



Relatório de Pesquisa

Título do projeto de pesquisa: Evolução microestrutural da Liga Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr
Bolsista: Priscilla Ramos Noletto
Orientador (a): Vinicius André Rodrigues Henriques
Período a que se refere o relatório: Fevereiro de 2016 a Julho de 2016

Resumo

A liga Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr é uma liga de titânio de baixo módulo de elasticidade originariamente desenvolvida para aplicação em implantes mas com potencial de uso no setor aeroespacial. Este trabalho visa definir a evolução microestrutural da liga e estabelecer parâmetros de processamento por metalurgia do pó.

O estudo da liga foi dividido em duas rotas, em que uma rota foi usado o misturador rotativo, em temperaturas de sinterização de 900°C a 1400°C e a outra foi usado o misturador magnético, em temperaturas de sinterização de 800°C a 1600°C.

Como resultado da primeira rota, observa-se que a microestrutura final é constituída por regiões , ricas em nióbio, + e há ainda núcleos de tântalo para se dissolver, logo conclui-se que é necessário temperaturas maiores que 1400°C para dissolver o restante de tântalo e obter a homogeneização total. Os resultados foram apresentados detalhadamente no relatório parcial.

As amostras preparadas na segunda rota apresentaram maior homogeneidade a 800°C e a 1600°C houve a total dissolução de núcleos de tântalo e nióbio, formando fase .

Utilizando o misturador magnético, observou-se que os elementos presentes nas microestruturas se dissolveram em temperaturas mais baixas e houve uma maior densificação, quando comparado com as amostras preparadas com um misturador rotativo convencional.

1- Introdução

A aplicação da metalurgia do pó (M/P) para obtenção de ligas de titânio vem se mostrando

muito promissora nos últimos anos. A técnica apresenta maior homogeneidade, fornece acabamento satisfatório e propriedades mecânicas controladas. Permite economia de matéria-prima e energia, diminuindo o custo do processo. Diante de tais vantagens, a M/P foi escolhida para aplicação na liga Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr (TNTZ).

A liga TNTZ é da classe β e possui o nióbio e o tântalo como estabilizadores dessa fase.

Além de reduzirem o módulo de elasticidade da liga, o nióbio, o tântalo e o zircônio possuem alta biocompatibilidade, por possuírem baixa toxicidade. A liga tem como principal aplicação o setor biomédico e com potencial de uso no setor aeroespacial [1-2].

Para o setor biomédico, a liga Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr se destaca, por possuir elevada biocompatibilidade e baixo módulo de Young, propriedades fundamentais para que aumente a osseointegração, que é a compatibilidade entre os tecidos do corpo e o material em contato. O módulo de elasticidade da liga é o que mais se aproxima do módulo de elasticidade do osso, assim há um efetivo equilíbrio entre as cargas absorvidas pela prótese e pelo osso.

O efeito escudo de tensão (“stress shielding”) 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 [3].

Por apresentar menor módulo, a liga Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr melhora o escudo de tensão para os tecidos ósseos e prolonga o tempo de vida útil da prótese.

2- Materiais e métodos

2.1- Obtenção de amostras por metalurgia do pó

Para obtenção da liga TNTZ foram utilizados pós de titânio, zircônio, nióbio e tântalo. Foram pesados 53,4g de titânio, 29g de nióbio, 13g de tântalo e 4,6g de zircônio em uma balança analítica com precisão de 0,1mg.

2.2- Mistura

Diferentemente da primeira rota, em que os pós foram misturados utilizando um misturador rotativo por 60min, agora os pós foram misturados utilizando um misturador magnético por 90min. No procedimento, o álcool isopropílico foi adicionado a mistura a fim de melhorar a homogeneização, a acetona foi usada para esterilizar o béquer e o bastão de agitação, de modo a não haver contaminações.

2.3- Compactação e Sinterização

Posteriormente as amostras foram prensadas uniaxialmente a frio utilizando uma matriz de 15 mm de diâmetro. A compactação foi executada utilizando uma prensa uniaxial com preenchimento homogêneo. As amostras foram encapsuladas, sob vácuo, em moldes flexíveis de látex e introduzidas no vaso de pressão cilíndrico de uma prensa isostática a frio e aplicada uma pressão de 400 MPa por 30 s. As amostras foram então sinterizadas entre 800°C e 1600°C em vácuo de 10^{-7} Torr, com taxa de aquecimento de 20 °C/min.

2.4- Caracterização metalográfica

As amostras foram embutidas à quente (aproximadamente 170°C) a pressão média de 1000 psi, a fim de facilitar o manuseio. Utilizou-se a sequência de lixas convencional: 120,220,400 e 600 μ e realizou-se o polimento mecano-químico em pano de feltro com ácido oxálico 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 com o auxílio da microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia óptica.

2.5- Densidade

O cálculo da densidade foi feito a partir do Princípio de Arquimedes, em que foram pesadas as amostras secas, úmidas e imersas em água. Com base nos valores encontrados utilizou-se a seguinte fórmula:

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

2.6- Ensaio de microdureza de Vickers

Em todos os ensaios de microdureza de Vickers foram feitos seis impressões em cada amostra, com uma carga aplicada de 300gf e com 12s de força aplicada.

3- Resultados

O desenvolvimento microestrutural (representado na Figura 1) depende da dissolução de partículas de tântalo e nióbio, ambos estabilizadores da fase .

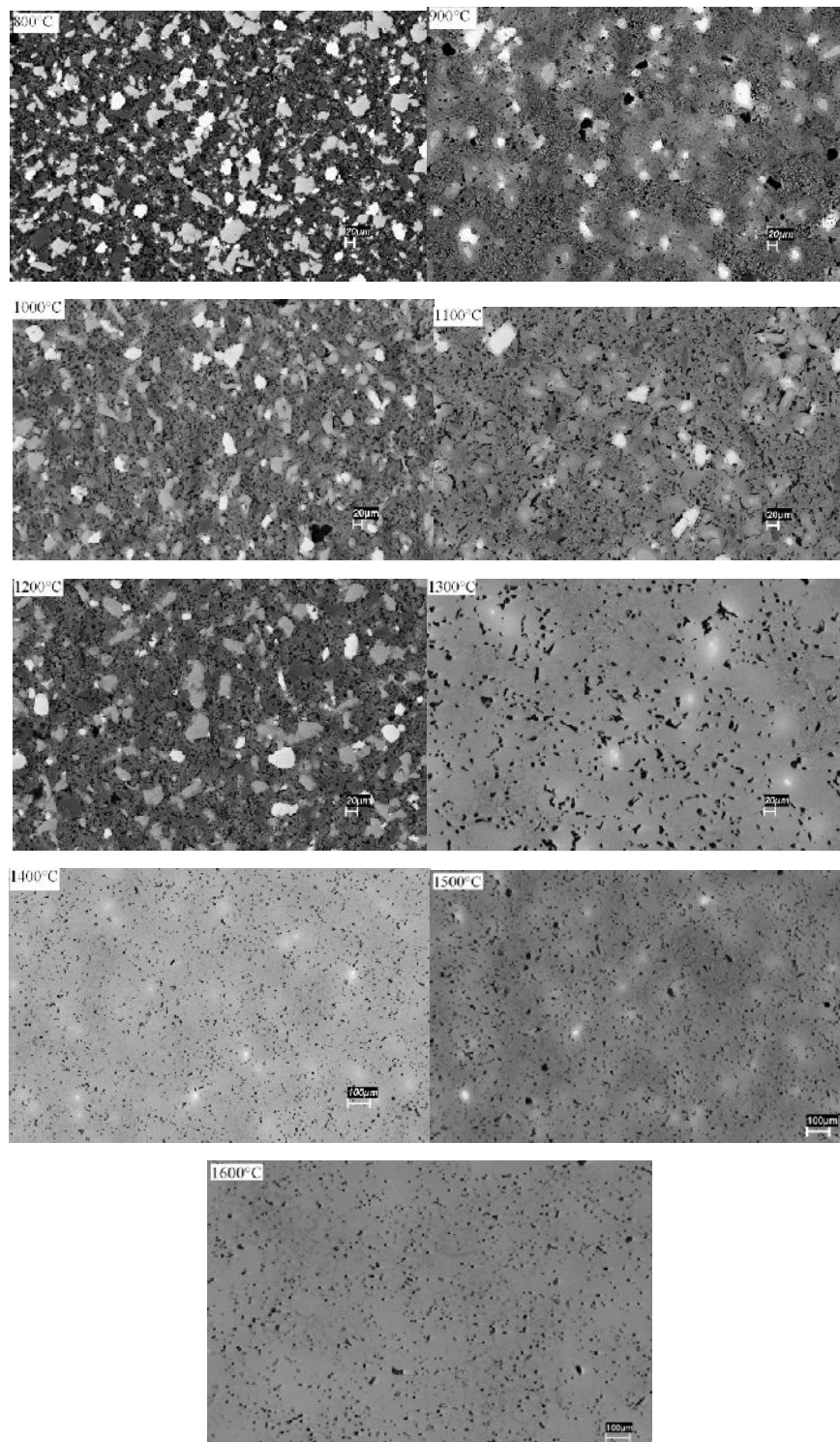


Figura 1-Desenvolvimento microestrutural da liga TNTZ

Com base na análise do desenvolvimento microestrutural da liga TNTZ, preparada por metalurgia do pó e sinterizada com variações de temperatura de 800°C a 1600°C, observou-se que as regiões com tonalidades mais claras são de tântalo, regiões cinza claro são de nióbio e o zircônio não pode ser distinguido devido a sua rápida dissolução em temperaturas elevadas. Com o auxílio do MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura), via elétrons retroespalhados, obteve-se uma distinção das regiões pelo número atômico.

A 800°C, observa-se uma mistura homogênea com visíveis partículas de tântalo e nióbio (estabilizadores da fase β), conforme mostrado na Figura 2. O zircônio, por ter ponto de fusão de 1855°C, se dissolve mais rapidamente, transformando-se em regiões bifásicas ($\beta + \gamma$), portanto não é visível.

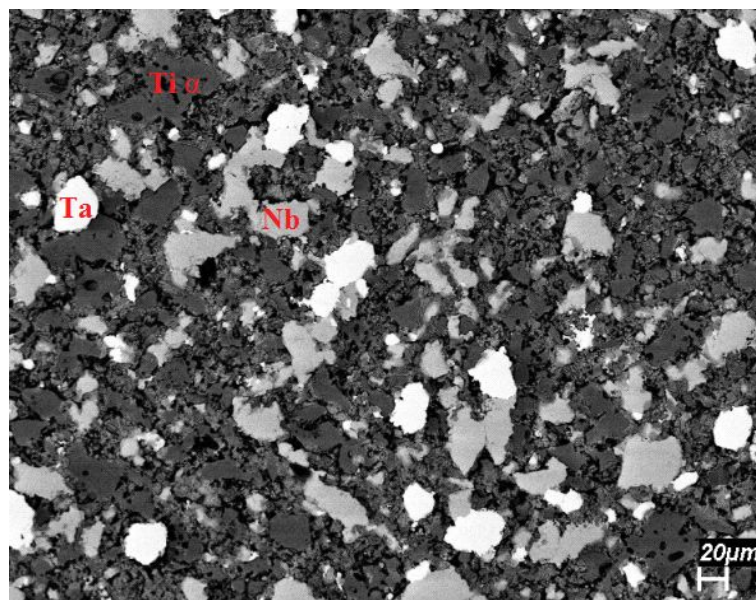


Figura 2- Regiões de tântalo e nióbio a 800°C.

Com o aumento de temperatura a 900°C, observa-se na Figura 3, que houve o começo da dissolução de Nb e Ta em matriz de titânio β , resultando em uma estrutura Widmanstätten ($\beta + \alpha$). Como o nióbio e o tântalo são estabilizadores de fase β , em regiões circunvizinhas há o estabelecimento com fase α , em processo de difusão rápida. Nas regiões mais distantes dessas fontes de Nb e Ta, há o estabelecimento de regiões $\beta + \alpha$, em processo lento de difusão.

Observa-se que com a alteração do misturador do pó da liga, a amostra sinterizada a 900°C teve uma dissolução mais eficiente, devido a melhor homogeneização provocada pelo misturador.

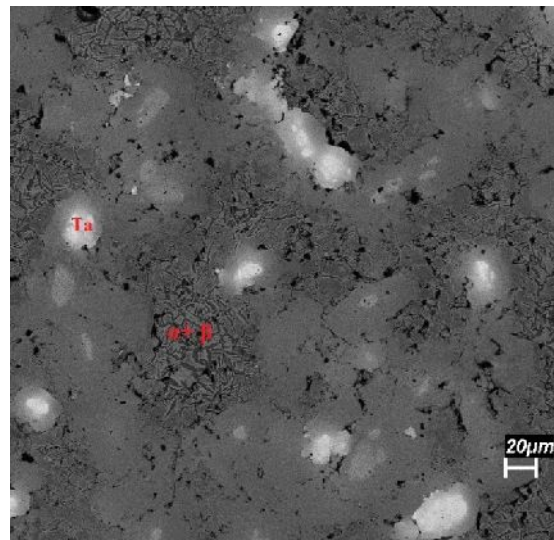


Figura 3 (esquerda)-Dissolução de Nb e Ta em matriz de titânio a 900°C.

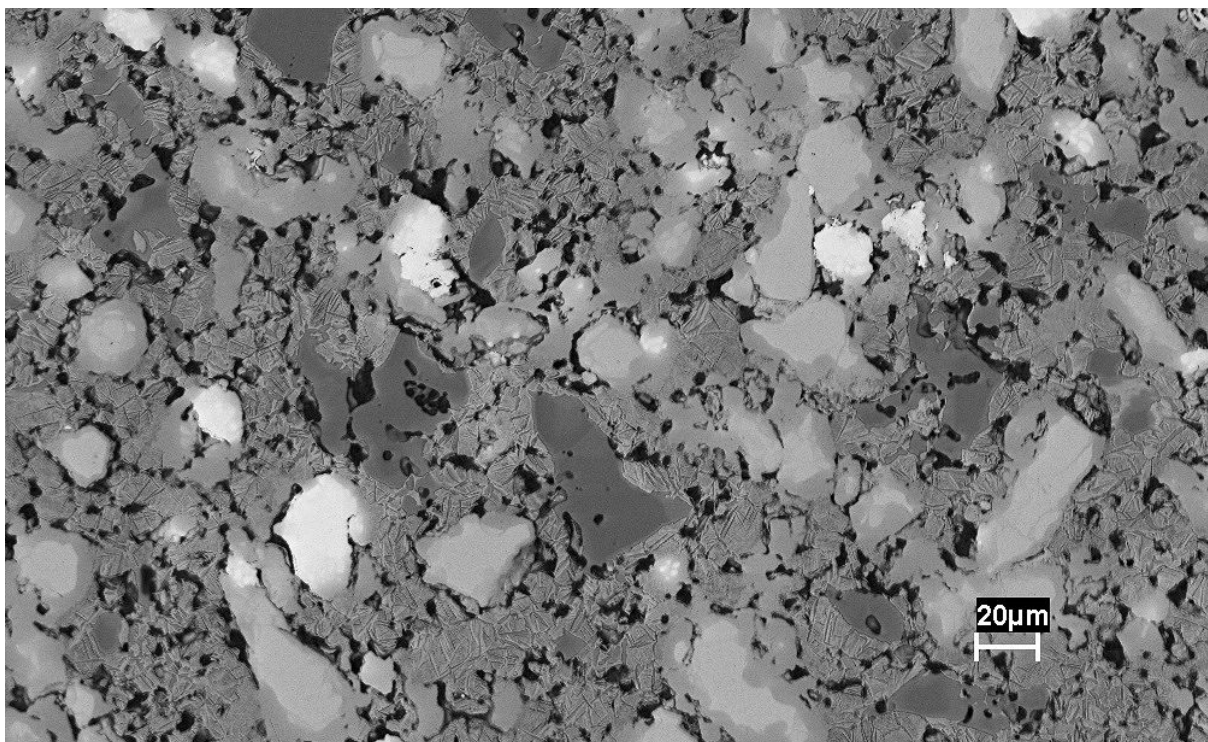


Figura 4 (direita)- Regiões Widmanstatten (+) a 1000°C

A Figura 4, mostra a microestrutura da amostra a 1000°C com consideráveis regiões com microestrutura Widmanstatten (+),devido a dissolução de nióbio e tântalo em matriz de titânio , há ainda regiões de tântalo e nióbio a serem dissolvidas. A figura 5 ilustra regiões de dissolução de Nb e Ta a 1100°C. Quando comparada com a figura 4, a Figura 5 apresenta um

aumento das regiões de fase β , regiões circunvizinhas a núcleos de Nb e Ta em processo de difusão rápido e presença de poros.

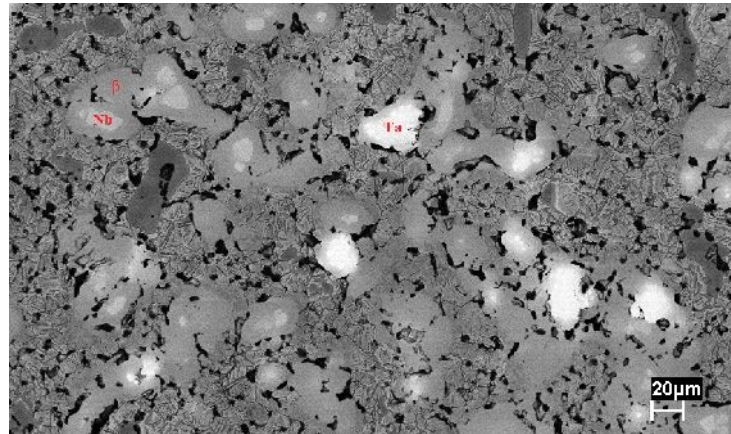


Figura 5-Regiões de dissolução de Nb e Ta a 1100°C.

A 1200°C, a microestrutura apresenta regiões significativas de β , entretanto ainda existem regiões $\alpha + \beta$ e núcleos de Ta e Nb à se dissolver (Figura 6). A 1300°C, todo o nióbio está em dissolução, portanto não há grandes núcleos, observa-se a presença de núcleos de tântalo, uma vez que seu ponto de fusão é mais alto (3020°C). A comparação das microestruturas de 1200°C e 1300°C revela uma diminuição da porosidade, retratada na figura 6 e 7, os poros são identificados como regiões mais escuras.

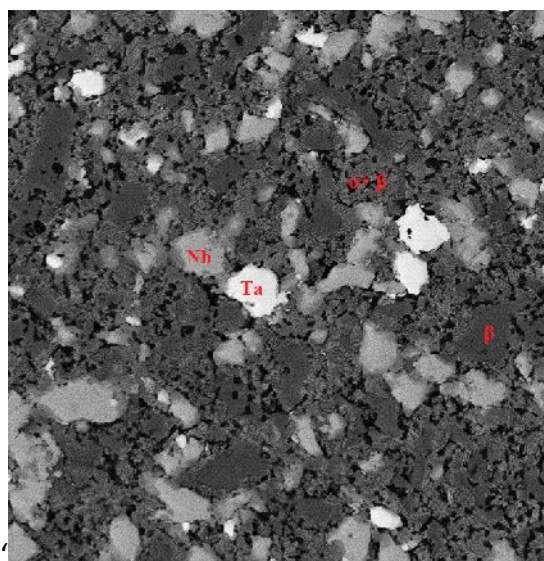


Figura 6 (esquerda)-Regiões significativas de β a 1200°C

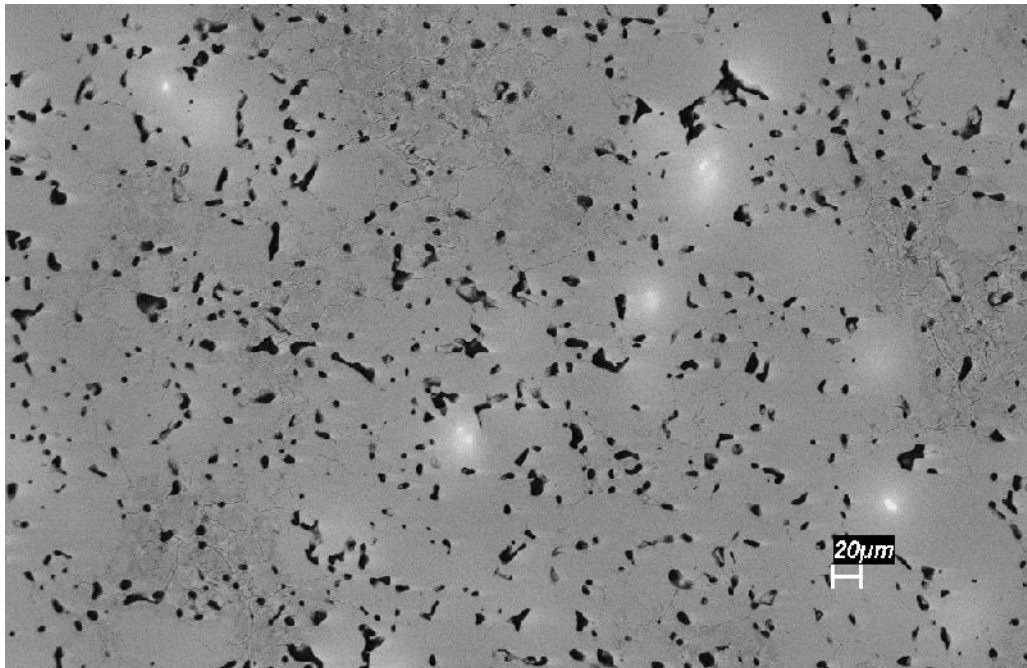


Figura 7 (direita)- Nióbio em dissolução a 1300°C

A 1400°C observa-se uma elevada dissolução de tântalo, a microestrutura apresenta uma região significativa da fase β e a região α , agora apresenta placas de β com traços de α (figura 8). A 1500°C, a liga apresenta quase todas as regiões compostas pela fase β (figura 9). Com aumento da temperatura a 1600°C observa-se o término da dissolução de tântalo. Por se tratar de um elemento com elevado ponto de fusão, o tântalo se dissolve em temperaturas elevadas (figura 10). A microestrutura encontra-se homogênea em fase β .

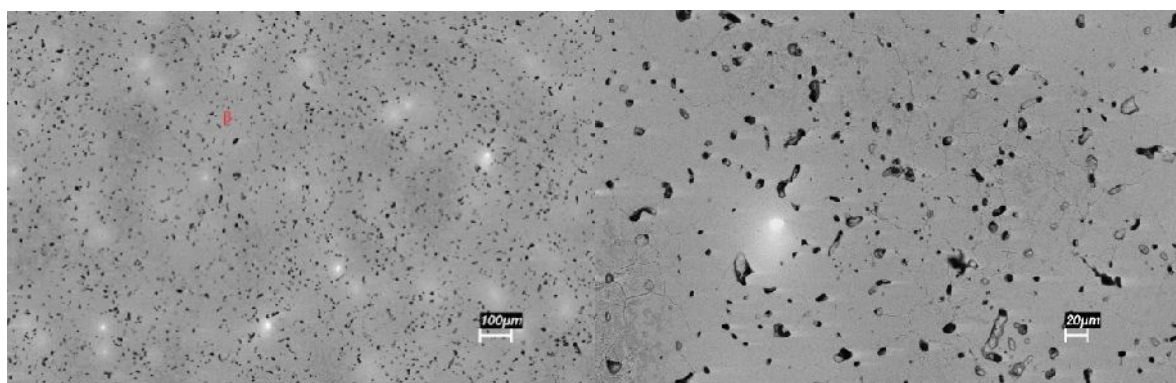


Figura 8- Microestrutura em fase β a 1400°C.

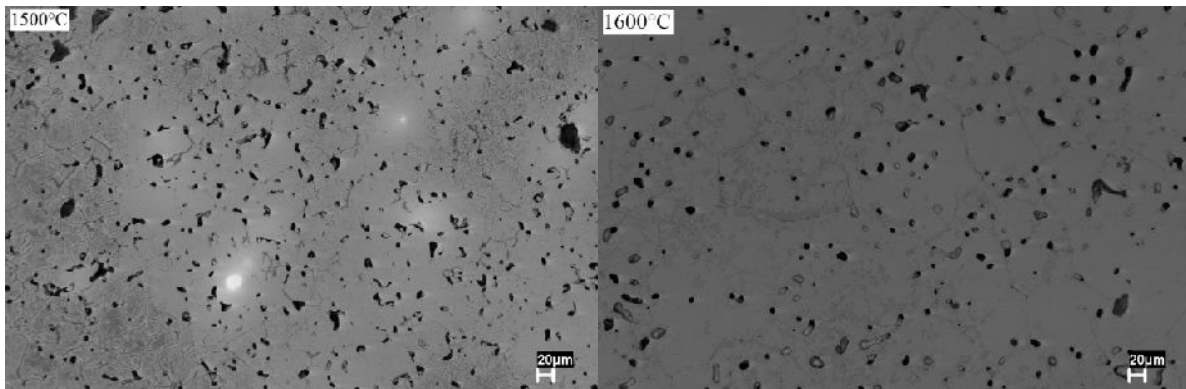


Figura 9- Microestrutura a 1500°C e 1600°C

3.1- Ensaio de dureza de Vickers

A Figura 10 mostra a curva da dureza de Vickers em função da temperatura, observa-se que os valores obtidos por meio do ensaio não seguem um padrão crescente, isso ocorre em pois o teste é pontual aplicado em regiões distintas da amostra.

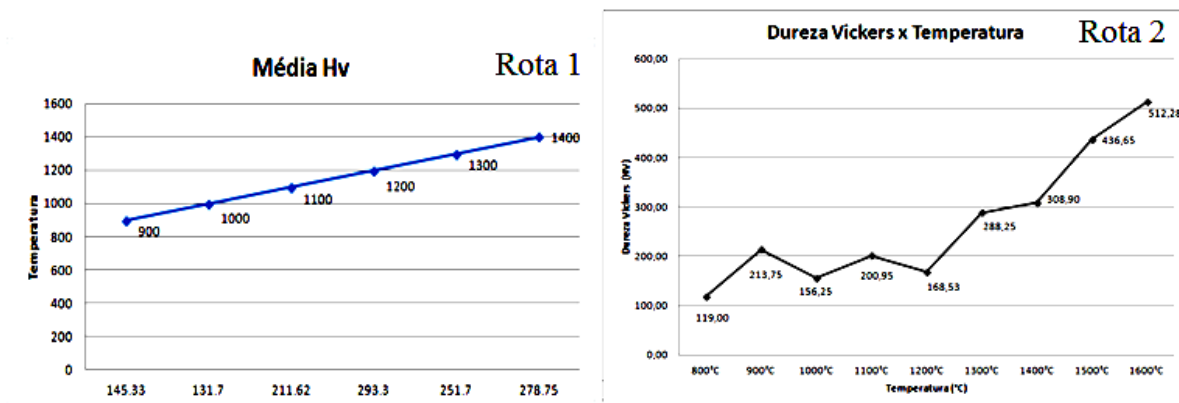


Figura 10- Curva da dureza de Vickers em função da temperatura em rotas distintas.

3.2- Ensaio de densidade

Com o aumento da temperatura, observa-se a crescente curva de densificação da liga TNTZ, isso ocorre devido à diminuição de poros presentes na microestrutura. A Figura 11 mostra duas curvas de densidades em rotas distintas, em ambas a curva é crescente.

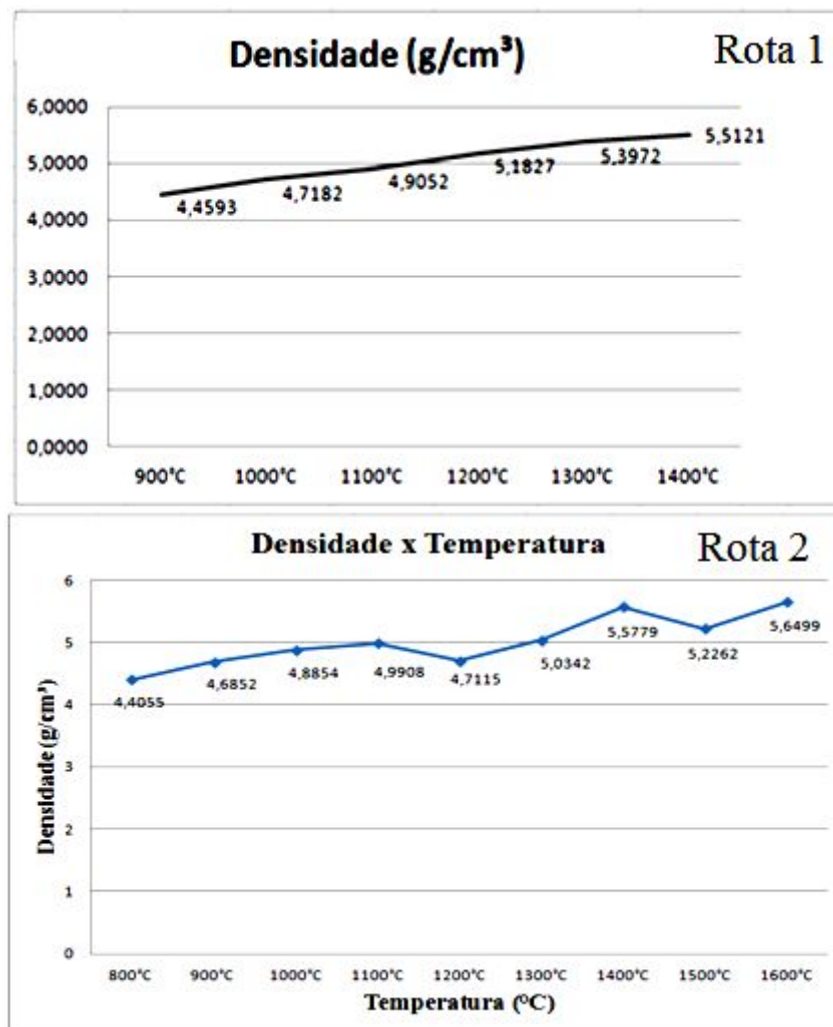


Figura 11- Curva de densificação da liga nas rotas 1 e 2.

3.3- Difração de Raio X

Com base no difratograma ilustrado na figura 12 a 800°C, 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 apenas picos de fase . Na análise com os difratogramas das amostras sinterizadas de 800 a 1600°C, observa-se a redução dos picos relacionados à fase com o aumento da temperatura de sinterização, o que é bem claro ao se analisar por exemplo o pico em aproximadamente $2\theta = 40^\circ$.

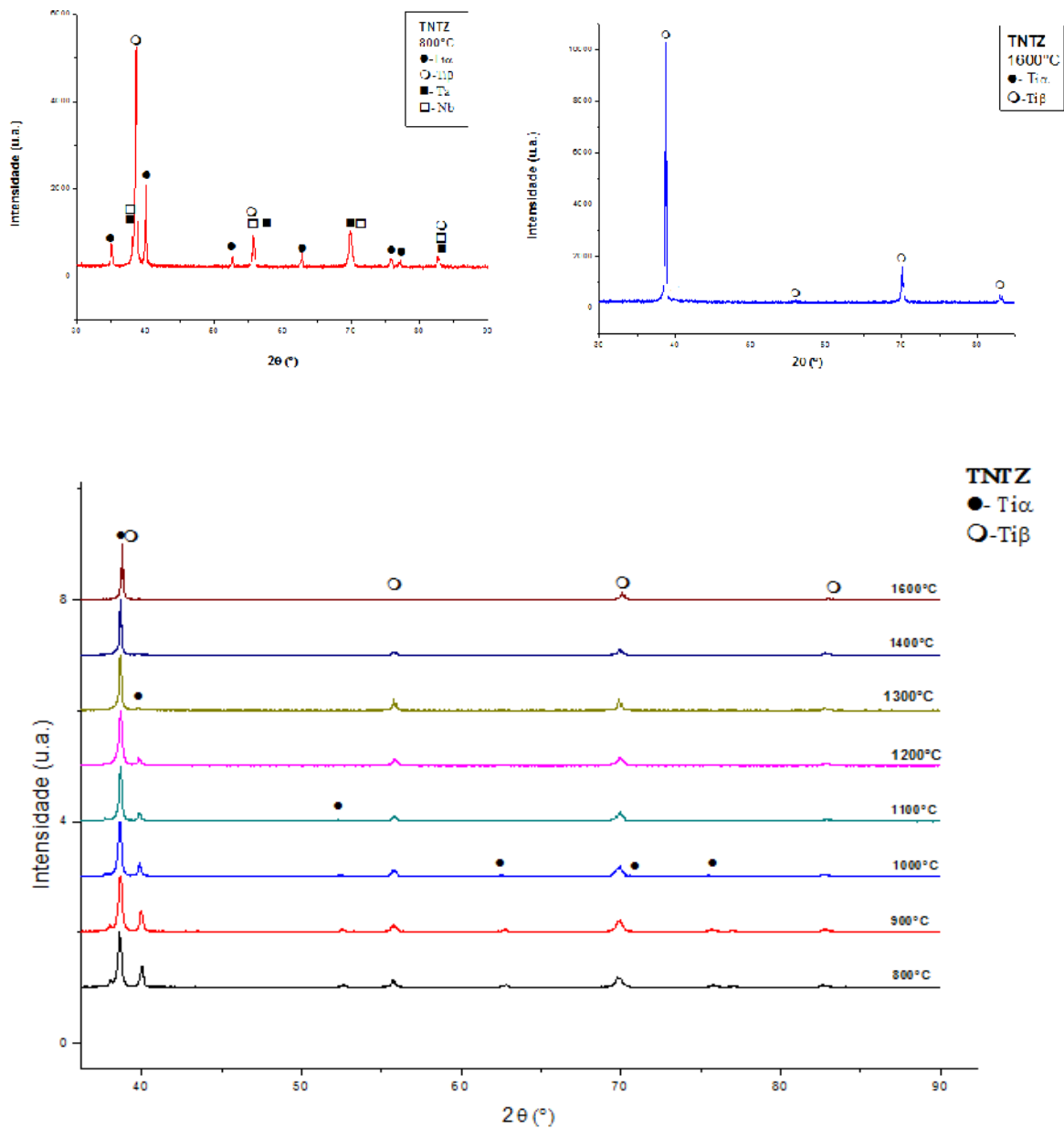


Figura 12- Difratoograma da liga TNTZ em 800°C e a 1600°C

4. Conclusões

Foi possível a obtenção de amostras da liga Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr por metalurgia do pó e a sua a definição do seu desenvolvimento microestrutural. A liga TNTZ apresentou um elevado potencial de obtenção por metalurgia do pó, principalmente pela rápida dissolução do Zr e

estabilização de uma microestrutura bifásica do tipo Widmanstätten com elevada densificação.

Observou-se que as imagens, obtidas pelo MEV, do desenvolvimento microestrutural da liga Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr apresentou tonalidades mais claras (tântalo), regiões de cinza claro (nióbio) e o zircônio não foi distinguido, devido a sua rápida dissolução em temperaturas elevadas. Com o aumento da temperatura, núcleos de tântalo e nióbio tendem a se dissolver, diminuindo os poros das amostras e aumentando a sua densidade. Em amostras em que o pó foi misturado utilizando um misturador rotacional magnético, a temperatura utilizada para se obter uma amostra homogênea em fase foi menor do que em amostras em que o pó foi misturado utilizando um misturador rotativo convencional.

Basicamente observou-se que o desenvolvimento microestrutural é dependente da dissolução das partículas de tântalo e nióbio que são elementos de alto ponto de fusão e estabilizadores da fase .

A microestrutura final é constituída por regiões .

Os resultados da liga Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr serão apresentados em outubro no Congresso e Exposição Internacionais de Tecnologia da Mobilidade – SAE.

Referências

- [1] Henriques, V.A.R. *Obtenção da liga Ti-6Al-7Nb por metalurgia do pó*. Tese de Doutorado, Escola de Engenharia de Lorena EEL-USP, 2001.
- [2] NIINOMI, M., NAKAI, M., HIEDA, J. Development of new metallic alloys for biomedical applications. *Acta Biomaterialia*, v.8, p. 3888-3903, 2012.
- [3] Marc Long, H.J. Rack. Titanium alloys in total joint replacement-a materials science perspective, 1998.