transus, que é em 882°C. A partir dessa temperatura e abaixo da temperatura de fusão (1668°C), os átomos do Ti estão dispostos em um arranjo cristalino cúbico de corpo centrado (CCC), nomeado como fase β (LÜTJERING e WILLIAMS, 2007). A Figura 3.2 ilustra o mecanismo de transformação alotrópica que ocorre com o titânio.

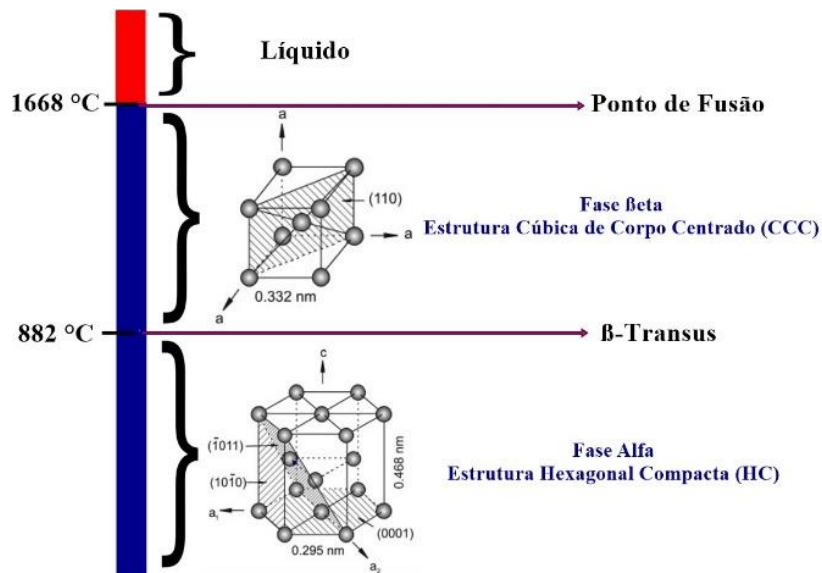


Figura 3.2. Transformação alotrópica do titânio: fase α (HC) até 882 °C e fase β (CCC) de 882 até 1668 °C. Adaptado de (LEYENS e PETERS, 2004).

O polimorfismo apresentado pelo titânio é de grande valia para o estudo de suas ligas, pois é possível investigar novas ligas a partir da adição elementar e obter ligas com as características desejáveis. Outro aspecto relevante é seu diâmetro atômico mediano que contribui para a solubilidade de diversos elementos de liga, e estes afetam diretamente na constituição das fases. As faixas de temperaturas em que uma fase permanece estável pode ser intimamente impactada a medida em que elementos substitucionais ou intersticiais são adicionados (LÜTJERING e WILLIAMS, 2007, DONACHIE, 2000, ANTUNES *et al.* 2018). Como consequência, a adição de elementos de liga acaba por resultar em três classes de ligas terminais: ligas α , ligas $\alpha+\beta$ e ligas β .

Portanto, dependendo de suas diferentes solubilidades nas fases α ou β e seus efeitos na temperatura de transformação α/β , os elementos podem ser classificados em neutros, α ou β -estabilizadores. Nessa perspectiva, o Al, O, N e C são α -estabilizadores com elevada capacidade de aumentar a temperatura de transformação à medida que o teor de soluto progride e, de modo consequente, estabilizam a fase α até temperaturas mais altas. Deve-se ressaltar que o oxigênio possui pequeno diâmetro que favorece sua alta solubilidade na fase α e contribui para o aumento da resistência mecânica. Os elementos terras raras, B, Ga e Ge também são estabilizadores da fase α , porém apresentam baixas solubilidades em analogia aos demais e habitualmente não são utilizados para tal fim. Em contrapartida, os β -estabilizadores atuam reduzindo a temperatura β -transus e são classificados como β -isomorfos (elemento com solubilidade completa no Ti) e β -

eutetóides (elemento que leva a formação de uma reação eutetóide). Os elementos β isomorfos mais utilizados são V, Nb, Mo e Ta, pois, em concentrações suficientes, estes permitem a estabilização da fase β até a temperatura ambiente devido a miscibilidade proeminente. Já os elementos químicos considerados β -eutetóides são Cr, Fe, Si, Ni, Cu, Mn, W, Pd, Bi, Co, Ag, Au, P, Be, Pb, H e U, os quais formam compostos intermetálicos com o Ti (LÜTJERING e WILLIAMS, 2007).

Os elementos Zr, Hf e Sn apresentam comportamento de maneira neutra sobre a β -transus, uma vez que ao serem adicionados em baixas concentrações podem atuar no sentido de diminuir levemente essa temperatura e favorecer a estabilização da fase β e, em teores mais altos, têm potencial para aumentar ligeiramente a β -transus e estabilizar a fase α . A Figura 3.3 ilustra o comportamento esquemático dos referidos elementos sobre os diagramas de fases e a classificação das ligas (LÜTJERING e WILLIAMS, 2007).

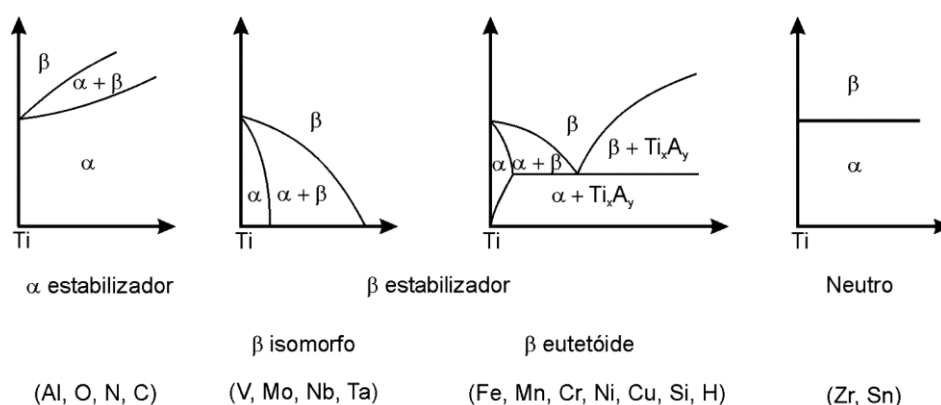


Figura 3.3. Ilustração esquemática do efeito da adição de elementos de liga no Ti.
Adaptado de (LÜTJERING e WILLIAMS, 2007).

3.2- CLASSIFICAÇÃO DAS LIGAS DE TITÂNIO

De forma geral, a microestrutura de um material é responsável por determinar suas propriedades mecânicas, químicas e físicas. Nos metais, a microestrutura é basicamente caracterizada pelo número de fases constituintes, por sua fração de volume e a forma como estão distribuídas. Entre os aspectos que oportunizam modificações na microestrutura, destacam-se os elementos de liga e seus respectivos teores e os tratamentos térmicos empregados. No caso do titânio, esses fatores permitem que haja uma grande variedade de microestruturas compostas por fases estáveis e/ou metaestáveis. Logo, as ligas de Ti são classificadas em conformidade com suas fases constituintes da

permite obter propriedades superiores de fluência, valores mais altos de tenacidade à fratura, resistência superior à corrosão sob tensão e menores taxas de propagação de trincas (LAMPMAN, 1990). Além disso, essas ligas são utilizadas em áreas que necessitam de temperaturas elevadas de serviço (LÜTJERING e WILLIAMS, 2007), pois reúnem características como: alta resistência à fluência das ligas do tipo α e alta resistência mecânica das ligas $\alpha+\beta$.

3.2.2- Ligas $\alpha+\beta$

A ligas $\alpha+\beta$ possuem maiores incrementos de elementos β -estabilizadores que a classe anterior, de maneira que, a fração de volume da fase β a temperatura ambiente está entre 10 e 50%. Nesse cenário, é possível que as ligas $\alpha+\beta$ sejam otimizadas por meio de tratamentos térmicos, onde é realizado um aquecimento acima da β -transus com o intuito de produzir mudanças microestruturais mediante a retenção da fase β ou sua transformação parcial em fases metaestáveis, obtendo-se uma grande variedade de microestruturas (equiaxial, acicular ou combinação de ambas), a depender dos parâmetros adotados. Desse modo, é admissível a aglutinação de propriedades como boa resistência mecânica e alta ductilidade, as quais são características associadas as fases α e β , respectivamente.

A adição de elementos β -isomorfos resulta em excelente estabilidade das propriedades em altas temperaturas, mas a adição de elementos β - eutetóides, apesar de contribuírem para melhoria da resistência mecânica, tem como desvantagem a promoção de instabilidades microestruturais devido à formação de compostos intermetálicos (FROES, 2015). Por intermédio da Figura 3.4 apura-se que do início do campo $\alpha+\beta$ até a interseção da linha M_s com a temperatura ambiente pode também ocorrer uma transformação martensítica (LEYENS E PETERS, 2003, LÜTJERING E WILLIAMS, 2007, DONACHIE, 2000).

3.2.3- Ligas β -metaestáveis

As ligas β -metaestáveis apresentam concentração mínima necessária de elementos β -estabilizadores capazes de proporcionar uma retenção completa desta fase através do resfriamento rápido a partir de seu campo de existência, no entanto, devido à sua instabilidade, β pode se decompor em outras fases sob envelhecimento. Essas ligas podem conter pequenas quantidades de elementos α -estabilizadores que atuam como agentes

fortalecedores, os quais induzem a precipitação da fase α com a finalidade de melhorar seu desempenho mecânico (LAMPMAN, 1990).

Nas ligas β -estáveis não ocorrem variações microestruturais ao realizar tratamentos térmicos, em razão dos elevados teores de elementos β -estabilizadores (Figura 3.4), logo não possuem valor comercial.

Embora as ligas de Ti constituídas da fase $\alpha+\beta$ sejam as mais utilizadas comercialmente, nos últimos anos as ligas do tipo β estão sendo expressivamente estudadas. Isto se deve a combinação desejável de alta tensão de escoamento, baixo módulo de elasticidade e alta resistência à corrosão, que possibilitam sua expansão em termos de aplicação.

3.3- TRANSFORMAÇÕES DE FASES EM LIGAS DE Ti DO TIPO β

Em condições similares ao estado de equilíbrio termodinâmico, as ligas de Ti apresentam as fases estáveis α e β . No entanto, fora do equilíbrio termodinâmico, podem ser formadas as seguintes fases metaestáveis: as martensitas α' e α'' , ω e β' . Vale destacar que tais fases são transitórias, portanto, após tratamento térmico adicional, fases de equilíbrio são formadas (FROES, 2015).

O surgimento das fases metaestáveis está vinculado a concentração e natureza dos elementos de liga, ao processo de obtenção e aos tratamentos termomecânicos realizados. Os tratamentos comumente empregados em ligas de Ti são: solubilização, deformação plástica, recristalização, envelhecimento e recozimento para introduzir alívio de tensões (LEYENS E PETERS, 2003).

3.3.1- Fases martensíticas α' e α''

Na transformação martensítica é relatado que os teores de elementos betagênicos irão influenciar no tipo de estrutura. Ligas com moderadas concentrações desses elementos favorecem a formação da martensita α' , que possui uma estrutura cristalina hexagonal compacta levemente distorcida. A morfologia exibida pela martensita α' pode ser massiva ou na forma de agulhas, podendo, esta última, ser confundida com α acicular, cujos lados possuem curvaturas em vez de serem retos e apresentam maior definição (LAMPMAN, 1990).

As ligas com teores superiores de elementos betagênicos geram a martensita α'' com estrutura ortorrômbica, a qual resulta de uma distorção de α' , sendo caracterizada pela distribuição de finas agulhas em sua microestrutura. Quando formada através do resfriamento rápido a partir do campo β é denominada de martensita atérmica, mas se ocorre devido à aplicação de forças externas, designa-se de martensita induzida por deformação (LEYENS E PETERS, 2003).

3.3.2- Fase ω

Além da transformação alotrópica estável $\beta \rightarrow \alpha$ que ocorre à 882°C, o Ti apresenta uma transformação alotrópica metaestável entre ω (hexagonal) e β (CCC) a 485°C, a qual foi estimada com base na extrapolação da linha de coexistência ω - β desde pressões hidrostáticas com $p > 8$ GPa até $p = 0$ GPa (pressão ambiente), e é sua existência que leva ao surgimento dos diagramas de fases metaestáveis ω - β em ligas de Ti- β (BÖNISCH, 2016).

A identificação de ω efetuou-se a partir de técnicas de difração de raios X e microscopia eletrônica de transmissão em estudos envolvendo o titânio, por causa da fragilização provocada após tratamento térmico de envelhecimento (FROES, 2015), podendo esta fase metaestável ocorrer de maneira atérmica (ω_{ate}) ou isotérmica (ω_{iso}).

A fase ω_{ate} é obtida em ligas onde a temperatura inicial de formação da martensita é menor que a temperatura inicial de formação de ω , daí o ω_{ate} se forma durante o resfriamento rápido a partir de β em um processo adifusional através do colapso de planos da estrutura CCC. Se o colapso for parcial, a estrutura será trigonal, mas se o colapso for total, esta será hexagonal. Nesse caso, o teor de elementos β -estabilizadores tem forte influência, pois é visto que, em ligas com altos teores de betagênicos, observa-se um arranjo trigonal, caso contrário, prevalece a hexagonal.

A microestrutura de ω_{ate} apresenta dispersão uniforme de partículas de tamanhos variando entre 2-4 nm com interface difusa e coerente (LÜTJERING e WILLIAMS, 2007). Além disso, acredita-se que sua precipitação ocorre sem provocar alterações na composição química, analogamente ao que acontece na formação da martensita, devido a taxa de resfriamento e a ausência de difusão. Geralmente, a fração de volume depende do teores dos elementos de liga (FROES, 2015).

Para a fase ω isotérmica (ω_{iso}), seu surgimento se dá através do resfriamento lento, como também mediante ao tratamento térmico de envelhecimento, em uma liga com estrutura β retida, onde os processos de difusão atômica são favorecidos. Contudo, vale destacar que sua precipitação, com fração de volume alta (maior que 50%), pode propiciar a fragilização do material, enquanto uma fração de volume intermediária (25 a 45%) permite o endurecimento da liga (CHOU *et al.*, 2021 e LÜTJERING e WILLIAMS, 2007). Durante sua formação, são também observadas alterações na composição e na densidade de seus precipitados, que dependem dos teores dos elementos de liga e do tempo de envelhecimento, todavia, uma exposição prolongada na temperatura de envelhecimento beneficia a formação da fase α . Dado que a fase ω_{iso} apresenta composição intermediária à α e β , quando elementos α -estabilizadores, como Al e O, são incrementados, há uma redução na quantidade precipitada de ω_{iso} .

A morfologia dos precipitados de ω pode ser elipsoidal ou cúbica, sendo que sua formação é associada ao desajuste precipitado/matriz. A forma elipsoidal é observada para as partículas da fase ω quando os desajustes são baixos, com o eixo longo sendo paralelo a uma das quatro direções $\langle 111 \rangle$ da rede CCC. Para desajustes maiores, as partículas da fase ω apresentam formatos de cuboides e suas superfícies planas são paralelas aos planos $\{100\}$ da estrutura CCC. A morfologia elipsoidal pode ser vista em ligas binárias de titânio com metais de transição que possuem o nível de energia 4d semipreenchido, tais como, Ti-Nb e Ti-Mo, conforme mostra a Figura 3.5 (a). Já a morfologia cuboide (Figura 3.5 (b)) da fase ω_{iso} é observada em sistemas binários de titânio com metais de transição com nível de energia 3d semipreenchido, como por exemplo, Ti-V, Ti-Cr, Ti-Mn e Ti-Fe (LÜTJERING e WILLIAMS, 2007).

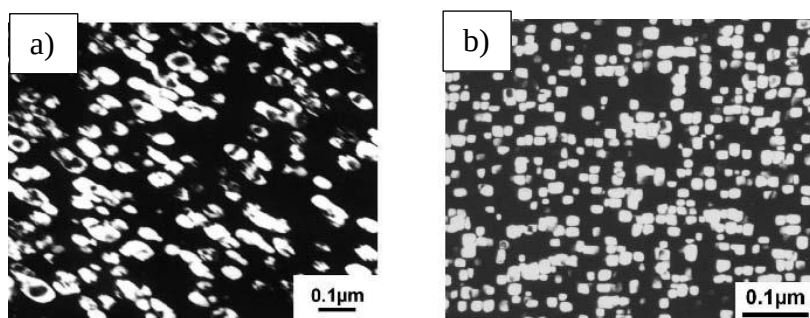


Figura 3.5. Micrografias de campo escuro. a) precipitados de ω com morfologia elipsoidal na liga Ti-16Mo envelhecida durante 48 h à 450 °C; b) precipitados de ω com morfologia cuboidal na liga Ti-8Fe envelhecida durante 4 h à 400 °C. Adaptado de (LÜTJERING e WILLIAMS, 2007).

3.3.3- Fase β'

Ao aumentar os teores de elementos betagênicos, outra fase metaestável, designada como β' , é formada em regiões pobres em soluto da rede CCC, cujos precipitados podem apresentar morfologias cuboides ou de esferas, a exemplo das ligas Ti-Nb e Ti-V-Zr, ou formato de placas, como visto no binário Ti-Cr (LÜTJERING e WILLIAMS, 2007).

A Figura 3.6 apresenta o diagrama de fases esquemático referente ao campo de existência $\beta + \beta'$, o qual é praticamente observado na faixa definida como “ligas β ricas em soluto”, diferentemente do campo de existência $\beta + \omega$, visto em concentrações menores. Assim, observa-se que para ligas com baixos teores de soluto, a deformação da estrutura cristalina CCC é muito maior, e as partículas metaestáveis são denominadas de ω_{iso} , as quais assumem uma estrutura cristalina hexagonal. De forma oposta, altos teores de soluto implicam em distorção reduzida, logo as partículas metaestáveis com estrutura CCC são chamadas de β' (LÜTJERING e WILLIAMS, 2007).

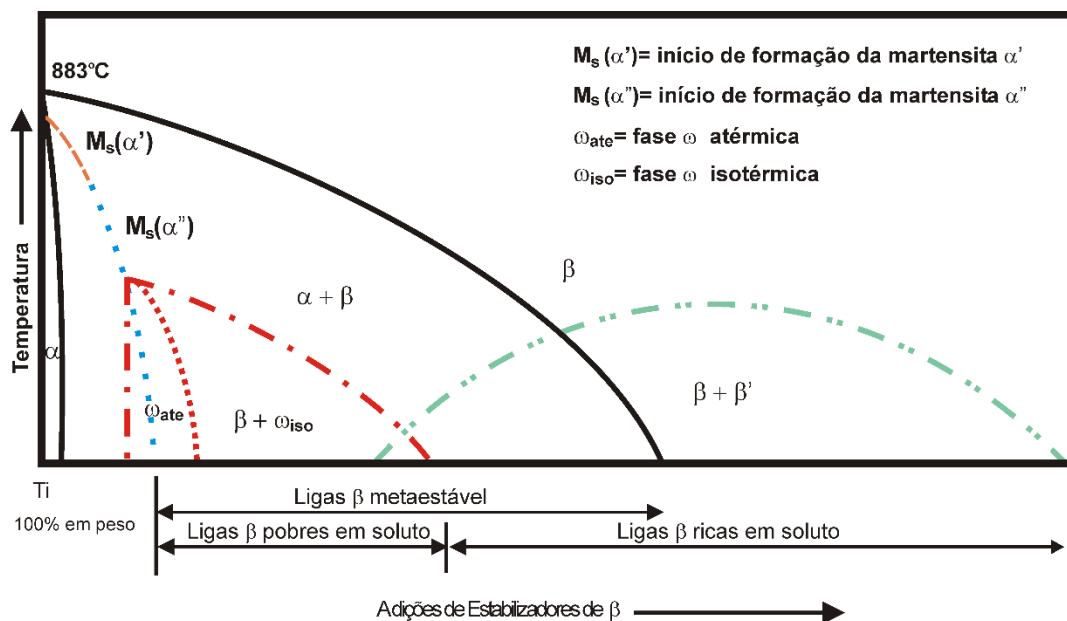


Figura 3.6. Diagrama de fase esquemático do tipo β -isomorfo ilustrado os campos de fases $\beta + \omega$ e $\beta + \beta'$ (SOUZA, 2008).

3.4- PROPRIEDADES MECÂNICAS DE LIGAS DE TITÂNIO

A introdução de elementos de liga e/ou alterações na rota de processamento são caminhos preferencialmente escolhidos sempre que se deseja melhorar as propriedades mecânicas das ligas de titânio. Em relação aos materiais metálicos, pode-se melhorar tal

resistência a partir de mecanismos de reforço, tais como: endurecimento por solução sólida, pelo aumento da densidade de discordâncias, por maior área de contorno de grão e por precipitação. Em ligas de titânio $\alpha + \beta$, o endurecimento associado a uma maior área de contorno age de forma significativa quando é realizado o resfriamento a altas taxas a partir do campo β , o que pode reduzir o tamanho da colônia de α para apenas algumas placas ou pode causar transformação martensítica. Em ambas as condições, é ainda gerada uma alta densidade de discordâncias, o que também contribui para o endurecimento das ligas (LÜTJERING e WILLIAMS, 2007, LEYENS e PETERS, 2003).

Para os tipos α e β , um maior destaque é dado ao endurecimento por solução sólida. No primeiro caso, a fase α pode ser significativamente endurecida com a adição de oxigênio, de modo que a tensão de escoamento do Ti CP grau 1 com 0,18% de O (% em massa) sai de 170 MPa para 480 MPa no Ti CP grau 4 com 0,40% (LÜTJERING e WILLIAMS, 2007). No que diz respeito às ligas de Ti do tipo β , o efeito do fortalecimento por solução sólida da fase β possui maior complexidade em sua análise, visto que, dependendo das temperaturas em que são realizados os tratamentos térmicos e das taxas de resfriamento aplicadas em ligas β metaestáveis, o efeito dos precursores das fases ω e β' não podem ser distinguidos dos efeitos do soluto. Em ligas binárias Ti-Mo, Ti-V, Ti-Nb, Ti-Cr e Ti-Fe é admissível examinar a inclinação das curvas de parâmetros de rede versus teor de soluto para estimar o efeito do endurecimento por solução sólida, sendo o resultado sugerido de forma qualitativa por meio da distorção da rede. Nesse sentido, a adição de Fe, Cr e V ocasionam maiores distorções que o Nb e o Mo (LÜTJERING e WILLIAMS, 2007).

Através do processamento, é viável alcançar o equilíbrio das propriedades nas ligas de Ti. Dependendo da aplicação final, diferentes microestruturas podem ser geradas por meio de tratamentos térmicos para otimizar as propriedades requeridas, como por exemplo, resistência, ductilidade, tenacidade, plasticidade, corrosão sob tensão e resistência à fluência (LEYENS e PETERS, 2003).

Logo, este trabalho leva em consideração os princípios associados a modificação da liga através da adição de elementos e do processamento por meio de tratamento térmico para alcançar as propriedades requeridas. Destaca-se que a adição de elementos de ligas, além de influenciar nas propriedades mecânicas, também interfere na resistência à corrosão de ligas de titânio.

3.5- RESISTÊNCIA À CORROSÃO EM LIGAS DE Ti

3.5.1- Aspectos Gerais da Corrosão do Ti

A corrosão é um processo espontâneo que resulta na degradação de um metal ou uma liga por ação química ou eletroquímica do meio em que está inserido, bem como pode ocorrer em consequência de esforços mecânicos (GENTIL, 2007). Como efeito, o material apresentará desgastes, modificações estruturais e variações químicas que comprometem sua vida útil. As formas de corrosão são inúmeras, mas muitas vezes podem ser reduzidas a alguns tipos que se manifestam com maior frequência, tais como: corrosão galvânica, corrosão por pites e corrosão intergranular.

O titânio e suas ligas são utilizados principalmente por apresentarem propriedades mecânicas atraentes, entre as quais destaca-se sua alta relação resistência-peso, mas outro fator importante, que justifica sua vasta aplicabilidade, é a sua excelente resistência à corrosão (DONACHIE, 2000).

A resistência à corrosão do titânio e de suas ligas é uma propriedade crucial para as principais aplicações a que são destinados. Por exemplo, o uso do titânio na área biomédica é bem estabelecido porque os requisitos de propriedades básicas são mais bem atendidos do que qualquer material concorrente, como as ligas Co-Cr, aços inoxidáveis, e o nióbio e o tântalo comercialmente puros (LÜTJERING e WILLIAMS, 2007). Embora a resistência à corrosão do Ti seja similar à do aço inoxidável 316 em soluções não proteicas, o titânio apresenta melhor comportamento nesse meio, pois o aço inoxidável detém maior reatividade em cultura de células e após implantação em animais. A razão para que isso ocorra é que soluções contendo proteínas aceleram o processo de corrosão do aço inoxidável em um nível maior que as soluções salinas equivalentes. No caso do Ti, sua taxa de corrosão não é acelerada em meio biológico, mas há a possibilidade de ser através da aplicação de tensão e da existência de desgaste (BRUNETTE *et al.*, 2001).

Basicamente, a resistência à corrosão é dada para um sistema material-meio específico, uma vez que, na prática as ligas possuem distinção com respeito à composição química (incluindo adições de elementos de liga), quantidades de impurezas, estruturas cristalinas, fases constituintes e condições das superfícies, os quais trazem dificuldades práticas para se obter um sistema ideal. Em relação ao meio em que as ligas são aplicadas, além das características do eletrólito (pH, teor de cloreto), as cargas mecânicas e o atrito

são fatores importantes no comportamento corrosivo. As estatísticas mostram que não é uma tarefa trivial ter a corrosão sob controle (BRUNETTE *et al.*, 2001). Dessa maneira, a liga de titânio é passível de controle quando a taxa de corrosão permanece em um nível tolerável. De outro modo, fenômenos de corrosão imprevistos têm o potencial de acelerá-la para um limite crítico, resultando em falhas (BRUNETTE *et al.*, 2001).

3.5.2- Formas de Corrosão

O titânio pode ser deteriorado rapidamente ou lentamente dependendo das condições ambientais impostas. Logo, a regra geral, que recomenda que a resistência à corrosão não deve ser considerada como uma propriedade intrínseca do material, é particularmente importante para este metal (BRUNETTE *et al.*, 2001), embora seja bem estabelecido que o titânio e suas ligas são substancialmente resistentes à corrosão em vários ambientes (água natural, ambientes oxidantes e sais ácidos). Contudo, sua resistência diminui em meios redutores contendo os ácidos clorídrico, sulfúrico, fosfórico e oxálico que contribuem para aumentar sua suscetibilidade a algumas formas de corrosão, tais como: corrosão por frestas, corrosão por pites e corrosão galvânica, conforme mostra a Tabela 3.2 (FROES, 2015, DONACHIE, 2000). Por exemplo, o Ti CP oferece elevada resistência à corrosão em diversos ambientes agressivos, exceto em meios que contêm íons fluoretos (DONACHIE, 2000).

Tabela 3.2. Formas e condições de corrosão no titânio. Adaptado de (FROES, 2015, DONACHIE, 2000).

Tipo de Corrosão	Descrição	Condições
Geral	Ataque uniforme	Titânio pode se passivar, mas a corrosão se processa uniformemente em toda a superfície;
Frestas	Ataque localizado em pequenas frestas em regiões de juntas	Eletrólito agressivo como o HCl fica estagnado na fresta e o metal atua como anodo da reação;
Corrosão sob tensão	Formação de trinca por corrosão sob tensão	Nucleação e propagação de trincas em ambientes agressivos (Ti-6Al-4V é suscetível em ambientes com cloreto e o Ti-CP em meio com ácido nítrico fumegante vermelho);
Pite	Ataque localizado no filme de óxido que provoca furos (pites) no metal	Quando o potencial de pite é atingido ocorre a quebra da camada de óxido; Aumento da temperatura e da acidez, menor o potencial de pite;

Galvânica

Ataque localizado na região de acoplamento

Acoplamento entre fases constituintes com diferentes composições químicas, gerando uma micropilha (fase com potencial mais nobre atua como cátodo e fase com menor potencial atua como anodo).

Desse modo, destaca-se a importância de entender os mecanismos em que o titânio e suas ligas são suscetíveis, com destaque para a corrosão uniforme, corrosão galvânica e corrosão por pites.

Corrosão Geral

A corrosão geral das ligas de titânio é preocupante em ambientes redutores contendo ácidos, principalmente quando ocorre o aumento da concentração e da temperatura em combinação com a redução de pH. Na presença de ácidos redutores concentrados e/ou quentes, o filme de óxido de titânio é deteriorado e dissolvido e, com o avanço da reação, é oxidado ao íon trivalente que é solúvel ($\text{Ti}^{3+} + 3\text{e}^-$) (DONACHIE, 2000).

Corrosão Galvânica

Em relação à corrosão galvânica, o acoplamento do titânio com outros metais, geralmente não acelera a corrosão do titânio, exceto quando as condições ambientais possuem ácidos redutores, os quais dificultam a formação do seu filme de óxido (DONACHIE, 2000). Por outro lado, em ligas de titânio constituídas por mais de uma fase, o acoplamento pode ser originado, como é o caso da liga Ti-6Al-4V, onde fases α e β coexistem e exibem uma tendência mais forte à corrosão galvânica sob condições desoxigenadas, mas não sob condições oxigenadas (LI *et al.*, 2022). Nesse sentido, vale salientar que a formação de micropilhas galvânicas entre fases com diferentes composições e, conseqüentemente, diferentes potenciais, está relacionada ao fato que a fase α e os contornos de interfase α/β atuam como os locais preferenciais de dissolução. Dessa forma, os fatores que afetam o desempenho de corrosão nesse sistema são as células microgalvânicas formadas entre a fase α precipitada e a matriz β , assim como o acúmulo de elemento β -estabilizador na fase β (LU *et al.*, 2017).

Corrosão por Pites

O ataque localizado na superfície do titânio é desenvolvido em locais preferenciais do seu filme de óxido, associados à existência de defeitos, sendo de particular importância

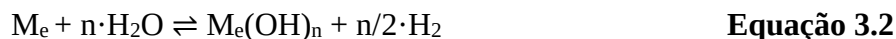
porque leva a falhas prematuras e torna a vida útil muitas vezes imprevisível. O pite começa a nuclear a partir destas imperfeições existentes, e os íons agressivos, como é o caso do Cl^- , acabam por se concentrar nessas regiões pontuais até serem capazes de deslocar o oxigênio no filme passivo. Com o ato contínuo, cria-se uma pequena cavidade e o produto de corrosão insolúvel preenche e cobre a fenda, e assim, restringe seu crescimento, mas permite o desenvolvimento de condições ácidas. Tal condição é normalmente vista nas ligas de titânio em comparação ao Ti CP (DONACHIE, 2000).

Ao levar em consideração as formas de corrosão, destaca-se que o titânio comercialmente puro é introduzido como material base para equipamentos construídos para operar em meios de salmouras industriais, como é caso de bombas, tubulações, poços termométricos, trocadores de calor, cristalizadores, evaporadores e condensadores. As ligas de titânio, por sua vez, possuem vasta aplicação na área biomédica, onde figuram como os materiais metálicos estruturais mais resistentes à corrosão adotados na confecção de próteses, de maneira que a liga Ti-6Al-4V é utilizada como haste femoral na articulação do quadril (DONACHIE, 2000).

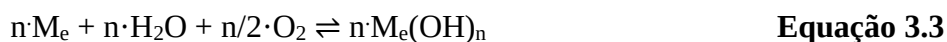
3.5.3- Passividade do Ti e Diagrama de Pourbaix

Não obstante, a corrosão tem diferentes formas e mecanismos, mas os efeitos da corrosão em soluções aquosas podem ser descritos em duas reações fundamentais (BRUNETTE, 2001):

- i- em condições anaeróbicas, a água é o agente de oxidação. Portanto, os óxidos metálicos, hidróxidos ou óxidos hidratados e hidrogênio gasoso são formados, segundo a equação geral:



- ii- em condições aeróbicas, o oxigênio é o agente de oxidação. Também são formados óxidos e hidróxidos metálicos ou óxidos hidratados, porém não há formação de hidrogênio, conforme a equação geral:



Do ponto de vista energético, as duas equações são capazes de ocorrer simultaneamente, no entanto, a reação de oxidação com oxigênio é cineticamente preferida. No ambiente fisiológico, o processo de corrosão seguirá a Equação 3.3.

A elevada resistência à corrosão constantemente referida ao titânio e suas ligas é atribuída à formação de uma fina camada de óxido superficial de TiO_2 (~ 4 nm), a qual é termodinamicamente estável, aderente, relativamente impermeável e protetora (FROES, 2015). A formação deste óxido sobre o Ti é similar à de metais válvula (Nb, Zr e Ta) e a resistência à corrosão é semelhante à de um metal passivo (Fe, Al, Co) (NOËL, 2018). Devido à alta afinidade do titânio com o oxigênio, o TiO_2 se forma espontaneamente e instantaneamente após exposição ao ar e/ou umidade. Indubitavelmente, quando danificado, tem a habilidade de se regenerar rapidamente nesses meios. Contudo, condições agressivas, como em ambientes redutores, conforme já mencionado, diminuem a natureza protetora do seu filme de óxido (DONACHIE, 2000). Logo, é importante a existência de fontes de umidade e de oxigênio para manter tal proteção, caso contrário, a corrosão poderá transcorrer de forma agressiva. O filme de óxido também pode não promover proteção em circunstâncias nas quais o desgaste é contínuo, sendo desfavorável para a repassivação, permitindo assim a corrosão acelerada (DONACHIE, 2000).

Ainda em relação à formação do filme protetor sobre o Ti, é importante destacar que o estado de oxidação termodinamicamente mais estável para o titânio é o IV (Ti^{4+}). Considerando a Equação 3.2, a reação básica do Ti em água ocorre segundo a Equação 3.4.



A formação do íon Ti^{4+} não ocorre em soluções aquosas, por causa da alta densidade de carga (ácido de Lewis) que desprotona os íons OH^- e as moléculas H_2O . Em consequência, forma-se o dióxido de titânio hidratado ($\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) como um produto final estável. A desprotonação e a reação para formação do produto de corrosão dependem do pH e do potencial devido à natureza eletroquímica da corrosão (BRUNETTE, 2001).

Nesse sentido, o diagrama de Pourbaix (POURBAIX, 1974), mostrado na Figura 3.7, correlaciona o pH da solução com o potencial eletroquímico e mostra as regiões termodinamicamente estáveis. Dois diagramas são exibidos para o Ti, o primeiro é destinado ao Ti com formação de TiO_2 no estado anidro (rutilo) (Figura 3.7 (a)), e o segundo é para o titânio com o filme de óxido na forma hidratada, $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Figura 3.7 (b)).

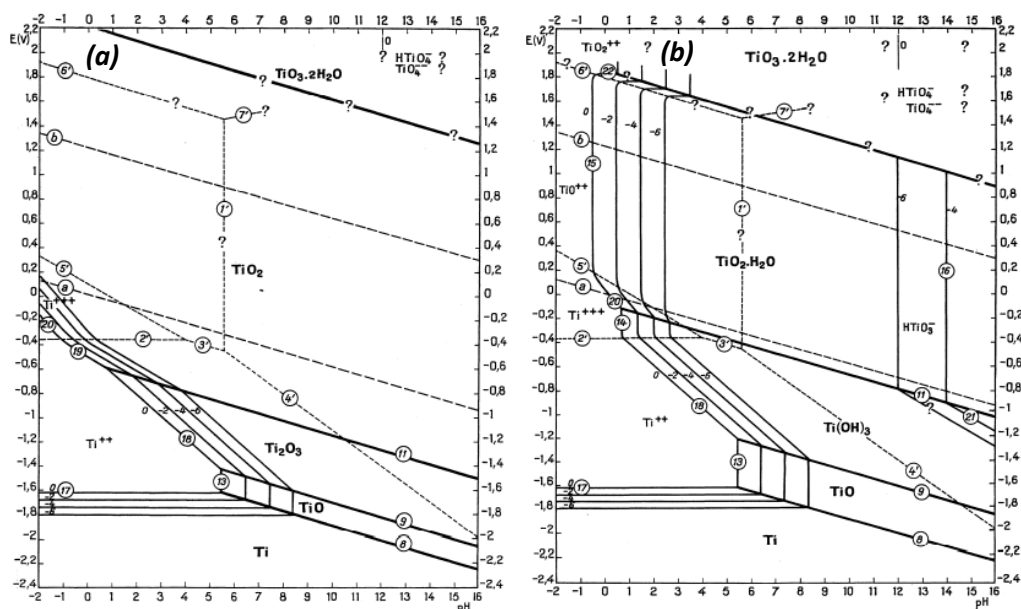


Figura 3.7. Diagrama de Pourbaix do sistema titânio-água à 25 °C. a) considera como derivados de titânio tri e tetravalente os óxidos anidros Ti_2O_3 e TiO_2 ; b) considera como derivados do titânio tri e tetravalente, o hidróxido $\text{Ti}(\text{OH})_3$ e o óxido hidratado $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Adaptado de (POURBAIX, 1974).

Vale salientar que a aplicação prática do titânio está limitada à região que favorece sua passividade e, nesta condição, a zona de passividade para o rutilo é bem maior que a do TiO_2 hidratado. Sob uma análise mais cuidadosa, verifica-se que o potencial eletroquímico para as regiões de pH comumente encontradas em sistemas fisiológicos (pH variando de 5 a 8), pode levar a liga a uma condição pH-potencial de região ativa e deteriorar a superfície do metal (BRUNETTE, 2001). Para o fluido corporal humano composto por uma solução de 0,9% de NaCl e em condições normais, o valor do pH geralmente medido é de cerca de 7,4. No entanto, modificações no valor do pH podem ser originadas por uma eventual cirurgia, resultando em um aumento para 7,8, podendo sofrer uma queda para 5,5. Contudo, após alguns dias, é esperado que o valor normal de 7,4 seja restabelecido (LEYENS e PETERS, 2003).

No desenvolvimento de novas ligas de titânio é relevante indagar criticamente, se o estado passivo da liga pode ser alcançado e, em caso afirmativo, se o filme de óxido pode ser regenerado após degradação eletroquímica ou mecanoquímica (BRUNETTE, 2001). Portanto, é preciso identificar experimentalmente os limites de passividade e a taxa de corrosão do titânio e de suas ligas no estado passivo. As medições através de técnicas eletroquímicas favorecem a obtenção de dados sobre a cinética de corrosão e simula o comportamento das ligas nas condições de uso.

3.5.4- Polarização

O processo de dissolução do titânio está associado à transferência de elétrons e é dependente do potencial, conforme indica o diagrama de Pourbaix (Figura 3.7). Assim, quando os elétrons são ionizados, efetua-se um aumento no sentido positivo do potencial, indicando que os elétrons são ionizados e que o estado de valência do íon metálico é aumentado, ou seja, é oxidado, conforme mostra a Equação 3.5 (FROES, 2015):



onde M representa o metal e e^- representa os elétrons. Em compensação, uma diminuição no potencial sugere o acréscimo de elétrons que são ganhos e o estado de valência do íon metálico diminui, ou seja, é reduzido, conforme mostra a Equação 3.6:



Portanto, o termo polarização é aplicado com a finalidade de indicar uma mudança no potencial eletroquímico em virtude de possíveis alterações nas características da superfície do metal em um eletrólito (FROES, 2015). Nesse contexto, salienta-se que seus efeitos são pronunciados no titânio por causa da alta reatividade de sua superfície.

Em uma medida potencioestática, um potencial é aplicado ao eletrodo de trabalho e a resposta obtida é o fluxo de corrente medido entre o metal e o contraeletrodo. A Figura 3.8 ilustra a curva de potencial *versus* densidade de corrente para o titânio em solução aquosa.

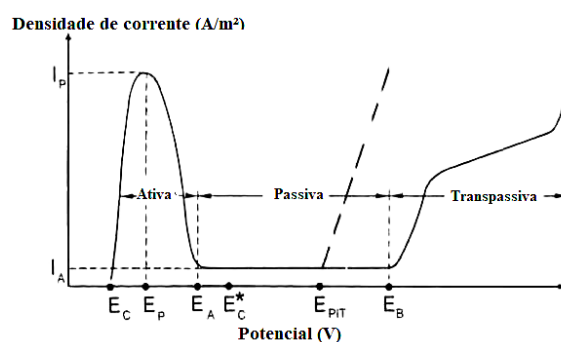


Figura 3.8. Curva esquemática do potencial versus densidade de corrente para o titânio em meio aquoso. Adaptado de (BRUNETTE, 2001).

De acordo com a Figura 3.8, o ensaio de polarização é iniciado no potencial de corrosão (E_C) e, à medida que o potencial aumenta, a densidade de corrente também aumenta (região ativa) e atinge a corrente crítica (I_P). Com a formação do filme de óxido

na superfície do titânio a partir de I_p , a corrente de corrosão é reduzida atingindo a corrente de passivação (I_A) no potencial (E_A). O patamar de corrente, independente do potencial, caracteriza a região de passividade, onde a densidade de corrente é mantida em pequenos valores. No potencial de pite (E_{PITE}), a estabilidade do filme de TiO_2 é deteriorada localmente na presença de íons específicos (como haletos), resultando em furos ou pites na superfície do Ti. No potencial de ruptura (E_B), a estabilidade do filme de óxido é perdida (BRUNETTE, 2001).

Quando o titânio está na condição totalmente passiva, as taxas de corrosão são normalmente muito inferiores a $40 \mu\text{m/ano}$, o que está muito abaixo da taxa máxima de corrosão de $130 \mu\text{m/ano}$ comumente aceita pelos projetistas (DONACHIE, 2000). A Tabela 3.3 exibe as medições do potencial de ruptura em meio de solução de Hank para alguns metais que são utilizados como implantes. Assim, observa-se a existência de altos potenciais de ruptura para o Ti CP (2,4 V) e para a liga Ti-6Al-4V (2,0 V), enquanto o aço inoxidável e a ligas de Co-Cr (na condição fundida e forjada) possuem valores de 0,2 e 0,42 V, respectivamente (LEYENS e PETERS, 2003). Esses dados demonstram o favoritismo do titânio e suas ligas para aplicações na área biomédica.

Tabela 3.3. Potencial de ruptura de ligas metálicas utilizadas como implantes em solução de Hank (LEYENS e PETERS, 2003).

Ligas	Potencial de Ruptura (V)
(316L)	0.2–0.3
CoCr (fundida)	+0.42
CoNiCr (forjada)	+0.42
Ti-6Al-4V	+2.0
Ti-CP	+2.4
Ta-CP	+2.25
Nb-CP	+2.5

4.1- VISÃO GERAL

A aplicação das ligas de titânio, em particular do tipo β para a área biomédica, tem sido fundamentada na elevada resistência à corrosão, bom comportamento mecânico, adequada biocompatibilidade e módulo de elasticidade relativamente baixo, propriedades estas que também justificam os inúmeros estudos sobre o tema nos últimos anos, embora as do tipo $\alpha+\beta$ sejam ainda as mais utilizadas comercialmente.

Assim, este trabalho considera duas rotas que culminam em modificações microestruturais de ligas Ti-35Nb-xY, do tipo- β , com a finalidade de aperfeiçoar suas características, dado que as propriedades mecânicas e a resistência à corrosão são dependentes da microestrutura.

A primeira é a adição de elementos de liga que são capazes de sensibilizar a β -transus e, como efeito, impactam na constituição das fases, o que permite que as propriedades requeridas possam ser modeladas e aprimoradas. Para alcançar tal comportamento, é necessário levar em consideração os efeitos dos elementos no refinamento de grãos e na modificação da microestrutura, o que pode levar à alteração das frações de volume das fases e inibição de fases intermetálicas frágeis (ZHANG *et al.*, 2022).

Em segundo lugar, como as ligas de titânio na condição fundida geralmente apresentam grãos grosseiros, precipitação de fases secundárias e propriedades mecânicas relativamente pobres (ZHANG *et al.*, 2022), o tratamento térmico e a taxa de resfriamento utilizados como etapas do processamento são também considerados como critérios admitidos para arquitetar as propriedades requeridas, visto que, influenciam o tipo e a quantidade de fases presentes e suas morfologias.

4.2- ADIÇÃO DE Nb NO TITÂNIO

É fato que as propriedades das ligas de Ti- β , com potenciais aplicações na área biomédica, podem ser ajustadas através da adição de elementos de liga β -estabilizadores. No entanto, EISENBARTH *et al.* (2004) fazem uma ressalva que, nem todo elemento considerado β -estabilizador tem atributos que se enquadram nesta aplicação, uma vez que durante os processos corrosivos ocorre a liberação de seus íons no meio circundante. Tendo isso em vista, estes autores investigaram a biocompatibilidade de elementos passíveis de serem adicionados em ligas do tipo β , e os resultados mostraram a seguinte ordem de biocompatibilidade: Nb e Ta > Zr, Al e Mo. Essa informação é de suma importância, pois deve-se evitar que elementos de ligas provoquem reações indesejáveis no corpo humano, isto é, os elementos de liga devem ser não tóxicos e não alergênicos, como é o caso do nióbio (Nb), que é considerado um elemento estabilizador do tipo β -isomorfo.

Nessa perspectiva, observa-se que recentes trabalhos relataram que as ligas Ti-Nb permanecem estimulando progressivo interesse para satisfazer os requisitos de implantes e dispositivos de suporte de carga, e para adquirir características necessárias em prol de suportar longos períodos de uso sem falhar (WHANG *et al.*, 2022). Além disso, testes *in vitro* e *in vivo* revelaram que a adição de Nb é benéfica para a adesão e proliferação de tecidos ósseos (EISENBARTH *et al.*, 2004), sendo que este elemento também possui alta conformabilidade a frio e soldabilidade, bem como desempenha um importante papel na melhoria da resistência à corrosão e na redução do módulo de elasticidade (E). Ressalta-se que o nióbio ocupa os sítios da rede do Ti e promove aumento nas propriedades mecânicas por efeito do endurecimento por solução sólida e por precipitação (CREMASCO *et al.*, 2008, ZHANG e ACOFF, 2007).

A adição de Nb ao Ti tem forte potencial para influenciar à formação de fases estáveis e metaestáveis, as quais afetam as microestruturas e as propriedades das ligas. De fato, a Figura 4.1 mostra o diagrama de fases α - β sobreposto ao diagrama metaestável ω - β relativo ao sistema binário Ti-Nb. O diagrama de fases foi fundamentado em cálculos termodinâmicos utilizando o modelo de solução regular (ZHANG *et al.*, 2001). Pode-se observar que o Nb abaixo de 2477 °C cristaliza em uma rede CCC e apresenta solubilidade completa no Ti quando o diagrama α - β é considerado, e que há miscibilidade metaestável de ω em β na qual produz um sistema do tipo monotetóide (BONISCH, 2016). No entanto,

a solubilidade máxima que o Nb possui em ω é aproximadamente três vezes maior do que em α , ou seja, 15,5% a 430°C e 4,5% a 600-650°C (% em massa), respectivamente (BONISCH, 2016, ZHANG *et al.*, 2001). A linha vermelha na Figura 4.1 indica o teor de 35 % em massa de Nb, onde pode-se notar que nesta concentração é possível obter fases estáveis e metaestáveis que dependem da temperatura de tratamento e da taxa de resfriamento imposta.

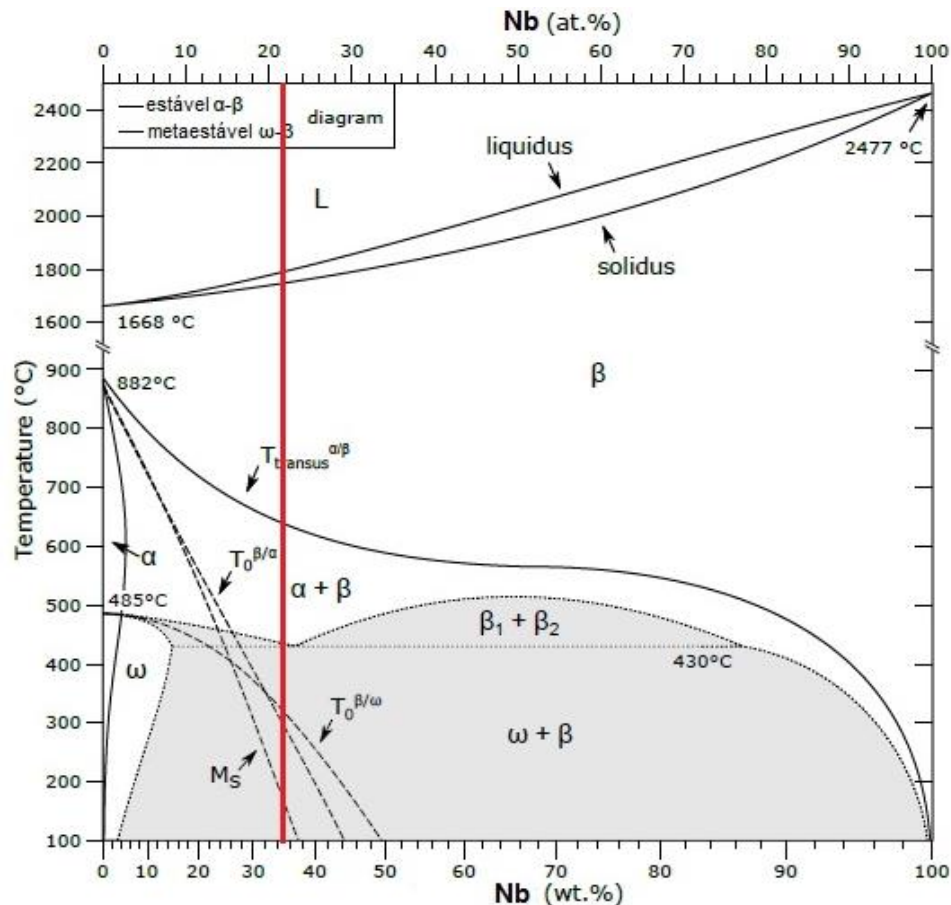


Figura 4.1. Diagrama de fases estáveis e metaestáveis calculado para o sistema Ti-Nb. A área cinza representa a região bifásica e a lacuna de miscibilidade ω - β . Adaptado de (BONISCH, 2016).

Foi evidenciado por LEE *et al.* (2002), ao estudarem a relação entre a estrutura e as propriedades de ligas Ti-xNb no estado bruto de fusão, que um teor mínimo de 35% em massa é necessário para reter a fase β , que a dureza das fases se dá na seguinte ordem: $\omega > \alpha' > \alpha'' > \beta > \alpha$ e por fim, que todas as ligas possuem alta resistência à corrosão com densidade de corrente de 10^{-6} A/cm².

O teor ideal de Nb necessário para produzir propriedades mecânicas e, especialmente, um módulo de elasticidade que sejam adequados para aplicações

biomédicas, não é ainda conhecido (WANG *et al.*, 2021), mas sabe-se que as ligas Ti-Nb apresentam módulos de elasticidades variando entre 60 e 70 GPa para teores de Nb entre 15 e 42% em massa, quando resfriadas em água a partir do campo β (SANTOS *et al.*, 2021). Para menores teores de Nb, microestruturas martensíticas são formadas, enquanto teores de Nb superiores a aproximadamente 40% proporcionam a retenção completa da fase β (SANTOS *et al.*, 2021).

HON *et al.* (2003) relataram que um teor de Nb preferencialmente na faixa de 14-26% em massa ou acima de 34% favorece a obtenção de um módulo de elasticidade relativamente baixo, mas para as concentrações que se afastam dos intervalos mencionados, há uma tendência de elevação destes valores. Na faixa entre 14-26 % de Nb, a redução do módulo de elasticidade é associada à diminuição gradual da fração de volume da fase α . Entre 26-34% ocorre a precipitação de ω , provocando o aumento do módulo de elasticidade, que torna a decrescer acima de 34%, devido à redução da densidade de seus precipitados. Os estudos de OZAKI *et al.* (2004) corroboram com esses resultados, pois um valor mínimo de módulo de elasticidade foi encontrado para ligas binárias Ti-Nb quando a composição da liga suprimiu a precipitação de ω_{ate} após resfriamento rápido, e que é necessário alto teor do elemento de liga para inibir a formação de ω_{iso} após envelhecimento.

ALEIXO *et al.* (2008) investigaram a influência do teor de Nb (5-35% em massa) em diferentes condições de tratamento térmico (1h à 1000 °C e resfriamento em forno, ao ar e em água) sobre as microestruturas e módulos de elasticidades de ligas Ti-Nb. Assim, foi constatado que a liga com 35% de Nb resfriada em forno era constituída por precipitados da fase α em matriz β , ao ser resfriada ao ar exibiu uma microestrutura majoritariamente β , e quando resfriada em água era formada pela combinação de α' e β , conforme mostra a Figura 4.2. Ao correlacionar o teor de Nb com o módulo de elasticidade, como mostra a Figura 4.3, os autores verificaram a existência de altos valores de E para baixos teores de Nb (5-10%), independente da condição de resfriamento, o que foi atribuído ao aumento da fração de volume de α . Entre 20-30% de Nb, os valores de módulo também foram elevados por causa da precipitação nanométrica de ω , sendo que os menores valores foram encontrados para a liga Ti-15Nb resfriada em água e Ti-35Nb resfriada ao ar. Logo, a fase β foi classificada como a detentora do menor módulo de elasticidade, seguida de α , α' , α'' e ω .

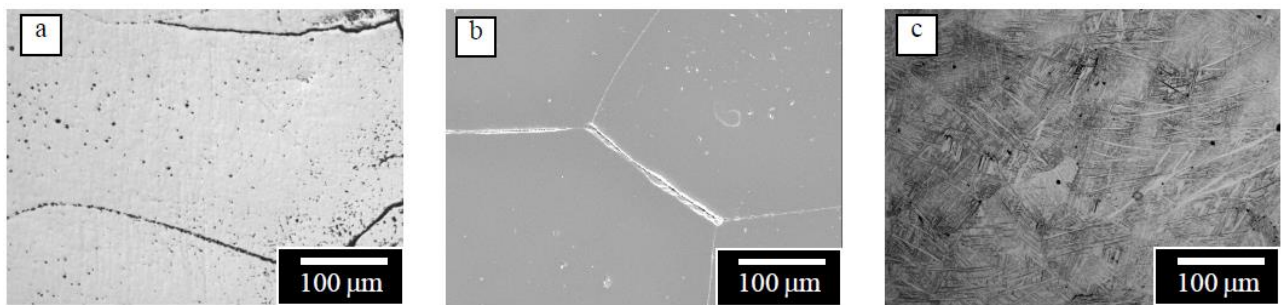


Figura 4.2. Microestruturas das ligas Ti-35Nb obtidas sob (a) resfriamento em forno; (b) resfriamento ao ar; (c) têmpera em água. Adaptado de (ALEIXO *et al.*, 2008).

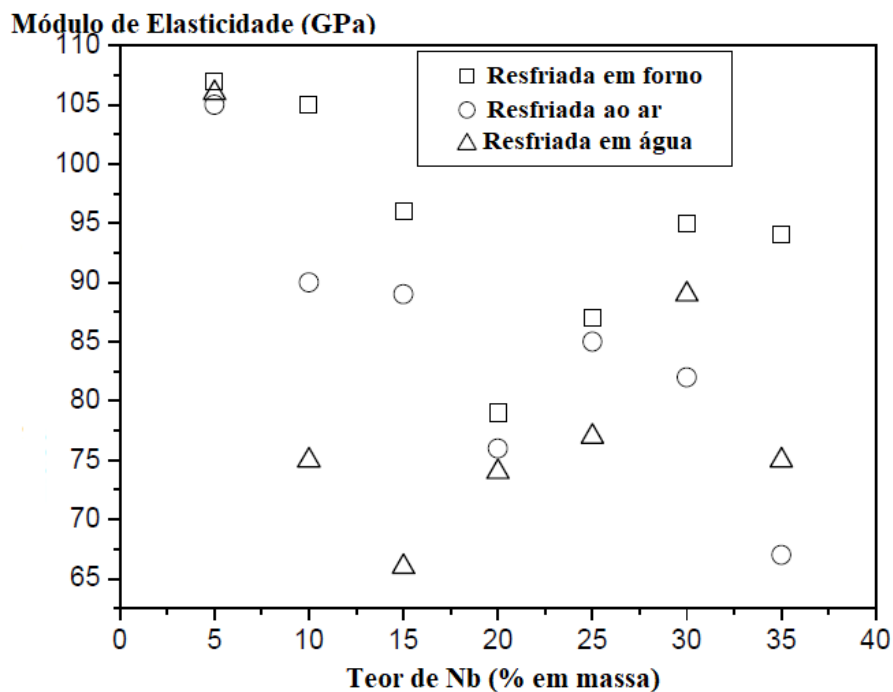


Figura 4.3. Módulo de elasticidade em função do teor de Nb (% em massa) e das condições de resfriamento. Adaptado de (ALEIXO *et al.*, 2008).

A justificativa para o menor valor de módulo de elasticidade verificado na fase β , é atribuída ao fator de empacotamento mais denso dos átomos na estrutura cristalina CCC da fase β em comparação com a fase α que apresenta estrutura hexagonal compacta (BAY *et al.*, 2016).

Nesse contexto, a liga Ti-35Nb é classificada como uma composição que apresenta baixo módulo de elasticidade, alta resistência à corrosão e biocompatibilidade, o que a torna ideal para aplicações em implantes. Vale ressaltar que seu módulo de elasticidade é metade do valor do módulo da liga Ti-6Al-4V, normalmente utilizada em próteses (SANTOS *et al.*, 2008). Porém, em relação à resistência mecânica, foi evidenciado que a liga Ti-35Nb, após recozimento, apresenta valores inferiores ao da liga

Ti-6Al-4V (HON *et al.*, 2003). Portanto, nota-se que o uso da liga Ti-35Nb pode ser expandido ao alcançar o aprimoramento de suas propriedades, para que possa ter comportamento mecânico suficiente para suportar as demandas fisiológicas por um longo tempo de vida útil. Uma alternativa para viabilizar essas melhorias consiste na adição de um elemento ternário à esta liga.

4.3- ADIÇÃO DE Y NO TITÂNIO E EM SUAS LIGAS

Encorajado por apresentar sucesso em superligas de Ni, as adições de elementos terras raras, como o Y, no titânio, ocorreu na década de 1980 com a finalidade de aumentar as propriedades mecânicas em altas temperaturas de materiais obtidos por fundição (LIU *et al.*, 2012). Nesse período já se sabia que os baixos teores de Y adicionados eram capazes de gerar distribuição uniforme de dispersóides finos e incoerentes e eliminar oxigênio intersticial da matriz, mas a busca para produzir altas frações de volume de dispersóides através da adição de maiores quantidades de Y no Ti resultaram em partículas de óxido grosseiras ($> 1 \mu\text{m}$ de diâmetro), por causa da limitada solubilidade do Y na estrutura do Ti (SASTRY *et al.*, 1984).

A Figura 4.4 e a Tabela 4.1, exibem o diagrama de fases e as reações termodinâmicas para o sistema binário Ti-Y, respectivamente. Destaca-se que a solubilidade máxima do Y no Ti é de aproximadamente 3,7% (% em massa) na fase β à 1355°C. Em 870 °C, verifica-se a reação eutetóide $\beta\text{-Ti} \leftrightarrow \alpha\text{-Ti} + \alpha\text{-Y}$, cujas solubilidades do Y em $\alpha\text{-Ti}$ e $\beta\text{-Ti}$ são 0,1% e 0,2% (% em átomos), respectivamente. Nota-se também que o Y produz um efeito ínfimo sobre a β -transus, sendo considerado como um leve estabilizador da fase β (WHITSETT *et al.*, 1977, LOU, 2015).

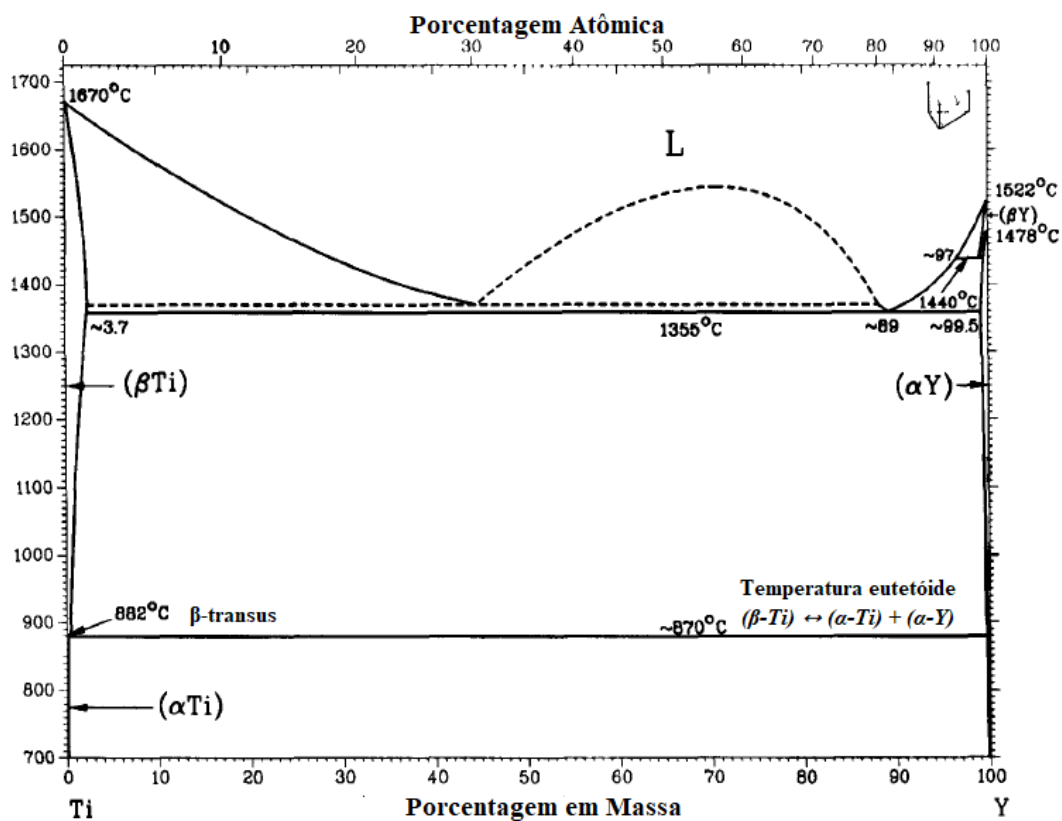


Figura 4.4. Diagrama de fases para o sistema binário Ti-Y. Adaptado de (MASSALSKI *et al.*, 1986).

Tabela 4.1. Composições e temperaturas calculadas para as reações do sistema Ti-Y.

Reação	Composição Química do Y			Temperatura (°C)	Tipo de Reação
	(% em átomos)				
$\beta\text{-Y} \leftrightarrow \text{L} + \alpha\text{-Y}$	~99	~94	99	1440	Catatética
$\text{L} \leftrightarrow \beta\text{-Ti} + \alpha\text{-Y}$	80	~1	98	1355	Eutética
$\text{L1} \leftrightarrow \text{L2} + \beta\text{-Ti}$	~30	~80	2	1370	Monotética
$\beta\text{-Ti} \leftrightarrow \alpha\text{-Ti} + \alpha\text{-Y}$	~0,1	~0,1	~99,8	~870	Eutetoíde
$\text{L} \leftrightarrow \text{L1} + \text{L2}$		~56		1546	Ponto Crítico
$\text{L} \leftrightarrow \beta\text{-Ti}$		0		1670	Ponto de Fusão
$\text{L} \leftrightarrow \beta\text{-Y}$		100		1522	Ponto de Fusão
$\beta\text{-Ti} \leftrightarrow \alpha\text{-Ti}$		0		882	Transformação Alotrópica
$\beta\text{-Y} \leftrightarrow \alpha\text{-Y}$		100		1478	Transformação Alotrópica

O efeito da incorporação de Y na microestrutura e propriedades mecânicas da liga Ti-17Al-27Nb foi avaliado por CHEN *et al.* (2006). Neste estudo, foi observado que a adição de Y elementar (0,85% em fração molar) propiciou um eficiente refinamento dos grãos devido à formação de Y_2Al nos contornos de grãos. A presença deste composto resultou em aumento no alongamento à tração e melhorias na tensão de escoamento e na ductilidade. Outro trabalho, investigado por WU *et al.* (2004), destacaram que houve um

decréscimo gradual no tamanho de grão de 250 para 50 μm com o incremento de até 1 % de Y (% em átomos), conforme pode ser visto na Figura 4.5.

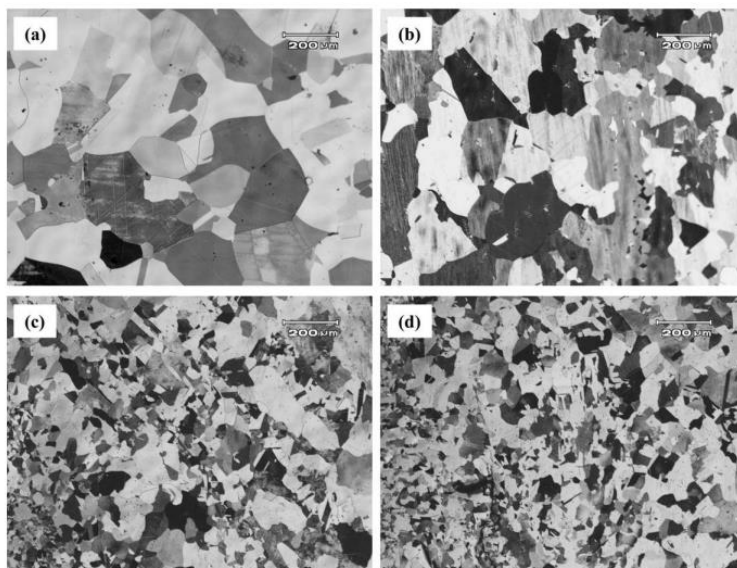


Figura 4.5. Micrografias das ligas Ti-50Al-xY tratadas à 1400 C/1. a) sem Y; b) 0,1%Y; c) 0,6%Y; d) 1,0%Y. Adaptado de (WU *et al.*, 2004).

Levando em consideração a alta afinidade do Y com o oxigênio, SASTRY *et al.*, (1984) avaliaram a área rica em Ti do sistema Ti-Y-O baseado nas propriedades termodinâmicas e diagramas de fases dos sistemas binários Ti-Y, Ti-O e Y-O. Assim, relataram que a maior parte do Y adicionado ao Ti reagirá com o O para formar Y_2O_3 termodinamicamente estável, e uma pequena fração ($< 0,2\%$ em massa) de Y elementar estará em solução sólida em α -Ti.

Nesse caso, tanto as adições de partículas de Y_2O_3 , quanto de Y elementar na produção das ligas, promoverá resultados favoráveis nas microestruturas e nas propriedades mecânicas em ligas de Ti. Estas adições podem ser realizadas através do método de fundição tradicional, metalurgia do pó ou solidificação rápida. Na fundição tradicional, ao adicionar Y elementar, verifica-se que a homogeneidade da distribuição e o tamanho dos óxidos são de difícil controle. Nos casos em que são adicionadas as partículas de Y_2O_3 , destaca-se que estas devem ter tamanhos micrométricos, para que seja possível atribuir o aperfeiçoamento das propriedades (CASTRO *et al.*, 2006). Na metalurgia do pó, o titânio ou pó de liga de Ti é misturado com pó de Y ou de Y_2O_3 , no entanto, em alguns casos, é preferível usar pós compostos porque o pó do Y tem potencial para reagir com o oxigênio mesmo em temperatura ambiente (LOU, 2015). Para o método de solidificação rápida, é produzida uma solução sólida supersaturada do Y em Ti que,

após tratamento térmico subsequente, gera óxidos uniformemente distribuídos, os quais possibilitam a formação de uma microestrutura com tamanho de grão bastante reduzido.

Com a finalidade de elucidar o mecanismo de refino dos grãos de β em ligas de Ti, Zhang *et al.* (2020) adicionaram 0,4% de Y elementar e de Y_2O_3 na liga comercial Ti-6Al-4V. Os resultados mostraram que os mecanismos de fortalecimento por refinamento dos grãos ocorrem de três maneiras: pelo superresfriamento constitucional gerado a partir do Y rejeitado na frente da interface sólido/líquido; pela reação do Y com o oxigênio formando partículas ativas de Y_2O_3 que funcionam como agentes nucleantes; ou pela restrição de crescimento dos grãos por partículas inativas de Y_2O_3 . Desta maneira, quando adicionado na forma elementar, o Y é dissolvido na fase líquida, onde uma fração percentual reage com o oxigênio residual, oriundo dos elementos de liga e/ou da atmosfera do forno, para formar Y_2O_3 . Ao iniciar a solidificação, determinadas partículas de Y_2O_3 , preliminarmente formadas, funcionam como sítios de nucleação heterogênea para os grãos da fase β , conforme mostra a Figura 4.6. É importante salientar que, nesse aspecto, os autores observaram que algumas partículas foram impelidas para o interior dos grãos primários de β (Figura 4.6 (a)), e que as maiores que 1 μm , encontradas nos contornos dos grãos, foram consideradas como resultantes da eliminação do oxigênio a partir da matriz, enquanto as menores que 1 μm , tiveram sua origem atribuída à segregação do ítrio em direção aos contornos dos grãos (Figura 4.6 (b)).

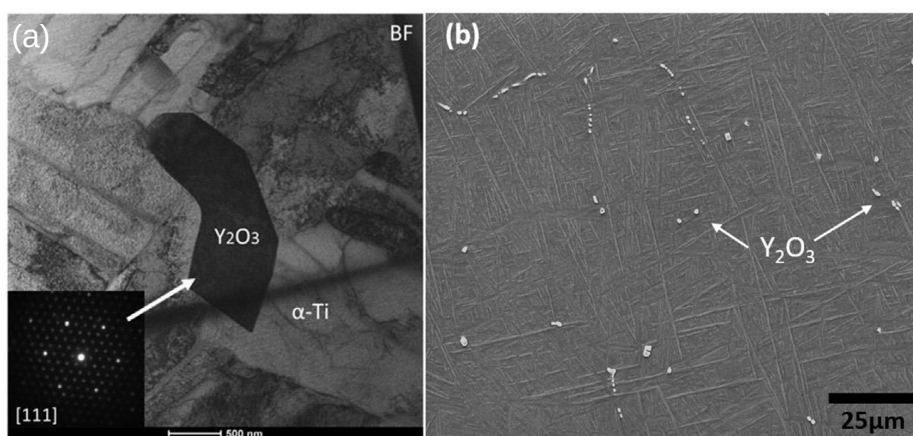


Figura 4.6. Grãos equiaxiais primários da fase β . a) imagem de campo claro obtida por MET de uma partícula de Y_2O_3 dentro de um grão β ; b) imagem obtida por MEV dentro de um grão destacando as partículas brancas referentes ao Y_2O_3 . Adaptado de (ZHANG *et al.*, 2020).

Paralelamente à solidificação, as partículas inativas de Y_2O_3 são compelidas para a frente da interface sólido-líquido, as quais têm potencial de inibir o crescimento dos

grãos por fixação de contornos. Ainda considerando a adição de Y elementar, quando existe um baixo teor de oxigênio, outra parte da fração percentual deste soluto tem a capacidade de ocasionar segregação necessária para promover um superresfriamento constitucional significativo, o que leva a um maior refinamento dos grãos.

Os efeitos benéficos com a formação de Y_2O_3 foram conferidos ao fortalecimento por dispersão de seus óxidos. A dispersão de óxido nessas ligas é de máximo interesse técnico-científico, já que é possível refinar ou estabilizar a microestrutura correspondente através do controle das adições de Y ou de Y_2O_3 . De maneira geral, verifica-se que os resultados favoráveis são observados para as adições de Y limitadas a valores menores que 1,0% em massa (WENG *et al.*, 2020), os quais são capazes de estimular a obtenção de finos precipitados coerentes com a matriz de β (CASTRO *et al.*, 2006).

Recentemente, o Y vem se destacando entre as terras raras e tem sido considerado um elemento promissor para melhorar a estabilidade microestrutural e as propriedades mecânicas das ligas de Ti para aplicações biomédicas (LI *et al.*, 2019, HAN *et al.*, 2020). MUSADAQ *et al.* (2023) adicionaram 0,5; 1,0 e 1,5 % de Y (% em massa) na liga Ti-Mo com o objetivo de melhorar suas propriedades mecânicas e diminuir a toxicidade. Assim, foram notadas reduções gradativas no tamanho dos grãos com o incremento de Y, além de um aumento significativo nos valores de dureza. A melhoria da resistência à compressão foi atribuída ao mecanismo de reforço por dispersão, mediante a formação de partículas de Y_2O_3 , que impedem a movimentação das discordâncias.

A influência da incorporação de 0,1; 0,5; 1 e 3% de Y (% em massa) no Ti foi sistematicamente estudada através de uma série de tratamentos termomecânicos por HAN *et al.* (2020), de modo que a temperatura de recozimento foi ajustada para investigar o efeito da inibição do crescimento dos grãos no decorrer da recristalização. Para o Ti-0,1Y, recozido acima de 750 °C, foi notada uma distribuição heterogênea nos tamanhos de grãos, sendo atribuída à baixa concentração de ítrio ou ação da alta temperatura de recozimento. No entanto, foi frisado que esta pequena quantidade de ítrio adicionada ao Ti, possibilitou a obtenção de grãos com tamanhos reduzidos, cujo tamanho médio de grão aumenta quando a temperatura de recozimento se eleva, Figura 4.7 (a). A resistência à tração também foi aumentada à medida que o teor de ítrio foi incrementado (Figura 4.7 (b)), sendo quase independente da variação da temperatura, exceto para a liga Ti-1Y. A segregação de Y ao longo dos contornos foi considerada como a principal causa do

refinamento dos grãos por limitar sua mobilidade durante o recozimento. Deve-se salientar que, nesse estudo, foram encontrados precipitados nos contornos de grãos com estrutura hexagonal compacta (HC), formato esférico e diâmetro de 150 nm, cuja análise por EDS apontou para uma composição química de 99,12% de Y e 0,88% de O (% em massa).

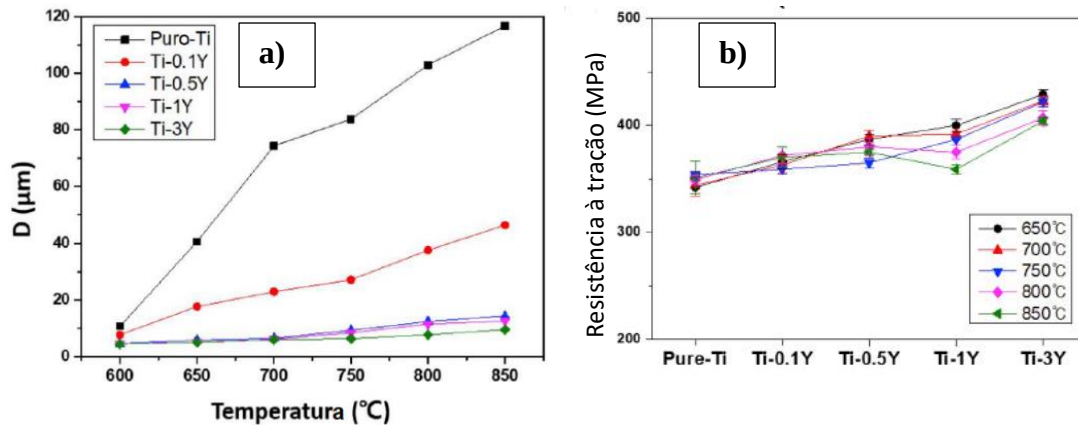


Figura 4.7. Efeito da adição de Y na comparação do tamanho médio de grão (D) das ligas Ti-xY em função da temperatura de recozimento (a) e na resistência à tração (b). Adaptado de (HAN *et al.*, 2020).

Desenvolvida para aplicações ortopédicas, a liga Ti-24Nb-38Zr no estado bruto de fusão teve sua microestrutura, propriedades mecânicas e biocompatibilidade exploradas por WENG *et al.*, (2020) a partir da adição de 0,1% em massa de Y. Os resultados da análise de variância (ANOVA) evidenciaram redução significativa ($p < 0,05$) no tamanho de grão com a adição de Y, saindo de $249 \pm 33 \mu\text{m}$ para $206 \pm 30 \mu\text{m}$. Contudo, não foi possível identificar picos referentes ao Y_2O_3 através de difração de raios X, o que foi atribuído à sua baixa fração de volume. Invariavelmente, tal resultado foi correlacionado com a precipitação deste óxido nos contornos e interior dos grãos, onde partículas foram encontradas em micrografias obtidas por elétrons retroespalhados (Figura 4.8), cujas morfologias são poligonais para tamanhos entre 1 e 3 μm , e irregulares ou na forma de bastões para aquelas acima de 3 μm .

Sabe-se que o óxido rico em ítrio pode bloquear o movimento dos contornos de grãos, propiciar refinamento de grão e endurecimento por precipitação, mas em relação às durezas das ligas com Y ($265 \pm 8 \text{ HV}$) e sem Y ($258 \pm 12 \text{ HV}$), não foram notadas diferenças significativas, uma vez que sua distribuição relativamente grosseira e heterogênea minimizou o impacto desses efeitos. Além disso, sua formação reduz o teor de oxigênio da matriz. Todos esses fatos são coerentes com a melhoria insignificante

proporcionada pela adição de Y nos valores de dureza, resistência à tração, tensão de escoamento e alongamento. Portanto, foi inferido que apenas partículas distribuídas homogeneamente e com tamanho médio menor que 100 nm fornecem um endurecimento significativo nas ligas de titânio (WENG *et al.*, 2020).

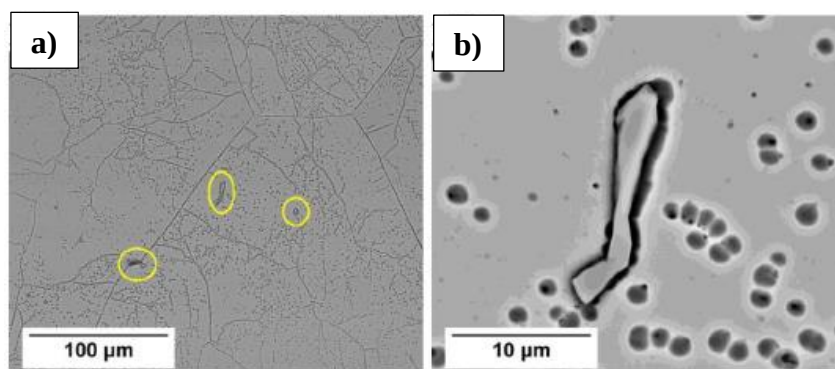


Figura 4.8. Micrografias da liga TNZM contendo 0,1% de Y. a) óxido rico em Y marcados por círculos amarelos; b) imagem expandida do óxido rico em Y mostrado na Figura 4.8 (a). Adaptado de (WENG *et al.*, 2020).

BAOHUI *et al.* (2006) destacaram que as adições de 0,3 e 0,5% de Y (% atômica) na liga Ti-47Al contribuíram significativamente para a melhoria do refinamento de grão e elevação da resistência à tração, enquanto para maiores teores de Y foram verificados efeitos deletérios em relação a esta propriedade. Esses resultados benéficos também foram apresentados por Wu *et al.* (2005) ao analisarem o efeito do Y na microestrutura e propriedades mecânicas da liga eutética Ti-Si com adição de 0,025% (% em átomos) de Y.

As propriedades mecânicas da liga biomédica TNTZ do tipo β foram confrontadas por intermédio das adições de 0,2% (% em massa) de Y e de Y_2O_3 . Os resultados de difração de raios X revelaram que as ligas eram constituídas pela fase β , sem a formação de α e de ω . Além disso, houve dificuldade na identificação de picos referentes às partículas de Y_2O_3 devido à sua baixa fração de volume. Em contrapartida, as análises por EDS indicaram sua existência para ambas as ligas. Em termos de módulo de elasticidade, seus valores foram similares para as duas formas de adição, apresentando apenas uma leve redução para a liga na qual foi inserida o Y, em razão do menor teor de O. Os valores de dureza foram aumentados com adição de Y e de Y_2O_3 , devido ao refinamento microestrutural gerado pelo óxido (SONG *et al.*, 2013).

O efeito do Y em ligas de Ti foi também estudado por LI *et al.* (2019), que analisaram a influência das adições de 0; 0,5; 1; 2; 3; 4 e 5% em átomos na microestrutura e propriedades mecânicas da liga Ti-25Zr. Assim, foi observado que para as ligas com teores menores que 2% de Y, os difratogramas de raios X apresentaram apenas picos referentes à fase α -Ti, enquanto acima deste valor, foi verificada a fase α -Y com estrutura HC, a qual foi também investigada por microscopia eletrônica de transmissão (MET), conforme mostra a Figura 4.9.

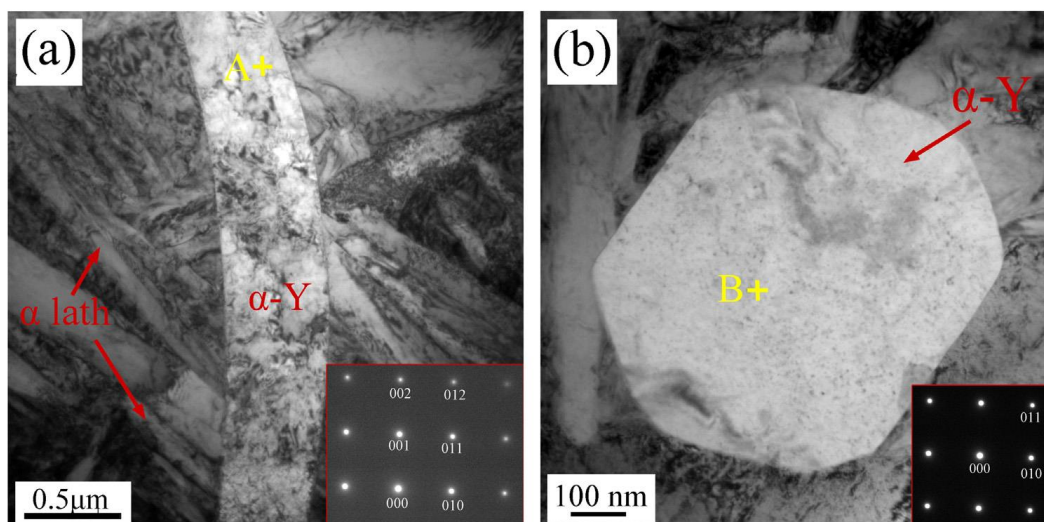


Figura 4.9. Imagem da partícula α -Y obtida por MET. a) Região de contorno de grão; b) Interior do grão. Adaptado de (LI *et al.*, 2019).

Os autores destacaram que as partículas de α -Y situadas ao longo dos contornos de grãos possuíam uma morfologia alongada (Figura 4.9 (a)), ao passo que em seus interiores, as partículas eram notoriamente esféricas (Figura 4.9 (b)) e homogeneamente distribuídas. Dessa maneira, foi ressaltado que o ítrio produz superresfriamento constitucional, o que estimula a nucleação da fase β , desempenhando uma ação significativa no refino de grão da liga. Apesar do Y possuir elevada afinidade com o oxigênio, não foram identificadas partículas de Y_2O_3 através das técnicas de caracterização utilizadas. Foi, portanto, sugerido que sua fração de volume é escassa, já que no processo de fundição de alto vácuo o teor de oxigênio é limitado.

Diante do exposto, confirma-se que a adição de Y em ligas de Ti-35Nb tem potencial para provocar melhorias na microestrutura e nas propriedades mecânicas, o que justifica o seu estudo.

4.4- EFEITO DA ADIÇÃO DE Nb E Y NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO TITÂNIO E DE LIGAS METÁLICAS

Na aplicação de uma liga como biomaterial, uma das características mais desfavoráveis é a sua degradação, que acontece em virtude da interação do material com os fluidos corporais ou fisiológicos que propiciam a existência de um ambiente adverso. Essa degradação enseja o problema da liberação de íons metálicos que podem ser prejudiciais ao organismo (CREMASCO *et al.*, 2008). Embora haja consideráveis avanços no aperfeiçoamento das propriedades mecânicas e na redução do módulo de elasticidade das ligas de Ti- β , ainda é preciso que ocorra progresso nas pesquisas envolvendo sua resistência à corrosão, incluindo o efeito de diferentes elementos de liga β -estabilizadores, uma vez que os estudos são limitados e é incontestável a necessidade de produzir implantes com vida útil mais longa, evitando cirurgias de revisão arriscadas e com custos elevados (AFZALI *et al.*, 2019).

Como dito anteriormente, o titânio e suas ligas possuem como característica a disposição espontânea de formar um filme de óxido (em especial TiO_2), que fornece proteção a sua superfície contra os processos corrosivos, em razão de ser termodinamicamente estável, possuir inércia química, além de baixa solubilidade em fluidos corporais. Em condições severas, a estabilidade da camada passiva pode ser rompida e os íons agressivos, como Cl^- podem promover corrosão acentuada no material, como acontece com a liga Ti-6Al-4V, que é a mais utilizada comercialmente. Neste caso, sua camada passiva sofre dissolução, ocorrendo a liberação de íons Al e V no corpo, os quais, por sua vez, são apontados como os principais responsáveis por ocasionarem distúrbios neurológicos, reações alérgicas e doença de Alzheimer (LIU *et al.*, 2017, MANAN *et al.*, 2017).

No corpo humano, as imediações do implante estão em contato com o fluido corporal que contém cátions Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ e K^+ , e ânions SO_4^{2-} , Cl^- , HCO_3^- e H_2PO_4^- . O pH do fluido corporal pode variar de alcalino para ácido por causa da presença desses íons e, assim sendo, o potencial de circuito aberto (E_{OCP}) engloba valores distintos em diferentes regiões da superfície do implante. Tal circunstância é capaz de ser a força motriz para aumentar a corrosão localizada e agilizar a taxa de degradação do material (FALLAHNEZHAD *et al.*, 2017).

À vista disso, enfatiza-se que as ligas de Ti do tipo β podem oferecer maiores níveis de resistência à corrosão no ambiente avaliado, dependendo de suas composições químicas e microestruturas (UREÑA *et al.*, 2018). Uma maneira de alcançá-los consiste em adicionar elementos de liga, como o nióbio (Nb), que é um metal válvula com grande capacidade de passivação (ROSALBINO *et al.*, 2012, LI e XU, 2017) e que desempenha papel significativo no aumento da resistência à corrosão em ligas de Ti (YILMAZ *et al.*, 2018), conforme mostra a Figura 4.10.

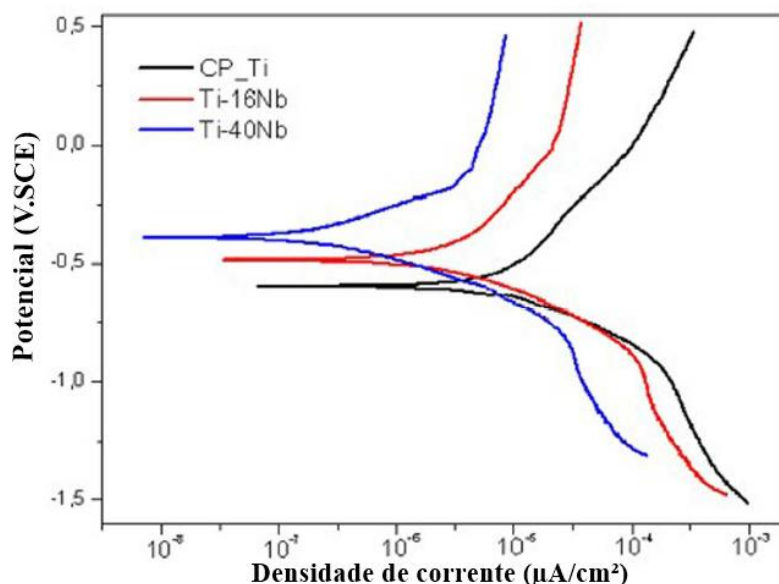


Figura 4.10. Curva de polarização potenciodinâmica enfatizando a adição de Nb. Adaptado de (YILMAZ *et al.*, 2018).

A estabilidade do filme de óxido passivo é um critério importante para a escolha de um material metálico para aplicações biomédicas. Esse filme de óxido formado na sua superfície, controla os processos físico-químicos e biológicos que ocorrem na interface do tecido-implante (TSUTSUMI *et al.*, 2009) e, por conseguinte, estabelece a biocompatibilidade da liga (GEETHA *et al.*, 2009).

Portanto, JI *et al.* (2020) avaliaram o efeito das adições de 0; 5; 10; 20 e 33,33 % em átomos de Nb na resistência à corrosão e na estabilidade do filme de óxido da liga Ti-50Zr no estado bruto de fusão. Os resultados de XPS evidenciaram que, à medida em que o Nb era incrementado na liga, seu teor no filme passivo era gradualmente aumentado, e isso tornava o filme de óxido cada vez mais espesso, denso, homogêneo e com menos defeitos. Outro fato destacado é que as adições de Nb aumentaram significativamente o potencial de corrosão (E_{cor}), mas a adição de 5% transformou a liga monofásica em uma

liga constituída por β , α e α'' , o que favoreceu a interação galvânica entre estas fases, sendo que as fronteiras da interfase α - β foram os locais preferenciais de dissolução. Apesar da interação galvânica, foi notado que a adição de Nb minimizou significativamente a densidade de corrente no meio fisiológico, reduziu a liberação de íons metálicos, conteve a inflamação crônica ao redor do implante e aumentou a resistência à corrosão (JI *et al.*, 2020).

METIKOŠ-HUKOVIĆ *et al.* (2003) compararam a influência do V e do Nb na passividade das ligas Ti-6Al-4V e Ti-6Al-6Nb através de ensaios eletroquímicos em meio de solução de Hanks à 37 °C e pH 6,9. As curvas de polarização (Figura 4.11) revelaram que a liga Ti-6Al-6Nb resiste à quebra do filme passivo sem a ocorrência de corrosão por pites até o potencial de 10 V, enquanto a liga Ti-6Al-4V apresentou ruptura do filme de óxido no potencial de 4 V. O melhor comportamento corrosivo da liga Ti-6Al-6Nb e a excelente passivação do seu filme de óxido foram atribuídos a uma diminuição na concentração de defeitos, em consequência da presença de íons Nb^{5+} , os quais aumentam o número de íons de oxigênio e anulam as vacâncias aniônicas.

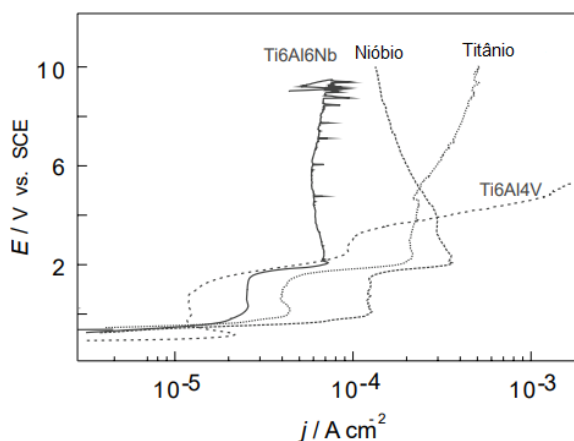


Figura 4.11. Polarização anódica das ligas Ti-6Al-4V, Ti-6Al-6Nb e do Ti e Nb puros. Adaptado de (METIKOŠ-HUKOVIĆ *et al.*, 2003).

A elevada resistência à corrosão do Nb é justificada através do diagrama de Pourbaix, visto na Figura 4.12, (POURBAIX, 1974), que considera o sistema nióbio-água à 25 °C. O diagrama representa as condições de estabilidade termodinâmica do Nb e revela uma região de imunidade e três domínios de passivação, sendo que na ausência de substâncias complexas solúveis, a região de corrosão é inexistente.

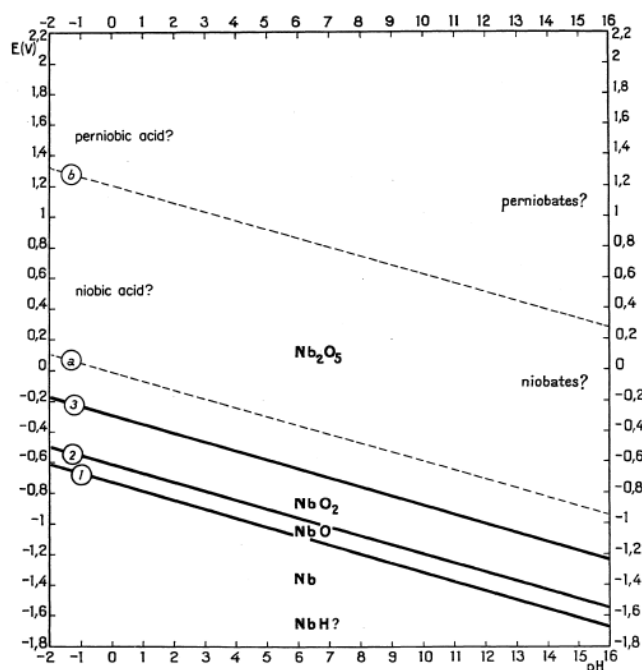


Figura 4.12. Diagrama de Pourbaix para o sistema nióbio-água à 25 °C. Adaptado de (POURBAIX, 1974).

Considerando o sistema Ti-Nb, foi investigado que em ligas contendo 34% em massa de Nb, a liberação de íons deste elemento está dentro dos níveis seguros para o corpo humano (LI *et al.*, 2010, ROMERO-RESENDIZ *et al.*, 2023). Em termos de resistência à corrosão, foi também mencionado o bom comportamento corrosivo da liga Ti-35Nb nas condições de resfriamento em forno e em água. Nesse sentido, suas curvas de impedância eletroquímica denotam que, tanto o módulo de impedância quanto o ângulo de fase, que são representados em função da frequência, são maiores para a liga resfriada em forno.

Portanto, verifica-se que ligas de Ti ainda apresentam muitos desafios no campo da corrosão, necessitando de estudos mais aprofundados. Para o caso do sistema Ti-Nb, vários elementos já foram adicionados para formar novas ligas na tentativa de elevar a resistência à corrosão. Alguns exemplos são: Ti-35Nb-5In (ROMERO-RESENDIZ *et al.*, 2023), Ti-20Nb-6Ta (PEDE *et al.*, 2022), Ti-13Nb-13Zr (KUMAR *et al.*, 2021), Ti-30Nb-xSn (MORAES *et al.*, 2014), Ti-Nb-Mo (CHELARIU *et al.*, 2014) e Ti-35Nb-xSi (TAVARES *et al.*, 2014).

No que diz respeito a adição de Y, são observados estudos em relação as ligas de níquel (Ni) (LI *et al.*, 2022, MAUREL *et al.*, 2000, XU *et al.*, 2018, LI *et al.*, 2015, DEEN *et al.*, 2012), de magnésio (Mg) (LI *et al.*, 2021, WANG *et al.*, 2009, SHI *et al.*, 2022,

JIA *et al.*, 2019, ZHANG *et al.*, 2022, LIU *et al.*, 2017), em aços (WANG *et al.*, 2014, WANG *et al.*, 2013, REN *et al.*, 2022) e de estanho (YANG *et al.*, 2021), os quais ponderam o efeito do Y nas microestruturas como refinador de grão e no aumento gerado nas propriedades mecânicas por dispersão de seu óxido. Infelizmente, em relação às ligas de Ti contendo ítrio, sua resistência à corrosão carece de mais estudos, uma vez que são escassos trabalhos com esses sistemas, principalmente com potencial aplicação biomédica. A partir daqui, serão abordadas algumas dessas investigações.

AHMADI e NOURI (2011) avaliaram a resistência ao desgaste e à corrosão da liga com memória de forma Ti-Ni com adições de 1, 2 e 5% de Y (% em massa) na condição fundida, baseados na alta afinidade do Y com o O e na possibilidade de formação de um filme de óxido passivo e aderente. Foi exteriorizado que as adições de Y na liga Ti-Ni proporcionaram maior dureza e maior resistência ao desgaste seco e corrosivo em soluções de água corrente, ácido sulfúrico e cloreto de sódio, respectivamente, sendo o melhor desempenho verificado para a liga Ti-Ni-2Y.

Já HAN *et al.* (2022) investigaram o comportamento corrosivo do compósito Ti/TiC/TiB reforçado com nanopartículas de Y_2O_3 em água do mar simulada, a partir da liga Ti-Al-Zr-Sn-Mo projetada para aplicação como material estrutural na área marinha. O objetivo inicial em inserir o Y_2O_3 consistia em favorecer o refinamento de grão e purificar a interface. Todavia, após observação dos resultados de polarização, foi visto que as nanopartículas de Y_2O_3 , precipitadas nos contornos de grãos da matriz de Ti, introduziram uma grande quantidade de microcélulas de corrosão devido à diferença de potencial, as quais atuaram como anodos, sendo responsáveis por acelerar a corrosão galvânica e por provocarem a redução do potencial de ruptura. Ao avaliar a parte real e imaginária da curva de impedância eletroquímica, o melhor comportamento foi atribuído a liga contendo Y, o que foi confirmado após ajustes, considerando o circuito equivalente proposto, devido a obtenção de maior resistência do filme passivo. A divergência de comportamento das ligas contendo Y_2O_3 foram explicadas ao levar em conta que, a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica é uma abordagem não destrutiva que introduz uma condição relativamente moderada durante as medições e os filmes passivos formados nos materiais são estáveis o suficiente no eletrólito analisado, enquanto na polarização o processo de corrosão é acelerado. Foi concluído que a adição

de Y_2O_3 inicialmente acelera a reação de corrosão, contudo, se beneficia da estabilidade a longo prazo.

Com o intuito de desenvolver uma nova liga com potencial aplicação em trocadores de calor, WON *et al.* (2021) exploraram o impacto das adições de 0,1; 0,5 e 3,0% em massa de Y sobre o refinamento dos grãos e na resistência à corrosão do Ti-CP em meio de água do mar simulada. As curvas de polarização mostraram que, no geral, os resultados foram similares, com exceção da faixa de passividade da liga Ti-3,0Y, que foi reduzida devido a grande quantidade de partículas α -Y precipitadas nas regiões intra e intergranulares. Nesse caso, salienta-se que, com base na teoria do potencial misto, a fase α -Y possui um potencial de redução menos nobre que o da matriz de Ti. A Figura 4.13 exibe as imagens das superfícies das ligas após 20 dias de imersão em NaCl 3,5%, onde pode-se observar uma maior formação de pites com o incremento de 3,0% de Y devido à dissolução desses precipitados grandes e numerosos, os quais fazem com que o Ti permaneça em um estado catódico, implicando na formação de um filme de óxido descontínuo.

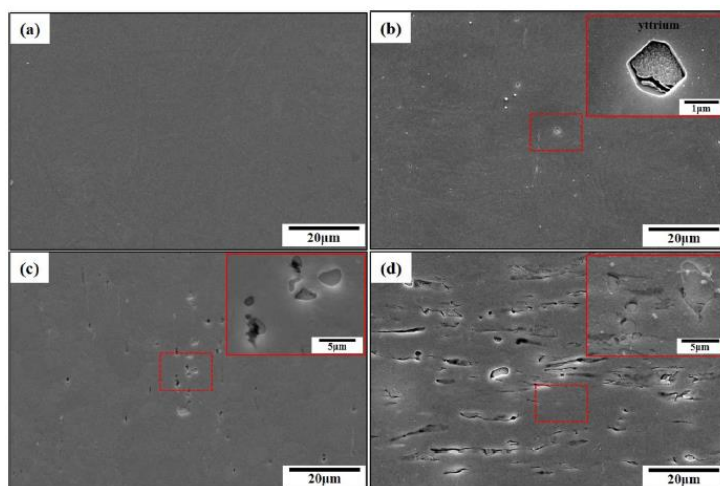


Figura 4.13. Imagens obtidas por MEV das ligas após 20 dias de imersão em NaCl 3,15%. a) Ti-CP; b) Ti-0,3Y; c) Ti-0,5Y; d) Ti-3,0Y. Adaptado de (WON *et al.*, 2021).

Um ponto de partida importante para entender o comportamento corrosivo em sistemas de ligas contendo Y corresponde a análise do diagrama de Pourbaix do Y, conforme mostra a Figura 4.14. O potencial de equilíbrio negativo do ítrio é elevado, tornando-o instável quando imerso em uma solução aquosa em qualquer faixa de pH. Ainda de acordo com a Figura 4.14, ressalta-se que a evolução do hidrogênio se processa simultaneamente com a formação do hidróxido de ítrio $Y(OH)_3$, de modo que, no ítrio, é

implementado uma camada de hidróxido quando o pH varia entre 6,5-8,5. Isto ocorre porque o Y_2O_3 é instável em relação ao $Y(OH)_3$, e a partir dos valores de entalpia de formação, há uma tendência de conversão espontânea do Y_2O_3 em $Y(OH)_3$.

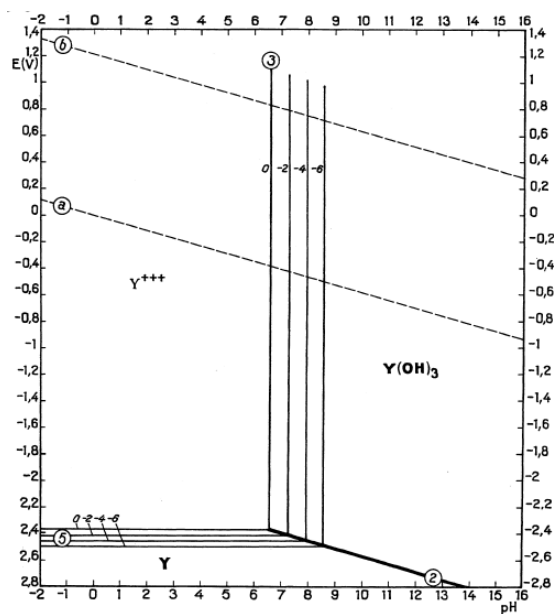


Figura 4.14. Diagrama de Pourbaix para o sistema ítrio-água à 25 °C. Adaptado de (POURBAIX, 1974).

MATOS (2022), que trabalhou com o mesmo grupo de ligas do presente estudo, apurou o efeito das adições de 0,15; 0,35 e 0,55% de Y (% em massa) na resistência à corrosão em meio de SBF da liga Ti-35Nb submetida à tratamento de solubilização seguido de resfriamento em água. Neste estudo, foi destacado que as adições de Y favoreceram a formação de uma camada de óxido mais resistiva, de maneira que ocorreram reduções das densidades de corrente crítica em relação à liga sem Y, com aumentos moderados nos potenciais de pite para as maiores adições de Y (0,35 % e 0, 55%), como mostra a Figura 4.15. O autor atribuiu essa melhoria ao aumento da fração das partículas de Y_2O_3 , uma vez que estas podem ser transformadas em $Y(OH)_3$.

A formação de $Y(OH)_3$ também foi proposta por LIU *et al.* (2017) para a liga binária Mg-Y a partir da dissolução do Y, conforme mostram as reações anódica (Equação 4.1) e catódica (Equação 4.2).



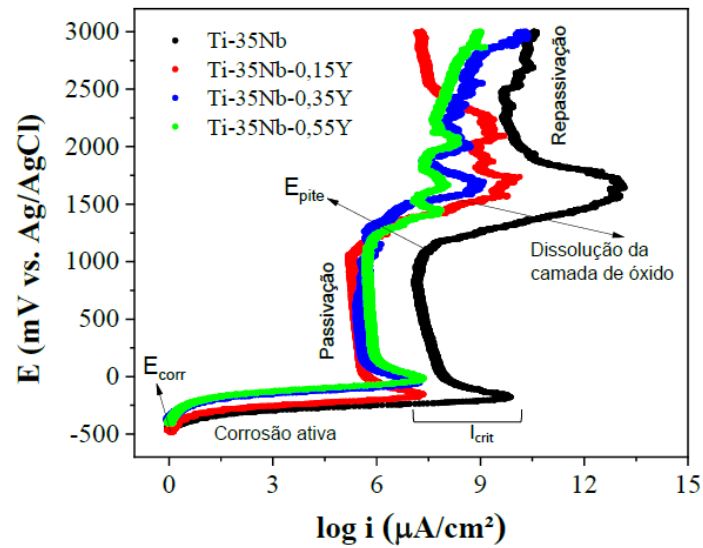


Figura 4.15. Curvas de polarização das ligas Ti-35Nb-xY em meio de SBF à temperatura ambiente. Adaptado de (MATOS, 2022).

Estes achados corroboram com o fato estabelecido que, à temperatura ambiente, os elementos terras reagem com o ar para formar óxidos estáveis. No entanto, tais filmes de óxido não são compactos, não havendo uma função protetora (MENG *et al.*, 2013).

CONCLUSÕES

Diante dos resultados explanados e discutidos, as principais conclusões foram:

- i) As ligas Ti-35Nb-(0; 0,15; 0,35; 0,55)Y (% em massa) na condição bruta de fusão foram constituídas majoritariamente pela fase β . As adições de Y favoreceram a formação de partículas Y_2O_3 como resultado da alta reatividade do Y com o O durante o processo de solidificação, sendo estas localizadas nos interiores e, principalmente, nos contornos de grãos na forma de bastões, onde seu tamanho e fração de volume aumentaram com o aumento do teor de Y;
- ii) O ítrio atuou como agente refinador de grãos da fase β nas ligas Ti-35Nb-xY na condição bruta de fusão, sendo o maior refinamento produzido quando 0,55% de Y foi adicionado, o que promoveu uma redução de 82 %, ou seja, os grãos grosseiros em torno de 613 μm da liga Ti-35Nb foram reduzidos para 110 μm na liga Ti-35Nb-0,55Y;
- iii) O refinamento de grãos nas ligas Ti-35Nb com adições de Y foi atribuído à atuação das partículas de Y_2O_3 como sítios de nucleação para os grãos primários da fase β durante a solidificação e à segregação do Y na interface S/L (em ligas contendo 0,35 e 0,55% de Y), que: (1) promove um superresfriamento constitucional estimulando a nucleação à frente desta interface; (2) gera uma tensão superficial que particiona as ramificações dendríticas, aumentando ainda mais o número de núcleos;
- iv) As ligas Ti-35Nb-xY resfriadas em forno após homogeneização foram constituídas pelas fases β e α , sendo esta última observada predominantemente nos contornos de grãos e subgrãos. Com as adições de Y foram identificadas as fases Y_2O_3 (sobretudo nos contornos de grãos) e ω . Nas ligas contendo 0,35 e 0,55% de Y ainda houve a formação de α -Y, o que levou a considerar a existência da estrutura eutetóide α -Ti + α -Y nestas composições;

- v) Uma manutenção do tamanho médio dos grãos foi observada para as ligas contendo 0,15 e 0,35% de Y após tratamento térmico à 1000 °C durante 8 h, a qual foi atribuída às partículas de Y_2O_3 que atuaram na fixação dos contornos impedindo o crescimento dos grãos β . Isso não foi notado na liga com 0,55% de Y, que apresentou um aumento significativo em consequência da maior fração de volume destas partículas, o que não permite um controle apropriado.
- vi) Para a condição bruta de fusão, as adições de Y promoveram uma queda brusca nos valores de dureza em relação à liga Ti-35Nb, uma vez que a formação de Y_2O_3 reduziu os teores de oxigênio na matriz, o que resultou na perda de endurecimento por solução sólida.
- vii) Nas ligas resfriadas em forno, a adição de 0,15% de Y promoveu um aumento significativo no valor de dureza em relação a liga Ti-35Nb devido à precipitação de ω . Para teores mais altos de Y, ocorreu um decréscimo nos valores médios de dureza, o que foi atribuído à redução de seus precipitados e aumento da fração de volume de α -Ti;
- viii) Para ambas as condições, foi verificado que o maior refinamento dos grãos com o aumento das adições de Y não promoveu melhorias significativas na dureza, e que a formação de partículas de Y_2O_3 com tamanhos grosseiros e distribuição heterogênea não permitiram um efeito de endurecimento por dispersão de seus óxidos;
- ix) Para a condição de resfriamento em forno, as adições de Y na liga Ti-35Nb elevaram os valores de módulo de elasticidade em consequência da formação da fase ω . O perfil da curva mostrou que um equilíbrio foi alcançado para teores de 0,35 e 0,55% de Y possuindo estas ligas um leve aumento de E em relação à de 0,15% de Y. Esse comportamento foi atribuído ao aumento da fração de volume das partículas de Y_2O_3 e, possivelmente da fase α -Ti, além da redução da densidade de precipitados de ω com os incrementos de Y.
- x) Os ensaios eletroquímicos e os tratamentos estatísticos mostraram que a presença de ítrio e o tratamento térmico praticamente não influenciam a resistência à corrosão das ligas Ti-35Nb-xY avaliadas neste estudo.

- xi) As imagens de MEV relevaram que as ligas sofrem corrosão por pite, mas não apresentam corrosão por fresta e intergranular após os ensaios de cronoamperometria e curvas de polarização anódica.
- xii) Os elementos de fase constante, α e Q_{eff} , comprovaram o comportamento capacitivo das camadas de óxidos formadas sobre as ligas. Revelaram ainda que na faixa de potencial do corpo humano, embora pites sejam observados a camada de óxido se mantém estável e comportamento capacitivo é mantido.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- i) Investigar a formação da estrutura eutetóide (α -Ti+ α -Y) nas ligas Ti-35Nb-0,35Y e Ti-35Nb-0,55Y resfriadas em forno através de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET);
- ii) Determinar as frações de volume das fases presentes nas ligas em ambas as condições por meio do refinamento de Rietveld;
- iii) Avaliar a influência dos diferentes teores de Y na precipitação da fase ω , sua distribuição e morfologia através de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) nas ligas Ti-35Nb-xY resfriadas em forno;
- iv) Investigar os efeitos da fragmentação das partículas de Y_2O_3 através da conformação mecânica sobre as propriedades mecânicas das ligas Ti-35Nb-xY;
- v) Verificar o efeito da temperatura na resistência à corrosão das ligas Ti-35Nb-xY brutas de fusão e resfriadas em forno;
- vi) Analisar o efeito da adição de Y na estabilidade dos filmes de óxidos das ligas Ti-35Nb brutas de fusão e resfriadas em forno, mediante determinação da composição química por Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS);
- vii) Analisar as características das camadas de óxidos através das técnicas eletroquímicas de voltametria cíclica e Mott-Schottky.
- viii) Avaliar o efeito da adição de maiores teores de Y na resistência à corrosão das ligas Ti-35Nb-xY.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

AFZALI, P., GHOMASHCHI, R., OSKOU EI, R. H., 2019, “On the Corrosion Behaviour of Low Modulus Titanium Alloys for Medical Implant Applications: A Review”, *Metals*, v. 9, n. 8 (Ago), pp. 878.

AHMADI, H., NOURI, M., 2011, “Effects of Yttrium Addition on Microstructure, Hardness and Resistance to Wear and Corrosive Wear of TiNi Alloy”, *Journal of Materials Science & Technology*, v. 27, n. 9 (Set), pp. 851-855.

AHMADY, A. R., EKHLASI, A., NOURI, A., *et al.* 2023, “High entropy alloy coatings for biomedical applications: A review”, *Smart Materials in Manufacturing*, v. 1, pp. 100009.

ALANEME, K. K., KAREEM, S. A., OZAH, B. N., *et al.* 2022, “Application of finite element analysis for optimizing selection and design of Ti-based biometallic alloys for fractures and tissues rehabilitation: a review”, *Journal of Materials Research and Technology*, v. 9, (Jul–Ago), pp. 121-139.

ALBERTA, L. A., VISHNU, J., HARIHARAN, A., *et al.* 2022, “Novel low modulus beta-type TiNb alloys by gallium and copper minor additions for antibacterial implant applications”, *Journal of Materials Research and Technology* v. 20, pp. 3306-3022.

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

ALJOURANI, J., RAEISSI, K., GOLOZAR, M. A. “Benzimidazole and its derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in 1M HCl solution”, *Corrosion Science* v. 51, (Ago), pp. 1836-1843.

- ALKHATEEB, E., VIRTANEN, S., 2005, “Influence of surface self-modification in Ringer’s solution on the passive behavior of Titanium”, *Journal of Biomedical Materials Research A*, v. 75, n. 4 (Dez), pp. 934–940.
- ANTUNES, R.A., SALVADOR, C.A.F., OLIVEIRA, M.C.L., 2018, ”Materials Selection of Optimized Titanium Alloys for Aircraft Applications”, *Materials Research* v. 21, n. 2 (Jan), pp. 1-9.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT. NBR. ISO. ABNT NBR/ISO 23317-17: Implantes para cirurgia- Avaliação in vitro da capacidade de formação de apatita de materiais de implante. Rio de Janeiro: ABNT, 2017.
- ASTM E112-13, Standard Test Methods for Determining Average Grain Size, 2013, ASTM International, West Conshohocken, PA.
- ATAPOUR, M., PILCHAK, A., FRANKEL, G. S., *et al.* 2010, “Corrosion behavior of Ti-6Al-4V with different thermomechanical treatments and microstructures”, *Corrosion* v. 66, pp. 065004.
- BANERJEE, D., WILLIAMS, J. C., 2013, “Perspectives on Titanium Science and Technology”, *Acta Materialia* v. 61, pp. 844-879.
- BAO, X., JUMA, T., LI, X., *et al.* 2022, “ β duplex phase Ti-Zr-Nb-Ag alloys with impressive mechanical properties, excellent antibacterial and good biocompatibility”, *Journal of Materials Research and Technology* v. 19, pp. 5008-5016.
- BAOHUI, L., FANTAO, K., YUYONG, C., 2006, “Effect of Yttrium Addition on Microstructures and Room Temperature Tensile Properties of Ti-47Al Alloy”, *Journal of Rare Earths*, v. 24, n. 3 (Jun), pp. 352-356.
- BAY, Y., GAI, X., LI, S. *et al.* 2017, “Improved corrosion behaviour of electron beam melted Ti-6Al-4V alloy in phosphate buffered saline”, *Corrosion Science*, v. 123, (Jul), pp. 289-296.
- BÖNISCH, M., 2016, *Structural properties, deformation behavior and thermal stability of martensitic Ti-Nb alloys*. Dissertação de M.Sc., Technische Universität Dresden, Dresden, Alemanha.

- BRUNETTE, D. M., TENGVALL, P., TEXTOR, M., *et al.* 2001, *Titanium in Medicine Material Science, Surface Science, Engineering, Biological Responses and Medical Applications*, 1 ed. Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag.
- CAMPO, K. N., FREITAS, C. C., LOPES, E. S. N., *et al.* 2022, “Microstructure and mechanical behavior of Ti–Cu alloys produced by semisolid processing”, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* v. 32, pp. 3578–3586.
- CASTRO, V. LEGUEY, T., MUÑOZ, A., *et al.* 2005, “Relationship between hardness and tensile tests in titanium reinforced with yttria nanoparticles”, *Materials Science and Engineering A* v. 400–401, (Jul), pp. 345–348.
- CASTRO, V., LEGUEY, T., MUÑOZ, A., *et al.* 2006, “Microstructure and tensile properties of Y₂O₃-dispersed titanium produced by arc melting”, *Materials Science and Engineering A* v. 422, (Fev), pp. 189-197.
- CHELARIU, R., BOLAT, G., IZQUIERDO, J., *et al.* 2014, “Metastable beta Ti-Nb-Mo alloys with improved corrosion resistance in saline solution”, *Electrochimica Acta*, v. 137, n. 10 (Ago), pp. 280-289.
- CHEN, Y. Y., LI, B. H., KONG, F. T., Microstructural refinement and mechanical properties of Y-bearing TiAl alloys”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 457, pp. 265-269.
- CHEN, Y-Y., SI, Y-F., KONG, F-T., *et al.* 2006, “Effects of yttrium on microstructures and properties of Ti- 17Al-27Nb alloy”, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* v. 16, pp. 316-320.
- CHOU, K., LI, N., MARQUIS, E. A., 2021, “Enhanced work hardening from oxygen stabilized ω precipitates in an aged metastable β Ti-Nb alloy”, *Acta Materialia*, v. 220, (Nov), pp. 117302.
- CORREA-ROSSI, M., ROMERO-RESENDIZ, L., LEAL-BAYERLEIN, D., *et al.* 2022. “Mechanical, Corrosion, and Ion Release Studies of Ti-34Nb-6Sn Alloy with Comparable to the Bone Elastic Modulus by Powder Metallurgy Method”, *Powders*, v. 1, n. 1 (Jan), pp. 3-17.

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

DALMAU, A., GUÍNÓN PINA, V. G., DEVESA, F., *et al.* 2015, “Electrochemical behavior of near-beta titanium biomedical alloys in phosphate buffer saline solution”, *Materials Science and Engineering C* v. 48, (Mar), pp. 55-62.

DAS, B. K., JHA, D. N., SAHU, S. K., *et al.* 2022. “Analysis of Variance (ANOVA) and Design of Experiments”, In book: *Concept Building in Fisheries Data Analysis*, (Out), pp. 119-136.

DEEN, K. M., AFZAL, N., AHMAD, R., *et al.* 2012, “Intergranular pitting tendency of yttrium implanted Inconel 600 in acidic chloride media”, *Surface and Coatings Technology*, v. 212, (Nov), pp. 61-66.

DONACHIE JR, M. J., 2000, *Titanium: A Technical Guide*. 2 ed. Ohio, ASM International.

EISENBARTH, E., VELTEN, D., MULLER, M., *et al.* 2004, “Biocompatibility of beta-stabilizing elements of titanium alloys”, *Biomaterials* v. 25, n. 26 (Nov), pp. 5705-5713.

Ellingham diagram tutorial and interactive diagram. University of Cambridge Disponível em: https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/ellingham_diagrams/interactive.php. Acesso realizado em 26 de Novembro 2022.

FALLAHNEZHAD, K., OSKOEI, R. H., BADNAVA, H., *et al.* 2017, “An adaptive finite element simulation of fretting wear damage at the head-neck taper junction of total hip replacement: The role of taper angle mismatch”, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, v. 75, (Nov), pp. 58-67.

FARRAHNOOR, A., Zuhailawati, Hussain., 2021, "Review on the mechanical properties and biocompatibility of titanium implant: The role of niobium alloying element", *International Journal of Materials Research*, v. 112, n. 6 (Jun), pp. 505-513.

FROES, F. H., 2015, *Titanium Physical Metallurgy Processing and Applications*. Ohio, ASM Internacional.

- GEETHA, M., KAMACHI-MUDALI, U., GOGIA, A., *et al.* 2004, “Influence of microstructure and alloying elements on corrosion behavior of Ti–13Nb–13Zr alloy”, *Corrosion Science* v. 46, (Abr), pp. 877–892.
- GEETHA, M., SINGH, A. K., ASOKAMANI, R., *et al.* 2009, “Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – a review”, *Progress in Materials Science*, v. 54, n. 3 (Mai), pp. 397-425.
- GENTIL, V., 2007, *Corrosão*, 5 ed. Rio de Janeiro, LTC.
- GOMES C. C., MOREIRA, L. M., SANTOS, V. J. S. V., *et al.* 2011, “Assessment of the genetic risks of a metallic alloy used in medical implants”, *Genetics and Molecular Biology*, v. 34, n. 1, pp. 116–121.
- GU, X., CAO, F., LIU, N., *et al.* 2020, “Microstructural evolution and mechanical properties of a high yttrium containing TiAl based alloy densified by spark plasma sintering”, *Journal of Alloys and Compounds* v. 819, pp. 153264.
- GUO, Y., JIA, L., ZHANG, H., *et al.* 2018, “Enhancing the oxidation resistance of Nb-Si based alloys by yttrium addition”, *Intermetallics* v. 101, pp. 165-172.
- HAN, G., PARK, H-K., KIM, H-K., *et al.* 2020, “Yttrium segregation induced grain growth inhibition during recrystallisation in binary titanium alloys”, *Materials Science and Engineering: A* v. 779, (Mar), pp. 139137.
- HAN, J., ZENG, X., YU, Y., *et al.* 2022, “Corrosion behavior of Y₂O₃ reinforced Ti/TiC/TiB composite in simulated seawater and its dry friction performance”, *Journal of Materials Research and Technology*, v. 20, (Set-Out), pp. 3875-3890.
- HAN, M-K., KIM, J-Y., HWANG, M-J., *et al.* 2015, “Effect of Nb on the Microstructure, Mechanical Properties, Corrosion Behavior, and Cytotoxicity of Ti-Nb Alloys”, *Materials* v. 8, (Set), pp. 5986-6003.
- HANUSZ, Z., Zieliński, W., Tarasinska, J., 2016, “Shapiro–Wilk Test with Known Mean”, *REVSTAT – Statistical Journal*, v. 14, n. 1 (Fev), pp. 89–100.
- HAZWANI, M. R. S. N., LIM, L. X., LOCKMAN, Z., *et al.* 2022, “Fabrication of titanium-based alloys with bioactive surface oxide layer as biomedical implants: Opportunity and challenges”, *The Nonferrous Metals Society of China*, v. 32, n. 1 (Jan), pp. 1-44.

HE, W., ZHANG, E., YANG, K., 2010, “Effect of Y on the bio-corrosion behavior of extruded Mg–Zn–Mn alloy in Hank’s solution”, *Materials Science and Engineering: C*, v. 30, n. 1 (Jan), pp. 167–174.

HEIDERSBACH, K. L. 1998, *An evaluation of the corrosion performance of magnesium-yttrium and yttrium-magnesium nonequilibrium alloys*, Ph.D. Tese em Ciência e Engenharia Mecânica, The Pennsylvania State University, University Park, PA.

HIEDA, J., NIINOMI, M., NAKAI, M., *et al.* 2013, “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 (Mai), pp. 1361-1367.

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

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

HUANG, J., LI, Z., LIAW, B. Y., *et al.* 2016, “Graphical analysis of electrochemical impedance spectroscopy data in Bode and Nyquist representations”, *Journal of Power Sources* v. 309, (Mar), pp. 82-98.

HUANG, Y., SHIH, H., MANSFELD, F., 2010, “Concerning the use of constant phase elements (CPEs) in the analysis of impedance data”, *Materials and Corrosion*, v. 61, n. 4 (Abr), pp. 302-305.

HUMPHRYS, F. J., HATHERLY, M., 2003, *Recrystallization and Related Annealing Phenomena*. 2 ed. pp. 365 Oxford, Pergamon Press.

HWANG, M. J., CHOI, H. R., KOOK, M. S. *et al.* 2014, “Investigation of passivation and galvanic corrosion of Ti–Nb alloys and pure Titanium”, *Materials and Corrosion* v. 66, (Ago), pp. 783-789.

IJIMA, Y., NAGASE, T., MATSUGAKI, A., *et al.* 2021, “Design and development of Ti–Zr–Hf–Nb–Ta–Mo high-entropy alloys for metallic biomaterials”, *Materials & Design*, v. 202, (Abr), pp. 109548.

ISO 3696/1987. Water for analytical laboratory use — Specification and test methods. International Organization for Standardization, 1987.

JESUS, T. J. M., 2020, Influência das adições de Y e Ti sobre a microestrutura, comportamento mecânico e resistência à corrosão da liga Fe-25Cr. Dissertação de M.Sc., P²CEM/UFS, São Cristóvão, SE, Brasil.

Ji, P. F., Li, B., Chen, B. H., *et al.* 2020, “Effect of Nb addition on the stability and biological corrosion resistance of Ti-Zr alloy passivation films”, *Corrosion Science*, v. 170, (Jul), pp. 108696.

Jia, Q-G., Han, S., Sun, Y., *et al.* 2019, “Effect of yttrium addition on the microstructure and corrosion resistance of Mg–Zn–Zr alloys”, *Materials Science and Engineering Technology*, v. 50, n. 11 (Nov), pp. 1391-1398.

Jiao, L., Feng, Q., He, S., *et al.*, 2022, “Direct oxygen removal from titanium aluminide scraps by yttrium reduction”, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* v. 22, n. 7 (Jul), pp. 2428-2437.

Ke, Y., Duan, H., Sun, Y. 2010, “Effect of yttrium and erbium on the microstructure and mechanical properties of Ti–Al–Nb alloys”, *Materials Science and Engineering A* v. 528, (Nov), pp. 220-225.

Kim, H. Y., Ikehara, Y., Kim, J. I., *et al.* 2006, “Martensitic transformation, shape memory effect and superelasticity of Ti-Nb binary alloys”, *Acta Materialia*, v. 54, (Mai), pp. 2419-2429.

Kokubo, T., Takadama, H. 2006, “How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?”, *Biomaterials*, v. 27, n. 15 (Mai), pp. 2907-2915.

Kolli, R. P., Herzing, A. A., Ankem, S. 2016, “Characterization of yttrium-rich precipitates in a titanium alloy weld”, *Materials Characterization* v. 122. pp. 30-35.

Kumar, P., Mahobia, G. S., Mandal, S., *et al.* 2021, “Enhanced corrosion resistance of the surface modified Ti-13Nb-13Zr alloy by ultrasonic shot peening”, *Corrosion Science*, v. 189, n. 15 (Ago), pp. 109597.

Lampman, S. 1990, *Wrought Titanium and Titanium Alloys*. In: ASM Handbook, Properties and selection: nonferrous alloys and special-purpose material- Volume 2. 10 ed. Ohio, ASM International.

- LEE, C. M., HO, W. F., JU, C. P., *et al.* 2002, “Structure and Properties of Titanium-25Niobium-x Iron Alloys”, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, v. 13, (Jul), pp. 695-700.
- LEE, C. M., JU, C. P., LIN, J. H. C., 2002, “Structure–property relationship of cast Ti–Nb alloys”, *Journal of Oral Rehabilitation*, v. 29, n. 4 (Nov), pp. 314-322.
- LEE, Y.T. WELSCH, G., 1990, “Young’s modulus and damping of Ti-6Al-4V alloy as a function of heat treatment and oxygen concentration”, *Materials Science and Engineering A*, v. 128, (Ago), pp. 77-89.
- LEYENS, C., PETERS, M., 2003, *Titanium and Titanium Alloys. Fundamentals and Applications*. 1 ed. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGA, Weinheim.
- LI, J., CHEN, Z., JING, J., *et al.* 2021, “Effect of yttrium modification on the corrosion behavior of AZ63 magnesium alloy in sodium chloride solution”, *Journal of Magnesium and Alloys*, v. 9, n. 2 (Mar), pp. 613-626.
- LI, J., HE, Y., SHI, W., *et al.* 2022, “Different passivation behavior between α and β phases of Ti-6Al-4V in HCl solutions under oxygenated/deoxygenated conditions”, *Applied Surface Science* v.604, (Dez), pp.154539.
- LI, Q., YANG, Z., XIA, C., *et al.* 2019, “Effects of Y addition on microstructure and mechanical properties of Ti-25Zr alloys”, *Materials Science and Engineering: A* v. 748, (Mar), pp. 236–243.
- LI, X., LENG, B., YE, X., *et al.* 2022, “Effect of yttrium content on the corrosion behavior of nickel-based UNS N10003 alloy in high-temperature molten LiF–NaF–KF salt”, *Corrosion Science*, v. 194, (Jan), pp. 109940.
- LI, X-L., HE, S., ZHOU, X., *et al.* 2015, “High-temperature corrosion behavior of Ni–16Mo–7Cr–4Fe superalloy containing yttrium in molten LiF–NaF–KF salt”, *Journal of Nuclear Materials*, v. 464, (Set), pp. 342-345.
- LI, Y., WONG, C., XIONG, J., *et al.* 2010, “Cytotoxicity of titanium and titanium alloying elements”, *J Dent Res.*, v. 89, n. 5 (Mai), pp. 493-497.
- LI, Y., XU, J. 2017, “Is niobium more corrosion-resistant than commercially pure titanium in fluoride-containing artificial saliva?” *Electrochimica Acta*, v. 233, (Abr), pp. 151-66.

LIAO, H., WU, M., DENG, D., *et al.* 2022, “Effects of Ti content on the microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of Ti_xZrNb alloys”, *Journal of Materials Research and Technology*, v. 19, (Ago), pp. 1433-1443.

LIN, W., WANG, L. XUE, X., *et al.* 2013, “Microstructure evolution and mechanical properties of a Ti-35Nb-3Zr-2Ta biomedical alloy processed by equal channel angular pressing (ECAP)”, *Materials Science & Engineering C Materials for Biological Applications*, v.33, (Dez), pp. 4551-4561.

LIU, D., YANG, D., LI, X., *et al.*, 2019, “Mechanical properties, corrosion resistance and biocompatibilities of degradable Mg-RE alloys: A review”, *Journal of Materials Research and Technology*, v. 8, n. 1 (Jan-Mar), pp. 1538-1549.

LIU, H., NIINOMI, M., NAKAI, M., *et al.* 2017, “Improved fatigue properties with maintaining low young’s modulus achieved in biomedical beta-type titanium alloy by oxygen addition”, *Materials Science and Engineering: A*, v. 704, (Set), pp. 10-17.

LIU, M., SCHMUTZ, P.; UGGOWITZER, P. J., *et al.* 2010, “The influence of yttrium (Y) on the corrosion of Mg–Y binary alloys”, *Corrosion Science* v. 52, (Nov), pp. 3687-3701.

LIU, X., SHAN, D., SONG, Y., *et al.* 2017, “Influence of yttrium element on the corrosion behaviors of Mg–Y binary magnesium alloy”, *Journal of Magnesium and Alloys*, v. 5, n. 1 (Mar), pp. 26-34.

LIU, Y., LIU, Y., WANG, B., *et al.* 2012, “Rare earth element: is it a necessity for PM Ti alloys?”, *Key Engineering Materials*, v. 520, (Ago), pp. 41-48.

LOU, J., 2015, *Effects of powder conditioning on the quality, microstructure and mechanical properties of sintered titanium alloys*. Tese de D.Sc., The University of Waikato, Hamilton, Nova Zelândia.

LU, J., GE, P., LI, Q., *et al.* 2017, “Effect of microstructure characteristic on mechanical properties and corrosion behavior of new high strength Ti-1300 beta titanium alloy”, *Journal of Alloys and Compounds* v. 727, (Dez), pp. 1126-1135.

LUAN, J. H., JIAO, Z. B., LIU, W. H., *et al.* 2017, “Compositional and microstructural optimization and mechanical-property enhancement of cast Ti alloys based on Ti-6Al-4V alloy”, *Materials Science and Engineering: A* v. 704, pp. 91-101.

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

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

MANAM, N. S., HARUN, W. S. W., SHRI, D. N. A., *et al.* 2017, “Study of corrosion in biocompatible metals for implants: A review”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 701, (Abr), pp. 698-715.

MANIVASAGAM, G., DHINASEKARAN, D., RAJAMANICKAM, A., 2010, “Biomedical Implants: Corrosion and its Prevention - A Review”, *Recent Patents on Corrosion Science*, v. 2, (Jun), pp. 40-54.

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

MATOS, G. R. L., 2022, *O efeito das adições de Y na microestrutura, comportamento mecânico e resistência à corrosão da liga Ti-35Nb para aplicações biomédicas*. Dissertação de M.Sc., P²CEM/UFS, São Cristóvão, SE, Brasil.

MAUREL, F., Leblanc, P., KNOSP, B., *et al.* 2000, “Effect of yttrium on the corrosion of AB₅-type alloys for nickel–metal hydride batteries”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 309, n. 1–2 (Set), pp. 88-94.

MENG, J., SUNN, W., TIAN, Z., *et al.* 2013, “Corrosion performance of magnesium (Mg) alloys containing rare-earth (RE) elements”, *Corrosion Prevention of Magnesium Alloys*, pp.38–60.

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

MILOŠEV, I., ŽERJAV, G., MORENO, J. M. C., *et al.* 2013, “Electrochemical properties, chemical composition and thickness of passive film formed on novel Ti–20Nb–10Zr–5Ta alloy”, *Electrochimica Acta*, v. 99, (Jun), pp. 176-189.

- MORAES, P. E. L., CONTIERI, R. J., LOPES, E. S. N., *et al.* 2014, “Effects of Sn addition on the microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of Ti–Nb–Sn alloys”, *Materials Characterization*, v. 96, (Out), pp. 273-281.
- MUSADAQ, Y. M., NAJI, G. A-H., AL-DEEN, H. H. J. J., 2023, “Effect of Yttrium Addition on Mechanical and Physical Properties of Ti15Mo Alloy as an Implant Material”, *Journal of Medicinal and Chemical Science* v. 6, pp. 986-999.
- NOËL, J. J., EBRAHIMI, N., SHOESMITH, D. W., 2018, “Corrosion of Titanium and Titanium Alloys”, *Encyclopedia of Interfacial Chemistry: Surface Science and Electrochemistry* v. 6, pp. 192–200.
- OKAMOTO, H. SCHLESINGER, M. E., MUELLER, E. M. 2016, *Alloy Phase Diagrams Volume 3*, 1 ed. ASM International.
- OPENSTAX., 2015, Chemistry. Xan Edu Publishing Inc, Texas, USA.
- ORAZEM, M. E., PÉBÈRE, N., TRIBOLLET, B., 2006, “Enhanced Graphical Representation of Electrochemical Impedance Data”, *Journal of The Electrochemical Society*, v. 153, n. 4 (Fev), pp. B129-B136.
- ORAZEM, M. E., TRIBOLLET, B., 2008, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. New Jersey, John Wiley & Sons, Inc.
- OZAKI, T., MATSUMOTO, H., WATANABE, S., *et al.* 2004, “Beta Ti Alloys with Low Young’s Modulus”, *Materials Transactions*, v. 45, n. 8, pp. 2776- 2779.
- PALUMBO, G., ERB, U., 1999, “Enhancing the Operating Life and Performance of Lead-Acid Batteries via Grain-Boundary Engineering”, *MRS Bulletin*, v. 24, n. 11 (Nov), pp. 27-32.
- PEDE, D., LI, M., VIROVAC, L., *et al.* 2022, “Microstructure and corrosion resistance of novel β -type titanium alloys manufactured by selective laser melting”, *Journal of Materials Research and Technology*, v. 19, (Jul-Ago), pp. 4598-4612.
- PILZ, S., HARIHARAN, A., GÜNTHER, F., *et al.* 2023, “Influence of isothermal omega precipitation aging on deformation mechanisms and mechanical properties of a β -type Ti-Nb alloy”, *Journal of Alloys and Compounds* v. 930, (Jan), pp. 167309.

- POORGANJI, B., KAZAHARI, A., NARUSHIMA, T., *et al.* 2010, “Effect of yttrium addition on grain growth of α , β and $\alpha+\beta$ titanium alloys”, *Journal of Physics: Conference Series* v. 240, (Jul), pp. 012170.
- POURBAIX, M., 1974, “Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions”, 2 ed., Houston, Texas, NACE International Cebelcor.
- REN, H., ZHANG, X., CHENG, Y., *et al.* 2022, “Synergistic effects of Si and Y on corrosion behavior of cast cladding steels by pre-laying Y powder for nuclear applications in static liquid LBE”, *Journal of Nuclear Materials*, v. 566, (Ago), pp. 153781.
- REZAEI, B., IRANNEJAD, N., 2019, “Electrochemical detection techniques in biosensor applications”. In: *Electrochemical Biosensors*, Elsevier, pp. 11-43.
- ROMERO-RESENDIZ, L., ROSSI, M. C., Seguí-Esquembre, C., *et al.* 2023, “Development of a porous Ti–35Nb–5In alloy with low elastic modulus for biomedical implants”, *Journal of Materials Research and Technology*, v. 22, (Jan-Fev), pp. 1151-1164.
- RONOH, K., MWEMA, F., DABEES, S., *et al.* 2022, “Advances in sustainable grinding of different types of the titanium biomaterials for medical applications: A review”, *Biomedical Engineering Advances*, v. 4, (Dez), pp. 100047.
- ROSALBINO, F., DELSANTE, S., BORZONE, G., *et al.* 2012, “Influence of noble metals alloying additions on the corrosion behaviour of titanium in a fluoride-containing environment. *J Mater Sci Mater Med.*, v. 23, n. 5 (Mai), pp. 1129-1137.
- SAFAVI, M. S., Bordbar-Khiabani, A., WALSH, F. *et al.* 2023, “Surface modified NiTi smart biomaterials: Surface engineering and biological compatibility”, *Current Opinion in Biomedical Engineering*, v. 25, (Mar), pp. 100429.
- SANTOS, D. R., PEREIRA, M. S., CAIRO, C. A. A ., *et al.* 2008, Isochronal sintering of the blended elemental Ti–35Nb alloy”, *Materials Science and Engineering A*, v. 472, n. 1-2 (Jan), pp. 193–197.
- SANTOS, L. U., CAMPO, K. N., CARAM, R., *et al.* 2021, “Oxygen addition in biomedical Ti–Nb alloys with low Nb contents: Effect on the microstructure and mechanical properties”, *Materials Science & Engineering A*, v. 823, (Ago), pp. 141750.

- SASTRY, S. M. L., MESCHTER, P. J., O'NEAL, J. E. 1984, "Structure and properties of rapidly solidified dispersion-strengthened titanium alloys: Part I. Characterization of dispersoid distribution, structure, and chemistry", *Metallurgical Transactions A* v. 15A, (Jul), pp.1451–1463.
- SHI, L., YAN, Y., SHAO, C., *et al.* 2022, "The influence of yttrium and manganese additions on the degradation and biocompatibility of magnesium-zinc-based alloys: *In vitro* and *in vivo* studies", *Journal of Magnesium and Alloys*, (Jul), pp. 1-17.
- SIDDIQUI, M. A., ULLAH, I., KOLAWOLE, S. K., *et al.*, 2021, "Study the existing form of copper (p-type oxide/segregation) and its release mechanism from the passive film of Ti-7Cu alloy", *Corrosion Science*, v. 190, pp. 109693.
- SONG, X., WANG, L., NIINOMI, M., *et al.* 2013, "Comparison of mechanical properties of a biomedical β Titanium alloy added with pure rare earth and rare earth oxides", *Materials Science Forum*, v. 750, (Mar) , pp. 147-151.
- SOUZA, S. A. S. A., 2008, *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.
- SOUZA, S. A., MANICARDI, R. B., FERRANDINI, P. L., *et al.* 2010, "Effect of the addition of Ta on microstructure and properties of Ti–Nb alloys", *Journal of Alloys and Compounds* v. 504, n. 2 (Ago), pp. 330–340.
- SPENCER, D. B., MEHRABIAN, R., FLEMINGS, M.C., 1972, "Rheological behavior of Sn-15%Pb in the crystallization range", *Metallurgical Transactions*, v. 3, (Jul), pp. 1925-1932.
- SU, B., WANG, B., LUO, L., *et al.* 2021, "Effect of zirconium content on the microstructure and corrosion behavior of as-cast Ti-Al-Nb-Zr-Mo alloy", *Journal of Materials Research and Technology*, v. 15, (Dez), pp. 4896-4913.
- SULZBACH, G. A. S., RODRIGUES, M. V. G., RODRIGUES, S. F., *et al.* 2022, "Constitutive analysis of stress-strain curves in dynamic softening of high Nb- and N-containing austenitic stainless-steel biomaterial", *Journal of Materials Research and Technology*, v.19, (Jul–Ago), pp. 4939-4956.

SWAMY, V. SEIFERT, H. J., ALDINGER, F., 1998, “Thermodynamic properties of Y_2O_3 phases and the yttrium–oxygen phase diagram”, *Journal of Alloys and Compounds* v. 269, (Jan), pp. 201–207.

SWAMY, V., DUBROVINSKAYA, N. A., DUBROVINSKY, L. S., 1999, “High-temperature powder x-ray diffraction of yttria to melting point”, *Journal of Materials Research*, v. 14, n. 2 (Fev), pp. 456–459.

TAVARES, A. M. G., FERNANDES, B. S., SOUZA, S. A., *et al.* 2014, “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, (Jan), pp. 91–99.

TAVARES, A. M. G., RAMOS, W. S., DE BLAS, J. C. G., *et al.* 2015, “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, (Nov), pp. 74–87.

TSUTSUMI, Y., NISHIMURA, D., DOI, H., *et al.* 2009, “Difference in surface reactions between titanium and zirconium in hanks’ solution to elucidate mechanism of calcium phosphate formation on titanium using XPS and cathodic polarization”, *Materials Science and Engineering: C*, v. 29, n. 5 (Jun), pp. 1702–1708.

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

VELTEN, D., BIEHL, V., F. AUBERTIN, F., *et al.* 2002, “Preparation of TiO_2 layers on cp-Ti and Ti6Al4V by thermal and anodic oxidation and by sol-gel coating techniques and their characterization”, *J Biomed Mater Res.*, v. 59, n. 1 (Jan), pp. 18–28.

WANG, B. L., ZHENG, Y. F., ZHAO, L. C. *et al.* (2009), “Effects of Hf content and immersion time on electrochemical behavior of biomedical Ti–22Nb–xHf alloys in 0.9% NaCl solution”, *Materials and Corrosion*, v. 60, n. 5 (Mai), pp. 330–335.

WANG, J. C., LIU, Y. J., QIN, P., *et al.* 2019, “Selective laser melting of Ti–35Nb composite from elemental powder mixture: Microstructure, mechanical behavior and corrosion behavior”, *Materials Science and Engineering: A*, v. 760, (Jul), pp. 214–224.

WANG, J., LIU, Y., RABADIA, C. D. *et al.*, 2021, "Microstructural homogeneity and mechanical behavior of a selective laser melted Ti-35Nb alloy produced from an elemental powder mixture", *Journal of Materials Science & Technology*, v. 61, (Jan), pp. 221-233.

WANG, N., YANG, S., SHI, H., *et al.* 2022, "Magnesium alloys for orthopedic applications: A review on the mechanisms driving bone healing", *Journal of Magnesium and Alloys*, v. 10, (Dez), pp. 3327–3353.

WANG, Q., LIU, Y., ZHU, X., *et al.* 2009, "Study on the effect of corrosion on the tensile properties of the 1.0 wt.% Yttrium modified AZ91 magnesium alloy", *Materials Science and Engineering: A*, v. 517, n. 1–2 (Ago), pp. 239-245.

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

WANG, X., GAO, Y., LI, Y., *et al.* 2014, "Effect of yttrium on the corrosion behavior of 09CrCuSb alloy in NaCl solution", *Corrosion Science*, v. 87, (Out), pp. 211-217.

WANG, Z. M., MA, Y. T., ZHANG, J., *et al.* 2008, "Influence of yttrium as a minority alloying element on the corrosion behavior in Fe-based bulk metallic glasses", *Electrochimica Acta*, v. 54, n. 2 (Dez), pp. 261-269.

WANNIARACHCHI, C. T., ARJUNAN, A., BAROUTAJI, A., *et al.* 2022, "Mechanical performance of additively manufactured cobalt-chromium-molybdenum auxetic meta-biomaterial bone scaffolds", *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, v. 134, (Out), pp. 105409.

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

WHITSETT, C. R., SASTRY, S. M. S., O'NEAL, J. E., *et al.* 1977, "Influence of Rare-Earth Additions on Properties of Titanium Alloys Microstructures and Room-Temperature Tensile Properties of Ti-6Al-4V with Yttrium, Erbium, and Mischmetal Additions," *Technical Rept*, v. 1, pp. 76-77.

WOLFE, R. C., SHAW, B. A. 2007, “The effect of thermal treatment on the corrosion properties of vapor deposited magnesium alloyed with yttrium, aluminum, titanium, and misch metal”, *Journal of Alloys and Compound*, v. 437, n. 1-2 (Jun), pp. 157-164.

WOLYNEC, S., 2003, *Técnicas Eletroquímicas em Corrosão*. São Paulo, EdUSP.

WON, S., SEO, B., PARK, H-K., *et al.* 2021, “Impact of Yttrium on corrosion properties of titanium as a grain refiner”, *Materials Today Communications* v. 26, (Mar), pp. 101900.

WU, H., HAN, Y., CHEN, X. 2005, “Effects of Yttrium on Mechanical Properties and Microstructures of Ti-Si Eutectic Alloy”, *Chinese Journal of Aeronautics*, v. 18, n. 2 (Mai), pp. 171-174.

XU, J., BAI, X., JIM, A., *et al.* 2000, “Effect of yttrium ion implantation on aqueous corrosion resistance of zircaloy-4”, *Journal of Materials Science Letters*, v. 19, pp. 1633-1635.

XU, P., PICZAK, F., YAN, M., *et al.* 2020, “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. 1– 2.

XU, Y-X., LU, J-T., LI, W-Y., *et al.* 2018, “Effect and role of alloyed yttrium on the fireside corrosion behaviour of Ni-Fe based alloys for 750 °C ultra-supercritical boiler applications”, *Corrosion Science*, v. 143, (Out), pp. 148-156.

YANG, T., WANG, P., XIA, C., *et al.* 2020, “Effect of chromium, manganese and yttrium on microstructure and hydrogen storage properties of TiFe-based alloy”, *International Journal of Hydrogen Energy* v. 45, (Abr), pp. 12071-12081.

YANG, W., MAO, J., MA, Y., *et al.* 2021, “Effects of Yttrium Addition on the Microstructure Evolution and Electrochemical Corrosion of SN-9Zn Lead-Free Solders Alloy”, *Materials*, v.14, n. 10 (Mai), pp. 2549.

YEHESEKEL, O., TEVET, O., 1999, “Elastic moduli of transparent Yttria,” *Journal of the American of Ceramic Society*, v. 82, n. 1 (Jan), pp. 136–144.

YI, C., YUAN, Y., ZHANG, L., *et al.* 2021, “Antibacterial Ti-35Nb-7Zr-xCu alloy with excelente mechanical properties generated with a spark plasma sintering method for biological applications”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 879, n. 25 (Out), pp. 1-34.

- YILMAZ, E., GÖKÇE, A., FINDIK, F., *et al.*, 2018, “Metallurgical properties and biomimetic HA deposition performance of Ti-Nb PIM alloys”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 746, (Mai), pp. 301–313.
- ZHANG, B., LIU, B., 2020, “Y-doped TiO₂ coating with superior bioactivity and antibacterial property prepared via plasma electrolytic oxidation”, *Materials & Design*, v. 192, (Jul), pp. 1-12.
- ZHANG, D., QIU, D., GIBSON, M. A., *et al.*, 2020, “Refining prior- β grains of Ti-6Al-4V alloy through yttrium addition”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 841, (Nov), pp. 1-7.
- ZHANG, J., LI, X., WANG, Y., *et al.* 2013, “Synthesis and characterization of Y₂O₃ nanoparticles and nanorods in magnetron sputtered Ti-Y alloy films”, *Appl Phys A* v. 110, pp. 465-470.
- ZHANG, L., CHEN L. 2019, “A review on biomedical titanium alloys: Recent progress and prospect”, *Advanced Engineering Materials*, v. 21, n. 4 (Mar), pp. 1-29.
- ZHANG, R., ACOFF, V. L. 2007, “Processing sheet materials by accumulative roll bonding and reaction annealing from Ti/Al/Nb elemental foils”, *Materials Science and Engineering A*, v. 463, (Ago), pp. 67–73.
- ZHANG, T., ZHU, J., YANG, T., *et al.* 2022, “A new $\alpha + \beta$ Ti-alloy with refined microstructures and enhanced mechanical properties in the as-cast state”, *Scripta Materialia*, v. 207, (Jan), pp. 114260.
- ZHANG, Y., HAN, L., REN, L., *et al.* 2022, “Effect of yttrium and calcium additions on electrochemical behaviors and discharge performance of AZ80 anodes for Mg–air Battery”, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, v. 32, n. 8 (Ago), pp. 2510-2526.
- ZHANG, Y., LIU, H., JIN, Z. 2001, “Thermodynamic Assessment of the Nb-Ti System”, *Calphad* v. 25, (Jun), pp. 305-317.
- ZHENG, X. H., SUI, J. H., ZHANG, X., *et al.* 2012, “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, (Jun), pp. 144-147.

WU, Y., HAGIHARA, K., UMAKOSHI, Y., 2004, "Influence of Y-addition on the oxidation behavior of Al-rich γ -TiAl alloys", *Intermetallics*, v. 12, n. 5 (Mai), pp. 519-532.