

ESTUDO DE LIGAS DO SISTEMA TiNbSn DEFORMADAS A FRIO E ENVELHECIDAS*

Thiago Figueiredo Azevedo¹
Tiago Nunes Lima²
Emerson de Andrade Monteiro³
Sílvio Leonardo Valença⁴
Lucas Silva Fontes⁵
Sandro Griza⁶

Resumo

Ligas de titânio e nióbio têm sido desenvolvidas devido a possibilidade de modificar as propriedades mecânicas por envelhecimento. No presente estudo ligas TiNb com diferentes concentrações de Nb e com adição de estanho foram obtidas por fusão a vácuo, deformadas a frio e posteriormente tratadas por diferentes tempos de envelhecimento. Foi observado que todas as ligas em todas as condições apresentam as mesmas fases β , α'' e ω , no entanto, apresentam diferentes microestruturas. Isso se refletiu nas propriedades mecânicas das ligas, onde obteve-se maiores durezas com o envelhecimento em 48 horas em todas as ligas, esse aumento de dureza foi quase o dobro para as ligas com maiores teores de nióbio (Ti42Nb e Ti42Nb2Sn).

Palavras-chave: TiNbSn; Propriedades mecânicas; Deformação a frio; Solubilização e envelhecimento.

STUDY OF ALLOYS IN THE TiNbSn SYSTEM DEFORMED COLD AND AGED

Abstract

Titanium and Niobium alloys have been developed due to the possibility of modifying the mechanical properties by aging. In the present study TiNb alloys with different Nb concentrations and with the Addition of Tin were obtained by vacuum melting, cold deformed and further processed by different aging time. It was observed that all the alloys in all the conditions have the same phases β , α'' e ω , however, have different microstructure. This was reflected in the mechanical properties of the alloys, where higher hardness was obtained with aging at 48 hours in every alloy, this increase in hardness was almost double for alloys with higher niobium content (Ti42Nb and Ti42Nb2Sn).

Keywords: TiNbSn; Mechanical properties; Cold deformed; Solubilization and aging.

¹ 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.

² Graduando 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 Gerente da Petrobrás na Unidade Operacional Sergipe/Alagoas. Doutor em Engenharia de Materiais, Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, Sergipe, Brasil.

⁵ Graduando Engenharia de Materiais, Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, Sergipe, Brasil.

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

1 INTRODUÇÃO

Ligas de titânio ao nióbio têm sido desenvolvidas devido as suas excelentes propriedades mecânicas e biológicas, como, resistência à tração, resistência à fadiga, resistência à corrosão, ductilidade, citotoxicidade, compatibilidade e baixo módulo de elasticidade. No entanto, para adquirir propriedades promissoras, é necessário o controle dos elementos de liga, microestrutura, processo e tratamento térmico, a fim de controlar o grau de compatibilidade mecânica [1]. Em alguns estudos na literatura foram abordados a relação dos tratamentos térmicos correlacionados com sua microestrutura e suas propriedades mecânicas. As amostras de ligas solubilizadas e envelhecidas do tipo Ti-Nb, não apresentam diferenças microestruturais. Mas em relação às propriedades mecânicas foi observada a influência do envelhecimento [2].

Nesse outro estudo, o autor observou a diferença de valores das propriedades mecânicas (módulo de elasticidade e dureza) para amostras de ligas do tipo β temperadas e envelhecidas, para o sistema Ti-V e Ti-Nb [3]. Outro estudo observou uma forte dependência das propriedades mecânicas com sua composição química, microestrutura, processo e tratamento térmico. No estudo realizado na liga Ti-1300, observou-se a dependência da temperatura de envelhecimento. Foi observado que a resistência máxima diminui com o aumento da temperatura de envelhecimento, e ainda, ocorreu a diminuição da elongação e da tenacidade [1,3,4].

O presente estudo tem como objetivo, avaliar a correlação existente entre os tratamentos térmicos e as propriedades mecânicas da presente liga.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

O desenvolvimento para a preparação das ligas Ti-35Nb-2,5Sn; Ti-42Nb-2,5Sn e Ti-42Nb 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 da Liga

Inicialmente foi realizada uma seleção das matérias-primas. Foram selecionados pequenos fragmentos de Titânio, Nióbio e Estanho para melhor distribuição no cadinho de cobre do forno de fusão. O grau de pureza do Ti, Sn e Nb são de 99,9%. A próxima etapa foi a obtenção das ligas através de fusão dos elementos. O forno utilizado foi o Analógica Instrumental e Controle modelo AN9270, composto de um cadinho de cobre e dentro de uma câmara de parede dupla para refrigeração com água feita de aço inoxidável austenítico e uma abertura em forma de janela que permite a visualização do lingote durante o processo. Para ignição do arco voltaico o forno dispõe de um eletrodo não consumível de tungstênio, submetido em uma atmosfera de argônio puro (99,99%).

Para uma 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 como mostra a Tabela 1. De posse dos lingotes seguem para tratamento térmico de homogeneização e solubilização.

Tabela 1. Quantidades de cada elemento para cada Liga do sistema Ti-Nb-Sn

Liga	Peso de Ti (g)	Peso de Nb (g)	Peso de Sn (g)
Ti35Nb2Sn	44,1	24,5	1,4
Ti42Nb2Sn	39,2	29,4	1,4
Ti42Nb	40,6	29,5	-

2.2 Tratamentos Térmico 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 e retirados a 150 °C no dia seguinte. A solubilização dos lingotes foi realizada a 850 °C durante 15 minutos, seguido de um choque térmico em gelo a 0 °C, garantindo a presença de fase β . O forno utilizado para este processo foi o JUNG modelo 7013 tipo Mufla.

Nas ligas Ti42Nb2Sn e Ti35Nb2Sn o processo de deformação mecânica foi o de laminação a frio (Tabela 2). Este procedimento de laminação foi realizado em duas etapas. Primeiramente uma laminação a quente a 850°C para uniformizar a espessura da chapa em 10 mm, seguida de um tratamento térmico de solubilização resfriando em gelo a 0°C, com o objetivo de garantir a presença de fase β . Em seguida, foi realizada uma laminação a frio com um coeficiente de encruamento de 80%, chegando aos 4,5 mm de espessura, com o objetivo de refino de grão e a redução da tenacidade da fase β .

Já na liga Ti42Nb, o processo de deformação mecânica a frio foi feita através de forjamento livre dos lingotes aplicando 140 toneladas. A deformação resultante correspondeu a 80% de deformação dos lingotes (Tabela 2).

Em seguida, uma parte do material deformado foi submetida a um processo de envelhecimento. Este processo foi condicionado no mesmo forno tipo Mufla em 400 °C durante 15 minutos em algumas amostras e 48 horas em outras, com o objetivo de precipitação de novas fases, conforme apresenta a tabela 2.

Tabela 2. Disposição do processo de envelhecimento do sistema TiNbSn

Liga	Temperatura C°	Tempo de envelhecimento	Tipo de Conformação
Ti35Nb2Sn	400	0, 15, 2880	Laminação
Ti42Nb2Sn	400	0, 15, 2880	Laminação
Ti42Nb	400	0, 15, 2880	Forjamento

2.3 Análises por Difractometria de Raios-X

A análise de difração de raios-X foi realizada para a determinação das fases presentes, foi utilizado um difratômetro da Shimadzu modelo XRD-6000. Foram atribuídos a 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 empregada 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 [5]. Para preparação, as amostras foram selecionadas,

cortadas na cortadeira de disco e embutidas em resinas a quente de baquelite, em seguida, foram lixadas com lixas de SiC de grana 120, 220, 320, 400, 600, 800, 1200 e 1500, nesta ordem. Desse modo, o polimento mecânico se deu em uma politriz da Arotec modelo Aropol-V2 em panos da Büller com pasta de diamante abrasiva nas granulometrias de 6 μm , 3 μm e 1 μm nesta ordem, com lubrificação em álcool etílico. Para revelação da microestrutura, o ataque químico realizado foi empregado o Kroll (de 6 mL de HNO_3 , 3 mL de HF e 91 mL de H_2O). Em seguida, a análise microestrutural das amostras e aquisição das imagens foi realizada em um microscópio óptico modelo Leica DM 2500 M.

2.5 Ensaios de Microdureza Vickers

Foram realizados ensaios de microdureza Vickers em cada liga, onde as amostras foram previamente embutidas, lixadas e polidas conforme os procedimentos que regem pela norma ASTM E92 (2003). Na determinação da microdureza Vickers foram feitos 5 indentações de forma aleatória com 1000g de pré-carga durante 15 segundos e tirado a média e desvio padrão de cada indentação. O equipamento utilizado para medição da dureza foi o Microdurômetro Vickers Tester FM-800.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização Microestrutural

As análises microestruturais revelam a presença das fases β , α'' e ω em todas as ligas com diferentes rotas de processamento, Figuras 1 a 9. Através do DRX não é possível mensurar a quantidade das fases em cada liga, mas através das micrografias podemos notar mudanças nas microestruturas de cada liga com a utilização de tratamentos térmicos de envelhecimento em diferentes tempos.

As imagens das metalografias realizadas em todas as ligas deformadas apresentam traços resultantes da alta deformação, mesmo as ligas onde foi realizado o processo de envelhecimento possuem esses traços, que podem ser tanto bandas de deformação como a presença da fase martensítica α'' . O tratamento de envelhecimento mudou a forma e distribuição das fases presentes nos grãos da fase β , o que pode refletir numa mudança nas propriedades mecânicas.

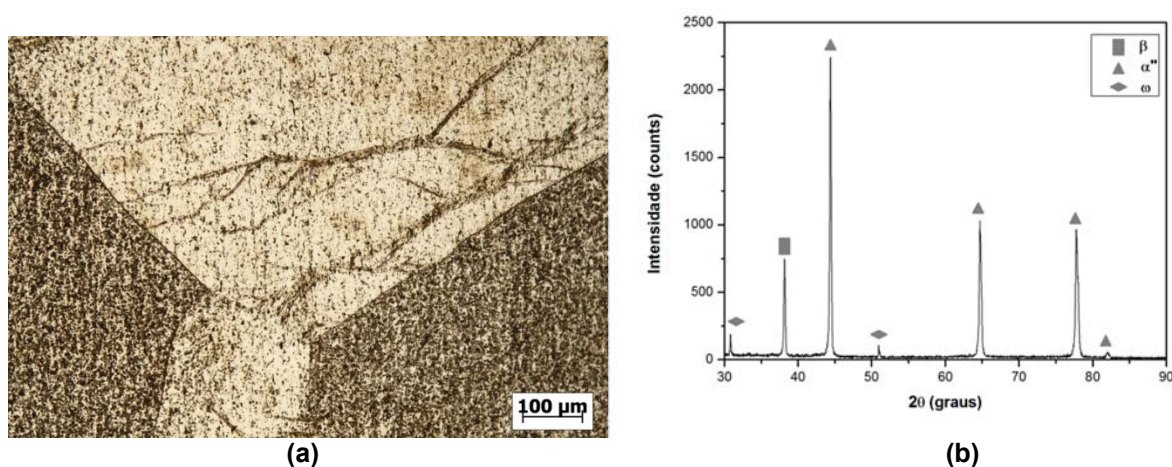
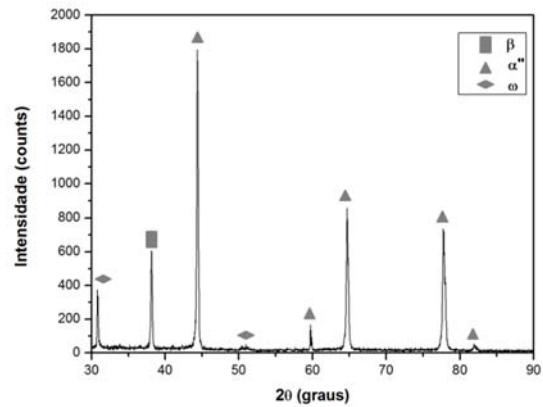


Figura 1. Micrografia (a) e difratograma de raios-X (b) da liga Ti42Nb forjada.

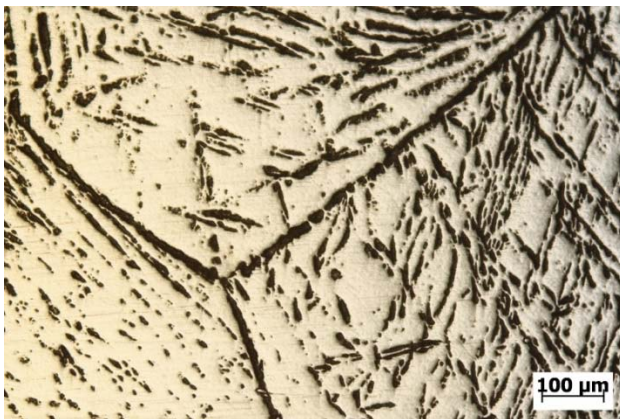


(a)

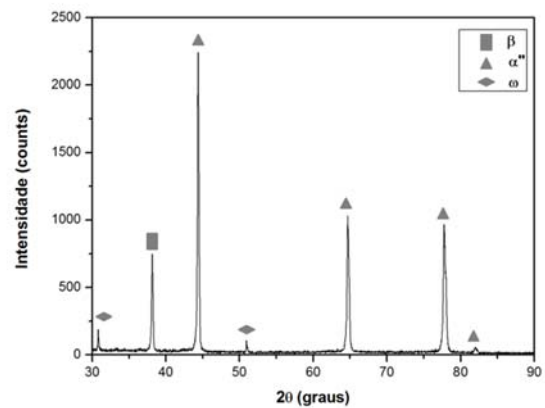


(b)

Figura 2. Micrografia (a) e difratograma de raios-X (b) da liga Ti42Nb envelhecida em 15 minutos.



(a)

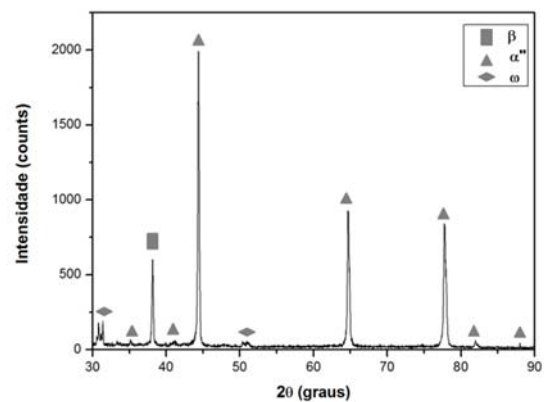


(b)

Figura 3. Micrografia (a) e difratograma de raios-X (b) da liga Ti42Nb envelhecida em 48 horas.



(a)

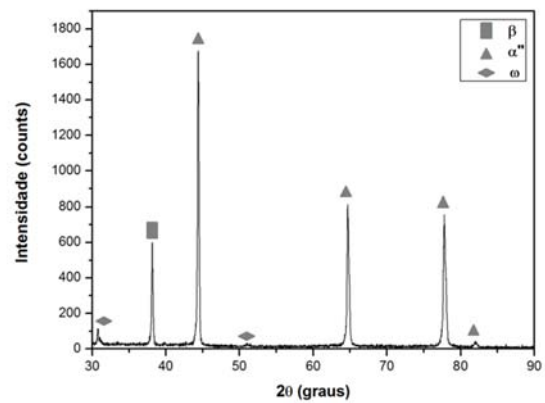


(b)

Figura 4. Micrografia (a) e difratograma de raios-X (b) da liga Ti42Nb2Sn laminada



(a)

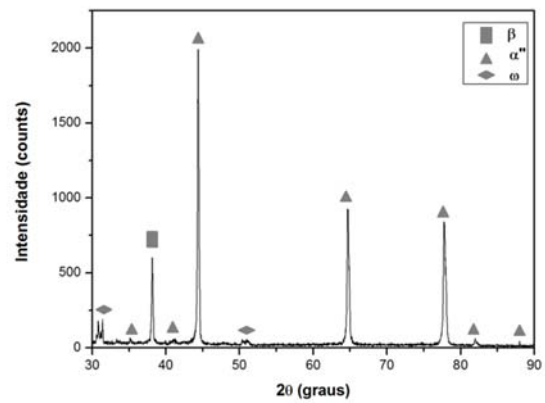


(b)

Figura 5. Micrografia (a) e difratograma de raios-X (b) da liga Ti42Nb2Sn envelhecida em 15 minutos.



(a)

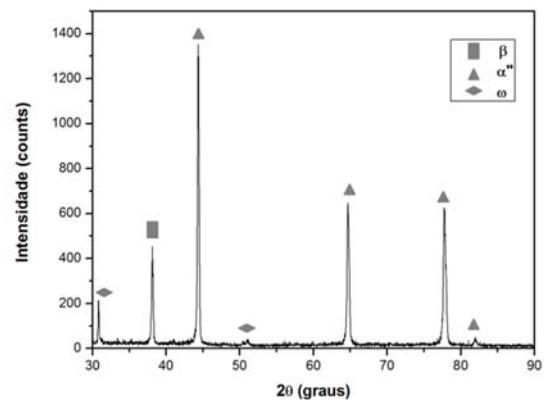


(b)

Figura 6. Micrografia (a) e difratograma de raios-X (b) da liga Ti42Nb2Sn envelhecida em 48 horas.



(a)

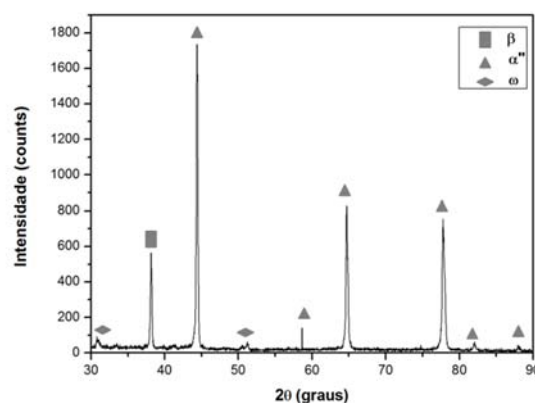


(b)

Figura 7. Micrografia (a) e difratograma de raios-X (b) da liga Ti35Nb2Sn laminada.

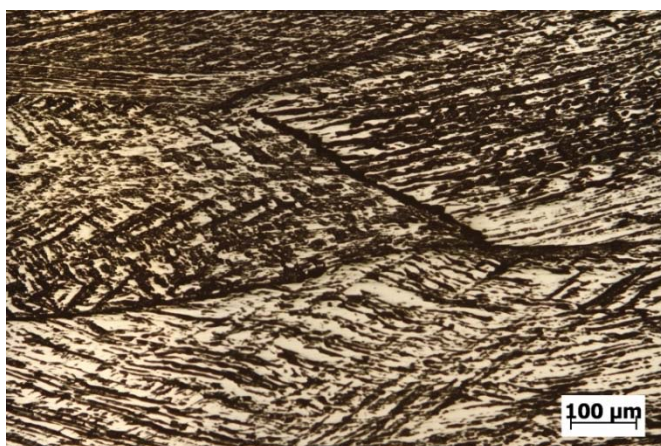


(a)

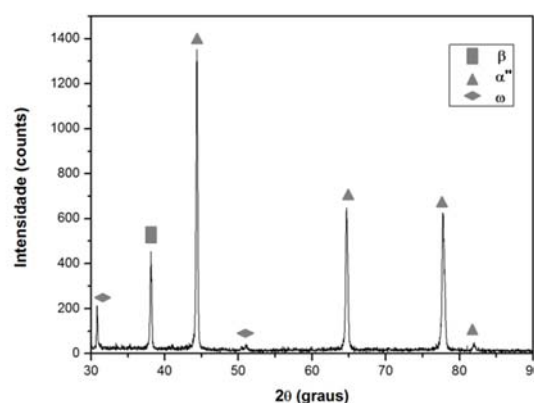


(b)

Figura 8. Micrografia (a) e difratograma de raios-X (b) da liga Ti35Nb2Sn envelhecida em 15 minutos.



(a)



(b)

Figura 9. Micrografia (a) e difratograma de raios-X (b) da liga Ti35Nb2Sn envelhecida em 48 horas.

3.2 Perfis de Microdureza Vickers

A Figura 10 mostra um gráfico com o perfil de dureza nas diferentes ligas em função das diferentes condições finais de processamento. As partículas de segunda fase e a correlação entre a fração volumétrica [6] e morfologia dos precipitados [7] influenciam diretamente na dureza da liga. Assim, foi encontrada uma máxima dureza em todas as ligas que foram envelhecidas em 48 horas, onde temos um aumento de dureza de quase o dobro na liga Ti42Nb forjada e Ti42Nb2Sn laminada após 48 horas de envelhecimento. Enquanto isso, a liga que teve um menor aumento de dureza com o tratamento térmico de envelhecimento em 48 horas foi a Ti35Nb2Sn, revelando que a quantidade de nióbio pode estar influenciando bastante na presença das fases α'' e ω . Isto indica que uma maior quantidade do elemento nióbio na liga pode estar aumentando a taxa de nucleação da fase ω e inibindo a fase α'' com o envelhecimento.

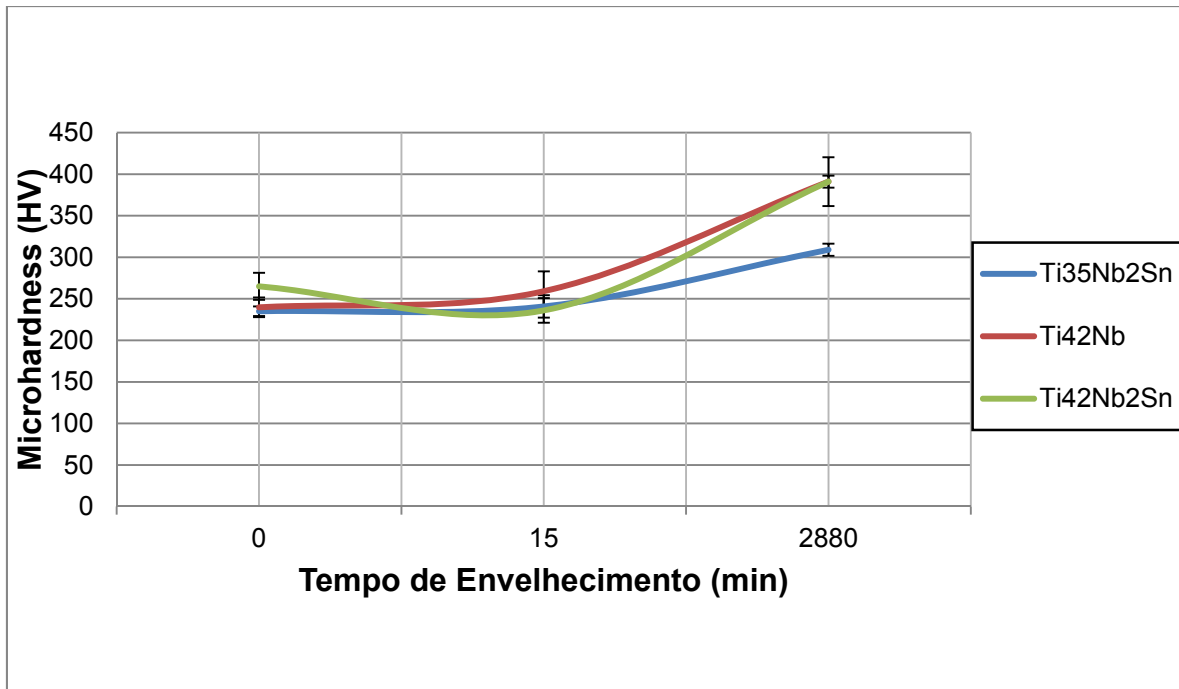


Figura 10. Perfil de dureza em todas as ligas em diferentes tempos de envelhecimento.

Nos estudos de Cremasco [8] foi notado que na liga Ti-35Nb-2Sn com 46% de deformação a frio, essa redução de engenharia corresponde aproximadamente à redução de 80 % aplicada no presente estudo, e envelhecida entre 2 horas e 96 horas teve um aumento gradual na dureza, que foi associado com a possível precipitação da fase ω e nucleação e crescimento da fase α . Nesse trabalho foi observado a formação da fase α nas ligas do sistema TiNbSn após o envelhecimento em diferentes tempos usando uma temperatura de 350 °C. Porém, no presente trabalho essa formação da fase α não foi notada com o envelhecimento. No entanto, assim como neste trabalho, foi notado que a liga Ti-35Nb-2Sn possui sua maior dureza (430 ± 11 HV) quando foi usado 48 horas de envelhecimento, sendo observado que após esse tempo ocorreu um super-envelhecimento da liga, ocasionada pelo crescimento dos precipitados e alterações nas frações volumétricas das fases presentes.

4 CONCLUSÃO

Neste trabalho foram produzidas as ligas Ti42Nb, Ti42Nb2Sn e Ti35Nb2Sn. Estas ligas foram submetidas aos tratamentos térmicos de homogeneização, solubilização e em seguida deformação a frio. Após isso, algumas amostras destas ligas foram envelhecidas em 15 minutos e em 48 horas. A análise microestrutural revelou que todas as ligas deformadas e envelhecidas apresentam as fases β , α'' e ω . No entanto, os tratamentos térmicos de envelhecimento em diferentes tempos mudaram as microestruturas das ligas, e com isso foi observado que a dureza teve um grande aumento nas ligas envelhecidas em 48 horas, quase dobrando nas ligas com maiores teores de nióbio, o que indica que o nióbio tem uma grande função de inibição da formação da fase ω nas ligas.

Agradecimentos

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

REFERÊNCIAS

- 1 Yu Zhentao, Zhou Lian - Influence of martensitic transformation on mechanical compatibility of biomedical β type titanium alloy TLM – December 2005.
- 2 Qinghua Guo, Yongzhong Zhan, Honglou Mo, Guanghua Zhang - Aging response of the Ti–Nb system biomaterials with b-stabilizing elements – March.
- 3 Tomomichi Ozaki, Hiroaki Matsumoto, Sadao Watanabe and Shuji Hanada - Beta Ti Alloys with Low Young's Modulus - Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577, Japan – July 2004.
- 4 Li Yanga , Wei Qianga , Ma Chaolia,* , Zheng Lijinga , Li Huanxia , Ge Pengb , Zhao Yongqingb - Phase Transformation in a -Ti Alloy with Good Balance Between High Strength and High Fracture Toughness - Chinese Journal of Aeronautics 22(2009) 535-539.
- 5 ASM Handbook Metals vol. 9, Metallography and Microstructures, ASM International, 10th Edition Metals Handbook, published in 1991.
- 6 Ikeda, M.; Komatsu, S.; Sugimoto, T.; Hasegawa, M. Effect of two phase warm rolling on aging behavior and mechanical properties of Ti-15Mo-5Zr-3Al alloy. Materials Science and Engineering A, v.243, p.140-145, 1998.
- 7 Guo, Q.; Zhan, Y.; Mo, H.; Zhang, G. Aging response of Ti-Nb system biomaterials with b stabilizers elements. Materials and Design, v.31, p.4842-4846, 2010.
- 8 Cremasco A. 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.