

ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO DA LIGA Ti-20Nb-8Sn-1Fe PARA APLICAÇÕES BIOMÉDICAS

Palavras-Chave: Ligas de titânio, Manufatura aditiva, Caracterização de materiais

Autores(as):

Guilherme Jun Maki, FEM - UNICAMP

Prof. Dr. Rubens Caram Jr, FEM - UNICAMP

Coautores(as):

Prof. Dr. Leandro Santos da Silva, ICAQF- UNIFESP

INTRODUÇÃO:

Ligas de titânio apresentam uma grande variedade de aplicações, com destaque para o seu papel na estrutura de aeronaves e motores, e em implantes ortopédicos e ortodônticos (KOLLI; DEVARAJ, 2018). Parte dessa versatilidade deve-se à existência de uma transformação alotrópica em 882 ± 2 °C, conhecida como temperatura β transus. Durante o aquecimento, esse metal passa de uma estrutura hexagonal compacta chamada de α titânio para uma estrutura cúbica de corpo centrado conhecida como β titânio (LEYENS; PETERS, 2006). Por possuírem diferentes estruturas, essas duas fases do material apresentam propriedades diferentes e ideais para algumas aplicações. Por exemplo, o titânio comercialmente puro (Ti-cp) apresenta exclusivamente a fase α , com boa biocompatibilidade, excelente resistência à corrosão e baixa citotoxicidade. Por outro lado, a liga de Ti-6Al-4V (% em massa), classificada como liga $\alpha + \beta$, apresenta as fases α e β simultaneamente, com boa resistência específica, o que permite sua aplicação com redução de peso e espaço ocupado. A liga de Ti-13V-13Cr-3Al, foi a primeira liga comercial constituída exclusivamente pela fase β , que possui alta resistência específica e estabilidade em altas temperaturas (KOLLI; DEVARAJ, 2018).

Como observado no caso do Ti-cp e das ligas Ti-6Al-4V e Ti-13V-13Cr-3Al, os elementos de liga podem influenciar na estabilidade das fases do titânio. O efeito que esses elementos de liga possuem sobre a temperatura β transus permite classificá-los em neutros, α estabilizadores e β estabilizadores. Os elementos α estabilizadores aumentam o campo de estabilidade da fase α , elevando a temperatura β transus, enquanto os β estabilizadores estendem o campo da fase β para baixas temperaturas. Por outro lado, os elementos neutros não promovem modificações expressivas na temperatura da transformação (LEYENS; PETERS, 2006; PESODE; BARVE, 2023). Ainda é possível verificar que a adição de elementos β estabilizadores pode também levar à formação de novas fases em ligas β -eutetóides, além das fases α e β de ligas β -isomorfas (LEYENS; PETERS, 2006).

As transformações de fases em ligas de titânio podem ser utilizadas para modificar as propriedades do material, a precipitação da fase α em matriz de fase β é um clássico exemplo, pois pode aumentar a resistência mecânica da liga. Dessa forma, pode-se controlar as frações volumétricas de fases por meio de tratamentos térmicos para obter as propriedades desejadas em aplicações biomédicas (PESODE; BARVE, 2023). Além das fases estáveis, existem as fases martensíticas α' e α'' e a fase ômega, as quais possuem outras propriedades e podem ser utilizadas para controlar as propriedades mecânicas do material (KOLLI; DEVARAJ, 2018). Para aplicações biomédicas, uma forma de produção amplamente estudada é a manufatura aditiva (MA) por fusão a laser em leito de pó (PBF-LB), por possibilitar criar implantes customizados para a anatomia do paciente, melhorando a integração do implante (NAGPURE; ASUTKAR, 2025). Neste trabalho, o comportamento térmico da liga Ti-20Nb-8Sn-1Fe (% em massa) foi estudado com o objetivo de propor potenciais tratamentos térmicos para modulação de sua composição de fases e, consequentemente, de suas propriedades mecânicas. Com esse propósito, o material foi fabricado por fusão em forno a arco e manufatura aditiva, sendo caracterizado por difração de raios X (DRX), microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), medidas de dureza e calorimetria exploratória diferencial (DSC).

METODOLOGIA:

As amostras obtidas por meio de fusão em forno a arco (FFA) foram submetidas aos seguintes tratamentos térmicos após a fusão, com o objetivo de homogeneizar o material e reter a fase β na temperatura ambiente:

Homogeneização: tratamento isotérmico do material por 12 h a 1.000°C, seguido por resfriamento lento até temperatura ambiente. Este tratamento visa eliminar microsegregações.

Solubilização: tratamento isotérmico do material por 1 h a 1.000°C, seguido por resfriamento rápido em água na temperatura ambiente. Este tratamento visa obter a fase β metaestável na temperatura ambiente.

As amostras obtidas por fusão a laser em leito de pó (PBF-LB) foram produzidas em 9 condições, mas apenas duas serão tratadas aqui, a primeira com velocidades de varredura de 100 mm s⁻¹ e 100 W de potência e a segunda obtida a 300 mm s⁻¹ e 300 W. A composição química dos corpos de prova obtidos por FFA e PBF-LB foram caracterizados por Fluorescência de raios X (FRX) utilizando-se um equipamento SHIMADZU EDX 7000, enquanto a microestrutura foi caracterizada por microscopia óptica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando-se um microscópio óptico Olympus, modelo BX-60, e um microscópio eletrônico de varredura Hitachi TM-1000. Para os ensaios de MO e MEV, as amostras foram preparadas utilizando-se polimento em sílica e ataque químico com agente Kroll. As fases formadas foram caracterizadas por Difração de Raios X (DRX) utilizando-se um difratômetro Panalytical, modelo X-Pert Pro com detector PixCel e fonte de radiação Cu K α . O comportamento térmico foi avaliado por calorimetria exploratória diferencial (DSC) entre 100°C a 1000°C, utilizando-se o equipamento NETZSCH STA 449. Medidas de microdureza foram obtidas para determinar a dureza inicial do material e avaliar o efeito da composição de fases sobre esta propriedade, utilizando-se o equipamento Buehler, modelo 2100.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

A Tabela 1 apresenta a composição química obtida por FRX para os corpos de prova fabricados nas condições otimizadas da síntese por FFA e MA. Como é possível observar, a composição dos corpos de prova está coerente com o valor desejado.

Tabela 1. Composição química média das amostras de Ti-20Nb-8Sn-1Fe determinada por FRX

Método	Ti (% massa)	Nb (% massa)	Sn (% massa)	Fe (% massa)
FFA	72,2	19,2	7,5	1,0
MA	71,7	20,1	7,2	1,0

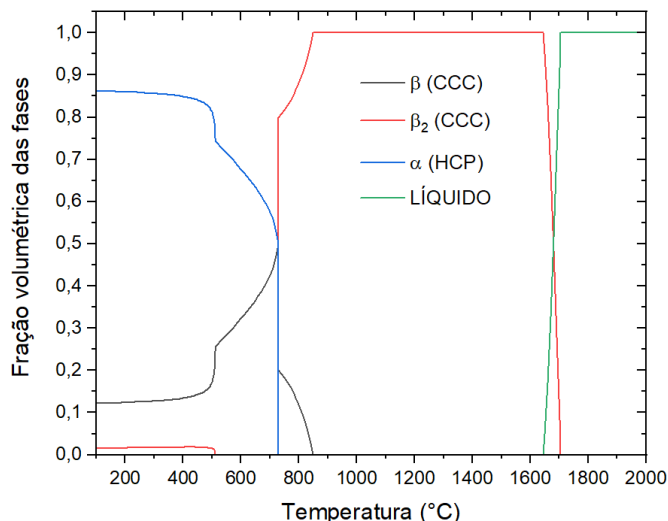
Fonte: (Próprio autor).

A Figura 1 apresenta os resultados obtidos por simulações pelo método CALPHAD para a composição de fases da liga Ti-20Nb-8Sn-1Fe durante o aquecimento. Por meio destes resultados, foi realizada a análise preliminar das possíveis composições de fases estáveis da liga durante o aquecimento e, consequentemente, a temperatura β transus. Em temperatura ambiente, a liga contém as fases α (Hexagonal Compacta, HC) e β (Cúbica de Corpo Centrado, CCC) em proporções de 86% e 12% respectivamente, além de uma fase CCC minoritária, β_2 , em 2%. Durante o aquecimento, a fase α é gradualmente transformada na fase β sem alteração na concentração da fase β_2 . A partir de uma temperatura de aproximadamente 500°C, não há mais presença da fase β_2 e a transformação da fase α para β é potencializada. A temperatura β -transus é observada em 775 °C, pois toda a fase α é convertida na fase β . O material mantém-se monofásico até a temperatura de 1700°C, onde ocorre a fusão.

O método CALPHAD permite obter a composição de fases estáveis, como apresentado. No entanto, a composição de fases para as amostras solubilizadas pode ser estimada pelo cálculo do Molibdênio Equivalente ($[Mo]_{eq}$). Este método considera o efeito dos elementos de liga sobre a estabilidade de fases após o resfriamento rápido. Existem várias equações propostas para o cálculo do $[Mo]_{eq}$ a depender do sistema estudado. FU et al. (2024) apresentaram uma equação considerando o efeito dos elementos neutros Sn e Zn na presença de elementos β -estabilizadores, conforme Equação 1. A fração percentual dos elementos é dada em massa.

$$[Mo]_{eq} = 1,0[Mo] + 1,25[V] + 0,59[W] + 0,28[Nb] + 0,22[Ta] + 1,93[Fe] + 1,84[Cr] \\ + 1,50[Cu] + 2,46[Ni] + 2,67[Co] + 2,26[Mn] + 0,30[Sn] + 0,47[Zr] + 3,01[Si] \\ - 1,47[Al] \quad (\text{Equação 1})$$

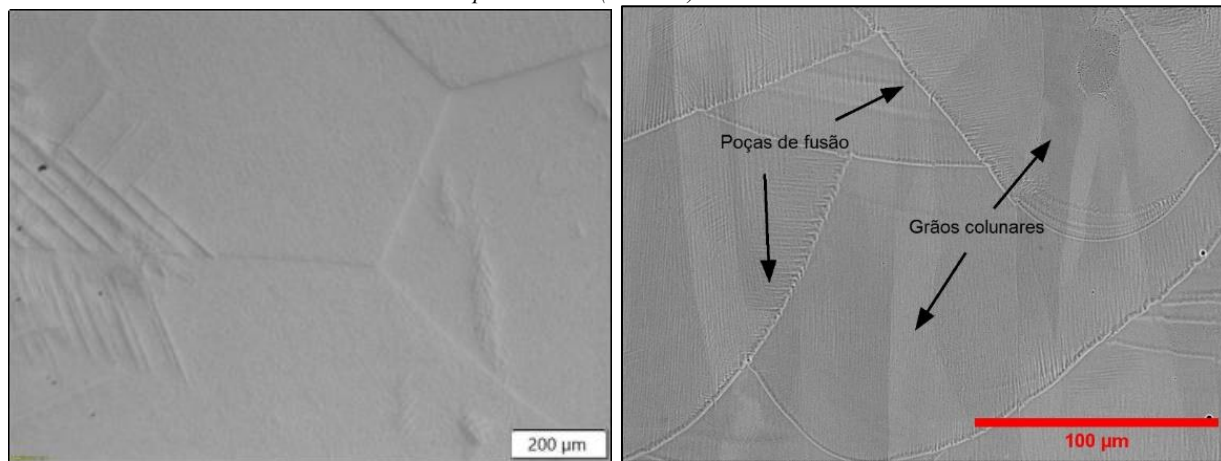
Figura 1. Fração volumétrica das fases previstas para a liga Ti-20Nb-8Sn-1Fe em função da temperatura, obtidas pelo método CALPHAD.



Fonte: (Próprio autor).

O valor de $[Mo]_{eq}$ calculado para a composição da liga estudada foi de 9,6, esse valor indica a formação das fases β -metaestável e α'' (ANGELIER *et al.*, 1997). Essa composição de fases é coerente com a microestrutura observada na Figura 2 para o material obtido por FFA, onde é possível observar os grãos compostos por uma matriz homogênea de fase β , com algumas formas aciculares, que podem apresentar a fase martensítica α'' (MOTYKA, 2021). Em contraste ao material obtidos por FFA, na microestrutura observada na liga obtida por PBF-LB é possível verificar a presença de poças de fusão, que são características desse processo de manufatura. Além disso, pode-se observar que os grãos são colunares, orientados na direção de crescimento e não limitados ao tamanho das poças de fusão. A matriz é composta completamente por fase β , mas não se nota a presença da fase α'' .

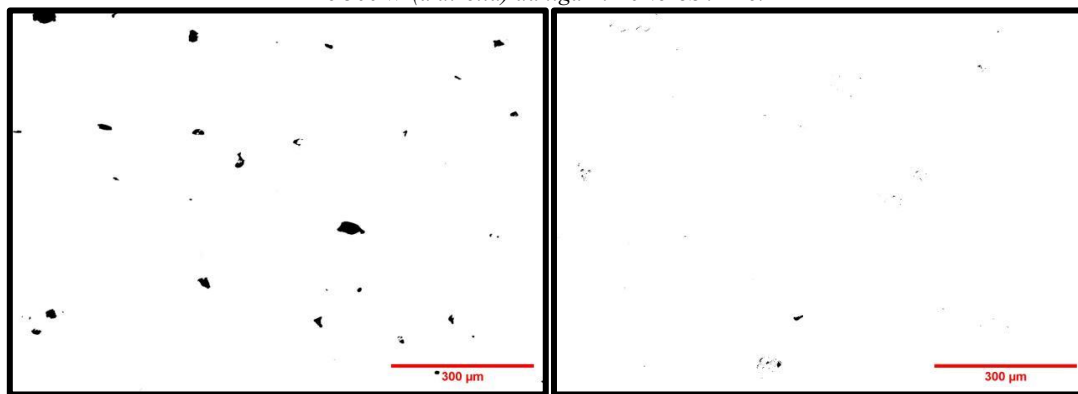
Figura 2. Micrografias da liga Ti-20Nb-8Sn-1Fe obtidas por MO de uma amostra sintetizada por FFA (à esquerda) e por MEV de uma amostra obtida por PBF-LB (à direita) a 300 mm s⁻¹ e 300 W.



Fonte: (Próprio autor).

A microestrutura obtida por PBF-LB, conforme Figura 2, representa uma condição otimizada. A amostra obtida a 300 mm s⁻¹ e 300 W apresentou apenas 0,027 % de porosidade, enquanto a amostra obtida a 100 mm s⁻¹ e 100 W apresentou um valor de porosidade mais elevado, igual a 0,696%. Essa diferença de porosidade pode ser verificada na Figura 3, onde as micrografias MO tratadas no software *Fiji ImageJ* ressaltam a presença de porosidades por meio das regiões em preto. A porosidade de ligas obtidas por PBF-LB pode afetar negativamente as propriedades mecânicas do material (DU PLESSIS, 2021). A diferença observada pela variação da velocidade de varredura e potência do laser deve-se à densidade de energia, o que modifica a porosidade por meio de mecanismos de *Lack of fusion* e de *Keyhole* (DU PLESSIS, 2021). Dessa forma, o estudo das condições propostas permitiu otimizar a síntese da liga por PBF-LB, sendo a condição de 300 mm s⁻¹ e 300 W a mais adequada dentre as estudadas para a liga Ti-20Nb-8Sn-1Fe.

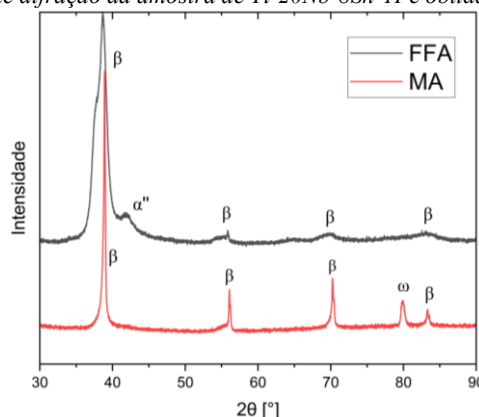
Figura 3. Imagens de MO tratadas pelo software ImageJ de amostras obtidas por PBF-LB a 100 mm s^{-1} e 100 W (à esquerda) e 300 mm s^{-1} e 300 W (à direita) da liga Ti-20Nb-8Sn-1Fe.



Fonte: (Próprio autor).

Os difratogramas de raios X da Figura 4 apresentam os padrões de difração das amostras obtidas por FFA e PBF-LB. No padrão de DRX obtida para a liga fabricada por FFA, observa-se picos de intensidade em ângulos associados à presença da fase β , e um pico possivelmente associado à fase α'' . Além disso, a forma assimétrica do pico de maior intensidade em 39° , pode indicar mais um indício da presença da fase α'' . Dessa forma, o padrão de DRX dessa amostra indica a presença das fases previstas pelo cálculo de $[Mo]_{eq}$ e em coerência com a microestrutura observada por MO, ou seja, as fases β e α'' . No padrão de DRX obtido para a liga fabricada por PBF-LB, são observados os mesmos picos de fase β , porém não há indícios da presença da fase martensítica α'' , esse resultado também é coerente com a microestrutura apresentada na Figura 2. Apesar disso, o resultado é incoerente com as fases previstas para uma amostra solubilizada, considerando-se o cálculo de $[Mo]_{eq}$. A presença apenas de fase β pode ser explicada pelo tratamento térmico que o material sofre durante a síntese por PBF-LB. Após a fusão de uma camada, a fase α'' formada é decomposta pelo aquecimento promovido durante a fusão das camadas superiores, decompondo a martensita em fase β . Outra diferença entre os dois difratogramas é a presença do pico em 80° no padrão da amostra de PBF-LB, geralmente associado com a fase ω . No entanto, essa fase não é facilmente detectada na condição estudada, o que requer um estudo mais aprofundado.

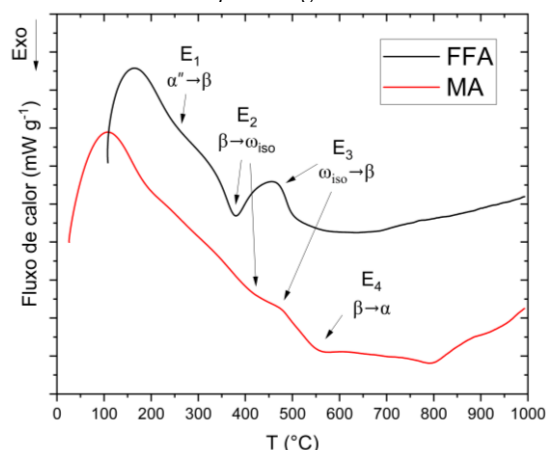
Figura 4. Padrões de difração da amostra de Ti-20Nb-8Sn-1Fe obtida por FFA e PBF-LB.



Fonte: (Próprio autor).

A Figura 5 apresenta as curvas de DSC obtidas durante o aquecimento das amostras estudadas. Considerando o estudo de Bönisch e colaboradores (BÖNISCH *et al.*, 2017), que estudaram o comportamento térmico ligas binárias de Ti-Nb incluindo ligas com 33% e 36% de Nb ($[Mo]_{eq} = \{9,2; 10\}$) a Figura 5 apresenta dois eventos endotérmicos e dois eventos exotérmicos. O evento endotérmico E_1 , ao redor de 200°C , representa a decomposição da fase martensítica α'' que, apesar de ser prevista na literatura, não pode ser propriamente detectada devido à acomodação térmica inicial do equipamento e à baixa fração desta fase no material. O evento exotérmico E_2 , entre 300°C e 400°C , refere-se à precipitação da fase ω isotérmica, que é acompanhada pelo evento E_3 , onde ocorre a dissolução desta fase formada. O evento exotérmico E_4 em aproximadamente 550°C indica a precipitação de fase α . Em 800°C , há indícios da temperatura β -transus, dissolução da fase α e estabilização da fase β . Esses eventos comprovam a hipótese de que durante a fabricação pelo método PBF-LB, a fase α'' se decompõe em fase β . Além disso, as transformações de fases podem ser utilizadas para a precipitação controlada da fase ω , e da fase α , ajustando as propriedades mecânicas mais adequadas à aplicação.

Figura 5. Curvas DSC obtidas a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ para a liga Ti-20Nb-8Sn-1Fe obtida por FFA e PBF-LB.



Fonte: (Próprio autor).

Os materiais sintetizados apresentaram dureza coerente com o esperado para a microestrutura observada. O valor médio de dureza Vickers da liga obtida por FFA foi de $(221,6 \pm 3,2)$ HV, está de acordo com o esperado, uma vez que a fase majoritária é a fase β . Dados obtidos previamente por Hayama e colaboradores (HAYAMA *et al.*, 2010) apontam que o valor de dureza esperado para duas liga β com presença de α'' , Ti-30Nb e Ti-35Nb, com processamento e microestrutura similar são de 194 HV e 181 HV, respectivamente. De forma similar, a dureza média das amostras obtidas por PBF-LB foi de $(234,3 \pm 8,4)$ HV, também coerentes com o intervalo de dureza esperado. No entanto, houve um ligeiro aumento em relação à liga obtida por FFA, o que pode estar associado à maior fração de elementos intersticiais, como o oxigênio, na composição, que é característico do processo de PBF-LB devido à natureza da matéria prima.

CONCLUSÕES:

A liga Ti-20Nb-8Sn-1Fe foi obtida satisfatoriamente pelos métodos FFA e PBF-LB. A microestrutura da liga apresentou exclusivamente a fase β na amostra de PBF-LB, e a presença adicional de uma baixa fração da fase martensítica α'' , com morfologia acicular no caso do material fabricado por FFA. As medidas de dureza indicaram um leve aumento pela presença da fase martensítica em comparação a ligas binárias Ti-Nb do tipo β -metaestáveis, sendo ainda maior para amostras fabricadas por PBF-LB devido à maior concentração de oxigênio na matéria prima utilizada. O estudo do comportamento térmico deste material, indicou que as propriedades mecânicas da liga poderão ser modificadas por tratamentos térmicos, pois é possível controlar a decomposição da fase α'' em temperaturas próximas a 200°C , a precipitação da fase ω isotérmica entre 300°C e 400°C e a precipitação da fase α entre 500°C e 600°C .

BIBLIOGRAFIA

- ANGELIER, C.; BEIN, S.; BÉ CHET, J. Building a Continuous Cooling Transformation Diagram of-CEZ Alloy by Metallography and Electrical Resistivity Measurements. [S. l.: s. n.], 1997.
- BÖNISCH, M.; PANIGRAHI, A.; CALIN, M.; WAITZ, T.; ZEHETBAUER, M.; SKROTZKI, W.; ECKERT, J. Thermal stability and latent heat of Nb-rich martensitic Ti-Nb alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, [s. l.], v. 697, p. 300–309, 2017.
- DU PLESSIS, A. Porosity in laser powder bed fusion. *Fundamentals of Laser Powder Bed Fusion of Metals*, [s. l.], p. 155–178, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/B978012824090800007X>. Acesso em: 23 jul. 2025.
- FU, Y.; GAO, Y.; JIANG, W.; XIAO, W.; ZHAO, X.; MA, C. A Review of Deformation Mechanisms, Compositional Design, and Development of Titanium Alloys with Transformation-Induced Plasticity and Twinning-Induced Plasticity Effects. [S. l.]: Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI), 2024.
- HAYAMA, A. O. F.; LOPES, J. F. S. C.; CARAM, R. SOLUBILIZAÇÃO E PRECIPITAÇÃO DE FASES ω E α NAS LIGAS Ti-30Nb E Ti-35Nb. Campos do Jordão: [s. n.], 2010.
- KOLLI, R. P.; DEVARAJ, A. A review of metastable beta titanium alloys. [S. l.]: MDPI AG, 2018.
- LEYENS, Christoph.; PETERS, Manfred. Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications. [S. l.]: Wiley, 2006. 2006.
- MOTYKA, M. Martensite formation and decomposition during traditional and am processing of two-phase titanium alloys—an overview. [S. l.]: MDPI AG, 2021.
- NAGPURE, D.; ASUTKAR, S. 3D printing in surgery: Transforming patient-specific solutions. [S. l.]: Malque Publishing, 2025.
- PESODE, P.; BARVE, S. A review—metastable β titanium alloy for biomedical applications. [S. l.]: Institute for Ionics, 2023.