

CARACTERÍSTICAS MECÂNICAS DA LIGA Ti35Nb2Sn LAMINADA A FRIO E ENVELHECIDA*

Tiago Nunes Lima¹
Thiago Figueiredo Azevedo²
Emerson de Andrade Monteiro³
Juan Garcia de Blas⁴
Luiz Carlos Pereira⁵
Sandro Griza⁶

Resumo

Novas ligas de Ti estão sendo desenvolvidas como uma alternativa para aplicação em implantes cirúrgicos e em componentes estruturais por possuírem propriedades atraentes em comparação à liga Ti6Al4V, com destaque ao menor módulo de elasticidade, menor citotoxicidade, maior resistência à corrosão e propriedades mecânicas similares, alta resiliência e elevada formabilidade. Este estudo tem como objetivo observar as características mecânicas de ligas Ti35Nb2Sn deformadas a frio e seguidas de envelhecimento. A liga foi laminada a frio com 80% de redução e envelhecida a 400 °C por 48 horas. Foram realizados ensaios de tração, dureza, metalografia e análise das superfícies de fratura. A liga laminada apresentou uma maior relação de resistência à tração pelo módulo de elasticidade e maior ductilidade do que a liga envelhecida.

Palavras-chave: TiNbSn; Laminação a frio; Propriedades mecânicas; Tratamento térmico.

MECHANICAL CHARACTERISTICS OF Ti35Nb2Sn ALLOY COLD ROLLED AND AGED

Abstract

New Ti alloys are being developed as an alternative for use in surgical implants and structural components since they have attractive properties compared to the Ti6Al4V alloy, as the lower Young's modulus, lower cytotoxicity, higher corrosion resistance and similar mechanical properties, high resilience and high formability. This study aims to observe the mechanical properties of Ti35Nb2Sn alloy cold deformed followed by aging. The alloy was cold-rolled with 80% of reduction and aged at 400 °C for 48 hours. Tensile and hardness tests, metallography and fracture analysis were performed. The rolling alloy showed higher tensile strength to Young's modulus ratio than the aged alloy.

Keywords: TiNbSn; Cold rolling; Mechanical properties; Heat treatment.

¹ Graduando Engenharia de Materiais, Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, Sergipe, Brasil.

² Professor Instituto Federal do Sertão Pernambucano, Serra Talhada, Pernambuco, Brasil; Doutorando em Ciência e Engenharia de Materiais, Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, Sergipe, Brasil.

³ Mestrando em Ciência e Engenharia de Materiais, Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, Sergipe, Brasil.

⁴ Professor Dr. em Metalurgia, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil.

⁵ Professor Dr. em Metalurgia, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil.

⁶ Professor Dr. em Engenharia Mecânica, Orientador, Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, Sergipe, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

Novas ligas de Ti estão sendo desenvolvidas como uma alternativa para aplicação em implantes cirúrgicos e em componentes estruturais por possuírem propriedades atraentes em comparação à liga Ti6Al4V, atualmente a mais empregada, com destaque ao menor módulo de elasticidade, menor citotoxicidade (no caso de implantes), maior resistência à corrosão e propriedades mecânicas similares (resistência à tração e à fadiga), alta resiliência, elevada formabilidade. As buscas recentes por novas composições de ligas de Ti estão sendo mais observadas no campo dos sistemas TiNb e TiNbSn. A literatura apresenta vários estudos desta área, apresentando a relação de dependência entre módulo de elasticidade e a porcentagem de Nb na liga de TiNb. Foi observado que as composições onde obtemos menores módulos de elasticidade estão compreendidas entre 10-20% e entre 35-50% em peso [1-3].

A literatura relata o comportamento de uma liga de titânio de composição Ti35Nb4Sn submetida à laminação a frio e subsequente tratamento térmico, com o objetivo de obter um material que exibisse, simultaneamente, baixo módulo de elasticidade e alta resistência mecânica. Os resultados mostraram que as amostras laminadas e tratadas termicamente exibiram um tamanho de grão refinado devido à transformação da fase α para a fase β . Eles obtiveram ligas com módulo da ordem de 52 GPa de baixa tenacidade e observaram ainda, que a resistência mecânica da liga aumentou consideravelmente [1]. O processo de deformação a frio é o mais utilizado para processamento termomecânico de ligas de Ti, onde estudos relatam a influência da deformação a frio e posterior tratamento térmico na microestrutura de ligas de Ti35Nb4Sn. Nestes estudos, foram aplicados 30-90% de redução a frio e observaram o surgimento de transformação martensítica induzida por deformação. O posterior tratamento térmico de solubilização e envelhecimento permitiu obter uma microestrutura de fase α'' com alta relação de resistência mecânica por módulo de elasticidade, mas com redução da tenacidade por causa do alto grau de encruamento da liga [1,2; 4-6].

O objetivo do presente estudo consiste na fabricação, tratamentos térmicos, transformação mecânica a frio e obtenção das propriedades mecânicas da liga TiNbSn laminada a frio.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

O desenvolvimento para a preparação da liga Ti35Nb2Sn foi realizado através da fusão dos elementos em forno a arco voltaico, como base na rota de processo a seguir:

2.1 Preparação e Obtenção das Ligas

Para preparação da liga, inicialmente foi feita uma seleção das matérias-primas: Titânio, Nióbio e Estanho foram seccionados em pequenos fragmentos para melhor distribuição no cadinho de cobre do forno de fusão. O grau de pureza do Ti, Sn e Nb foi de 99,9%.

Na etapa seguinte foi realizada a obtenção das ligas através da fusão dos elementos. Foi utilizado um forno a arco voltaico do modelo *Analógica Instrumental e Controle modelo AN9270*, composto de um cadinho de cobre com câmara de parede dupla de aço inoxidável austenítico para refrigeração com água e uma abertura em

forma de janela que permite a visualização do lingote durante o processo. Para ignição do arco o forno dispõe de um eletrodo não consumível de tungstênio, submetido a uma atmosfera de argônio puro (99,99%).

Para melhor homogeneização das ligas, foram preparados 6 lingotes de 70g cada, pesados em balança analítica, seguindo o critério em massa das composições dos elementos de cada tipo de liga, sendo Ti = 44,1g, Nb = 24,5g e Sn = 1,4g.

Estes lingotes foram homogeneizados através de seis fusões para uma completa mistura dos elementos. De posse de seis lingotes com 70g, estes foram encaminhados para tratamento térmico de homogeneização e solubilização.

2.2 Tratamentos Térmicos de Homogeneização e Solubilização

O objetivo do tratamento térmico realizado nos lingotes foi eliminar as heterogeneidades resultantes do processo de solidificação das ligas fabricadas.

A homogeneização dos lingotes se deu em uma temperatura de 1000 °C durante 4 horas resfriado ao forno. A solubilização dos lingotes foi realizada a 850 °C durante 15 minutos, seguido de têmpera em gelo a 0 °C, garantindo a presença de fase β . O forno utilizado para este processo foi o JUNG modelo 7013 tipo Mufla.

Para deformar os materiais foi empregado o processo de laminação a frio e foi realizado em duas etapas. Primeiramente foi aplicada uma laminação a quente a 850 °C para uniformizar a espessura da chapa retangular de 14 mm para 10 mm, seguida de um tratamento térmico de solubilização resfriando em gelo a 0 °C, com o objetivo novamente de manter a fase β . Em seguida, foi realizada uma laminação a frio com redução verdadeira de 80%, com passes de 8, 6 e finalmente 4,5 mm de espessura, com o objetivo de refino de grão.

Em seguida, metade do material laminado foi submetido a um processo de envelhecimento. Este processo foi feito no mesmo forno tipo Mufla em 400°C durante 48 horas, com o objetivo de precipitação de novas fases.

2.3 Análises por Difractometria de Raios-X

A determinação das fases presentes foi feita através da análise por difração de raios-X. Foi utilizado um difratômetro da Shimadzu modelo XRD-6000. Foram atribuídos os seguintes parâmetros: tensão de 40kV, corrente de 30mA e uma varredura angular no intervalo entre $30^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$, com alvo de Cu-K α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$). A identificação das fases foi feita com base nos dados do JCPDS (*Joint Committee of Powder Diffraction Standards*).

2.4 Análises por Microscopia Óptica (MO)

A análise metalográfica foi realizada de acordo com o procedimento descrito pela ASM Handbook Metals Vol.9 [7]. As amostras foram selecionadas na direção longitudinal de trabalho a frio e no plano da espessura das chapas. As amostras foram cortadas em disco abrasivo refrigerado e embutidas em resinas a quente de baquelite, lixadas com lixas de SiC de grana 120 até 1500 Mesh. O polimento foi feito em politriz Arotec modelo Aropol-V2 utilizando pasta de diamante abrasiva nas granulometrias de 6 μm a 1 μm , com lubrificação em álcool etílico. Para revelação da microestrutura, o ataque químico realizado foi o Kroll (6 mL de HNO₃, 3 mL de HF e 91 mL de H₂O). Para análise microestrutural das amostras e aquisição das imagens foi utilizado microscópio óptico modelo Leica DM 2500 M.

2.5 Ensaios de Microdureza Vickers

Os ensaios de microdureza Vickers foram realizados nas amostras previamente preparadas para metalografia. Os ensaios foram feitos conforme os procedimentos da norma ASTM E92 [9]. Na determinação da microdureza Vickers foram realizados 5 indentações com 1000g de carga durante 15 segundos e tirada a média e desvio padrão. Os ensaios foram realizados em duas amostras de cada condição de processo. O equipamento utilizado para medição da dureza foi o Microdurômetro Vickers Tester FM-800.

2.6 Ensaios Mecânicos

Através dos ensaios de tração é possível obter as propriedades mecânicas de limite de escoamento, limite de resistência à tração, alongamento percentual e redução de área. As dimensões do corpo de prova foram 40 mm de comprimento, raio de concordância de 12,5 mm, seção útil de 4 mm por 4 mm e base de medida de 8 mm (Figura 1). Foram usinados 5 corpos de provas no sentido longitudinal à laminação. Para a realização dos ensaios mecânicos utilizou-se um equipamento INSTRON 3367, com célula de carga de 30 kN, à temperatura ambiente e seguindo o descrito na norma ASTM E8/E8M [8]. A velocidade de deslocamento foi de 1 mm/min.

Para a obtenção do módulo de elasticidade foram colocados extensômetros de resistência elétrica “Strain Gages” nos corpos-de-prova de tração na direção axial. Na etapa de colagem dos strain gages, as seções úteis dos corpos-de-prova foram lixadas até 600 Mesh. O procedimento de ensaio consistiu em aplicar carga equivalente a 100 MPa e adquirir a deformação resultante em um aquisitor de dados LINX - modelo ADS 2000. Utilizou-se $\frac{1}{4}$ de ponte, 120 Ω e 60Hz como parâmetros para aquisição. O módulo então foi adquirido através da relação entre a tensão de 100 MPa e a deformação medida. O valor de 100 MPa foi selecionado porque encontra-se abaixo do escoamento da liga.

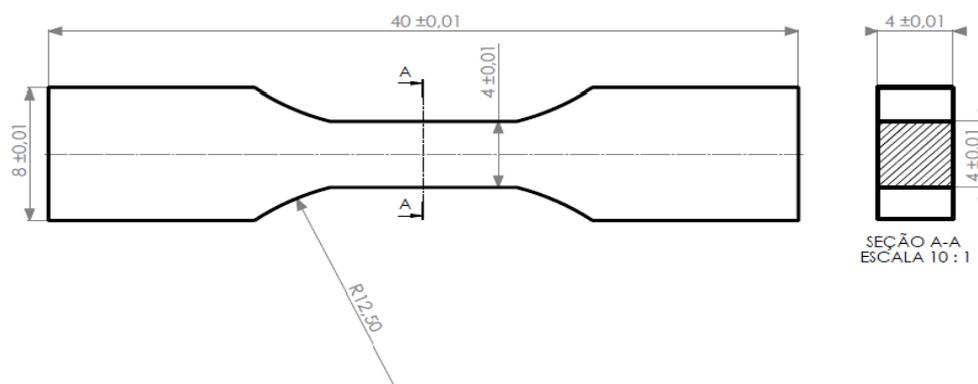


Figura 1. Dimensões do corpo de prova de tração.

2.7 Análises das Superfícies de Fratura

As análises dos micromecanismos de fratura encontradas nas superfícies de fraturas dos corpos de prova de tração ensaiados foram realizadas em microscópio eletrônico de varredura da JEOL modelo JCM-5700 Carry Scope e a análise macroscópica de fratura foi feita em lupa Zeiss Stemi 2000-C.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização Microestrutural

As Figuras 2 e 3 mostram as caracterizações microestruturais das ligas Ti35Nb2Sn laminada e envelhecida, respectivamente. A análise de DRX revela a presença das fases β , α'' e ω para ambas as ligas laminadas e envelhecidas, mesmas fases encontradas no estudo de Cremasco [10], onde foi observada a presença das fases β , α'' e ω na liga Ti35Nb2Sn deformada plasticamente com 46% de redução. Essa redução de engenharia corresponde aproximadamente à redução de 80 % aplicada no presente estudo. Não foi observada grande diferença microestrutural entre as amostras das duas condições de processo. Ambas as microestruturas apresentam aspecto de liga severamente deformada, com a presença de grãos beta alongados, bandas de deformação e agulhas da fase α'' distribuídas e alongadas em direção à laminação. Isso indica que a “inércia” do envelhecimento não foi suficiente para provocar a recristalização estática da liga. A liga envelhecida também apresenta uma grande quantidade de bandas de deformação e agulhas de fase α'' . A fase ω , por sua vez, foi identificada pela difração, mas reconhecidamente ela não é percebida em baixa magnificação assim como a obtida por microscopia óptica.

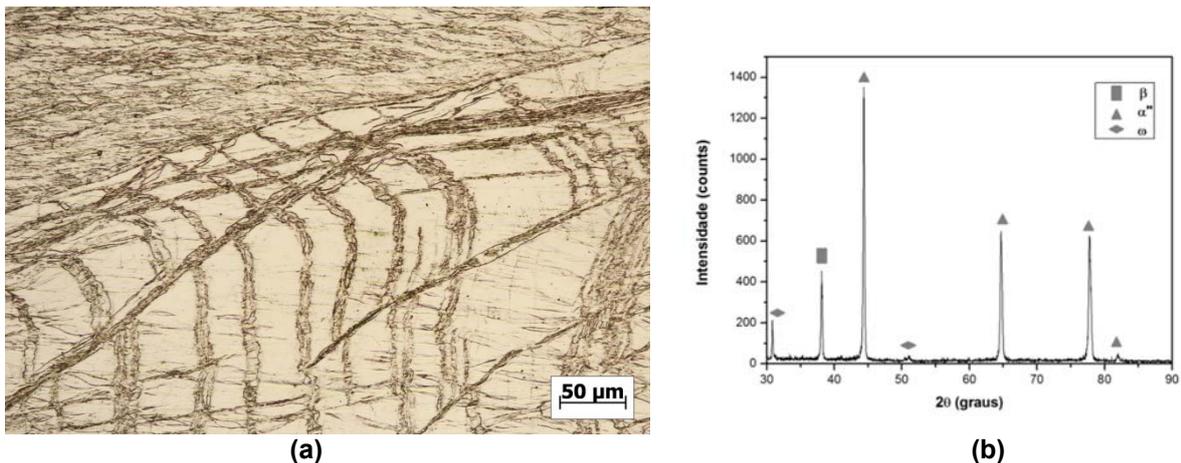


Figura 2. Micrografia (a) e difratograma de raios-X (b) da liga Ti35Nb2Sn laminada.

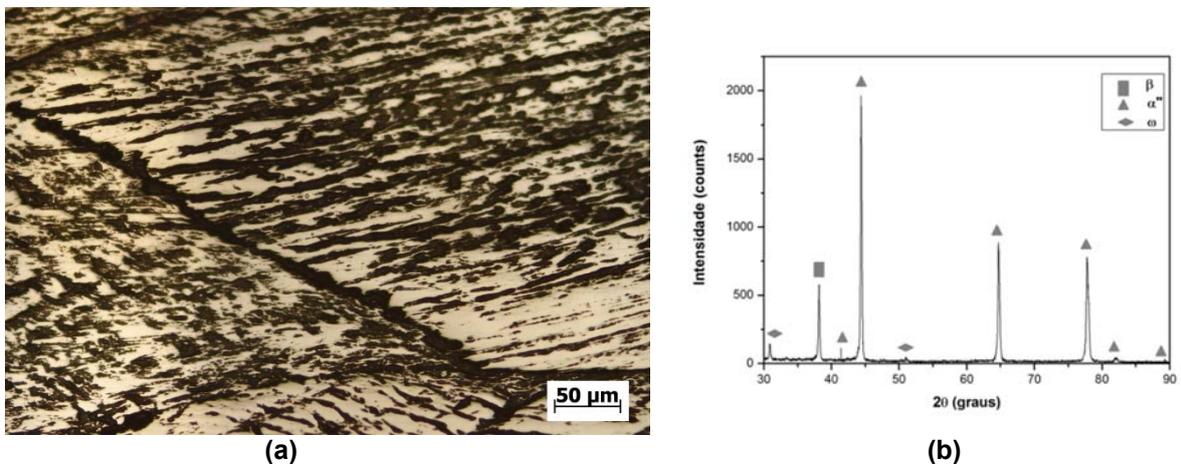


Figura 3. Micrografia (a) e difratograma de raios-X (b) da liga Ti35Nb2Sn envelhecida.

3.2 Ensaios Mecânicos

As propriedades mecânicas obtidas através do ensaio de tração na liga Ti35Nb2Sn foram o módulo de elasticidade (E), alongamento percentual (%Al), redução percentual da área (%Ra), coeficiente de encruamento (n), limite de resistência à tração ($\sigma_{\text{máx}}$), limite de escoamento (σ_{y1} e σ_{y2}) ambos determinados através da ASTM E8 pelo método offset (0,5%), Tabela 1. O método offset para σ_{y1} foi realizado plotando uma reta paralela a curva de tração e defasada em 0,5% da deformação de fratura, obtendo o primeiro valor da tensão de escoamento. Para σ_{y2} partiu-se do mesmo princípio, só que tomando como origem o primeiro limite de escoamento [11]. Para estas ligas é observado duplo limite de escoamento, o primeiro limite de escoamento (σ_{y1}) está correlacionado à transformação martensítica induzida por deformação e o segundo limite de escoamento (σ_{y2}) está associado ao início do movimento das discordâncias [11].

Tabela 1. Resultados dos ensaios mecânicos.

Liga	Al (%)		RA (%)		E (GPa)		Dureza (HV)	
	Média	D.P.	Média	D.P.	Média	D.P.	Média	D.P.
L	13,75	2,96	26,33	4,67	43,80	2,97	231,60	9,4
E	7,50	2,04	1,93	0,25	77,50	9,36	405,40	16,20

Liga	σ_1 (MPa)		σ_2 (MPa)		$\sigma_{\text{máx}}$ (MPa)		n	
	Média	D.P.	Média	D.P.	Média	D.P.	Média	D.P.
L	162,84	22,47	256,00	33,80	678,08	10,44	0,60	0,05
E	167,96	27,70	226,67	37,53	639,72	-	0,57	0,08

L = Laminado; E = Envelhecido; D. P. = Desvio Padrão

Através do ensaio de tração realizado podemos concluir que a liga laminada é bem mais dúctil, como podemos ver do maior alongamento percentual e da maior redução percentual da área em comparação com a liga envelhecida. A resistência a tração da liga laminada foi superior, porém, a dureza da liga envelhecida foi maior. Isso ocorreu pela quebra de alguns corpos de prova fora da seção útil. Sendo assim, mais ensaios de tração precisam ser realizados para confirmar esse resultado. O módulo de elasticidade da liga laminada foi menor do que a liga após o envelhecimento. Este módulo da liga laminada é um resultado promissor, pois o valor de 44 GPa encontrado é inferior mesmo se comparado ao resultado de outras ligas de baixo módulo que se encontra na literatura. Outro resultado importante é o coeficiente de encruamento “n” elevado, que tem sido encontrado nos sistemas TiNbSn. Esse coeficiente representa o quanto aumenta a resistência local do material quando da deformação. Chapas de metais de elevado coeficiente de encruamento são próprias para processos de estampagem por estiramento ou repuxo.

3.3 Ensaios de Microdureza Vickers

Os resultados de microdureza Vickers de duas amostras de cada uma das ligas Ti35Nb2Sn laminada e envelhecida estão apresentados na Tabela 1. Foi observado um aumento da dureza da liga Ti35NbSn após o tratamento térmico de envelhecimento de quase o dobro em comparação com a liga laminada. O envelhecimento não permitiu a recristalização da liga, mas sim a recuperação e a formação de maior quantidade de finos precipitados de fase ω coerentes. O

aumento de dureza e redução de ductilidade é uma evidência dessa formação, apesar dela não ser verificada por metalografia e de que sua variação de fração volumétrica é tão pequena que nem a difração permite verificar essa variação. Finos precipitados dispersos da fase ω funcionam como barreiras ao movimento de discordâncias, reduzindo a ductilidade e aumentando a dureza da liga.

3.4 Análises das Superfícies de Fratura

Através da análise da superfície de fratura dos corpos de prova de tração ensaiados, podemos confirmar a alteração da ductilidade das ligas. Foram observados micromecanismos de fratura predominantes na zona fibrosa de ambas as condições de processo o coalescimento de microcavidades, Figuras 4 e 5. No entanto, na liga laminada apresentou a formação de microcavidades mais profundas e maiores do que a liga envelhecida. Isso está em acordo com os resultados de ductilidade, a liga laminada é mais dúctil do que a liga envelhecida, como podemos ver nos resultados do ensaio de tração da Tabela 1.

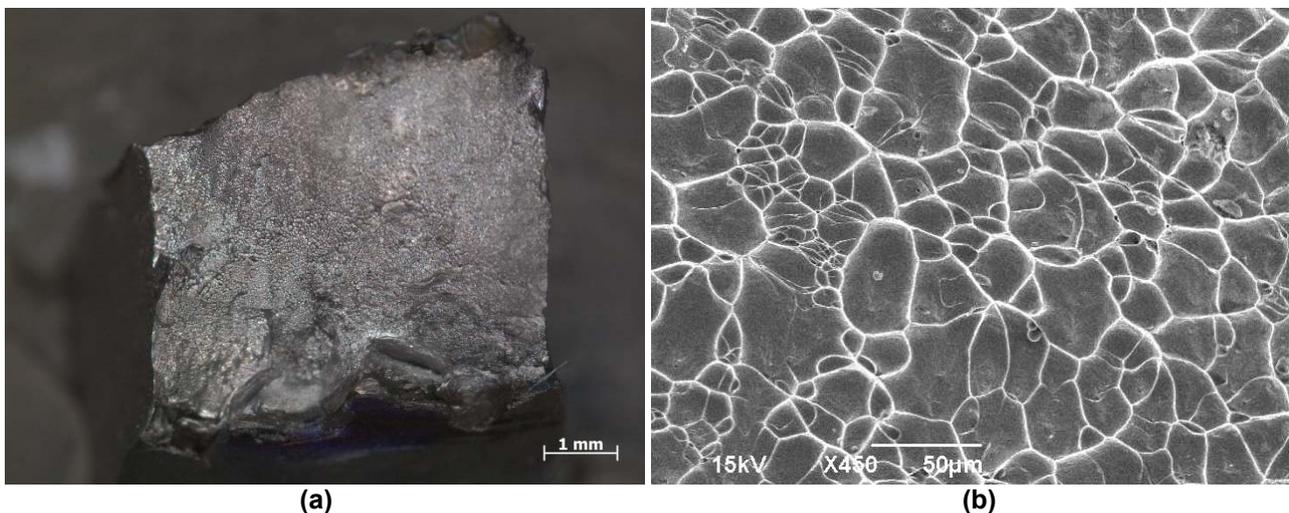


Figura 4. Imagem da Lupa (a) e do MEV (b) da liga Ti35Nb2Sn laminada.

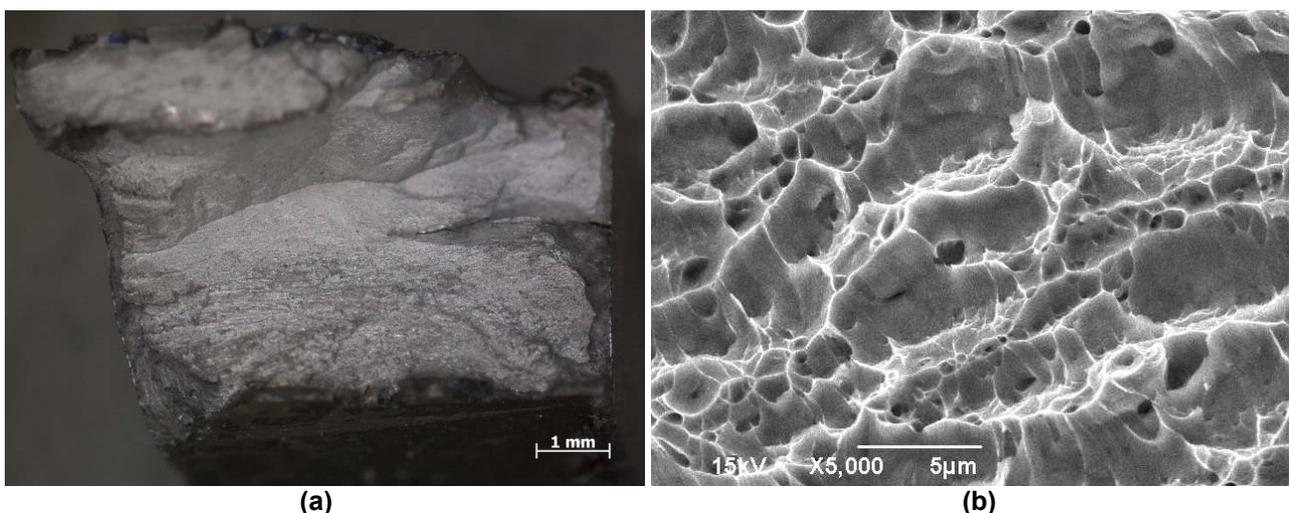


Figura 5. Imagem da Lupa (a) e do MEV (b) da liga Ti35Nb2Sn envelhecida.

4 CONCLUSÃO

O presente estudo tratou das propriedades mecânicas da liga Ti35Nb2Sn laminada com 80% de deformação a frio e posteriormente envelhecida por 48 horas. Ambas as condições produziram as mesmas fases em suas microestruturas: β , α'' e ω . Porém, a liga laminada apresenta maior valor de resistência à tração, maior ductilidade, menor dureza e menor módulo de elasticidade. A liga laminada possui uma maior ductilidade em comparação com a liga após o envelhecimento porque o envelhecimento produz finos precipitados coerentes de ω .

Agradecimentos

Os autores deste trabalho agradecem as agências de financiamento CAPES, CNPq, FINEP e FAPITEC e a CBMM pelo fornecimento do Nióbio.

REFERÊNCIAS

- 1 Matsumoto, H. et al., Beta TiNbSn alloys with low young's modulus and high strength. Materials Transactions, v.46, pp. 1070-1078, 2005;
- 2 Hanada, S. et. al. Fabrication of a high-performance hip prosthetic stem using β Ti-33.6Nb-4Sn. Journal of the mechanical behavior of biomedical materials V.30 pp. 140-149, 2014;
- 3 Ozaki, T. et al. Beta Ti alloys with low Young's Modulus. Materials Transactions, v. 45, pp. 2776-2779, 2004;
- 4 Matsumoto, H. et al. Microstructures and mechanical properties of metastable β TiNbSn alloys cold rolled and heat treated. Journal of alloys and compounds, v. 439, pp. 145-155, 2007;
- 5 Paradkar A. et, al. Influence of volume fraction of primary α'' on the fracture toughness of Ti-Al-Nb alloy undergoing stress-induced martensitic transformation. Materials Science and Engineering A 49 pp. 390-396, 2008;
- 6 Wang Y. et. al. Influence of cold rolling and ageing treatment on microstructure and mechanical properties of Ti-30Nb-5Ta-6Zr alloy. Journal of the mechanical behavior of biomedical materials V.27 pp. 33-42, 2013.
- 7 ASM Handbook Metals vol. 9, Metallography and Microstructures, ASM International, 10th Edition Metals Handbook, published in 1991.
- 8 ASTM E 8M: American Society for Testing Materials. Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials , 2001.
- 9 ASTM E92: American Society for Testing Materials, Philadelphia. E92; Standard Test Method for Vickers Hardness of Metallic Materials, 2003.
- 10 Alessandra Cremasco. Deformação plástica a frio, transformações de fases e propriedades mecânicas de ligas Ti-Nb-Sn para uso biomédico. Tese de doutorado apresentado à Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas, para obtenção do título de Doutora em Engenharia Mecânica na área de Materiais e Processos de Fabricação. Campinas, 20 de Julho de 2012.
- 11 Griza S., de Souza Sá D. H. G., Batista W.W., de Blas J. C. G., Pereira L., C., Microstructure and mechanical properties of hot rolled TiNbSn alloys - Materials and Design V.56 pp. 200-208, 2014;