

Relatório Final

Título do projeto de pesquisa: Evolução Microestrutural da Liga Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr

Bolsista: Priscilla Ramos Noletto

Orientador(a): Dr. Vinicius André Rodrigues Henriques

Período a que se refere o relatório: Agosto de 2016 a Julho de 2017

Resumo

A liga Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr destaca-se quando comparada com outras ligas de mesma aplicação, pois possui baixo módulo de elasticidade e baixa toxicidade. Podendo ser aplicada no setor biomédico e na indústria aeroespacial. Utilizou-se a técnica de metalurgia do pó (M/P) para obtenção da liga, a fim de se obter uma microestrutura homogênea, propriedades mecânicas controladas e a redução de perdas de matéria prima. O estudo da evolução microestrutural da liga Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr foi realizado utilizando pós metálicos e hidrogenados em temperaturas de sinterização de 800°C a 1600°C. Observou-se que a evolução microestrutural é dependente da temperatura de sinterização. As amostras inicialmente apresentam estruturas bifásicas e com o aumento de temperatura tendem a ter a fase predominante em sua composição. Realizou-se ensaios de microdureza Vickers, densidade pelo princípio de Arquimedes, difratometria de raios X e ensaio mecânico de compressão para uma melhor análise do comportamento das amostras após a sinterização.

1. Introdução

A metalurgia do Pó (P/M) é uma técnica de fabricação de produtos metálicos obtidos através da conformação de pós metálicos seguido de tratamento térmico de sinterização. A aplicação desta técnica tem se mostrado muito promissora nos últimos anos em razão de menores custos e maiores facilidades operacional, elevada homogeneidade estrutural, controle exato da composição química do material e a obtenção de peças com geometrias complexas e próximas as dimensões finais. [1]. Neste estudo a técnica da metalurgia do pó foi aplicada na liga Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr.

A liga Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr é da classe β , sendo o nióbio e o tântalo como estabilizadores dessa fase. Por apresentarem baixo módulo de elasticidade e baixa toxicidade as ligas de titânio β são de grande interesse para aplicações médicas, odontológicas e indústria aeroespacial [2].

Para o setor biomédico, a liga se destaca, pois ela apresenta baixo módulo de Young e elevada biocompatibilidade, propriedades essenciais para que haja osteointegração. As tensões do material protético e a do osso devem ser completamente iguais na interface para garantir a sua compatibilidade [3].

Quanto maior a diferença entre os módulos de elasticidade, maior a possibilidade de gerar um fenômeno chamado escudo de tensão (*stress shielding*), o qual induz a reabsorção óssea local e compromete o funcionamento da prótese [4]. O efeito *de* escudo de tensão é caracterizado quando a tensão/carga de compressão é reduzida e o osso se torna mais fraco e menos denso, podendo ser atrofiado e se desprender do implante. Por apresentar menores valores de módulo de elasticidade, a liga atenua Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr este efeito e o prolonga o tempo de vida útil da prótese. A liga destaca-se também pela flexibilidade, podendo ser aplicada em aeronaves para reduzir danos em seções expostas à vibração e choque.

2. Materiais e métodos

2.1 Obtenção das amostras por metalurgia do pó

As amostras da liga Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr foram obtidas a partir de pós de titânio, nióbio, tântalo, zircônio, como elementos da liga e estearato de zinco, como lubrificante. Foram pesados 53,4 g de titânio, 29 g de nióbio, 13 g de tântalo, 4,6 g de zircônio e 1 g de estearato de zinco em uma balança semi analítica com precisão de 0,1 mg. Utilizou-se pós metálicos e hidrogenados, com o intuito de analisar as diferentes microestruturais após o tratamento térmico.

2.2 Análise química e mistura dos pós

Realizou-se a análise química nos pós metálicos a fim de descobrir a porcentagem de carbono em cada pó e selecionar aqueles com menores teores.

Os pós foram misturados em um misturador rotativo por 60 minutos, juntamente com duas bolas de alumina, a fim de auxiliar na homogeneização.

2.3 Compactação e sinterização

Os pós foram compactados em uma prensa uniaxial, com 1 tonelada de força, em matriz cilíndricas, com diâmetros de 10 mm, com preenchimento homogêneo. As amostras foram encapsuladas, em moldes flexíveis de látex e introduzidas em um vaso de pressão de uma prensa isostática a frio, com pressão de 400 bar por 30 segundos. As amostras cilíndricas foram sinterizadas de 800°C a 1500°C em vácuo (10^{-7} Torr), com taxa de aquecimento de 20 °C/min.

Foram feitos corpos de provas (CDP) para o ensaio mecânico de compressão em matriz cilíndrica, com diâmetro de 10 mm, com pós metálicos e hidrogenados. A temperatura de sinterização dos corpos de provas utilizados nos ensaios mecânicos foi de 1600°C em atmosfera de argônio com taxa de aquecimento de 20 °C/min.

2.4 Caracterização metalográfica e análise microestrutural

As amostras sinterizadas foram embutidas a quente, com temperatura aproximada de 170°C e pressão de 1000 psi, a fim de facilitar o manuseio. Foram utilizadas lixas de 180, 220, 400 e 500 μ e realizou-se o polimento mecano-químico com alumina em pano de feltro para se obter um bom acabamento superficial.

A amostra foi imersa no reagente Kroll durante o ataque químico na proporção de 3 mL HF: 6 mL HNO₃: 100 mL H₂O e logo em seguida foi imersa em água para cessar o ataque. Como resultado obteve-se fases reveladas.

As análises microestruturais foram realizadas via microscópio óptico e microscópio eletrônico de varredura (MEV) via elétrons retroespalhado.

2.5 Ensaio de densidade

O ensaio de densidade foi feito por meio do método de Arquimedes, em que foram pesados as massa seca, úmida e imersa em água.

2.6 Ensaio de microdureza Vickers e ensaio de compressão

Realizou-se o ensaio de microdureza Vickers nas amostras, em que foram feitas seis endentações em cada uma delas, com 300 gf com 12 s de aplicação.

No teste de compressão, foram acoplados *strain gages* nos corpos de prova a fim de se obter as medidas de deformações causadas por cargas de compressão uniaxial, e foi construído o

diagrama de tensão-deformação, para extrair o valor do módulo de elasticidade, semelhante ao ensaio de flexão.

3. Resultados

3.1 Contaminações de carbono

Foi feito um primeiro estudo microestrutural da liga em amostras com temperaturas de sinterização de 900°C a 1500°C. As amostras foram caracterizadas metalograficamente e as imagens do microscópio óptico revelaram pequenas cutículas presentes nos grãos.

O titânio possui grande afinidade pelos elementos oxigênio, hidrogênio e carbono, todos formadores de soluções sólidas intersticiais. A presença destes elementos tende a aumentar a dureza e resistência [1]. Realizou-se o ensaio de microdureza de Vickers, e observaram-se as variações brusca de valores entre os intervalos de temperatura de 900°C a 1500°C. Tal comportamento é característico em microestruturas que contém carbonetos.

Foi feita uma investigação a fim de determinar a origem das contaminações, no qual demandou muito tempo e dedicação da equipe. Depois de descartados como fontes de contaminações, o forno de sinterização e a prensa isostática, descobriu-se que os pós de nióbio e tântalo estavam contaminados. A análise química de carbono foi realizada e o percentual de carbono presente na liga se encontra na tabela 1. Os pós de nióbio e tântalo foram alterados e passaram a apresentar 1,42%C e 1,95%C respectivamente. O estudo da evolução microestrutural deu continuidade com a alteração dos pós.

Tabela 1- Porcentagem de carbono nos respectivos pós.

Descrição	Teor de C (%)
Nb	0,8001
Ta	0,2342

3.2 Desenvolvimento microestrutural da liga Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr

A partir das imagens obtidas pelo MEV, observa-se a distinção das regiões pelo número atômico, em que as regiões mais claras são de elementos com maior número atômico (Ta), regiões de cinza claro são de nióbio e o zircônio não pode ser distinguido devido a sua rápida dissolução em temperaturas elevadas. Nióbio e tântalo são estabilizadores da fase .

Das análises microestruturais da liga a 800°C, observou-se que há grandes partículas de titânio (regiões escuras) e partículas de nióbio e tântalo em seus interstícios, em virtude

disso a liga está homogênea (Figura 1). O tamanho da partícula varia conforme o tempo de moagem do pó.

O zircônio por apresentar ponto de fusão mais baixo (1855°C) quando comparado com o nióbio e tântalo, se dissolve mais rapidamente, transformando-se em fase α . Portanto não foi possível visualizá-lo em imagens feitas pelo MEV.

A 900°C , observa-se a difusão de nióbio e tântalo em matriz de titânio α , resultando em uma estrutura lamelar de $\alpha + \beta$ Widmanstätten, conforme mostrado na Figura 2.

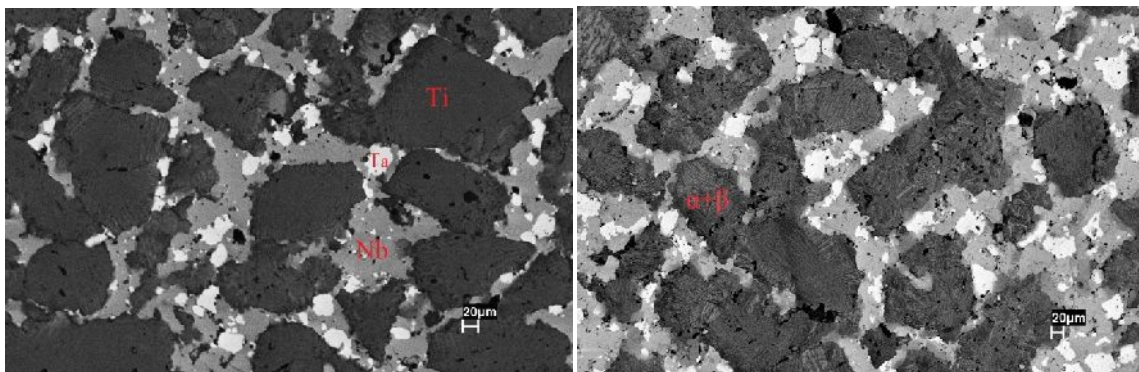


Figura 1-Partículas grandes de Ti a 800°C .

Figura 2-Difusão de Nb a 900°C .

A Figura 3 mostra a microestrutura da amostra a 1000°C , e observam-se regiões com titânio recebendo o fluxo de difusão. Como o nióbio e o tântalo são estabilizadores de fase β , em regiões circunvizinhas há o estabelecimento com fase β , ricas em Ta e Nb, em processo rápido de difusão.

A 1100°C , há uma região considerável de Widmanstätten ($\alpha + \beta$) em que elas se difundem e tendem a prevalecer em fase α . A microestrutura ainda apresenta regiões de nióbio e tântalo a serem dissolvidas (Figura 4). Quando comparada a Figura 3 com a Figura 4, observa-se o aumento da fase α , presença de poros em ambas as microestruturas e aumento de regiões ($\alpha + \beta$).

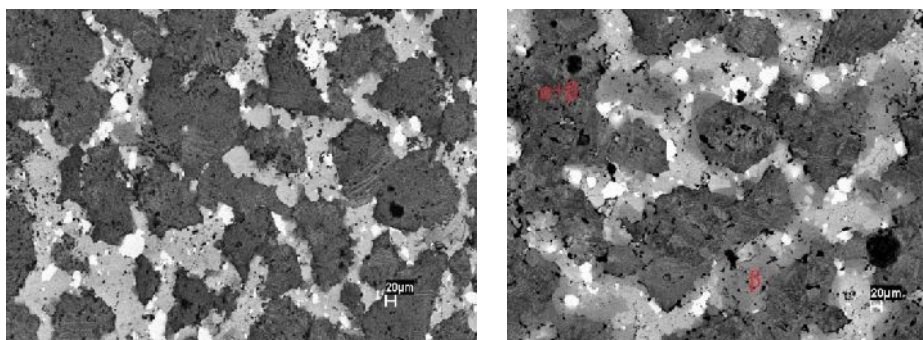


Figura 3-Microestrutura a 1000°C

Figura 4-Microestrutura a 1100°C .

A 1200°C continua o aumento da fase β , há regiões consideráveis de nióbio e núcleos de tântalo a se dissolver. Observa-se uma diminuição da porosidade na amostra, quando comparada com a microestrutura a 1100°C.

A 1300°C a microestrutura apresenta núcleos de tântalo a serem dissolvidas, uma vez que seu ponto de fusão é mais alto (3020°C), regiões ricas em titânio α e todo o nióbio está em dissolução, conforme mostrado na Figura 5.

A 1400°C a liga ainda apresenta núcleos de tântalo, com alta dissolução de nióbio e as regiões Widmanstatten permanecem. A Figura 6 apresenta a microestrutura a 1500°C com núcleos de tântalo a serem dissolvidos, a fase β é predominante. O tântalo por apresentar elevado ponto de fusão, se dissolve por completo apenas em temperaturas maiores que 1500°C.

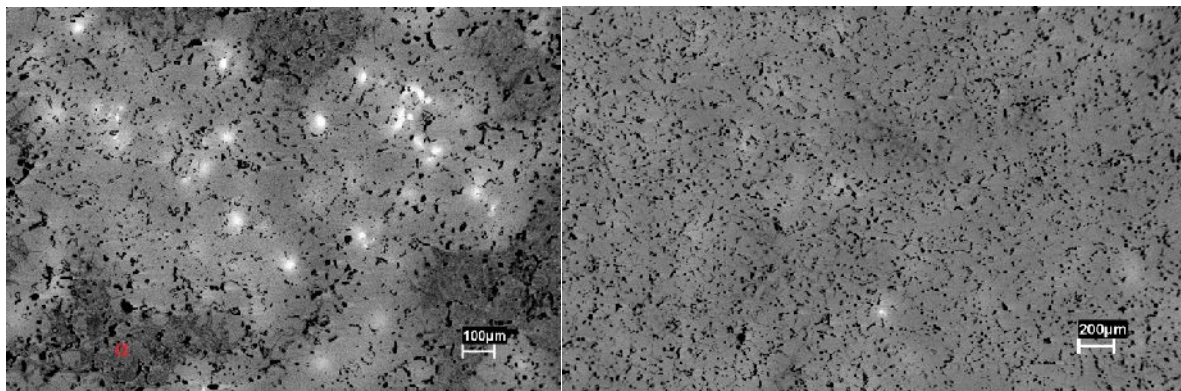


Figura 5- Região rica em titânio α a 1300°C

Figura 6- Microestrutura a 1500°C

Com o aumento da temperatura, observa-se a crescente curva de densificação da liga, conforme mostrado na Figura 7, isso ocorre devido a diminuição da porosidade com o aumento da temperatura.

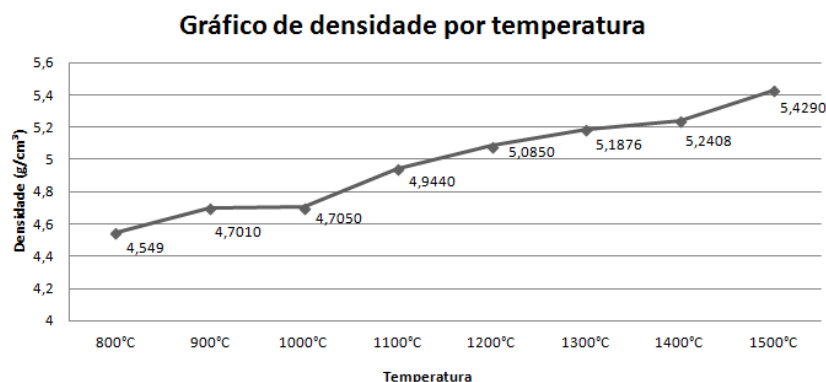


Figura 7- Curva de densidade da liga Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr

A evolução microestrutural da liga Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr em temperaturas de sinterização de 800°C a 1500°C é apresentada na Figura 8.

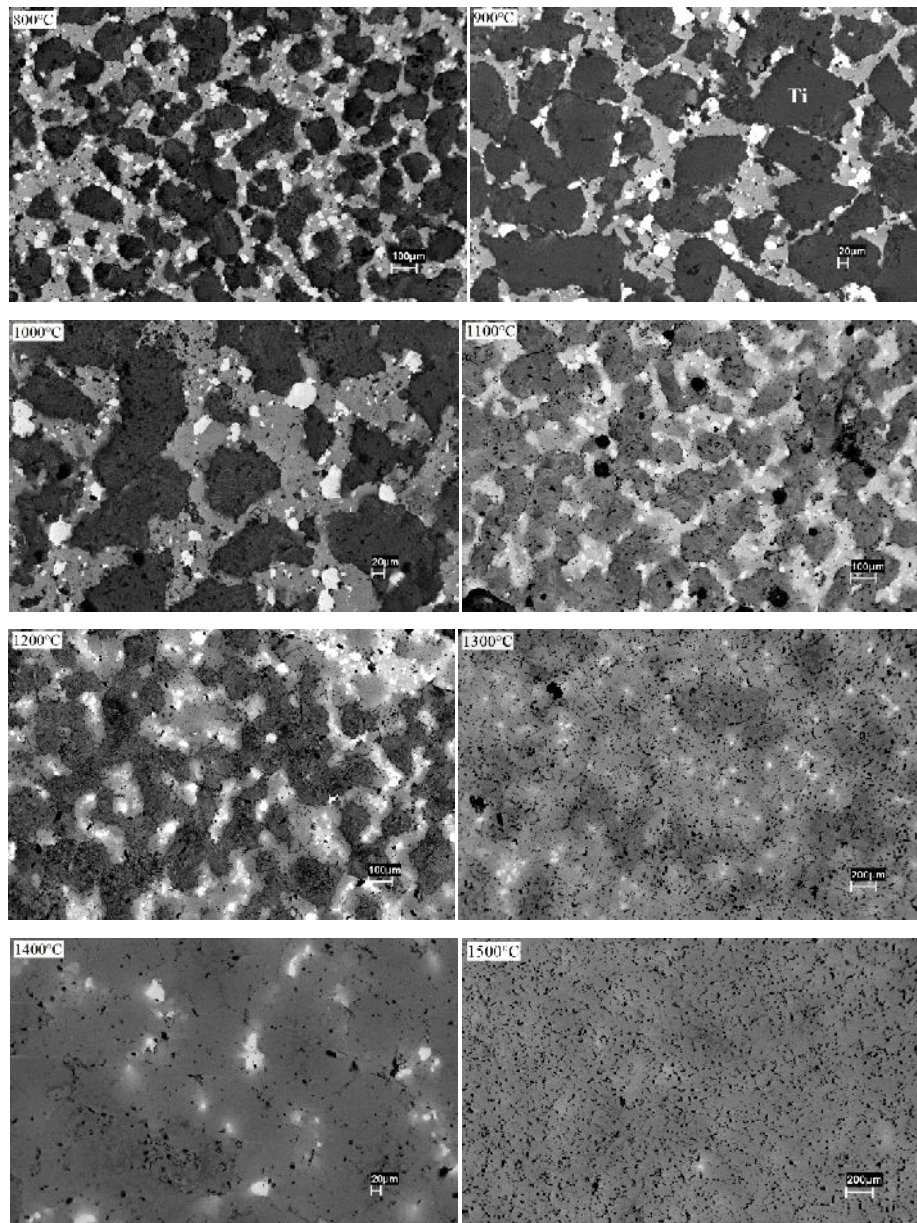


Figura 8- Evolução microestrutural da liga Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr

3.3 Ensaio de microdureza Vickers

A Figura 9 apresenta a curva de microdureza Vickers por temperatura. Observa-se que as curvas das amostras não apresentam um comportamento crescente, isso ocorre porque o teste de microdureza é feito pontualmente em regiões distintas das amostras.

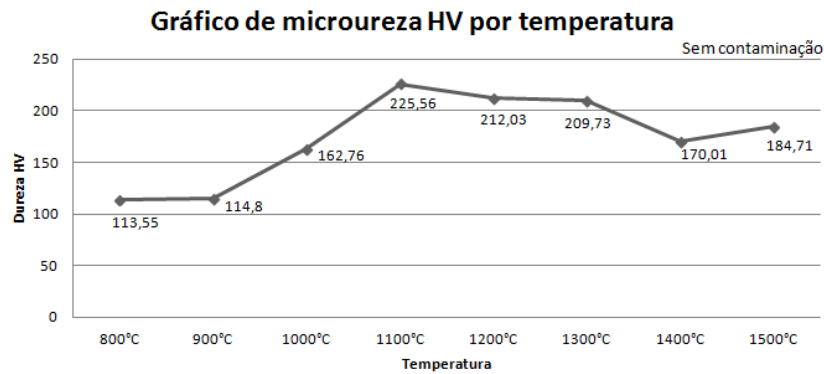


Figura 9- Curva de microdureza Vickers sem contaminações

3.4 Difratomia de Raios X

Com base no difratograma ilustrado na Figura 10, conclui-se que em baixas temperaturas, há presença de titânio (matriz), nióbio e tântalo, condizente com as imagens das microestruturas. Em elevadas temperaturas (1300°C) há nióbio e tântalo em dissolução e também a microestrutura Widmanstätten (+). Em 1600°C, como há a fase predominantemente, o difratograma mostra picos de , conforme mostrado na Figura 11.

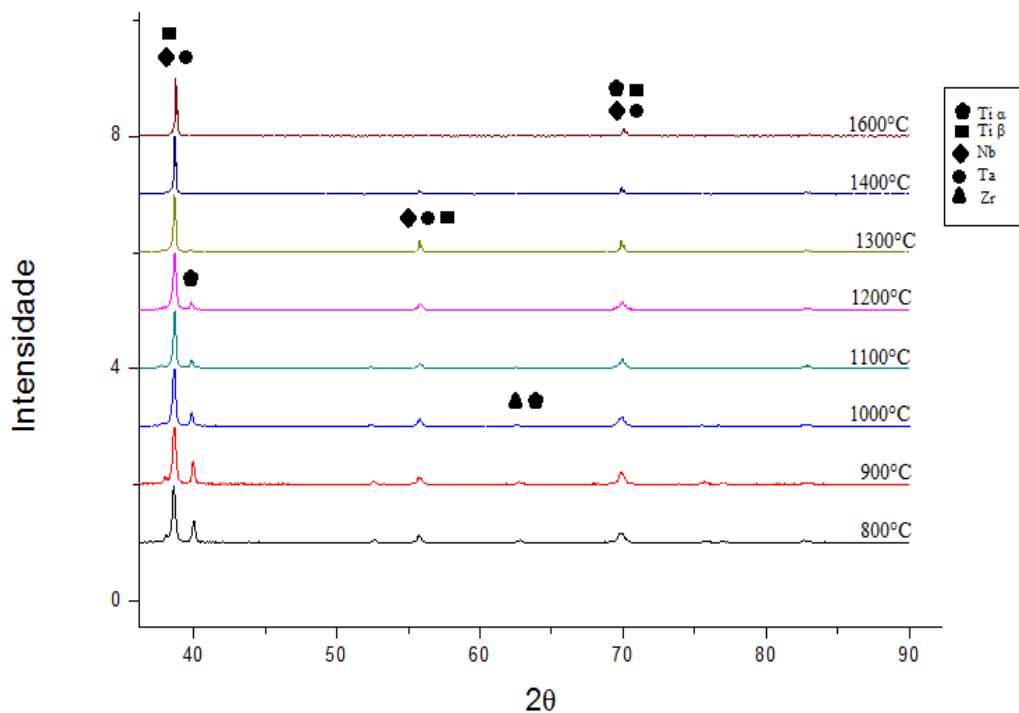


Figura 10- Difrátograma da liga Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr

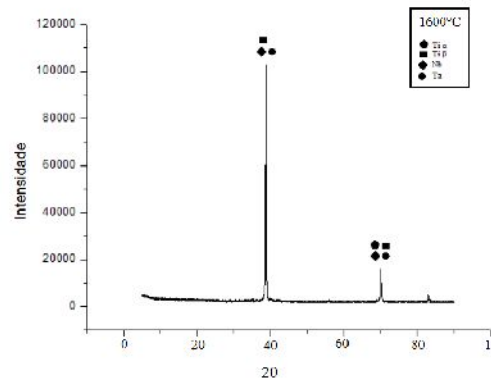


Figura 11- Difratoograma da liga a 1600°C

3.5 Ensaio de Compressão

A Figura 12 ilustra curvas de tensão-deformação dos corpos de prova metálico e hidrogenado, respectivamente, quando submetidos a ensaios de compressão. O módulo de elasticidade pode ser extraído do gráfico em regiões de regime elástico e então comparado com a literatura. Logo, para o ensaio de compressão, o valor obtido de módulo de elasticidade 88.65 GPa para o CDP de pó metálico e 78.15 GPa para o CDP de pó hidrogenado, e com base na literatura, o valor do osso humano é de 11-17 GPa. [6-7]

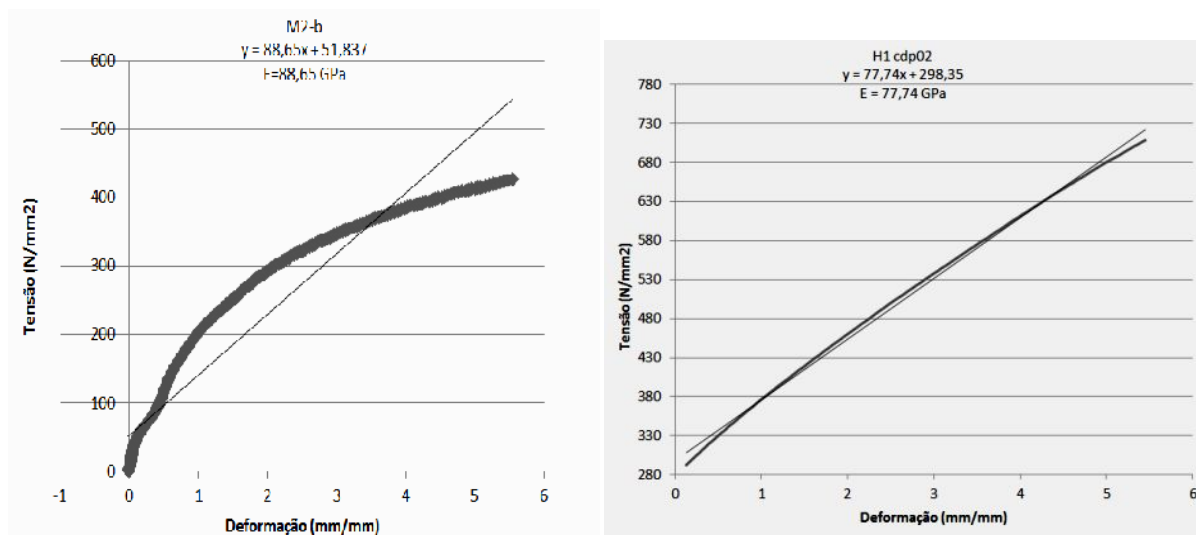


Figura 12- Curva tensão-deformação para CDP metálico e hidrogenado, respectivamente.

4. Conclusões

1- A evolução microestrutural depende da dissolução de nióbio e tântalo, que são elementos de alto ponto de fusão e estabilizadores da fase .

2- A distribuição granulométrica prejudicou o desenvolvimento das partículas, seria desejável pós mais finos e homogêneos para acelerar a dissolução das partículas .

3-A dissolução das regiões contendo Ta e Nb dão surgimento a regiões de fase β nas áreas circunvizinha e a regiões Widmanstätten ($\alpha + \beta$) nas regiões um pouco mais distantes pela sua interação com a matriz de fase α (essencialmente Ti);

4-A microestrutura final é constituída por regiões β , rica em nióbio, e possui núcleos de tântalo a serem dissolvidos.

5- Conclui-se que é necessário temperaturas maiores que 1500°C para obtenção de uma microestrutura homogênea de fase β .

5. Divulgação dos Resultados

Os resultados do estudo da evolução microestrutural da liga Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr serão apresentados no XXI Congresso e Exposição Internacionais de Tecnologia da Mobilidade – SAE.

Referências

- [1] HENRIQUES, Vinicius A.R.;BELLINATI,César E.; SILVA, Cosme R.M. *Obtenção De Ligas De Titânio Por Metalurgia Do Pó*. Águas de Lindóia: Congresso Brasileiro de Engenharia Mecânica , 1999.
- [2] FONSECA, Yuri Resende. *Caracterização das Ligas Ti-43Nb E Ti-30Nb-8Zr*. Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 2016. 17 p.
- [3] ANTONIALLI,Armando Ítalo Sette; BOLFARINI,Claudemiro. *Numerical evaluation of reduction of stress shielding in laser coated hip prostheses*.São Carlos: Department Of Materials Engineering, 2011.
- [4] NIINOMI, M. Mechanical biocompatibilities os titanium alloys for biomedical applications *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* 1 30-42, 2008.
- [5] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *ASTM F1108: Standard specification for titanium-6aluminum-4vanadium alloy castings for surgical implants (UNS R56406)*. West Conshohocken, PA: ASTM , 2009.
- [6] CALLISTER, W. D. J. *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*, 5 ed., Rio de Janeiro, LTC, 2002.
- [7]SANADA, J. T., *Avaliação da resistência e módulo de elasticidade de osso mineralizado e desmineralizado pelos testes de microtração*, Dissertação de M.Sc., CCT/IME, Bauru, SP, Brasil, 2007.