

## ANÁLISE DA MICRODUREZA E MICROESTRUTURA DAS LIGAS TI ULTRA FINE GRAINED E TI-6AL-4V\*

Emília dos Santos Monteiro<sup>1</sup>  
Francielly Moura de Souza Soares<sup>2</sup>  
Luíza Braga Ferreira dos Santos<sup>3</sup>  
Paula Anastácia Moraes Cairo Gomes<sup>4</sup>  
Carlos Nelson Elias<sup>5</sup>

### Resumo

O titânio e ligas de titânio são os materiais mais utilizados e os mais adequados para aplicações biomédicas. Suas excelentes propriedades mecânicas e excepcional biocompatibilidade fazem destes materiais, os mais eficientes para fabricação de próteses odontológicas e ortopédicas. Em termos de resistência mecânica, a liga Ti-6Al-4V é uma das ligas mais requeridas para o uso na ortopedia, onde elevados esforços mecânicos são solicitados. Entretanto, a presença dos elementos de liga alumínio e vanádio, que não são biocompatíveis, vem sendo motivo de preocupação para aplicações biomédicas. Além disso, o seu elevado módulo de elasticidade pode provocar incompatibilidade elástica entre o osso e o implante. O Titânio *Ultra fine Grained* (Ti-UFG) surge como uma excelente alternativa para aplicações na ortopedia, pois apresenta resistência mecânica comparável à liga Ti-6Al-4V, além de ser totalmente biocompatível. Sendo assim, propõe-se uma análise das características microestruturais por microscopia óptica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), associando-as às propriedades mecânicas encontradas por meio da microdureza Vickers para estas duas ligas. A microestrutura da liga Ti-6Al-4V observada MO e MEV exibiu uma matriz  $\alpha$  com precipitados globulares da fase  $\beta$ . Entretanto, na MO do Ti-UFG observou-se apenas a fase  $\alpha$ . Em contrapartida, foi possível observar precipitados da fase  $\beta$  por MEV. A microdureza da liga Ti-6Al-4V foi ligeiramente superior ao do Ti-UFG.

**Palavras-chave:** Microestrutura; Microdureza; Ligas de Titânio; Biomateriais.

## MICROHARDNESS AND MICROSTRUCTURE ANALYSIS OF UFG TI AND TI-6AL-4V ALLOYS

### Abstract

Titanium and titanium alloys are the most widely used and most suitable materials for biomedical applications. Its excellent mechanical properties and exceptional biocompatibility make these materials the most efficient for the manufacture of dental and orthopedic prostheses. In terms of mechanical strength, the Ti-6Al-4V alloy is one of the most required alloys for use in orthopedics, where high mechanical strength is required. However, the presence of aluminum and vanadium as alloying elements, which are not biocompatible, has been of concern for biomedical applications of this alloy. Furthermore, its high modulus of elasticity can cause elastic incompatibility between the bone and the implant. Titanium Ultra fine Grained (UFG-Ti) is an excellent alternative for applications in orthopedics, because it has mechanical resistance comparable to the Ti-6Al-4V alloy, and it is fully biocompatible. Therefore, an analysis of the microstructural characteristics by optical microscopy (OM) and scanning electron microscopy (SEM) is proposed, comparing with the mechanical properties found by Vickers microhardness for these two alloys. The microstructure was observed to Ti-6Al-4V alloy in OM and SEM exhibited an  $\alpha$  matrix with globular precipitates of the  $\beta$  phase. On the other hand, in the MO of the UFG-Ti

just the  $\alpha$  phase was observed. In contrast, it was possible to observe  $\beta$ -phase precipitates by SEM. The microhardness of Ti-6Al-4V alloy was slightly higher than of the UFG-Ti.

**Keywords:** [Microstructure; Microhardness; Titanium Alloys; Biomaterials.]

- <sup>1</sup> [Química, Doutoranda em Ciência dos Materiais, Departamento de Ciência dos Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro- RJ, Brasil.
- <sup>2</sup> Tecnóloga em Metalurgia, Mestranda em Ciência dos Materiais, Departamento de Ciência dos Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro- RJ, Brasil.
- <sup>3</sup> Química, Mestranda em Ciência dos Materiais, Departamento de Ciência dos Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro- RJ, Brasil.
- <sup>4</sup> Química, Doutoranda em Ciência dos Materiais, Departamento de Ciência dos Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro- RJ, Brasil.
- <sup>5</sup> Engenheiro Metalúrgico, professor titular, Departamento de Ciência dos Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro- RJ, Brasil.]

## 1 INTRODUÇÃO

O titânio e suas ligas representam uma expressiva demanda no mercado de biomateriais, principalmente para fabricação de próteses ortopédicas e odontológicas. Desde a sua introdução, em 1947, o titânio se destaca devido a suas excelentes propriedades mecânicas, resistência à corrosão e biocompatibilidade. Além disso, o titânio permite a adição de elementos de liga em sua matriz, que alteram algumas propriedades mecânicas, dentre estas, o limite de resistência à tração que pode ser superior a 1000 MPa [1,2].

Uma particularidade importante a respeito das ligas de titânio é a capacidade destes materiais sofrerem transformação alotrópica da fase cristalina hexagonal compacta ( $\alpha$  –  $\alpha$ ) para a fase cristalina cúbica de corpo centrado ( $\beta$  –  $\beta$ ) quando são submetidos a temperaturas superiores ao da linha *solidus* ( $\beta$  *transus*) do diagrama de equilíbrio [3]. Esta transformação alotrópica depende da natureza e da quantidade de elementos de liga adicionados na matriz de titânio, permitindo uma variedade de microestruturas com os mais diversos níveis de resistência mecânica.

Processamentos termomecânicos, também são intensamente utilizados com o objetivo de melhorar as propriedades mecânicas desses materiais, técnicas como a deformação plástica severa (*severe plastic deformation* - SPD), que permite o refinamento do grão até chegarem a ser ultrafinos (*ultrafine-grained* - UFG), estão relacionadas a este tipo de processamento [4, 5]. Uma das técnicas da SPD que vem ganhando destaque, é a extrusão angular em canal (ECAP), seu princípio de funcionamento se baseia em submeter um material a uma grande deformação cisalhante sem modificar a sua espessura, obtendo assim grãos com dimensões nanométricas [6].

As ligas de titânio são classificadas de acordo com a sua microestrutura, sendo elas do tipo  $\alpha$ ,  $\alpha+\beta$  e  $\beta$  (figura 1). Quando são adicionados elementos de liga tais como Al, O, N, C, estes atuam como estabilizadores da fase  $\alpha$ , aumentando a temperatura  $\beta$  *transus*; por outro lado, a adição de Nb, Fe, Mo, V, Ta, etc, estabilizam a fase  $\beta$  estabilizadores e diminuem a temperatura  $\beta$  *transus* [3].

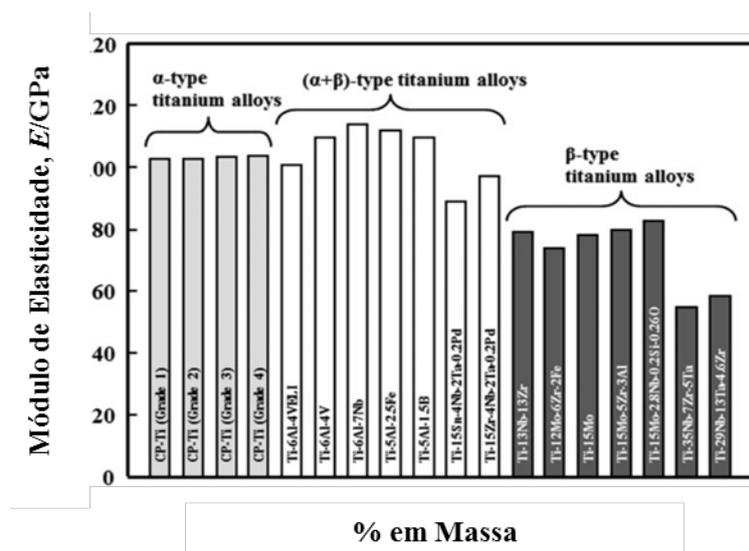


Figura 1. Ligas biomédicas de titânio [3].

A liga Ti-6Al-4V ( $\alpha+\beta$ ), é uma das ligas de titânio mais utilizadas na fabricação de próteses ortopédicas devido às suas propriedades mecânicas, entretanto, ela liga

possui limitações. Um problema frequentemente relatado no uso biomédico desta liga é a presença dos elementos alumínio e vanádio em sua composição, que são elementos de liga tóxicos ao organismo. Outra limitação associada ao seu uso é o elevado módulo de elasticidade (figura 1), que provoca uma incompatibilidade mecânica entre o implante e o osso, induzindo a perda óssea devido ao fenômeno *stress shielding*. Estes fatores fazem com o que a busca por uma nova liga que substitua a liga Ti-6Al-4V seja constante, objetivando que ela possa apresentar propriedades mecânicas semelhantes ou melhores que da liga Ti-6Al-4V e ainda ser totalmente biocompatível [7,8].

Ligas de titânio do tipo  $\beta$ , em que a fase  $\beta$  é estável à temperatura ambiente, fazem parte de uma geração de ligas que vem sendo estudada e desenvolvida para aplicações biomédicas. Estas ligas apresentam grande potencial para substituírem a liga Ti-6Al-4V, principalmente para o uso em dispositivos ortopédicos, área biomédica que demanda materiais com elevadas propriedades mecânicas. Ligas  $\beta$  são de grande interesse porque são ligas compostas por elementos de liga biocompatíveis, apresentam elevada resistência à corrosão, e suas propriedades mecânicas são facilmente manipuladas por tratamentos termomecânicos [9].

Um dos materiais promissores para substituir a liga Ti-6Al-4V nas aplicações ortopédicas é o Ti-UFG, pois seu tratamento por ECAP permite melhorar as propriedades mecânicas, tais como o aumento da resistência mecânica e da plasticidade. A grande vantagem em utilizar Ti-UFG reside no fato de manter a composição química do Ti cp, que nesse caso é biocompatível e osteoindutor [10].

Neste trabalho, propõe-se realizar uma comparação entre o Ti-UFG e a liga Ti-6Al-4V utilizando microscopia eletrônica de varredura e microscopia óptica com contraste de interferência diferencial (DIC) para elucidar as fases presentes e relacioná-las com a dureza do material encontrada pela análise de microdureza Vickers.

## 2 DESENVOLVIMENTO

As amostras das ligas de Ti-UFG e Ti-6Al-4V foram retiradas de barras com diâmetros de 4,73 e 6,33 mm, respectivamente. A barra de Ti-6Al-4V foi recebida no estado como recozida e de Ti-UFG (Ti Gr4) processado termomecânicamente através da deformação plástica severa (SPD) pelo método ECAP. Para as análises de microdureza Vickers, microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura, discos de 1 mm de espessura foram preparados por técnicas convencionais de metalografia, seguindo a sequência: embutimento em resina poliéster; lixamento com lixas de carvão de silício nas granulometrias: 240, 320, 400, 600 e 1200 mesh; polimento mecânico utilizando solução contendo 86,2% de sílica coloidal OPS 9  $\mu\text{m}$ , 13,3 % de  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% V/V, 0,3% de  $\text{HNO}_3$  e 0,2% de HF.

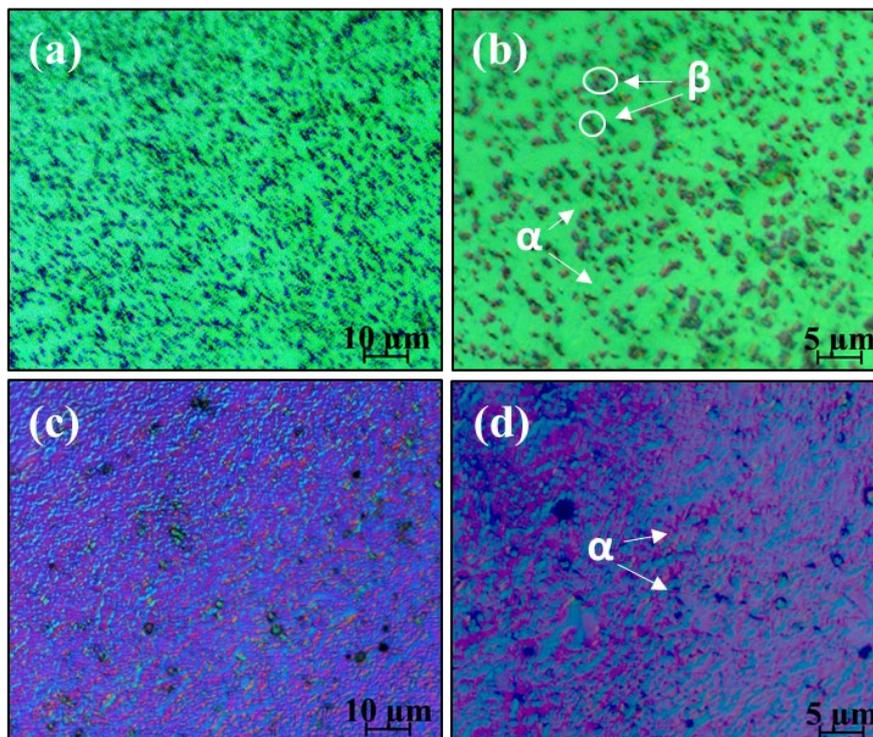
Para revelar a microestrutura foi utilizada uma solução de Kroll (2 mL HF+ 10 mL de  $\text{HNO}_3$  + 88 mL de  $\text{H}_2\text{O}$ ). A microdureza Vickers foi determinada com um microdurômetro Shimadzu da série HMV-G, com o apoio do software AVPAK. Empregou-se a norma ASTM E384-16 com o objetivo de padronizar a técnica de medição. No ensaio de microdureza foi aplicada uma carga de 100g por 15s com a leitura de dez indentações em cada amostra. As micrografias eletrônicas foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura MEV FEG modelo QUANTA 250 FEG, controlado pelo software quantax CrystAlign; foram adotados aumentos até 10.000x. As micrografias ópticas foram adquiridas em um microscópio Zeiss modelo Axio Scope com auxílio do programa Zen Imaging Software versão 2.3 e uma

câmera digital axiocam icc5. Para obter as imagens, foi empregada a microscopia de contraste de interferência diferencial (DIC), nos aumentos de 500x e 1000x.

## 2.1 Análise da Microestrutura por MO e MEV

Mostra-se na figura 2 as imagens obtidas por microscopia óptica das ligas Ti-6Al-4V e Ti UFG. Na figura 2a e 2b observa-se a microestrutura característica da liga Ti-6Al-4V na condição recozida, onde é possível identificar as fases  $\alpha$  e  $\beta$ , tal microestrutura corrobora os dados da literatura [11,12]. Através da microscopia de contraste de interferência diferencial (DIC) foi possível obter um contraste entre as duas fases; verificou-se uma matriz composta pela fase alfa (contraste verde), com precipitados globulares da fase beta homogeneamente distribuídos.

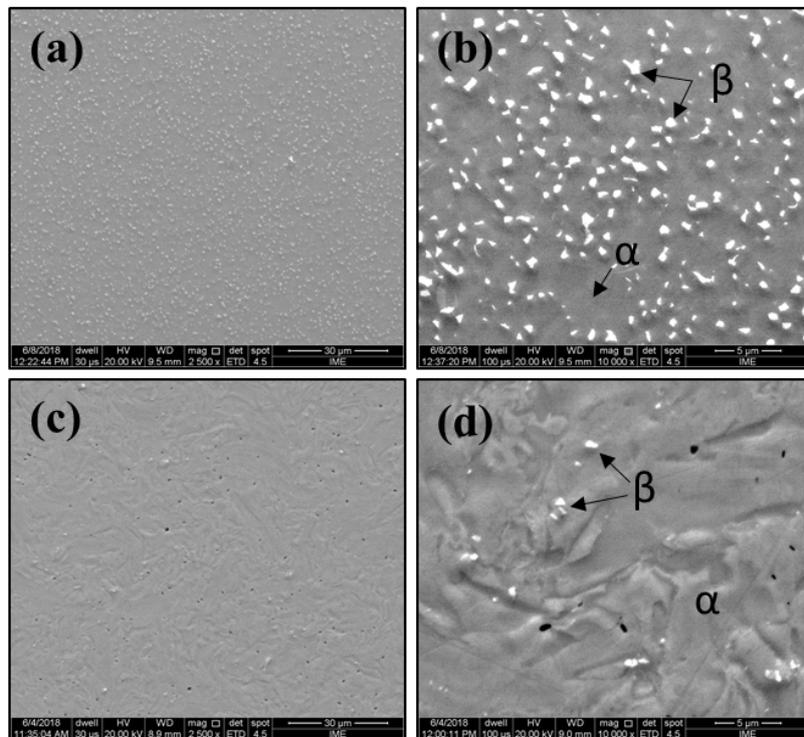
Analisando as micrografias ópticas da liga Ti-UFG na figura 2c e 2d, observa-se uma microestrutura composta inteiramente pela matriz  $\alpha$ . Apenas a fase  $\alpha$  nas ligas de titânio é opticamente ativa, os diferentes contrastes apresentados por DIC para o Ti-UFG representam diferentes orientações cristalográficas da fase  $\alpha$ . Nota-se também nestas micrografias ópticas, a presença de pites provocados pelo ataque ácido, como pode ser observado pelos pontos escuros distribuídos na microestrutura.



**Figura 2.** Microestrutura das ligas adquiridas por microscopia óptica com aumentos de 500x e 1000x. (a) e (b) Ti-6Al-V recozida; (c) e (d) Ti-UFG ECAP-SPD.

A microscopia eletrônica de varredura corrobora os resultados obtidos na microscopia óptica da liga Ti-6Al-4V, em que observa-se a presença de precipitados da fase  $\beta$  na matriz  $\alpha$  da liga; estes precipitados estão indicados na figura 3b. Entretanto, na micrografia eletrônica do Ti-UFG com aumento de 10.000x pode-se notar a presença de alguns precipitados micrométricos que não foram observados por microscopia óptica, possivelmente referente a precipitação da fase  $\beta$ . A precipitação da fase  $\beta$  na matriz  $\alpha$  do Ti-UFG pode estar associada ao

processamento termomecânico pelo qual este material foi submetido. Este tipo de processamento emprega energia térmica e energia mecânica no material, o que pode contribuir na força motriz para que esta fase precipite.



**Figura 3.** Microestrutura das ligas adquiridas por microscopia eletrônica de varredura com aumentos de 2500x e 10.000x. (a) e (b) Ti-6Al-4V recozida; (c) e (d) Ti-UFG ECAP-SPD.

## 2.1 Microdureza Vickers

Na tabela 1 são listados os valores das dez indentações obtidas por microdureza Vickers do Ti UFG e da liga Ti-6Al-4V. A média obtida para o Ti UFG foi de 317 HV, e para a liga Ti-6Al-4V o valor da média foi ligeiramente superior, 345 HV. A diferença nos valores de microdureza destas ligas se dá pela condição de processamento, pela adição de elementos de liga na matriz de titânio e microestrutura obtida para cada uma das ligas.

**Tabela 1.** Microdureza Vickers (HV)

Indentações	Ti-UFG	Ti-6Al-4V	Ti-ECAP [13]	Ti cp Gr4 [13]
Média	317	345	338	124

O processamento termomecânico por ECAP, pelo qual o titânio cp Gr4 foi submetido, influenciou substancialmente na dureza e microestrutura desta liga, permitindo obter uma microestrutura com grãos refinados suficientes para provocar endurecimento do material. É esperado que as propriedades mecânicas do Ti-UFG sejam superiores ao do Ti cp Gr4 convencional, como pode ser verificado no estudo realizado por Sanosh e colaboradores. No trabalho realizado por estes autores foi comparado o desempenho por microdureza Vickers do Ti cp Gr4 com o do titânio de grãos ultrafinos (UFG Ti), como pode ser verificado na tabela 1 [13]. Apesar destes dois materiais apresentarem a fase  $\alpha$  em sua microestrutura, o efeito da diminuição do tamanho de grão possibilita valores de microdureza até três vezes superiores para o Ti-UFG, tal como foi verificado pelos pesquisadores Lim et al [14].

Por outro lado, a liga Ti-6Al-4V apresenta um alto desempenho mecânico devido ao endurecimento por solução sólida e presença de precipitados em sua matriz. Na figura 3 fica evidente a presença de precipitados globulares da fase  $\beta$  na matriz  $\alpha$  que atuam no endurecimento desta liga.

### 3 CONCLUSÃO

A análise comparativa das ligas Ti-UFG e Ti-6Al-V por MO, MEV e microdureza Vickers mostram diferenças tanto na microestrutura quanto na dureza destas ligas.

Utilizando a técnica de DIC foi possível observar as fases presentes nas ligas devido à diferença de contraste entre elas. Na liga Ti-6Al-4V a fase  $\alpha$  assumiu um contraste verde, possibilitando identificar os precipitados da fase  $\beta$ .

As fases  $\alpha$  e  $\beta$  puderam ser observadas na microestrutura da liga Ti-6Al-4V tanto por MO quanto por MEV. A fase  $\beta$  foi encontrada homoganeamente distribuída pela matriz  $\alpha$ . Na liga Ti-UFG apenas a fase  $\alpha$  foi observada por MO, entretanto, por MEV foi possível encontrar precipitados micrométricos característicos da fase  $\beta$ .

O desempenho mecânico obtido por microdureza Vickers foi ligeiramente superior para a liga Ti-6Al-4V. No entanto, o Ti-UFG apresentou resistência mecânica comparável a esta liga, mostrando ser uma excelente escolha para o uso na ortopedia.

### Agradecimentos

Agradecemos as agências de fomento CAPES e CNPq pelos recursos financeiros destinados ao programa de bolsa e à execução deste projeto.

### REFERÊNCIAS

- 1 Khorasani, A. M., Goldberg, M., Doeven, E. H., & Littlefair, G. Titanium in biomedical applications—properties and fabrication: a review. *Journal of Biomaterials and Tissue Engineering*. 2015, 5(8), 593-619.
- 2 Vrancken, B., Thijs, L., Kruth, J. P., & Van Humbeeck, J. Microstructure and mechanical properties of a novel  $\beta$  titanium metallic composite by selective laser melting. *Acta Materialia*. 2014, 68, 150-158.
- 3 Leyens, C., Peters, M. (Eds.). *Titanium and titanium alloys: fundamentals and applications*. John Wiley and Sons. 1ª edição, WILEY-VCH GmbH & Co. KGaA, Alemanha, 2003.
- 4 Semenova, I. P., Raab, G. I., Saitova, L. R., Valiev, R. Z. The effect of equal-channel angular pressing on the structure and mechanical behavior of Ti-6Al-4V alloy. *Materials Science and Engineering: A*. 2004, 387, 805-808.
- 5 Sergueeva, A. V., Stolyarov, V. V., Valiev, R. Z., & Mukherjee, A. K. Advanced mechanical properties of pure titanium with ultrafine grained structure. *Scripta Materialia*. 2001, 45(7), 747-752.
- 6 Stolyarov, V. V., Zhu, Y. T., Lowe, T. C., Valiev, R. Z. Microstructures and properties of ultrafine-grained pure titanium processed by equal-channel angular pressing and cold deformation. *Journal of nanoscience and nanotechnology*. 2001, 1(2), 237-242.

- 7 Carroll, B. E., Palmer, T. A., & Beese, A. M. Anisotropic tensile behavior of Ti-6Al-4V components fabricated with directed energy deposition additive manufacturing. *Acta Materialia*. 2015, 87, 309-320.
- 8 Dallago, M., Fontanari, V., Torresani, E., Leoni, M., Pederzoli, C., Potrich, C., & Benedetti, M. Fatigue and biological properties of Ti-6Al-4V ELI cellular structures with variously arranged cubic cells made by selective laser melting. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*. 2018, 78, 381-394.
- 9 Karasevskaya, O. P., Ivasishin, O. M., Semiatin, S. A., Matviychuk, Y. V. Deformation behavior of beta-titanium alloys. *Materials Science and Engineering: A*. 2003, 354(1-2), 121-132.
- 10 Fernandes, D. J., Elias, C. N., Valiev, R. Z. Properties and performance of ultrafine grained titanium for biomedical applications. *Materials Research*. 2015, 18(6), 1163-1175.
- 11 Brooks, C. R. *Heat Treatment, Structure and Properties of Nonferrous Alloys*. American Society for Metals, Ohio-EUA, 1982, 420p.
- 12 Couto, A. A., Knörich, C. G. Caracterização microestrutural e Mecânica do titânio puro e da liga Ti-6Al-4V utilizada em aplicações biomédicas. XVI Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Porto Alegre - RS, 2004.
- 13 SANOSH, K.P.; BALAKRISHNAN, A.; FRANCIS, L.; KIM, T. N. Vickers and Knoop Micro-hardness Behavior of Coarse and Ultrafine-grained Titanium. *Journal of Materials Science and Technology*, 2010, 26(10), 904-907.
- 14 Hae-Soon Lim, Moon-Jin Hwang, Ha-Na Jeong, Woon-Young Lee, Ho-Jun Song, Yeong-Joon Park. Evaluation of Surface Mechanical Properties and Grindability of Binary Ti Alloys Containing 5 wt % Al, Cr, Sn, and V. *Metals*. 2017, 7, 487, 1-11.