

## Relatório Final

Título do projeto de pesquisa: Obtenção da liga Ti-30Zr-20Nb por metalurgia do pó  
Bolsista: Michelle dos Santos  
Orientador(a): Vinicius André Rodrigues Henriques  
Período a que se refere o relatório: Fevereiro de 2017 a Junho de 2017

### Resumo

O uso de materiais para substituição de ossos e tecidos danificados tem aumentado nos últimos anos. Assim, o presente trabalho estudou a obtenção da liga Ti-30Zr-20Nb por metalurgia do pó, visando sua aplicação em implante, mas com potencial uso no setor aeronáutico. Esse estudo foi dividido em duas rotas, empregando o titânio metálico em uma e o titânio hidrogenado na outra, em temperaturas de sinterização de 900°C a 1400°C. Como resultado, notou-se que a evolução microestrutural é dependente da temperatura de sinterização. Inicialmente, as amostras apresentaram estrutura bifásica ( + ), tendendo a fase com a dissolução do nióbio conforme o aumento da temperatura. Também se observou, com a elevação da temperatura, homogeneização microestrutural, redução da porosidade e aumento da microdureza.

### 1. Introdução

O titânio é um material importante para o setor aeroespacial, sendo empregado em situações que demandam alta confiabilidade e desempenho. Mas, devido a excelente relação mecânica/peso, alta resistência à corrosão, elevada biocompatibilidade, boas propriedades criogênicas e a possibilidade de trabalhar-se em altas temperaturas [1], pesquisas com o titânio levam ao desenvolvimento de tecnologias derivadas (“spin off”) em outras áreas importantes, como o setor de biomateriais.

O aumento da expectativa de vida e o elevado índice de acidentes de trânsito levam a um crescimento significativo na utilização de implantes e enxertos [2]. Nesse contexto, a demanda por cirurgias de implantação de próteses ortopédicas e de revisão para substituição dessas tem aumentado. As recorrentes cirurgias de revisão se devem, dentre outros fatores, a problemas como incompatibilidade biomecânica e durabilidade [3].

Um aspecto importante para o sucesso do implante é a adequada integração deste com o osso, o que requer a combinação de propriedades mecânicas, como alta resistência mecânica e módulo elástico relativamente baixo [4]. O módulo elástico da prótese deve ser próximo ao do osso, pois uma transferência de carga insuficiente, entre esses, pode resultar em reabsorção óssea e afrouxamento do implante, o que é chamado efeito de blindagem de tensão (“stress shielding effect”). [5]

Nesse contexto, considerando-se as características especiais do titânio, o procedimento adotado tem sido a adição de nióbio e zircônio, visando melhorar as propriedades em relação as ligas convencionais e obter comportamento mecânico mais próximo ao osso, de modo a obter um material mais adequado para implante. O nióbio atua como estabilizador da fase  $\beta$  e o zircônio é utilizado como a gente endurecedor em solução sólida e apresenta propriedades químicas semelhantes às do titânio [6]. Ambos, reduzem o módulo elástico da liga e possuem alta biocompatibilidade.

O processo de obtenção das ligas de titânio por metalurgia do pó (M/P) mostra-se uma alternativa viável, pois permite a obtenção de peças com geometrias complexas e próximas às dimensões finais (“nearnest shape”), além do controle exato da composição química, elevada homogeneidade estrutural, facilidades operacionais e menores custos de fabricação [7].

Em vista disso, este trabalho tem por objetivo a obtenção, por metalurgia do pó, da liga Ti-30Zr-20Nb e sua caracterização, para aplicação em implantes, podendo também ser utilizada, devido as propriedades, no setor aeroespaciais onde se necessita de maior flexibilidade.

## **2. Materiais e métodos**

Como materiais de partida utilizou-se pós metálicos de titânio e pós hidrogenados de titânio, nióbio e zircônio. Assim, foram obtidos dois grupos de amostras da liga Ti-30Zr-20Nb, um utilizando pós de titânio metálico e outro pós de titânio hidrogenado.

Inicialmente pesou-se cerca de 25g de titânio metálico, 10g de nióbio e 15g de zircônio em uma balança analítica de precisão de 0,1mg. Em seguida os pós foram misturados por 1h, em um misturar rotativo. O mesmo procedimento foi realizado para o preparo da liga com titânio hidrogenado

## 2.1 Compactação e sinterização

A partir da mistura contendo titânio metálico, amostras de 4g da liga Ti-30Zr-20Nb foram prensada uniaxialmente a frio (3 ton) em matriz de 15 mm. Em seguida, pesou-se amostras de 2g da mistura contendo titânio hidrogenado, sendo essas prensada uniaxialmente a frio (1 ton) em matriz de 10 mm de diâmetro. Ambas as compactações foram realizadas com preenchimento homogêneo. A seguir, 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 bar, por 30 s. Por fim, essas foram sinterizadas em temperaturas de 900°C a 1400°C, em vácuo ( $10^{-7}$  Torr), com taxa de aquecimento de 20 °C/min.

## 2.2 Preparação metalógrafa das amostras

Todas as amostras 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 (3 mL HF: 6 mL HNO<sub>3</sub>: 100 mL H<sub>2</sub>O).

## 2.3 Análise microestrutural

As análises microestruturais foram realizadas com o auxílio do microscópio óptico (MO) e microscópio eletrônico de varredura (MEV) via elétrons retroespalhados, de modo a investigar a evolução das fases presentes na liga Ti-30Zr-20Nb e possíveis falhas decorrentes do processo.

## 2.4 Análise por difração de raios-x

As análises por difração de raios-x foram realizadas, visando a identificação das fases.

## 2.5 Ensaio 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.

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

Equação 1

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

### 3. Resultados

#### 3.1 Desenvolvimento microestrutural

##### 3.1.1 Liga Ti-30Zr-20Nb a partir de pós de titânio metálicos

A partir das micrografias da liga sinterizada a 900°C (Figura 1), nota-se regiões escuras, correspondente as partículas de titânio, e áreas mais claras correspondentes as partículas de nióbio. As partículas de titânio são grandes, contudo se observa o início da dissolução das partículas menores de nióbio nos interstícios, ocorrendo o surgimento de regiões de fase  $\alpha$ . Assim, identifica-se a formação de uma microestrutura bifásica ( $\alpha + \beta$ ) caracterizada como estrutura Widmanstätten. Mas, ainda se observa a presença de regiões compostas exclusivamente de fase  $\beta$  dentro das partículas de titânio que ainda não reagiram.

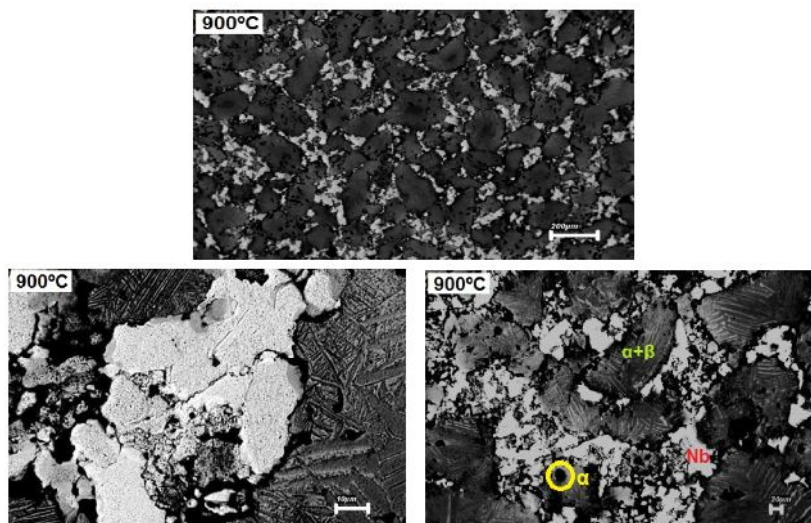


Figura 1- Microestrutura da liga Ti-30Zr-20Nb, a partir de titânio metálico, sinterizada a 900°C. Áreas claras regiões com partículas de Nb em dissolução. As áreas mais escuras contem titânio.

Entre 1000°C e 1100°C, observa-se que a microestrutura Widmanstätten continua a se difundir devido a maior dissolução do nióbio com o aumento da temperatura. A 1200°C, ainda se identifica a presença de nióbio não dissolvido, e a formação de poros em virtude da lentidão no processo de transporte de massa durante a sinterização. Já a 1300°C, nota-se a

dissolução das últimas regiões contendo nióbio e uma redução no tamanho dos poros. Conforme a Figura 2.

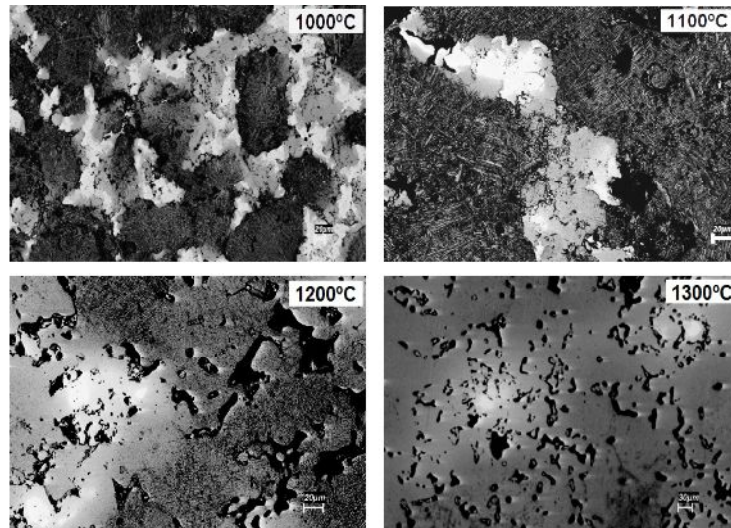


Figura 2- Evolução microestrutural da liga Ti-30Zr-20Nb, a partir do titânio metálico, sinterizadas entre 1000°C e 1300°C.

Na amostra sinterizada a 1400°C, Figura 3, observou-se a presença de pequenos precipitados, principalmente nos contornos de grão. Tratam-se de carbonetos, formados provavelmente devido a alguma impureza no processo. Não foi possível a total dissolução das partículas de Nb e há a presença de regiões contendo microestrutura bifásica.

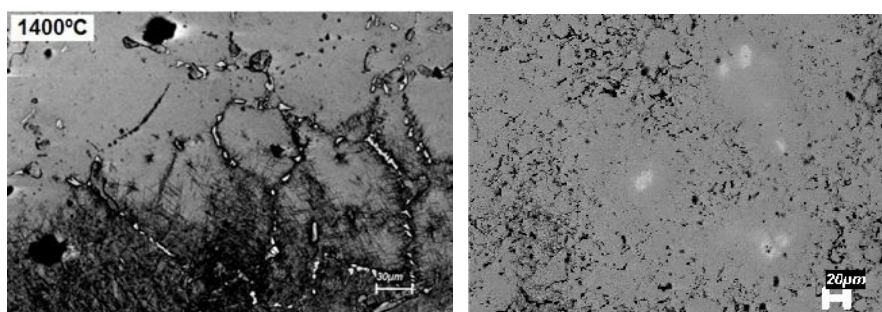


Figura 3- Microestrutura da liga Ti-30Zr-20Nb, a partir de titânio metálico, sinterizada a 1400°C. Presença de impurezas no contorno de grão.

### 3.1.2 Liga Ti-30Zr-20Nb a partir de pós de titânio hidrogenados

A 900°C, notam-se regiões claras com partículas pequenas de nióbio e o início da sua dissolução, ocorrendo a formação da microestrutura Widmanstätten, com placas da fase  $\beta$  e  $\alpha$ , conforme a Figura 4. Ao comparar com a liga a partir do titânio metálico, as micrografias



apresentaram partículas menores, maior homogeneidade, maior dissolução do nióbio e consequentemente maior nucleação de fase  $\alpha$  e formação de Widmanstätten.

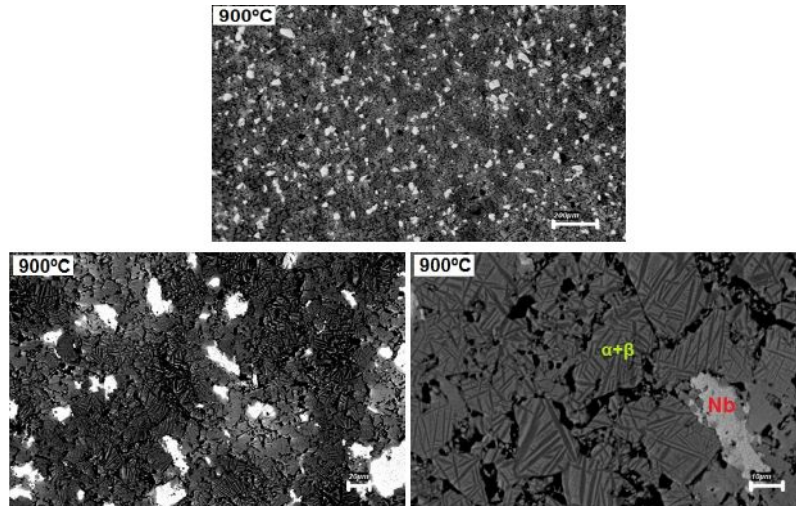


Figura 4- Microestrutura da liga Ti-30Zr-20Nb, a partir de titânio hidrogenado, sinterizada a 900°C.

De acordo com a evolução microestrutural, Figura 5, entre 1000°C e 1100°C, se observa o aumento da dissolução do nióbio e uma tendência a estabilização da fase  $\alpha$ . A 1200°C já se nota o fim da dissolução do nióbio e a formação de pequenos poros. A 1300°C tem-se uma estrutura predominantemente  $\alpha$ , não se observando mais a presença do nióbio.

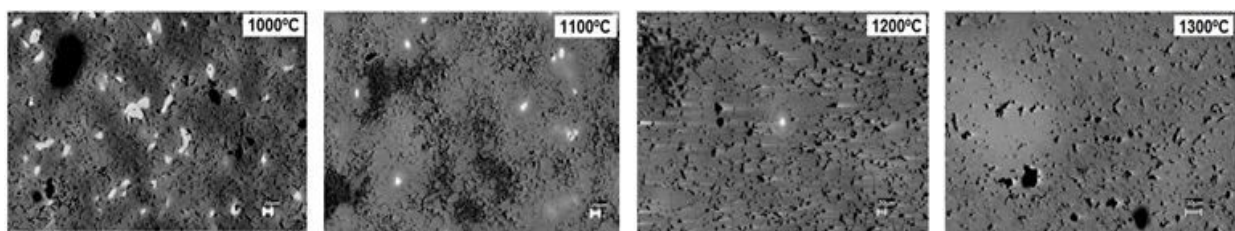


Figura 5- Evolução microestrutural da liga Ti-30Zr-20Nb, a partir do titânio hidrogenado, sinterizadas entre 1000°C e 1300°C.

A 1400°C (Figura 6), nota-se a diminuição da quantidade de poros e a presença de carbonetos no contorno de grãos, assim como na liga contendo titânio metálico. Além disso, a microestrutura final é caracterizada por matriz de fase  $\alpha$ , sem Widmanstätten ou nióbio em dissolução.

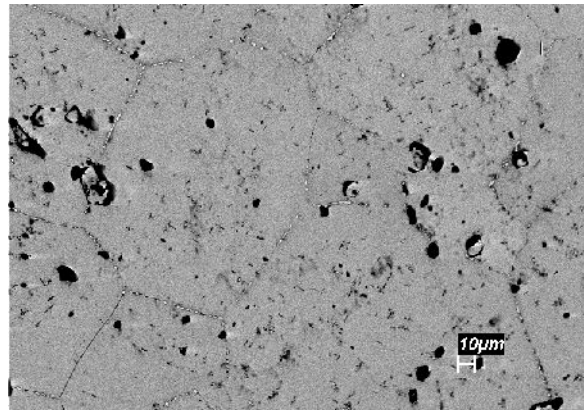


Figura 6- Microestrutura da liga Ti-30Zr-20Nb, a partir de titânio hidrogenado, a 1400°C.

### 3.2 Análise por difração de raios-X

#### 3.2.1 Liga Ti-30Zr-20Nb a partir de pós de titânio metálicos

As análises dos difratogramas (Figura 7) revelam a redução da intensidade dos picos de fase com o aumento da temperatura de sinterização. De acordo com a Figura 8, a 900°C observa-se a presença de nióbio e de titânio na fase (matriz), mas também na fase devido a dissolução de nióbio, condizente com as imagens da microestrutura. Já a 1400°C nota-se uma tendência a fase . Os picos de nióbio são coincidentes com os da fase , tornando-se difícil a sua identificação.

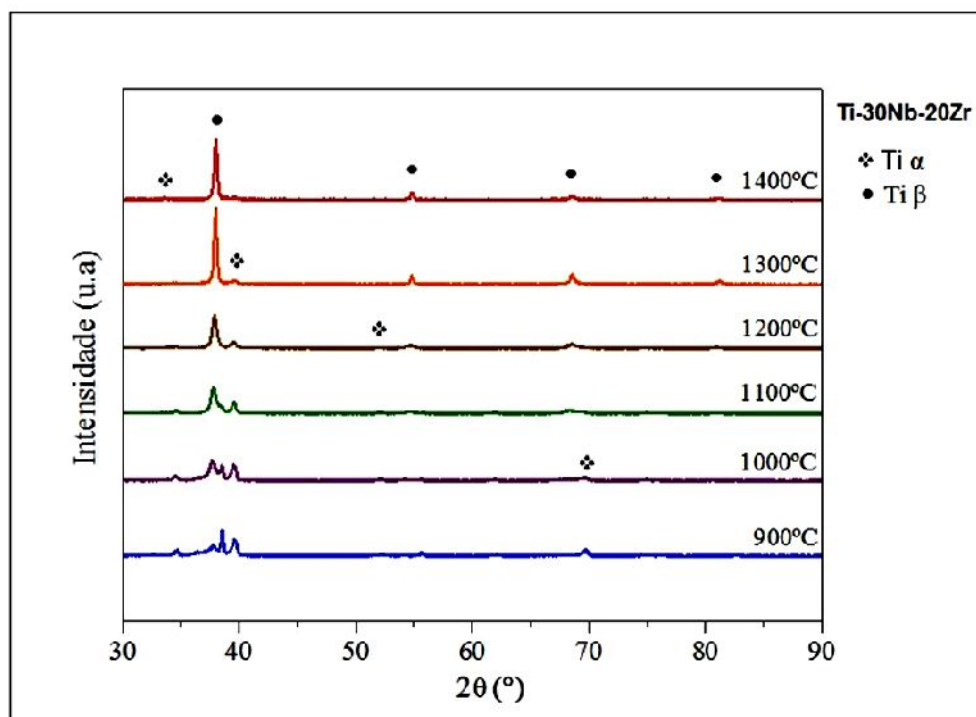


Figura 7- Difratogramas de raios-X das amostras da liga Ti-30Zr-20Nb, de 900 °C a 1400°C

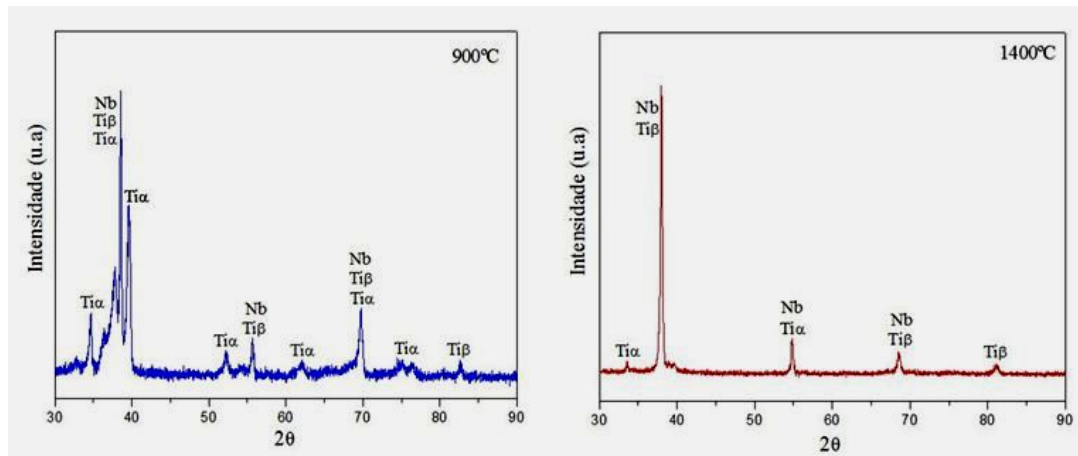


Figura 8- Difratomogramas de raios-X das amostras da liga Ti-30Zr-20Nb, contendo titânio metálico, sinterizadas a 900°C e a 1400°C.

### 3.2.2 Liga Ti-30Zr-20Nb a partir de pós de titânio hydrogenado

Para as ligas contendo titânio hydrogenado, de acordo com a Figura 9 observa-se uma nítida redução dos picos de fase  $\alpha$  com o aumento da temperatura de sinterização demonstrando a transformação para uma microestrutura de fase  $\beta$  a 1400°C. Este comportamento é melhor observado ao se analisar os picos a 900°C e 1400°C (Figura 10).

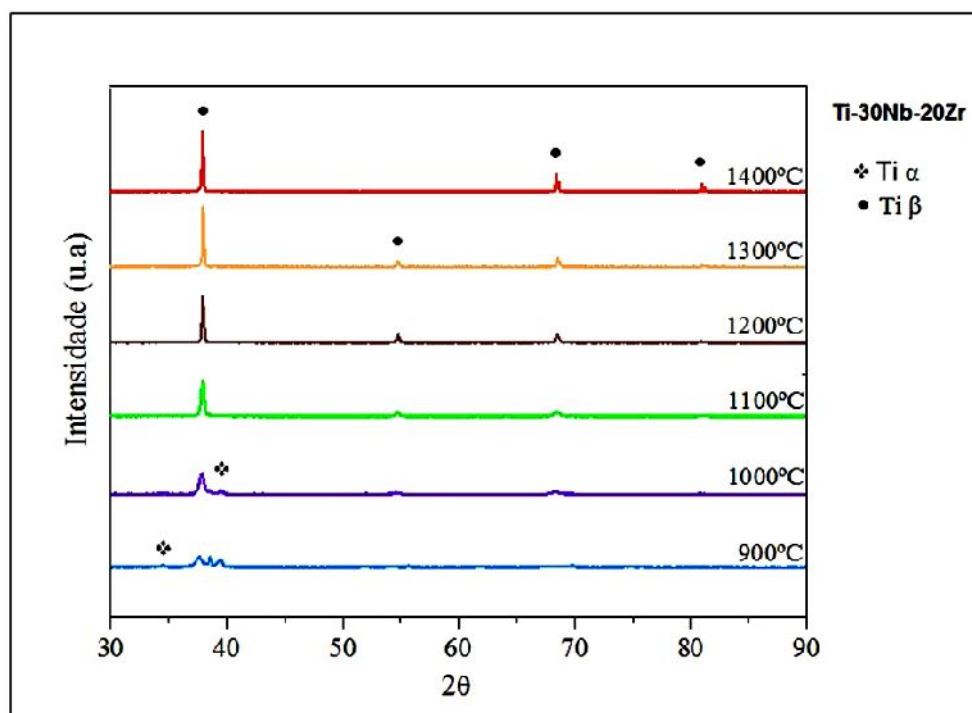


Figura 9- Difratomogramas de raios-X das amostras da liga Ti-30Zr-20Nb, contendo titânio hydrogenado, de 900 °C a 1400°C



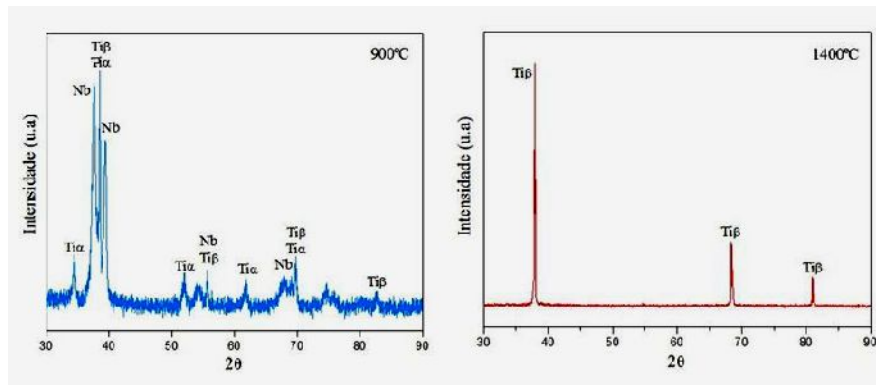


Figura 10- Difratomogramas de raios-X das amostras da liga Ti-30Zr-20Nb, contendo titânio hidrogenado, sinterizadas a 900°C e a 1400°C.

### 3.3 Análise da densificação e da microdureza vickers

O aumento da temperatura sinterização possibilitou que um maior nível de densificação fosse obtido, tanto para as ligas contendo titânio metálico, quanto para as contendo titânio hidrogenado, conforme a Figura 11. O resultado é coerente, uma vez que ocorre a diminuição dos poros na microestrutura, devido a ativação dos mecanismos de transporte de massa (principalmente difusão volumétrica e por contorno de grão), com o aumento de temperatura. Além disso, observou-se que as ligas contendo titânio hidrogenado apresentaram maior densificação [8].

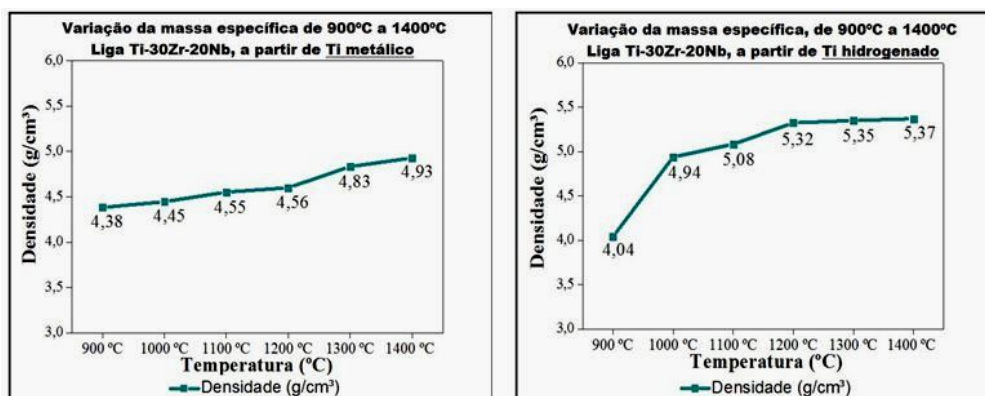


Figura 11- Variação da massa específica da liga Ti-30Zr-20Nb com a temperatura de sinterização (900 a 1400°C).

Assim, como a massa específica, os valores de microdureza variaram em função da temperatura de sinterização, como visto na Figura 12. No caso da liga contendo titânio metálico, em que a mistura não foi muito homogênea, é possível observar que os valores de

microdureza variaram de acordo com as regiões indentadas. Já para a liga contendo titânio hidrogenado nota-se um valor crescente da microdureza, Isso se deve a densificação e formação homogênea de fases em maiores temperaturas [9].

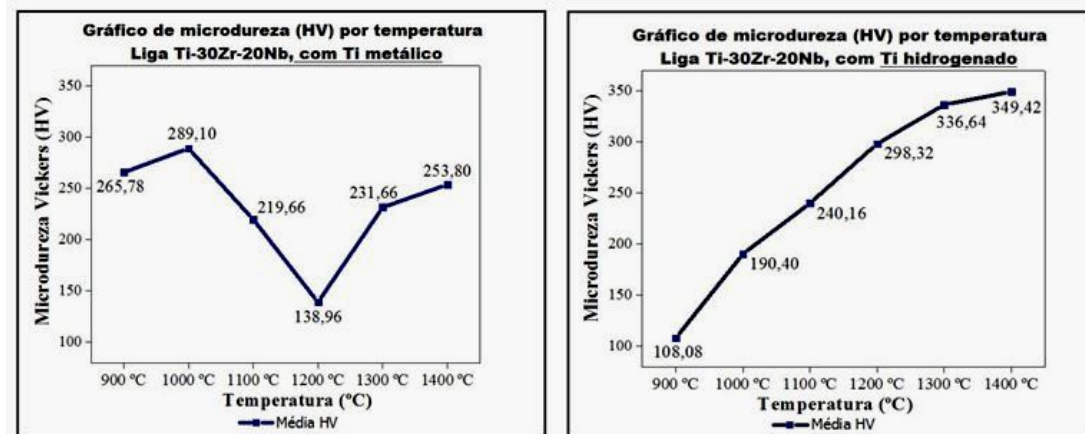


Figura 12 Gráfico da microdureza em função da temperatura para a liga Ti-30Zr-20Nb, de 900°C a 1400°C

#### 4. Próximas Etapas

As próximas etapas do estudo da liga Ti-30Zr-20Nb serão as análises dos ensaios mecânicos (compressão e flexão) e a identificação e eliminação das possíveis causas de formação de carbonetos.

#### 5. Conclusões

1. As partículas de nióbio atuam como locais de nucleação de fase  $\beta$  e de desenvolvimento inicial da microestrutura Widmanstätten. Logo a microestrutural final com tendência à fase  $\beta$  depende de sua dissolução.
2. A liga contendo titânio hidrogenado apresentou melhores resultados. Nas micrografias notou-se tamanhos de partículas menores e mais homogêneos. Devido a isso, foi observado maior dissolução de nióbio e tendência a fase  $\beta$ , como demonstrado nos difratogramas de raios-X. Isso também resultou em poros menores, maior densificação e uma microdureza crescente.
3. No processo envolvendo titânio metálico observou-se que as partículas de titânio eram muito grandes em relação aos outros materiais. Este fato prejudicou a dissolução das partículas de Nb que se localizaram nos interstícios entre as partículas grandes de Ti aumentando-se o caminho necessário para a difusão de Nb em toda a matriz de Ti, o que levou a uma baixa

homogeneidade microestrutural, menor densificação com valores de microdureza variados inferiores.

4. Foi identificada a formação de carbonetos nos contornos de grãos, esses podem prejudicar as propriedades mecânicas, assim as próximas etapas visam a identificação e eliminação da fonte de sua formação.

### Referências

- [1] Yaszimski M., Trantolo D., Altobelli D., Wise D., *Biomaterials in Orthopedics*, Marcel Dekker Inc. 412p. 2004.
- [2] Santos, D.R. *Obtenção da Liga Ti-35Nb Por Metalurgia do Pó para Utilização em Próteses Ortopédicas*, Tese (Doutorado em Engenharia mecânica) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2006.
- [3] Ferreira, E. T. *Ligas Ti-Nb processadas via metalurgia do pó para aplicação como biomateriais*, Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais) - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, 2013.
- [4] Scholdz M. S., Blanchfield J. P., Bloom L. D., Coborn B. H., Elkington M., Fuller J. D., Gilbert M. E., Muflahi S. A., Pernice M. F., Rae S. I, Trevarthen J. A., White S. C., Weaver P. M., Bond I. P.. *The use of composite materials in modern orthopaedic medicine and prosthetic devices: A review. Composites Science and Technology*, pp. 791–1803, 2011.
- [5] 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 (2007): 450-457.
- [6] Ribeiro A. L. R., Junior R. C., Cardoso F. F., Filho R. B. F., Vaz L. G.. *Mechanical, physical, and chemical characterization of Ti–35Nb–5Zr and Ti–35Nb– 10Zr casting alloys. Journal of Materials Science* (2009) 20:1629–1636 DOI 10.1007/s10856- 009-3737-x
- [7] Henriques, V.A.R.; Bellinati, C.E.; Silva, C.R.M. *Obtenção de Ligas de Titânio por Metalurgia do Pó*, Congresso Brasileiro de Engenharia Mecânica, 1999.
- [8] German, R.M. *Powder metallurgy science*, Metal Powder Industry Federation, 1990.
- [9] 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.