

CARACTERIZAÇÃO DA LIGA TI-35NB-2,5SN LAMINADA A QUENTE¹

Carlos Eduardo Celestino de Andrade²
Ammy Müller Souza Carvalho³
Ikaro Arthur Dantas Santos³
Wilton Walter Batista⁴
Sandro Griza⁴

Resumo

Os materiais metálicos biomédicos apresentam notável importância na reconstrução de tecidos estruturais que falharam. Ligas de titânio de menor módulo de elasticidade, produzidas com elementos que proporcionam uma maior biocompatibilidade estão sendo desenvolvidas para aplicações biomédicas. As ligas de Ti-Nb-Sn surgem como alternativa para esta finalidade. No estudo atual, ligas de Ti-35Nb-2,5Sn, foram obtidas por fusão a arco voltaico, solubilizadas a 1.000°C por 12 horas, laminadas a quente com 40% de redução e resfriadas em água. O teor de nitrogênio e oxigênio foi verificado por fusão em ambiente de gás inerte. As microestruturas foram caracterizadas por microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios-X. O comportamento mecânico da liga está associado às fases presentes e ao tratamento térmico e termomecânico ao qual a liga foi submetida.

Palavras chave: Caracterização; Liga Ti-35Nb-2,5Sn; Laminação a quente.

CHARACTERIZATION OF ALLOY TI-35NB-2 5SN LAMINATED HOT

Abstract

Metallic materials exhibit remarkable biomedical importance in the reconstruction of failed structural tissues. Titanium alloys of low elastic modulus, produced with elements that provide a higher biocompatibility are being developed for biomedical application. Ti-Nb-Sn alloys are an alternative for this purpose. In the current study, Ti-35Nb-2 5Sn alloy was obtained by arc melting, solubilized at 1,000°C for 12 hours, hot rolled and cooled in water. The nitrogen and oxygen content was verified by inert gas melting environment. The microstructures were characterized by optical microscopy, scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction. The mechanical behavior of the alloy is associated with the phases and the thermomechanical heat treatment to which the alloy was submitted.

Keywords: Characterization; Alloy Ti-35Nb-2, 5Sn; Hot rolling.

¹ Contribuição técnica ao 68^o Congresso ABM - Internacional, 30 de julho a 2 de agosto de 2013, Belo Horizonte Minas Gerais, Brasil.

² Engenheiro de Materiais, Mestrando, Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (P2CEM), Universidade Federal de Sergipe, São Cristovão, SE, Brasil.

³ Graduando. Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Sergipe, São Cristovão, Brasil.

⁴ Engenheiro de Materiais e Engenheiro Mecânico respectivamente. Prof. Dr., P2CEM, Graduação em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Sergipe, São Cristovão, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

Os materiais metálicos biomédicos apresentam notável importância na reconstrução de tecidos estruturais que falharam. Atualmente, cerca de 70% a 80% de implantes ortopédicos são obtidos a partir de materiais metálicos. No entanto, estes materiais biomédicos apresentam características biofuncionais que precisam ser melhoradas.⁽¹⁾ A seleção de um material a ser empregado como implante ortopédico requer critérios que são determinantes para o sucesso pretendido durante a aplicação. Portanto, para aplicações biomédicas os materiais devem satisfazer a critérios em relação à citotoxicidade, à resistência ao desgaste e compatibilidade em termos físicos e mecânicos com o tecido a ser substituído.

O titânio e suas ligas têm sido empregados, principalmente por apresentarem maior biocompatibilidade e módulo de elasticidade mais coerente com a exigência da aplicação.⁽²⁾ Dentre as várias ligas de titânio, a que possui maior produção comercial é a liga Ti-6Al-4V.⁽³⁾ Isso se deve principalmente as suas características em tração (alto desempenho em tração) e baixa densidade, cerca de 42% menor que o aço. No entanto, essa liga ainda exibe módulo de elasticidade elevado em relação ao do tecido ósseo cortical humano, além de apresentar problemas de citotoxicidade atribuídos aos elementos alumínio e vanádio.^(4,5) Normalmente, a liga Ti-6Al-4V apresenta microestrutura com pequeno montante da fase beta (entre 10% do volume a temperatura ambiente) e grande quantidade de fase alfa, que é dominante (em torno de 90% do volume a temperatura ambiente).⁽⁶⁾

Esse inconveniente pode ser solucionado com a produção de ligas de titânio do tipo β . Atualmente, as normas nacionais de ligas de titânio para uso biomédico contemplam ligas ao alumínio e vanádio além do titânio puro.

Existem poucas normas no contexto nacional e internacional para ligas de titânio do tipo beta. Essas ligas exibem baixos módulos de elasticidades, com o benefício de serem produzidas com elementos que não apresentam citotoxicidade.⁽⁷⁾ Em geral, o nióbio é o elemento betagênico mais amplamente usado e atualmente a concentração crítica é estabelecida em aproximadamente 40% em peso de Nb, necessária para reter a fase β que ocorre em elevadas temperaturas.⁽⁸⁾ O Brasil tem importantes jazidas de nióbio. Então, o desenvolvimento de materiais cujo nióbio seja utilizado como elemento de liga deve ser incentivado.

Atualmente, o estanho tem sido adicionado em pequenos teores as ligas Ti-Nb (2,5% a 4% em peso), com o objetivo de suprimir a transformação martensítica em ligas do sistema Ti-Nb.⁽⁹⁾ A produção de ligas de titânio β estabilizadas com esses elementos tem apresentado grande potencial para aplicação em implantes ortopédicos. Nessas ligas o procedimento termomecânico é fundamental para a determinação das fases estabilizadas e das propriedades mecânicas finais, que é dependente de variáveis como: tempo, temperatura de tratamento, taxa de resfriamento, condições de deformação, e composição química.⁽¹⁰⁻¹²⁾

Na literatura encontram-se registros de ligas do sistema Ti-Nb-Sn que foram submetidas à laminação a frio com níveis de redução da ordem de 90%, e posteriormente tratadas termicamente.⁽¹²⁾ Ao analisar os resultados desses estudos se percebe que ligas do sistema Ti-Nb-Sn sob essa rota de fabricação apresentam elevada relação de resistência mecânica pelo módulo de elasticidade.⁽¹²⁻¹⁵⁾ Porém, observa-se a redução da ductilidade através desses elevados níveis de laminação a frio. Além disso, em uma perspectiva de produção industrial, o processo de redução de 90% a frio pode tornar-se oneroso.

Assim, esse trabalho apresenta como proposta produzir e caracterizar a liga Ti-35Nb-2,5Sn laminada a quente seguida de resfriamento em água e investigar a influência do tratamento termomecânico e térmico na distribuição de fases. Uma vez estabelecida a caracterização da liga, estudos de comportamento mecânico (resistência a tração, fadiga) poderão ser correlacionados com a microestrutura obtida. Estes estudos são importantes para fomentar a futura normatização das ligas para que elas possam ser então produzidas e comercializadas para uso biomédico.

2 MATERIAL E MÉTODOS

O primeiro estágio do trabalho experimental envolveu o corte da matéria – prima Ti e Nb em serra disco Modelo CM 40, em pequenos pedaços. Para composição da liga, foram utilizados os elementos Ti (grau 2), e Nb e Sn com grau de pureza respectivamente (98,5%) e (99,98%). Após o corte dos metais, foi feita a decapagem do titânio, empregando solução composta por água, ácido nítrico (HNO₃) e ácido fluorídrico (HF), na proporção de 1:1:1. Para o Nb, foi preparada solução composta de água, ácido sulfúrico (H₂SO₄), ácido nítrico (HNO₃), ácido fluorídrico (HF) na proporção de 1:1:1:1. O Sn foi adquirido na forma de pequenos grânulos não precisando por tanto ser decapado.

Após a etapa de decapagem, foi realizada a pesagem, em balança analítica, para obter lingotes com 70 gramas. O procedimento de fundição foi realizado em forno marca Analógica modelo AN0270, com atmosfera controlada. Cada dois lingotes de 70 gramas foram refundidos para a obtenção de lingotes de 140 gramas, condição necessária para o procedimento termomecânico.

Os lingotes foram submetidos a tratamentos térmicos de homogeneização à temperatura de 1000°C por período de 12 h. Para tanto, foi utilizado um forno tipo mufla marca INTI e modelo FL 11300, com atmosfera inerte de argônio 5.0 analítico. Transcorrida a etapa de homogeneização os lingotes foram submetidos à laminação a quente a temperatura de 800°C seguida de resfriamento em água, obtendo-se chapas com uma redução de 40% e espessura final de 8 mm. O resfriamento em água iniciou-se 5 s após a laminação, e o valor da taxa de resfriamento entre 650°C e 150°C foi de aproximadamente 200°C/s. Antes de cada passe da laminação, as amostras foram reaquecidas a 800°C por 15 min. A temperatura foi monitorada constantemente com auxílio de termopar instalado em orifício lateral diretamente sobre os lingotes.

A análise por difração de raios-x foi realizada em difratômetro da marca Shimadzu modelo XRD-6000. Para tanto, foi empregada tensão de 40 kV, corrente de 30 mA e intervalo angular de varredura entre $30^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$, utilizando alvo de Cu-K α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$).

Após o processo de laminação a quente o lingote foi cortado e à análise química. O teor de nitrogênio e oxigênio foi verificado por fusão em ambiente de gás inerte em máquina *Inert Gas Fusion Instruments*, Modelo: TC 436, Fabricante – Leco.

Finalmente foi feito um posterior tratamento térmico a 800°C por 15 min, seguido de resfriamento em água de amostras da chapa laminada previamente, a fim de verificar se a transformação de fases é induzida pela deformação ou pelo tratamento térmico.

A preparação para análises microestruturais foi realizada segundo norma específica. As amostras foram embutidas a frio em resina de poli-metil-metacrilato – PMMA, e preparadas para análise, utilizando-se lixas d'água grana 240, 320, 400, 600, 800 e 1200, nesta ordem. O polimento mecânico foi realizado com panos específicos

marca Buhler, com utilização de pasta de diamante nas granulometrias de 6 μm e 3 μm , lubrificado com álcool etílico absoluto. Na sequência foi usada suspensão de alumina de 1 μm em panos de polimento Arotec até a total eliminação de riscos.

O ataque químico Kroll foi empregado para revelar a microestrutura das amostras. Essa solução aquosa é constituída por: 65 ml de água destilada, 5 ml HF (48%) e 30 ml de NHO_3 . Após o ataque químico, as amostras foram analisadas microscopicamente. Para isso, inicialmente foi realizada microscopia óptica em microscópio modelo Carl Zeiss AxioSCOPE A.1. Para análise com um nível de detalhamento maior foi realizada microscopia eletrônico de varredura (MEV) Jeol, modelo JCM 5700.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta a microestrutura da liga e a difração de raios-x, obtidas após tratamentos térmicos de homogeneização da liga Ti-35Nb-2,5Sn a 1.000°C por 12 horas. A análise por microscopia óptica revelou grãos equiaxiais grosseiros e a ausência de precipitados de fase α . Isso se deve ao empobrecimento de elementos estabilizadores da fase α na região de contorno de grão.⁽¹⁶⁾ A análise por difração de raios-x está em concordância com as informações obtidas na microscopia óptica. Picos característicos da fase β . A fase ω foi encontrada, mas em pequeno volume, de tal forma que é difícil de distinguir seu pico do ruído de sinal. Provavelmente o procedimento térmico envolvido durante a produção da liga não foi suficiente para induzir a transformação isotérmica da fase ω para valores em fração volumétrica significativos, isto é, fração volumétrica muito baixa para ser detectada via DRX.^(17,18)

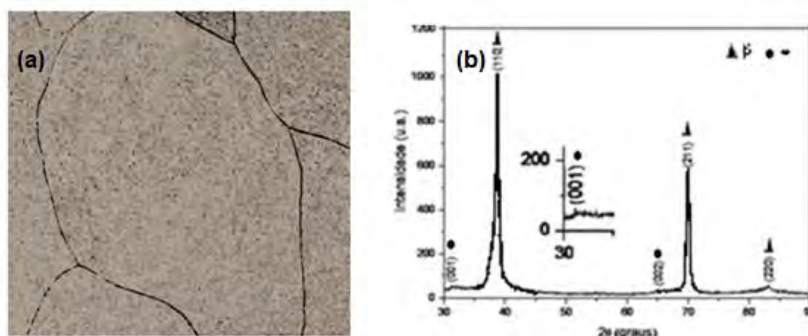


Figura 1. (a) Microscopia óptica da liga após procedimento de homogeneização a 1.000°C por 12 horas. Observam-se grãos grosseiros de beta. Aumento de 200 vezes. Em (b), análise por difração de raios-X.

A Figura 2 ilustra a microscopia óptica da liga após tratamento termomecânico de laminação a quente a temperatura de 800°C seguida de resfriamento em água, obtendo-se chapas com redução de 40% e espessura final de 8 mm. Observa-se a presença de matriz de grãos grosseiros da fase β , e transformação de fase β para α'' . A difração de raios x confirma a presença da fase martensítica acicular α'' . Sabe-se que a transformação de fases em ligas do sistema Ti-Nb-xSn, são dependentes do histórico de fabricação e procedimento térmico e mecânico ao qual essas ligas são submetidas.

A fase martensítica α'' acircular apresenta-se na forma de agulhas orientadas, e esta fase pode ter sido formada durante o procedimento de têmpera em água, após a laminação a quente, uma vez que a taxa de resfriamento elevado pode favorecer a formação da fase α'' .^(12,19) Quando altas taxas de resfriamento são produzidas

verifica-se a transformação de fases de estruturas metaestáveis (fase β , martensita α'' , $\omega_{\text{at\u00e9rmico}}$). No entanto, para imposi\u00e7\u00e3o de baixas taxas de resfriamento, sabe-se que a transforma\u00e7\u00e3o de fases ocorrer\u00e1 em equil\u00edbrio formando as fases β e α . Sendo verificado ainda, contudo, a forma\u00e7\u00e3o de precipitados de $\omega_{\text{isot\u00e9rmico}}$.⁽¹⁹⁾

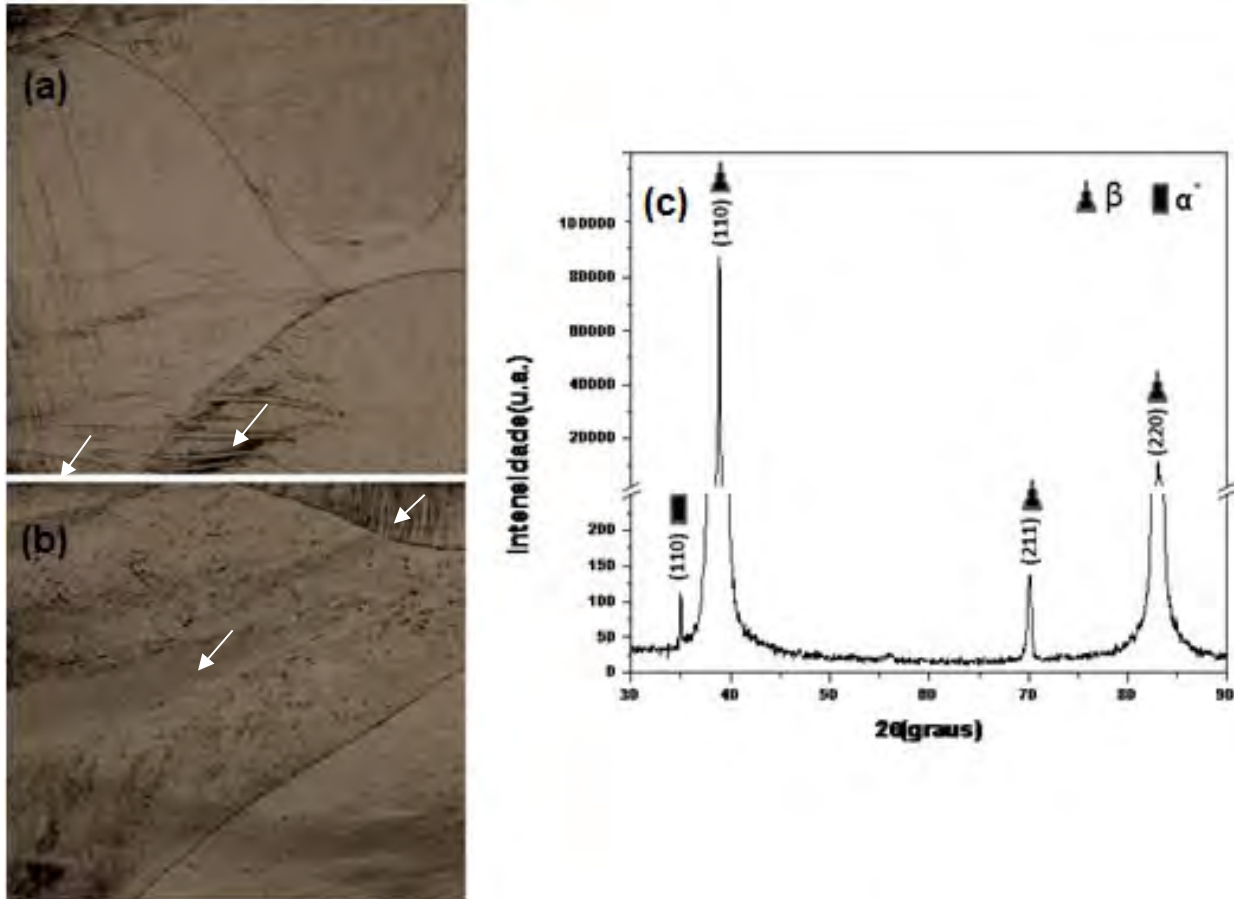


Figura 2. Em (a) e (b) microestrutura da liga ap\u00f3s lamina\u00e7\u00e3o a quente com redu\u00e7\u00e3o de 40% a temperatura de 800°C seguida de resfriamento em \u00e1gua. Observa-se a forma\u00e7\u00e3o da fase beta grosseira e agulhas de alfa duas linhas. Aumento de 50 vezes. Em (c) a respectiva difra\u00e7\u00e3o de raios-x confirmando as fases.

A Figura 3 apresenta a microestrutura da liga na regi\u00e3o pr\u00f3ximo da superf\u00edcie e na regi\u00e3o interna do lingote. Nesta condi\u00e7\u00e3o, de liga laminada a quente com posterior tratamento t\u00e9rmico a 800°C por 15 min, seguido de resfriamento em \u00e1gua, observa-se uma microestrutura composta de gr\u00e3os grosseiros de fase β . O difratograma de raios-X (Figura 3c) obtido confirma a presen\u00e7a da fase β na liga. Estes resultados est\u00e3o coerentes com os dados da literatura, visto que \u00e9 esperado que a adi\u00e7\u00e3o de Sn em ligas do sistema Ti-Nb auxiliem na estabiliza\u00e7\u00e3o da fase β e ajudem a suprimir a ocorr\u00eancia da fase ω .^(7,8) Al\u00e9m disso, o resultado mostra que a forma\u00e7\u00e3o da fase alfa duas linhas obtida anteriormente na lamina\u00e7\u00e3o foi suprimida, ou seja, foi comprovado que a deformação a quente auxiliou na forma\u00e7\u00e3o da fase alfa duas linhas.

A Figura 4 ilustra a metalografia obtida por microsc\u00f3pico eletr\u00f4nico de varredura da liga Ti-35Nb-2,5Sn laminadas a 800°C seguido de resfriamento em \u00e1gua. \u00c9 poss\u00edvel observar com detalhe a morfologia da fase β e α'' .

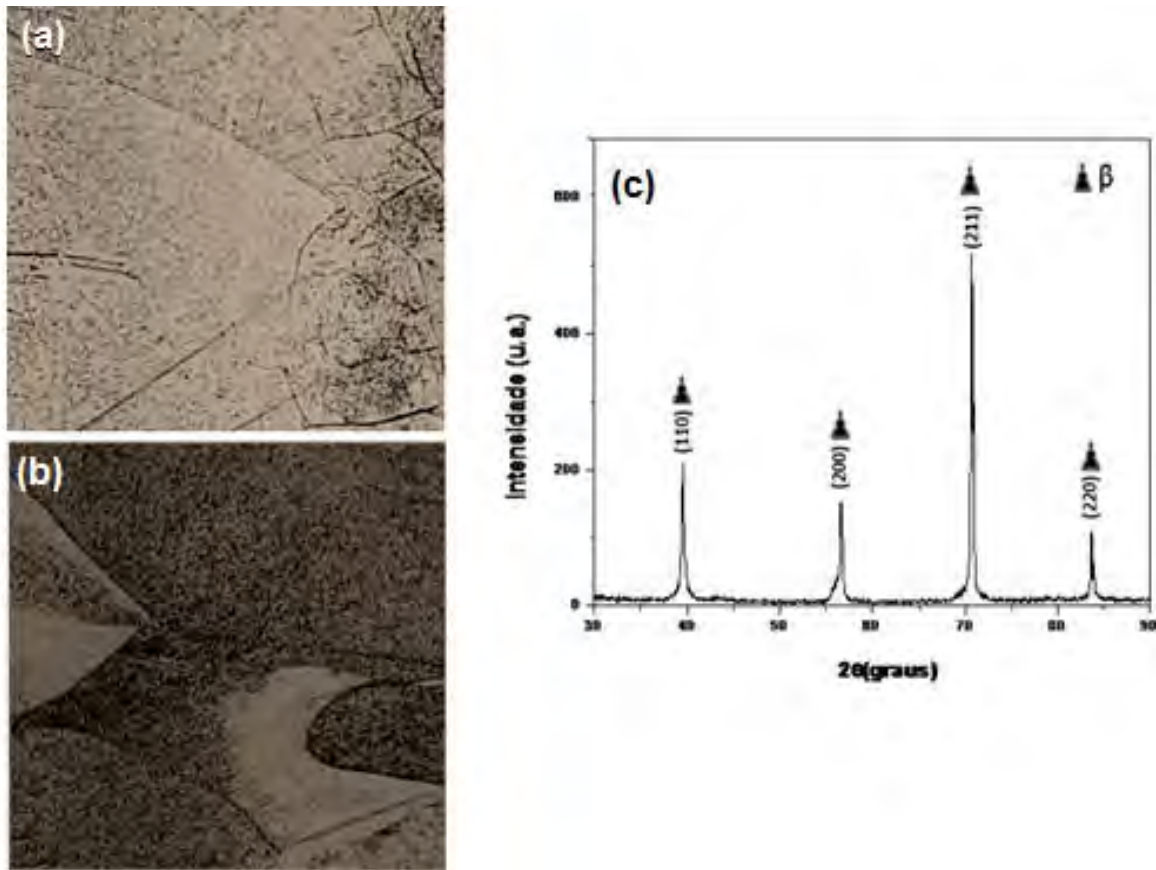


Figura 3. Microestrutura da liga laminada a quente com posterior tratamento térmico a 800°C por 15 min, seguido de resfriamento em água. Em (a) região próxima da superfície e em (b) região interna do lingote. Aumento de 100 e 50 vezes respectivamente. Em (c) a respectiva difração de raios-x mostrando a presença apenas da fase beta.

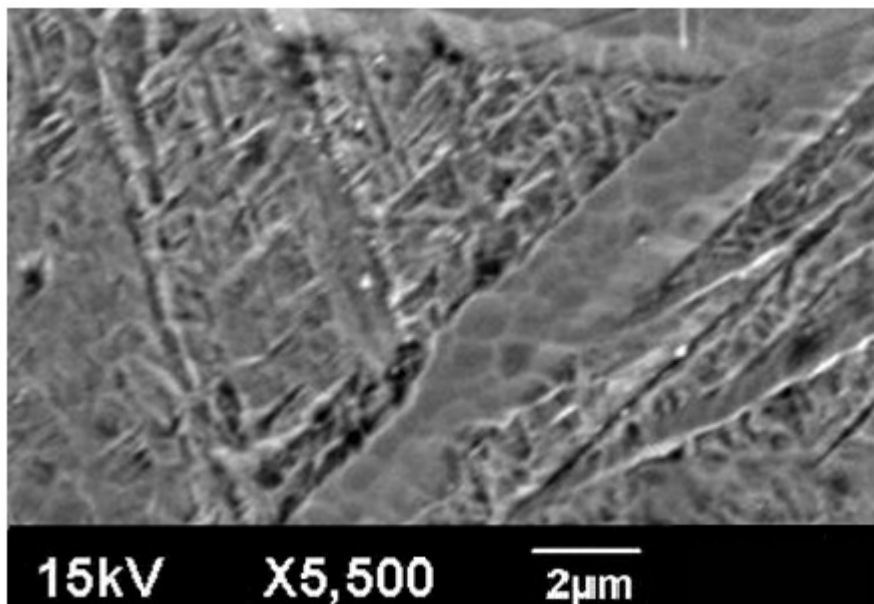


Figura 4. Imagem em MEV da liga laminada a quente e resfriada em água. Observam-se agulhas de alfa duas linhas em matriz beta.

A Tabela 1 mostra a composição química do titânio grau 2. A análise química da amostra Ti-35Nb-2,5Sn (Tabela 2) revelou a manutenção do teor de nitrogênio específico para titânio grau 2, e a elevação do teor de oxigênio de 0,25 para 0,38 em

peso. Isto pode estar associado ao processo de fusão da liga ou contaminação dos elementos nióbio e estanho. O oxigênio intersticialmente dissolvido pode provocar aumento da resistência mecânica, quando em teores elevados.⁽²⁰⁾ Além disso, pode favorecer a formação da fase alfa. Entretanto, é possível supor que este teor encontrado não afeta significativamente o desempenho da liga, uma vez que não foi encontrada a fase alfa e uma vez que o efeito de endurecimento intersticial deve ser mais pronunciado quando com maiores valores de oxigênio.

Tabela 1. Composição química do titânio grau 2⁽²¹⁾

Determinações Composição em peso (%)	Nitrogênio	Oxigênio	Nióbio	Outros	Titânio
	0,03	0,25	-	0,395	Balanço

Tabela 2. Análise química do lingote Ti-35Nb-2,5Sn

Determinações Porcentagem em peso (%)	Nitrogênio	Oxigênio
	0,03	0,38

4 CONCLUSÃO

A adição de Sn em ligas Ti-35Nb promove a estabilização da fase β quando no estado bruto de fusão e homogeneizada. A rota de fabricação empregada para liga Ti-35Nb-2,5Sn proporciona uma microestrutura com grãos grosseiros compostos das fases β e α'' . A fase martensítica acicular é favorecida pela deformação plástica.

Agradecimentos

Os autores agradecem as agências de fomento Fapitec, Capes, Finep e CNPq.

REFERÊNCIAS

- 1 Mitsuo Niinomi, Masaaki Nakai, Junko Hieda. *Development of new metallic alloys for biomedical applications*. Acta Biomaterialia, volume 8, pág.: 3888–3903, 2012.
- 2 Long, M.; Rack, H.J. (1998). Titanium alloys in total joint replacement - a materials science perspective. *Biomaterials*, v.19, p. 1621-1639.
- 3 PEIXOTO, E. M. A. Metal Handbook vol. 15, 10th ed., Castings. Divisão de Estudo de Química, 2006. Disponível em: <http://qnesc.sbq.org.br/online/>. Acesso em: 27 janeiro 2012.
- 4 Zhao, Y.Q. et al. (2009). Effect of major alloying elements on microstructure and mechanical properties of a highly β stabilized titanium alloy. *Journal and Alloys and Compounds*, v.481, p. 190-194.
- 5 Hsu, H.C. et al. (2009). Mechanical properties and deformation behavior of as-cast Ti-Sn alloys. *Journal and Alloys and Compounds*, v.479, p. 390-394.
- 6 HANDBOOK. Fatigue and Fracture Properties of Titanium Alloys. ASM INTERNATIONAL, volume 19, 1996.
- 7 Zhang, D.C. et al. Effect of sn addition on the Microstructure and Superelasticity in Ti-Nb-Mo-Sn Alloys. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, volume 13, pág.: 156-165, 2012.
- 8 – Hanada, S., Matsumoto, H., Watanabe, S. Mechanical compatibility of titanium implants in hard tissue. *International Congress Series*, volume 1284, pág.: 239-247, 2005.
- 9 Ozaki, T., Matsumoto, H., Watanabe, S., Hanada, S., Beta Ti alloys with Young's modulus. *Materials Transactions*, volume 45, pp. 2776-2779, 2004.

- 10 Grosdidie, R.T.; Philippe, M. J. (2000). Deformation induced martensite and superelasticity in a betametastable titanium alloy. *Materials Science Engineering A*, v.291, p. 218-223.
- 11 Cremasco, A. et al. (2011). Correlations between aging heat treatment, ω phase precipitation and mechanical properties of a cast Ti-Nb alloy. *Materials & Design*, v.32, p. 2387-2390.
- 12 Matsumoto, H. et al. (2007). Microstructures and mechanical properties of metastable β TiNbSn alloys cold rolled and heat treated. *Journal of alloys and compounds*, v. 439, p. 145-155.
- 13 Elias, L. M. et al. (2006). Microstructural and mechanical characterization of biomedical Ti-Nb-Zr(-Ta) alloys. *Materials Science & Engineering A*, v.432, p. 108-112.
- 14 Sun, F. et al. (2011). A thermo-mechanical treatment to improve the superelastic performances of biomedical Ti-26Nb and Ti-20Nb-6Zr (at%) alloys. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, v. 4, p. 1864-1872.
- 15 Kim, J. et al. (2005). Shape memory behavior of Ti-22Nb-(0.5-2.0)O(at%) biomedical alloys. *Materials Transactions*, v. 46, p. 852-857.
- 16 Ferrandini, P. L e et al. *Aging response of the Ti-35Nb-7Zr-5Ta and Ti-35Nb-7Ta alloys. Journal of Alloys and Compounds*, volume 433, pág.: 207-210, 2007.
- 17 Teoh, S. H., Fatigue of biomaterials: a review. *International Journal of Fatigue*, volume 22-10, pág.: 825-837, 2000.
- 18 W. A. Wood, *Some Basic Studies of Fatigue in Metals and Fracture*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1959.
- 19 Cremasco, A. et al. (2008). Electrochemical corrosion behavior of a Ti-35Nb alloy for medical prostheses. *Electrochimica Acta*, v.53, p. 4867-4874.
- 20 PETERS, C. L. M. *Titanium and Titanium Alloys – Fundamentals and Applications*. Copyright WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, pág. 379, 2004.
- 21 ASTM B 348, 2005. *American Society for Testing Materials, Philadelphia.* ; Standard Specification for Titanium and Titanium Alloy Bars and Billets. 2005.