

## Relatório Final

Título do projeto de pesquisa: Desenvolvimento de ligas de titânio com módulo de elasticidade auto-ajustável

Bolsista: Michelle dos Santos

Orientador(a): Vinicius André Rodrigues Henriques

Período a que se refere o relatório: Fevereiro de 2018 a Julho de 2018

### Resumo

Ligas de titânio são aplicadas em sistemas que demandam elevado desempenho e confiabilidade principalmente nos setores aeroespacial químico, naval e de implantes. Um dos fatores mais importantes no que se refere ao uso em implantes é a confiabilidade mecânica para suportar as cargas fisiologicamente cíclicas. Contudo, além do baixo módulo de elasticidade, novas ligas com módulo auto-ajustável estão sendo desenvolvidas de modo a satisfazer as necessidades dos pacientes e cirurgiões. Assim, este trabalho visou o estudo e desenvolvimento, por metalurgia do pó (M/P), das ligas Ti-12Cr e Ti-30Zr-20Nb, para aplicação em implantes, mas com potencial uso no setor aeronáutico. Amostras das ligas foram compactadas uniaxial e isostaticamente a frio e sinterizadas entre 800°C e 1400°C visando a compreensão da evolução microestrutural para a definição de parâmetros de processamento. Os resultados demonstraram, em ambas as ligas, que com o aumento da temperatura de sinterização houve uma homogeneização microestrutural, maior densificação e tendência à estabilização de fase , obtendo-se valores médio de dureza próximos àqueles obtidos pela técnica de fusão.

### 1. Introdução

A Divisão de Materiais (AMR) tem uma longa tradição e pioneirismo no Brasil na pesquisa envolvendo a produção de titânio e suas ligas voltada para o setor aeroespacial [1-2]. Em virtude da elevada biocompatibilidade do titânio, tecnologias periféricas (spin-off) no desenvolvimento de materiais para implantes também tem sido investigadas [3-5]. Em termos de aplicações biomédicas, as ligas de titânio destacam-se em virtude de seu baixo módulo de elasticidade e possibilidade de utilização somente de elementos com elevada

biocompatibilidade [6]. A redução da rigidez dos implantes melhora a redistribuição de tensão no tecido ósseo adjacente, minimizando o efeito de escudo de tensão e prolongando a vida útil da prótese. Entretanto, em certas operações, como no caso de fixação da coluna vertebral, a recuperação elástica (“springback”), maior em materiais de baixo módulo, pode causar problemas na adaptação dos dispositivos [7].

Nesse contexto, estudos recentes propõem novas ligas que possuem uma propriedade chamada módulo de elasticidade auto-ajustável (“self-tunable) ou variável (“changeable”), onde uma transformação para uma fase de alto módulo é induzida por deformação somente no local necessário [8-9]. Outra questão importante atualmente estudada é a possibilidade de remoção do implante após a recuperação, o que é particularmente importante no caso da reabilitação de crianças e atletas. Nesse caso, as ligas de titânio devem ter teor de zircônio acima de 25% para reduzir significativamente a formação de fosfato de cálcio (fator decisivo na adesão de implantes) e facilitar a sua remoção [10]. Devido ao baixo módulo elástico e elevada resistência à corrosão estas ligas também se qualificam para o uso aeroespacial em seções onde se necessita de maior flexibilidade a fim de reduzir danos em seções expostas à vibração e choque, e na estrutura da fuselagem; longarinas; portas e janelas; carenagem da asa/corpo e do motor e na região de nacele [11].

A fusão a arco sob vácuo é o processo mais utilizado para o titânio e suas ligas. Entretanto, é um processo complexo com muito descarte de material na produção de componentes. Assim, o processamento de ligas de titânio por metalurgia do pó (M/P), mostra-se uma alternativa viável por permitir a obtenção de peças com geometrias complexas, próximas às dimensões finais (“near-net-shape”) e com elevada homogeneidade microestrutural [12]

Em vista disso, este trabalho teve por objetivo a obtenção, por metalurgia do pó, das ligas Ti-12Cr com módulo de elasticidade auto-ajustável e Ti-30Zr-20Nb com módulo auto-ajustável e removível, visando uma máxima densificação e elevada homogeneidade microestrutural. Nesse último semestre foi também realizado o processo de fusão a arco de ambas as ligas, de modo a comparar propriedades em relação as duas rotas de processamento.

## **2. Materiais e Métodos**

### **2.1 Obtenção das amostras por metalurgia do pó**

Como matéria prima utilizou-se pó de cromo, fornecido pela Alpha Aesar, e pó de titânio, nióbio e zircônio produzidos a partir do processo de hidrogenação realizado por 3h, sob

pressão de 1 psi a 500°C para o, Ti e Zr e a 800°C para o Nb. Após o resfriamento ao forno, o material hidrogenado (quebradiço), foi moído a temperatura ambiente, sob vácuo de  $10^{-3}$  Torr, utilizando moinho, construído de aço inox e revestido de Ti, e meios de moagem de Ti, evitando-se dessa forma a contaminação dos pós.

Em seguida, a fim de se obter uma melhor homogeneização da mistura das ligas, realizou-se o peneiramento dos pós de titânio, cromo e nióbio e para isso foram utilizadas peneiras de aberturas de 0,5mm; 0,180mm e 0,045mm. As peneiras foram colocadas umas sobre as outras com as aberturas de malhas crescendo de baixo para cima. Com o conjunto de peneira assim montado, foi executado separadamente o peneiramento de cada pó, por 30 minutos em um peneirador de bancada.

Para a obtenção da liga Ti-12Cr, pesou-se 88g de titânio e 12g de Cr. Estes pós foram misturados por 1h, em um misturador rotativo. Posteriormente, preparou-se a liga Ti-30Zr-20Nb pesando 50g de Ti, 30g de Zr e 20g de Nb por 1h.

Amostras de 2g das ligas foram prensadas uniaxialmente a frio (1,2 ton) em matriz de 10mm.. Em seguida as amostras foram encapsuladas, sob vácuo, em moldes flexíveis de látex e introduzidas em um vaso de pressão de uma prensa isostática a frio, com 400 MPa, por 30s. Por fim, as amostras foram sinterizadas entre 800°C e 1400°C com vácuo ( $10^{-7}$  Torr) e taxa de aquecimento de 20 °C/min.

## **2.2 Obtenção das Amostras pelo Processo de Fusão**

Como materiais de partidas utilizou-se esponjas de titânio e zircônio, pedaços de cromo eletrolítico, e pó de nióbio. A fusão das amostras foi realizada num forno a arco com atmosfera de argônio. Inicialmente, em uma balança analítica de precisão de 0,1mg, pesou-se 88g de esponja de titânio e 12g de esponja de cromo, de modo a preparar a amostra da liga Ti-12Cr. Em seguida, pesou-se 50g de esponja de titânio, 30g de esponja de zircônio e 20g de esponja de nióbio, para amostra da liga Ti-30Zr-20Nb.

Para obtenção dos lingotes, depositou-se o material pesado, na proporção desta liga, em um cadinho de cobre altamente refrigerado com água. Em seguida, colocou-se o cadinho no forno. Então, no forno fechado, realizou-se um processo de purga com argônio, por três vezes de modo a retirar todo o ar presente dentro do forno e assim estabelecer uma atmosfera de argônio na pressão de 2 kgf/cm<sup>2</sup>. Dessa forma, pode-se iniciar o processo de fusão, estabelecendo-se um arco elétrico entre a ponta do eletrodo de tungstênio e a carga metálica

na lingoteira. Após a fusão, inverteu-se o lingote, de modo a fundir a parte em contato com a lingoteira, sendo esse processo realizado três vezes, obtendo-se assim uma amostra homogênea.

### 2.3 Análise microestrutural e por difração de raios-X

As amostras obtidas por ambas as rotas de processamento foram embutidas em resina baquelite a fim de facilitar o manuseio. Em seguida foram lixadas, com lixas d'água de granas 180, 220, 400 e 500, nesta sequência e então polidas com ácido oxálico em pano de feltro. Por fim, com o intuito de se realizar a análise microestrutural foi feito o ataque químico das amostras com reagente Kroll (3mL HF: 6mL HNO<sub>3</sub>: 100mL H<sub>2</sub>O). As análises microestruturais foram realizadas com o auxílio do microscópio óptico (MO) e microscópio eletrônico de varredura (MEV) via elétrons retroespalhados para o contraste composicional. As análises por difração de raios-x foram realizadas, visando à identificação das fases.

### 2.6 Ensaios de densidade e microdureza Vickers

A massa específica foi determinada com base no Princípio de Arquimedes, conforme a Equação 1. Desse modo, realizou-se a pesagem das massas secas, úmidas e imersas em água, das amostras.

$$\rho = \frac{\text{massa seca}}{\text{massa úmida} - \text{massa imersa}} \cdot (\rho_{\text{líquido}}) \quad \text{Equação 1}$$

Em seguida foram realizadas medidas de microdureza Vickers (HV) em todas as amostras, sendo aplicada uma carga de 300 gf, com tempo de penetração de doze segundos.

## 3. Resultados

### 3.1.1 Liga Ti-12Cr

#### 3.1.1.1 Desenvolvimento microestrutural

A partir das micrografias da liga sinterizada a 800°C, Figura 1, nota-se regiões escuras, correspondente ao titânio, e áreas mais claras que correspondem as partículas de cromo. Essas partículas são grandes, contudo observa-se o início da dissolução das partículas menores na matriz de titânio, ocorrendo o surgimento de regiões .

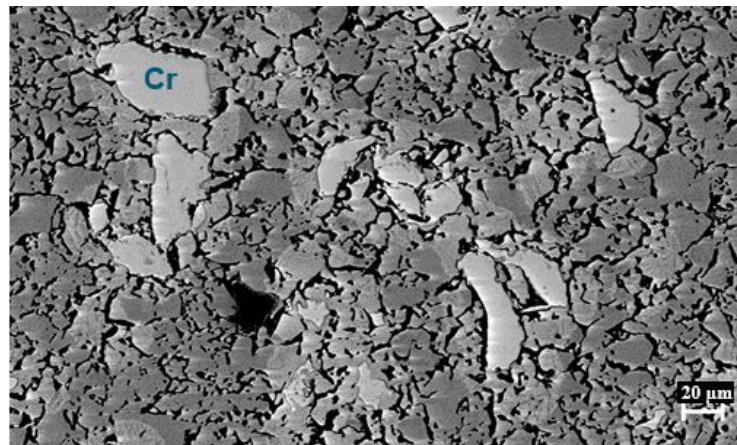


Figura 1- Microestrutura da liga Ti-12Cr sinterizada a 800°C

Na Figura 2, observa-se que com o aumento da temperatura há maior dissolução das partículas de cromo, que mudam a morfologia de angular para arredondada. À 1000°C verifica-se também a dissolução do titânio no cromo, notando-se o surgimento de um contorno vazio ao seu redor e a formação de microestrutura do tipo Widmanstätten, com placas de fase  $\beta$  e  $\alpha$ , e uma tendência a estabilizar a fase  $\beta$  (áreas cinza claro) a partir da dissolução de Cr com o aumento da temperatura.

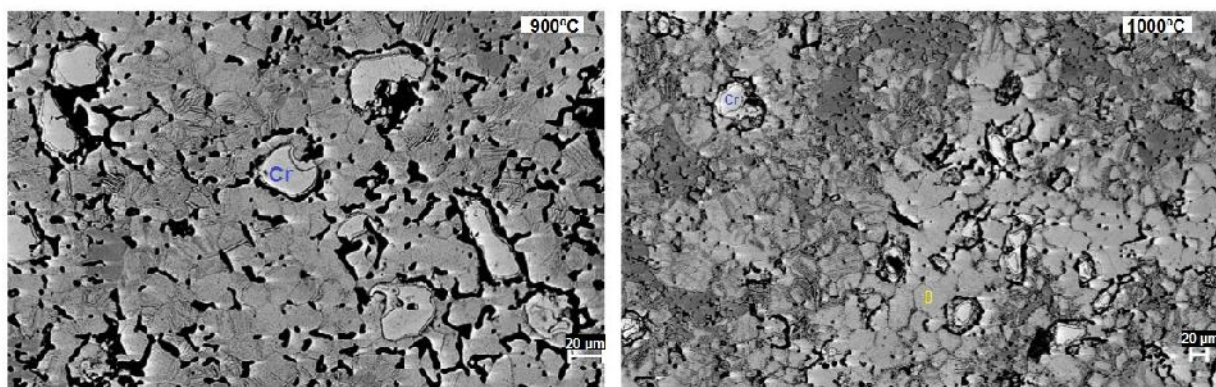


Figura 2- Microestrutura da liga Ti-12Cr sinterizada entre 900°C e 1000°C

À 1100°C (Figura 3) observa-se o fim da dissolução das partículas de cromo. A partir desta temperatura, nota-se apenas uma homogeneização da microestrutura. Entre 1200°C e 1300°C, há o coalescimento das regiões de fase  $\beta$  e a presença de porosidade circular resultante da dissolução. A 1400°C, é possível perceber que apesar da tendência a estabilizar a fase  $\beta$ , ainda há a presença de algumas lamelas de fase  $\alpha$ .

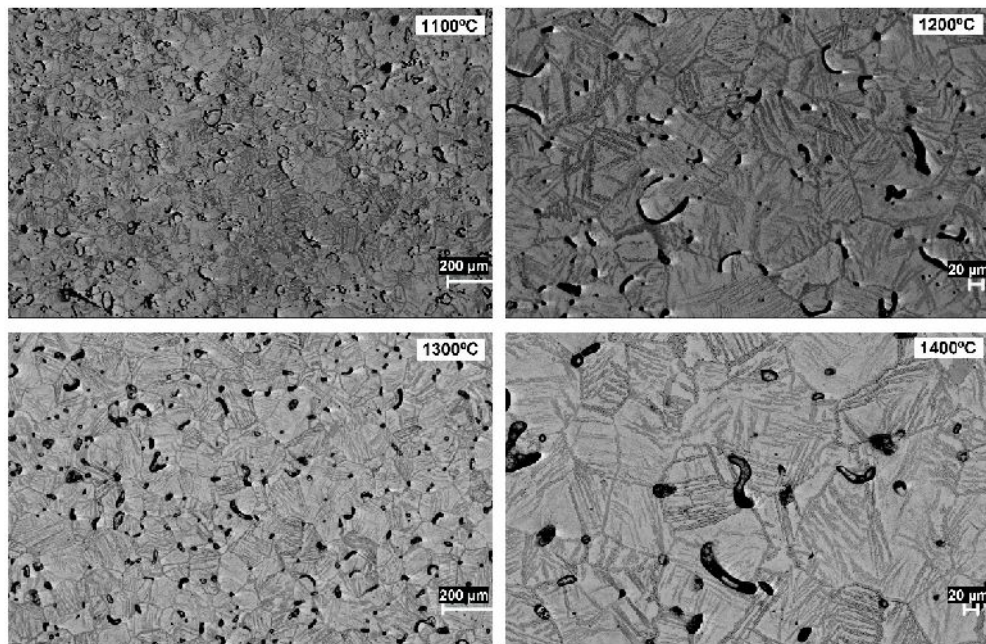


Figura 3- Microestrutura da liga Ti-12Cr sinterizada entre 1100°C e 1400°C

### 3.1.1.2 Análise por difração de raios-X

As análises dos difratogramas, Figura 4, revelam a redução da intensidade dos picos de fase e aumento do picos de fase com o aumento da temperatura de sinterização. À 800°C, observa-se a presença de cromo e de titânio na fase (matriz). Já a 1400°C nota-se a maior presença dos picos na fase , havendo ainda pico correspondente ao titânio na fase , o que justifica a tendência a estabilizar fase observada nas micrografias.

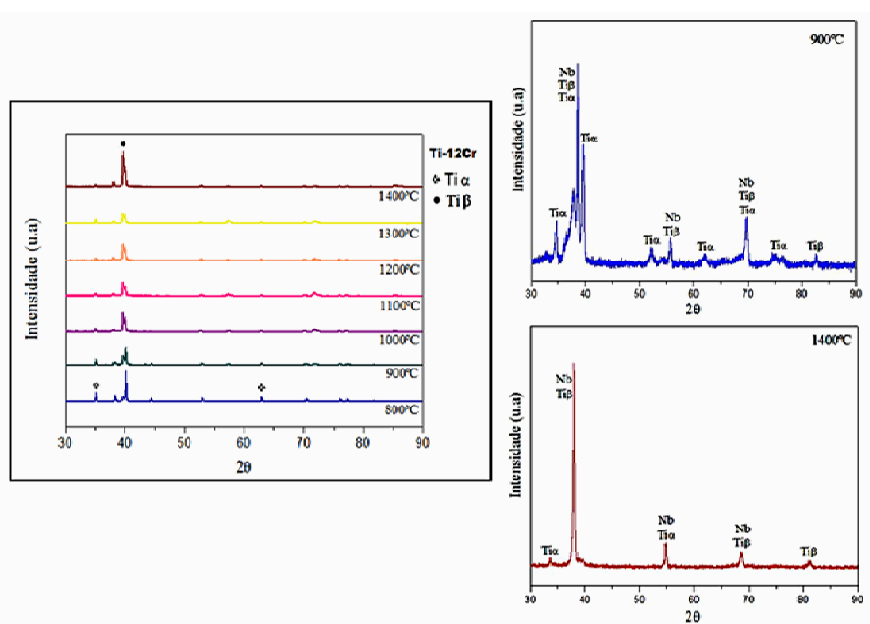


Figura 4 - Difratogramas de raios-X das amostras da liga Ti-12Cr, de 800 °C a 1400°C

### 3.1.1.3 Análise da densificação e da microdureza vickers

Conforme a Figura 5, nota-se que o aumento da temperatura de sinterização possibilitou que um maior nível de densificação a 1400°C - 91,55% da densidade teórica, calculada pela regra das misturas ( $4,97\text{g/cm}^3$ ) e um aumento crescente na dureza da liga. A partir de 1000°C, a densificação ocorre de forma mais atenuada, pois como observado nas micrografias, constatou-se apenas a homogeneização da microestrutura.

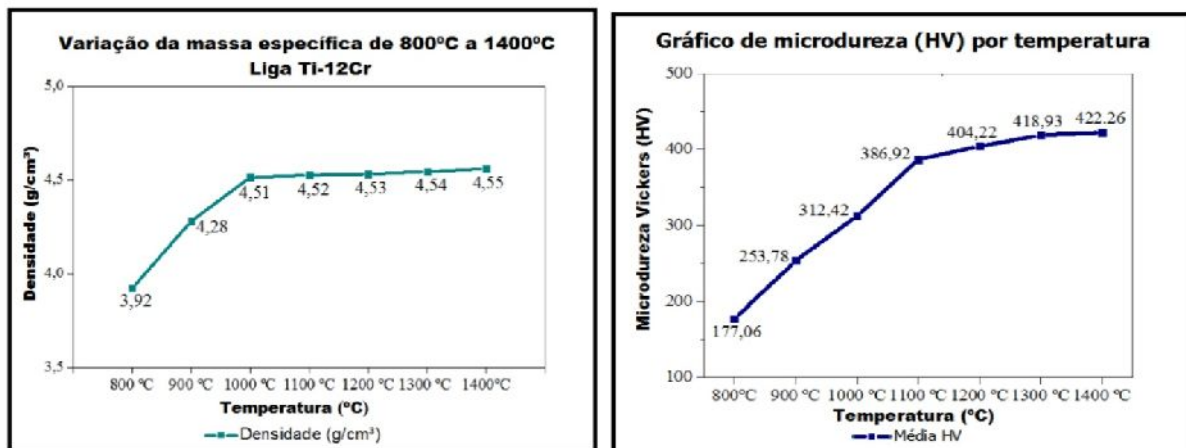


Figura 5 - Variação da massa específica e da microdureza da liga Ti-12Cr com a temperatura de sinterização (900 a 1400°C)

### 3.1.2 Liga Ti-30Zr-20Nb

#### 3.1.2.1 Desenvolvimento microestrutural

Estes são os primeiros resultados divulgados na literatura sobre a obtenção desta liga. À 800°C, as regiões mais escuras correspondem às partículas de titânio e as regiões mais claras corresponde as partículas de nióbio e a partir da sua dissolução ocorre a formação de microestrutura tipo Widmanstätten com uma estrutura bifásica  $\alpha + \beta$ , nas partículas de titânio circunvizinhas. Assim o desenvolvimento microestrutural da liga Ti-30Zr-20Nb depende da dissolução das partículas de nióbio. O zircônio é dissolvido de forma rápida, contribuindo para a criação da microestrutura Widmanstätten a baixas temperaturas.

À 900°C (Figura 6), nota-se a presença de algumas regiões estabilizadas. Contudo, em áreas onde a dissolução dos elementos ocorre mais lentamente há a contínua formação da microestrutura Widmanstätten em regiões originadas por partículas de titânio, embora ainda exista áreas contendo titânio. A 1000°C não constata-se mais a presença de partículas de titânio, havendo o coalescimento das regiões de fase  $\alpha + \beta$ , observando-se o início da homogeneização e densificação da microestrutura.

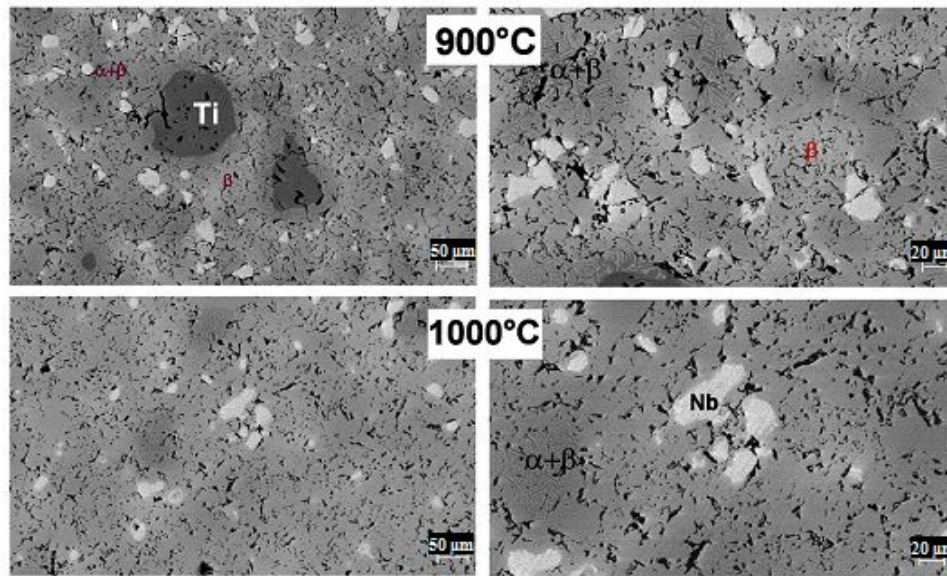


Figura 6 - Microestrutura da liga Ti-30Zr-20Nb sinterizada entre 900°C e 1000°C

Entre 1100°C e 1200°C (Figura 7) verifica-se o fim da dissolução e homogeneização das últimas regiões contendo nióbio. Nota-se também a presença de porosidade, em virtude da lentidão no processo de transporte de massa durante a sinterização. À 1300°C não se observa mais a presença de regiões com Nb. A 1400°C é possível perceber que os elementos se dissolveram e difundiram, observando a estabilização de uma microestrutura .

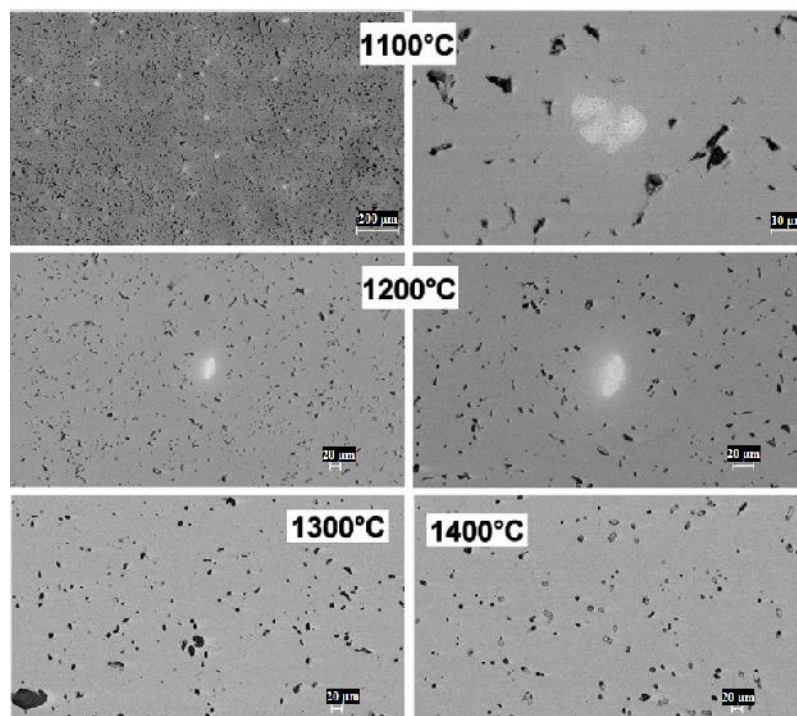


Figura 7 - Microestrutura da liga Ti-30Zr-20Nb sinterizada entre 1100°C e 1400°C



### 3.1.2.2 Análise por difração de raios-X

As análises dos difratogramas, Figura 8, revelam a redução da intensidade dos picos de fase com o aumento da temperatura de sinterização, conforme observado nas micrografias. À 800°C observa-se a presença de nióbio e de titânio na fase (matriz), mas também da fase devido à dissolução de nióbio, condizente com as imagens da microestrutura. Já a 1400°C nota-se a estabilização da fase .

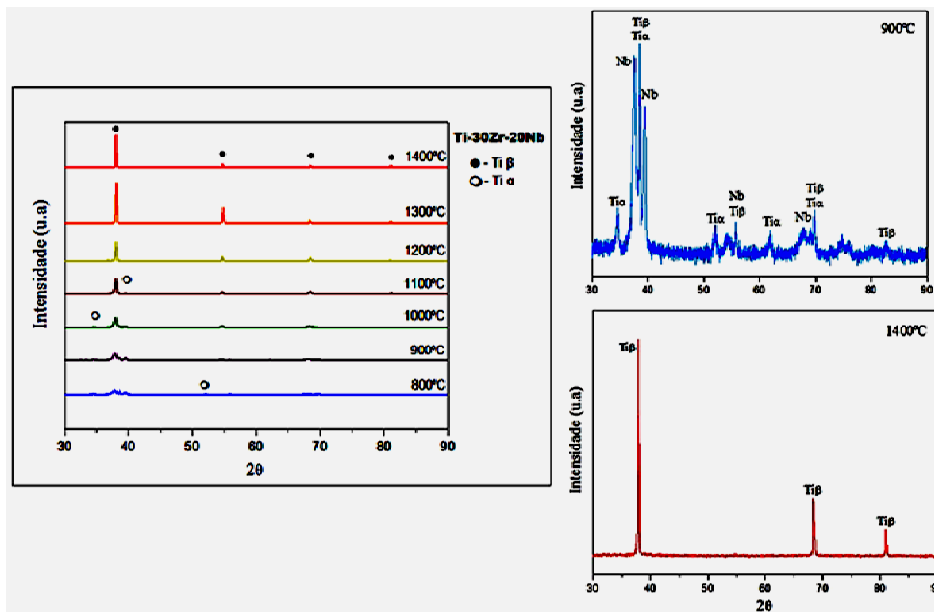


Figura 8 - Difratogramas de raios-X das amostras da liga Ti-30Zr-20Nb, de 800 °C a 1400°C

### 3.1.2.3 Análise da densificação e da microdurezavickers

A análise de densidade e microdureza da liga Ti-30Zr-20Nb (Figura 9) apresentou perfil próximo ao da liga Ti-12Cr de aumento crescente dos valores em função do aumento da temperatura de sinterização. Como na liga Ti-12Cr, a densificação ocorreu de forma mais moderada a partir de 1100°C, com um máximo 97,81% da densidade teórica (5,48g/cm<sup>3</sup>).

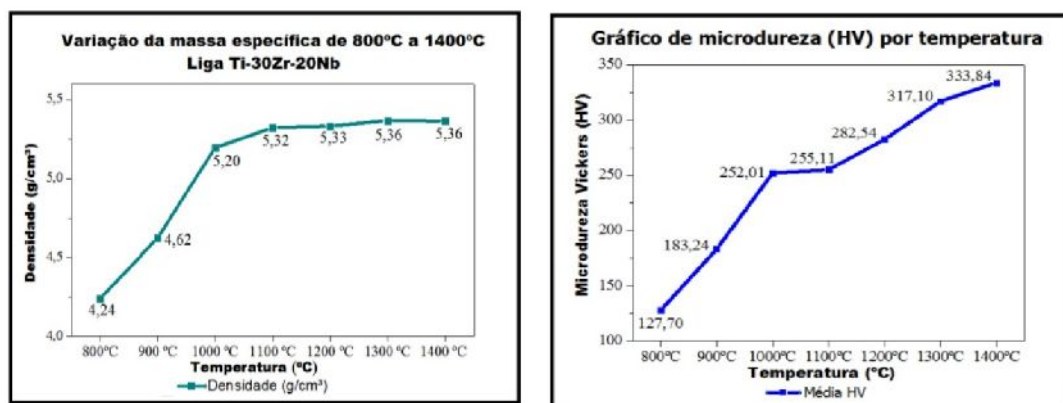


Figura 9 - Variação da massa específica e da microdureza da liga Ti-30Zr-20Nb

### 3.2 Obtenção das Amostras pelo Processo de Fusão

A partir do ensaio de densidade pelo método de Arquimedes, obteve-se um valor de densidade de  $4,768\text{g/cm}^3$  para a liga Ti-12Cr, próximo ao valor obtido pela metalurgia do pó na máxima temperatura de sinterização ( $4,55\text{g/cm}^3$ ). Para a liga Ti-30Zr-20Nb, obteve-se uma densidade de  $6,796\text{g/cm}^3$ , o valor foi acima da densidade teórica ( $5,48\text{g/cm}^3$ ), isso provavelmente se deve à proporção das fases apresentadas e será melhor investigado

Em relação a dureza foi encontrado uma média de 406,44HV para a liga Ti-12Cr e 339,825HV para a Ti-30Zr-20Nb, estes valores ficaram próximos aos obtidos pela metalurgia do pó, na máxima temperatura de sinterização ( $1400^\circ\text{C}$ ), 422,26HV e 333,84HV respectivamente.

### 4. Próximas Etapas

As próximas etapas do projeto envolvem a realização e análises dos ensaios mecânicos (compressão e flexão), das ligas Ti-12Cr e Ti-30Zr-20Nb, afim de se verificar a viabilidade do desenvolvimento destas pela metalurgia do pó e as possíveis aplicações.

### 5. Conclusões

1. Foi possível a elaboração por metalurgia do pó de duas ligas importantes para o cenário de implantes a partir de conceitos complexos e esse método de produção passa a ser uma alternativa possível para a produção de implantes pequenos e com geometrias complexas.
2. O desenvolvimento microestrutural da liga Ti-12Cr é simples e dependente da dissolução das partículas de cromo. Esta dissolução apresenta um aspecto incomum, pois verifica-se também uma difusão de titânio dentro das partículas, que repercute numa menor contração ao redor das partículas maiores. Dessa forma é aconselhado o uso de pós inferiores a  $10\mu\text{m}$ . A microestrutura final é definida por uma matriz de fase  $\beta$  com lamelas de fase  $\alpha$ .
3. O desenvolvimento microestrutural da liga Ti-30Zr-20Nb é inédito na literatura. A microestrutura final é essencialmente  $\beta$  e dependente da dissolução das partículas de Nb na matriz de titânio. A dissolução de Zr é muito rápida e sua presença na composição da liga reforça a estabilização da fase  $\beta$ .
4. Foi possível a obtenção de amostras da liga por fusão a arco e os resultados de microdureza foram muito próximos daqueles obtidos por metalurgia do pó, o que reforça a qualidade deste processo de produção de ligas de titânio.

## 6. Divulgação dos Resultados

Os resultados do projeto de desenvolvimento de ligas de titânio com módulo de elasticidade auto-ajustável serão apresentados no Congresso SAE Brasil 2018 em setembro.

## Referências

- [1] ROVER, C.F.S.; GUIMARÃES, P.R.; FERRANTE M. Novo equipamento de redução e destilação a vácuo na produção de esponja de titânio, *Metalurgia*, v. 27, n. 169, p. 905-911, 1971.
- [2] ROVER, C.F.S.; GUIMARÃES, P.R.; FERRANTE M. A redução do  $TiCl_4$  pelo Mg na obtenção de esponja de titânio na usina piloto do CTA, *Metalurgia*, v. 27, n. 158, p. 11-18, 1971.
- [3] HENRIQUES, V. A. R.; GALVANI, E. T.; PETRONI, S. L. G. ; PAULA, M. S. M. ; LEMOS, T. G. . Production of Ti 13Nb 13Zr alloy for surgical implants by powder metallurgy, *Journal of Materials Science*, v. 45, p. 5844-5850, 2010.
- [4] PETRONI, S L G ; PAULA, M S M ; HENRIQUES, V A R . Interstitial elements in Ti-13Nb-13Zr alloy produced by powder metallurgy using hydride powders, *Powder Metallurgy*, v. 56, p. 202-207, 2013.
- [5] HENRIQUES, V.A.R., SCHICHI, O.C.; GALVANI, E.T. Microstructural Characterization Of TiN/ZrN Multilayer Coatings on Titanium Alloy Produced by Powder Metallurgy. *Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração (Impresso)*, v. 11, p. 195-201, 2014.
- [6] WANG, S.H. Investigation into the grinding of Titanium alloys. 2000. 252f. PhD Thesis. Cranfield Institute of Technology, School of Industrial and Manufacturing Science, Cranfield, 2000.
- [7] BRAGA, N.A., N.G. FERREIRA, E C.A.A. CAIRO. Obtenção de Titânio Metálico com Porosidade Controlada por Metalurgia do Pó, *Química Nova* 30,450-457 2007.
- [8] ABDEL-HADY, M. et al. Change in anisotropy of mechanical properties with  $\beta$ -phase stability in high Zr-containing Ti-based alloys. *Materials Science and Engineering A*, v. 480, n. 1-2, p. 167-174, 2008.
- [9] ZHAO X.F. et al. Optimization of Cr content of metastable  $\beta$ -type Ti–Cr alloys with changeable Young’s modulus for spinal fixation application. *Acta Biomaterialia*, v. 8, n. 6, p. 2392–2400, July 2012.
- [10] KOBAYASHI E., ANDO M., TSUTSUMI Y., DOI H., YONEYAMA T., KOBAYASHI M. Inhibition effect of zirconium coating on calcium phosphate precipitation of titanium to avoid assimilation with bone, *Materials Transactions*, 2007; 48: 301–6.
- [11] BRYAN D.J., KEYS E.D., MANTIONE J.V., FREESE H.L. Structural Titanium Biomedical Alloys For Aerospace Applications. ATI Aerospace. 2010.
- [12] HENRIQUES, V.A.R.; BELLINATI, C.E.; SILVA, C.R.M. Obtenção de ligas de Titânio por metalurgia do pó. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA MECÂNICA, 15, 1999.