INFLUÊNCIA DA TAXA DE RESFRIAMENTO E DO TEOR DE Cu NA MICROESTRUTURA E DUREZA DE LIGAS DE Ti OBTIDAS POR FUSÃO A ARCO PARA IMPLANTES ODONTOLÓGICOS

Emilly de Souza Gregório[1], Gusttavo Reis Leite Matos[2], Brendon Costa Barreto[2], Michelle Cardinale Souza Silva Macedo[1], Sandra Andreia Stwart de Araujo Souza[1,2]

[1]Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais/ Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão-SE, Brasil (emillysouzagregorio50@gmail.com*)*
[2]Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais/ Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão-SE, Brasil

Resumo: Análises microestruturais e ensaios de microdureza Vickers foram realizados em regiões dos lingotes de Ti-xCu (x = 2,5; 5 e 7% em massa), obtidos por fusão a arco, as quais foram submetidas a diferentes taxas de resfriamento. Em todas as composições, as fases α-Ti e Ti_2Cu foram identificadas, e o aumento do teor de cobre promoveu uma maior fração de volume da estrutura eutetoide, resultando em maiores valores de dureza. Por outro lado, as diferentes taxas de resfriamento promoveram apenas pequenas alterações microestruturais, sem diferenças significativas nesta propriedade.

Palavras-chave: cobre; titânio; microestrutura; dureza; implantes

INTRODUÇÃO

O titânio e suas ligas apresentam propriedades excepcionais que têm despertado crescente interesse em diversos setores industriais (LUTJERING e WILLIAMS, 2007; BANERJEE e WILLIAMS, 2013). Suas aplicações são particularmente relevantes na medicina e na odontologia, onde são amplamente utilizados em próteses ortopédicas e em implantes dentários (NIINOME, 1998). Esse destaque se deve a características como baixa densidade, elevada resistência mecânica e módulos de elasticidade relativamente próximos aos do osso humano. Enquanto o osso apresenta módulo entre 10 e 30 GPa, as ligas de titânio possuem valores típicos na faixa de 40 a 140 GPa, ainda assim significativamente inferiores aos dos aços inoxidáveis (210 GPa) e das ligas de Co-Cr (240 GPa) (ARFAN et al., 2026). Além disso, destacam-se pela excelente biocompatibilidade e elevada resistência à corrosão em meios contendo cloretos, ácidos, agentes oxidantes e em soluções fisiológicas (GEETHA et al., 2009; KOIZUMI et al., 2019; GEPREEL e NIINOMI, 2013; KIKUCHI et al., 2003). Apesar dessas vantagens, o Ti comercialmente puro (Ti cp) apresenta limitações relacionadas ao seu processamento, principalmente devido à sua alta temperatura de fusão (1670 °C) e elevada reatividade química com elementos intersticiais, como oxigênio e nitrogênio, em altas temperaturas (Okabe e Hem, 1995).

Nesse contexto, uma estratégia vastamente empregada para otimizar o desempenho do titânio consiste na adição de elementos de liga, visando reduzir a temperatura de fusão, modificar a microestrutura e, consequentemente, ajustar as propriedades funcionais. Do ponto de vista metalúrgico, as ligas de Ti podem apresentar microestruturas do tipo α, α+β e β, sendo a estabilidade dessas fases fortemente dependente da natureza e da concentração dos elementos de liga adicionados (LIU et al., 2017). Entre esses elementos, o cobre tem atraído interesse significativo por atuar como um estabilizador β do tipo eutetoide, contribuindo para a redução da temperatura de fusão da liga, o que favorece a processabilidade e a diminuição dos custos de produção.

Além disso, devido à sua capacidade de formar compostos intermetálicos do tipo Ti_xCu_y, diversos estudos têm investigado o papel dessas fases na evolução microestrutural e no refinamento de grão. As propriedades mecânicas do sistema Ti-Cu são fortemente dependentes do teor de Cu, sendo reportados aumentos na dureza, resistência ao escoamento, à tração e ao desgaste, associados a mecanismos de endurecimento por solução sólida e por precipitação com o aumento do teor de Cu (KIKUCHI et al., 2003; ZHANG et al., 2016a; AKBARPOUR et al., 2022). Tratamentos térmicos também desempenham papel relevante, uma vez que favorecem a precipitação controlada dessas fases, contribuindo para o ajuste das propriedades mecânicas (SCHUYLER e PETRUSHA, 1977). Em relação ao comportamento biológico, pequenas adições de Cu ao Ti não comprometem a biocompatibilidade e a resistência à corrosão, e ainda conferem atividade antibacteriana significativa, inibindo a formação de biofilmes e o crescimento de microrganismos comuns

no ambiente bucal, como *Streptococcus mutans* e *Porphyromonas gingivalis*, além de *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli* (ZHANG et al., 2016b; XIN et al., 2022; LIU et al., 2018).

Diversas rotas de processamento têm sido empregadas para a produção de ligas Ti-Cu, incluindo metalurgia do pó, manufatura aditiva e fundição por fusão a arco. Cada uma dessas abordagens influencia diretamente a microestrutura final, com relação ao tamanho de grão, distribuição de fases e presença de defeitos. A fusão a arco a vácuo é uma tecnologia amplamente empregada para a produção de ligas de titânio, devido à sua capacidade de processar metais reativos com elevada pureza. Nesse processo, um arco elétrico é estabelecido entre o eletrodo não consumível (cátodo) e o topo do lingote (ânodo), promovendo a formação de uma poça metálica líquida que solidifica progressivamente em um cadinho de cobre refrigerado à água (CHAPELLE et al., 2014). Do ponto de vista térmico, esse sistema impõe condições altamente não uniformes de extração de calor, uma vez que a base do lingote está em contato direto com o molde refrigerado, enquanto regiões centrais e superiores apresentam menores taxas de dissipação térmica. Por causa dessa condição de solidificação fora do equilíbrio, formam-se elevados gradientes térmicos ao longo do lingote, resultando em diferentes taxas de resfriamento locais, de maneira que essas variações influenciam diretamente os mecanismos de nucleação e crescimento das fases, ocasionando a formação de microestruturas heterogêneas, caracterizadas por diferenças no tamanho de grão, na morfologia das fases e na distribuição de elementos de liga (KONDRASHOV et al., 2022). Adicionalmente, tais condições favorecem a ocorrência de micro e macrosegregação, fenômenos amplamente reportados na literatura para ligas solidificadas sob gradientes térmicos acentuados (KONDRASHOV et al., 2020).

Dessa forma, enfatiza-se que as heterogeneidades microestruturais podem impactar as propriedades mecânicas locais, como a dureza, além de influenciar o desempenho funcional do material em aplicações odontológicas, nas quais a uniformidade microestrutural e o comportamento mecânico são requisitos essenciais para a segurança e durabilidade dos implantes. Nas ligas Ti–Cu, tais variações podem afetar a formação e distribuição de compostos intermetálicos (GUO et al., 2024), como Ti_2Cu, tornando essencial a análise regional do lingote para uma compreensão mais aprofundada da relação entre processamento, microestrutura e propriedades.

Apesar dos avanços reportados com a adição de Cu ao Ti, ainda existem lacunas importantes na compreensão da relação entre as condições de processamento, em particular as taxas de resfriamento durante a solidificação e a evolução microestrutural das ligas Ti-Cu. Assim, a influência de gradientes térmicos locais na formação de fases, na distribuição de intermetálicos e, consequentemente, nas propriedades mecânicas, como a dureza, permanece pouco explorada na literatura.

Diante disso, este estudo tem como objetivo investigar a influência da composição química e das diferentes taxas de resfriamento na microestrutura e na dureza de ligas Ti–Cu (Ti-2,5Cu, Ti-5Cu e Ti-7Cu) obtidas por fusão a arco, sendo analisadas regiões submetidas a distintas condições térmicas durante a solidificação. Assim, busca-se estabelecer uma relação direta entre condições de processamento, heterogeneidade microestrutural e resposta mecânica local dessas ligas com potencial para aplicações odontológicas.

MATERIAL E MÉTODOS

Obtenção das ligas Ti-xCu

Para a fabricação dos lingotes de 100 g, os elementos com altos graus de pureza (Ti (99,81%) e Cu (99,99%)) foram pesados em uma balança analítica para se obter as massas correspondentes às composições nominais que foram estabelecidas para o estudo. Essas composições são: 2,5%; 5% e 7% de Cu (% em massa). Os teores de Cu foram definidos com base em relatos na literatura, os quais ressaltaram as limitações do uso do Cu frente as propriedades biológicas, uma vez que esse elemento de liga pode atuar como citotóxico (MAHMOUDI et al., 2022).

A câmara do forno a arco passou por repetidos ciclos de evacuação e preenchimento com argônio de alta pureza. O processo de fusão foi efetuado em um forno a arco voltaico (AN9270 – Analogica), utilizando um cadinho de cobre refrigerado à água e sob uma atmosfera protetora de argônio para prevenir a oxidação das ligas de titânio. Foi produzido um lingote para cada composição química e, durante esta etapa, foi aplicado um total de quatro refusões em cada lingote, a fim de assegurar a completa fusão dos metais adicionados. Após a última refusão, os lingotes foram resfriados dentro do forno sem a aplicação de qualquer acabamento em suas superfícies. A Figura 1 mostra uma imagem ilustrativa da metodologia adotada para descrever as seções dos lingotes das respectivas ligas Ti-xCu, onde foram analisadas.

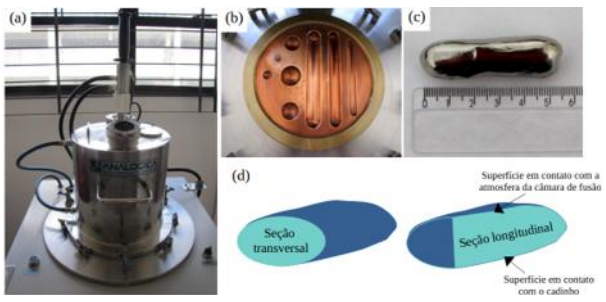

Figura 1. Regiões do forno e esquema ilustrativo das seções transversal e longitudinal: (a) Câmara de fusão com atmosfera controlada do forno a arco; (b)

cadinho de cobre refrigerado com água; (c) liga de titânio obtida após a fusão; (d) ilustração das seções transversal e longitudinal utilizadas para a caracterização das ligas.

Análise química

As composições químicas das ligas Ti-xCu foram analisadas por Fluorescência de Raios X (FRX) utilizando o equipamento Shimadzu EDX-7000. Foram realizadas três medições na superfície de cada lingote resfriado em contato com o cadinho, a qual apresenta uma alta taxa de resfriamento, e três medições na superfície de cada lingote resfriado em contato com a atmosfera da câmara do forno, a qual apresenta uma taxa de resfriamento mais lenta. O intuito desta análise foi verificar a influência da taxa de resfriamento na heterogeneidade composicional. Os valores das composições químicas foram expressos como média e desvio padrão.

Evolução microestrutural

Os lingotes foram cortados na seção transversal e longitudinal. Após o corte, as amostras foram embutidas em resina epóxi de cura rápida. Em seguida, foi realizado o processo de metalografia convencional, compreendendo lixamento por meio de lixas de carbeto de silício com granulação de 120, 220, 320, 400, 600, 1200, 2000 e 4000 mesh, polimento na pasta de diamante de 3 µm e suspensão de alumina de 1 µm, limpeza da superfície em banho de ultrassom e ataque químico com a solução de Keller (95 mL de H_2O + 2,5 mL de HNO_3 + 1 mL de HF + 1,5 mL de HCl) para revelação das microestruturas, a qual é adequada para o sistema Ti-Cu (OSÓRIO et al., 2010). Posteriormente, as ligas Ti-2,5Cu, Ti-5Cu e Ti-7Cu tiveram suas microestruturas, nas seções transversal e longitudinal, analisadas por Microscopia Óptica (MO) no microscópio LEICA DM 2500M, e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), utilizando o equipamento JEOL (JSM-5700), com o intuito de verificar a influência da taxa de resfriamento na morfologia das fases presentes, como também, possíveis alterações na composição química das regiões selecionadas através da técnica de Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS). Para identificar as fases presentes nas microestruturas das ligas Ti-2,5Cu, Ti-5Cu e Ti-7Cu foi empregado o difratômetro Shimadzu LabX XRD-6000, com radiação Cu-Kα operando sob tensão de 40 kV e corrente de 30 mA e faixa de varredura 2θ variando entre 30 e 90º.

Comportamento mecânico

O comportamento mecânico das ligas Ti-2,5Cu, Ti-5Cu e Ti-7Cu foi verificado através da microdureza Vickers em amostras polidas da seção transversal, como também da seção longitudinal (superfície resfriada em contato com o cadinho de cobre e superfície resfriada em contato com a atmosfera do forno a arco), utilizando o equipamento Future Tech FM 800, aplicando uma carga de 1000 gf e tempo de impressão de 10 s. Os resultados foram expressos como média e desvio padrão após um total de 5 indentações.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização química dos lingotes de Ti-Cu

A Tabela 1 mostra os teores de Cu obtidos por FRX para as diferentes condições de resfriamento nas superfícies dos lingotes. De forma geral, não foram observadas diferenças significativas entre os teores de cobre da superfície superior do lingote, resfriada em contato com a atmosfera da câmara do forno, e da superfície inferior, resfriada em contato com o cadinho de cobre refrigerado à água. Esses resultados sugerem que, apesar das diferentes taxas de resfriamento impostas durante a solidificação, não ocorreu segregação significativa do Cu nas ligas Ti-2,5Cu e Ti-7Cu. Entretanto, para a liga Ti-5Cu, observa-se um aumento médio do teor de Cu na região resfriada em contato com o cadinho, acompanhado de um desvio padrão mais elevado. Esse comportamento pode estar associado às heterogeneidades composicionais inerentes ao processo de fusão a arco no estado bruto de fusão, no qual os elevados gradientes térmicos e a solidificação não uniforme podem favorecer micro e macrosegregações locais de Cu. Além disso, a rápida extração de calor promovida pelo cadinho refrigerado pode dificultar a redistribuição homogênea do soluto durante a solidificação, contribuindo para pequenas variações locais de composição química ao longo do lingote.

Tabela 1. Teores de Cu (% em massa) obtidos pela técnica de FRX.

Lingote	%Cu (Resfriamento Atmosfera do Forno)	%Cu (Resfriamento Cadinho)
Ti-2,5Cu	2,2 ± 0,2	2,1 ± 0,1
Ti-5Cu	4,6 ± 0,2	5,6 ± 0,9
Ti-7Cu	6,6 ± 0,2	6,8 ± 0,2

Análise microestrutural

As fases constituintes das ligas Ti-xCu (x= 2,5; 5 e 7% em massa) foram analisadas por DRX, e os padrões de difração são mostrados na Figura 2. A fase Ti-α foi identificada em todas as ligas, o que evidencia coerência com os dados da literatura para o sistema Ti-Cu no estado bruto de fusão (KIKUCHI et al., 2003; ZHANG et al., 2016a; WANG et al., 2022). O cobre é classificado como um elemento β-estabilizador do tipo eutetoide, que atua favorecendo a redução da temperatura de transformação alotrópica (β-transus) e amplia o campo de estabilidade da fase Ti-β. No entanto, durante o resfriamento em condições próximas ao equilíbrio, a fase Ti-β torna-se termodinamicamente instável e sofre decomposição

eutetoide, formando Ti-α e Ti_2Cu, conforme descrito pela reação: Ti-β → Ti-α + Ti_2Cu. Dessa forma, mesmo que a fase β seja estabilizada em altas temperaturas, sua retenção à temperatura ambiente é limitada devido à elevada cinética de decomposição eutetoide do sistema Ti-Cu (SOUZA et al., 2009; CONTIERI et al., 2014; CAMPO et al., 2017).

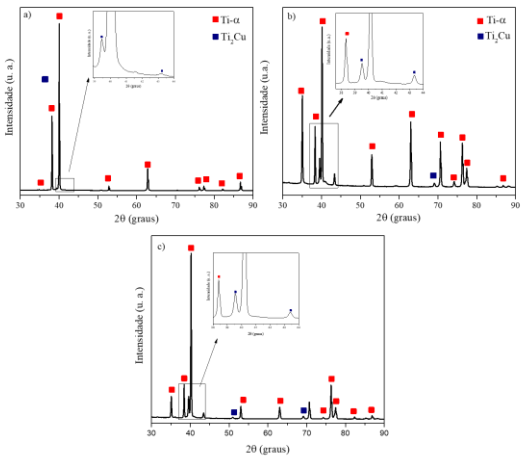

Figura 2. Difratogramas de raios X das ligas Ti-Cu: (a) Ti-2,5Cu, (b) Ti-5Cu e (c) Ti-7Cu.

Além da fase Ti-α, foram identificados picos característicos da fase Ti_2Cu em torno de 2θ = 39,5º, 43,3º e 69º, correspondentes aos planos cristalográficos (103), (110) e (116), respectivamente. Embora as ligas Ti-2,5Cu e Ti-5Cu apresentem teores de Cu inferiores à composição eutetoide do sistema Ti-Cu (aproximadamente 7,1% em massa de Cu a 790 °C) conforme diagrama de fases de equilíbrio dessa liga binária (MURRAY, 1983), a presença do composto intermetálico Ti_2Cu pode ser explicada pela segregação local de cobre durante a solidificação, promovendo regiões enriquecidas em Cu acima do limite de solubilidade da fase α-Ti. À medida que o teor de Cu excede o ponto eutetoide, a fração de volume da fase α-Ti diminui ao ser substituída pela mistura eutetoide (α-Ti + Ti_2Cu) (KIKUCHI et al., 2003). Ainda de acordo com o diagrama de fases Ti-Cu, a adição de 0,9–47% em massa de Cu desencadeia a reação eutetoide β-Ti → α-Ti + Ti_2Cu. Assim, o aumento do teor de Cu para 5 e 7% favorece a formação da estrutura eutetoide, sendo evidenciado pelo aumento da intensidade dos picos de difração da fase Ti_2Cu, indicando maior fração de volume desta fase.

A microestrutura da liga Ti-2,5Cu analisada por microscopia óptica é mostrada na Figura 3. A seção transversal, que corresponde à região central do lingote, também foi investigada como um comparativo, pois as taxas de resfriamento nessa região são intermediárias. Em todas as regiões analisadas, observa-se uma estrutura tipicamente hipoeutetoide, composta por precipitados primários de Ti-α e pela estrutura eutetoide lamelar formada pela decomposição da fase Ti-β na temperatura eutetoide. Os contornos identificados como grãos β primários sugerem a presença de antigos grãos β em alta temperatura, dentro dos quais ocorreu a transformação eutetoide durante o resfriamento. As lamelas claras e escuras correspondentes às fases Ti-α e Ti_2Cu encontram-se intercaladas ao longo da microestrutura nas três regiões analisadas. Essa morfologia lamelar do eutetoide foi descrita no estudo de Souza et al. (2009) como cesta trançada. Nesse aspecto, diferenças relevantes foram notadas entre as regiões dos lingotes investigados neste estudo, uma vez que as lamelas da seção transversal (Figura 3a) e longitudinal resfriada em contato com o cadinho (Fig. 3c) são claramente mais refinadas, enquanto a seção resfriada em contato com a atmosfera do forno (Figura 3b) exibiu lamelas mais espessas e espassadas. Esse comportamento está diretamente relacionado às diferentes taxas de resfriamento impostas durante a solidificação, em que as regiões submetidas a maior extração de calor apresentam maior superresfriamento, aumentando a taxa de nucleação e reduzindo o tempo disponível para difusão atômica e crescimento das lamelas e, como consequência, forma-se uma microestrutura mais refinada. Em contrapartida, o resfriamento mais lento favorece os mecanismos de difusão, permitindo maior crescimento lamelar e aumento do espaçamento interlamelar (SOUZA et al., 2009; HAYAMA et al., 2014).

As microestruturas da liga Ti-2,5Cu também foram investigadas por MEV-EDS, e os resultados obtidos são apresentados na Figura 4 e na Tabela 2. Nas seções transversal e longitudinal resfriada em contato com o cadinho (Figuras 4a e 4c), observam-se as lamelas intercaladas entre Ti-α e Ti_2Cu distribuídas ao longo da microestrutura, evidenciando que, nessas condições, essas estruturas tornam-se facilmente visíveis sob maiores ampliações.

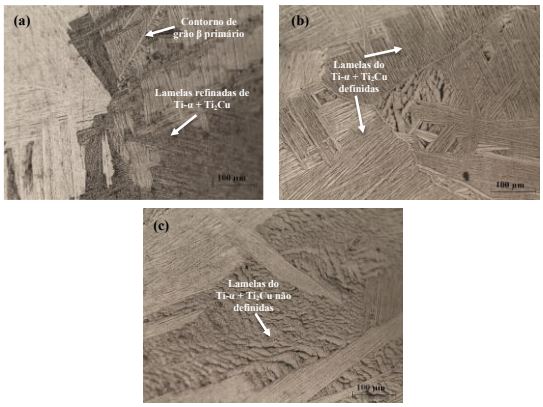

Figura 3. Micrografias obtidas por MO da liga Ti-2,5Cu: (a) seção transversal, (b) seção resfriada em contato com a atmosfera do forno e (c) seção resfriada em contato com o cadinho.

Na seção longitudinal resfriada em contato com a atmosfera do forno (Figura 4b), além da morfologia lamelar do eutetoide, nota-se a presença de algumas regiões em forma de placas, associadas à fase Ti-α proeutetoide, a qual atua delimitando a estrutura lamelar do eutetoide (CONTIERI et al., 2014). A presença da fase Ti-α proeutetoide também pode ser observada nas demais seções indicadas na Figura 4, embora de forma menos evidente. A formação dessa fase já foi reportada na literatura para ligas do sistema Ti-Cu, pois ocorre antes da reação eutetoide, durante o resfriamento da fase Ti -β, sendo favorecida em ligas com teor de Cu inferior à composição eutetoide. Além disso, as taxas de resfriamento impostas durante a solidificação, associadas à presença do Cu, podem influenciar os mecanismos de nucleação e crescimento dos grãos β primários na etapa inicial de solidificação da liga (ZHANG et al., 2019), mas, nas condições analisadas, não foram observadas alterações expressivas no tamanho desses grãos entre as diferentes regiões investigadas. Dessa forma, as análises por MEV e MO evidenciam principalmente mudanças sutis relacionadas ao refinamento, espaçamento e morfologia das lamelas eutetoides em função das diferentes taxas de resfriamento.

Uma análise por EDS foi realizada para constatar os teores de Cu nas lamelas intercaladas e nas placas de Ti-α proeutetoide (Figuras 4b e 4c). Os resultados apresentados na Tabela 2 mostraram um teor de Cu ligeiramente inferior para as lamelas escuras e/ou placa (Ponto 1), quando comparado as lamelas claras (Ponto 2). As lamelas escuras (Ti-α) e as placas escuras (Ti-α proeutetoide) possuem a mesma estrutura cristalina hexagonal compacta, o que significa que o limite de solubilidade do Cu nessas fases é igual. O limite de solubilidade do Cu na fase Ti-α é aproximadamente 2,1% em massa na temperatura de 790 ºC (AKBARPOUR et al., 2022). No estudo de Zhang et al. (2016b) foram encontrados teores de 1,7% em massa de Cu nessas respectivas fases citadas. Diante disso, os resultados da Tabela 2 indicam que o elemento Cu pode estar em solução sólida na fase Ti-α (lamelas e placas escuras), como também, formando o composto intermetálico Ti_2Cu (lamelas brancas). Além disso, deve-se considerar que a análise por EDS pode abranger lamelas adjacentes, principalmente em microestruturas refinadas, dificultando a quantificação exata das fases individuais.

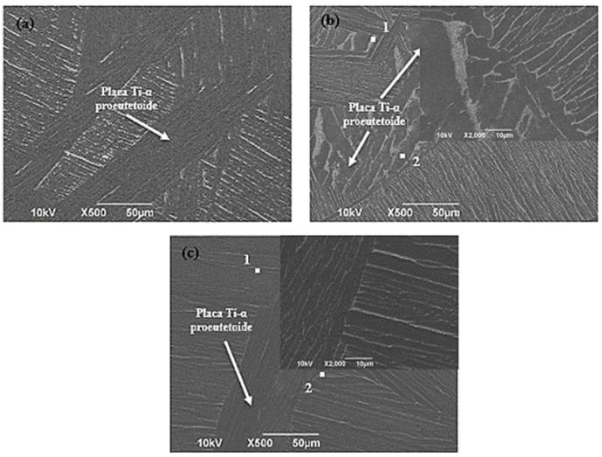

Figura 4. Micrografias da liga Ti-2,5Cu: (a) seção transversal, (b) seção resfriada em contato com a atmosfera do forno e (c) seção resfriada em contato com o cadinho. Imagens com maior ampliação são mostradas no canto superior direito.

Tabela 2. Teores de Cu obtidos por EDS para as seções longitudinais resfriadas em contato com a atmosfera do forno e cadinho da liga Ti-2,5Cu. Ponto 1 (matriz) e Ponto 2 (composto intermetálico).

Ti-2,5Cu	Composição (% em massa) por EDS	
Seção	Região Analisada	%Cu
Longitudinal (Atmosfera)	Ponto 1	1,57
	Ponto 2	2,30
Longitudinal (Cadinho)	Ponto 1	2,08
	Ponto 2	2,99

A microestrutura da liga Ti-5Cu é apresentada na Figura 5, na qual se observa uma maior fração de volume da estrutura eutetoide em comparação à liga Ti-2,5Cu, evidenciada pela presença mais intensa de lamelas intercaladas das fases Ti-α e Ti_2Cu em todas as seções analisadas. Esse comportamento está diretamente relacionado ao maior teor de Cu na liga, uma vez que esse elemento favorece a formação do composto intermetálico Ti_2Cu e, consequentemente, o aumento da fração eutetoide na microestrutura. Nas seções transversal e longitudinal resfriadas em contato com o cadinho (Figuras 5a e 5c), foram identificadas áreas mais escuras, as quais podem estar associadas ao maior refinamento das lamelas eutetoides, e nessas condições, o menor espaçamento interlamelar dificulta a observação individual das fases por microscopia óptica. Conforme discutido anteriormente, esse refinamento está relacionado às maiores taxas de resfriamento impostas nessas regiões, que aumentam o grau de superresfriamento e favorecem uma maior taxa de nucleação durante a decomposição eutetoide da fase β. Além disso, deve-se considerar que o estado bruto de fusão das ligas obtidas por fusão a arco pode favorecer a ocorrência

de heterogeneidades composicionais locais, de maneira que regiões enriquecidas em Cu podem ser formadas ao longo dos grãos β primários durante a solidificação, influenciando diretamente a cinética da transformação eutetoide e a morfologia final das lamelas ao longo de um mesmo grão, resultando em algumas áreas constituídas por lamelas mais refinadas e homogêneas, enquanto outras exibem regiões com morfologia eutetoide mais grosseira e bem definida. Adicionalmente, a Figura 5 revela também a presença de placas referentes à fase Ti-α proeutetoide, a qual possui a mesma estrutura cristalina hexagonal compacta que a fase Ti-α presente nas lamelas do eutetoide, porém essa fase aparece em menor quantidade quando comparada à liga Ti-2,5Cu.

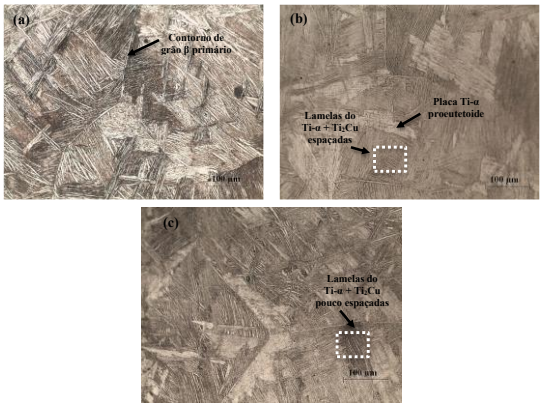

Figura 5. Micrografia obtida por MO da liga Ti-5Cu: (a) seção transversal, (b) seção resfriada em contato com a atmosfera do forno e (c) seção resfriada em contato com o cadinho.

As microestruturas da liga Ti-5Cu também foram analisadas através de MEV-EDS, e os resultados são exibidos na Figura 6 e Tabela 3. De modo geral, não foram observadas diferenças morfológicas expressivas entre as seções analisadas, corroborando os resultados previamente obtidos por microscopia óptica. Entretanto, sob maiores ampliações, as lamelas intercaladas das fases Ti-α e Ti_2Cu tornam-se mais evidentes, permitindo uma melhor visualização da morfologia eutetoide presente na liga. Na seção longitudinal resfriada em contato com o cadinho (Fig. 6c), as lamelas apresentam-se menos definidas e com menor espaçamento, comportamento associado à maior taxa de resfriamento nessa região do lingote que reduz o tempo disponível para os processos difusionais (SOUZA et al., 2009). Através da análise de MEV, também foi possível identificar as placas referentes à fase Ti-α proeutetoide, embora em menor quantidade quando comparadas às observadas na liga Ti-2,5Cu, sendo esse comportamento coerente com a composição da liga Ti-5Cu, que se encontra mais próxima da composição eutetoide do sistema Ti-Cu (7,1% em massa de Cu). Dessa forma, há uma redução gradual da fração da fase Ti-α proeutetoide e um aumento da fração volumétrica da estrutura eutetoide (Ti-α + $T_{i2}Cu$). Portanto, as análises por MO e MEV indicam que as diferentes condições de resfriamento influenciaram principalmente o refinamento microestrutural, enquanto alterações significativas na morfologia global das fases ou no tamanho dos antigos grãos β primários não foram observadas nas seções investigadas.

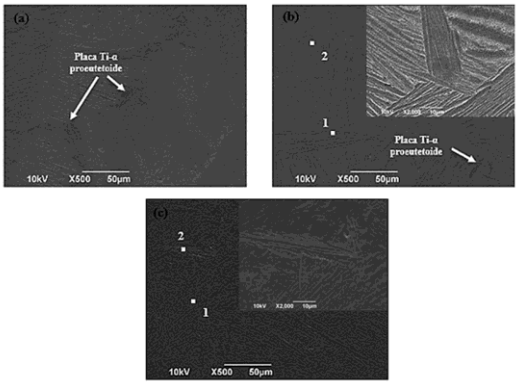

Figura 6. Micrografias da liga Ti-5Cu: (a) seção transversal, (b) seção resfriada em contato com a atmosfera do forno e (c) seção resfriada em contato com o cadinho. Imagens com maior ampliação são mostradas no canto superior direito.

A análise por EDS (Tabela 3), realizada para avaliar a distribuição local de Cu nas lamelas intercaladas da liga Ti-5Cu, evidenciou novamente um enriquecimento desse elemento no Ponto 2, correspondente as lamelas claras associadas ao composto intermetálico Ti_2Cu. Os resultados obtidos para a seção longitudinal resfriada em contato com o cadinho revelaram teores de Cu superiores em ambos os pontos analisados (Ponto 1 e Ponto 2), quando comparados à seção resfriada em contato com a atmosfera do forno. Esse comportamento pode estar relacionado ao maior refinamento microestrutural observado nessa condição de resfriamento, uma vez que o menor espaçamento interlamelar dificulta a individualização das fases durante a análise por EDS.

Tabela 3. Teores de Cu obtidos por EDS para as seções longitudinais resfriadas em contato com a atmosfera do forno e cadinho da liga Ti-5Cu. Ponto 1 (matriz) e Ponto 2 (composto intermetálico).

Ti-5Cu	Composição (% em massa) por EDS	
Seção	Região Analisada	%Cu
Longitudinal (Atmosfera)	Ponto 1	2,16
	Ponto 2	2,70

Longitudinal (Cadinho)	Ponto 1	3,11
	Ponto 2	4,08

A Figura 7 apresenta a microestrutura da liga Ti-7Cu, cuja composição está muito próxima da composição eutetoide do sistema Ti-Cu, sendo observada predominância da morfologia lamelar composta por α-Ti + Ti_2Cu, indicando que a aproximação da composição eutetoide favorece a decomposição direta da fase β-Ti, com pouca ou nenhuma possibilidade de formação da fase Ti-α proeutetoide (AKBAPOUR et al., 2022). De modo geral, as três seções analisadas exibem extensas regiões formadas pela morfologia lamelar, mas parte dessas estruturas apresenta baixa definição morfológica, principalmente na seção longitudinal resfriada em contato com o cadinho de cobre (Figura 7c). Além disso, na seção longitudinal resfriada em contato com a atmosfera do forno (Figura 7b), é possível observar que a estrutura eutetoide nucleia preferencialmente a partir dos contornos de grãos β primários, característica típica de ligas próximas da composição eutetoide.

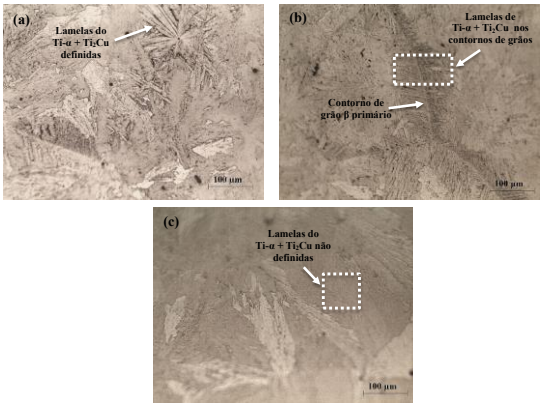

Figura 7. Micrografia obtida por MO da liga Ti-7Cu: (a) seção transversal, (b) seção resfriada em contato com a atmosfera do forno e (c) seção resfriada em contato com o cadinho.

As microestruturas da liga Ti-7Cu também foram analisadas através de MEV-EDS, e os resultados são apresentados na Figura 8 e Tabela 4. As imagens obtidas por MEV permitiram observar com maior nitidez as lamelas intercaladas das fases Ti-α e Ti_2Cu, evidenciando o caráter refinado da estrutura eutetoide. No entanto, na seção longitudinal resfriada em contato com o cadinho (Figura 8c), as lamelas permanecem pouco definidas, corroborando a influência da elevada taxa de resfriamento sobre o refinamento microestrutural. Os resultados de EDS apresentados na Tabela 4 mostram teores de Cu semelhantes entre os pontos analisados. Isto é um indicativo de que todos os pontos analisados por EDS estavam sobre a morfologia do eutetoide e, possivelmente, as regiões que aparentam ser placas de Ti-α proeutetoide são, na verdade, lamelas intercaladas com espaçamento extremamente pequeno. Não obstante, os teores médios de Cu obtidos para a liga Ti-7Cu são superiores aos encontrados nas ligas Ti-2,5Cu e Ti-5Cu, o que é consistente com o aumento progressivo da fração de compostos ricos em Cu com o aumento da concentração deste elemento de liga.

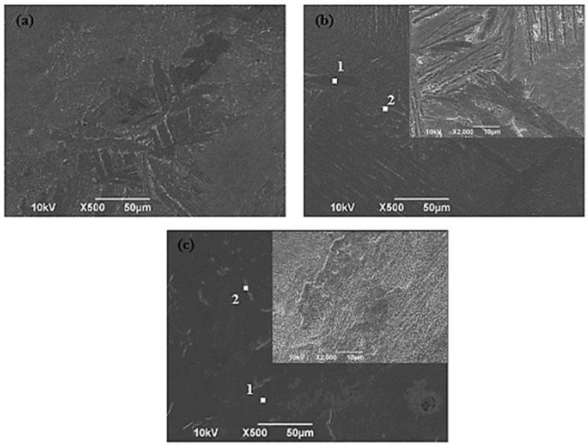

Figura 8. Micrografias da liga Ti-7Cu: (a) seção transversal, (b) seção resfriada em contato com a atmosfera do forno e (c) seção resfriada em contato com o cadinho. Imagens com maior ampliação são mostradas no canto superior direito.

Tabela 4. Teores de Cu obtidos por EDS para as seções longitudinais resfriadas em contato com a atmosfera do forno e cadinho da liga Ti-7Cu. Ponto 1 (matriz) e Ponto 2 (composto intermetálico).

Liga Ti-7Cu	Composição (% em massa) por EDS	
Seção	Região Analisada	%Cu
Longitudinal (Atmosfera)	Ponto 1	5,40
	Ponto 2	6,06
Longitudinal (Cadinho)	Ponto 1	5,42
	Ponto 2	5,78

Propriedades Mecânicas

Os valores médios da dureza das ligas Ti-xCu são apresentados na Figura 9. De maneira geral, observa-se um aumento gradual da dureza com o incremento do teor de Cu, comportamento associado ao efeito sinérgico de diferentes mecanismos de endurecimento no sistema Ti-Cu. O endurecimento por solução sólida ocorre em função da dissolução parcial do Cu nas fases Ti-α e Ti-α proeutetoide, conforme indicado pelos resultados de EDS, promovendo distorções na rede cristalina hexagonal compacta do titânio e dificultando o movimento das discordâncias. Paralelamente, o endurecimento por precipitação está relacionado à formação e ao aumento da fração de volume do composto intermetálico Ti_2Cu, cuja presença atua como barreira adicional à

movimentação de discordâncias, contribuindo para o aumento da resistência à deformação plástica localizada (KIKUCHI et al., 2003; ZHANG et al., 2016a; WANG et al., 2022). Além disso, o refinamento microestrutural, especialmente na liga com maior de teor de Cu, também contribui para o aumento da dureza, uma vez que as interfaces reduzidas entre as lamelas atuam como obstáculos adicionais ao deslocamento de discordâncias.

Com relação ao efeito das diferentes condições de resfriamento, não foram observadas diferenças estatisticamente significativas nos valores de dureza entre as seções analisadas, considerando os desvios padrão apresentados na Figura 9. Embora as análises microestruturais tenham evidenciado alterações no espaçamento e no grau de refinamento das lamelas eutetoides entre as regiões resfriadas em contato com a atmosfera do forno e com o cadinho refrigerado, essas variações aparentam ter ocorrido em escala local e não foram suficientemente intensas para promover mudanças expressivas na resistência mecânica medida por microdureza Vickers. Além disso, a indentação realizada durante o ensaio abrange simultaneamente diferentes constituintes microestruturais, incluindo regiões de α-Ti e colônias eutetoides, fazendo com que o valor de dureza represente uma resposta média da microestrutura. Assim, pequenas diferenças locais associadas ao refinamento lamelar e à distribuição das fases tendem a ser parcialmente compensadas durante a medição.

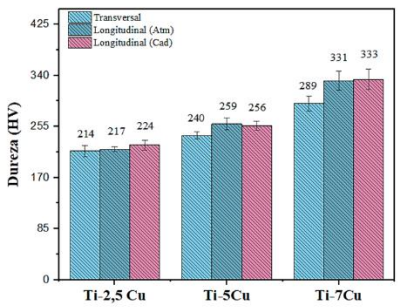

Figura 9. Dureza Vickers das ligas Ti-xCu nas seções transversal, longitudinal resfriada em contato com a atmosfera do forno e longitudinal resfriada em contato com o cadinho.

CONCLUSÃO

As microestruturas e a dureza das ligas Ti-2,5Cu, Ti-5Cu e Ti-7Cu obtidas por fusão a arco foram investigadas sob diferentes condições de resfriamento nas superfícies dos lingotes. Os resultados obtidos conduziram às seguintes conclusões:

a) Os teores de Cu obtidos por fluorescência de raios X foram semelhantes entre as superfícies longitudinais resfriadas em contato com a atmosfera do forno e com o cadinho refrigerado à água, indicando que as diferentes taxas de resfriamento não promoveram heterogeneidades composicionais significativas em escala macroscópica, apesar das segregações locais inerentes ao processo de fundição;

b) As fases Ti-α e Ti_2Cu foram identificadas por DRX em todas as ligas investigadas;

c) As ligas Ti-2,5Cu e Ti-5Cu apresentaram placas de α-Ti proeutetoide associadas à microestrutura hipoeutetoide, enquanto a morfologia eutetoide lamelar (α-Ti + Ti_2Cu) foi observada em todas as composições, com aumento progressivo de sua fração de volume à medida que o teor de Cu foi incrementado;

d) As diferentes taxas de resfriamento promoveram principalmente alterações no refinamento microestrutural, sendo observadas lamelas mais refinadas nas regiões resfriadas em contato com o cadinho de cobre, devido à maior taxa de resfriamento que restringe o crescimento difusional das fases durante a decomposição eutetoide;

e) Os valores de microdureza Vickers aumentaram gradualmente com o incremento do teor de Cu, em função dos mecanismos de endurecimento por solução sólida, precipitação do composto intermetálico Ti_2Cu e refinamento microestrutural. Entretanto, não foram observadas diferenças estatisticamente significativas entre as diferentes regiões analisadas para uma mesma composição, indicando que as variações microestruturais induzidas pelas diferentes taxas de resfriamento não foram suficientes para alterar significativamente a resistência à deformação plástica localizada.

f) A composição química exerceu influência mais significativa sobre a evolução microestrutural e a dureza das ligas Ti-Cu do que as diferentes taxas de resfriamento impostas nas superfícies dos lingotes.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio do Condomínio de Laboratórios Multiusuários do Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais (CLMDCEM).

REFERÊNCIAS

Akbarpour, M. R., Mirabad, H. M., Hemmati, A., Kim, H. S. Processing and microstructure of Ti-Cu binary alloys: A comprehensive review. Progress in Materials Science, v. 127, pp. 100933, 2022.

Arfan, M., Zhu, X., Lu, X. Influence of cold rolling and aging on the mechanical and corrosion properties of biocompatible low modulus Ti-29Nb-11Ta-5Zr alloy. Journal of Alloys and Compounds, vol. 1054, pp. 186284, 2026.

Banerjee, D., Williams, J.C, Perspectives on Titanium Science and Technology. Acta Materialia, v. 61, pp. 844-879, 2013.

Campo, K.N., Lopes, E.S.N., Parrish, C.J., Caram, R. Rapid quenching of semisolid Ti-Cu alloys:

Insights into globular microstructure formation and coarsening. Acta Materialia, v. 139, pp.86-95, 2017.

Chapelle, P., Noël, C., Risacher, A., Jourdan, J., Jardy, A., Jourdan, J. Optical investigation of the behavior of the electric arc and the metal transfer during vacuum remelting of a Ti alloy. Journal of Materials Processing Technology, vol. 214, n. 11, pp.s 2268-2275, 2014.

Contieri, R.J., Lopes, E.S.N., Caram, R., Devaraj, A., Nag, S., Banerjee, R. Effects of cooling rate on the microstructure and solute partitioning in near eutectoid Ti–Cu alloys. Philosophical Magazine, v. 94, pp. 2350-2371, 2014.

Geetha, M., Singh, A.K., Asokamani, R., Gogia, A.K. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review. Progress in Materials Science, v. 54, pp. 397-425, 2009.

Gepreel, M., A-H., Niinomi, M. Biocompatibility of Ti-alloys for long-term implantation. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, v. 20, pp. 407-415, 2013.

Guo, S., Zhou, J., Duan, M., Peng, Y., Gu, J., Xu, J., Zhou, Q., Wang, K. Formation and effect of intermetallic compounds in the vacuum arc melting of titanium/copper alloy. Intermetallics, vol. 169, pp. 108300, 2024.

Hayama, A.OF., Andrade, P. N., Cremasco, A., Contieri, R. J., Afonso, C.R.M., Caram, R. Effects of composition and heat treatment on the mechanical behavior of Ti–Cu alloys. Materials and Design, v. 55, pp. 1006-1013, 2014.

Kikuchi, M., Takada, Y., Kiyosue, S., Yoda, M., Woldu, M., Cai, Z., Okuno, O., Okabe, T. Mechanical properties and microstructures of cast Ti-Cu alloys. Dental Materials, v. 19, pp. 174-181, 2003.

Koizumi, H., Takeuchi, Y., Imai, H., Kawai, T., Yoneyama, T. Application of titanium and titanium alloys to fixed dental prostheses. Journal of Prosthodontic Research, v. 63, pp. 266-270, 2019.

Kondrashov, E. N., Rusakov, K. A., Leder, M. The relationship between crystal morphology and solidification characteristics for VT3-1 alloy during vacuum arc remelting. Journal of Crystal Growth, vol. 531, pp. 125348, 2020.

Kondrashov, E.N., Rusakov, K.A., Shchetnikov, N.V. et al. Segregation Defects in VAR Titanium Alloys: I. Common Defects. Russ. Metallurgy, vol. 2022, pp. 553–558, 2022.

Liu, R., Tang, Y., Zeng, L., Zhao, Y., Ma, Z., Sun, Z., Xiang, L., Ren, L., Yang, K. In vitro and in vivo studies of anti-bacterial copper-bearing titanium alloy for dental application, Dental Materials, v. 34, pp. 1112-1126, 2018.

Liu, X., Chen, S., Tsoi, J. K. H., Matinlinna, J. P. Binary titanium alloys as dental implant materials—a review. Regenerative Biomaterials, v. 4, n. 5, pp. 315–323, 2017.

Lütjering, G., Williams, J. C. Titanium. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2007.

Mahmoudi, P., Akbarpour, M. R., Lakeh, H. B., Jing, F., Hadidi. M. R., Akhavan, B. Antibacterial Ti–Cu implants: A critical review on mechanisms of action. Materials Today Bio, v. 17, pp. 100447, 2022.

Murray, J.L. The Cu−Ti (Copper-Titanium) system. Bulletin of Alloy Phase Diagrams, vol. 4, pp. 81–95, 1983.

Niinomi, M. Mechanical properties of biomedical titanium alloys. Materials Science and Engineering: A, vol. 243, pp. 231-236, 1998.

Okabe, T., Hem, H. The use of Titanium in dentistry. Cells and Materials, vol. 5, pp. 211-230, 1995.

Osório, W.R., Cremasco, A., Andrade, P.N., Garcia, A., Caram, R. Electrochemical behavior of centrifuged cast and heat treated Ti-Cu alloys for medical applications. Electrochimica Acta, v. 55, pp. 759–770, 2010.

Schuyler, D. R., Petrusha, J. A. Investment casting of low-melting titanium alloys. R.C. Krutenat (Ed.), Vacuum metallurgy, Science Press, Princeton, pp. 475-503, 1977.

Souza, S.A., Afonso, C.R.M., Ferrandini, P.L., Coelho, A.A., Caram, R. Effect of cooling rate on Ti–Cu eutectoid alloy microstructure. Materials Science and Engineering C, v. 29, pp. 1023-1028, 2009.

Wang, Z., Fu, B., Wang, Y., Dong, T., Li, J., Li, G., Zhao, X., Liu, J., Zhang, G. Effect of Cu Content on the Precipitation Behaviors, Mechanical and Corrosion Properties of As-Cast Ti-Cu Alloys. Materials, v. 15, pp. 1696, 2022.

Xin, C., Wang, N., Chen, Y., He, B., Zhao, Q., Chen, L., Tang, Y., Luo, B., Zhao, Y., Yang, X. Biological corrosion behaviour and antibacterial properties of Ti-Cu alloy with different Ti2Cu morphologies for dental applications, Materials & Design, v. 215, pp. 110540, 2022.

Zhang, D., Qiu, D., Gibson, M.A., Zheng, Y., Fraser, H.L., StJohn, D.H., Easton, M.A. Additive manufacturing of ultrafine-grained high-strength titanium alloys. Nature, v. 576, pp. 91-106, 2019.

Zhang, E., Ren, J., Li, S., Yang, L., Qin, G. Optimization of mechanical properties, biocorrosion properties and antibacterial properties of as-cast Ti–Cu alloys. Biomedical Materials, v. 11, pp. 065001, 2016a.

Zhang, E., Wang, X., Chen, M., Hou, B. Effect of the existing form of Cu element on the mechanical properties, bio-corrosion and antibacterial properties of Ti-Cu alloys for biomedical application. Materials Science and Engineering C, v. 69, pp. 1210-1221, 2016b.