



## Relatório Final

Título do projeto de pesquisa: Desenvolvimento de Ligas de Titânio com Módulo de Elasticidade Auto-ajustáveis  
Bolsista: Silvana Xavier Gimenez  
Orientador(a): Vinicius Andre Henriques Rodrigues  
Período a que se refere o relatório: Abril de 2016 a Julho de 2016

### Resumo

As ligas beta de titânio são importantes para aplicações aeroespaciais por apresentarem uma combinação de elevada resistência, baixo módulo de elasticidade e baixa densidade. Entretanto, as ligas  $\beta$ , por serem mais flexíveis, apresentam um efeito acentuado de recuperação elástica (“springback”) que afeta os processos de conformação mecânica. Esse trabalho visa o desenvolvimento de uma nova classe de ligas beta de titânio que atenuam o efeito de recuperação elástica. O desenvolvimento da liga Ti-30Zr-20Nb processada por metalurgia do pó a partir de duas rotas utilizando titânio hidrogenado e titânio metálico, inclui etapas de compactação uniaxial e isostática a frio e sinterização em alto vácuo entre 800°C e 1400°C. As amostras sinterizadas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e análises de densidade e dureza. Os resultados indicam a total dissolução dos elementos e a obtenção de uma microestrutura beta em altas temperaturas de sinterização.

### 1. Introdução

O titânio é um material que tem em sua estrutura uma combinação de propriedades físicas e resistência mecânica que o torna único dentre tantos metais [1]. Para certas aplicações faz-se necessário o uso de uma liga de baixo módulo de elasticidade, pois apresentam uma flexibilidade maior, o que está associado à utilização de determinados estabilizadores da fase  $\beta$  como o nióbio e tântalo [2].

As ligas mais flexíveis são de conformação complexa devido ao efeito de retorno elástico. Dessa forma, atualmente, estão sendo desenvolvidas novas ligas com módulo de elasticidade auto-ajustáveis, em que um alto módulo de elasticidade pode ser obtido somente na parte deformada dos materiais, enquanto que o módulo da parte não-deformada permanece baixo. Isto é possível devido a uma transformação da fase induzida por deformação localizada no interior da parte deformada do material o que possibilita uma reduzida recuperação elástica nesse local [3-4].

A metalurgia do pó (M/P) é uma técnica empregada para produzir peças próximas ao formato final. As peças são produzidas por processos de compactação e sinterização, a partir do uso de pós, geralmente obtidos por moagem mecânica [5]. Esta técnica vem se tornando uma alternativa viável devido a seu baixo custo e fácil operação quando comparado a métodos tradicionais na indústria de metais, além de permitir a produção de peças com porosidade controlada [6].

Nesse trabalho foi estudada uma nova liga de titânio desenvolvida pela Divisão de Materiais (AMR), de composição Ti-30Zr-20Nb, que visa atenuar os efeitos de recuperação elástica.

## **2. Materiais e métodos**

Nesse trabalho, a liga Ti-30Zr-20Nb foi produzida por duas rotas:

Rota 1- usando pós hidrogenados; e

Rota 2- usando pós metálicos.

### **2.1 Obtenção dos pós hidrogenados**

O processo de hidrogenação-desidrogenação (HDH) é um método de produção de pós que parte da fragilização dos metais a partir da injeção de hidrogênio em metais que possuem a alta capacidade de absorção do gás. Assim, é muito utilizado em elementos como Titânio, Nióbio e Zircônio, componentes da liga trabalhada na Rota 1.

Para a obtenção de pós de titânio e zircônio foram utilizados finos de esponja e a hidrogenação foi realizada a 700 °C. O pó de nióbio foi obtido por esta mesma rota, porém com temperaturas de hidrogenação de 800 °C a partir de cavacos de usinagem. Após o

resfriamento ao forno, os materiais, já frágeis, foram posteriormente moídos por 2h em um cadinho de titânio, em vácuo mecânico  $10^{-7}$  Torr, à temperatura ambiente.

## **2.2 Pós metálicos**

Para a rota 2 foram utilizados pós metálicos de Ti, Zr e Nb fornecidos pela Alfa Aesar.

## **2.3 Processamento para obtenção de amostras da liga Ti-30Zr-20Nb**

As amostras das rotas 1 e 2 foram obtidas por meio do mesmo ciclo de processamento descrito a seguir.

### **2.3.1- Mistura e compactação**

Os pós de ambas as rotas foram misturados em um misturador rotativo na estequiometria da liga por 2h. A seguir, as amostras foram prensadas uniaxialmente a frio utilizando-se uma matriz de aço de 10 mm de diâmetro, com camisa flutuante. As amostras foram então 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 350 bar por 30s.

### **2.3.2 Sinterização**

As amostras foram sinterizadas em temperaturas variando de 800°C a 1400°C. A sinterização pode ser definida como um processo físico, termicamente ativado, que faz com que um conjunto de partículas de determinado material, inicialmente em contato mútuo, adquira resistência mecânica. Durante a sinterização, a porosidade da estrutura é fechada, uniformizando, assim, sua densidade [5].

A Tabela 1 apresenta os parâmetros empregados na fabricação da liga Ti-30Zr-20Nb.

Tabela 1: Parâmetros utilizados para a liga Ti-30Zr-20Nb

Processo	Parâmetro	Dados	Observações
Compactação	Quantidade	10 peças de cada rota	corpos de prova
	Peso	5g	com lubrificante
Sinterização	Taxa de aquecimento	20°C/min	constante
	Temperatura	800°C à 1400°C	Patamar de 1h
	Atmosfera	10 <sup>-7</sup> Torr,	Vácuo

## 2.4 Caracterização das amostras sinterizadas

### 2.4.1 Caracterização microestrutural

Para a preparação das amostras, utilizou-se a sequência de lixas de 220, 400, 600 e 1200, em seguida, foram polidas com uma solução de 10% ácido oxálico e alumina.

Posteriormente, as amostras foram submetidas ao ataque químico com a solução de Kroll, parte fundamental para revelação da microestrutura presentes.

A caracterização microestrutural das amostras foi feita a partir de microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

### 2.5 Determinação de Microdureza

As amostras foram submetidas ao ensaio de dureza Vickers. Em cada amostra foram realizadas seis indentações, com 300gf cada durante 12 segundos.

### 2.6 Determinação de Densidade

O ensaio de densidade foi realizado utilizando o método de Arquimedes. Primeiramente, obteve-se o peso das amostras secas a partir de uma balança analítica. Em seguida mediu-se as massas úmidas e imersas. A partir da Equação 1, obteve-se os valores de densidade.

$$\rho = \frac{\text{massa seca (Ms)}}{\text{massa úmida (Mu)} - \text{massa imersa (Mi)}} \times \rho_{\text{H2O}} \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde  $\rho$  é a densidade medida em gramas por centímetros cúbicos, e  $\rho_{\text{H2O}}$  é a densidade da água medida de acordo com a temperatura ambiente

### 3. Resultados

#### 3.1- Rota 1

##### 3.1.1- Desenvolvimento Microestrutural

As imagens apresentadas na Figura 1 ilustram o desenvolvimento microestrutural da liga Ti-30Zr-20Nb a diferentes temperaturas de sinterização a partir da dissolução dos elementos de liga na matriz de titânio. A análise permite concluir que a microestrutura das amostras dependem da dissolução das partículas de nióbio.

À 800°C, observa-se que houve uma boa homogeneização das partículas dos diversos elementos. Nessa temperatura há pouca dissolução dos elementos e podem ser destacadas as áreas mais escuras compostas por partículas de titânio e áreas mais claras que são partículas de nióbio. A dissolução das partículas de Zircônio é muito rápida e de difícil identificação.

A 900°C, pode-se observar uma mudança na morfologia das partículas de nióbio, de angular para arredondada, indicando o início de sua dissolução. As partículas de Nb continuam a se dissolver e a homogeneizar-se com o titânio e percebe-se o início da formação da estrutura Widmanstätten, bifásica ( + ).

A 1000°C, todas as partículas de Zr foram dissolvidas. Basicamente não se observa mais regiões com áreas somente com titânio indicando que a dissolução das partículas de Nb é crescente e contribui fortemente na formação de áreas de fase .

A 1100°C, observa-se a microestrutura da liga tornando-se mais homogênea, com maior dissolução dos elementos da liga e demonstra já uma tendência à estabilização de áreas de fase que são as regiões em cinza claro circundantes às regiões contendo núcleos de Nb.

A 1200°C, continua a evolução microestrutural e homogeneização de regiões de fase , observando-se ainda a presença de regiões ricas em nióbio, que correspondem, provavelmente, às partículas maiores.



A 1300°C, Observa-se a dissolução dos últimos núcleos contendo Nb que são representadas pelas regiões mais claras.

A 1400°C, a microestrutura está completamente homogênea por toda a extensão da amostra apresentando microestrutura basicamente compostas por grãos de fase beta demonstrando que todas partículas de Nb foram dissolvidas e a amostra se encontra em equilíbrio químico.

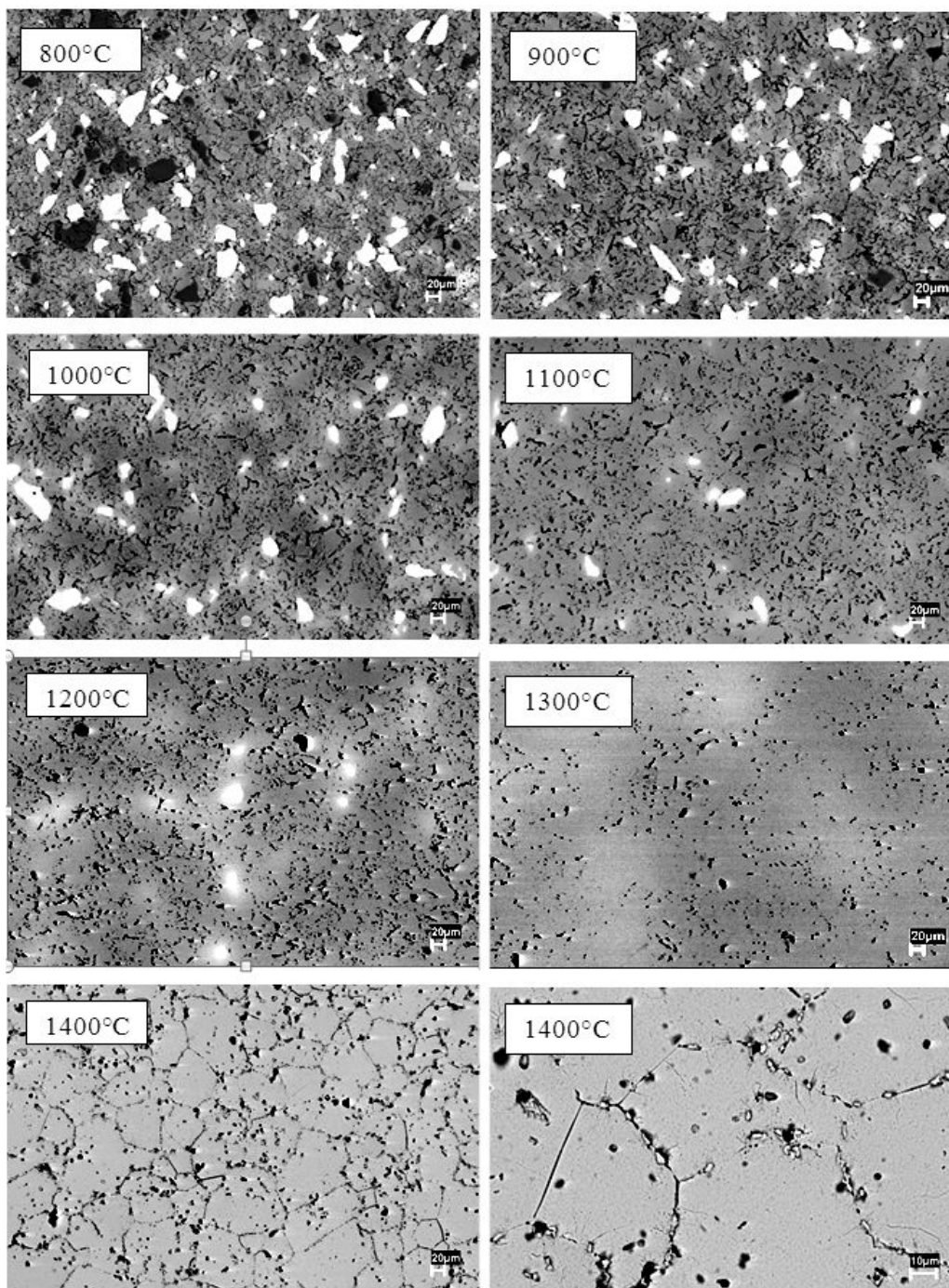


Figura 1: Micrografia das amostras da Rota 1 sinterizadas a diferentes temperaturas (MEV)

### 3.1.2- Análise por EDS

As análises químicas realizadas por espectrometria de energia dispersiva também destacam o papel dos elementos Nb e Zr no desenvolvimento microestrutural das amostras da liga Ti-30Zr-20Nb durante a sinterização.

A análise por EDS na amostra a 800°C (Figura 2) apresenta 4 variedades microestruturais: 1- regiões de titânio; 2- partículas de Nb em início de dissolução; 3- regiões de Zr em rápida dissolução; e 4- regiões Widmanstätten, bifásica ( + ) devido à dissolução de Nb próxima a partículas de titânio (Tabela 2).

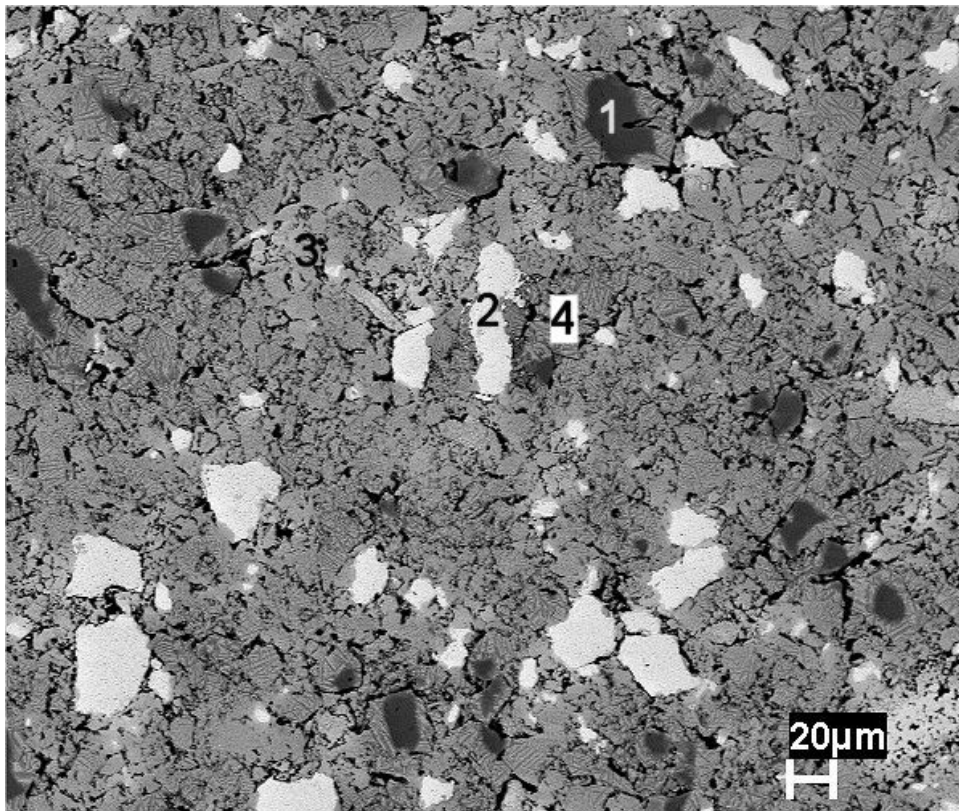


Figura 2: Micrografia da liga Ti-30Zr-20Nb (Rota 1) sinterizada a 800°C.

Tabela 2- Composição química determinada por EDS de regiões da liga Ti-30Zr-20Nb sinterizada a 800°C (% peso)

Área	Ti	Zr	Nb
1	0,67	—	99,33
2	99,47	—	0,53
3	33,06	53,84	13,10
4	54,31	33,89	6,92



A 1400°C (Figura 3), observou-se a completa dissolução das partículas de nióbio e a homogeneização microestrutural da liga composta basicamente de grãos de fase  $\beta$  com a composição aproximada de 47,04% de Ti, 29,54 de Zr e 23,42 de Nb.

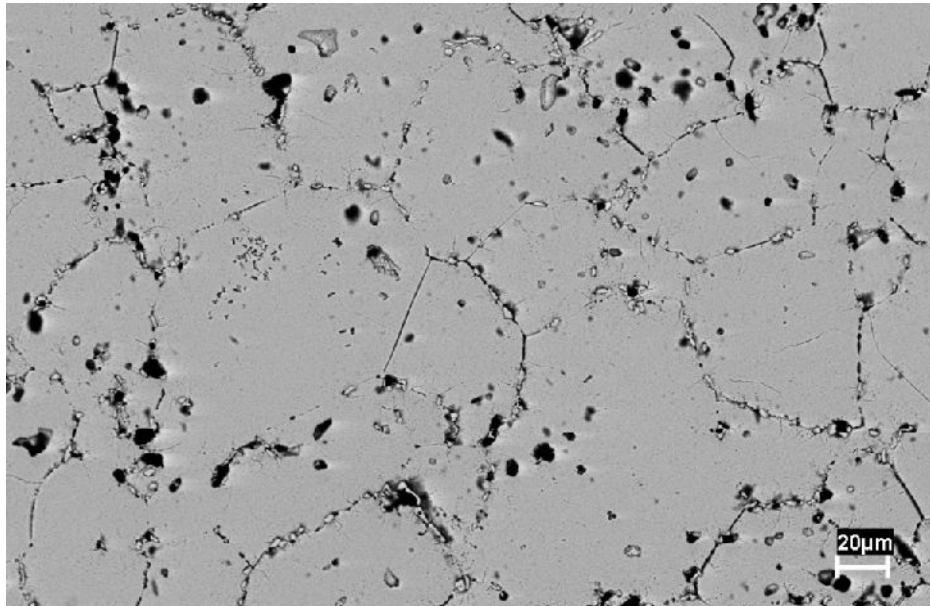


Figura 3- Micrografia da liga Ti-30Zr-20Nb (Rota 1) sinterizada a 1400°C

### 3.2- Rota 2

As imagens apresentadas na Figura 4 ilustram o comportamento microestrutural da liga Ti-30Zr-20Nb – Rota 2 a diferentes temperaturas de sinterização. A evolução microestrutural foi basicamente a mesma da rota 1 baseada na dissolução das partículas de nióbio. Inicialmente há a estabilização de regiões Widmanstätten, bifásica ( $\alpha + \beta$ ) e com o aumento da dissolução de Nb há a estabilização das regiões de fase  $\beta$ . Como distinção observou-se que o pó de Nb estava mais fino e ficaram retidos como aglomerados nos interstícios das partículas de Ti.

As análises por EDS demonstraram o mesmo comportamento de dissolução das partículas de Nb e Zr na matriz de titânio com a estabilização final de grãos de fase  $\beta$ .



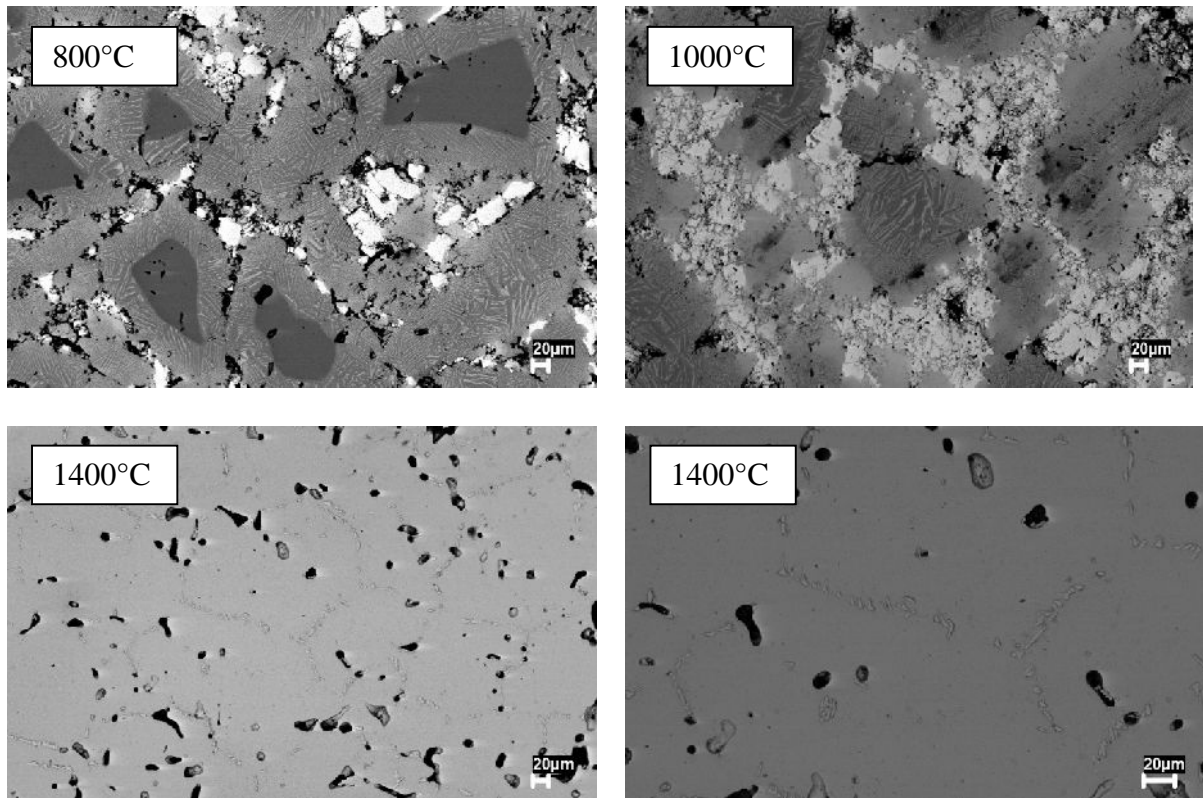


Figura 4- Micrografia das amostras da Rota 2 sinterizadas a diferentes temperaturas (MEV).

### 3.3 – Ensaio de Densidade

Os ensaios de densidade revelaram um aumento linear dos valores com o aumento da temperatura de sinterização devido à ativação dos processos de transporte de massa a altas temperaturas (Figura 5). A rota 1 apresentou uma maior densificação devido à saída de hidrogênio durante a sinterização a vácuo que reforça a contração das amostras.

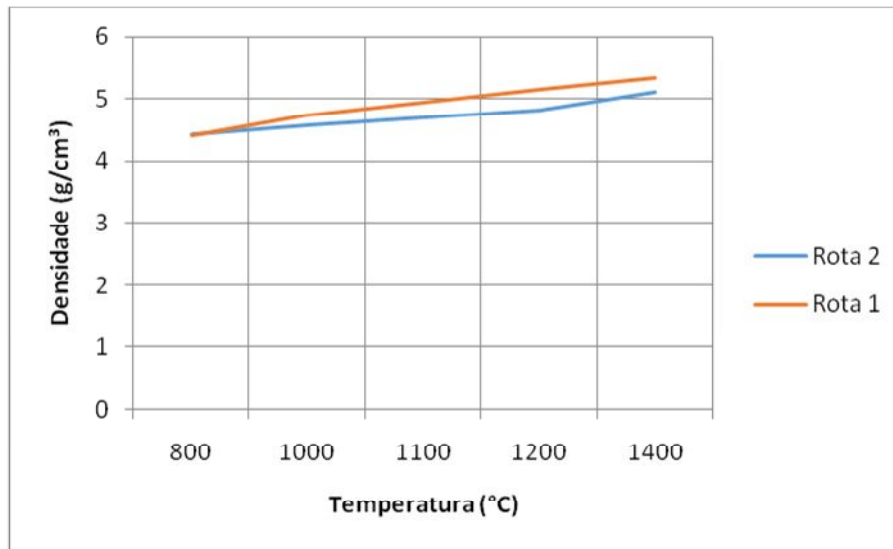


Figura 5- Curva de densificação da Rota 1 e 2 em função da temperatura

### 3.4 – Ensaio de Dureza de Vickers

Os valores de dureza também foram crescentes com o aumento da temperatura de sinterização principalmente em virtude da densificação do material e eliminação dos poros (Figura 6).

A rota 2 apresentou valores muito superiores aos esperados e este fato deve ser melhor estudado. Valores altos de dureza em ligas de titânio estão frequentemente relacionados a um teor de oxigênio elevado.

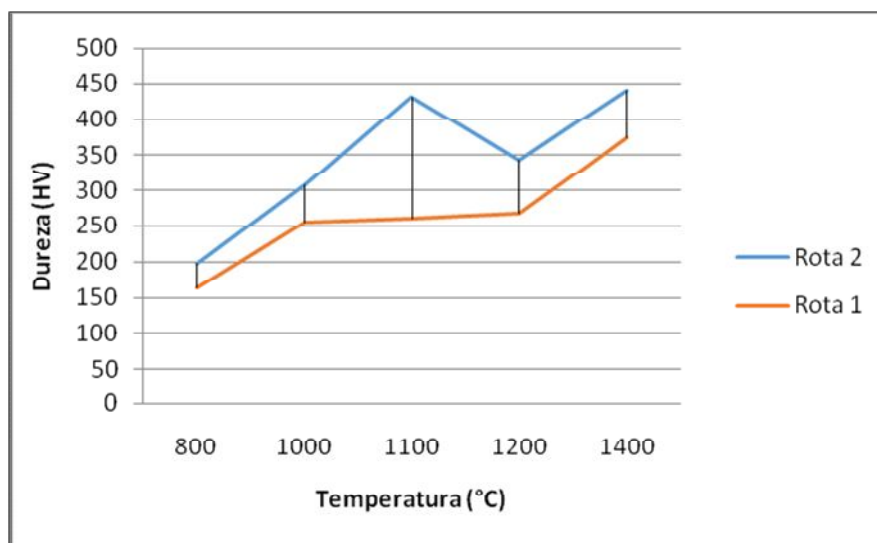


Figura 6: Curva de dureza da Rota 1 e 2 em função da temperatura.

#### 4. Conclusões

1- A obtenção da liga Ti-30Zr-20Nb por meio de M/P mostrou-se ser eficiente. Os parâmetros utilizados no processamento foram adequados. As partículas dos diversos metais utilizados apresentaram uma boa homogeneização durante a etapa de mistura. As amostras obtidas após sinterização apresentaram baixa porosidade, elevada densificação e microestrutura homogênea, sem a necessidade de procedimentos especiais.

2- Devido à completa dissolução dos elementos de liga na matriz de titânio, uma boa combinação de microestrutura, propriedades mecânicas e densificação pode ser alcançada. O estudo da evolução microestrutural indica que o processo de sinterização da liga é controlado pela dissolução das partículas de nióbio que atuam como agente nucleador da fase  $\beta$ . A obtenção de uma microestrutura totalmente beta somente é obtida após a completa dissolução de todas as partículas de nióbio a 1400°C.

3- A rota 2 não se mostrou viável em virtude da menor densificação e dos altos valores de dureza. Entretanto, essa rota deve ser melhor estudada para se identificar a origem de uma possível contaminação por oxigênio.

4- A rota 1 mostrou-se ser a mais viável e a que apresentou os melhores resultados indicando que a utilização de pós hidrogenados pode proporcionar peças com um desenvolvimento microestrutural controlado e principalmente com uma maior densificação que é uma característica muito importante em componentes obtidos por metalurgia do pó.

#### Referências

- [1] Donachie, M.J. Titanium a technical guide, ASM, 1988.
- [2] Collings, E. W. The physical metallurgy of titanium alloys, American Society for Metals, 1983
- [3] Zhao XL, Niinomi M, Nakai M, Miyamoto G, Furuhashi T. Microstructures and mechanical properties of metastable Ti-30Zr-(Cr, Mo) alloys with changeable Young's modulus for spinal fixation applications. *Acta Biomaterialia*, 7: 3230-6, 2011.
- [4] Zhao, X.F., Niinomi, M., Nakai, M., Hieda, J., Ishimoto, T., Nakano, T., Optimization of Cr content of metastable  $\beta$ -type Ti-Cr alloys with changeable Young's modulus for spinal fixation application, *Acta Biomaterialia*, 8, 2392-2400, 2012.
- [5] German, R. M. *Sintering, Theory and practice*, John Wiley & Sons, 1996
- [6] German, R. M. *Powder metallurgy science*, Metal Powder Industry Federation, 1990.