

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

MANUFATURA ADITIVA A LASER E FUSÃO A ARCO DA LIGA Ti-15Nb DE
BAIXO MÓDULO DE ELASTICIDADE PARA APLICAÇÕES BIOMÉDICAS

Felype Narciso de Mattos

São Carlos-SP
2023

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

MANUFATURA ADITIVA A LASER E FUSÃO A ARCO DA LIGA Ti-15Nb DE
BAIXO MÓDULO DE ELASTICIDADE PARA APLICAÇÕES BIOMÉDICAS

Felype Narciso de Mattos

Projeto de Dissertação
apresentado ao Programa de Pós-
Graduação em Ciência e Engenharia de
Materiais como requisito parcial à obtenção
do título de MESTRE EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Conrado Ramos Moreira Afonso

Coorientadora: Dra. Mariana Correa Rossi

São Carlos-SP

2023

DEDICATÓRIA

A meus pais.

VITAE

Bacharel em Engenharia Metalúrgica pelo IF Sudeste MG – Campus Juiz de Fora (2021)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Felype Narciso de Mattos, realizada em 30/06/2023.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Conrado Ramos Moreira Afonso (UFSCar)

Prof. Dr. Piter Gargarella (UFSCar)

Prof. Dr. Rubens Caram Júnior (UNICAMP)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por todo cuidado e sustento. Agradeço à minha família pelo apoio, especialmente a meus pais que sempre estiveram comigo. Agradeço a todos os amigos que sempre estiveram presentes. Agradeço ao Prof. Dr. Conrado por toda compreensão e oportunidade. Agradeço também a Ana Júlia por todo auxílio e disponibilidade. Também agradeço PPG-CEM, DEMa e à UFSCar pela oportunidade para a realização do meu mestrado. Ao Prof. Dr. Rubens Caram e todos seus alunos por suas contribuições. À FAPESP pelo projeto temático que este trabalho participa. Ao IF Sudeste MG – Campus Juiz de Fora e aos colegas de trabalho do Núcleo de Metalurgia por todo apoio. Por fim, agradeço ao Dr. Pedro Kuroda e Dra. Mariana Rossi pela sempre disponível ajuda e amizade construída nesta jornada. A todos vocês, meu mais sincero muito obrigado. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

Ligas de Ti são aclamadas em aplicações biomédicas devido às suas atrativas propriedades mecânicas, biocompatibilidade e resistência a corrosão. Apoiando-se nestas características, diferentes ligas de Ti vem sendo aplicadas na indústria biomédica, sobretudo a liga Ti-6Al-4V (% em peso). No entanto, embora apresente características notórias, esta liga apresenta problemas no que tange a citotoxicidade dos elementos Al e V que estão atrelados à ocorrência de doenças respiratórias e neurais, como o mal de Alzheimer. Além disso, para aplicações ortopédicas, há uma considerável diferença entre o módulo de elasticidade da liga ($E = 110$ GPa), e do osso humano, ($E = 30$ GPa). Neste contexto, as ligas β Ti com módulo na faixa de $E = 55$ a 80 GPa podem melhorar a biocompatibilidade mecânica (módulo mais próximo ao do osso) e química também, com melhor resistência à corrosão, bioatividade e osseointegração. Já a manufatura aditiva a laser (ou a impressão 3D a laser) vem, nos últimos anos, se desenvolvendo rapidamente e ocupando uma fatia de mercado cada vez mais importante no setor médico-odontológico e aeroespacial, que já é uma realidade. Desta maneira, surge a liga Ti-15Nb (% peso) estudada neste presente trabalho a qual foi processada através de fusão em leito de pó a laser (LPBF) e fusão à arco, como alternativa à Ti-6Al-4V (% em peso), uma vez que essa é livre de elementos citotóxicos e com módulo de elasticidade mais próximo ao do osso. A ocorrência de fases identificadas pela técnica de difração de raios X nas amostras AC, RR, LQ e LPBF foi $\alpha' + \beta$, ao passo que na amostra RL as fases identificadas foram $\alpha + \beta$ e todas estas fases foram confirmadas por técnicas de microscopia. Módulo de elasticidade e dureza foram medidos pelas técnicas de excitação por impulso e microdureza Vickers, variando seus valores de 56 a 88 GPa e 236 a 500 HV. Ainda, para a manufatura aditiva, foi possível delimitar uma janela operacional de 130 a 150 J/mm³. Desta maneira, obtém-se baixos teores de porosidade e partículas de Nb que não foram dissolvidas.

Palavras-chave: Ligas Ti; Ti-15Nb; LPBF *in-situ alloying*; baixo módulo de elasticidade

ABSTRACT

SELECTIVE LASER MELTING AND ARC MELTING OF TI-15NB WITH LOW ELASTIC MODULUS FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS

Ti alloys are acclaimed for biomedical applications due to their excellent mechanical, biocompatibility and corrosion resistance properties. Based on these characteristics, pure Ti and different Ti alloys have been applied in the biomedical industry, especially the Ti-6Al-4V (wt %) alloy. However, although it presents good mechanical properties, this alloy presents problems regarding cytotoxicity of Al and V elements related to neural disorders such as Alzheimer's disease. Furthermore, for orthopedic applications, there is a considerable difference among elastic modulus of Ti and $\alpha+\beta$ alloys, from $E = 100$ to 110 GPa, and that of human bone, around $E = 30$ GPa. This property mismatch leads to stress shielding phenomenon, which is not desirable since it can promote loss of bone density and consequently diseases as osteopenia and osteoporosis. In this context the Ti-15Nb alloy emerge and was produced by selective laser melting (LPBF) and vacuum arc melting as an alternative to Ti-6Al-4V since it is free of toxic elements and presents an elastic modulus nearer human bone. The established phases were identified by the X-ray diffraction technique and in the AC, RR, LQ and LPBF samples the found phases were $\alpha' + \beta$, while in the RL sample the phases identified were $\alpha + \beta$ and all these phases were confirmed by microscopy techniques. Elastic modulus and hardness were measured by impulse excitation and Vickers microhardness techniques, varying their values from 56 to 88 GPa and 236 to 500 HV. Yet, for additive manufacturing, it was possible to establish an operational window of 130 to 150 J/mm³. In this way, low levels of porosity and un-melted Nb are obtained.

Keywords: Ti alloys; Ti-15Nb; LPBF *in-situ* alloying, low elastic modulus

PUBLICAÇÕES

F.N. de Mattos, A.J.P.M. da Silva, M. Sangali, J.F.Q. Rodrigues, R. Caram, C.R.M.Afonso, Unraveling composition graded microstructure of in-situ alloyed Ti-15Nb alloy through laser powder bed fusion , **Materials Letters** (2023).

Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2023.135776>.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES	ix
SUMÁRIO	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xv
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xix
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	9
2.1 Breve histórico do Titânio	9
2.2 Metalurgia do Titânio	9
2.3 Classificação das ligas de Ti	13
2.4 Transformações de fase em ligas de Ti.....	15
2.5 O sistema Ti-Nb	18
2.6 Manufatura aditiva a laser (LPBF) e in-situ alloying.....	20
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	27
3.1 Fusão a arco	28
3.2 Impressão via LPBF <i>in-situ alloying</i>	28
3.3 Tratamento térmico.....	29
3.4 Laminação à Quente	30
3.5 Medida de porosidade e Nb não dissolvido (% área)	30
3.6 Medidas do módulo de elasticidade e dureza	31
3.7 Difração de raios X (DRX).....	31
3.8 Análise microestrutural por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e transmissão (MET)	32
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	33
4.1 Caracterização da ligaTi-15Nb na condição as cast	33
4.1.1 Difração de raios X e microestrutura	33

4.1.2	Microdureza Vickers e módulo de elasticidade	35
4.2	Caracterização da liga Ti-15Nb tratada termicamente.....	37
4.2.1	Difração de raios X e microestrutura	37
4.2.2	Microdureza Vickers e módulo de elasticidade	41
4.3	Caracterização da liga Ti-15Nb na condição laminada.....	43
4.3.1	Difração de raios X e microestrutura	43
4.3.2	Microdureza Vickers e módulo de elasticidade	45
4.4	Comparação entre Ti-15Nb AC/RL/RR/L	46
4.4.1	Difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura.....	46
4.4.2	Microdureza Vickers e módulo de elasticidade via excitação por impulso.....	47
4.5	Caracterização LPBF (Matriz de otimização)	51
4.5.1	Difração de raios X.....	52
4.5.2	Microscopia ótica e eletrônica de varredura para analisar porosidade e densificação.....	54
4.5.3	Dureza e módulo de elasticidade.....	59
4.5.4	Microscopia eletrônica de transmissão.....	61
4.5.5	Relações entre parâmetros de processamento e propriedades	64
5	CONCLUSÕES	79
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	81
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	83

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 1.1 - Breve comparação entre as rotas de processamento LPBF e fusão a arco.	6
Tabela 2.1 - Planos de escorregamentos correspondentes das estruturas α e β , ref. [20].	12
Tabela 2.2 - Principais parâmetros da MA para fabricação de componentes metálicos.	22
Tabela 3.1 – Informações dos precursores para o processamento via fusão a arco.	28
Tabela 3.2-Informações dos precursores utilizados no processamento via LPBF.	28
Tabela 3.3 - Matriz de otimização com parâmetros para processamento via LPBF.	29
Tabela 4.1 - Valores de dureza e módulo de elasticidade da liga Ti-15Nb AC.	36
Tabela 4.2 – Valores de dureza e módulo de elasticidade da amostra Ti-15Nb RL.	42
Tabela 4.3 - Valores de dureza e módulo de elasticidade da amostra Ti-15Nb RR.	42
Tabela 4.4 – Valores de módulo de elasticidade da amostra Ti-15Nb L.	46
Tabela 4.5 – Resultados de porosidade e densificação LPBF.	58
Tabela 4.6 - Discretização de regiões de energia no processamento via LPBF.	68

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1.1 - Projeção população mundial por grupo de idade, adaptado de ref. [3].	2
Figura 1.2 - Projeção população mundial, adaptado de ref. [3].	2
Figura 1.3 - Projeção população total brasileira, adaptado de ref. [3].	3
Figura 1.4 - Projeção população brasileira por grupo de idade, adaptado de ref. [3].	3
Figura 1.5 - Variação do módulo de elasticidade em função da condição de processamento de várias ligas do sistema Ti-Nb. Adaptado de ref. [29].	7
Figura 2.1 - Influência de elementos de ligas no diagrama de estabilidade de fase do Ti. (a) neutro, (b) α -estabilizador, (c) β -estabilizador isomorfo, (d) β -estabilizador eutetóide, ref. [20].	10
Figura 2.2 - Representação da estrutura hexagonal compacta de (α) e cúbica de corpo centrado de (β), ref. [20].	11
Figura 2.3 - Diferença do plano basal HC para estrutura CCC na transformação β/α , ref. [20].	12
Figura 2.4 - Diagrama de fases para a liga Ti-Al-V, ref [20].	15
Figura 2.5 - Precipitação de fase alfa a partir do contorno de grão beta (a), totalmente lamelar (b), widmanstätten (c), ref. [24].	16
Figura 2.6 - Transformações martensíticas em ligas de titânio, ref. [24].	17
Figura 2.7 – Diagrama binário do sistema Ti-Nb, ref. [45].	19
Figura 2.8 - Ilustração do processo LPBF <i>in-situ alloying</i> utilizando pós de Ti e Nb para fabricação de componentes da liga Ti-15Nb.	22
Figura 2.9 - Variação da densidade de energia que vem sendo aplicada ao sistema Ti-Nb. Ref. [25,27,56,60–63].	23
Figura 2.10 - Limites de resistência a tração e escoamento da liga Ti64 manufaturada por diferentes rotas, adaptado de [60].	25
Figura 2.11 - Módulo de elasticidade e limite de resistência a tração de ligas Beta Ti, ref. [27,50–52,60].	26
Figura 3.1 - Fluxograma das etapas do procedimento experimental do projeto de dissertação.	27

Figura 4.1 – Difratoograma obtido pela técnica de difração de raios X realizado na liga Ti-15Nb AC.	34
Figura 4.2 - Imagens obtidas através de MEV com elétrons secundários da liga Ti-15Nb AC em a), b) e c). Imagem de MO em d).	35
Figura 4.3 - Difratoograma obtido pela técnica de difração de raios x realizada na liga Ti-15Nb RL.	38
Figura 4.4 – Difratoograma obtido pela técnica de difração de raios x realizada na liga Ti-15Nb RR.	39
Figura 4.5 - Micrografias obtidas por MO e MEV da liga Ti-15Nb RL a), c), e) e RR b), d) e f).	41
Figura 4.6 – Difratoograma obtido pela técnica de difração de raios x realizada na liga Ti-15Nb L.	44
Figura 4.7 - Micrografias obtidas por MEV com detector SE em a) e b) e BSE em c) e d).	45
Figura 4.8 – Difratoogramas obtido pela técnica de difração de raios x realizada nas condições AC, RL, RR e L.	47
Figura 4.9 – Dureza e módulo de elasticidade de diferentes condições da Ti-15Nb.	49
Figura 4.10 - Micrografias obtidas por MO da liga Ti-15Nb nas condições AC a) e L b).	50
Figura 4.11 – Difratoograma de todas condições da matriz de otimização LPBF.	53
Figura 4.12 - Difratoogramas de todas as condições da matriz de otimização LPBF em um único eixo de intensidade.	54
Figura 4.13 - Imagens de MEV com detector BSE de todas as 9 condições da matriz de otimização LPBF. Em (a) imagens ao longo de toda extensão da amostra, em (b) imagens em regiões com maiores aumentos.	56
Figura 4.14 – Imagens obtidas por MO de todas as condições da matriz de otimização LPBF.	57
Figura 4.15 – Tratamento de imagem que foi obtida por MO na amostra LPBF C6 através do software <i>Image J</i> para quantificação de poros.	58

Figura 4.16 – Resultados de densificação de todas amostras da matriz de otimização LPBF.	59
Figura 4.17 – Dureza e módulo de elasticidade de todas condições da matriz de otimização LPBF.	60
Figura 4.18 – MET em campo claro da amostra C5 processado via LPBF.....	61
Figura 4.19 - Padrão de difração de elétrons para a amostra C5 da matriz de otimização Ti-15Nb processada via LPBF identificando α' em a) e β em b).	62
Figura 4.20 - Figura de polo inversa na direção x com ASTAR e mapa de fases da liga condição C5 da liga Ti-15Nb processada via LPBF.	63
Figura 4.21 - Relação entre densidade de energia, densificação e porosidade da liga Ti-15Nb processada via LPBF.	64
Figura 4.22 - Ponto ótimo de densificação em relação a densidade de energia da liga Ti-15Nb.	65
Figura 4.23 - Variação da quantidade de Nb não dissolvido em função da densidade de energia.....	66
Figura 4.24 - Imagem de partículas de Nb não dissolvido obtida por MEV da C1 (a) e MET da C5 (b).	67
Figura 4.25 - Relação entre densidade de energia e dureza da liga Ti-15Nb processada via LPBF.	68
Figura 4.26 - Delimitação de regiões de densidade de energia de acordo com variação da dureza para a liga Ti-15Nb processada via LPBF.	69
Figura 4.27 - Variação da dureza com a densidade de energia para a liga Ti-15Nb manufaturada por LPBF.	70
Figura 4.28 - Correlação entre módulo de elasticidade e densidade de energia da liga Ti-15Nb processada via LPBF.	71
Figura 4.29 - Discretização de regiões de energia no gráfico DE x E da liga Ti-15Nb processada via LPBF.	72
Figura 4.30 – Proposta de tendência para módulo de elasticidade em relação a densidade de energia da liga Ti-15Nb processada via LPBF.	73
Figura 4.31 - Variação da dureza e módulo de elasticidade em função da densidade de energia da liga Ti-15Nb processada via LPBF.	74

Figura 4.32 - Imagens de MEV com detector BSE de todas as 9 condições de processamento LPBF	75
Figura 4.33 - Correlações entre porosidade e Nb não dissolvido com potência, velocidade de varredura e densidade de energia entre todas as condições de processamento LPBF.....	76
Figura 4.34 - Correlação de velocidade de varredura e potência com dureza de todas condições de processamento LPBF	77

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

α : alfa

α' : alfa linha

α'' : alfa duas linhas

β : beta

β' : beta linha

μ : microns

ω : omega

Al: alumínio

CP: comercialmente puro

CCC: cúbico de corpo centrado

DRX: difração de raios X

FEA: fator de empacotamento atômico

HC: hexagonal compacto

MA: manufatura aditiva

MEV: microscopia eletrônica de varredura

Mo: molibidênio

Nb: nióbio

MET: microscopia eletrônica de transmissão

Ti: titânio

V: vanádio

ASTM: *american society for testing materials*

CAD: *computer-aided-design*

EDS: *energy dispersive spectroscopy*

FEG: *field emission gun*

LPBF: *Laser Powder Bed Fusion*

SLS: *selective laser sintering*

1 INTRODUÇÃO

Uma definição de biomateriais é que estes são materiais utilizados em dispositivos médicos, destinados a interagir com sistemas biológicos, os quais tem por finalidade substituir ou auxiliar a função de determinado órgão ou tecido [1]. Tais materiais evoluíram muito ao longo da história da humanidade e sua primeira utilização, embora ainda não fossem assim nomeados, permanece motivo de discussão. Há descrição e evidências de dispositivos médicos utilizados no antigo Egito, cerca de 1000 A.C. Há também relatos de dispositivos utilizados na Grécia antiga. Sendo de uma forma ou outra, estes fatos só evidenciam a necessidade humana, ainda que com tecnologia arcaica, de substituir ou auxiliar funções motoras em sistemas biológicos [1,2].

Os biomateriais que conhecemos hoje são relativamente novos, possuem cerca de 70 a 80 anos e tiveram amplo desenvolvimento após 2ª guerra mundial, quando passaram a ter diversas aplicações comuns como: próteses ortopédicas, cardiovasculares, ortodônticas, oftalmológicas, *stents*, bioadesivos e outros. O desenvolvimento destes dispositivos foi e ainda é importante para promover o aumento da qualidade de vida da população mundial. População que está crescendo, envelhecendo e também, infelizmente, se acidentando mais devido à grande concentração populacional em centros urbanos. Motivos que levam a maior necessidade do desenvolvimento e comercialização de biomateriais. Os dados de 2022 do departamento de economia e causas sociais da organização das nações unidas, ONU, apresentados nas figuras 1.1 e 1.2, projetam um forte envelhecimento e aumento da população mundial até 2075. Segundo os dados, é possível esperar que a população cresça de 8 para 10 bilhões de pessoas entre 2025 e 2050. Este crescimento representaria um incremento populacional de 25% em termos da população atual em apenas 25 anos. Além disso, estima-se que entre os anos de 2020 a 2050 haverá um aumento da população de 25 a 64 anos e também de 65+, ao passo que a população com menos de 25 anos apresenta estagnação no período e depois ligeiro decréscimo. De 2025 a 2050 a população idosa, 65+, apresentará crescimento vertiginoso. Saindo de aproximadamente 1 para 1,5 bilhão de pessoas. Tal crescimento representaria em torno de 50% da população idosa

atual e, levando em termos de projeção, é possível dizer que a população está envelhecendo, pois a população idosa crescerá a uma taxa 2x maior que a taxa de crescimento no mesmo período e, portanto, a população estará envelhecendo [3].

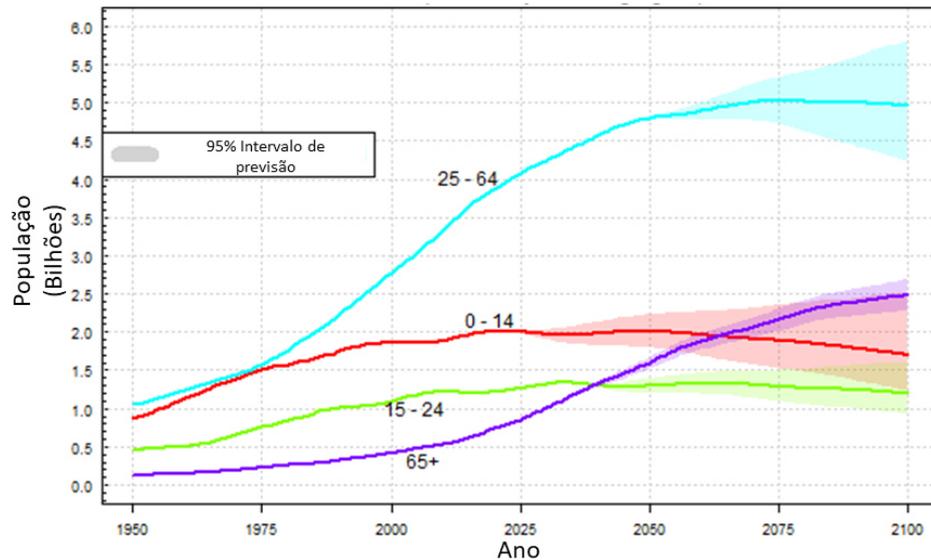


Figura 1.1 - Projeção população mundial por grupo de idade, adaptado de ref. [3].

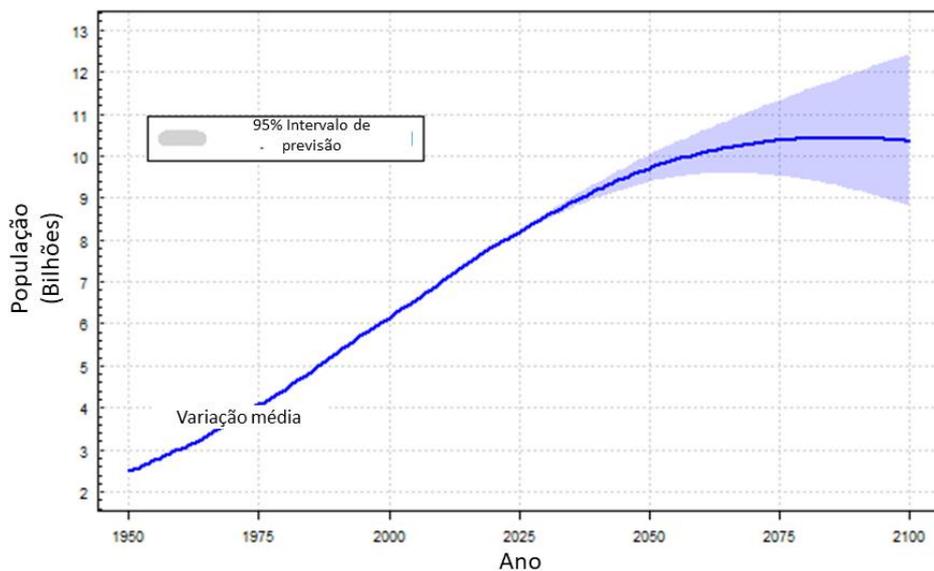


Figura 1.2 - Projeção população mundial, adaptado de ref. [3].

De acordo com a figura 1.3 a situação no Brasil é similar quanto a previsão de crescimento envelhecimento populacional até 2050, ano no qual a

população irá parar de crescer, mas não de envelhecer, como apresentado na figura 1.4. É possível notar que o envelhecimento da população brasileira se dará até 2075 e somente então começará a cair. E este envelhecimento é motivo de preocupação em toda área médica. Especificamente no campo da ortopedia, artroplastias de joelho e quadril se tornam mais comuns com o avanço da idade [3,4].

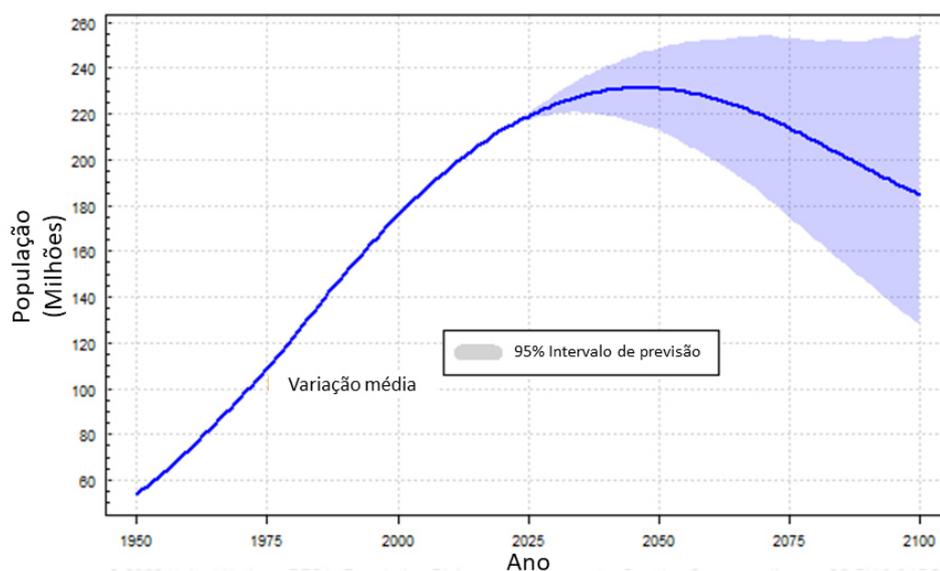


Figura 1.3 - Projeção população total brasileira, adaptado de ref. [3].

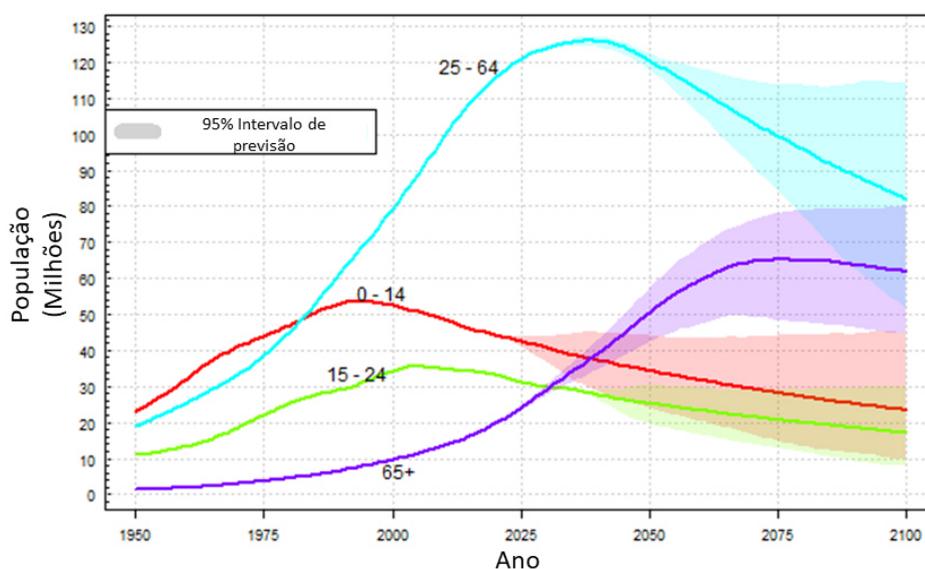


Figura 1.4 - Projeção população brasileira por grupo de idade, adaptado de ref. [3].

Adicionalmente, segundo dados do ministério da infraestrutura, a frota ativa brasileira de carros cresceu de 63.397.635 milhões em 2018 para 74.049.591 milhões em setembro de 2021. Em 2018 foram registrados que 990.647 veículos foram envolvidos em acidentes de trânsito excluindo dados da polícia rodoviária federal. Este número representa cerca de 1,5% da frota e, se o número fosse mantido como projeção para 2021, em números absolutos, o número de veículos acidentados seria maior, e é exatamente o que ocorreu. Dados de 2021 apontam que 1.181.647 veículos se envolveram em acidentes de trânsito, o que representa 1,6% da frota ativa. Ainda que proporcionalmente os números possam ser parecidos e não descrevam fortes tendências, fato é que o aumento da frota de carros proporciona maior número de acidentes e consequentemente causa aumento no número de traumas advindos destas ocorrências [5].

Com esta atual e crescente necessidade, o desenvolvimento de biomateriais para atender de maneira satisfatória e eficiente a demanda se faz necessário. Atualmente a liga que mais se destaca como biomaterial é o Ti-6Al-4V (Ti64). Este destaque está ligado a oferta de boas propriedades mecânicas e disponibilidade comercial. No entanto, mesmo com propriedades satisfatórias, a Ti64 ainda apresenta sérios problemas que motivam pesquisadores a desenvolverem novas ligas para substituí-la no futuro. Notadamente os problemas da liga são a citotoxicidade, e também o fenômeno do *stress shielding* [6,7]. A citotoxicidade está relacionada com a presença dos elementos Al e V que estão associados com a ocorrência de doenças neurais e respiratórias, respectivamente [8,9]. Sendo o Al relacionado inclusive ao mal de Alzheimer [10,11]. Já o *stress shielding* é o efeito de blindagem, isto é, a prótese blinda o osso em relação a solicitação mecânica externa inerente ao movimento. Tal fenômeno é causado pela diferença significativa de propriedade mecânica entre osso e prótese, sobretudo pelo módulo de elasticidade (E), e conduz o osso no entorno do implante a perda de densidade óssea, o que pode acabar ocasionando em outros problemas, como osteopenia, osteoporose e até mesmo levar o implante a falhar [12,13].

Neste contexto encontram-se as ligas de Ti, as quais são formadas por Ti e elementos de liga que podem ser estabilizadores da fase beta ou alfa deste metal, podendo formar solução sólida ou precipitar a fase alfa na matriz beta do Ti. Estas ligas podem ser fabricadas livres de elementos tóxicos e com módulo de elasticidade mais compatível com o osso humano de modo a evitar o *stress shielding*. Além disso, também prometem sanar os problemas supracitados e interagir com o sistema biológico de maneira satisfatória [13–16]. Para fabricação de ligas biomédicas diferentes processamentos vêm sendo utilizados e recentemente, técnicas avançadas de fabricação, como a manufatura aditiva a laser, vem ganhando notoriedade [17]. A tecnologia de manufatura a laser se faz proeminente pela característica de poder manufaturar componentes *near net shape*, no entanto, ainda há desafios no que diz respeito a parâmetros de processo. Além disso, a tecnologia vem sendo associada ao *in-situ* alloying visando garantir homogeneidade a liga e continuidade de propriedades ao longo do material fabricado [18,19].

Do ponto de vista do processamento metalúrgico, processos tradicionais apresentam limitações na produção de geometrias complexas, além de promoverem significativa perda de matéria prima e etapas de processamento futuro [20]. Neste cenário, a manufatura aditiva, com processos como *selective laser melting* (LPBF) e *electrom beam melting* (EBM), ganhou destaque por poder produzir componentes metálicos camada a camada, desenhados de forma detalhada previamente, com perdas mínimas de matérias primas e sem processos posteriores [21,22]. Em comparação com o processo de fusão a arco o processo LPBF apresenta algumas vantagens e desvantagens apresentadas na Tabela 1. Destaca-se nesta tabela, além do já citado desafio de produção de geométricas complexas, a característica de impressão de componentes em *near net shape*, isto é, componentes manufaturados com qualidade de acabamento final, ou muito próximo desta condição, sendo possível utilizar-se destes componentes poucos instantes após sua manufatura.

Tabela 1.1 - Breve comparação entre as rotas de processamento LPBF e fusão a arco.

	LPBF		Fusão a arco	
	Vantagem	Desvantagem	Vantagem	Desvantagem
Near net shape	X			X
Geometria complexa	X			X
Custo		X	X	
Desafios de processo		X	X	

No entanto, embora o processo LPBF apresente relevantes vantagens em relação a fusão a arco, ainda há desafios que precisam ser vencidos e um deles é o custo. Os equipamentos, manutenção e matérias primas ainda são demasiadamente caros. Porém, este não é o maior desafio pois ainda há alguns desafios de processo a serem ultrapassados. Desafios estes que são provenientes principalmente da diferença de granulometria, ponto de fusão e densidade da matéria prima [23,24]. Como exemplo, uma considerável diferença no ponto de fusão pode induzir a partículas de metal não dissolvido na matriz, ao passo que uma variação na densidade poderia conduzir o componente a segregação e falta de homogeneidade durante a fusão e solidificação [25]. Em específico do sistema Ti-Nb, o Ti ($\rho = 4,5 \text{ g/cm}^3$ e P.F. = $1668 \text{ }^\circ\text{C}$) apresenta densidade em torno de duas vezes menor e ponto de fusão quase 1.5 vezes menor que o Nb ($\rho = 8,6 \text{ g/cm}^3$ e P.F. = $2468 \text{ }^\circ\text{C}$). Portanto, estes desafios estão presentes na manufatura aditiva do sistema Ti-Nb e precisam ser vencidos [25].

Sistema este que vem sendo estudado e desenvolvido em diferentes processos e ligas [26,27]. Dentre as ligas do sistema Ti-Nb destaca-se a liga Ti-15Nb por seu baixo módulo de elasticidade, como mostrado na Figura 5, e supressão da fase ω , fase que está associada a fragilização das ligas de Ti [28,29]. Todas as

características e detalhes até aqui citados serão melhores descritos no capítulo 2 referente a revisão bibliográfica.

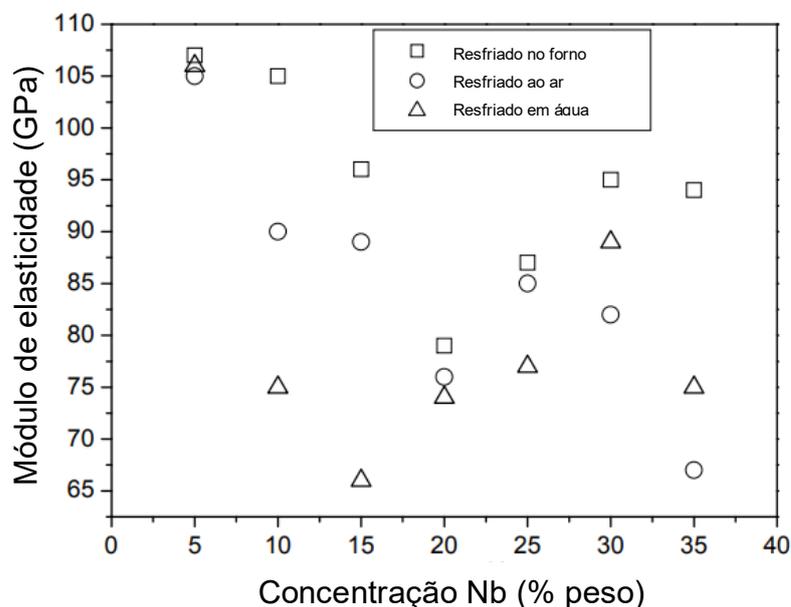


Figura 1.5 - Variação do módulo de elasticidade em função da condição de processamento de várias ligas do sistema Ti-Nb. Adaptado de ref. [29].

Neste contexto, o presente trabalho visa a fabricação da liga Ti-15Nb por duas rotas de processamento, fusão a arco e LPBF *in-situ alloying* através de pós micrométricos puros do Ti e do Nb, e posteriormente caracterizá-las buscando a melhor combinação de fases que exiba menor módulo de elasticidade. O objetivo principal será executado a partir dos seguintes objetivos secundários:

- Avaliar a influência de duas rotas de processamento na ocorrência fases, homogeneidade da microestrutura e propriedades mecânicas da liga Ti-15Nb visando a manufatura de uma liga com baixo módulo de elasticidade.
- Estudar os parâmetros de processo e sua influência nas propriedades da liga no processamento via LPBF *in-situ alloying*
- Avaliar a influência de diferentes taxas de resfriamento na microestrutura e propriedades da liga Ti-15Nb.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Breve histórico do Titânio

O primeiro registro do metal conhecido hoje por titânio é do século XVIII. Em 1791 o britânico Rev. William Gregor conseguiu obter um novo material para a época a partir da ilmenita (FeTiO_3), o TiO_3 . Quatro anos mais tarde, na Alemanha, Martin H. Klaproth consegue isolar o titânio naquilo que atualmente se conhece por rutilo, TiO_2 . A difícil extração do titânio da crosta terrestre e difícil dissociação do oxigênio, que para a época não era possível, aliados ao conhecimento da mitologia grega de Klaproth o levaram a nomear o novo elemento. Para os gregos, havia 12 deuses que foram aprisionados em um local de difícil acesso na crosta terrestre e nomeados *titans*. Daí o nome titânio para um metal de difícil extração aprisionado na crosta terrestre. Mais de 100 anos depois, em 1910, Matthew Albert Hunter conseguiu isolar o metal e, em 1932, Wilhelm Justin Kroll, foi capaz de produzir o metal em quantidades consideráveis e é então considerado o pai da indústria do titânio. Tendo o processo batizado com seu nome, “processo Kroll”, e sendo utilizado até os dias de hoje para a produção do metal [30].

2.2 Metalurgia do Titânio

O titânio é um metal de transição que apresenta camada eletrônica incompleta, o que o habilita a formar soluções sólidas com elementos que apresentem afinidade de acordo com raio atômico e eletronegatividade. É o quarto metal mais abundante na crosta terrestre, ficando atrás apenas do alumínio, ferro e magnésio. Em sua forma pura e a temperatura ambiente o Ti se apresenta na fase α sob estrutura cristalina hexagonal compacta (HC). A 882°C apresenta dimorfismo e se transforma em β , sob estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC). Em sua estrutura de ocorrência natural apresenta densidade de $4,51 \text{ g.cm}^{-3}$, módulo de elasticidade 115 GPa, e boa resistência a corrosão. Tais características fazem do metal muito apreciado para aplicações nobres, como na indústria aeroespacial e médica [20–22].

Uma importante característica do titânio é a alotropia apresentada em 882°C, temperatura também conhecida por β -*transus*, quando este é elemento puro. Ao passo que são adicionados elementos de liga, a temperatura de transição de β se altera, podendo ser aumentada ou diminuída, conforme exemplificado na Figura 2.1.

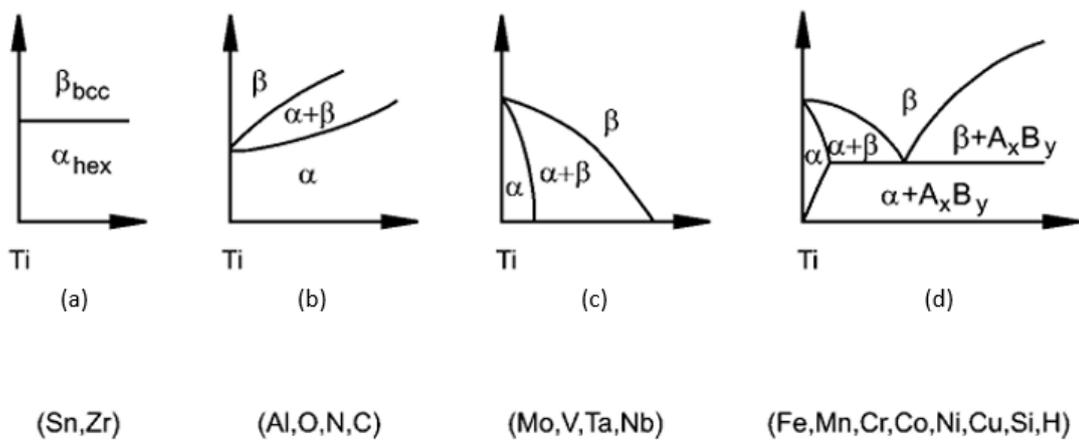


Figura 2.1 - Influência de elementos de ligas no diagrama de estabilidade de fase do Ti. (a) neutro, (b) α -estabilizador, (c) β -estabilizador isomorfo, (d) β -estabilizador eutetóide, ref. [20].

Os elementos de liga podem ser classificados como neutros, α -estabilizadores e β -estabilizadores e, aa depender de qual elemento utilizado, a estabilidade de uma fase será favorecido em detrimento de outra.. É interessante observar, figura 2.1, que α -estabilizadores aumentam β -transus ao passo que β -estabilizadores a diminuem [31].

A existência de ao menos duas diferentes estruturas cristalinas apresentadas por ligas de titânio é de central importância para variação de propriedade e conseqüente desempenho destas ligas. As fases recorrentes em ligas de titânio são a α e β e suas estruturas cristalinas estão representadas na Figura 2.2.

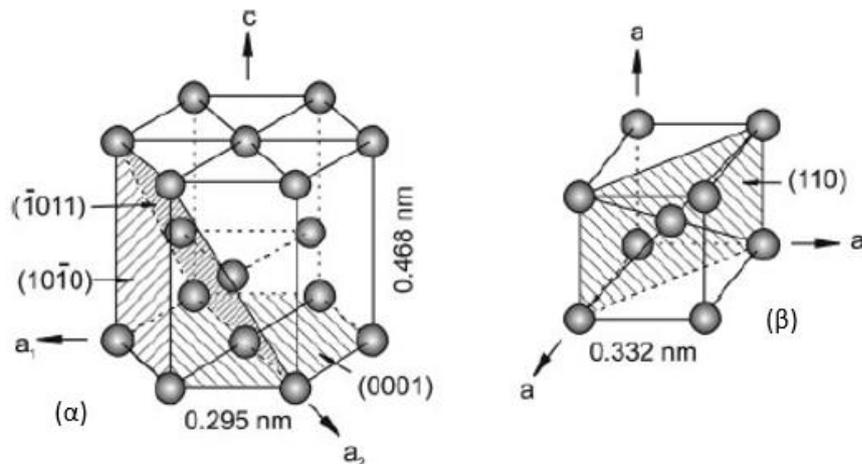


Figura 2.2 - Representação da estrutura hexagonal compacta de (α) e cúbica de corpo centrado de (β), ref. [20].

A reorganização atômica pode causar alterações na deformação plástica, difusão e propriedades mecânicas. No que tange a deformação, é possível notar uma maior facilidade em deformar plasticamente ligas β em comparação com α . Isso pode ser explicado pelo número de sistema de deslizamento apresentado na estrutura CCC, 12, contra somente 3 da HC, além disso a fase α possui um maior fator de empacotamento atômico (FEA) dificultando o movimento das discordâncias. Os planos de deslizamento são densos e energeticamente favoráveis a movimentação e deformação, logo, quanto mais planos de deslizamento existirem mais o material está susceptível a deformação. Na transformação β/α os planos $\{110\}$ da estrutura CCC se transformam em $\{0001\}$, plano basal da HC. Tal fato implica em pequena distorção atômica, representada na Figura 2.3, que conduz a estrutura HC a um valor de c/a abaixo do ideal e também a um pequeno aumento de volume [20–22]. A correspondência de planos e direções de escorregamento entre α e β segue na Tabela 2.1.

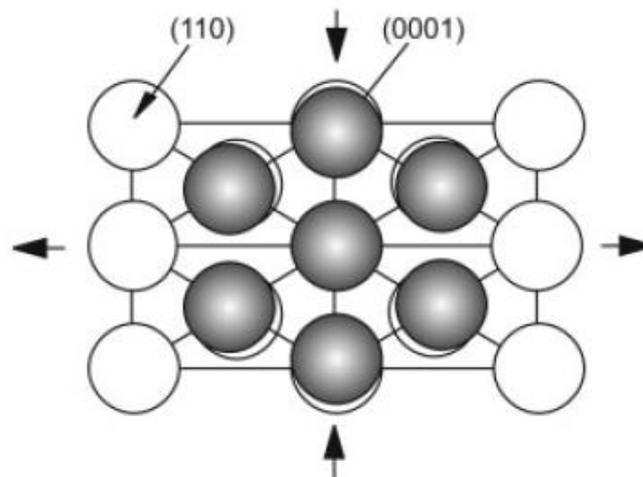


Figura 2.3 - Diferença do plano basal HC para estrutura CCC na transformação β/α , ref. [20].

Tabela 2.1 - Planos de escorregamentos correspondentes das estruturas α e β , ref. [20].

α	β
{0001}	{110}
$\langle 1120 \rangle$	$\langle 111 \rangle$

Quanto às propriedades mecânicas, o módulo de elasticidade é de suma importância para aplicações biomédicas. O fenômeno do *stress shielding*, que é causado pelo desencontro de propriedade mecânica, pode conduzir a região implantada a perda de densidade óssea ocasionado em patologias como osteopenia e osteoporose. Para se evitar tal dissabor, pesquisas a fim de reduzir o módulo para valores próximos ao do osso humano são desenvolvidas e, tal medida reduziria o *stress shielding* e conseqüentemente evitaria a falha do dispositivo. Uma forma de reduzir o E das ligas de Ti é estabilizando a fase β . Enquanto a fase α apresenta E de aproximadamente 110 GPa (Ex: Ti comercialmente puro), a fase β pode apresentar valores de aproximadamente 60 GPa [32].

No que diz respeito a difusão, devido ao empacotamento mais denso da estrutura HC (FEA: 0,74) ligas α -Ti geralmente apresentam menor coeficiente de difusão em comparação com ligas β -Ti. Abaixo de β -transus as transformações são difusionais e a fase α nucleia no contorno de grão, isto

significa que a altas taxas de resfriamento haverá a formação de fina estrutura lamelar, ao passo que com baixas taxas de resfriamento, uma estrutura lamelar mais grosseira será formada, pois haverá mais tempo para a difusão e conseqüentemente mais tempo para a formação de uma lamela mais espessa. Para altas taxas de resfriamento a partir de temperaturas acima da transformação martensítica a fase β se transforma totalmente, por mecanismo adifusional, em α' ou α'' , a depender da liga, formando assim uma fase metaestável de microestrutura acicular [22–24].

2.3 Classificação das ligas de Ti

Ligas α

Ligas α são aquelas que não apresentam campo de estabilidade para a fase β em temperatura ambiente e conseqüentemente não retem esta fase nesta temperatura. As ligas de Ti comercialmente puro (CP) compõem este grupo e suas aplicações comuns envolvem preocupações com resistência a corrosão e conformabilidade, não sendo aclamadas em aplicações que requerem esforços mecânicos apreciáveis. As ligas CP contêm um pouco do elemento intersticial oxigênio que dependendo da quantidade adicionada pode variar o limite de resistência a tração de 290 a 740 MPa. As ligas CP ASTM grade 1, 2 e 3 são exemplos de ligas α e se diferenciam pela quantidade e presença de elementos C, H, N, O, Al e V.

Ligas near- α

Ligas near- α são clássicas para aplicações em alta temperatura. O que faz destas ligas relevantes para tal aplicação é a combinação adequada de propriedades. A boa resistência a fluência, próprio de ligas α , aliada a boa resistência mecânica, própria das ligas $\alpha+\beta$, faz com que estas ligas sejam requeridas para aplicações sob temperatura da ordem de 500°C. A presença de elementos β -estabilizadores nestas ligas, ainda que em pequenas quantidades, é suficiente para reter a fase β em temperatura ambiente. Desta maneira, a fase β pode se encontrar em equilíbrio metaestável nas ligas near- α

e pode sofrer transformação displaciva, permitindo assim mais variações nas propriedades. As ligas Ti-8%Al-1%Mo-1%V, Ti-6%Al-5%Zr-0.5%Mo-0.2%Si e Ti-6%Al-2%Sn-4%Zr-2%Mo-0.08%Si são exemplos de ligas near- α .

Ligas $\alpha+\beta$

Estas ligas são projetadas para que as fases $\alpha+\beta$ coexistam a temperatura ambiente. Há a presença de elementos α e β -estabilizadores nestas ligas em quantidades suficientes para que ambas as fases se apresentem de maneira estável. As ligas Ti-6Al-4V, Ti-4Al-4Mo-2Sn-0.5Si e Ti-4Al-4Mo-4Sn-0.5Si (% em peso) são exemplos de ligas $\alpha+\beta$.

Ligas β

Quando o teor de elementos β -estabilizadores é suficientemente alto, não haverá transformação martensítica de β mediante resfriamento rápido, o que conseqüentemente formará uma liga majoritariamente β . Ligas do tipo β podem ser divididas em dois grupos, a depender dos elementos de ligas, sendo isomorfas se adicionado Nb e V por exemplo, ou eutetoides quando ligadas a Fe e Cr. Dependendo da quantidade de molibdênio equivalente (Mo_{eq}) estas podem ser classificadas como metaestáveis ou estáveis. A fórmula do Mo_{eq} está apresentada na equação 1, a quantidade de elemento considerada é % em peso. [34]. A Figura 2.4 mostra um diagrama que indica formação de fases α e β em função de Al e V, que são α e β -estabilizadores respectivamente.

Precipitação de α em β

Fases α podem ser divididas em 3 grupos, de acordo com a região de precipitação (contorno de grão, inter e intragranular) e ocorrem por mecanismo difusional. A precipitação de α em β , representada na Figura 2.5 a), exibe preferência por nucleação de α a partir do contorno de grão. Em b) uma estrutura totalmente lamelar cresce tendo a interface β/α_{GB} como substrato. Tal estrutura cresce em forma de colônias, de maneira análoga ao crescimento perlítico nos aços, crescendo mutuamente de maneira cooperativa, sendo a fase β a matriz. A estrutura lamelar também é tratada por α_{WGB} , evidenciada em c), estrutura denominada de *Widmanstätten* que é geralmente formada.

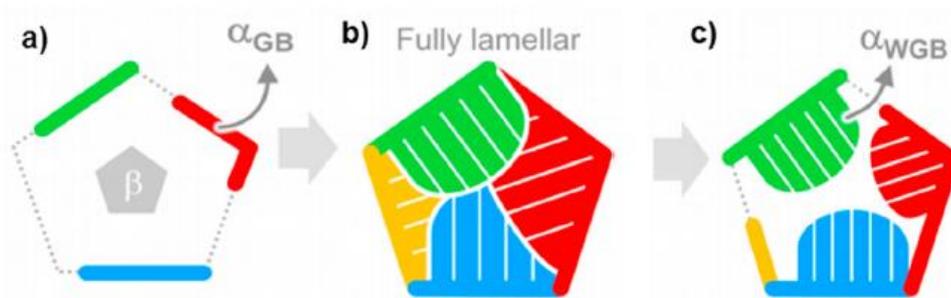


Figura 2.5 - Precipitação de fase alfa a partir do contorno de grão beta (a), totalmente lamelar (b), widmanstätten (c), ref. [24].

A morfologia da fase da precipitação de fase α em β pode ser bastante afetada por tratamento térmico. O tratamento de envelhecimento por exemplo pode conduzir a liga a elevação do limite de escoamento e ganho de ductilidade [24,31].

Fases α' e α''

As fases α' e α'' são metaestáveis, formadas por mecanismo adifusional, através do resfriamento abaixo da temperatura de transformação martensítica, ilustrado na Figura 2.6, ou por deformação plástica. A fase α' é HC e levemente distorcida em relação a α . Embora a transformação seja martensítica a ocorrência da fase não leva a liga ao endurecimento e fragilização. A fase α'' ,

com estrutura ortorrômbica, geralmente se forma a temperaturas um pouco menores em comparação com α' . De acordo Bonish et al. a preferência por α' ou α'' está associada a quantidade de soluto disponível na liga e, para o sistema Ti-Nb, está em torno de 15 % em peso de Nb o ponto em que é preferível para o sistema se estabilizar em uma fase em detrimento da outra. Quando observada no microscópio a morfologia da estrutura martensítica se apresenta no formato acicular. Tanto α' como α'' se transformam por mecanismo displacivo e estão associadas a diminuição do módulo de elasticidade [23,31].

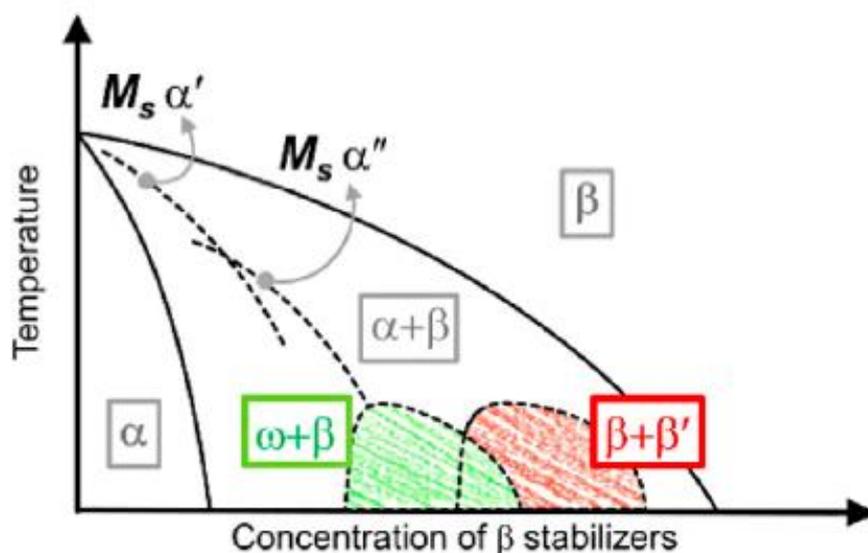


Figura 2.6 - Transformações martensíticas em ligas de titânio, ref. [24].

Fase ω

A fase ω é comumente considerada indesejada nas ligas de Ti por fragilizá-las. Tal fase pode ocorrer de distintas maneiras, apresentando mecanismo atérmico, quando a liga é resfriada rapidamente, isotérmico, como resultado da decomposição de β quando a liga passa por tratamentos térmicos entre 100 e 500°C e por tensão induzida, quando a liga é submetida a esforços mecânicos suficientes para precipitação desta fase. Seja a formação por mecanismo iso ou atérmico é conceito pacífico que a fase ω aumenta

consideravelmente o módulo de elasticidade e ao mesmo tempo reduz a ductilidade [31,32].

Fase β'

Finalmente, há a possibilidade de decomposição da fase β em $\beta+\beta'$. Uma decomposição espinodal refere-se a uma transição de fase homogênea, onde uma solução sólida supersaturada se decompõe em duas fases que possuem a mesma estrutura, mas diferem em composição devido à instabilidade da solução sólida [43]. Essa decomposição forma rapidamente duas fases com a mesma estrutura cristalina por difusão ascendente não sendo necessária a nucleação, podendo melhorar significativamente a resistência das ligas sem aumentar seu módulo de elasticidade [44]. Esta fase, que é possível em altas quantidades de elementos β -estabilizadores, possui estrutura cristalina também CCC, possivelmente com parâmetro de rede diferente de β , e pobre em soluto. Isto é, β' apresenta composição química diferente de β . O que, aliado a diferente estrutura cristalina, pode conduzir a liga a distorções localizadas, formação de discordâncias, aumento de dureza e separação de fase [42].

2.5 O sistema Ti-Nb

O sistema Ti-Nb vem despertando interesse para a aplicação como biomaterial, especialmente para próteses ortopédicas devido boa resistência a corrosão, biocompatibilidade e propriedades mecânicas mais atrativas, sobretudo módulo de elasticidade [33,34].

A figura 2.7 apresenta o diagrama de equilíbrio do sistema Ti-Nb. No diagrama é possível observar que a dissolução do Nb em Ti apresenta característica isomorfa em certa região do diagrama e, à medida que a temperatura diminui outra fase pode precipitar. Para uma liga de até 4% de Nb a fase presente a temperatura ambiente será somente α . Já uma liga com mais de 4% e menos de 55% Nb as fases presentes a temperatura ambiente serão α

+ β , visto que α precipita a partir de β em boa extensão do diagrama (de 0 a 55% e a partir de 882 °C). Temperatura que inclusive, caracteriza o Nb como β -estabilizador, pois à medida que a quantidade de Nb aumenta a temperatura de β -*transus* diminui. E finalmente, a partir de 55% Nb tem somente a ocorrência da fase β a temperatura ambiente.

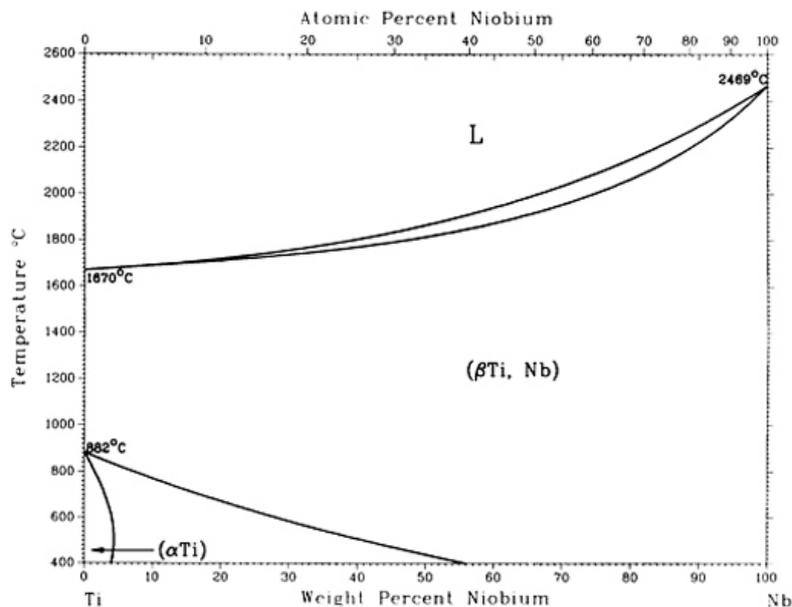


Figura 2.7 – Diagrama binário do sistema Ti-Nb, ref. [45].

O diagrama de equilíbrio não apresenta reações congruentes, transformações invariantes ou pontos críticos, no entanto, quando alguma liga deste sistema é submetida a resfriamento fora do equilíbrio, outras fases podem ser formadas. Thoemmes et al (2018) constataram forte influência do teor de Nb na microestrutura e propriedades mecânicas das ligas do sistema. Além disso, os pesquisadores também ressaltam que a taxa de resfriamento imposta também é fator significativo na alteração de microestrutura e propriedades. Um claro exemplo destas influências é a ocorrência das fases martensíticas α' e α'' . Fases que tem sua ocorrência associada às rápidas taxas de resfriamento à quantidade de Nb presente na liga [46].

Thoemmes et al (2021) relataram o surgimento de α'' a partir de 17,5% de Nb em peso e, portanto, abaixo deste valor uma preferência do sistema pela formação de α' em resfriamento rápido [47]. Além disso, também por

mecanismo adifusional, uma fase ω também pode ser formada a partir do resfriamento rápido. Observa-se que tal fase geralmente acompanha a formação de β metaestável e aumenta o módulo de elasticidade, dureza e, portanto, não é bem-vinda no sistema Ti-Nb para aplicações biomédicas. Há ainda a possibilidade de formação de ômega isotérmica e por tensão induzida no sistema [48].

Segundo a equação do Mo_{eq} a liga Ti-15Nb (% em peso) é equivalente a liga Ti-4Mo (% em peso). Uma investigação detalhada foi feita da estrutura das ligas do sistema Ti-Mo contendo até 10% em peso de Mo. Partindo do resfriamento no equilíbrio se obterá as fases $\alpha + \beta$. Já para resfriamento fora do equilíbrio a fase α' se apresenta. Portanto, a depender do resfriamento, a expectativa de fases para a liga é em questão é α , β e α' [33,37].

Quanto a presença de intersticiais, pesquisadores relatam a possibilidade de alcançar-se ligas com maior resistência mecânica e ainda assim com módulos de elasticidade reduzido. Isto seria possível pois resultados apontam que a presença de elementos intersticiais, como o oxigênio, não interage de maneira significativa com o módulo de elasticidade e nem altera as fases presentes na microestrutura formada, assim, não afetaria a elasticidade a presença destes elementos [50].

2.6 Manufatura aditiva a laser (LPBF) e in-situ alloying

Na década de 1980 um processo desenvolvido por Chucks Hull e nomeado manufatura aditiva (MA) começa a ganhar notoriedade, pois a partir de um software *compute-aided-designs* (CAD), possibilitava a criação de peças com geometrias complexas. A MA consiste no incremento de material fundido camada a camada, isto é, o material vai sendo construído em partes, adicionando camadas subsequentes e assim crescendo a peça que se objetiva formar [51].

No princípio a técnica era utilizada somente em protótipos e em materiais com baixo ponto de fusão. Com o avanço da tecnologia, a MA deixou de ser aplicada somente a um nicho específico e passou a ser aplicada a mais

materiais. Em 3 de julho de 1990, a MA ganhou pela primeira vez a possibilidade de competir com processos de manufaturas convencionais. O processo de *Selective Laser Sintering* (SLS) foi patenteado e isto possibilitou o processamento de cerâmicos e polímeros densos, além de oportunizar a produção em maior escala. Um pouco mais tarde, no início dos anos 2000, as atenções foram voltadas a aplicação da MA em metais. Atualmente três técnicas se destacam na MA de metais: *Electron Beam Melting*, *Laser Metal Deposition* e *Selective Laser Melting* (LPBF), sendo que a última é atualmente a mais difundida, estudada e utilizada no mundo[51–53].

O processo LPBF começa na montagem da peça no software (*Computer-Aided-Design*) CAD e, de maneira concomitante ou prévia, os precursores do processo são preparados. Em seguida, pós metálicos puros são devidamente pesados e levados para um dispositivo rotativo, a fim de conferir homogeneidade e algum grau de ligação mecânica. Esta mistura de pós é então nomeada como *in-situ alloying* e vem sendo utilizada como estratégia para fabricação de ligas via LPBF[54,55]. No software, o componente é montado tridimensionalmente e particionado camada por camada de maneira minuciosa possibilitando assim a fabricação de geometrias complexas e sendo promissor para aplicações ortopédicas [56]. Então, quando a montagem chega ao fim, todos os parâmetros para o processo são escolhidos de acordo com o projeto. Sobre um substrato metálico a matéria prima é colocada e o laser incidirá com alta potência. Tal incidência provocará rápida transição sólido-líquido-sólido e o metal se solidificará formando uma camada do componente tridimensional desejado. O processo se repete camada a camada até que a peça atinja sua forma final. A Figura 2.8 ilustra este processo.

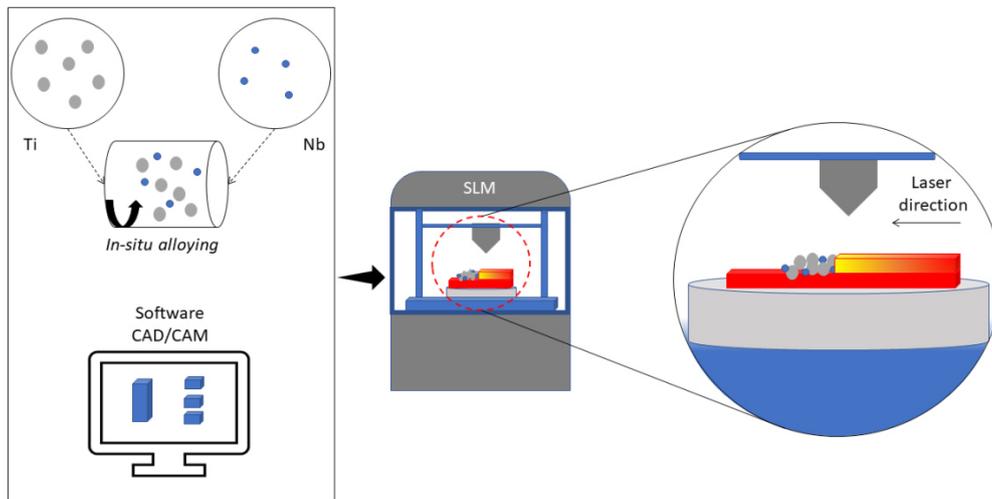


Figura 2.8 - Ilustração do processo LPBF *in-situ alloying* utilizando pós de Ti e Nb para fabricação de componentes da liga Ti-15Nb.

Diversos parâmetros, diretos e indiretos, afetam o processo, tais como: tamanho e morfologia das partículas do pó, a potência do laser, comprimento de onda, o diâmetro do feixe do laser, a velocidade de varredura do feixe de laser, bem como a distância entre filetes que formam a camada e a espessura da camada de pó [57]. Os principais fatores de cada um dos componentes do processo estão reunidos na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 - Principais parâmetros da MA para fabricação de componentes metálicos.

Material	Laser	Estratégia de fabricação
Composição	Potência	Distância entre filetes
Granulometria	Diâmetro do feixe	Posição dos filetes
Morfologia	Velocidade de movimentação	Espessura das camadas
Propriedades óticas e térmicas	Atmosfera protetora	Orientação das camadas

Pelo fato de ser um processo relativamente novo, ainda há estudos a serem feitos a fim de consolidar o entendimento de todos os parâmetros e fenômenos que envolvem os processos de MA, como o LPBF. A exemplo, é possível encontrar na literatura diversos trabalhos de otimização de parâmetros de processo, ou ainda, o estudo de como determinados parâmetros influenciam

na microestrutura e propriedades do metal em questão. Para o sistema Ti-Nb esta otimização também acontece e é comum encontrar trabalhos com parâmetros que variam potência de 100-400 W, velocidade de varredura de 150-1800 mm/s, *hatch spacing* de 40-180 μm , *layer thickness* de 25-50 μm [57–59]. Adicionalmente, é comum pesquisadores se concentrarem em uma variável para compreender melhor o processo e suas correlações com as propriedades. Esta variável é a densidade de energia volumétrica (DE), na unidade de J/mm^3 , e é composta por potência (P, em watts), velocidade (v, em mm/s), *hatch space* (h, em μm) e *layer thickness* (t, em μm) [57–61].

$$DE = \frac{P}{v \cdot h \cdot t}$$

A densidade de energia volumétrica é um importante parâmetro para nortear e correlacionar os parâmetros de processo com as propriedades do material. A Figura 2.9 mostra diferentes densidades de energia usadas para ligas do sistema Ti-Nb, além de justificar a escolha da matriz deste trabalho e mostrar onde ela está situada [25,27,56,60–63].

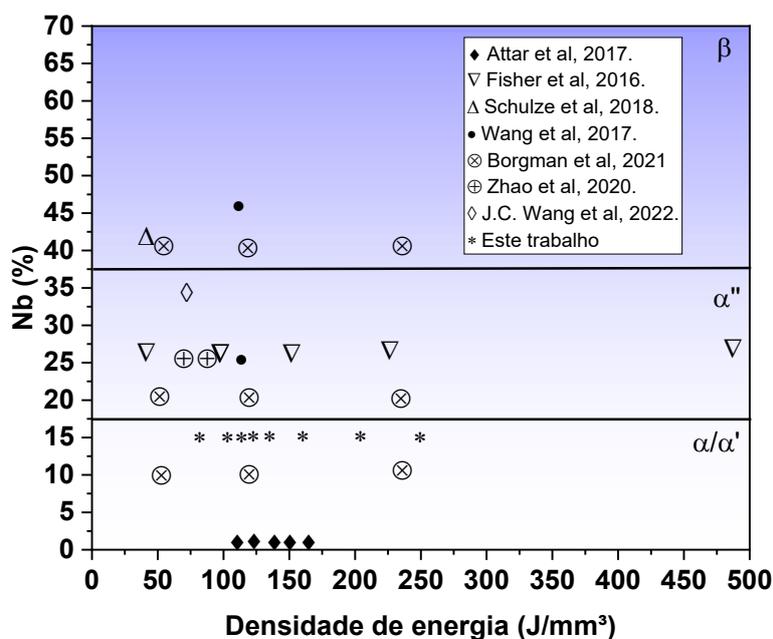


Figura 2.9 - Variação da densidade de energia que vem sendo aplicada ao sistema Ti-Nb. Ref. [25,27,56,60–63].

Borgman *et al* estudaram o efeito da densidade de energia e teor de Nb nas propriedades mecânicas das ligas Ti-10-20-30-Nb. Os pesquisadores variaram a velocidade de varredura em 186, 386 e 848 mm/s, mantendo constante os parâmetros de potência do laser em 140 W, *hatch space* 110 μm e *layer thickness* em 30 μm . Desta maneira, foi composta uma matriz de otimização que variou a densidade de energia em três condições (50, 110 e 230 J/mm^3) com estratégia de fabricação bidirecional em 90° entre camadas. As fases identificadas por técnica de difração de raios X foram $\alpha' + \beta$ para a amostra Ti-10Nb e $\alpha'' + \beta$ para as amostras Ti-20-30Nb (%peso) em todas as condições de DE. Adicionalmente, os pesquisadores relatam que a partir de 110 J/mm^3 as amostras apresentam baixa porosidade e em 230 J/mm^3 as amostras apresentam baixas quantidades de partículas de Nb que não foram dissolvidas. Quanto a microestrutura, os autores relatam α' acicular com estrutura de Widmanstätten, α'' com morfologia acicular martensítica e β com morfologia celular. No que tange ao módulo de elasticidade, os autores não relatam significativa diferenças entre as DE entre as ligas. De modo que, a amostra Ti-20Nb foi a que apresentou o menor módulo de elasticidade [27].

Zhao *et al* estudaram a liga Ti-25Nb em diversas condições de DE (70, 80, 90, 100 e 110 J/mm^3), usando de estratégia bidirecional com rotação entre camadas de 90° . Os autores relatam porosidades abaixo de 4% para todas as condições. O módulo de elasticidade da liga, medido por ultrassom, variou de 83 a 88 GPa. As fases identificadas pelos autores em todas as condições foram $\alpha' + \beta$ e morfologia acicular para α' e celular para β [64].

No que diz respeito às propriedades mecânicas das ligas de titânio, há resultados que apontam para melhores propriedades das ligas manufaturadas por LPBF quando comparadas com ligas manufaturadas por rotas mais convencionais, como fundição ou forjamento, Figura 2.10. A Ti64 por exemplo, exibe tal comportamento, demonstrando maiores limites de escoamento e resistência a tração [60]. Outra importante propriedade para aplicação das ligas de titânio como materiais em dispositivos médicos é o módulo de elasticidade

como já discutido anteriormente. Notadamente, ligas do tipo beta ganham destaque quando o assunto é baixo módulo de elasticidade. Neste sentido, a Figura 2.11 visa ilustrar o módulo de elasticidade de diferentes ligas de Ti manufaturadas por LPBF [27, 50–52,60].

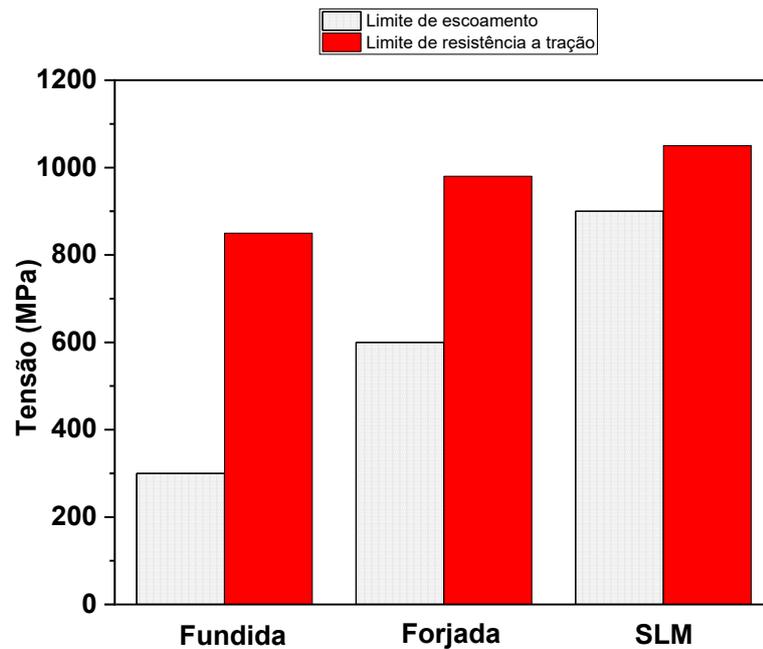


Figura 2.10 - Limites de resistência a tração e escoamento da liga Ti64 manufaturada por diferentes rotas, adaptado de [60].

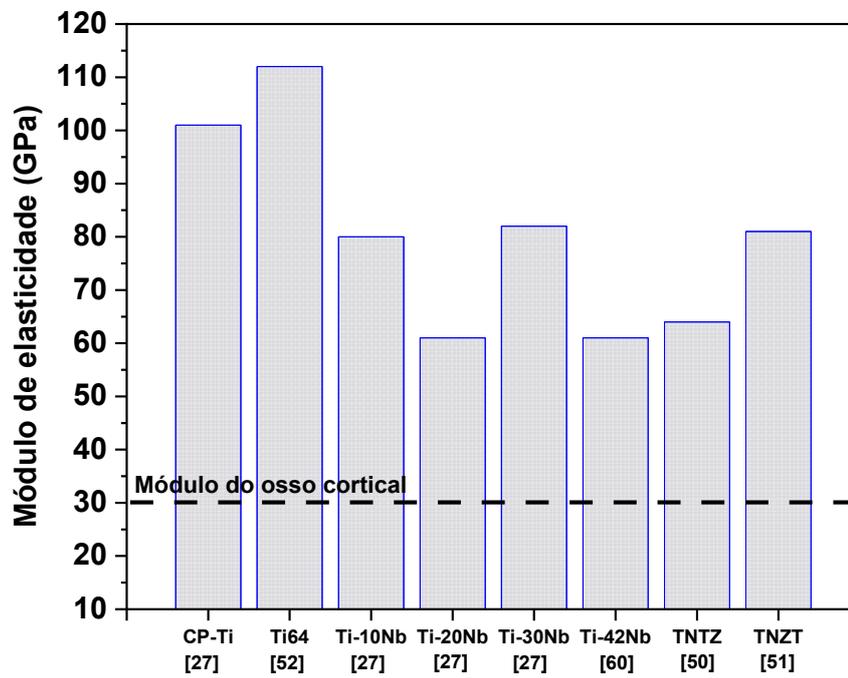


Figura 2.11 - Módulo de elasticidade e limite de resistência a tração de ligas Beta Ti, ref. [27,50–52,60].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentadas todas as etapas que envolvem o desenvolvimento deste trabalho, que se propôs no desenvolvimento e caracterização da liga Ti-15Nb manufaturada por fusão a arco e LPBF *in-situ alloying* a partir dos pós puros de Ti e Nb. O procedimento experimental envolveu as seguintes etapas e, está ilustrado na figura 3.1, e será pormenorizado a seguir.

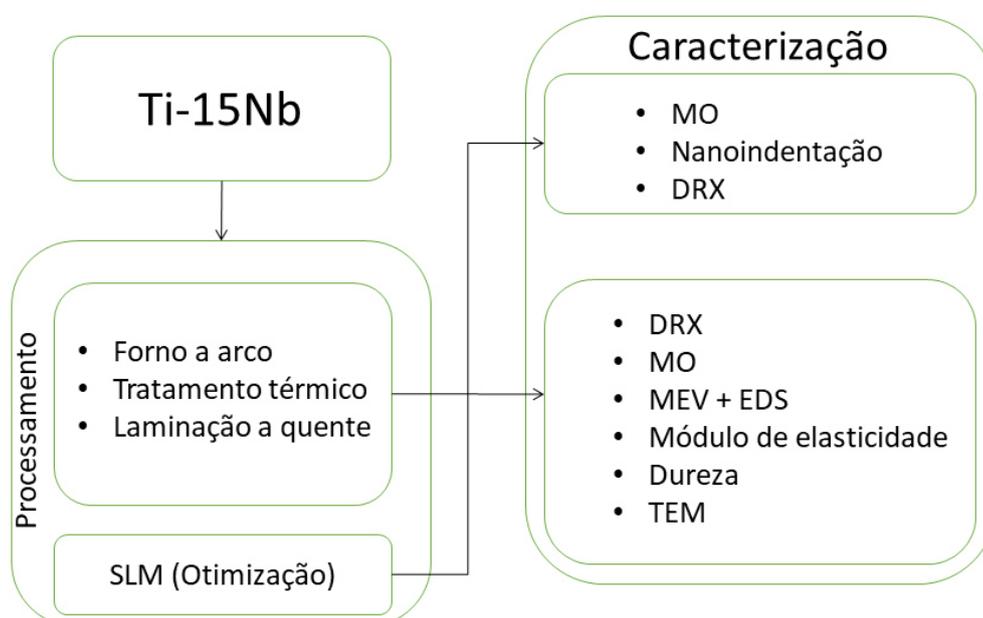


Figura 3.1 - Fluxograma das etapas do procedimento experimental do projeto de dissertação.

- a) Fusão a arco
- b) Impressão por LPBF *in-situ alloying*
- c) Tratamento térmico
- d) Laminação
- e) Análise da densidade
- f) Medida do módulo de elasticidade e dureza
- g) Caracterização estrutural por difração de raios X
- h) Análise microestrutural e semiquantitativa por microscopia eletrônica de varredura e transmissão

3.1 Fusão a arco

Para a obtenção via fusão a arco, materiais sólidos foram devidamente cortados e pesados objetivando a formação de lingote de 100g em forno que se encontra no laboratório de metalurgia física e solidificação na universidade estadual de Campinas (Unicamp).

Tabela 3.1 – Informações dos precursores para o processamento via fusão a arco.

Elemento	Pureza (%)	Peso (g)	Procedência
Ti	99,99	85	Aldrich Chem. Co. Inc
Nb	99,99	15	CBMM*

*Cia. Brasileira de Metalurgia e Mineração.

A fusão dos elementos foi realizada em forno a arco voltaico com eletrodo não consumível de tungstênio e cadinho de cobre refrigerado a água. O processo acontece sob atmosfera inerte que é obtida por imposição de vácuo, realizando-se ao menos 3 purgas, e injeção de argônio de alta pureza (99,999 %). O forno é composto por câmara cilíndrica em aço inoxidável, com parede dupla para circulação de água de refrigeração. Durante o processamento, as ligas foram refundidas no mínimo 5 vezes para garantir a fusão completa dos elementos e homogeneidade química.

3.2 Impressão via LPBF *in-situ alloying*

Para a obtenção de amostras via LPBF, pós metálicos foram devidamente pesados e homogeneizados por 4 horas em dispositivo excêntrico rotativo com controle da atmosfera para mistura de pós a 140 rpm objetivando o *in-situ alloying*.

Tabela 3.2-Informações dos precursores utilizados no processamento via LPBF.

Elemento	Pureza (%)	Tamanho (µm)	Peso (g)	Procedência
Ti	Grau 2	15-45	170	AP&C
Nb	99,8	5-25	30	Immuno American

Em um primeiro momento realizou-se otimização das condições, com impressão de amostras cúbicas nas dimensões de 5x5x5 mm, visando estabelecer quais condições eram as mais interessantes para o trabalho. Tais condições estão expostas na tabela 3.3. Adicionalmente, os experimentos utilizaram *layer thickness* de 30 μm e *hatch space* de 80 μm e estratégia de varredura com rotação de 67° entre camadas.

Tabela 3.3 - Matriz de otimização com parâmetros para processamento via LPBF.

Condição	Potência (W)	Velocidade (mm/s)	DE (J/mm³)
1	200	500	167
2	200	750	111
3	200	1000	83
4	250	500	208
5	250	750	139
6	250	1000	104
7	300	500	250
8	300	750	167
9	300	1000	125

A impressão das amostras foi realizada em um equipamento OmniTek, modelo OMNISINT-160 com laser Yb:YAG de fibra, raycus RFL-C500, com comprimento de onda de 1070 nm e *spot size* de 80 μm que opera sob atmosfera controlada com argônio de alta pureza. O equipamento de LPBF faz parte do Projeto Temático da FAPESP do qual o mestrando e o orientador fazem parte, e encontra-se no laboratório de Metalurgia Física e Solidificação da Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade de Campinas (FEM/UNICAMP).

3.3 Tratamento térmico

Amostras provenientes do processamento de fusão a arco foram tratadas termicamente em forno EDG com tubo de quartzo em equipamento que se encontra no Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais da UNESP de Bauru. Uma porção do lingote de 100g foi cortada e submetida a tratamento térmico a 1000° por 6 horas, com taxa de aquecimento de 10°C/min, e

posteriormente resfriado lentamente ao forno. Enquanto outra porção foi aquecida a mesma taxa e temperatura, porém, resfriada rapidamente em água. Vale ressaltar que, a atmosfera em ambos tratamentos foi controlada com vácuo de 10^{-7} torr. O intuito deste tratamento térmico (TT) e resfriamento em forno e em água, é comparar para a liga Ti-15Nb fundida a arco, as microestruturas, fases formadas e propriedades como a microdureza e módulo de elasticidade, em função da taxa de resfriamento imposta após o TT.

3.4 Laminação à Quente

Parte do lingote proveniente da fusão a arco foi cortado e submetido a laminação em uma máquina FENN que se encontra no Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa), da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). A laminação foi a quente, onde o material foi previamente aquecido a 1000°C por 15 min e posteriormente submetido ao laminador com passes de 0.42 mm. A amostra foi laminada até espessura de 2 mm.

3.5 Medida de porosidade e Nb não dissolvido (% área)

A porosidade e quantificação de Nb não dissolvido foram medidas através da técnica de microscopia. A medida foi realizada com o objetivo de analisar a porosidade, e consequente densificação, das amostras provenientes do processamento via LPBF. A superfície foi tratada com o procedimento metalográfico de lixamento, seguindo a ordem de lixas 320, 400, 600, 1200 e 1500 mesh, e posterior polimento com alumina de 1 μm . Após preparo a amostra foi levada ao microscópio ótico para obtenção de imagens de diferentes regiões da amostra para quantificação de poros. As imagens para medida de porosidade foram obtidas por microscópio ótico Olympus, modelo BX41M-LED, com software de aquisição e processamento de imagens *Infinity*. Ao passo que as imagens para quantificação de Nb não dissolvido foram obtidas por MEV, TESCAN Mira FEG, com detector BSE. Por fim, a quantificação dos poros foi feita com auxílio do software *Image J*.

3.6 Medidas do módulo de elasticidade e dureza

As medidas do módulo de elasticidade, E (GPa), foram realizadas através da técnica de excitação por impulso, de acordo com a norma ASTM E1876-01. Esta técnica consiste em determinar o módulo de elasticidade de um material de acordo com a frequência natural de vibração de uma amostra de geometria regular, sendo este um ensaio não destrutivo. Essas frequências são excitadas por um curto impulso mecânico, seguido pela aquisição da resposta acústica por meio de um microfone. Neste sentido, foi utilizado para a medição do módulo de elasticidade o equipamento ATCP Sonelastic do Grupo BioMet-CAM (Biomateriais Metálicos e Caracterização Avançada de Materiais), conectado a um computador com software dedicado para processamento do sinal, o equipamento está localizado no Laboratório Microestrutura e Propriedades em Processos de Solidificação (M2PS), no DEMa-UFSCar.

As medidas de microdureza foram realizadas em um microdurometro Shimadzu HV G2 laboratório M2PS, no DEMa-UFSCar e de acordo com a ASTM E384-17. Já as medidas de módulo e dureza através da técnica de nanoindentação foram realizadas no laboratório de metalurgia física da universidade estadual de Campinas (Unicamp) sob orientação da norma ASTM E 2546-15.

3.7 Difração de raios X (DRX)

A difração de raios X tem como objetivo investigar a formação das fases presentes, após os processos de fusão a arco, MA, tratamentos térmicos e laminação. O ensaio foi realizado utilizando um difratômetro Bruker D8 Advanced Eco, usando radiação $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$), com intervalo de varredura de 5° a 90° com passo de $0,02^\circ$. Os ensaios serão realizados no Laboratório de caracterização estrutural (LCE), DEMa-UFSCar.

3.8 Análise microestrutural por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e transmissão (MET)

A preparação das amostras para análise em MEV e MET começou com o corte das amostras por meio de uma cut-off de precisão (Büehler Isomet 5000 Precision). Após o corte, as amostras foram submetidas ao embutimento a quente com resina baquelite. Posteriormente, através de lixamento e polimento a superfície a ser analisada foi preparada. No lixamento, foram utilizadas lixas d'água (SiC) de 320, 400, 600, 1200 e 1500 mesh, com posterior polimento em suspensão de alumina de 1 μ m. O ataque químico foi realizado com reagente Kroll 2% (2% vol. de HF + 90% vol. de H₂O + 8% vol. de HNO₃). As análises posteriores englobaram o uso do microscópio FEG (*Field Emission Gun*) da marca Philips XL30 e TESCAN Mira FEG, ao qual encontra-se acoplado um sistema de espectroscopia de energia dispersiva (EDS-*Energy Dispersive Spectroscopy*), com detector Oxford Link Tentafet X-ray juntamente com detectores de elétrons secundários e elétrons retroespalhados.

O MET utilizado para analisar amostra proveniente do LPBF foi um microscópio FEI, modelo Tecnai G2 F20 (TEM/STEM) com energia de 200 KV com feixe por emissão de campo (FEG), acoplado à espectroscopia de energia dispersiva (EDS) EDAX. A utilização desta técnica fornecer informações mais detalhadas de precipitação de fases nanométricas como a fase martensita α' (hcp), lamelas da fase α (hcp) e/ou a fases β , que possam estar presentes nas amostras dependendo das taxas de resfriamento impostas. Ambos equipamentos se encontram no Laboratório de caracterização estrutural (LCE), DEMa-UFSCar.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta secção, serão apresentados os resultados de todo o ciclo de caracterização propostos neste trabalho para a liga Ti-15Nb. Os resultados serão apresentados de acordo com o processamento em questão e, posteriormente a apresentação, as comparações serão feitas. Deste modo a comparação e eventuais semelhanças ou diferenças entre rotas de processamento e tratamentos ficarão ressaltadas, tornando a discussão mais clara.

4.1 Caracterização da liga Ti-15Nb na condição as cast

Nesta secção serão apresentados os resultados da liga Ti-15Nb proveniente da fusão a arco, nomeada Ti-15Nb AC.

4.1.1 Difração de raios X e microestrutura

A Figura 4.1 apresenta o difratograma da Ti-15Nb obtida via fusão a arco. No difratograma é possível observar a ocorrência das fases α' e β , de modo que α' se apresenta majoritariamente, como também é relatado pela literatura [47,66]. Ainda, pode-se notar uma possível sobreposição de picos por volta de 38° . Nesta região há ocorrência das fases α' e β e, como a base dos picos é larga, não é possível identificar somente com fichas cristalográficas se há sobreposição e qual seria sua proporção [36,66,67]. O alargamento da base do pico é um indício de sobreposição e possivelmente se apresenta na Ti-15Nb as cast.

A ocorrência da fase α' é de difícil identificação, sendo que não é possível sequer encontrar fichas cristalográficas da fase. Esta fase possui natureza de transformação adifusional e se apresenta em condições de resfriamento rápido e há pelo menos duas maneiras de diferenciar α e α' . Uma delas é pelas propriedades mecânicas, especialmente módulo de elasticidade e dureza. Há relações destas fases e propriedades na literatura que podem nortear uma identificação [68]. Além disso, outras formas de diferenciar as

fases é através de observação no MEV com elétrons secundários e retroespalhados e também pelo padrão de difração de elétrons [69,70]. A morfologia é possível de ser observada por técnicas de microscopia, como ótica e eletrônica, e diferenciada entre lamelas (α) e agulhas (α'). Ambas entidades estruturais ainda carecem de definição exata da faixa de largura que diferencia lamela e agulha na literatura.

As micrografias obtidas por MEV com detector de elétrons secundários e MO estão apresentadas na Figura 4.2. Através desta análise foi possível identificar a presença da morfologia acicular, característica de α' , e assim confirmar a ocorrência da fase. Ainda, a figura, mostra o formado acicular de α' em matriz β granular, possibilitando observar a ocorrência de agulhas α' a partir do contorno de grão β . Este fato se deve pela alta energia livre presente no contorno de grão e, assim, o contorno surge como um substrato para a precipitação da nova fase [71].

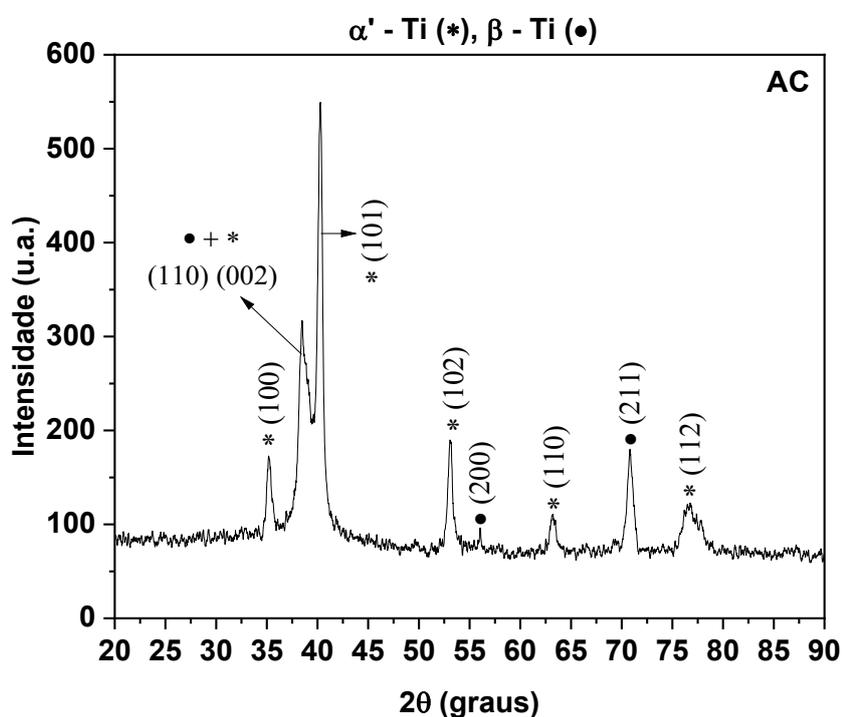


Figura 4.1 – Difratograma obtido pela técnica de difração de raios X realizado na liga Ti-15Nb AC.

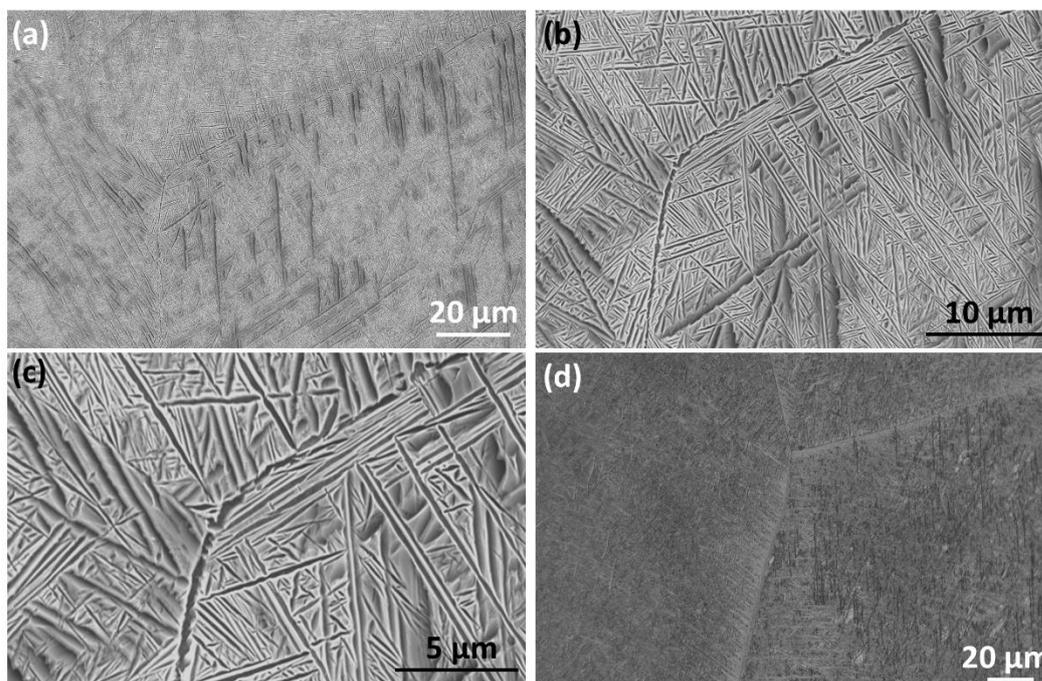


Figura 4.2 - Imagens obtidas através de MEV com elétrons secundários da liga Ti-15Nb AC em a), b) e c). Imagem de MO em d).

4.1.2 Microdureza Vickers e módulo de elasticidade

A Tabela 4.1 mostra os resultados de microdureza Vickers e módulo de elasticidade. O valor medido para dureza foi de 316 HV e o valor do módulo de elasticidade foi de 65 GPa, valores condizentes com a literatura [69-70]. No que diz respeito ao módulo de elasticidade, o valor apresentado é conveniente a aplicação como biomaterial pois está mais próximo do módulo de elasticidade do osso cortical humano, aproximadamente 30 GPa [74], do que em comparação com a liga Ti-6Al-4V, por volta de 110 GPa. Com baixo módulo de elasticidade o fenômeno do *stress shielding* é então minimizado e, portanto, apresentar esta propriedade baixa é conveniente a aplicação de biomateriais [75].

As propriedades mecânicas de dureza e módulo de elasticidade estão diretamente ligadas com as características estruturais e de processamento da liga. Por exemplo, a quantidade de elemento β -estabilizador pode alterar

significativamente o módulo de elasticidade como demonstrado por Thoemmes et al [47]. Outro fator significativo para alteração das propriedades mecânicas é a ocorrência de fases na estrutura cristalina. Lee et al propõem uma correlação das fases presentes na estrutura, módulo de elasticidade e dureza. Nesta correlação leva-se em conta a estrutura cristalina da fase (hcp, ccc e ort.) para explicar valores das propriedades mecânicas [68]. Neste contexto, alterações na quantidade de átomos presentes na célula unitária, parâmetro de rede, e/a (elétrons da camada de valência e número de átomos da estrutura, respectivamente) *ratio* são fatores que alteram as propriedades mecânicas. Cardoso et al indica que a estabilização da fase β tende a diminuir o valor de dureza [76]. Zhao et al mostram o diferente comportamento das fases α e β e também a influência de sua morfologia [77]. Portanto, os valores encontrados por este trabalho para dureza e módulo de elasticidade relacionam-se com a estabilização da fase α' .

Tabela 4.1 - Valores de dureza e módulo de elasticidade da liga Ti-15Nb AC.

Medida	Dureza (HV)	Módulo de elasticidade (GPa)
1	319	62
2	328	63
3	319	60
4	304	63
5	321	67
6	317	63
7	317	67
8	302	63
9	312	70
10	316	67
Média	316	65
Desvio Padrão	8	3

4.2 Caracterização da liga Ti-15Nb tratada termicamente

Nesta secção serão apresentados os resultados da liga Ti-15Nb proveniente da fusão a arco e tratadas termicamente. Nomeadas resfriamento rápido (RR) e resfriamento lento (RL).

4.2.1 Difração de raios X e microestrutura

A Figura 4.3 apresenta as fases encontradas através de análise por difração de raios X na amostra Ti-15Nb RL e é possível observar a ocorrência das fases α e β , que também são relatadas na literatura [78]. Tal ocorrência é de certa maneira esperada, uma vez que o resfriamento ao forno, é considerando resfriamento lento e, portanto, mais próximo do equilíbrio. A previsão de formação de fases da liga Ti-15Nb, segundo diagrama de equilíbrio, resfriada suficientemente lenta é a ocorrência das fases α e β e este trabalho confirma tal previsão. É possível dizer que o resfriamento lento fornece tempo suficiente para que os átomos presentes na formulação da liga migrem para suas posições de equilíbrio e, assim, formam o arranjo cristalino previsto para o equilíbrio, α e β , sendo majoritária a presença de α [79].

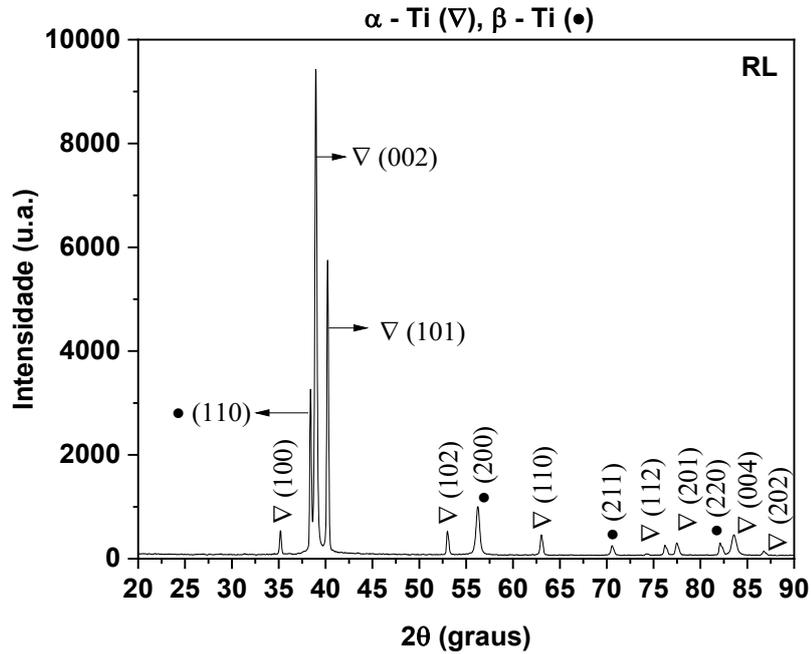


Figura 4.3 - Difratoograma obtido pela técnica de difração de raios x realizada na liga Ti-15Nb RL.

A Figura 4.4 mostra o difratograma da liga Ti-15Nb RR. Nesta figura é possível identificar a ocorrência das fases α' e β . Diferentemente da condição anterior, o resfriamento rápido não permite a movimentação suficientemente lenta de átomos para que possam atingir posições de equilíbrio. Deste modo, o resfriamento rápido favorece transformações adifusionais e, sendo assim, transformações martensíticas são favorecidas sob estas condições [78].

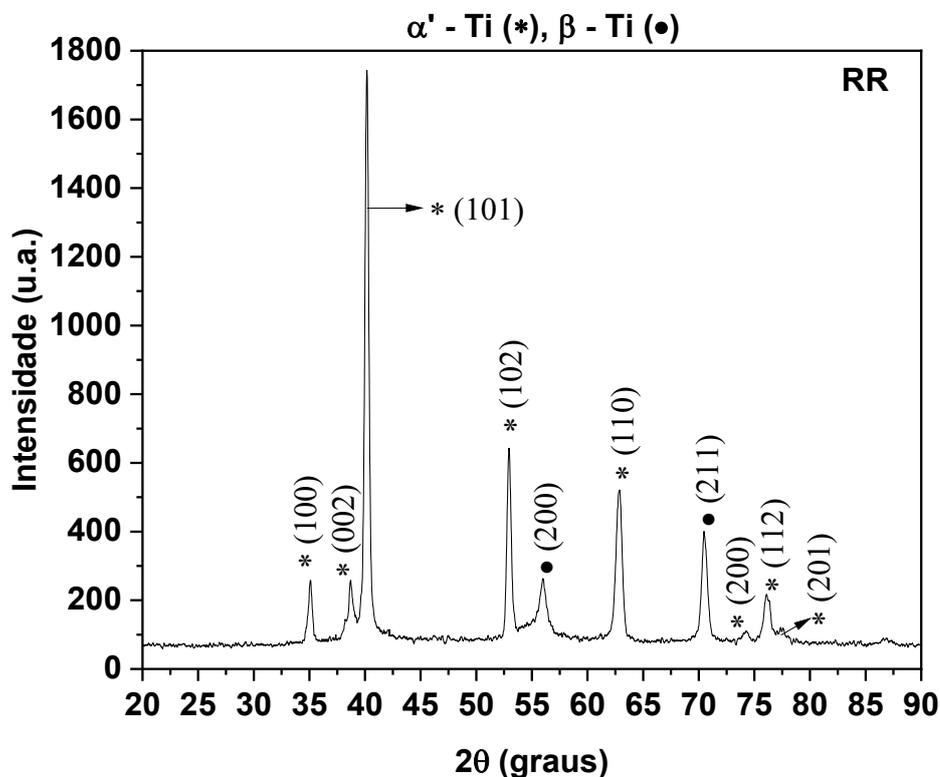


Figura 4.4 – Difratoograma obtido pela técnica de difração de raios x realizada na liga Ti-15Nb RR.

No que diz respeito a morfologia das fases a Figura 4.5 mostra a micrografias obtida por MEV e MO da liga Ti-15Nb RL e RR. Em a) é possível observar as lamelas de alfa em decorrência do tratamento térmico com resfriamento lento, ao passo que em b) a morfologia presente é acicular, confirmando então a presença de α' decorrente do resfriamento rápido. Além disso, c) e d) mostram a clara diferença entre tamanhos de α e α' . Com a magnificação utilizada em c) foi possível observar adequadamente lamelas de diferentes tamanhos e bem definidas. Enquanto ao se utilizar a mesma magnificação não é possível ter resolução clara de uma agulha, mas sim de um conjunto. Esta análise denota que agulhas de α' são consideravelmente menores que lamelas de α , precisando de um poder de resolução significativamente maior para se observar somente uma agulha. Com isto,

mediu-se o tamanho das lamelas α e agulhas α' na liga Ti-15Nb em diferentes imagens com o auxílio do software *imageJ* e concluiu-se que agulhas de α' são menores ou iguais a 6 μm . Finalmente, e) e f) são micrografias que representam características marcantes da estrutura. Em e) tem-se uma da liga Ti-15Nb RL. Nesta imagem é possível identificar lamelas de α e grãos β . As lamelas de α não se apresentam em formato acicular, se apresentando com larguras geralmente maiores do que as agulhas de α' . Ambas as fases possuem aspectos morfológicos semelhantes e, enquanto α apresenta a estrutura de *basket-weave* ou *Widmanstätten*, α' se mostra com morfologia acicular como apresentado em f) [80]. A estrutura de *Widmanstätten* é caracterizada pelo crescimento de colônias a partir do contorno de grão e posterior crescimento ao longo da matriz, que neste caso é o grão β , e também a partir da própria lamela, formando o emaranhado mostrado em e).

Por outro lado, em f) é mostrado a micrografia da liga Ti-15Nb RR. E nesta figura é possível observar a morfologia acicular de α' . Este crescimento fora do equilíbrio acontece por mecanismo adifusional, que também parte do contorno de grão. No entanto, as agulhas não continuam a crescer por grandes extensões ao longo do grão e tampouco a partir das próprias agulhas, diferenciando-se pelo tamanho, no que tange a morfologia, da fase α . É possível ainda que na ocorrência de α a taxa de crescimento seja maior que a de nucleação, ao passo que na ocorrência de α' a taxa de nucleação seja maior que a de crescimento.

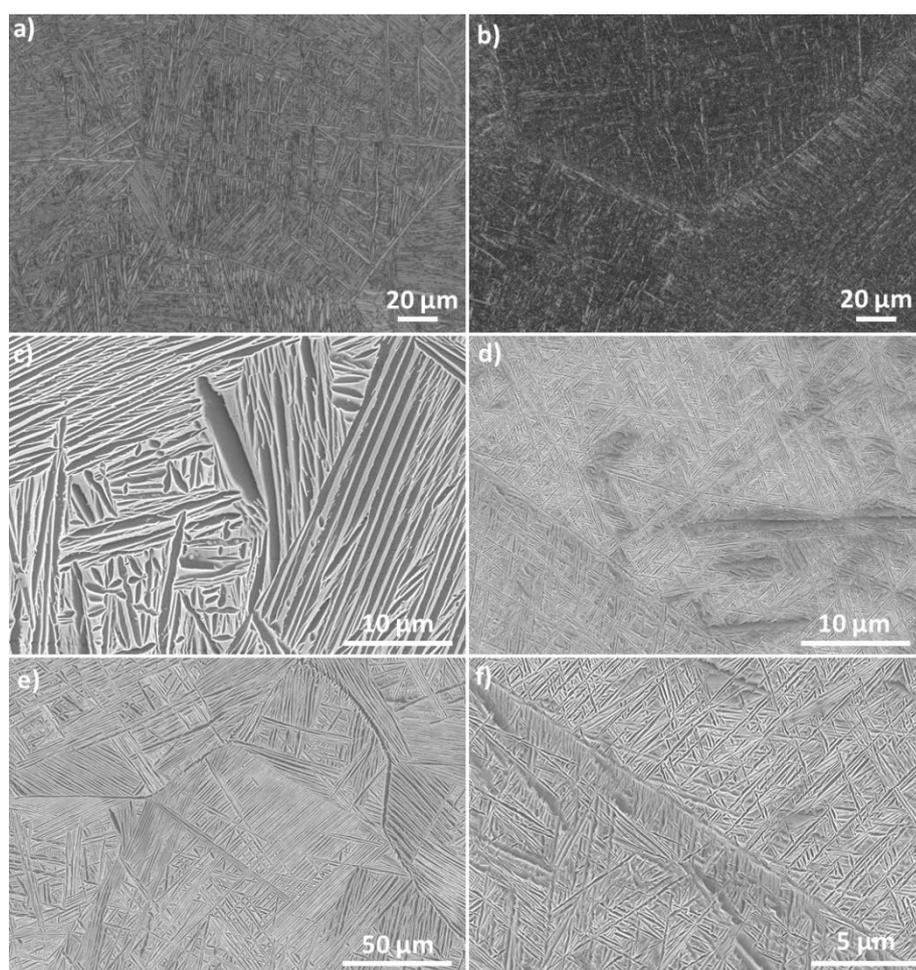


Figura 4.5 - Micrografias obtidas por MO e MEV da liga Ti-15Nb RL a), c), e) e RR b), d) e f).

4.2.2 Microdureza Vickers e módulo de elasticidade

Os resultados de microdureza e módulo de elasticidade das amostras Ti-15Nb RL e Ti-15Nb RR estão apresentados nas Tabela 4.2 e 4.3. Na Tabela 4.2 são encontrados os valores da Ti-15Nb RL e é possível notar que o valor da dureza, pela média das medidas é de 236 HV, enquanto o módulo é de 88 GPa. Já na Tabela 4.3 estão os valores da amostra Ti-15Nb RR e é possível observar que o valor de dureza é 304 HV, ao passo que o módulo é de 54 GPa. Tais valores podem ser relacionados a literatura como está sugerido no trabalho de Lee et al [68].

Tabela 4.2 – Valores de dureza e módulo de elasticidade da amostra Ti-15Nb RL.

Medida	Dureza (HV)	Módulo de elasticidade (GPa)
1	224	87
2	226	86
3	247	93
4	229	81
5	237	86
6	247	89
7	223	89
8	254	86
9	247	89
10	231	90
Média	236	88
Desvio Padrão	11	3

Tabela 4.3 - Valores de dureza e módulo de elasticidade da amostra Ti-15Nb RR.

Medida	Dureza (HV)	Módulo de elasticidade (GPa)
1	327	56
2	295	54
3	317	61
4	299	59
5	306	56
6	298	68
7	290	52
8	304	55
9	299	55
10	309	48
Média	304	56
Desvio Padrão	11	5

A taxa de resfriamento influencia diretamente na ocorrência de fase e consequentemente nas propriedades e desempenho do material [79]. Como relatado por Gil et al a formação da estrutura de *Widmanstätten* é favorecida quando condições para transformações difusionais são favorecidas, ou seja, baixas taxas de resfriamento favorecem a ocorrência desta estrutura. Por outro

lado, a formação de estrutura acicular ocorre quando de maneira adifusional, isto é, a transformação displaciva é favorecida em detrimento da movimentação atômica [80]. Lee et al demonstra que se houver formação de α' ao invés de α , o módulo de elasticidade será menor e a dureza maior. Este fato está relacionado com condições de resfriamento e parâmetro de rede da estrutura cristalina [68].

4.3 Caracterização da liga Ti-15Nb na condição laminada

Nesta secção serão apresentados os resultados da liga Ti-15Nb proveniente da fusão a arco e posteriormente laminada a quente, nomeada Ti-15Nb L.

4.3.1 Difração de raios X e microestrutura

A Figura 4.6 mostra as fases presentes na amostra Ti-15Nb L, identificadas através de difração de raios X. Nesta figura é possível observar que as fases α' e β estão presentes na amostra laminada. Há ainda uma possível sobreposição de α' e β por volta de 38° , como ocorreu na amostra AC. Além deste fato, a ocorrência de fases e o próprio difratograma da Ti-15Nb L se assemelha com a da condição Ti-15Nb AC [73–75].

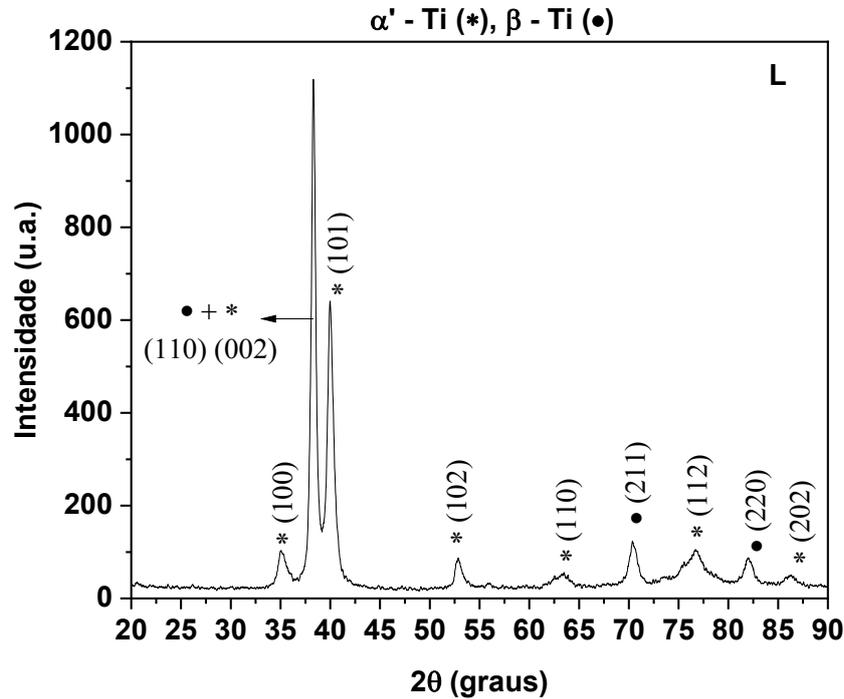


Figura 4.6 – Difratoograma obtido pela técnica de difração de raios x realizada na liga Ti-15Nb L.

A Figura 4.7 exibe a microestrutura da liga Ti-15Nb L. Em a) é possível observar a estrutura granular que a laminação a quente induziu. Em b) percebe-se agulhas de α' a partir do contorno de grão β , o que sugere que a laminação a quente induziu a formação de α' . A comparação entre difratogramas das amostras AC e L também endossa esta sugestão. Ainda, as imagens c) e d) mostram agulhas de α' a partir e no interior de grãos β . O que confirma a ocorrência das mesmas fases nas amostras da liga Ti-15Nb AC e Ti-15Nb L. Entretanto, estas amostras apresentam propriedades mecânicas consideravelmente diferentes e esta diferença será discutida na seção 4.5.4.

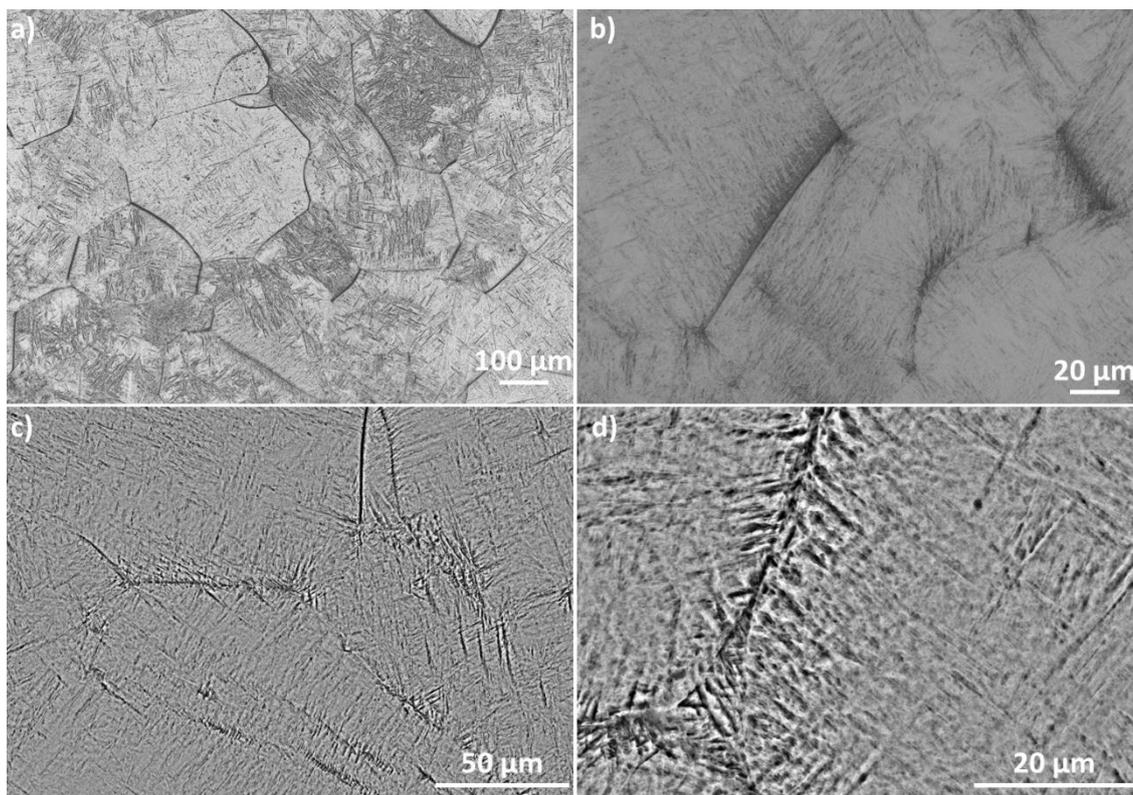


Figura 4.7 - Micrografias obtidas por MEV com detector SE em a) e b) e BSE em c) e d).

4.3.2 Microdureza Vickers e módulo de elasticidade

A Tabela 4.4 mostra os valores de microdureza Vickers e módulo de elasticidade da amostra Ti-15Nb L. Nesta tabela é possível observar que a dureza apresenta valor de 500 HV, enquanto o módulo se apresenta em 78 GPa.

Existem diferentes mecanismos de endurecimento relatados na literatura. Um deles é o conhecido mecanismo de endurecimento por diminuição do contorno de grão que, no geral, pode ser descrito pela relação de Hall-Petch [83]. Esta relação diz que quanto menor o tamanho de grão, maior será o limite de escoamento do material, pois o contorno de grão é visto como uma barreira para a movimentação de discordâncias e, quanto maior for o número de grãos, maior será o número de barreiras para a movimentação das discordâncias [84]. Portanto, o endurecimento da estrutura está associado

também ao tamanho de seus grãos e, na amostra laminada, este é o mecanismo que explica o aumento de sua dureza.

Tabela 4.4 – Valores de módulo de elasticidade da amostra Ti-15Nb L.

Medida	Dureza (HV)	Módulo de elasticidade (Gpa)
1	481	78
2	448	77
3	534	78
4	519	77
5	470	77
6	538	77
7	514	77
8	561	78
9	430	77
10	506	77
Média	500	78
Desvio Padrão	42	1

4.4 Comparação entre Ti-15Nb AC/RL/RR/L

Nesta seção os resultados das amostras Ti-15Nb AC/RL/RR/L serão comparados e discutidos.

4.4.1 Difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura

Na Figura 4.8 é possível observar e comparar os difratogramas das condições AC, RL, RR e L. No que tange a ocorrência de fases é possível notar que as amostras AC, RR e L apresentam as fases α' e β , ao passo que somente a amostra RL apresenta as fases α e β . Na região de 37 a 42° é possível perceber um melhor delineamento dos picos nas amostras que sofreram tratamento térmico, RL e RR, em comparação com AC e L. A amostra RL, com resfriamento mais próximo ao do equilíbrio, separou de forma clara os picos α e β na região de 38°, enquanto as amostras AC e L apresentam sobreposição nesta região. Já a amostra RR também apresenta clara distinção

na região de 38°, diferindo-se de RL na ocorrência de fases, favorecendo α' e suprimindo β nesta região. O tratamento térmico, portanto, promove melhor delineamento e afinamento dos picos em relação ao processamento de fusão a arco e processo de laminação.

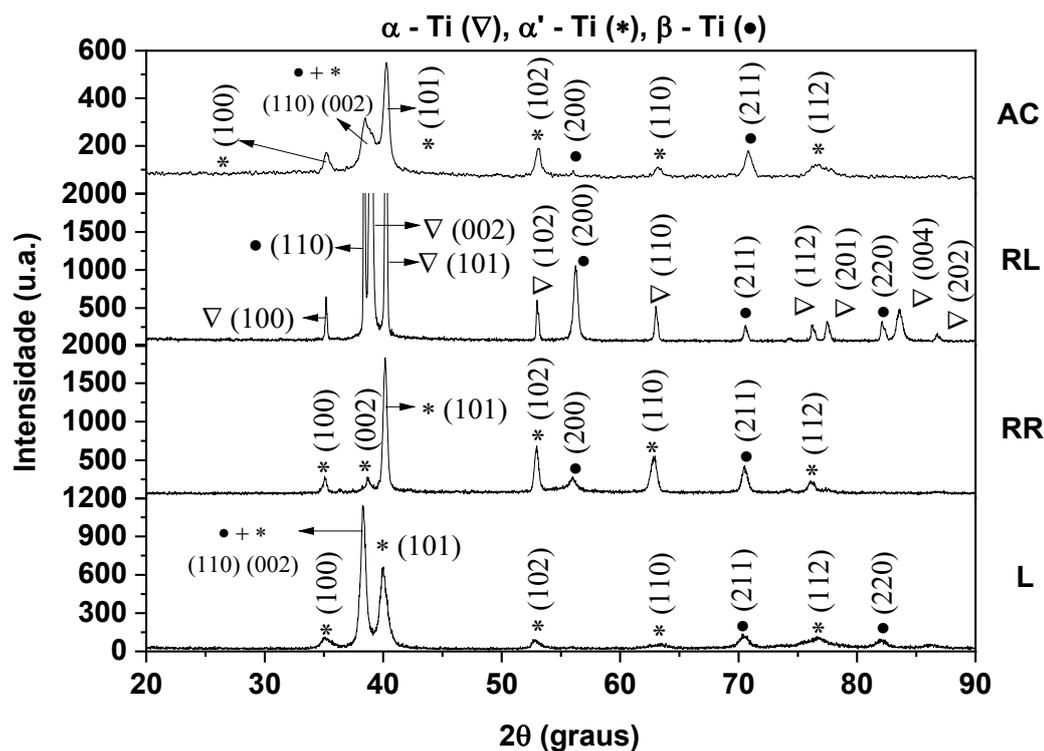


Figura 4.8 – Difratogramas obtido pela técnica de difração de raios x realizada nas condições AC, RL, RR e L.

4.4.2 Microdureza Vickers e módulo de elasticidade via excitação por impulso

A Figura 4.9 traz os resultados de microdureza Vickers e módulo de elasticidade das condições AC, RL, RR e L. Além destes valores, a figura também mostra uma relação entre propriedades mecânicas e fases. No que diz respeito ao módulo de elasticidade a amostra RR apresentou o menor, 57 GPa, enquanto o maior módulo foi registrado na amostra RL, 88 GPa. Este comportamento pode ser explicado pela estrutura predominante em cada uma das amostras [68]. A amostra RL possui estrutura HCP e, embora seja a

estrutura formada no equilíbrio, este sistema possui 6 átomos em sua célula unitária e isto favorece a estabilidade e aumento da força de ligação atômica, aumentando conseqüentemente o módulo. Por outro lado, a amostra RR apresenta as fases α' e β . A primeira também é HCP, porém apresenta parâmetro de rede distorcido e diferente de α . Este fato por si só já é suficiente para alterar o módulo de elasticidade de modo a diminuí-lo. No entanto, ainda há outro fator que pode diminuir ainda mais o módulo. Embora a fase α'' não tenha sido identificada nas ligas deste trabalho, sua presença é um fator mais significativo para a diminuição do módulo, e portanto merece destaque, e relatado em [66,76].

A estrutura α'' é ortorrômbica e apresenta somente 1 átomo em sua célula unitária, este fato contribui significativamente para a diminuição da força de ligação atômica e, conseqüentemente, módulo de elasticidade. Além disso, a transformação no estado sólido $\beta \rightarrow \alpha''$ causa menos perturbação ao sistema cristalino do que a transformação $\beta \rightarrow \alpha'$. Uma vez que α'' apresenta um sistema que também é cúbico, a transformação partindo de β carece somente da retirada de 1 átomo central da estrutura CCC e aumento da altura da célula unitária. Ao passo que a transformação $\beta \rightarrow \alpha'$ necessita de um rearranjo massivo da estrutura, demandando maior movimentação atômica e causando assim mais perturbações no sistema.

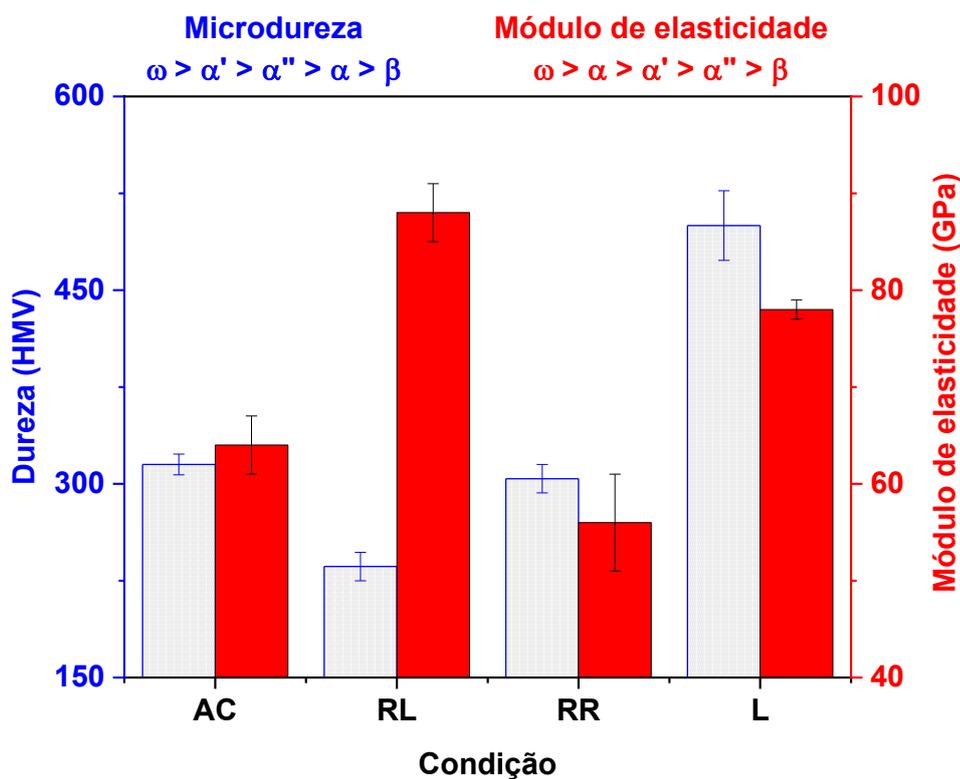


Figura 4.9 – Dureza e módulo de elasticidade de diferentes condições da Ti-15Nb.

Ainda, embora as micrografias das amostras Ti-15Nb AC e Ti-15Nb L sejam parecidas no que diz respeito a ocorrência de fase e morfologia, suas propriedades de dureza e módulo de elasticidade são significativamente diferentes e isto pode ser explicado pela microestrutura, deformação e incorporação de O. A Figura 4.10 mostra micrografias obtidas por microscopia ótica das ligas Ti-15Nb AC (a) e Ti-15Nb L (b).

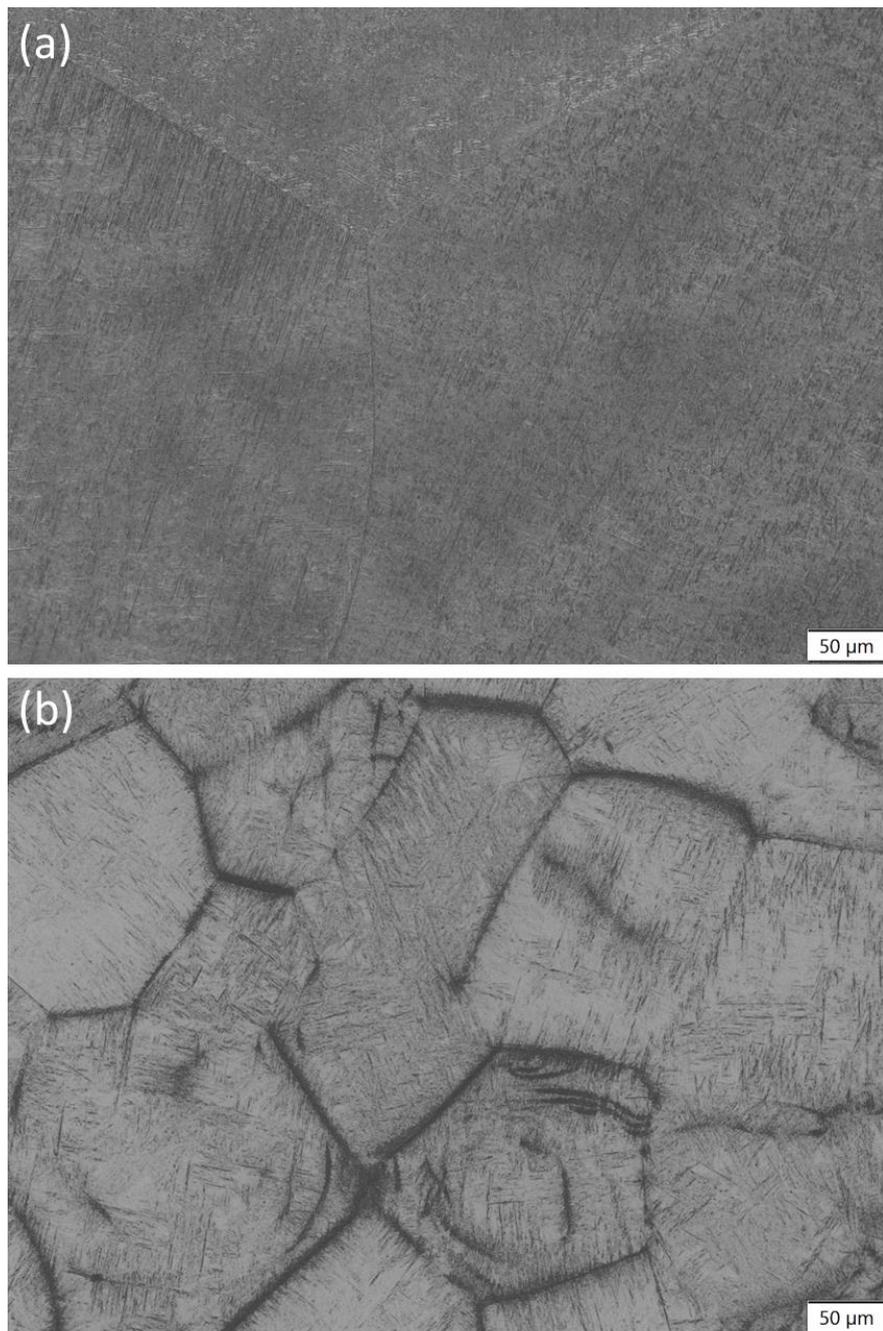


Figura 4.10 - Micrografias obtidas por MO da liga Ti-15Nb nas condições AC a) e L b).

Nesta figura é possível perceber a diferença entre o tamanho de grão das amostras. De modo que o processo de laminação induziu um menor tamanho de grão em comparação com o processamento da fusão a arco. Processo este que por contar com cadinho de cobre, pode favorecer o demasiado crescimento de grão, como é comum em processamentos que se utilizam de cadinhos e moldes. Além disso, outro fator importante que pode

influenciar nas propriedades mecânicas é a deformação plástica. A deformação plástica induz um reordenamento das discordâncias do material, levando-o a novas condições de ancoragem e densidade de discordâncias e este fato altera as propriedades do material [86]. Ainda, há também a possibilidade de incorporação de oxigênio devido a atmosfera oxidante do forno para aquecimento. A possível incorporação do O na rede cristalina da liga alteraria a distância entre os átomos da liga e, conseqüentemente, alteraria o módulo de elasticidade [69]. Portanto, o pronunciado aumento nas propriedades mecânicas da liga Ti-15Nb L se deu pelo mecanismos apresentados acima.

4.5 Caracterização LPBF (Matriz de otimização)

Nesta secção os resultados das amostras Ti-15Nb LPBF serão apresentados.

4.5.1 Difração de raios X

A Figura 4.11 mostra os difratogramas de todas as nove condições da matriz de otimização, expressa na Tabela 3.3. É possível concluir através da observação dos difratogramas apresentados na Figura 4.11 que a ocorrência de fases não depende dos parâmetros de processamentos propostos, isto é, em todas as condições se encontram as mesmas fases, α' e β . A ocorrência destas fases também é relatada na literatura para a liga Ti-15Nb processada via LPBF [58]. Além disso, a Figura 4.12 mostra todos os difratogramas em um único eixo de intensidade e mostra que, a depender da condição, picos de α' ou β são favorecidos. Ainda, é possível que picos da fase β -Nb estejam sobrepostos pelos picos de β -Ti devido as partículas de Nb que não foram completamente dissolvidas.

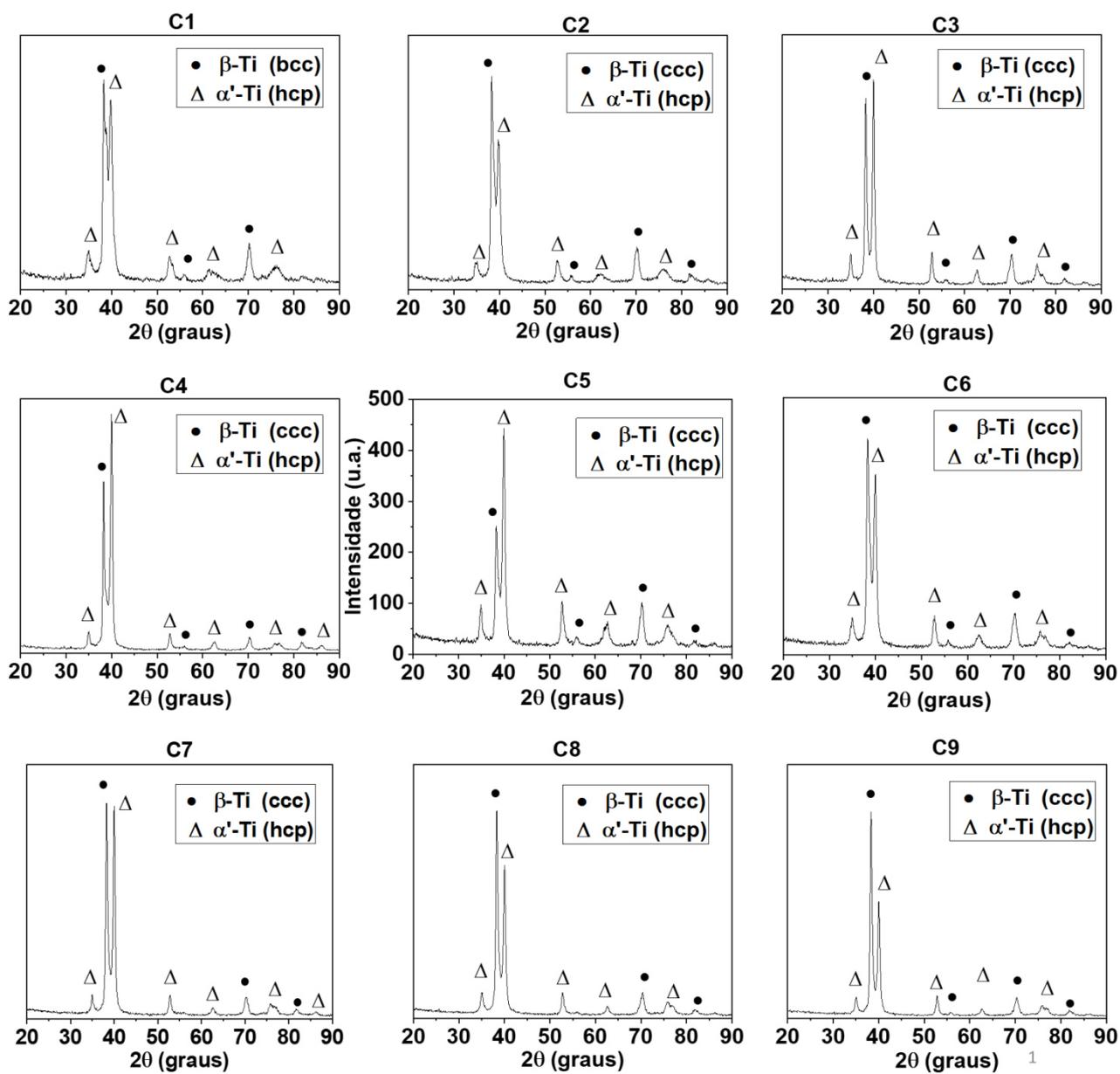


Figura 4.11 – Difratoograma de todas condições da matriz de otimização LPBF.

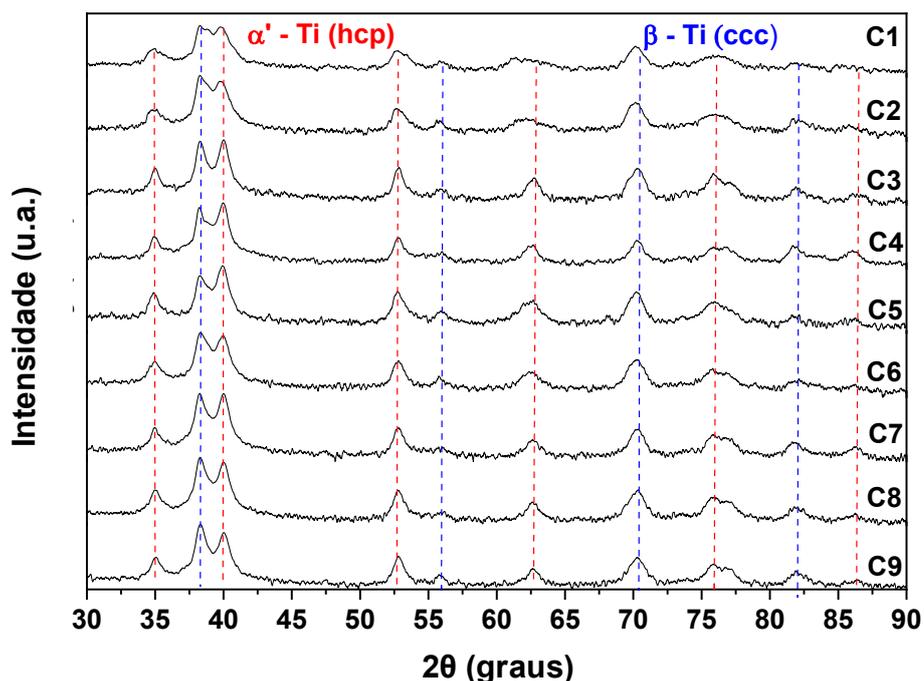
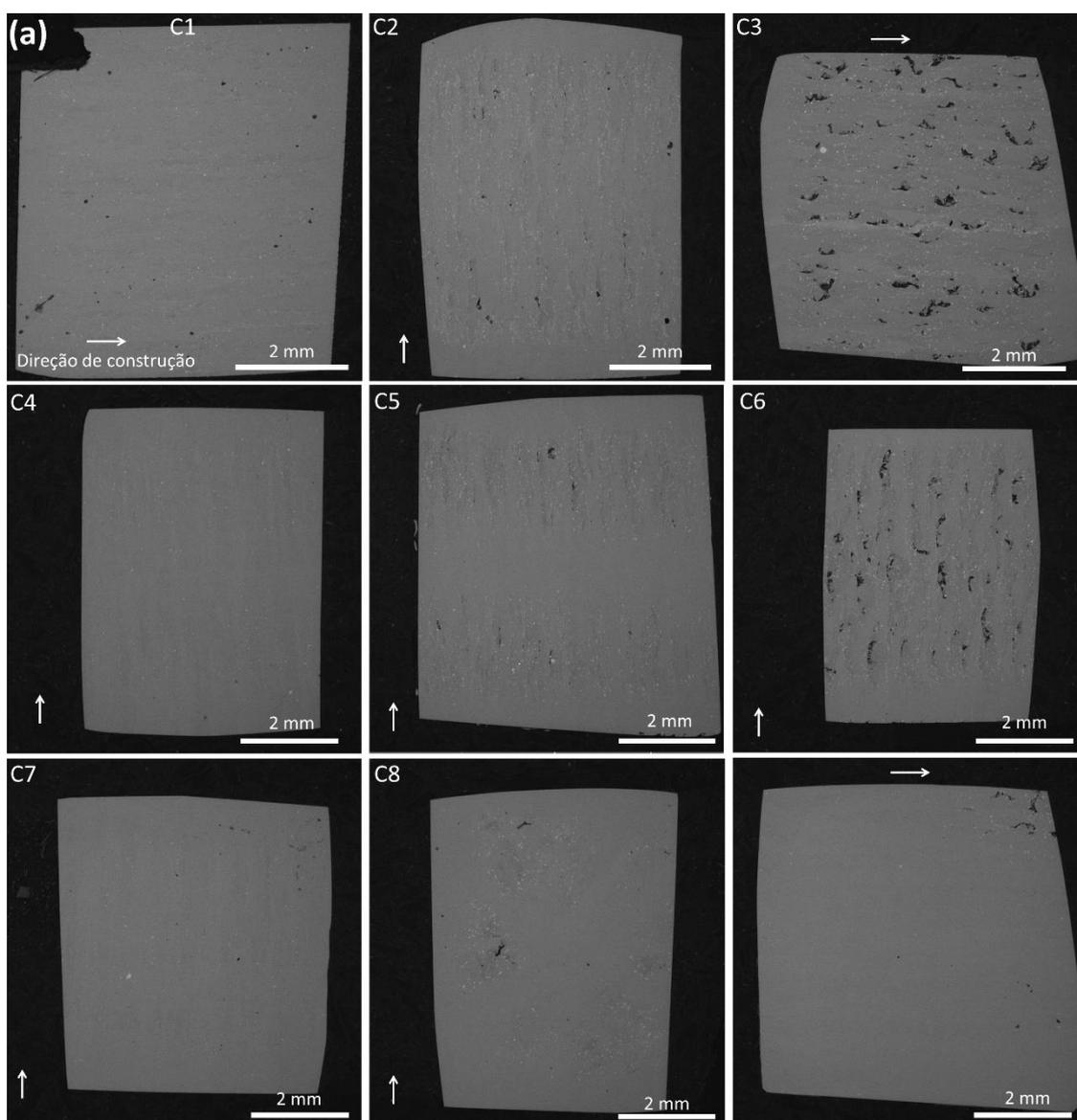


Figura 4.12 - Difratomogramas de todas as condições da matriz de otimização LPBF em um único eixo de intensidade.

4.5.2 Microscopia ótica e eletrônica de varredura para analisar porosidade e densificação

A Figura 4.13 mostra os resultados de análise de imagem com microscopia eletrônica de varredura, utilizando-se de detector de elétrons retroespalhados, de todas nove condições da matriz de otimização LPBF. Em (a) tem-se uma visão macro ao longo de toda extremidade da amostra e, em (b), imagens com magnificações um pouco maiores. Através das imagens é possível observar qual o estado de densificação e quantidade de Nb não dissolvido nas amostras. Em (a) observa-se que quase todas as condições de processamentos são capazes de prover densificação satisfatória às amostras. As exceções são C3 e C6 que apresentam demasiada quantidade de poros. Em (b) nota-se que mais ou menos partículas de Nb não fundido (pontos brancos) são encontradas a depender da condição. Isto significa que os parâmetros de processamento influenciam diretamente na dissolução destas partículas. Sendo as amostras C4, C7 e C9 que apresentaram menor

quantidade de Nb não dissolvido e C2, C3 e C6 as condições que apresentaram quantidades maiores de Nb não dissolvido. O desafio da dissolução do Nb é encontrado em outros trabalhos da literatura e pode ser explicado pela considerável diferença entre o ponto de fusão dos elementos em questão, Ti por volta de 1668 e Nb aproximadamente 2468 °C, e também pela diferença de densidade [25,27,57,77]. Sendo o Nb quase duas vezes mais denso que o Ti, 8,6 e 4,5 g/cm³ respectivamente. Este fato pode conduzir a segregação de Nb enquanto a fusão dos elementos é desenvolvida se não houver tempo suficiente para a fusão de todas as partículas de Nb.



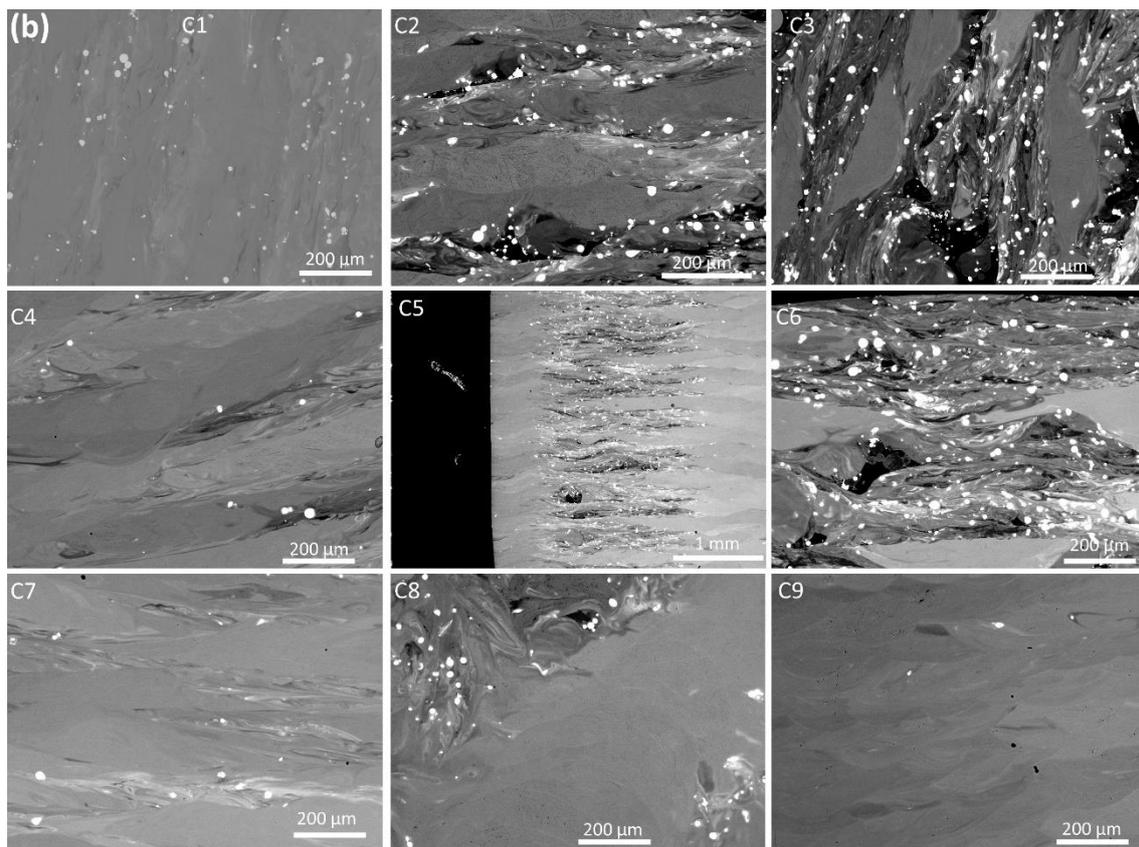


Figura 4.13 - Imagens de MEV com detector BSE de todas as 9 condições da matriz de otimização LPBF. Em (a) imagens ao longo de toda extensão da amostra, em (b) imagens em regiões com maiores aumentos.

A Figura 4.14 apresenta imagens de microscopia ótica, obtidas a partir da direção de construção e região central das amostras, de todas nove condições da matriz de otimização LPBF. Nesta figura é possível caracterizar melhor os defeitos encontrados em C3 e C6 e classifica-las se como parâmetro não otimizado. Pois ambas amostras apresentam demasiada quantidade de poros, Nb não dissolvido e, sobretudo, regiões com fusão incompleta. Quanto a porosidade, todas as amostras apresentam, em algum grau, esta característica. Destaca-se a amostra C9, que apresenta poros notadamente menores e mais distribuídos que as demais, condição atingida somente por esta amostra. De modo geral, a partir da observação das Figuras 4.13 e 4.14 é possível dizer que a homogeneidade da estrutura ainda é um desafio para a manufatura da liga Ti-15Nb via LPBF, sendo, portanto, mais adequado tecer conclusões

somente para a região que se observa na micrografia e não para o volume de material.

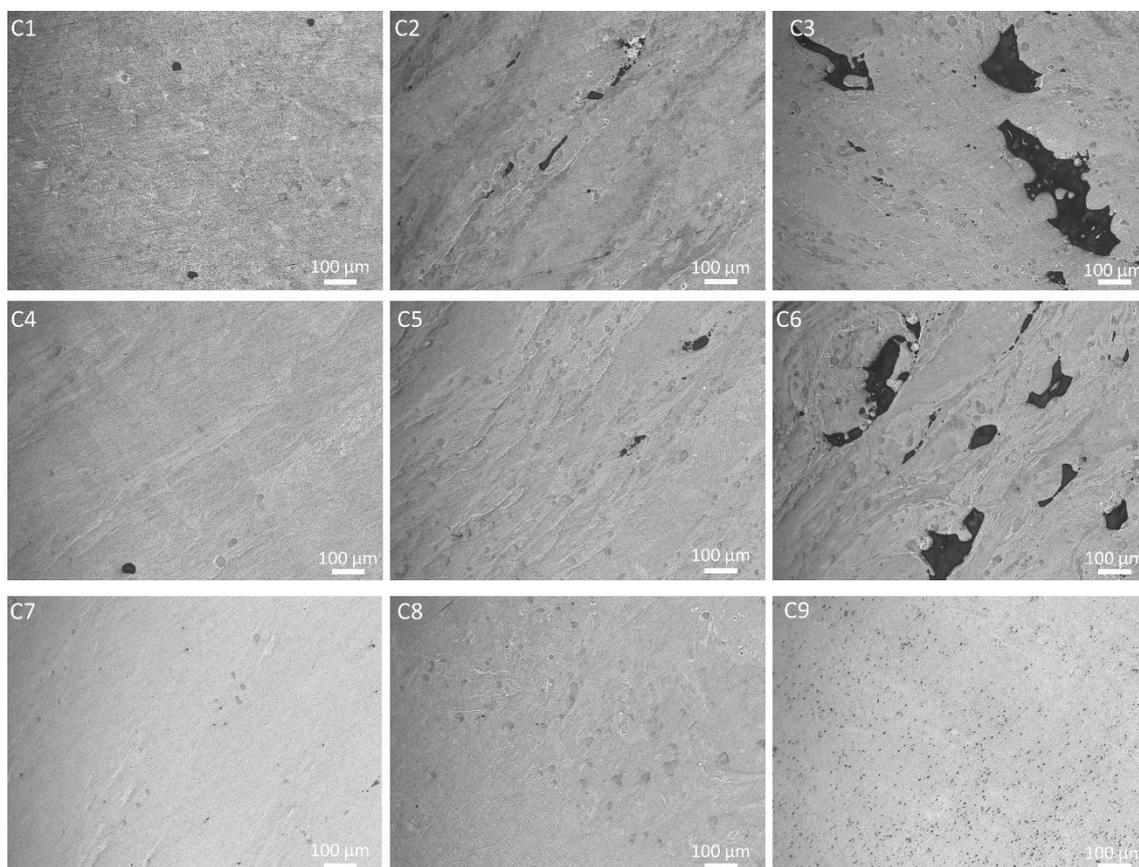


Figura 4.14 – Imagens obtidas por MO de todas as condições da matriz de otimização LPBF.

A Figura 4.15 ilustra a utilização do software *Image J* para quantificação de poros e, conseqüentemente, densificação. Nesta figura é possível observar em C6 a secção polida da amostra C6 sem qualquer tipo de tratamento de imagem. Nesta observação destacam-se alguns inconvenientes de processo, como poro, Nb não fundido e fusão incompleta. Já em C6.T, que apresenta a micrografia de C6 Tradada (C6.T) com auxílio do software *Image J* é possível observar como a quantificação de poros foi feita. Para esta contagem considerou-se poros e fusão incompleta, uma vez que a fusão incompleta também representa algum percentual de vazio na amostra e, conseqüentemente, influencia na densificação. Os resultados de porosidade podem ser observados na Tabela 4.5.

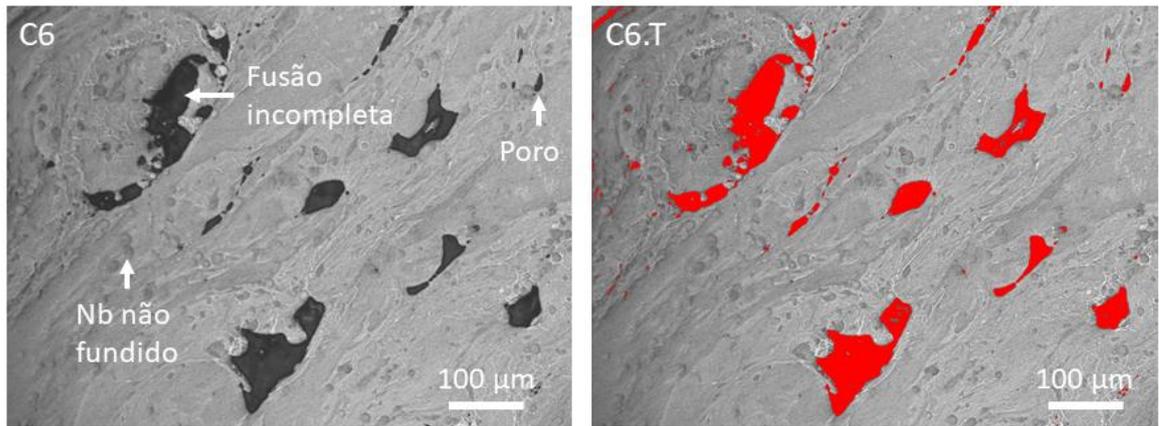


Figura 4.15 – Tratamento de imagem que foi obtida por MO na amostra LPBF C6 através do software *Image J* para quantificação de poros.

Tabela 4.5 – Resultados de porosidade e densificação LPBF.

Condição	Porosidade (%)	Densificação (%)	Média	Desvio padrão
C1	0,71	99,29	99,5	0,2
	0,55	99,45		
	0,36	99,64		
C2	0,56	99,44	99,1	0,3
	0,83	99,17		
	1,22	98,78		
C3	8,62	91,38	99,3	1,8
	4,97	95,03		
	6,49	93,51		
C4	0,14	99,86	99,5	0,3
	0,63	99,37		
	0,60	99,40		
C5	1,04	98,96	99,2	0,3
	0,43	99,57		
	1,03	98,97		
C6	8,14	91,86	93,6	2,6
	7,62	92,38		
	3,32	96,68		
C7	0,40	99,60	99,8	0,2
	0,06	99,94		
	0,17	99,83		
C8	0,84	99,16	99,7	0,4
	0,14	99,86		
	0,06	99,94		
C9	1,18	98,82	98,9	0,2
	1,07	98,93		
	0,77	99,23		

Na Tabela 4.5 é possível observar os resultados de porosidade e também da densificação, tratada como complemento da porosidade. A partir da referida tabela foi possível construir o gráfico apresentado na Figura 4.16, no qual é possível perceber que praticamente todas as amostras atingem 99% ou mais de densificação na região observada, exceto C3 e C6, que apresentaram fusão incompleta em algumas regiões, comprometendo assim a densificação. Resultados da literatura também relatam densificações em torno 99% para densidade de energia semelhantes às propostas neste trabalho [56,77].

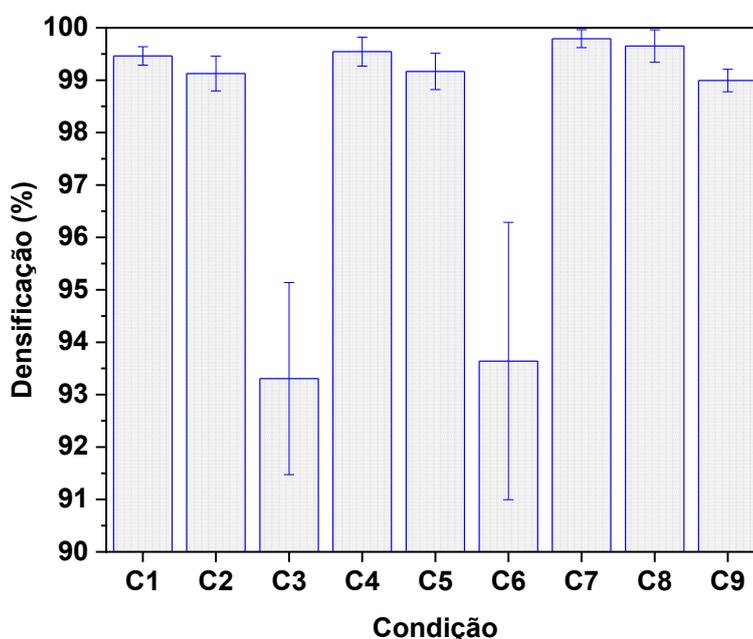


Figura 4.16 – Resultados de densificação de todas amostras da matriz de otimização LPBF.

4.5.3 Dureza e módulo de elasticidade

A Figura 4.17 mostra os resultados de dureza e módulo de elasticidade, obtidos por nanoindentação, de todas as condições da matriz de otimização LPBF. No que tange a dureza, a amostra C2 apresenta o menor valor de dureza ao passo que C8 apresenta o maior. Já quanto ao módulo de elasticidade o maior valor também pertence a mostra C8, enquanto C5

apresenta o menor. Há barras de erro demasiadamente grandes nas amostras C4, C8 e C9 e isso pode ser explicado por eventual não homogeneidade da microestrutura. Considerando a nanoindentação como um ensaio em região pequena da amostra e uma estrutura não homogênea, é possível que o indentador interaja com regiões ricas em partículas de Nb não dissolvido, aumentando assim os valores de dureza e módulo e, conseqüentemente, interferindo na barra de erros. Outro motivo para uma barra de erro grande, e também para a diferença entre as condições, é a possibilidade de orientação preferencial causada pela trilha do laser. Esta condição de orientação pode ser alterada de acordo com os parâmetros de processamento e pode, portanto, interferir nos resultados de dureza e módulo. Por fim, o estado de tensão residual devido a sucessivos ciclos de aquecimento e resfriamento também pode influenciar nas propriedades mecânicas. Há valores de dureza e módulo de elasticidade relatados na literatura semelhantes com os reportados neste trabalho [27,56,77].

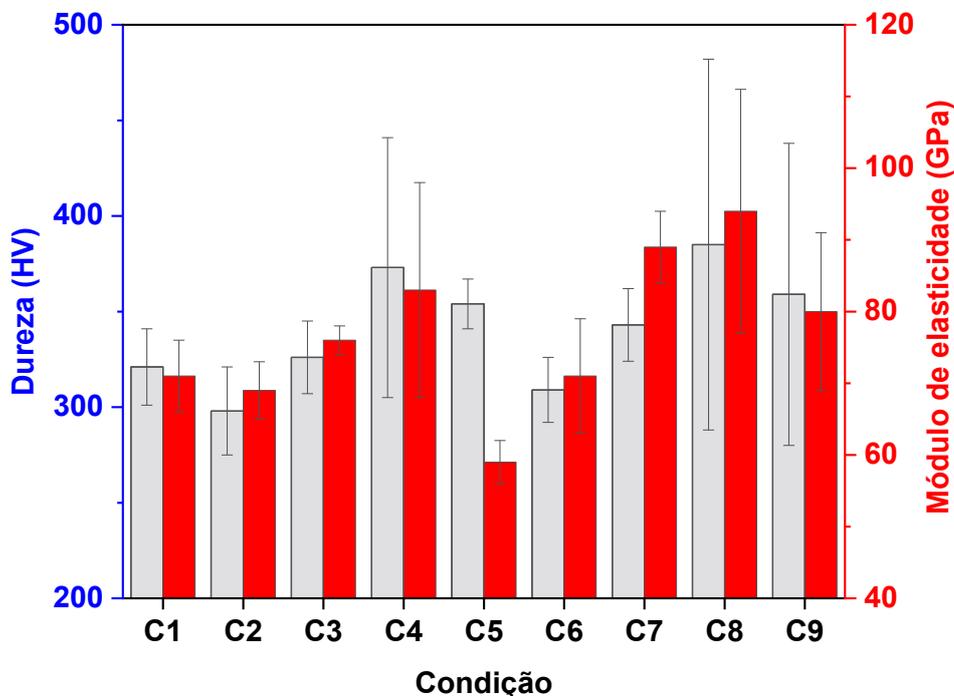


Figura 4.17 – Dureza e módulo de elasticidade de todas condições da matriz de otimização LPBF.

Após a avaliação de todos os dados apresentados sobre a amostra LPBF matriz de otimização, elegeu-se então a amostra C5 como a mais conveniente para reimpressão. Esta condição apresentou baixo módulo de elasticidade, alta densificação e também baixo teor de Nb não fundido. Portanto, esta condição foi entendida como o parâmetro otimizado da matriz. Neste contexto, análises em TEM foram conduzidas nesta amostra e serão apresentados a seguir.

4.5.4 Microscopia eletrônica de transmissão

A Figura 4.18 mostra micrografia obtida por microscopia eletrônica de transmissão em campo claro da amostra C5 processada por LPBF. Nesta figura é possível observar a ocorrência da fase martensítica α' em formato de agulhas e tom de cinza mais claro. Além disso também é possível notar que a ocorrência desta fase ocorre em matriz β , que se apresenta em tonalidade mais escura na figura. Outra informação diz respeito ao tamanho das agulhas α' que, na Figura 4.18, estão variando de 50 a 250 nm aproximadamente.

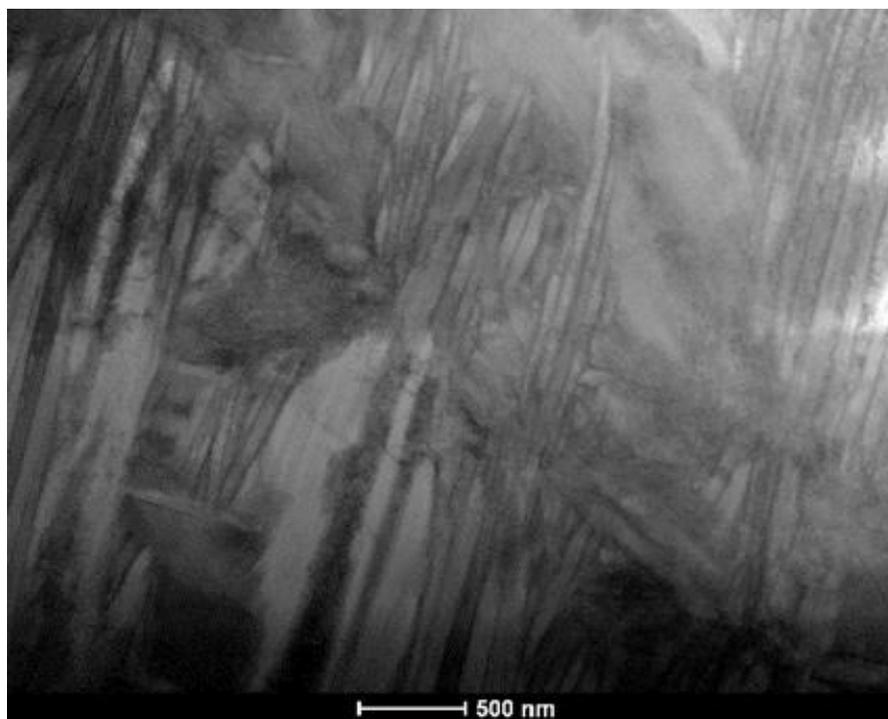


Figura 4.18 – MET em campo claro da amostra C5 processado via LPBF.

Na Figura 4.19 estão apresentados os padrões de difração de elétrons da amostra C5 processada via LPBF. Nesta figura destaca-se o padrão de α' em (a) e o padrão de β em (b) e, portanto, também por esta técnicas confirma-se a ocorrência das fases α' e β na amostra C5 processada por LPBF. Além disso, não se nota a presença da fase ω .

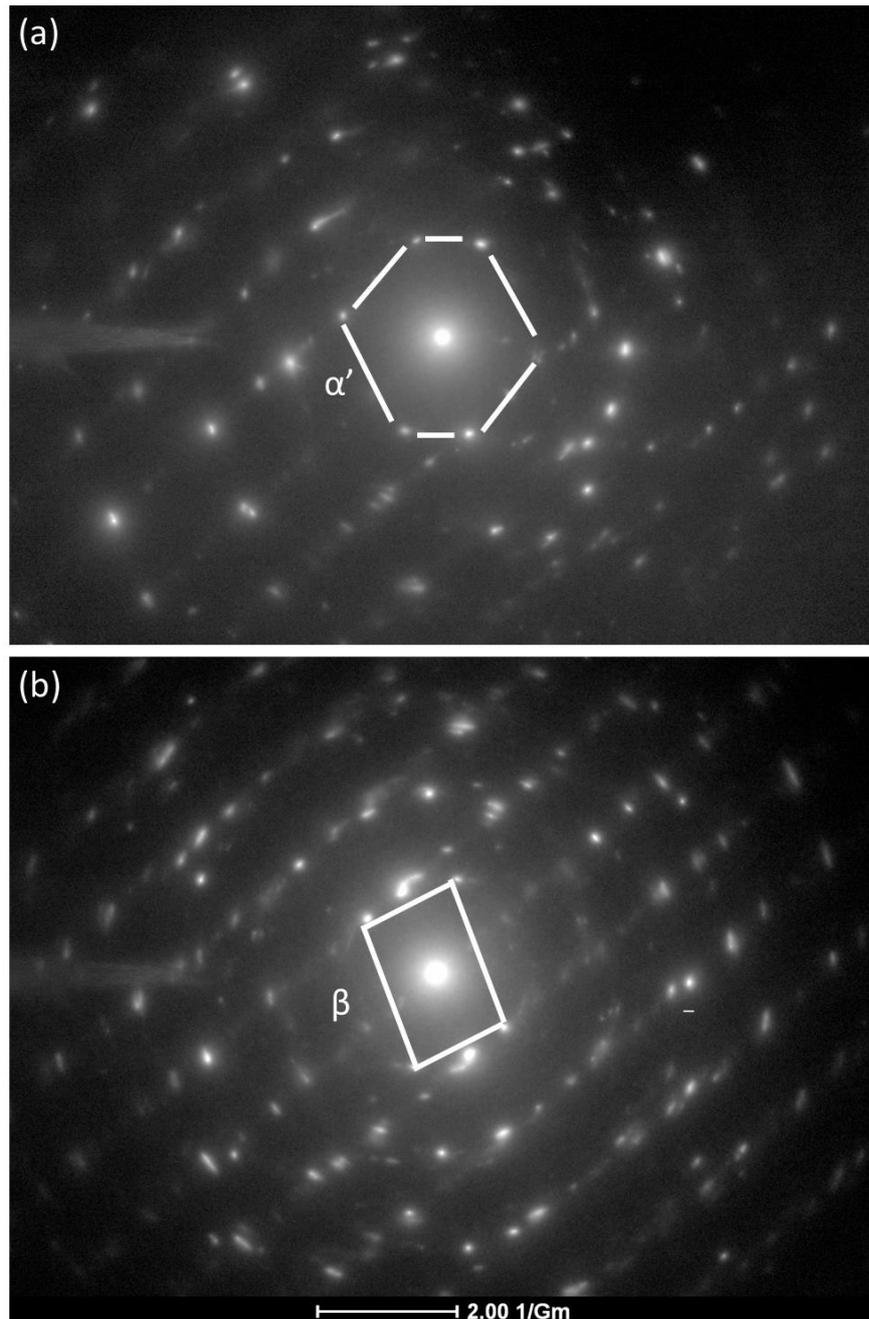


Figura 4.19 - Padrão de difração de elétrons para a amostra C5 da matriz de otimização Ti-15Nb processada via LPBF identificando α' em a) e β em b).

Na Figura 4.20 (a) está apresentada a imagem de orientação cristalográfica de polo inverso na direção x (IPF-X) por ASTAR, enquanto (b) mostra agulhas α' em verde na matriz β em vermelho.

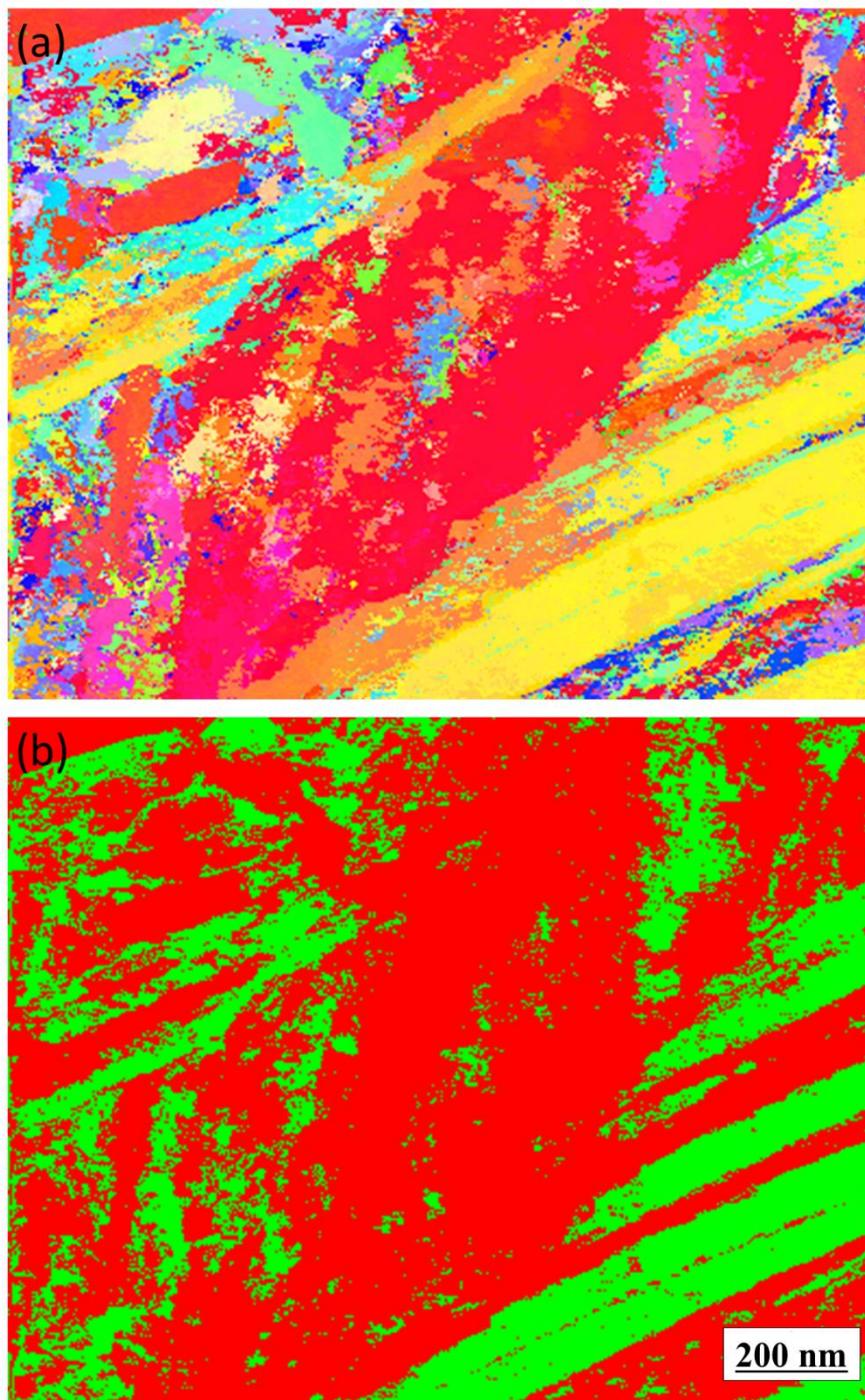


Figura 4.20 - Figura de polo inversa na direção x com ASTAR e mapa de fases da liga condição C5 da liga Ti-15Nb processada via LPBF.

4.5.5 Relações entre parâmetros de processamento e propriedades

Nesta seção relações entre parâmetros do processo LPBF, representado pela densidade de energia volumétrica, e propriedades serão apresentados. Na Figura 4.21 está apresentada a relação entre densidade de energia, densificação e porosidade. Percebe-se um comportamento antagônico entre densidade e porosidade, como esperado, e que também apresentam melhores resultados de densificação a partir de valores acima de 110 J/mm³ de densidade de energia. Portanto, no que diz respeito a densificação, para a liga Ti-15Nb, foi possível construir o gráfico apresentado na Figura 4.22 e concluir que valores satisfatórios de densificação começam a ser impressos a partir de 111 J/mm³ de densidade de energia. Em outras palavras, densidades de energia abaixo de 111 J/mm³ não apresentam bons resultados de densificação para o sistema Ti-Nb, o mesmo foi relatado por Borgman et al [27].

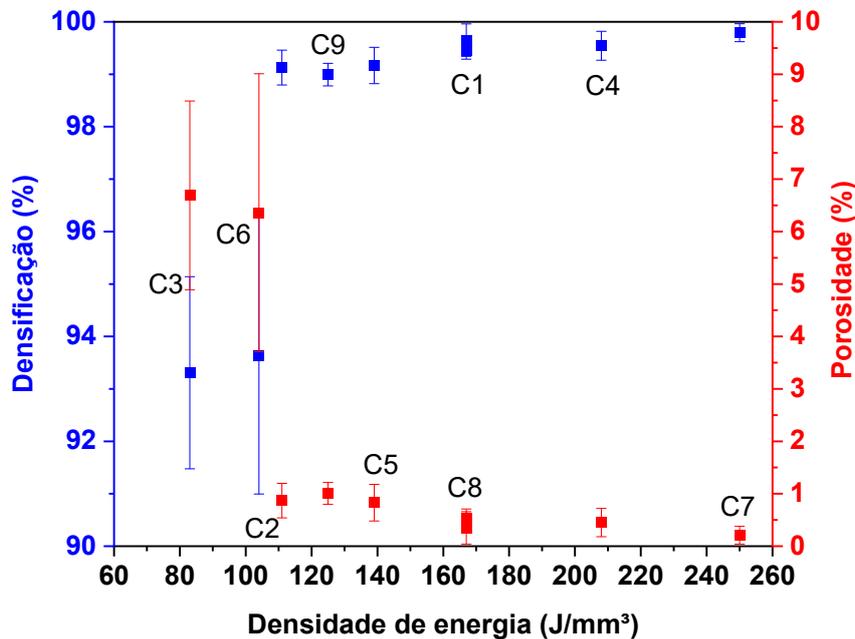


Figura 4.21 - Relação entre densidade de energia, densificação e porosidade da liga Ti-15Nb processada via LPBF.

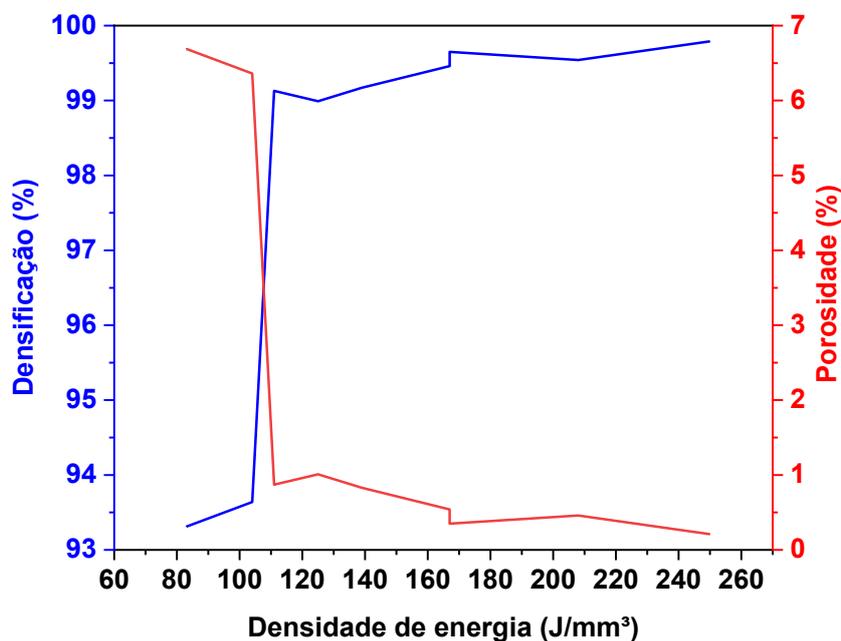


Figura 4.22 - Ponto ótimo de densificação em relação a densidade de energia da liga Ti-15Nb.

Adicionalmente, foi proposta a análise da variação da quantidade de Nb não dissolvido em função da densidade de energia utilizada. Esta análise foi realizada a partir de imagens BSE obtidas via MEV e tratadas com o auxílio do software *ImageJ*, de modo a quantificar a quantidade de Nb não dissolvido de maneira análoga à porosidade, como já demonstrado na Figura 4.16. O gráfico resultado desta medida está apresentado na Figura 4.23. Nesta figura é possível observar que para densidades de energia baixas, menores que 120 J/mm³, há uma significativa quantidade de Nb não dissolvido. No entanto, à medida que a densidade de energia aumenta, há uma vertiginosa queda na quantidade de Nb não dissolvida, registrado na imagem. De modo que é possível encontrar a faixa de Nb não dissolvido de 0,5 até em torno de 8%. Também é possível perceber que após 120 J/mm³ não há muita diferença no que diz respeito a quantidade de Nb não dissolvido. Isto é, a partir deste valor o aumento da densidade de energia não significa necessariamente maior diluição de Nb. Borgman et al também relatam resultados parecidos [27].

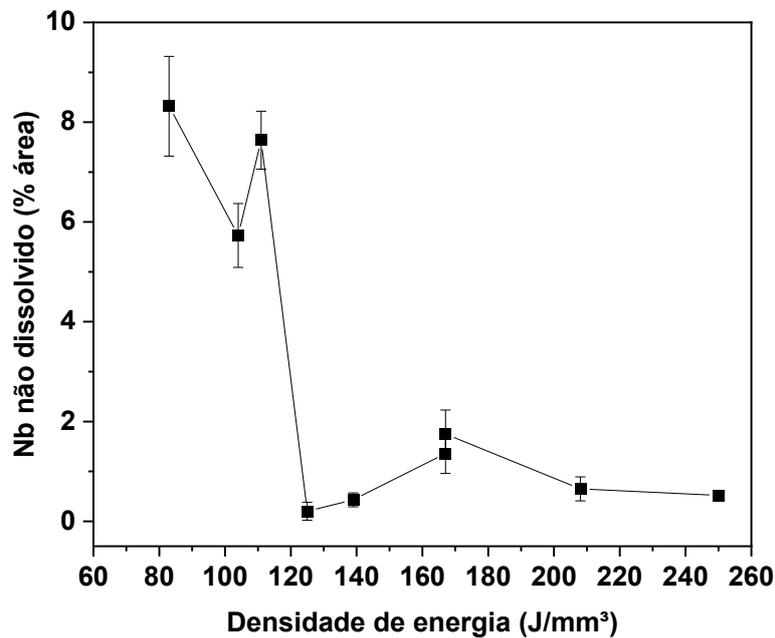


Figura 4.23 - Variação da quantidade de Nb não dissolvido em função da densidade de energia.

Além disso, as imagens das partículas de Nb não dissolvido permitem avaliar que seus tamanhos estão dentro da faixa granulométrica da matéria prima (5-25 μm) ou menor, como está apresentado na Figura 4.24 (a) e (b). Primeiramente é possível dizer que os parâmetros escolhidos não conduziram as partículas de Nb a coalescência. Isto é, estas partículas não se aglutinaram aumentando seu tamanho. Pelo contrário, foi possível encontrar partículas em tamanhos menores que a faixa granulométrica da matéria prima. Este fato indica que a densidade de energia proposta foi suficiente para iniciar o processo de fusão das partículas de Nb, porém, não foi suficiente para completar este processo. Isto indica que o laser não teve tempo suficiente para fundir completamente todas as partículas de Nb. Logo, resultados sugerem que menores velocidades de escaneamento do laser sejam apropriadas para resolver o problema do Nb não dissolvido.

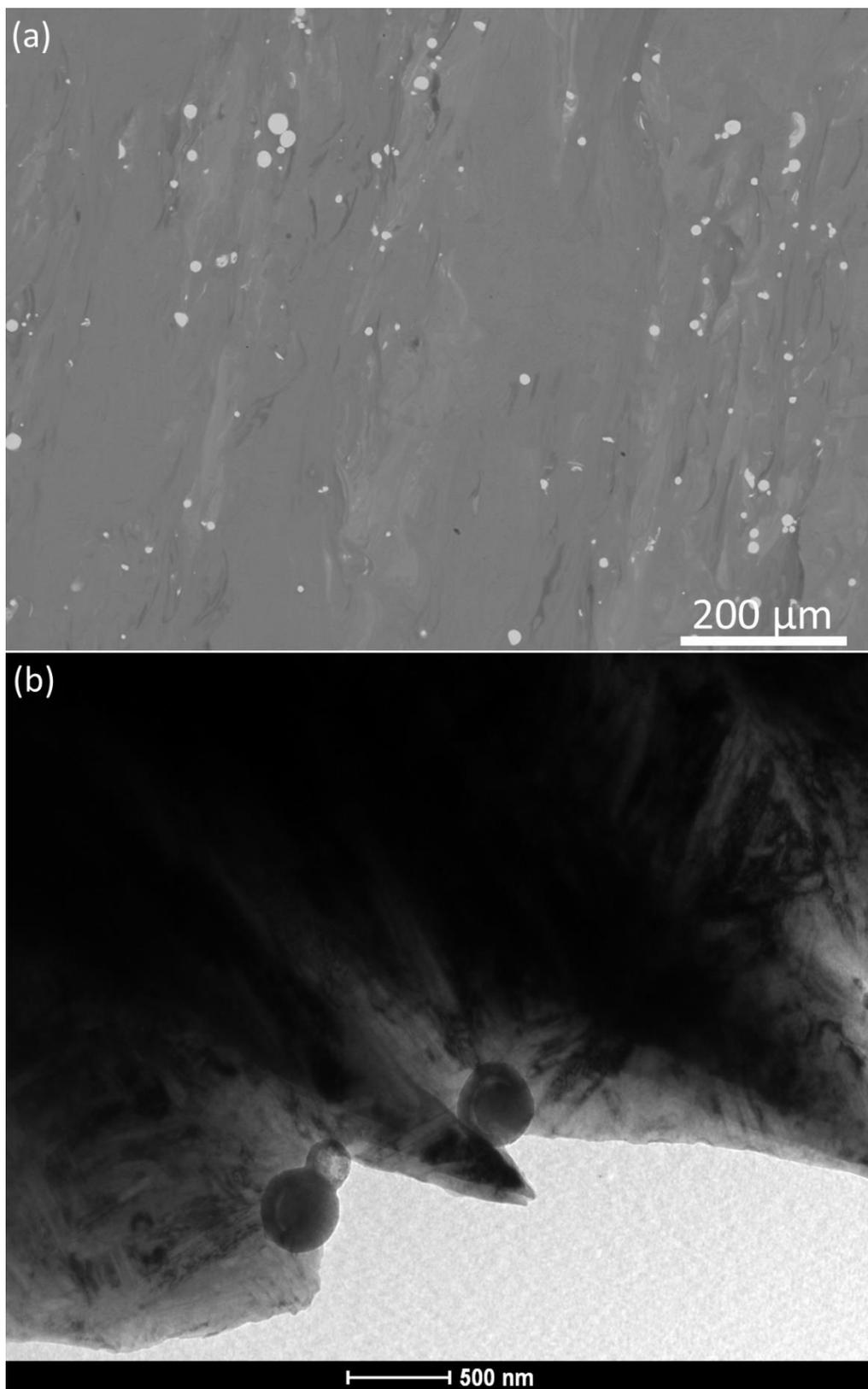


Figura 4.24 - Imagem de partículas de Nb não dissolvido obtida por MEV da C1 (a) e MET da C5 (b).

Outras relações com densidade foram propostas e estão apresentadas a seguir. A Figura 4.25 trata da relação entre densidade de energia e a dureza de todas as condições de processamento via LPBF. Nesta figura é possível notar que não há relação clara e direta entre as grandezas, isto é, o aumento da densidade de energia não significa o aumento ou diminuição da dureza, como também demonstrado na literatura [27]. No entanto, ao se dividir o gráfico em regiões de densidade de energia como apresentado na Figura 4.26, foi possível se obter uma relação mais clara. As regiões de densidade de energia foram divididas de I a IV considerando incrementos de 50 unidades a partir de 60 J/mm^3 e estão apresentadas na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 - Discretização de regiões de energia no processamento via LPBF.

Regiões	Densidade de energia (J/mm^3)
Região I	61 – 111
Região II	112 – 162
Região III	163 – 213
Região IV	214 – 264

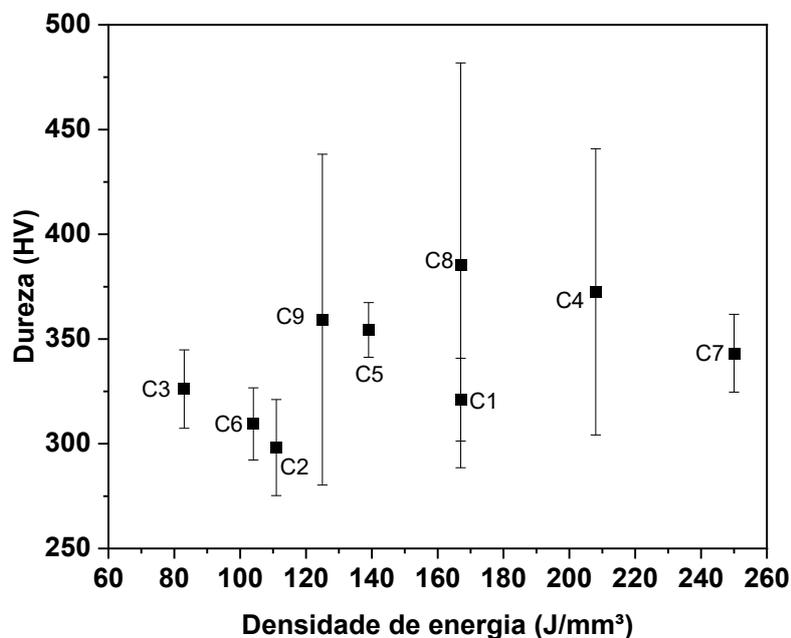


Figura 4.25 - Relação entre densidade de energia e dureza da liga Ti-15Nb processada via LPBF.

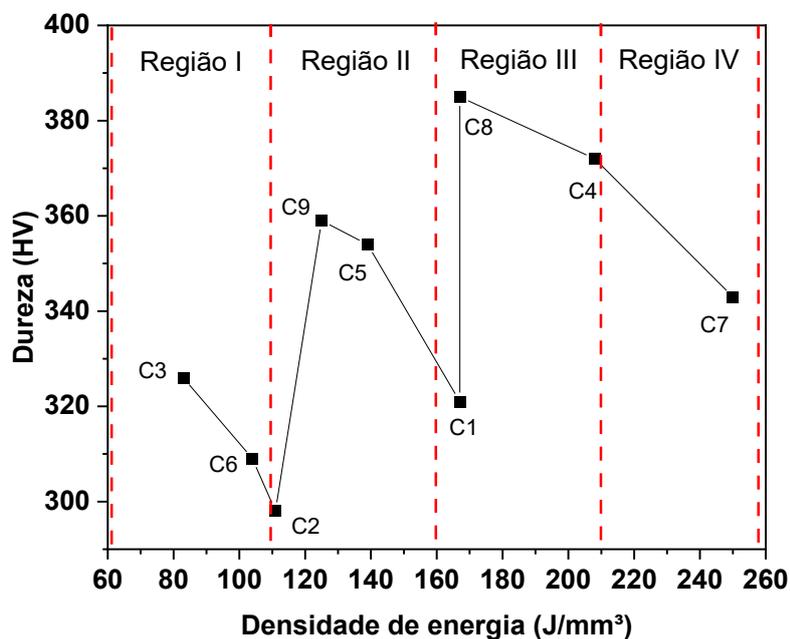


Figura 4.26 - Delimitação de regiões de densidade de energia de acordo com variação da dureza para a liga Ti-15Nb processada via LPBF.

Considerando o erro associado às amostras C1 e C8 e exposto na Figura 4.25, é possível que seus resultados se sobreponham e demonstrem o mesmo valor de dureza. Além disso, os valores das análises após a amostra C9 passam a ser próximos, não demonstrando tanta variação. Neste contexto, o gráfico demonstrado na Figura 4.27 foi proposto para variação da dureza em função da densidade de energia. Como não há variação expressiva da dureza a partir de 125 J/mm³, tratou-se então a média das durezas após este valor para construção da proposta. Nesta figura nota-se que há diminuição da dureza em função da densidade na energia na região I e, posteriormente, não há aumento expressivo da propriedade em função da densidade de energia. Logo, não há diferença, no que diz respeito a dureza, entre as regiões II, III e IV. Podendo então estabelecer uma janela operacional somente em duas regiões (região I < 110 J/mm³ < região II).

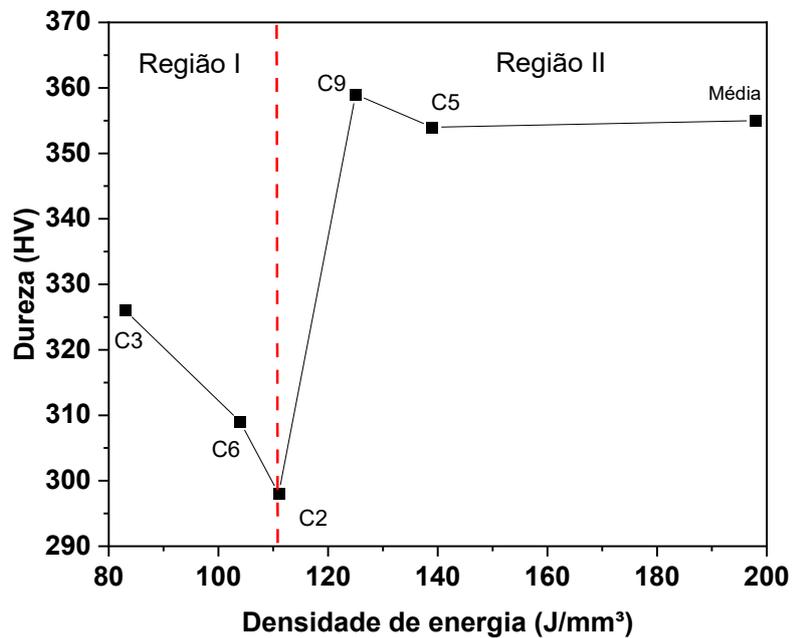


Figura 4.27 - Variação da dureza com a densidade de energia para a liga Ti-15Nb manufaturada por LPBF.

Gráficos com a relação entre densidade de energia e módulo de elasticidade estão apresentados a seguir. A Figura 4.28 mostra a correlação entre dureza e módulo de elasticidade para todas as condições LPBF da liga Ti-15Nb e através dela é possível perceber que não há relação clara e direta entre as grandezas. Isto é, o aumento da densidade de energia não implica no aumento do módulo de elasticidade e tampouco na sua diminuição.

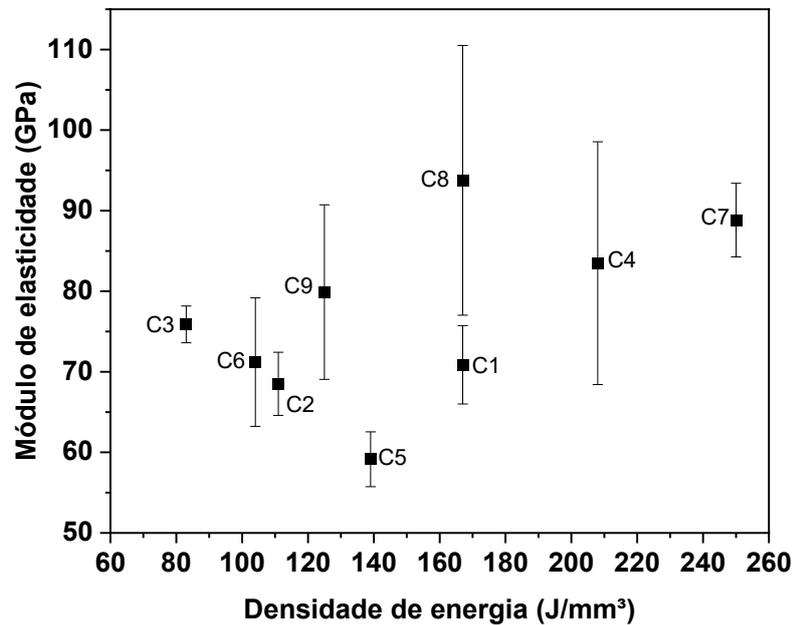


Figura 4.28 - Correlação entre módulo de elasticidade e densidade de energia da liga Ti-15Nb processada via LPBF.

A mesma metodologia de discretização de energia foi proposta para a dureza foi aplicado ao módulo de elasticidade e está apresentada na Figura 4.29. Nesta figura é possível somente perceber tendência clara na região I, onde ao aumentar a densidade de energia o módulo de elasticidade diminui. Posteriormente, nas regiões II, III e IV não há uma tendência clara, de modo que ao se aumentar a densidade de energia o módulo pode aumentar ou diminuir, como é relatado na literatura [27].

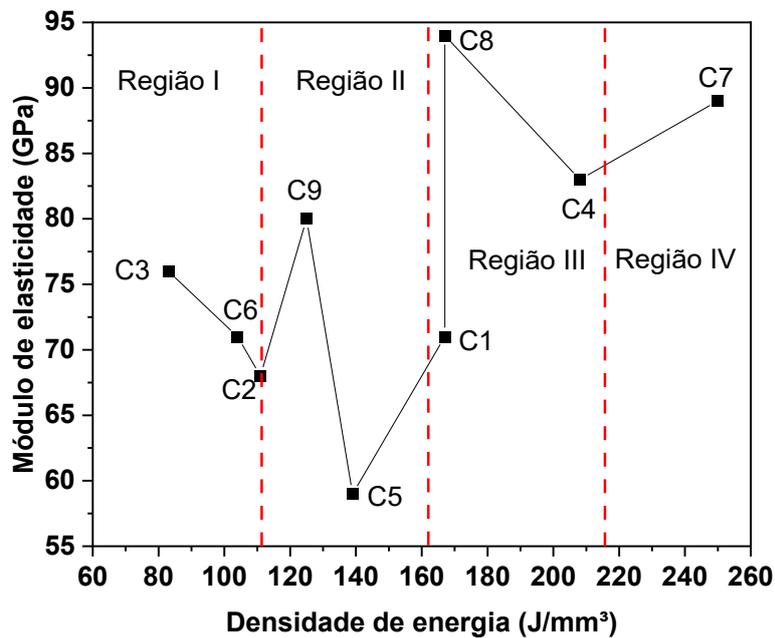


Figura 4.29 - Discretização de regiões de energia no gráfico DE x E da liga Ti-15Nb processada via LPBF.

Ainda, levando em consideração os erros já apresentados na Figura 4.28 é possível que os valores de módulo de elasticidade das amostras C2 e C9 sejam próximos, ou até mesmo, iguais. Assim como é possível acontecer o mesmo com as amostras C1 e C8. Desta maneira, apresenta-se o gráfico da Figura 4.30 que mostra uma tendência para o módulo de elasticidade em função da densidade de energia. Nesta figura encontra-se a densidade de energia mais adequada para obter-se baixo módulo de elasticidade, 139 J/mm³, e também é possível notar uma janela operacional de 130 a 150 J/mm³. Na literatura, para ligas Ti-10-20Nb é possível encontrar relatos de baixos módulos de elasticidade em densidades de energia iguais a 110 J/mm³ [27].

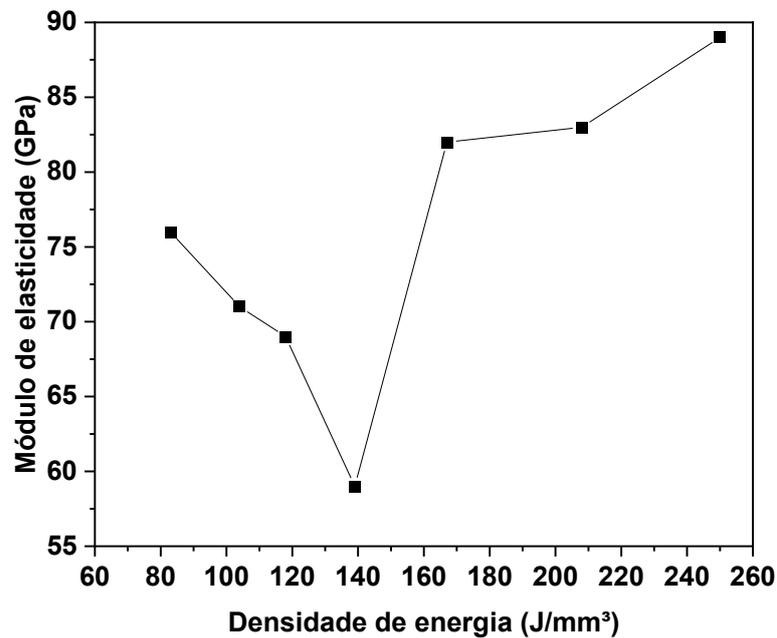


Figura 4.30 – Proposta de tendência para módulo de elasticidade em relação a densidade de energia da liga Ti-15Nb processada via LPBF.

Quando comparada as tendências, Figura 4.31, de dureza e módulo de elasticidade, ambas apresentam a mesma tendência. Ou seja, quando a dureza aumenta em função da densidade de energia, o módulo de elasticidade também tende a aumentar. No entanto, na amostra C1 e C7 algo diferente acontece. Nestas amostras, enquanto a dureza diminui o módulo de elasticidade aumenta. Portanto, é possível dizer que geralmente módulo e dureza apresentam a mesma tendência em relação a densidade de energia, mas não sempre.

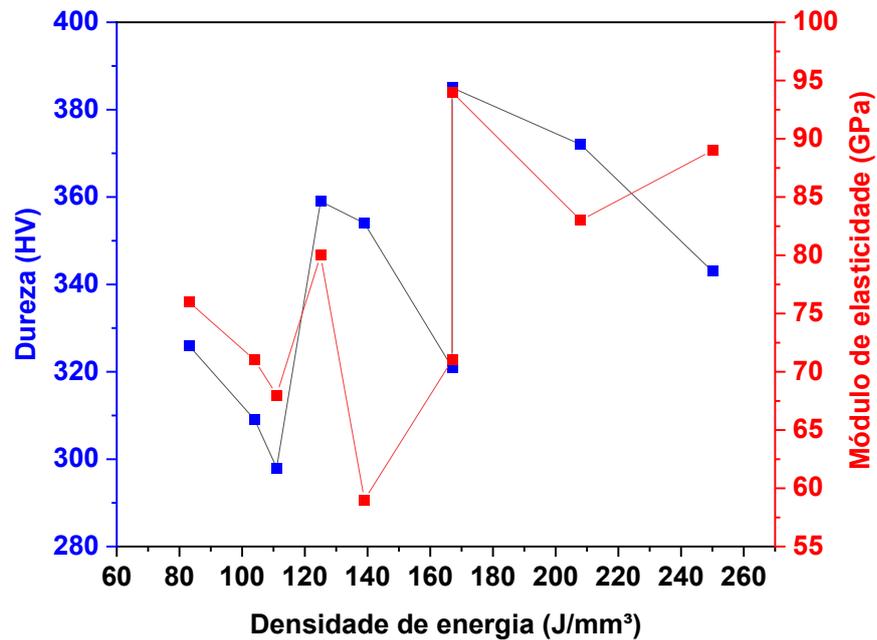


Figura 4.31 - Variação da dureza e módulo de elasticidade em função da densidade de energia da liga Ti-15Nb processada via LPBF.

Adicionalmente, no intuito de verificar outra região das amostras LPBF, visto que são heterogêneas, outras análises de porosidade, Nb não dissolvido e dureza Vickers foram realizadas nas amostras em regiões centrais, ao passo que as análises anteriores foram realizadas em regiões diversas mais próximas da borda. A Figura 4.32 mostra imagens obtidas por MEV com detector de elétrons BSE, nas quais as referidas análises foram feitas. Estas imagens foram realizadas em regiões mais centrais, ao passo que as primeiras em regiões diversas. Através da observação da Figura 4.32 nota-se que todas as amostras apresentam alguma quantidade de Nb não dissolvido e que algumas amostras apresentam porosidade.

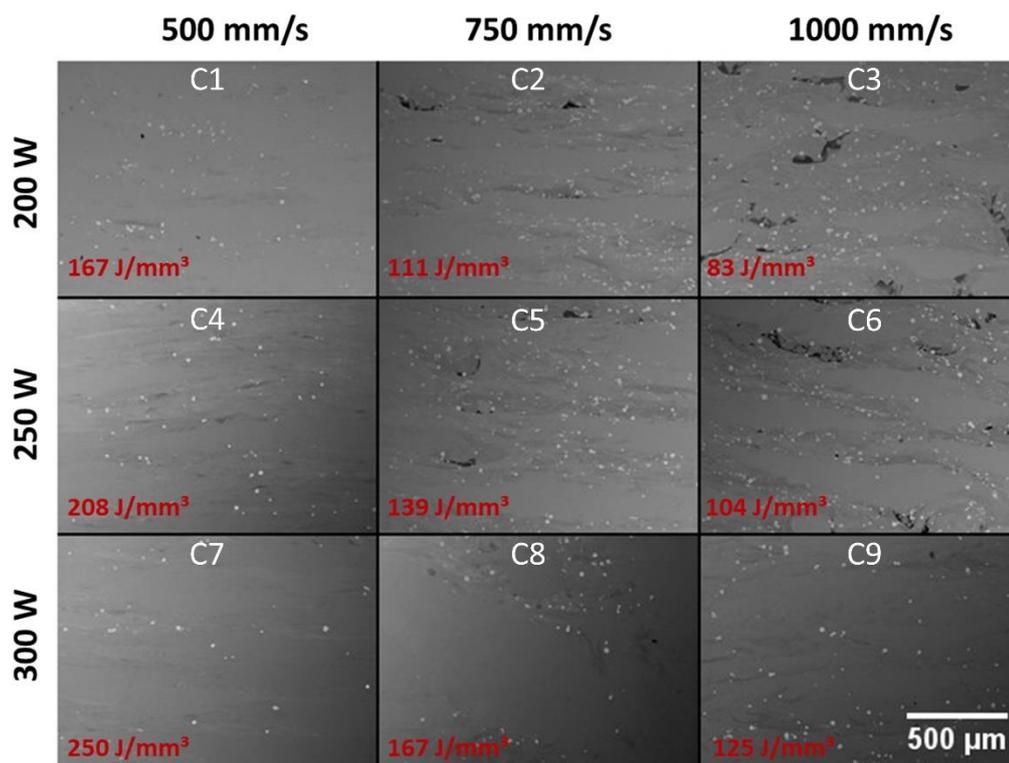
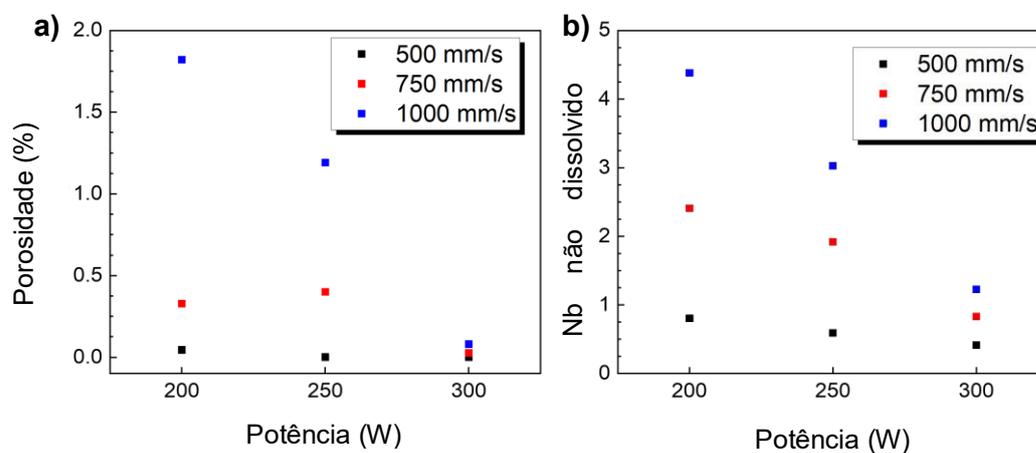


Figura 4.32 - Imagens de MEV com detector BSE de todas as 9 condições de processamento LPBF

Ainda, se correlacionou as propriedades de porosidade e Nb não dissolvido não somente com a densidade de energia volumétrica, mas também com velocidade de varredura e potência do laser separadamente. Estas grandezas estão inseridas dentro da formulação matemática da densidade de energia volumétrica. As correlações estão apresentadas na Figura 4.33.



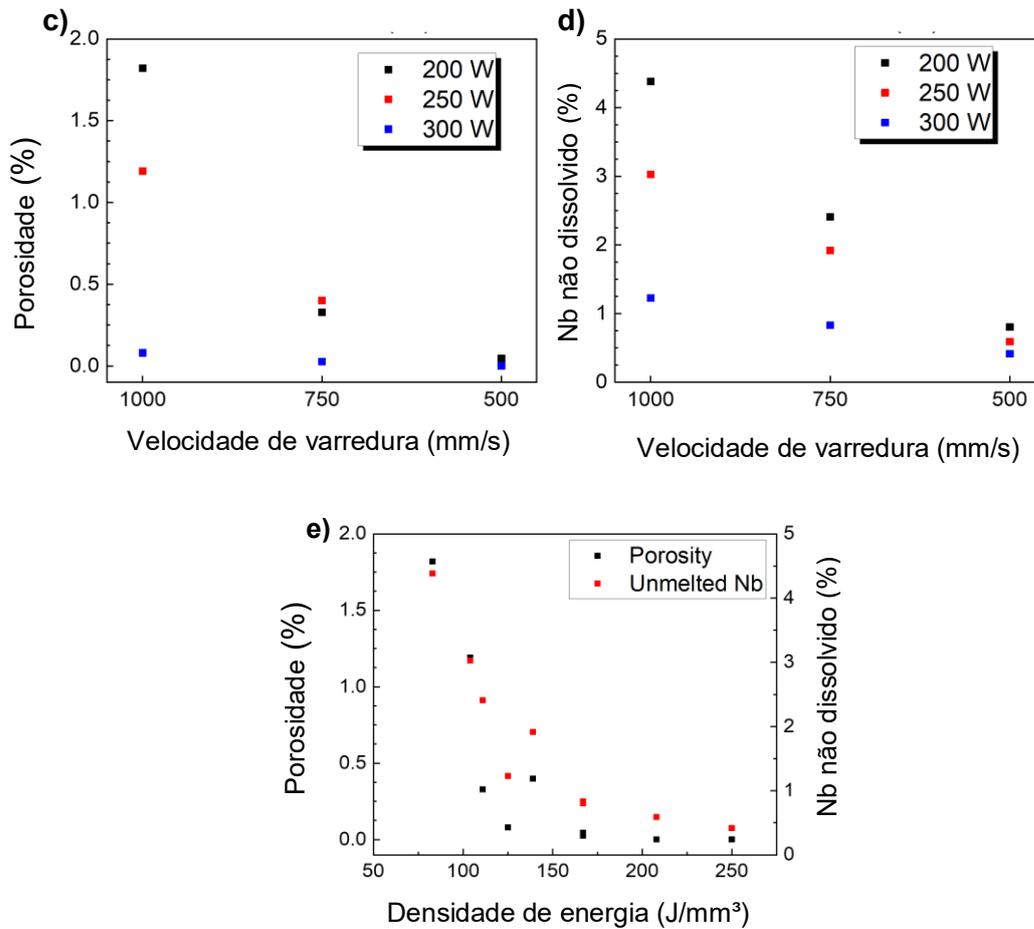


Figura 4.33 - Correlações entre porosidade e Nb não dissolvido com potência, velocidade de varredura e densidade de energia entre todas as condições de processamento LPBF.

Em 4.33 a) e b) tem-se a correlação entre potência, porosidade e Nb não dissolvido. Ambas propriedades apresentam a mesma tendência, quanto maior a potência do laser, menor é a quantidade de Nb não dissolvido e porosidade. Destacando-se positivamente devido à alta densificação e baixa quantidade de Nb não dissolvido as amostras C7 e C9. Em c) e d) encontra-se a correlação da velocidade de varredura com porosidade e Nb não dissolvido. Nestas figuras é possível concluir que velocidade de varredura mais baixas promovem maior densificação, isto é, baixa porosidade e também baixa quantidade de Nb não dissolvido. Neste contexto, fica implícito que condições de processamento com alta potência e baixa velocidade são capazes de promover alta densificação (porosidade < 0,3%) e baixa quantidade de Nb não dissolvido (< 0,5%). Com isto tem-se que altas densidades de energia promovem estruturas

mais homogêneas quanto a porosidade e Nb não dissolvido, como mostrado em e).

Por fim, a Figura 4.34 apresenta a correlação da dureza Vickers com velocidade de varredura e potência do laser. Há variação significativa entre as amostras de modo que a amostra com menor dureza é a amostra processada com menor densidade de energia e, este resultado pode ser atribuído a alta quantidade de Nb não dissolvido presente na amostra. Por outro lado, a dureza mais alta pode ser atribuída a presença da fase α' . Adicionalmente, foram realizadas 20 nanoindentações na amostra mais promissora, C7, com o intuito de medir o módulo de elasticidade. Nesta análise encontrou-se o valor de 64 (± 4) GPa.

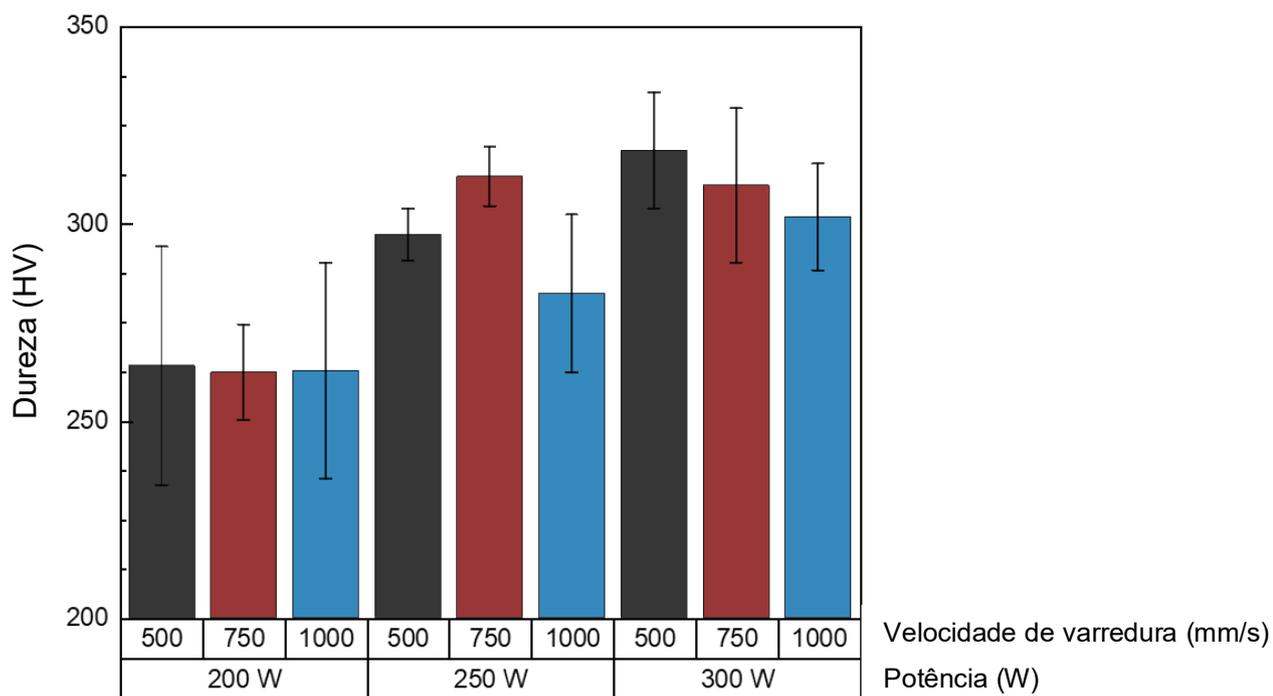


Figura 4.34 - Correlação de velocidade de varredura e potência com dureza de todas condições de processamento LPBF

5 CONCLUSÕES

Os diferentes processamentos induzem a fases e propriedades diferentes nas amostras da liga Ti-15Nb. De modo que a amostra submetida a tratamento térmico e resfriada lentamente apresenta as fases $\alpha + \beta$, menor valor de dureza e maior de módulo de elasticidade, associados a ocorrência da fase α . Por sua vez, a amostra submetida a tratamento térmico e resfriada rapidamente apresenta as fases $\alpha' + \beta$, menor valor de módulo de elasticidade e dureza maior. A transição entre α e α' é 6 μm , sendo α' menor ou igual a 6 μm . Não há diferença expressiva entre as amostras *as cast* e resfriada rapidamente no que diz respeito a módulo de elasticidade e dureza. Quanto a amostra laminada a quente, esta apresenta as fases $\alpha' + \beta$ semelhantemente a amostra *as cast*, no entanto, propriedades mecânicas consideravelmente diferentes. De modo que módulo de elasticidade e dureza são consideravelmente maiores e estes fatos estão associados ao efeito de endurecimento por refinamento da estrutura com diminuição do tamanho de grão, endurecimento por deformação com novo arranjo das discordâncias e possível incorporação de O na estrutura provida pelo aquecimento em forno com atmosfera oxidante.

Na matriz de otimização proposta neste trabalho a condição mais adequada quando se olha para módulo de elasticidade foi C5 e C7, apresentando 59 e 64 GPa respectivamente. No entanto, quando se observa a homogeneidade da estrutura, dando atenção à porosidade e quantidade de Nb não dissolvido, as condições C7 e C9 são as melhores e, portanto, a melhor densidade de energia para se obter estruturas mais homogêneas é acima de 200 J/mm³. Neste contexto, a amostra mais promissora é a C7. Ainda, através da análise em diferentes regiões, conclui-se que é adequado realizar análises em regiões centrais da amostra, pois esta região apresenta características mais fidedignas do processamento e está livre de efeitos de borda. Através de observações por MET, foi possível concluir que as agulhas de α' estão dispersas em uma matriz β e possuem largura na faixa de 50 a 250 nm. Todas as amostras LPBF possuem alguma fração de partículas de Nb não dissolvido, umas maiores, outras menores. Em muitas amostras encontram-se partículas pequenas, menores do que a faixa granulométrica do Nb, o que mostra que a densidade

de energia proposta foi suficiente. No entanto, não teve tempo suficiente para homogeneizar toda estrutura. Portanto, é sugerido nova matriz de otimização com velocidades menores objetivando maior diluição do Nb na matriz e também para avaliar regiões inexploradas na literatura. Não há tendências claras entre dureza, módulo de elasticidade e densidade de energia. Conclui-se com isto que a formulação matemática de densidade de energia não é suficiente para compreender o LPBF *in-situ alloying* no que diz respeito a correlação entre parâmetros de processamento e propriedades mecânicas da liga.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar nova matriz de otimização para a Ti-15Nb com velocidades de varredura mais baixas.
- Realizar nova impressão dentro da janela operacional proposta por este trabalho adicionando a refusão ao procedimento experimental.
- Realizar a investigação e discussão do sistema Ti-Nb, como proposto neste trabalho, comparando diferentes rotas de processamento, para as ligas Ti-5Nb, Ti-10Nb, Ti-20Nb, Ti-25Nb, Ti-30Nb, Ti-35Nb e Ti-40Nb.
- Aprofundar na caracterização microestrutural em todas as condições propostas neste trabalho utilizando-se de técnicas como EBSD, TEM e ASTAR, a fim de observar possíveis precipitações de fase nanométrica, notadamente ω .
- Processar novas ligas através do LPBF e submetê-las ao método aqui apresentado.
- Submeter a liga processada via LPBF a tratamentos térmicos e avaliar sua influência na microestrutura e propriedades mecânicas da liga Ti-15Nb através dos ensaios utilizados neste trabalho e também tração ou compressão.
- Realizar ensaios de tensão residual para compreender melhor as tensões provenientes dos sucessivos ciclos térmicos e sua influência nas propriedades mecânicas.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] J. E. L. Buddy D. Ratner, Allan S. Hoffman, Frederick J. Schoen, *Biomaterials science: an introduction to materials in medicine*, 3rd ed. 2012.
- [2] F. G. Bernardo Innocenti, *Human Orthopaedic Biomechanics: Fundamentals, Devices and Applications*. 2022.
- [3] ONU, “World Population Prospects 2022,” 2022. <https://population.un.org/wpp/graphs/> (accessed Dec. 28, 2022).
- [4] M. D. C. Ferreira *et al.*, “Artroplastia total de joelho e quadril: a preocupante realidade assistencial do Sistema Único de Saúde brasileiro &,” *Rev. Bras. Ortop.*, vol. 53, no. 4, pp. 432–440, 2017, doi: 10.1016/j.rbo.2016.11.002.
- [5] Ministério da infraestrutura, “Registro Nacional de Acidentes e Estatísticas de Trânsito,” 2022. <https://www.gov.br/infraestrutura/pt-br/assuntos/transito/conteudo-Senatran/registro-nacional-de-acidentes-e-estatisticas-de-transito> (accessed Dec. 28, 2022).
- [6] D. D. Lima *et al.*, “Materials & Design Laser additive processing of a functionally graded internal fracture fixation plate,” *Mater. Des.*, vol. 130, no. March, pp. 8–15, 2017, doi: 10.1016/j.matdes.2017.05.034.
- [7] B. C. R. M. Afonso, J. M. Chaves, and O. Flor, “Effect of Rapid Solidification on Microstructure and Elastic Modulus of b Ti – x Nb – 3Fe Alloys for Implant Applications **,” *Adv. Eng. Mater.*, pp. 1–6, 2016, doi: 10.1002/adem.201600370.
- [8] W. Xi, Y. Liu, Z. Chen, and H. Wang, “Cytotoxicity of vanadium oxide nanoparticles and titanium dioxide-coated vanadium oxide nanoparticles to human lung cells,” no. October, pp. 1–11, 2019, doi: 10.1002/jat.3926.
- [9] B. C. Costa, C. K. Tokuhara, L. A. Rocha, R. C. Oliveira, and J. C. Pessoa, “Vanadium ionic species from degradation of Ti-6Al-4V metallic

- implants: In vitro cytotoxicity and speciation evaluation,” *Mater. Sci. Eng. C*, 2018, doi: 10.1016/j.msec.2018.11.090.
- [10] M. A. Gepreel and M. Niinomi, “Biocompatibility of Ti-alloys for long-term implantation,” *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, vol. 20, pp. 407–415, 2013, doi: 10.1016/j.jmbbm.2012.11.014.
- [11] Y. Okazaki, S. Rao, T. Tateishi, and Y. Ito, “Cytocompatibility of various metal and development of new titanium alloys for medical implants,” vol. 243, pp. 250–256, 1998.
- [12] M. I. Z. et al RIDZWAN, “Problem of stress shielding and improvement to the hip implant designs: A review,” *J. Med. Sci.*, vol. 7, pp. 460–467, 2007, doi: <http://dx.doi.org/10.3923/jms.2007.460.467>.
- [13] M. Niinomi and M. Nakai, “Titanium-Based Biomaterials for Preventing Stress Shielding between Implant Devices and Bone,” *Int. J. Biomater.*, vol. 2011, p. 10, 2011, doi: 10.1155/2011/836587.
- [14] P. H. and C. W. Y. Li, C. Wong, J. Xiong, “Cytotoxicity of Titanium and Titanium Alloying Elements,” *J. Dent. Res.*, vol. 89, pp. 493–497, 2010, doi: 10.1177/0022034510363675.
- [15] D. A. G. Pérez, A. M. Jorge, C. S. Kiminami, C. Bolfarini, and W. J. Botta, “Ultrafine-grained Ti-13Nb-13Zr alloy produced by severe plastic deformation,” *Mater. Res.*, vol. 20, pp. 404–410, 2017, doi: 10.1590/1980-5373-mr-2017-0037.
- [16] E. S. N. Lopes, R. J. Contieri, S. T. Button, and R. Caram, “Femoral hip stem prosthesis made of graded elastic modulus metastable β Ti Alloy,” *Mater. Des.*, vol. 69, pp. 30–36, 2015, doi: 10.1016/j.matdes.2014.11.040.
- [17] C. R. M. Afonso, A. Amigó, V. Stolyarov, and D. Gunderov, “From Porous to Dense Nanostructured β -Ti alloys through High-Pressure Torsion,” no. September, pp. 1–6, 2017, doi: 10.1038/s41598-017-13074-z.
- [18] N. Kang, P. Coddet, L. Dembinski, H. Liao, and C. Coddet,

- “Microstructure and strength analysis of eutectic Al-Si alloy in-situ manufactured using selective laser melting from elemental powder mixture,” *J. Alloys Compd.*, 2016, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.08.249.
- [19] T. Nagase, T. Hori, M. Todai, S. Sun, and T. Nakano, “Additive manufacturing of dense components in beta - titanium alloys with crystallographic texture from a mixture of pure metallic element powders,” *Mater. Des.*, vol. 173, p. 107771, 2019, doi: 10.1016/j.matdes.2019.107771.
- [20] L. C. Zhang and H. Attar, “Selective Laser Melting of Titanium Alloys and Titanium Matrix Composites for Biomedical Applications: A Review,” *Adv. Eng. Mater.*, vol. 18, no. 4, pp. 463–475, 2016, doi: 10.1002/adem.201500419.
- [21] Y. J. Liu, S. J. Li, L. C. Zhang, Y. L. Hao, and T. B. Sercombe, “Early plastic deformation behaviour and energy absorption in porous β -type biomedical titanium produced by selective laser melting,” *Scr. Mater.*, vol. 153, pp. 99–103, 2018, doi: 10.1016/j.scriptamat.2018.05.010.
- [22] L. C. Zhang, Y. Liu, S. Li, and Y. Hao, “Additive Manufacturing of Titanium Alloys by Electron Beam Melting: A Review,” *Adv. Eng. Mater.*, vol. 20, no. 5, pp. 1–16, 2018, doi: 10.1002/adem.201700842.
- [23] A. Bahador *et al.*, “Effect of deformation on the microstructure, transformation temperature and superelasticity of Ti–23 at% Nb shape-memory alloys,” *Mater. Des.*, vol. 118, pp. 152–162, 2017, doi: 10.1016/j.matdes.2016.12.048.
- [24] C. S. S. de Oliveira, S. Griza, M. V. de Oliveira, A. A. Ribeiro, and M. B. Leite, “Study of the porous Ti35Nb alloy processing parameters for implant applications,” *Powder Technol.*, vol. 281, pp. 91–98, 2015, doi: 10.1016/j.powtec.2015.03.014.
- [25] M. Fischer, D. Joguet, G. Robin, L. Peltier, and P. Laheurte, “In situ elaboration of a binary Ti-26Nb alloy by selective laser melting of

- elemental titanium and niobium mixed powders,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 62, pp. 852–859, 2016, doi: 10.1016/j.msec.2016.02.033.
- [26] E. Yılmaz, A. Gökçe, F. Findik, and Ho. O. Gulsoy, “Metallurgical properties and biomimetic HA deposition performance of Ti-Nb PIM alloys,” *J. Alloys Compd.*, vol. 746, pp. 301–313, 2018, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.02.274.
- [27] J. M. Borgman, J. Wang, L. Zani, P. P. Conway, and C. Torres-Sanchez, “The Effect of Energy Density and Nb Content on the Microstructure and Mechanical Properties of Selective Laser Melted Ti-(10-30 wt.%) Nb,” *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 30, no. 12, pp. 8771–8783, 2021, doi: 10.1007/s11665-021-06239-5.
- [28] T. Ozaki, H. Matsumoto, S. Watanabe, and S. Hanada, “Beta ti alloys with low young’s modulus,” *Mater. Trans.*, vol. 45, no. 8, pp. 2776–2779, 2004, doi: 10.2320/matertrans.45.2776.
- [29] G. T. Aleixo, C. R. M. Afonso, A. A. Coelho, and R. Caram, “Effects of omega phase on elastic modulus of Ti-Nb alloys as a function of composition and cooling rate,” *Solid State Phenom.*, vol. 138, pp. 393–398, 2008, doi: 10.4028/www.scientific.net/SSP.138.393.
- [30] C. Leyens and M. Peters, *Titanium and titanium alloys*. Weinheim, 2003.
- [31] M. Long and H. J. Rack, “Titanium alloys in total joint replacement - a materials science perspective,” *Biomaterials*, vol. 19, pp. 1621–1639, 1998.
- [32] B. Matthias *et al.*, “Thermal stability and phase transformations of martensitic Ti – Nb alloys,” *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 14, 2013.
- [33] S. Ankem and C. A. Greene, “Recent developments in microstructure / property relationships of beta titanium alloys,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 263, pp. 127–131, 1999.
- [34] N. Yumak and K. Aslantas, “A review on heat treatment efficiency in

- metastable β titanium alloys: the role of treatment process and parameters,” *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 9, pp. 15360–15380, 2020.
- [35] T. A. G. Donato *et al.*, “Cytotoxicity study of some Ti alloys used as biomaterial,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 29, no. 4, pp. 1365–1369, 2009, doi: 10.1016/j.msec.2008.10.021.
- [36] P. A. B. Kuroda, C. R. Grandini, and C. R. M. Afonso, “Surface Characterization of New β Ti-25Ta-Zr-Nb Alloys Modified by Micro-Arc Oxidation,” *Materials (Basel)*, vol. 16, no. 6, p. 2352, 2023, doi: 10.3390/ma16062352.
- [37] E. D. Gonzalez, N. K. Fukumasu, C. R. M. Afonso, and P. A. P. Nascente, “Impact of Zr content on the nanostructure, mechanical, and tribological behaviors of β -Ti-Nb-Zr ternary alloy coatings,” *Thin Solid Films*, vol. 721, no. August 2020, p. 138565, 2021, doi: 10.1016/j.tsf.2021.138565.
- [38] L. FANTON, N. B. de LIMA, E. R. ENCINAS, V. A. BORRÁS, C. R. M. AFONSO, and J. B. FOGAGNOLO, “Effects of laser surface melting on crystallographic texture, microstructure, elastic modulus and hardness of Ti-30Nb-4Sn alloy,” *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)*, vol. 30, no. 2, pp. 392–404, 2020, doi: 10.1016/S1003-6326(20)65221-9.
- [39] M. G. de Mello, B. P. Dainese, R. Caram, and A. Cremasco, “Influence of heating rate and aging temperature on omega and alpha phase precipitation in Ti-35Nb alloy,” *Mater. Charact.*, vol. 145, no. June, pp. 268–276, 2018, doi: 10.1016/j.matchar.2018.08.035.
- [40] F. H. da Costa, R. Pinhão, S. dos Anjos, R. Caram, and J. B. Fogagnolo, “Stiffness and hardness gradients obtained by laser surface melting of an aged β -Ti alloy,” *Mater. Lett.*, vol. 260, p. 126901, 2020, doi: 10.1016/j.matlet.2019.126901.
- [41] R. P. Kolli and A. Devaraj, “A review of metastable beta titanium alloys,” *Metals (Basel)*, vol. 8, no. 7, pp. 1–41, 2018, doi: 10.3390/met8070506.

- [42] C. R. M. Afonso, P. L. Ferrandini, A. J. Ramirez, and R. Caram, "Acta Biomaterialia High resolution transmission electron microscopy study of the hardening mechanism through phase separation in a b -Ti – 35Nb – 7Zr – 5Ta alloy for implant applications," *Acta Biomater.*, vol. 6, no. 4, pp. 1625–1629, 2010, doi: 10.1016/j.actbio.2009.11.010.
- [43] F. Findik, "Improvements in spinodal alloys from past to present," *J. Mater.*, vol. 42, pp. 131–146, 2012, doi: 10.1016/j.matdes.2012.05.039.
- [44] A. Biesiekierski *et al.*, "Extraordinary high strength Ti-Zr-Ta alloys through nanoscaled , dual-cubic spinodal reinforcement," *Acta Biomater.*, vol. 53, pp. 549–558, 2017, doi: 10.1016/j.actbio.2017.01.085.
- [45] A. S. M. International, *ASM METALS HANDBOOK VOLUME 3 Alloy Phase Diagrams*. 1992.
- [46] A. Thoenmes, I. V Ivanov, and A. A. Kashimbetova, "Comparison of Mechanical Properties and Microstructure of Annealed and Quenched Ti-Nb Alloys," vol. 769, pp. 29–34, 2018, doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.769.29.
- [47] A. Thoenmes *et al.*, "Microstructure and lattice parameters of suction-cast Ti – Nb alloys in a wide range of Nb concentrations," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 818, no. August 2020, 2021.
- [48] P. Laheurte, A. Eberhardt, and M. J. Philippe, "Influence of the microstructure on the pseudoelasticity of a metastable beta titanium alloy," vol. v, pp. 223–230, 2005, doi: 10.1016/j.msea.2005.01.022.
- [49] R. Davis, H. M. Flower, and D. R. F. West, "Martensitic transformations in Ti-Mo alloys," *J. Mater. Sci.*, vol. 14, no. 3, pp. 712–722, 1979, doi: 10.1007/BF00772735.
- [50] E. S. N. Lopes, L. U. Santos, R. Caram, and K. N. Campo, "Achieving high strength and low Young ' s modulus in martensitic Ti-Nb-O alloys," *Mater. Lett.*, vol. 301, no. May, p. 130308, 2021, doi:

10.1016/j.matlet.2021.130308.

- [51] J. F. B. Gomes and F. Wiltgen, “Avanços na manufatura aditiva em metais: técnicas, materiais e máquinas,” *Rev. Tecnol.*, 2020, doi: 10.5020/23180730.2020.9917.
- [52] D. Herzog, V. Seyda, E. Wycisk, and C. Emmelmann, “Additive manufacturing of metals,” *Acta Mater.*, 2016, doi: 10.1016/j.actamat.2016.07.019.
- [53] R. L. Batalha *et al.*, “Processing a biocompatible Ti-35Nb-7Zr-5Ta alloy by selective laser melting,” *J. Mater. Res.*, vol. 35, no. 9, pp. 1143–1153, 2020, doi: 10.1557/jmr.2020.90.
- [54] S. L. Sing *et al.*, “Emerging metallic systems for additive manufacturing: In-situ alloying and multi-metal processing in laser powder bed fusion,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 119, no. March, p. 100795, 2021, doi: 10.1016/j.pmatsci.2021.100795.
- [55] Y. Hou *et al.*, “An integrated simulation model towards laser powder bed fusion in-situ alloying technology,” *Mater. Des.*, vol. 228, p. 111795, 2023, doi: 10.1016/j.matdes.2023.111795.
- [56] R. L. Batalha *et al.*, “Oligocrystalline microstructure in an additively manufactured biocompatible Ti-Nb-Zr-Ta alloy,” *Mater. Lett.*, vol. 262, p. 127149, 2020, doi: 10.1016/j.matlet.2019.127149.
- [57] R. A. M. Montuori *et al.*, “Manufatura Aditiva de Aço Inoxidável 316L por Fusão Seletiva a Laser,” *Soldag. Inspeção*, 2020, doi: 10.1590/0104-9224/si25.30.
- [58] Q. Wang *et al.*, “Effect of Nb content on microstructure, property and in vitro apatite-forming capability of Ti-Nb alloys fabricated via selective laser melting,” *Mater. Des.*, vol. 126, no. April, pp. 268–277, 2017, doi: 10.1016/j.matdes.2017.04.026.
- [59] J. C. Wang, Y. J. Liu, P. Qin, S. X. Liang, T. B. Sercombe, and L. C.

- Zhang, "Selective laser melting of Ti-35Nb composite from elemental powder mixture: Microstructure, mechanical behavior and corrosion behavior," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 760, no. April, pp. 214–224, 2019, doi: 10.1016/j.msea.2019.06.001.
- [60] N. Rahulan, S. S. Sharma, N. Rakesh, and R. Sambhu, "A short review on mechanical properties of SLM titanium alloys based on recent research works," *Mater. Today Proc.*, vol. 56, pp. A7–A12, 2022, doi: 10.1016/j.matpr.2022.04.310.
- [61] J. W. Zhang *et al.*, "Additive manufacturing of the high-strength and low modulus biomedical Ti-10Nb alloy under reactive atmosphere," *Mater. Today Commun.*, vol. 33, no. November, p. 104837, 2022, doi: 10.1016/j.mtcomm.2022.104837.
- [62] H. Attar, S. Ehtemam-Haghighi, D. Kent, X. Wu, and M. S. Dargusch, "Comparative study of commercially pure titanium produced by laser engineered net shaping, selective laser melting and casting processes," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 705, pp. 385–393, 2017, doi: 10.1016/j.msea.2017.08.103.
- [63] C. Schulze, M. Weinmann, C. Schweigel, O. Keßler, and R. Bader, "Mechanical Properties of a Newly Additive Manufactured Implant Material Based on Ti-42Nb," *Materials (Basel)*, pp. 13–16, 2018, doi: 10.3390/ma11010124.
- [64] D. Zhao, C. Han, J. Li, J. Liu, and Q. Wei, "In situ fabrication of a titanium-niobium alloy with tailored microstructures , enhanced mechanical properties and biocompatibility by using selective laser melting," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 111, no. February, p. 110784, 2020, doi: 10.1016/j.msec.2020.110784.
- [65] J. C. Wang *et al.*, "Comparison of microstructure and mechanical behavior of Ti-35Nb manufactured by laser powder bed fusion from elemental powder mixture and prealloyed powder," *J. Mater. Sci.*

- Technol.*, vol. 105, pp. 1–16, 2022, doi: 10.1016/j.jmst.2021.07.021.
- [66] P. A. B. Kuroda, L. M. da Silva, K. dos S. J. Sousa, T. A. G. Donato, and C. R. Grandini, “Preparation, structural, microstructural, mechanical, and cytotoxic characterization of Ti-15Nb alloy for biomedical applications,” *Artif. Organs*, vol. 44, no. 8, pp. 811–817, 2020, doi: 10.1111/aor.13624.
- [67] F. H. da Costa, C. A. F. Salvador, M. G. de Mello, and R. Caram, “Alpha phase precipitation in Ti-30Nb-1Fe alloys – phase transformations in continuous heating and aging heat treatments,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 677, pp. 222–229, 2016, doi: 10.1016/j.msea.2016.09.023.
- [68] C.M Lee, C.P Ju, and J.H.C Lin, “Structure - property relationship of cast Ti - Nb alloys,” *J. Oral Rehabil.*, vol. 29, pp. 314–322, 2002.
- [69] L. Umbelino dos Santos, K. N. Campo, R. Caram, and É. S. Najjar Lopes, “Oxygen addition in biomedical Ti–Nb alloys with low Nb contents: Effect on the microstructure and mechanical properties,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 823, no. April, 2021, doi: 10.1016/j.msea.2021.141750.
- [70] G. Li *et al.*, “Microstructure and corrosion resistance of powder metallurgical Ti-Nb-Zr-Mg alloys with low modulus for biomedical application,” *Mater. Charact.*, vol. 192, no. April, p. 112223, 2022, doi: 10.1016/j.matchar.2022.112223.
- [71] X. Gao, S. Zhang, L. Wang, K. Yang, P. Wang, and H. Chen, “Evolution of grain boundary α phase during cooling from β phase field in a $\alpha + \beta$ titanium alloy,” *Mater. Lett.*, vol. 301, p. 130318, 2021, doi: 10.1016/j.matlet.2021.130318.
- [72] Y. Mantani and K. Kudou, “Effect of plastic deformation on material properties and martensite structures in Ti-Nb alloys,” *J. Alloys Compd.*, vol. 577, no. SUPPL. 1, pp. 1–5, 2013, doi: 10.1016/j.jallcom.2012.04.054.
- [73] A. Josephine Prabha *et al.*, “Thermodynamics of α ” \rightarrow β phase

- transformation and heat capacity measurements in Ti-15 at% Nb alloy,” *Phys. B Condens. Matter*, vol. 406, no. 22, pp. 4200–4209, 2011, doi: 10.1016/j.physb.2011.08.008.
- [74] K. D. Hunt, V. Dean O’Loughlin, D. W. Fitting, and L. Adler, “Ultrasonic determination of the elastic modulus of human cortical bone,” *Med. Biol. Eng. Comput.*, vol. 36, no. 1, pp. 51–56, 1998, doi: 10.1007/BF02522857.
- [75] R. Huiskes, H. Weinans, and B. Van Rietbergen, “The relationship between stress shielding and bone resorption around total hip stems and the effects of flexible materials,” *Clin. Orthop. Relat. Res.*, vol. 274, pp. 124–134, 1992, doi: 10.1097/00003086-199201000-00014.
- [76] G. C. Cardoso *et al.*, “Preparation and characterization of novel as - cast Ti - Mo - Nb alloys for biomedical applications,” *Sci. Rep.*, pp. 1–9, 2022, doi: 10.1038/s41598-022-14820-8.
- [77] J. Zhao *et al.*, “Study on mechanical properties of Ti-6Al-4 V titanium alloy with different microstructures under combined tension-bending load,” *J. Alloys Compd.*, vol. 936, p. 168201, 2023, doi: 10.1016/j.jallcom.2022.168201.
- [78] A. Gupta, R. Khatirkar, and J. Singh, “A review of microstructure and texture evolution during plastic deformation and heat treatment of β -Ti alloys,” *J. Alloys Compd.*, vol. 899, p. 163242, 2022, doi: 10.1016/j.jallcom.2021.163242.
- [79] M. Qi, Q. Wang, and Y. Ma, “Growth behavior and variant selection of grain boundary α in Ti6246,” *J. Alloys Compd.*, vol. 926, p. 166883, 2022, doi: 10.1016/j.jallcom.2022.166883.
- [80] F. J. Gil, M. P. Ginebra, J. M. Manero, and J. A. Planell, “F.J. Gil * , M.P. Ginebra, J.M. Manero, J.A. Planell ‘ ‘ ,” *J. Alloys Compd.*, vol. 329, pp. 142–152, 2001.
- [81] A. O. F. Hayama, J. F. S. C. Lopes, M. J. Gomes, H. F. G. Abreu, and R.

- Caram, "Crystallographic texture evolution in Ti – 35Nb alloy deformed by cold rolling," *J. Mater.*, vol. 60, pp. 653–660, 2014, doi: 10.1016/j.matdes.2014.04.024.
- [82] M. Premkumar, V. S. Himabindu, S. Banumathy, A. Bhattacharjee, and A. K. Singh, "Effect of mode of deformation by rolling on texture evolution and yield locus anisotropy in a multifunctional α titanium alloy," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 552, pp. 15–23, 2012, doi: 10.1016/j.msea.2012.04.077.
- [83] J. Wang, W. Xiao, Y. Fu, L. Ren, and C. Ma, "Dependence of mechanical behavior on grain size of metastable Ti – Nb – O titanium alloy," *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.*, vol. 32, no. September 2021, pp. 63–71, 2022, doi: 10.1016/j.pnsc.2021.09.011.
- [84] X. J. Jiang, H. T. Zhao, R. H. Han, X. Y. Zhang, M. Z. Ma, and R. P. Liu, "Grain refinement and tensile properties of a metastable TiZrAl alloy fabricated by stress-induced martensite and its reverse transformation," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 722, no. February, pp. 8–13, 2018, doi: 10.1016/j.msea.2018.02.104.
- [85] Y. Zhou and M. Niinomi, "Ti – 25Ta alloy with the best mechanical compatibility in Ti – Ta alloys for biomedical applications," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 29, no. 3, pp. 1061–1065, 2009, doi: 10.1016/j.msec.2008.09.012.
- [86] M. E. Ibrahim, M. Marzbali, A. K. Gujba, and M. Medraj, "The role of hardening and roughening during the incubation period in water droplet impingement erosion of Ti–6Al–4V," *Wear*, vol. 520–521, no. November 2022, 2023, doi: 10.1016/j.wear.2023.204658.
- [87] J. C. Wang, Y. J. Liu, P. Qin, S. X. Liang, T. B. Sercombe, and L. C. Zhang, "Selective laser melting of Ti–35Nb composite from elemental powder mixture: Microstructure, mechanical behavior and corrosion behavior," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 760, no. June, pp. 214–224, 2019, doi: 10.1016/j.msea.2019.06.001.