

# CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DA LIGA TI-20NB EM SEU ESTADO BRUTO DE FUSÃO\*

*Pedro Enrique Monforte Brandão Marques<sup>1</sup>*

*Mateus Carneiro Porto<sup>1</sup>*

*Hendrick Villela Carrijo<sup>2</sup>*

*Adriana da Cunha Rocha<sup>3</sup>*

## **Resumo**

Entre as ligas de titânio, a adição de Nb em faixas de composições determinadas pode favorecer a redução do módulo elástico do material, um fator interessante para sua aplicação em próteses. Entre essas composições, as ligas com 17,5-25%Nb apresentam estrutura predominantemente dominada pela fase  $\alpha''$ . O objetivo desse trabalho foi caracterizar a liga Ti-20Nb em seu estado bruto de fusão para analisar a distribuição de fases gerada pela adição de Nb nessa composição na microestrutura da liga fundida. Para isso foi conduzida microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-x (DRX) e microdureza. As imagens obtidas por MO revelaram granulometria grosseira e estruturas dendríticas equiaxiais. Com MEV observou-se morfologia característica de fase martensítica, corroborando com o resultado do DRX que indicou a presença completa de fase  $\alpha''$ . Assim, pode-se concluir que a transformação martensítica  $\beta \rightarrow \alpha''$  foi completa, suprimindo a formação da fase  $\alpha$  prevista no equilíbrio.

**Palavras-chave:** Ligas de titânio; Caracterização microestrutural; Biomateriais metálicos; Previsão de fases.

## **MICROSTRUCTURAL CHARACTERIZATION OF AS-CAST TI-20NB ALLOY**

### **Abstract**

Among the titanium alloys, the addition of Nb in bands of determined compositions can favor the reduction of the elastic modulus of the material, an interesting factor for its application in prosthetics. Among these compositions, the alloys with 17,5-25%Nb present structure predominantly dominated by the phase  $\alpha''$ . The objective of this work was to characterize the Ti-20Nb alloy in its as cast state to analyze the phase distribution generated by the addition of Nb in this composition in the microstructure of the cast alloy. To accomplish so optical microscopy (OM), electronic microscopy (SEM), x-ray diffraction (XRD) and micro hardness analyses were conducted. OM images showed coarse grain and equiaxial dendritic structure. SEM images depict very typical martensitic morphology, in agreement to XRD analysis that indicated the complete presence of  $\alpha''$  phase. Therefore, results show that  $\alpha$  phase predicted in equilibrium diagram was completely suppressed by martensitic transformation  $\beta \rightarrow \alpha''$ .

**Keywords:** Titanium alloys; Microstructural characterization; Metallic biomaterials; Phase prediction

<sup>1</sup> *Graduando em Engenharia de Materiais, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.*

<sup>2</sup> *Graduando em Engenharia Metalúrgica, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.*

<sup>3</sup> *D.Sc., professora DEMM/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.*

## 1 INTRODUÇÃO

No campo da metalurgia das ligas não ferrosas, as ligas de titânio apresentam um papel de destaque por conta de seu conjunto atrativo de propriedades. Entre essas estão sua baixa densidade, alta biocompatibilidade, alta resistência à corrosão e excelentes propriedades mecânicas. Por essa razão, seu campo de aplicações vem aumentando nas últimas décadas. A Figura 1 mostra um levantamento realizado usando a base de dados SCOPUS, mostrando o número de publicações científicas com o tema “titanium alloys” por ano. Pode-se observar um crescimento contínuo desse campo de pesquisa desde seu início na década de 50 [1], com um aumento acentuado de publicações na última década, o que indica uma expansão vertiginosa do interesse acadêmico e da indústria em produtos baseados nessas ligas.

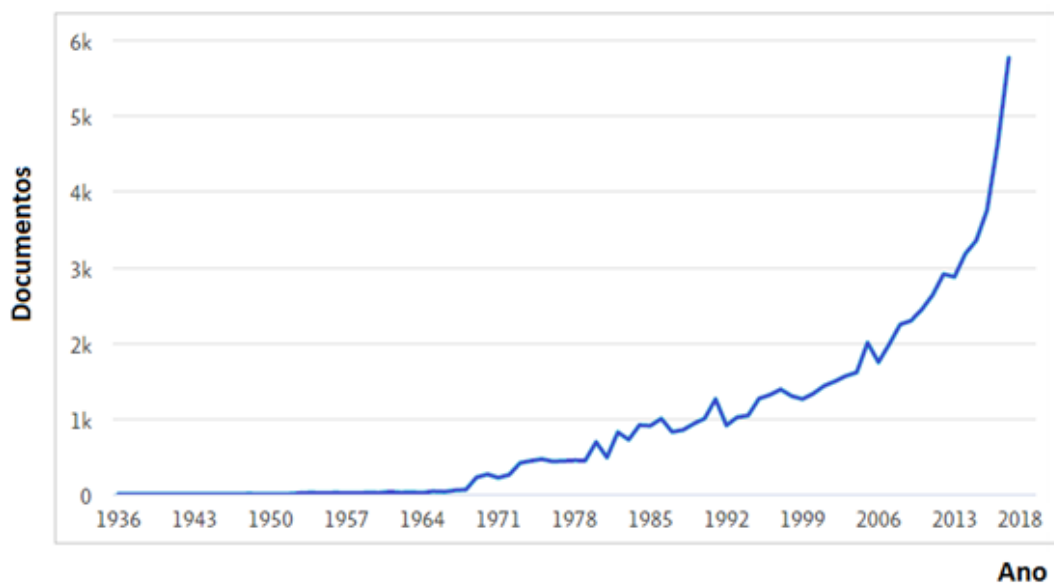


Figura 1. Número de publicações científicas com o tema “ligas de titânio” por ano.

Entre esses campos de aplicações, as ligas de titânio vêm se consolidando como um dos materiais metálicos mais atrativos para a área biomédica, principalmente como próteses. Diversas composições podem ser aplicadas como coroas e pontes odontológicas, implantes dentais, placas para cirurgias maxilofaciais e usos de maior requisição de resistência como próteses femorais, onde são largamente aplicadas ligas de composição Ti-6Al-4V [2]. Todavia, estudos das últimas décadas relacionaram uma série de impactos fisiológicos deletérios como mal de Alzheimer e outras condições neurológicas à toxicidade da emissão de íons de alumínio e vanádio no organismo humano [1]. Essa descoberta levou à busca de elementos de liga alternativos de maior biocompatibilidade como Nb, Ta e Zr que reduzissem esses efeitos sem comprometer as propriedades mecânicas das ligas de titânio e, em certos casos, acentuá-las [1].

Nesse sentido, as ligas de Ti-Nb vêm demonstrando grande potencial como alternativas viáveis, não apenas pela ausência de elementos tóxicos, mas também por apresentar baixos módulos elásticos [1]. Embora as ligas de titânio convencionais já apresentem valores de rigidez mais próximos dos ossos humanos em relação a outras ligas metálicas, a disparidade dessa propriedade entre os dois materiais é responsável por uma condição extremamente deletéria para essa

aplicação conhecida como “shielding effect”, que pode até mesmo levar a perda prematura do equipamento protético implantado [2]. Portanto, composições de menores módulos são cada vez mais buscadas para favorecer o uso de ligas de titânio como próteses. Entre essas composições, a literatura indica que duas faixas são as mais promissoras: entre 17,5 a 25%Nb, onde há predominantemente a formação de martensita  $\alpha''$ , e acima de 30%Nb, onde há predominância da fase  $\beta$  [1] [2].

Nesse sentido, o presente trabalho tem como objetivo realizar a caracterização microestrutural de uma liga fundida de composição Ti-20Nb, analisando como essa microestrutura, sua distribuição de fases, e as variáveis de seu processo de fundição podem favorecer ou desfavorecer as propriedades de interesse desse material. O enfoque desse estudo foi caracterizar a microestrutura bruta de fusão, enquanto a análise do impacto dessa no módulo elástico do material, assim como o efeito de processamentos pós-solidificação, se darão em trabalhos posteriores.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Composição química da liga e preparação

A composição da liga a ser analisada foi escolhida a partir de seu diagrama de fases, que pode ser observado na Figura 2 [3]. O Nióbio atua como elemento estabilizador isomorfo da fase  $\beta$  do titânio [4], uma das principais características responsáveis pelas propriedades diferenciadas que sua adição confere à liga através do mecanismo de dispersão de segunda fase.

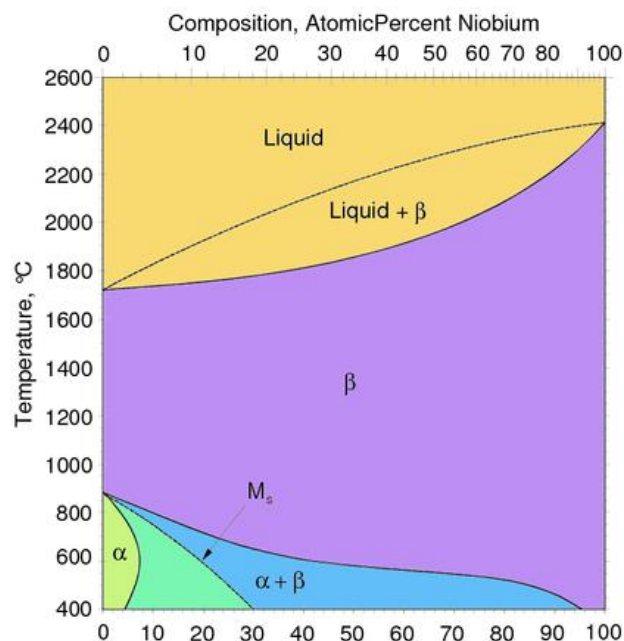


Figura 2. Diagrama de fases binário Ti-Nb. Adaptado de [3].

A composição escolhida foi a de Ti-20Nb, buscando-se analisar o efeito de uma possível transformação martensítica completa no campo  $\alpha+\beta$  para a formação de fase  $\alpha''$ . Ademais, existem na literatura [4] métodos de previsão de fases dos quais um foi considerado nessa etapa, o método do molibdênio equivalente (Equação 1).

$$Mo_{Bania}^{eq} = 1.0(\%Mo) + 0.67(\%V) + 0.44(\%W) + 0.28(\%Nb) + 0.22(\%Ta) + 2.9(\%Fe) + 1.6(\%Cr) + 0.77(\%Cu) + 1.11(\%Ni) + 1.43(\%Co) + 1.54(\%Mn) - 1.0(\%Al) \quad (1)$$

O molibdênio equivalente expressa através de uma fórmula o efeito de elementos estabilizadores da fase  $\beta$  levando em conta o valor crítico do elemento para a estabilização dessa fase. Alumínio é utilizado como referência para elementos que estabilizam a fase  $\alpha$ . Por isso, recebe sinal negativo. Essa expressão foi proposta por Bania [5]. O valor correspondente da liga proposta está apresentado na (Equação 2).

$$Mo^{eq} = 5.6 \quad (2)$$

Mehjabeen [6] reportou que para valores próximos a esse estão presentes apenas as fases  $\beta$  e martensita, suprimindo a formação da fase  $\alpha$ .

## 2.2 Preparação e fusão da liga

A liga foi preparada usando titânio e nióbio comercialmente puros na forma de chapas na proporção necessária para se obter uma amostra de 30 g no total. A liga foi fundida a vácuo no Laboratório de Propriedades Mecânicas (Propmec/UFRJ) usando um forno elétrico a arco Bühler AM-VARIO 400 (Figura 3). Um eletrodo não consumível de tungstênio foi utilizado para abertura do arco elétrico como fonte de calor. Após a realização do vácuo na câmara, realiza-se a purga ao se esquentar uma liga de titânio para absorção do oxigênio remanescente e seguinte preenchimento da câmara com gás inerte (Ar). A amostra então é inserida em uma placa de cobre resfriada com água, quando só então o arco é aberto entre o eletrodo e a liga a ser fundida. Devido à alta condutividade térmica do cobre, acoplado com o resfriamento pela água e a natureza pontual da fonte de calor, fundindo localmente partes da liga e criando altos gradientes de calor na própria amostra, a solidificação ocorre com uma alta taxa de resfriamento, podendo resultar em fases que não estão previstas no diagrama de equilíbrio. O software JMatPro [7] foi utilizado para simular condições fora de equilíbrio e prever as fases presentes ao fim da solidificação.



Figura 3. Forno elétrico a arco Bühler AM-VARIO 400

## 2.3 Simulação computacional

Através do uso do software JMatPro, foram calculados o módulo elástico e a fração de fases formadas a determinadas temperaturas. Como não foi possível medir a taxa de resfriamento da amostra in situ, as simulações foram feitas considerando-se diferentes taxas razoavelmente altas e plausíveis de ocorrerem nas condições do processo de fusão utilizado [8]. Os parâmetros de entrada para o software foram: composição química da amostra, tamanho de grão (500  $\mu\text{m}$ ), taxas de resfriamento (1; 10; 100; 200°C/s) e temperatura de pico, sendo esta considerada 1600°C por estar próxima à linha solidus na composição utilizada.

## 2.4 Análise metalográfica

O corpo de prova foi cortado da amostra fundida, lixado mecanicamente (100 a 1200), polido com solução de alumina com ácido oxálico em pano (3  $\mu\text{m}$ ), atacado quimicamente com reagente Kroll. Após, a microestrutura foi analisada em microscopia óptica no Laboratório de Soldagem (LNTSold/UFRJ), com aumento de 50x em campo claro.

## 2.2 Difração de Raios X

O ensaio de difração de raios x da amostra fundida foi realizado no Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais (LMCM/UFRJ) com radiação de 30 kV e 30 mA de um alvo de cobre. As fendas de divergência e de espalhamento foram fixadas em 1.0°. O escaneamento foi feito continuamente de 10° a 110°, com uma taxa de 2° por segundo.

Após a realização do ensaio, o difratograma obtido foi processado utilizando o programa DIFFRAC.SUITE EVA [9] da empresa Bruker para a remoção de ruído através da técnica de suavização de Fourier e remoção da radiação de fundo (“background”).

As amostras foram indexadas a partir da comparação da posição dos picos com a bibliografia relacionada [1] [2] [10] [11].

## 2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura TESCAN VEGA3 [12] do Núcleo Multiusuário de Microscopia do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (DEMM/UFRJ) foi utilizado para analisar a morfologia das fases presentes e o módulo de análise química semiquantitativa de espectro de energia dispersiva (EDS) permitiu a realização de um mapeamento químico na amostra, visando identificar possíveis segregações no material fundido.

## 2.2 Ensaio de microdureza

Para a realização da microdureza Vickers, utilizou-se um indentador de carbeto de tungstênio com forma piramidal. Foram realizadas seis indentações em distintos locais da amostra, obtendo-se um mapa de dureza. A carga utilizada foi de 1kgf, com um tempo de residência de 20s, para garantir a acomodação de deformações elásticas. Para se medir as indentações, utilizou-se um microscópio ótico com

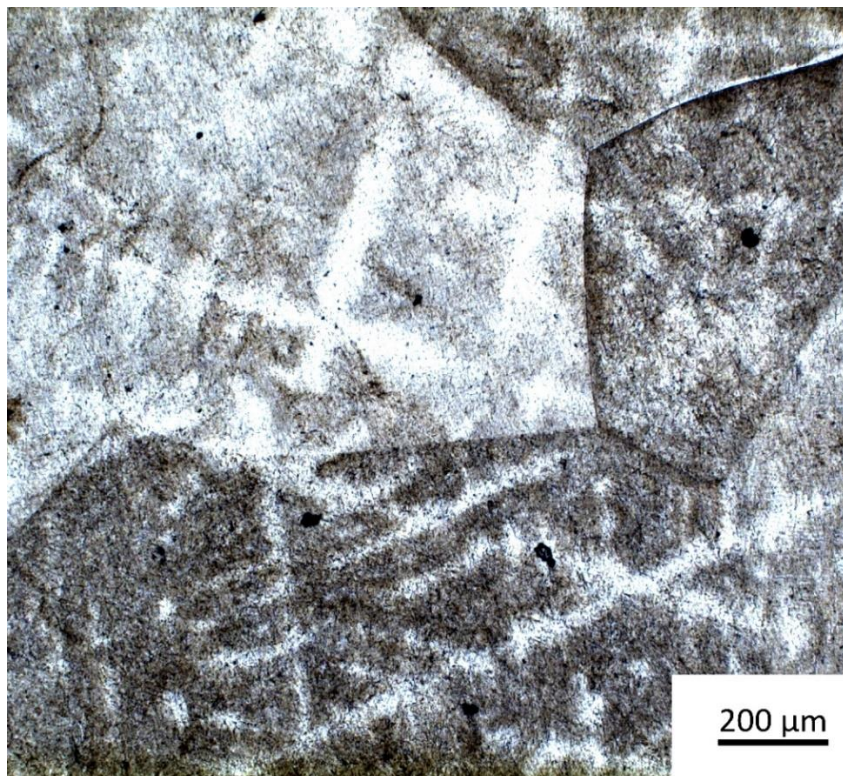
“Circular Differential Interference Contrast” (CDIC) com a intenção de se obter o melhor contraste entre a microestrutura e a indentação, obtendo-se assim medidas mais precisas. O cálculo do valor da dureza foi feito utilizando-se a relação já estabelecida nas normas ASTM E92 [13] e ASTM E384 [14].

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

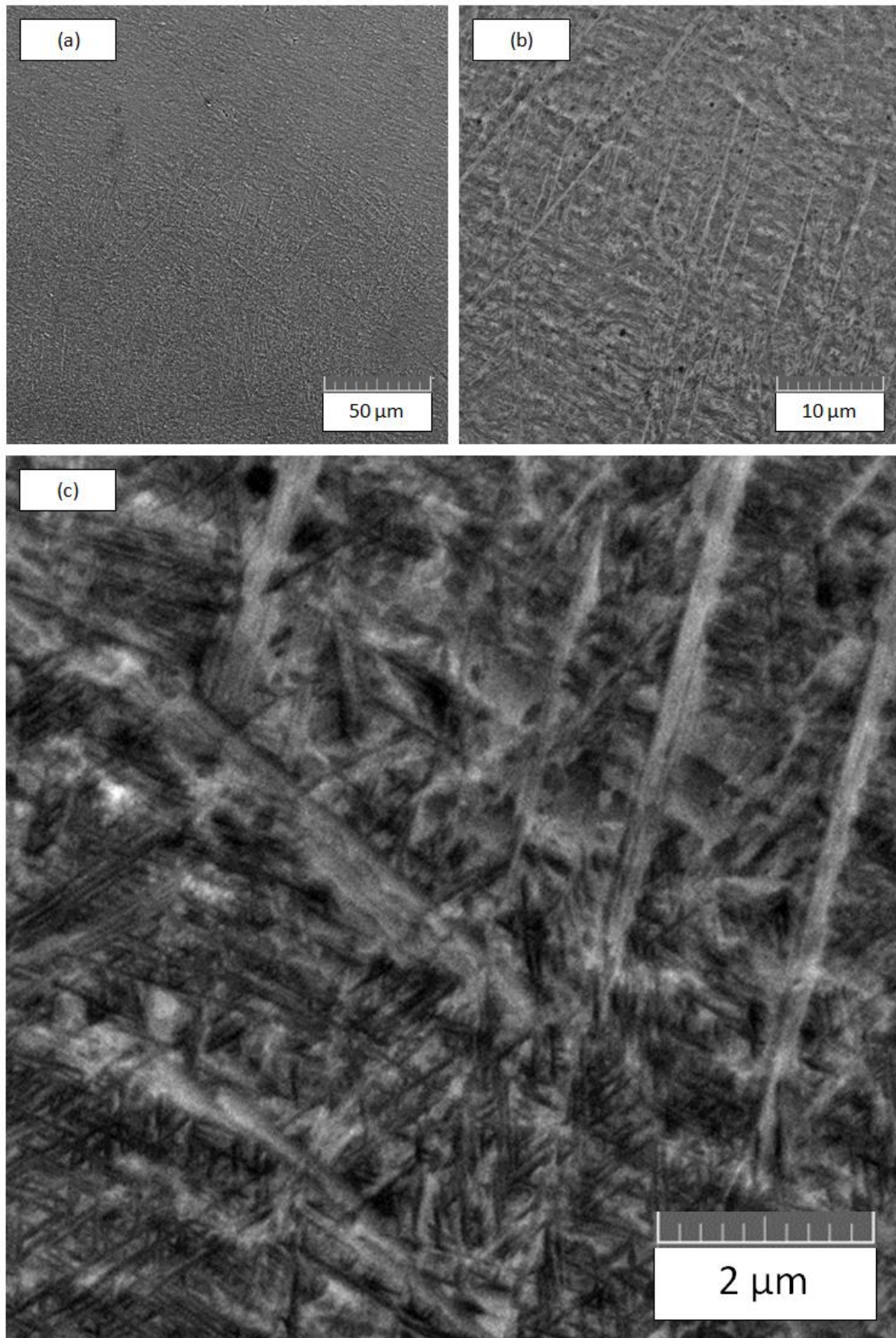
#### 3.1 Observação da microestrutura

A primeira etapa de caracterização microestrutural foi conduzida por microscopia óptica. A Figura 4 mostra uma estrutura dendrítica equiaxial, resultado da velocidade de solidificação imposta pelo forno, e os grãos primário da fase  $\beta$ , a partir dos quais o diagrama de fases prevê a transformação  $\beta \rightarrow \alpha$ . A granulometria grosseira já era esperada dado que nenhuma técnica de refino de grão foi empregada na fundição da liga. As imagens de MEV (Figura 5) revelam uma microestrutura com morfologia acicular, sem direção preferencial, típica de martensita. Observam-se estruturas que podem ser associadas à martensita em ripas e placas. Nesse sentido, elas sugerem a ocorrência de uma transformação completa, não havendo distinção entre as morfologias observadas em toda a amostra.

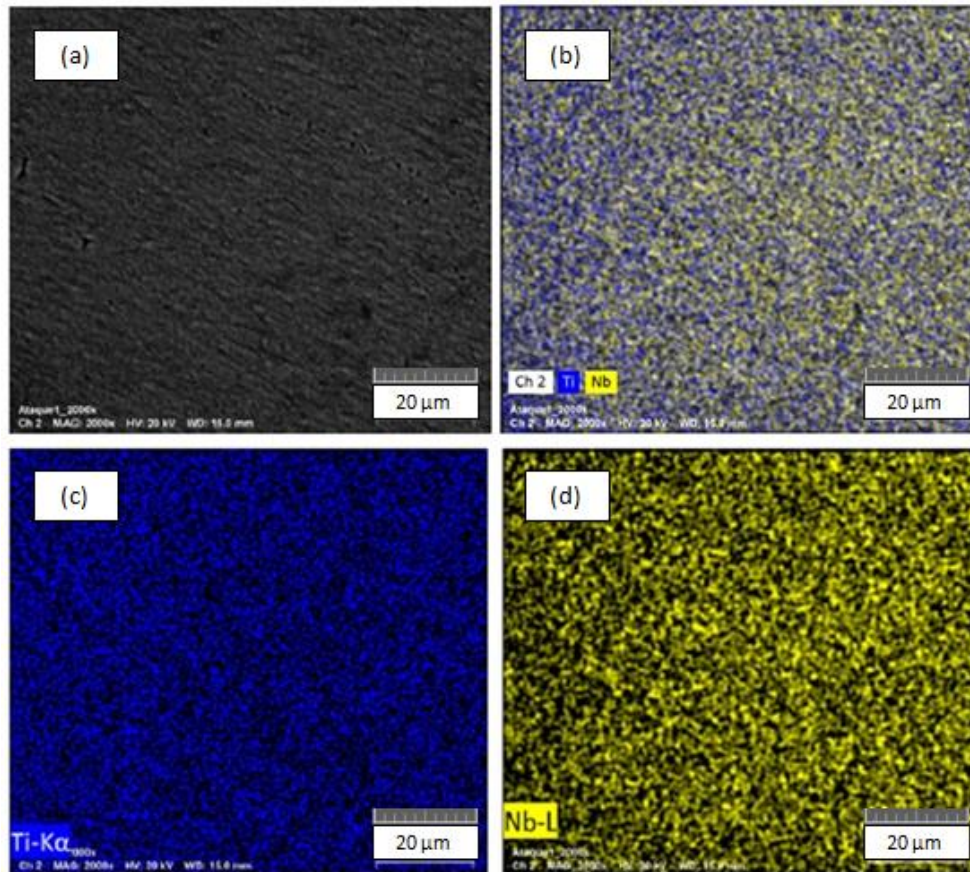
A fim de identificar microsegregações na amostra foi feito EDS. O módulo acoplado ao microscópio eletrônico permite realizar uma análise pontual, de varredura em uma área fixada e mapeamento químico. Nesse estudo o mapeamento químico foi empregado por facilitar a identificação de segregações a partir da morfologia observada. O resultado dessa técnica está contido na Figura 6, evidenciando uma distribuição homogênea dos elementos que compõem a liga. Essa distribuição homogênea é mais um indício de uma transformação de fases completa, sem a formação de estruturas polifásicas com partição de elementos.



**Figura 4.** Imagem de MO, aumento de 50x.



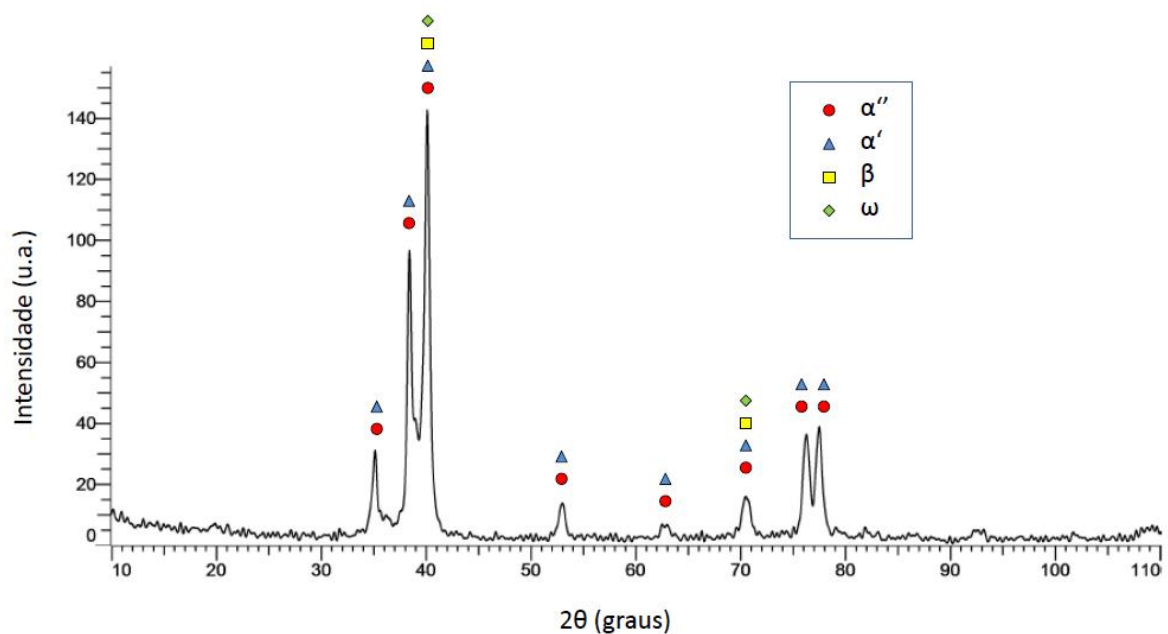
**Figura 5.** (a-c) Imagens de MEV aumentos de 1000x, 5000x e 20000x, respectivamente. Na imagem (c) foi efetuado um aumento de 30% de contraste no pós processamento para facilitar a observação das subestruturas martensíticas em ripas e placas.



**Figura 6.** (a) Imagem de MEV (elétrons secundários) da região analisada e (b-d) resultado do mapeamento químico da mesma região, indicando ausência de segregação. Azul indica a presença de átomos de titânio e amarelo de nióbio.

### 3.1 Indexação de picos de difração de Raios X

A Figura 4 mostra o difratograma processado da amostra com os picos indexados.



**Figura 7.** Difratograma da amostra com indexação dos picos.



A partir do resultado da indexação, observa-se que a composição de fases do material foi dominada pela presença da fase  $\alpha''$ , ainda que alguns picos se encontrem sobrepostos a picos característicos da fase  $\beta$ ,  $\alpha'$  e  $\omega$ . Entretanto, observa-se a ausência de outros picos proeminentes na presença de fase  $\beta$  como o pico correspondente ao plano (200) $\beta$  no ângulo  $2\theta = 55^\circ$ , o que pode indicar a supressão completa da fase  $\beta$  durante a solidificação. Além disso, estudos semelhantes com ligas variadas de titânio mostraram que a separação de picos dos difratogramas das ligas observada são fortes indicadores da presença de fase  $\alpha''$  [15]. Em adição a isso, a morfologia do difratograma também indica a supressão de fase  $\alpha$  primária.

A supressão completa das fases  $\alpha$ ,  $\alpha'$  e  $\beta$  a partir de t $\acute{e}$ mperas partindo de temperaturas dentro e acima do campo  $\beta$  do diagrama de fases de ligas de titânio  $\alpha+\beta$  é um fenômeno previsto na literatura [4], e em estudos semelhantes para ligas de Ti-Nb com composição próxima [1] [11]. Espera-se, portanto, que a microestrutura da liga seja composta de predominantemente fase  $\alpha''$ , com possível presença de fase  $\omega$ .

### 3.1 Análise dos resultados da simulação computacional

A Figura 8 mostra as proporções entre fases obtidas pela simulação. A Figura 9 mostra a evolução do módulo de Young com a temperatura.

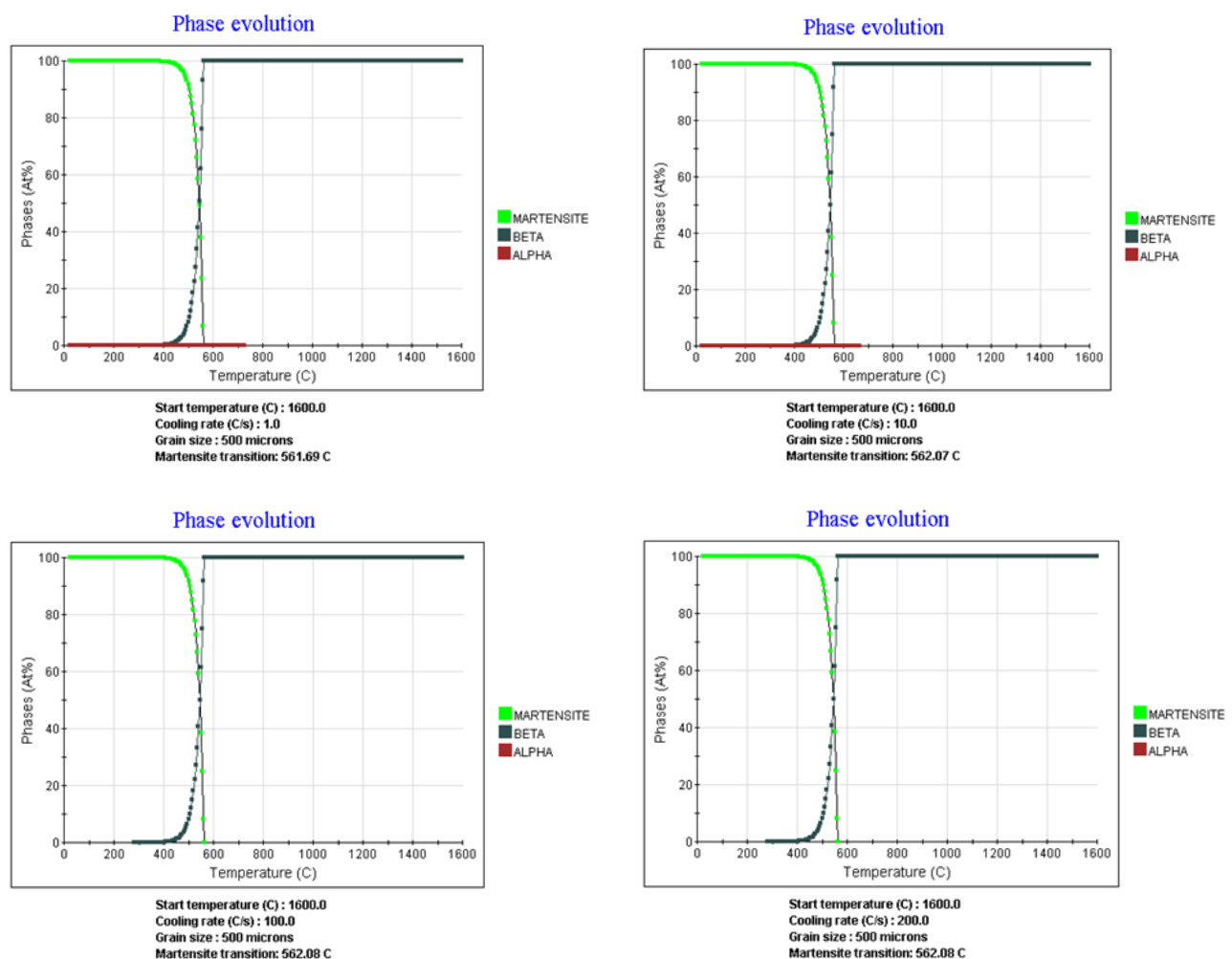
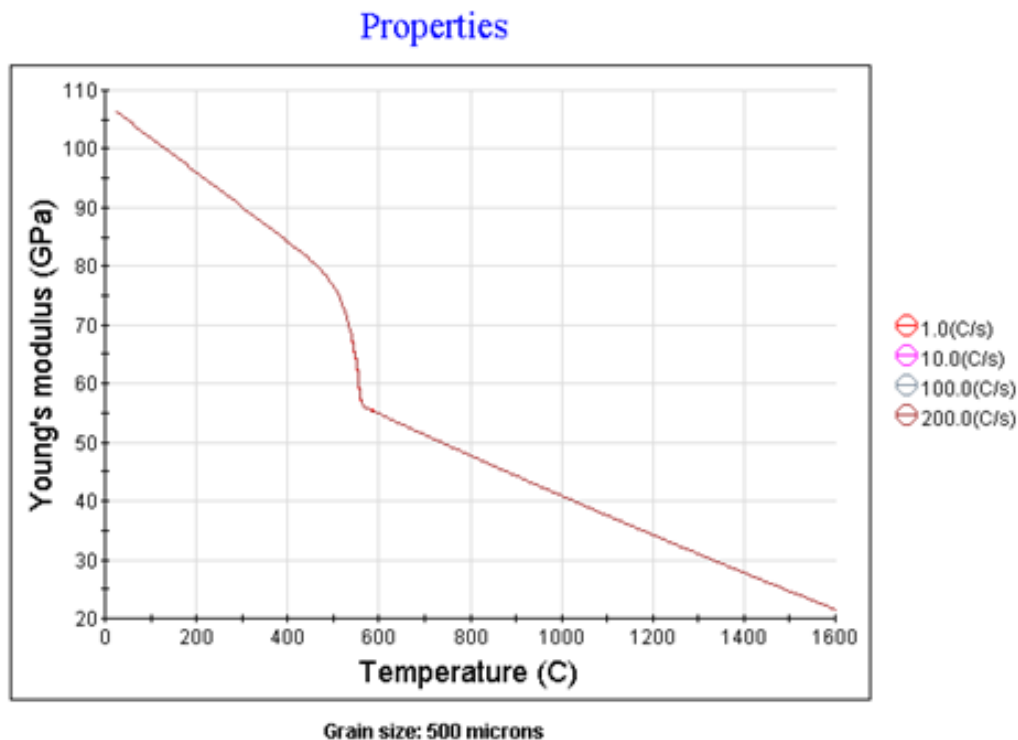


Figura 8. Distribuição de fases com a temperatura, taxas de resfriamento indicadas nos gráficos.



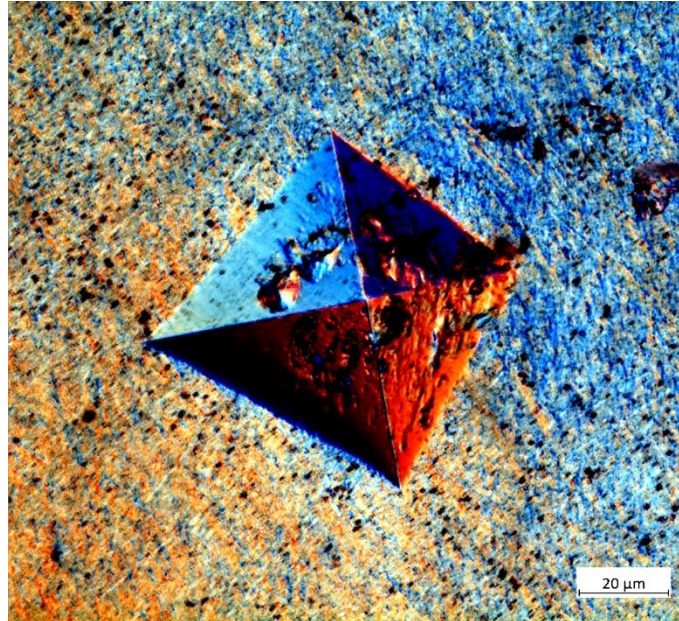
**Figura 9.** Variação do módulo de Young com a temperatura.

A partir dos resultados obtidos, pode-se observar que à temperatura ambiente a microestrutura final será 100% martensítica, o que foi previamente indicado através do DRX e pelo MEV. Uma limitação do software utilizado é a falta de distinção entre martensita  $\alpha''$  e  $\alpha'$ , que precisam ser caracterizadas por métodos físicos. O tamanho de grão de 500  $\mu\text{m}$  foi obtido através da medição de um grão durante a microscopia ótica, sendo este um parâmetro muito influenciador nas projeções feitas durante a simulação. Como a microestrutura obtida foi condizente com as simulações, pode-se concluir que as taxas utilizadas como parâmetros estão próximas à ocorrida durante a fundição.

Em relação ao módulo de elasticidade, observa-se que as taxas de resfriamento não influenciaram no comportamento do material, o que indica que o fator determinante é a fase predominante na temperatura analisada, como mais indicado pela faixa de temperatura 400-600°C. Durante o resfriamento, a transformação  $\beta \rightarrow \alpha''$  ocorre inteiramente nessa faixa, coincidindo com a região de maior modificação no comportamento elástico da liga.

### 3.1 Análise dos resultados de microdureza

A Figura 10 mostra um exemplo de indentação realizada na amostra. A Tabela 1 mostra os valores medidos para dureza.



**Figura 10.** Exemplo de indentação medida utilizando microscopia ótica com CDIC.

**Tabela 1.** Durezas medidas para a amostra

Posição	Dureza
1	246
2	305
3	272
4	267
5	279
6	265

A partir das medidas, obteve-se uma dureza média de 272HV, com um desvio padrão de 18HV, o que indica uma boa concordância com a literatura [2]. Como esperado pelo efeito endurecedor de solução sólida do Nb na liga, houve um grande aumento em relação à liga comercialmente pura. Como demonstrado em outros artigos [15], a fase  $\alpha''$  apresenta maiores durezas do que as ligas comercialmente puras, contribuindo para afirmar que a microestrutura final é completamente formada pela mesma.

### Conclusão

Os resultados obtidos ao longo do trabalho e outros reportados na literatura permitem concluir que:

- Durante a fusão e solidificação os elementos foram bem distribuídos resultando em uma microestrutura de estrutura dendrítica livre de segregações.
- Os resultados de imagem da microestrutura, de DRX e de simulação computacional indicaram que a peça apresentou uma morfologia de fase  $\alpha''$  ao longo de toda seção analisada.
- O resultado do DRX previu uma possível presença de fase  $\omega$ , porém os demais ensaios realizados não foram capazes de detectar essa fase.

- O modelo adotado para a simulação computacional mostrou-se válido, sendo corroborado pelo resultado do DRX e da microscopia.
- Faz-se necessária a validação do resultado de simulação para o módulo de elasticidade.

As próximas etapas desse estudo compreenderão a análise do impacto da microestrutura martensítica no módulo elástico do material no estado como fundido e após sofrer processamentos termomecânicos posteriores, comparando o resultado com o esperado pela literatura.

### Agradecimentos

Ao LNTSold/UFRJ pelo uso do microscópio óptico, do microdurômetro e do software de simulação; ao LMCM/UFRJ pela análise de DRX; ao Propmec/UFRJ pelo fornecimento dos materiais e pela utilização do forno elétrico à arco.

### REFERÊNCIAS

- 1 Hon YH, Wang JY, Pan YN. Composition/Phase Structure and Properties of Titanium-Niobium Alloys. *Materials Transactions*. 2003; 44:2384-2390.
- 2 Lee CM, Ju CP, Lin JH. Structure-property relationship of cast Ti-Mo-Ta alloys. *Journal of oral rehabilitation*. 2002; 29:314-22.
- 3 Dierk-Raabe [página da internet]. Düsseldorf [citado 2019 Jun 5]. Disponível em <http://www.dierk-raabe.com/titanium-alloys/biomedical-titanium-alloys/>.
- 4 Brooks CR. *Heat Treatment, Structure and Properties of Nonferrous Alloys*. 15ª ed. Ohio: Metals Park, 1982.
- 5 Bania PJ. Beta titanium alloys and their role in the titanium industry. *JOM*. 1994; 46:16
- 6 Mehjabeen A, Xu W, Qiu D, Qian M. Redefining the  $\beta$ -Phase Stability in Ti-Nb-Zr Alloys for Alloy Design and Microstructural Prediction. *JOM*. 2018; 70: 2254.
- 7 JMATPro – Sente Software [página da internet]. [citado 2019 Jun 10]. Disponível em <https://www.sentesoftware.co.uk/jmatpro>.
- 8 Murthy KK, Sundaresan S. Phase transformations in welded near- $\alpha$  titanium alloy as a function of weld cooling rate and post-weld heat treatment conditions. *Journal of Materials Science*. 1998; 33:817-826.
- 9 DIFFRAC.SUITE EVA [página da internet]. [citado 2019 Jun 10]. Disponível em <https://www.bruker.com/pt/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/x-ray-diffraction/xrd-software/eva/overview.html>
- 10 Mantani Y, Tajima M. Phase transformation of quenched  $\alpha''$  martensite by aging in Ti-Nb alloys. *Materials Science and Engineering*. 2006; 438:315-319.
- 11 Chang LL, Wang Y, Ren Y. In-situ investigation of stress-induced martensitic transformation in Ti-Nb binary alloys with low Young's modulus. *Materials Science and Engineering*. 2015; 651.
- 12 TESCAN VEGA3 [página da internet]. [citado 2019 Jun 10]. Disponível em <https://www.tescan.com/br/technology/sem/vega3>
- 13 ASTM E92-17. *Standard Test Methods for Vickers Hardness and Knoop Hardness of Metallic Materials*. ASTM International. West Conshohocken. PA. 2017.
- 14 ASTM E384-17. *Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials*. ASTM International. West Conshohocken. PA. 2017.
- 15 Thömmes A, Bataev I, Belousova NS, Lazurenko D. Microstructure and Mechanical Properties of Binary Ti-Nb Alloys for Application in Medicine. *International Forum on Strategic Technology*. Novoibirsk. 2016; 1.