

INFLUÊNCIA DE TRATAMENTOS TÉRMICOS DE ENVELHECIMENTO NA LIGA Ti-Nb-Ta-Zr-O PROCESSADA POR DEFORMAÇÃO PLÁSTICA*

Luísa Coelho de Carvalho¹

Murillo Romero da Silva^{2,3}

Claudemiro Bolfarini^{1,2}

Piter Gargarella^{1,2}

Resumo

Ligas de Ti β apresentam baixo módulo de elasticidade, boa resistência mecânica e excelente biocompatibilidade. Dentre essas ligas, têm-se as *Gum Metal*, as quais possuem boa resistência mecânica e superelasticidade a temperatura ambiente. Essas ligas podem ser utilizadas para fabricação de biomateriais como *stents* e implantes. Para produção de uma *Gum Metal* é recomendado a adição de baixos teores de oxigênio, assim como uma deformação plástica acentuada. Neste trabalho, uma *Gum Metal* de composição Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr-0,07O (%peso) foi produzido por meio de deformação plástica severa pelo método *High Pressure Torsion* (HPT), seguida de tratamento térmico de envelhecimento. O objetivo do presente trabalho foi avaliar a influência dos processamentos empregados, analisando a evolução microestrutural, estabilização e formação de fases, bem como a variação das propriedades da liga estudada. As amostras foram caracterizadas por microscopia ótica (MO), difração de raios X (DRX) e microdureza Vickers. Via MO e DRX foi possível observar uma maior estabilização da fase β , bem como a formação da fase ω após o processamento por HPT e envelhecimento. Um aumento na microdureza foi observado após HPT, devido a deformação plástica severa imposta. Observou-se também um aumento na microdureza com envelhecimento, que está diretamente relacionada com a modificação microestrutural observada.

Palavras-chave: Ligas de Ti β ; Deformação plástica severa; *High Pressure Torsion*; Envelhecimento

INFLUENCE OF AGING HEAT TREATMENTS ON A Ti-Nb-Ta-Zr-O ALLOY PROCESSED BY SEVERE PLASTIC DEFORMATION

Abstract

Ti β alloys present outstanding properties as a high strength combined with a low elastic modulus. Among these alloys, the Ti-Nb-Ta-Zr (TNTZ) known as Gum Metal have been receiving greater attention nowadays. These alloys exhibit low elastic modulus, superelasticity and superplasticity and are suitable materials for the manufacture of stents and implants. For the Gum Metal production, it is recommended an addition of oxygen, as well as an accentuated cold work. In this work, a Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr-0,07O (%wt.) Gum Metal was produced by severe plastic deformation through High Pressure Torsion (HPT) followed by an aging heat treatment. The aim of this work was evaluate the influence of processing route, analyze the microstructural evolution, phase stability and phase formation, as well as the hardness of the Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr-0,07O (%wt.) alloy. The samples were characterized by optical microscope (OM), X-ray diffraction (XRD) and Vickers microhardness. OM and XRD analysis show a greater stabilization of β phase, as well as the formation of ω phase after the HPT and aging treatment. After HPT, an increase in microhardness was observed due to the severe plastic deformation imposed to the sample. An increase in microhardness was also observed after the aging treatment, which is direct related to the observed microstructural modification.

Keywords: Ti β alloys; Severe plastic deformation; High Pressure Torsion; Aging Treatment

¹ Dep. de Engenharia de Materiais (DEMa), Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, Brasil.

² Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, Rodovia Washington Luís, km 235, São Carlos, SP 13565-905, Brasil.

³ IFW Dresden, Institute for Complex Materials, Helmholtzstraße 20, 01069 Dresden, Alemanha.

1 INTRODUÇÃO

A ligas de Ti são amplamente utilizadas em uma vasta gama de aplicações devido às propriedades ímpares apresentadas por essa classe de material, variando entre aplicações no campo da engenharia espacial a aplicações na área biomédica [1-4]. As ligas de Ti apresentam uma baixa densidade associada a uma elevada resistência mecânica, um baixo módulo de elasticidade, uma boa resistência a corrosão e excelente biocompatibilidade [3, 5-7]. Elas apresentam um custo relativamente alto, entretanto, suas propriedades especiais as tornam um material altamente competitivo para o campo da engenharia de materiais [1, 3]. Essa alta competitividade das ligas de Ti se deve principalmente aos diversos estudos realizados ao longo dos anos, combinando aspectos de performance, custos, métodos de processamento e propriedades.

Existem três tipos de ligas de Ti tomando como referência a microestrutura: ligas α , β e $\alpha + \beta$. Dentre as ligas de Ti β atualmente estudadas, têm-se destacado aquelas baseadas no quaternário Ti-Nb-Ta-Zr (ligas TNTZ), conhecidas como *Gum Metal* [3]. A primeira *Gum Metal* foi produzida por Saito et al.[8] em 2003, apresentando “super” propriedades, como um módulo de elasticidade próximo de 55 GPa, superelasticidade e superplasticidade na temperatura ambiente e um elevado limite de resistência [3, 8-14]. Essas ligas têm recebido destaque na área biomédica, muito em função de suas propriedades, configurando como excelentes materiais para produção de *stents* e implantes. As propriedades reportadas das *Gum Metal* são observadas apenas após processamento via deformação mecânica a frio acentuada, de cerca de 90% [8]. Um processo ainda pouco explorado para a produção de *Gum Metal* é a deformação plástica severa (SPD – Severe Plastic Deformation), onde se destaca o método *High Pressure Torsion* (HPT). O HPT é caracterizado por ser uma técnica de deformação plástica severa na qual a amostra, no formato de disco, é alocada entre dois punções, sendo submetida a uma elevada tensão de compressão, P, enquanto é sujeita a uma deformação de torção, a qual é imposta através da rotação de um punção superior ou inferior, dependendo do arranjo. O processamento por HPT além de influenciar diretamente na formação e estabilização de algumas fases, produz uma quantidade elevada de defeitos microestruturais como por exemplo discordâncias, maclas e falhas de empilhamento [15]. Esses defeitos formados podem servir de sítios de nucleação/precipitação de fases durante tratamentos térmicos posteriores.

Além disso, estudos tem mostrado que a utilização do tratamento térmico de envelhecimento posterior a produção de uma *Gum Metal*, pode gerar melhorias nas propriedades dessa liga, como a resistência mecânica. Tal fator se deve pois há a formação de precipitados nanométricos de fase α em sua matriz β [1]. Os precipitados de fase α aumentam significativamente a resistência do material, sem, entretanto, aumentar o seu módulo de elasticidade. Essa combinação de propriedades é bastante interessante para o desenvolvimento de biomateriais

O presente trabalho tem como objetivo investigar a influência do processamento por HPT seguido de tratamento térmico de envelhecimento na microestrutura e na formação de fases, bem como nas propriedades da liga *Gum Metal* Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr-0,07O.

2 DESENVOLVIMENTO

2.1 Materiais e Métodos

Para o presente trabalho foi utilizado a liga de composição Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr-0,07O (%peso). Essa liga passou por um processo de forjamento rotativo a quente em temperatura de 1273 K e tratamento térmico de solubilização a 1273 K por 1,8 ks. Na sequência o material foi usinado por eletroerosão no formato de discos para o processamento por HPT.

As amostras foram processadas por HPT através da máquina universal de testes EMIC adaptada para realizar a deformação plástica severa por torção e compressão, utilizando um punção e uma matriz semi-aberta de HPT devidamente acoplados. Foram empregadas diferentes rotações completas do punção: 1, 3 e 5 voltas com tensão de compressão de 1,5 GPa e 1 e 3 voltas com tensão de compressão 3 GPa. O processo foi conduzido na temperatura ambiente com uma frequência de uma rotação por minuto. As amostras utilizadas apresentavam formato de disco com 7 mm de diâmetro e 1 mm de espessura. As amostras serão denotadas no presente trabalho de acordo com os parâmetros de HPT empregados; “Dx_ny”, onde x corresponde a tensão de compressão empregada e y ao número de rotações do punção. As amostras relativas ao material recebido e não deformado por HPT será denominado nesse trabalho como “Asforged”.

Após a deformação plástica severa por HPT, as amostras foram seccionadas ao meio, visando a otimização do número de amostras, no qual metade de cada amostra foi utilizada para a caracterização logo após o processamento por HPT. A segunda metade de cada amostra foi submetida a um tratamento isotérmico na temperatura de 673K por 1,2 ks. O tratamento foi realizado em atmosfera protegida por Ar e as amostras foram encapsuladas a vácuo em cápsulas de quartzo. Ao término do tratamento térmico as amostras sofreram têmpera em água, com as respectivas cápsulas de quartzo sendo quebradas durante o processo, facilitando assim a extração de calor durante o resfriamento. O tratamento térmico foi realizado em forno EDG, modelo 3000 – Vácuo. As amostras serão denotada de acordo com os parâmetros de HPT citados acima e o tempo de tratamento térmico de envelhecimento; “Dx_ny_At, onde A corresponde a tratamento térmico e t o tempo de tratamento térmico realizado”.

As amostras foram caracterizadas por DRX utilizando um difratômetro Siemens D5005 com fonte de radiação Cu-K α e comprimento de onda $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, pelo método de reflexão.

Para análise em microscopia as amostras foram embutidas a frio em resina polimérica termofixa. Após o processo de cura da resina, as amostras foram lixadas nas granas 400, 600, 1500 e 2000. Posteriormente, realizou-se o polimento com alumina em suspensão por cerca de 15 minutos e, em seguida, com uma pasta de polimento a base de água por mais 10 minutos. Assim, fez-se um ataque químico para revelar a microestrutura. A solução utilizada para o ataque químico consiste em HF: HNO₃:H₂O na proporção de 1:3:5. Para a análise da MO foi utilizado o microscópio OLYPUS BX41M LED.

Para avaliar a evolução das propriedades mecânicas das amostras processadas por HPT, foi realizado ensaio de microdureza Vickers, utilizando-se uma carga de 50 g por 15 segundos para cada indentação. Para as amostras processada por HPT foi realizado um mapeamento de dureza. Uma indentação inicial é realizada na região central do disco deformado por HPT de forma a servir como referência para as

subsequentes indentações em direção a periferia do disco. Foram realizadas cinco indentações entre o centro e a periferia, para cada linha de medida, sendo cinco linhas produzidas ao longo do semi-disco. As linhas estão divididas de forma a se manter uma angulação de 45° entre as linhas mais próximas. As medidas de microdureza foram realizadas no Microdurômetro FUTURE-TECH FM-800.

2.2 Resultados e discussão

Na Figura 1 é apresentado o difratograma de raios X da amostra Asforged, anterior e posterior ao tratamento de envelhecimento. É possível observar que, inicialmente, a amostra é composta de uma microestrutura formada pelas fases α'' + β . Após o tratamento térmico de envelhecimento, ocorre uma estabilização de fase β , com um aumento da mesma em detrimento da fase α'' . O aporte térmico oriundo do tratamento térmico de envelhecimento propicia a decomposição de parte da fase α'' em β .

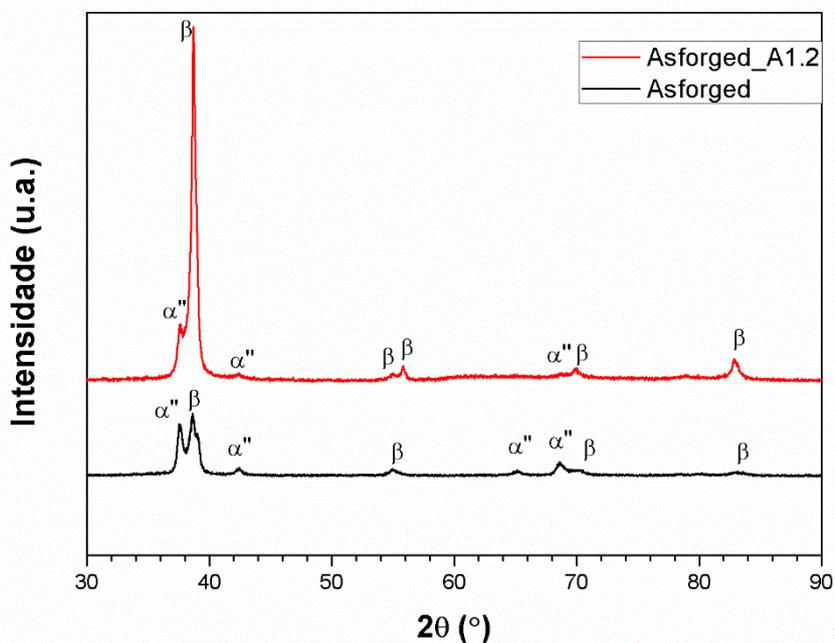


Figura 1 – Difratogramas de raios X da amostra Asforged antes e depois do tratamento térmico de envelhecimento.

A Figura 2 apresenta os difratogramas de raios X das amostras processadas por HPT, antes e depois do tratamento térmico de envelhecimento. Ao observar a Figura 1 e Figura 2 nos difratogramas que se referem a amostra sem tratamento térmico, é possível perceber que, além da fase β presente na amostra Asforged, com o HPT houve aumento do número de picos α'' e a formação de fase ω , esta induzida por deformação [16], foi formada durante o processo devido a deformação plástica severa das amostras.

Na Figura 2, em que há a comparação entre os difratogramas das amostras processadas por HPT, verifica-se que com o tratamento térmico de envelhecimento, ocorreu a solubilização das fases α'' e ω na matriz de fase β , apresentando ao final do tratamento apenas estrutura cubica de corpo centrado. O mesmo comportamento não foi observado na amostra Asforged a qual não sofreu deformação (Figura 1), o que indica que a deformação fornecida pelo HPT auxilia na estabilização da fase β .

Apesar de ser esperado uma precipitação com o tratamento térmico de envelhecimento o que se observou foi a solubilização das fases α'' e ω e com uma subsequente estabilização da fase β . É provável que intervalos maiores de envelhecimento forneçam tempo suficiente para a difusão dos elementos de liga, favorecendo a possível formação de precipitado das fases ω e α .

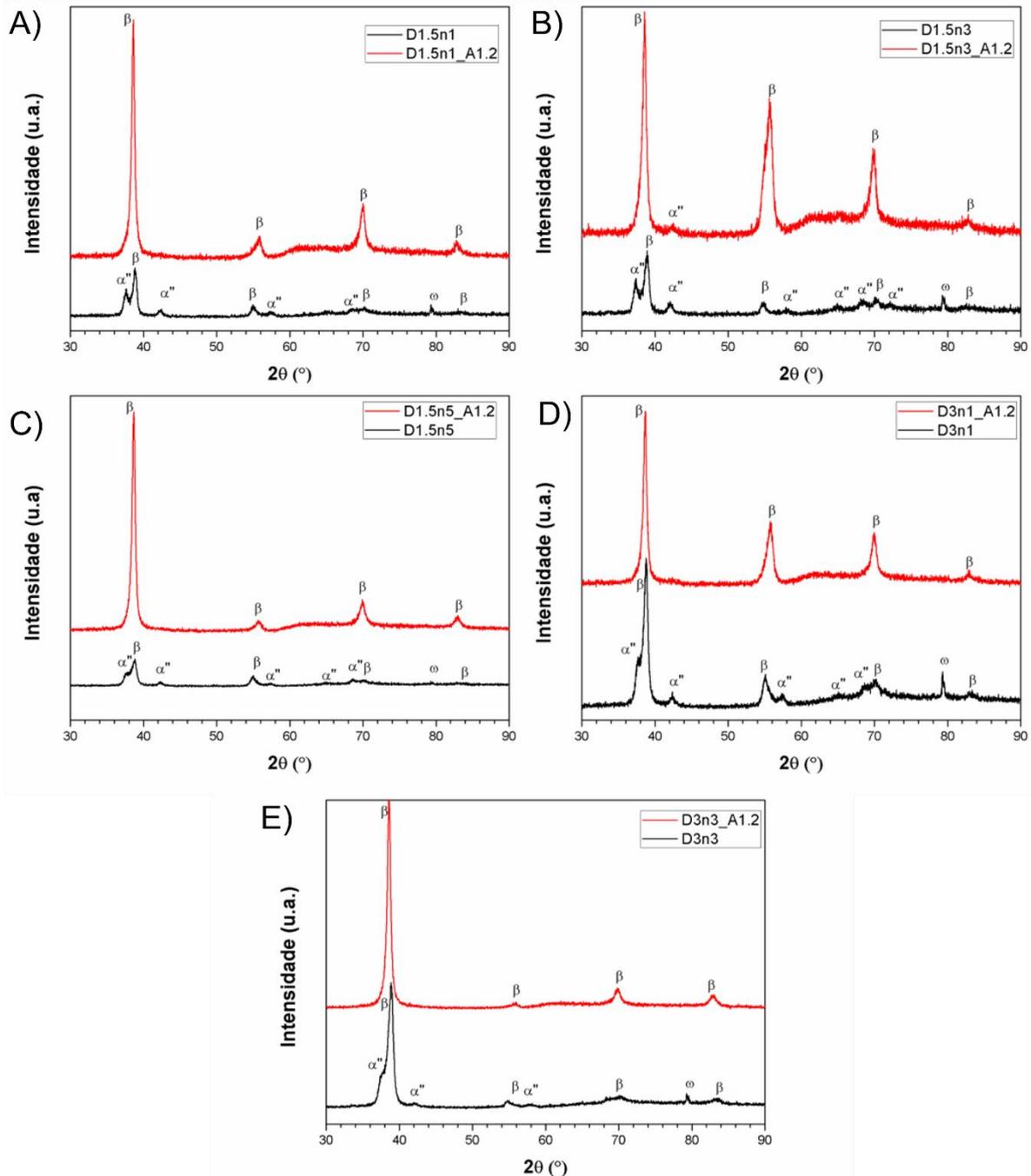


Figura 2 – Difratoogramas de raios X das amostras (A) D1.5n1 e D1.5n1_A1.2; (B) D1.n3 e D1.5n3_A1.2; (C) D1.5n5 e D1.5n5_A1.2; (D) D3n1 e D3n1_A1.2 e (E) D3n3 e D3n3_A1.2.

Os resultados obtidos por microscopia ótica foram correspondentes aos obtidos em DRX. A Figura 3 (A, esquerda) apresenta a microestrutura da amostra Asforged. Na Figura 3(A), antes do tratamento térmico de envelhecimento, é possível observar a fase martensítica α'' em matriz de fase β , já que esta tem uma morfologia característica em forma de ripas ou agulhas. Já na Figura 3(A, direita), a qual apresenta a amostra Asforged após o tratamento térmico de envelhecimento, apenas grãos equiaxiais de grãos β podem ser observados.

O tamanho de grão médio para amostra Asforged anterior ao tratamento térmico é de $250 \pm 57 \mu\text{m}$. Após o tratamento térmico de envelhecimento o tamanho de grão médio obtido foi de $248 \pm 22 \mu\text{m}$ observando-se que não houve mudança no tamanho de grão médio após o tratamento térmico de envelhecimento.

A Figura 3 (B) apresenta imagens via MO da amostra D1.5n1 anterior e posterior ao tratamento térmico de envelhecimento. Pode se observar claramente que ocorre, após a deformação via HPT com 1 rotação do punção, uma grande mudança na morfologia da fase α'' passando do formato de finas ripas para um estrutura de ripas mais grosseiras. Isso é devido ao crescimento das variantes martensíticas de α'' que estão orientadas favoravelmente a direção preferencial de deformação em detrimento daquelas que não estão orientadas. Para essa amostra, a visualização da fase β é mais fácil, correspondendo a região mais clara na micrografia. Apesar de ser observado nos difratogramas de DRX, a fase ω não pode ser observada via MO, sendo necessário uma análise via microscopia eletrônica de transmissão para corroborar os resultados de DRX.

O tamanho de grão médio da amostra D1.5n1 é de $190 \pm 21 \mu\text{m}$, observando que com o processamento por HPT, com apenas uma rotação do punção um refino microestrutural foi observado. Após o tratamento térmico de envelhecimento, a amostra não apresentou uma visualização nítida dos contornos de grãos, não sendo possível medir o tamanho do grão médio. Mas, o aumento no tamanho de grão com o tratamento térmico era esperado, uma vez que energia térmica é fornecida ao material, a qual é utilizada para diminuir a energia de interface do material por meio da redução dos contornos de grão, gerando por consequência um aumento no tamanho do grão médio.

A Figura 3 (C) apresenta as micrografias referentes as amostras D1.5n5 com e sem tratamento térmico. Devido à grande deformação apresentada nessa amostra, o ataque químico não foi observado homogeneamente por toda a superfície da amostra, sendo a microestrutura apenas revelada no centro da amostra, com a região periférica mais deformada apresentando uma microestrutura do tipo mármore, como é geralmente observado para essas ligas quando severamente deformadas. É possível, entretanto observar a presença da fase β na região central, não sendo observado a microestrutura da fase α'' . Isso vai de encontro com os resultados previamente discutidos de DRX.

Através da Figura 3 (D) observa-se as micrografias da amostra D3n1 e D3n1_A1.2. Observa-se na Figura 3 (D), na amostra submetida apenas a HPT, uma microestrutura bastante deformada, semelhante àquela observada na Figura 3 (C), com a presença da fase β e α'' . Após o tratamento térmico (Figura 3 (D)), observa-se maior área de grãos β , representada pela parte clara da micrografia. Não se observa a presença da fase α'' após o tratamento térmico, indo de encontro com os resultados de DRX.

A amostra D1.5n3 apresentou comportamento semelhante à da amostra D1.5n1 e a amostra D3n3 apresentou comportamento próximo da D1.5n5 em que

não foi possível realizar o ataque químico devido a deformação, não podendo ser observado as fases.

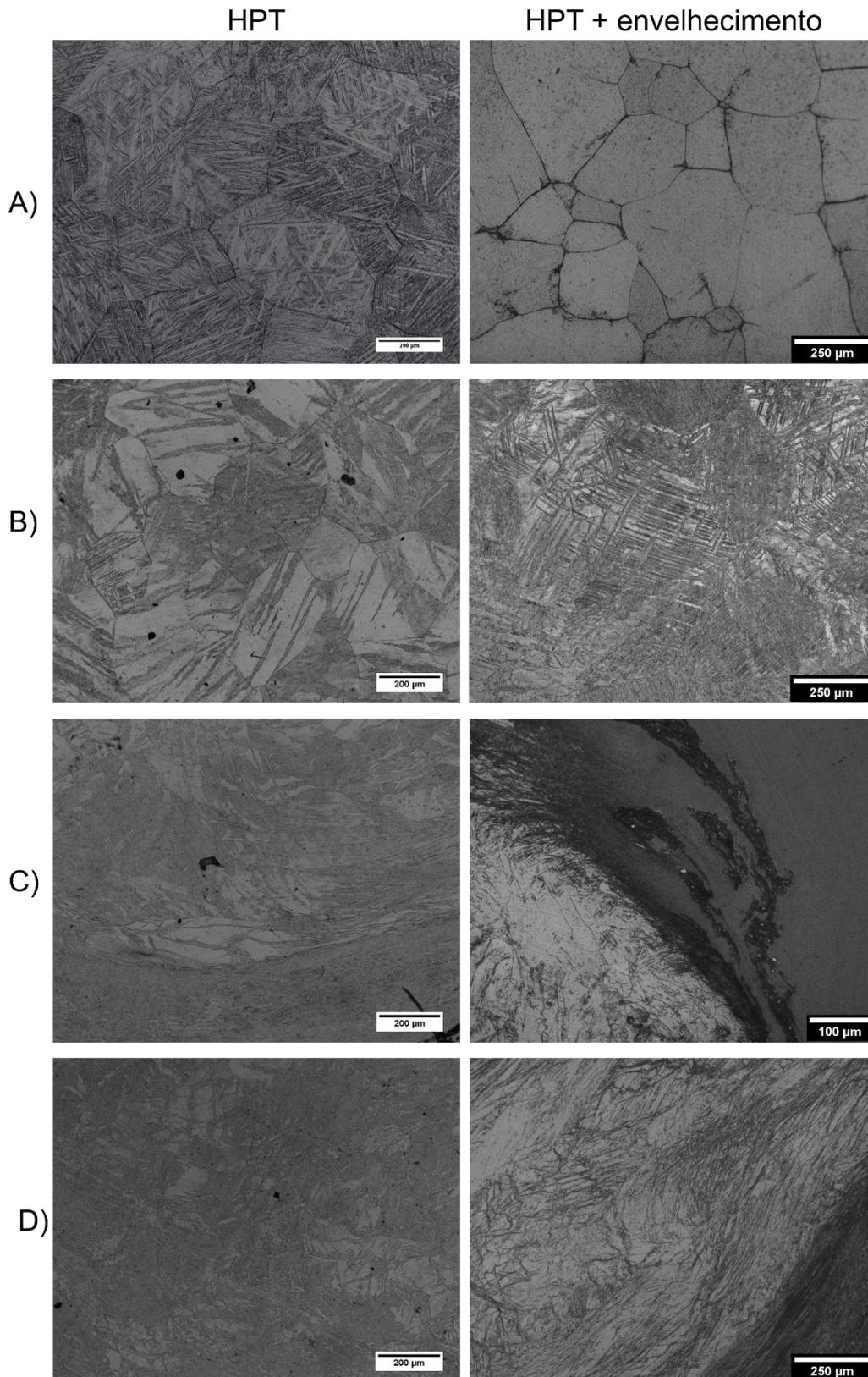


Figura 3 – Micrografia da amostra (A) Asforged; (B) D1.5n1; (C) D1.5n5 e (D) D3n1. Imagens a esquerda são amostras submetidas a HPT e imagens a direita são amostras submetidas a HPT e tratamento térmico de envelhecimento.

Por fim, quando as amostras foram caracterizadas através de ensaio de microdureza Vickers, obteve-se que a amostra Asforged apresentou uma dureza em torno de 140 ± 4 HV. Após o tratamento térmico, obteve-se um aumento da dureza média para um valor de 226 ± 28 HV. Esse aumento da dureza está possivelmente associado ao aumento da fração de fase β e diminuição/solubilização da fase α'' . Sabe-se que a fase β apresenta maior dureza quando comparada com a fase martensítica. Isso se deve a maior quantidade de elementos de liga em solução sólida presente nessa fase.

A Figura 5 apresenta um mapa de dureza das amostras processadas por HPT e envelhecidas, respectivamente.

Através da Figura 5 na coluna esquerda, é possível observar a evolução da dureza das amostras processadas por HPT. As primeiras amostras apresentaram durezas em torno de 160 HV. Para as amostras com maiores deformações, as durezas ficaram em torno de 260 HV. Esse aumento pode ter sido ocasionado pelos defeitos inseridos nas amostras após a deformação por HPT, assim como devido precipitação de uma fase mais dura, como ω , a qual foi observada por DRX. É possível observar que a dureza não é homogênea por toda amostra, sendo maior na periferia e menor no centro.

Comparando as colunas da Figura 5, observa-se que após o tratamento térmico, houve um aumento da dureza em todas as amostras, obtendo-se valores em torno de 300 HV. As amostras que possuem maior deformação, apresentaram uma dureza maior. Esse aumento na dureza das amostras envelhecidas é devido a maior fração de fase β , conforme anteriormente explicitado, mas também pode ser devido a precipitação de segundas fases finalmente distribuídas pela amostra. Entretanto esses precipitados não foram observados por DRX, sendo necessário uma análise por microscopia eletrônica de transmissão para validar essa hipótese.

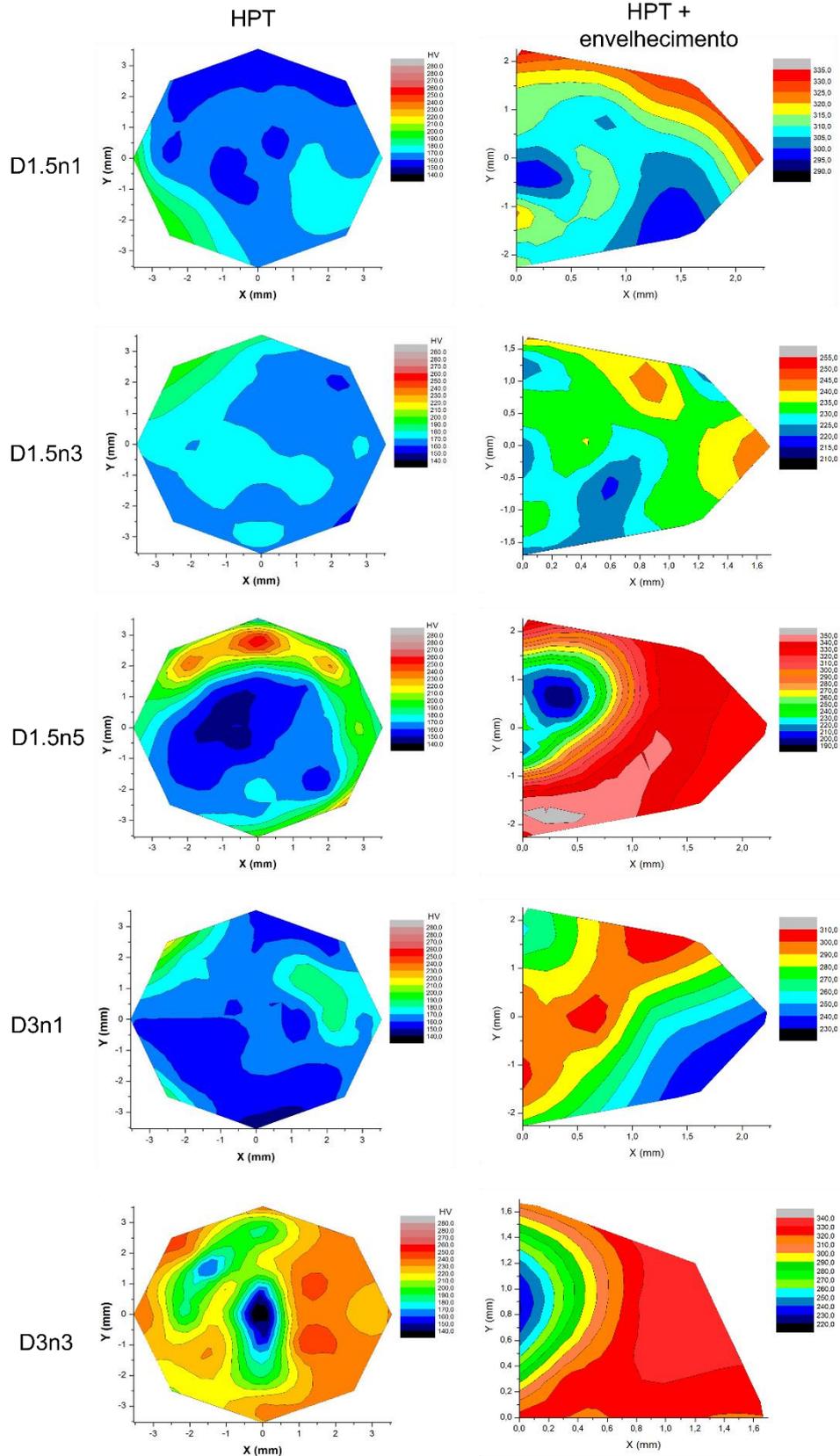


Figura 5 - Microdureza das amostras processadas por HPT e com posterior tratamento térmico de envelhecimento.

3 CONCLUSÃO

A liga Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr-0,7O foi processada por deformação plástica severa e envelhecida termicamente. Por meio dos resultados obtidos, conclui-se que:

O processamento por HPT resultou na formação de fase ω , esta, usualmente formada induzida por deformação. Houve a diminuição de fração de fase α'' e o aumento de fração de fase β . O tratamento térmico de envelhecimento modificou a estabilidade microestrutural, com um aumento da fração de fase β em detrimento de uma diminuição da fração de α'' . O tratamento térmico também culminou com a solubilização da fase ω gerada pelo processamento por HPT.

A microdureza da amostra aumentou após o processamento por HPT e foi ainda maior com o tratamento térmico de envelhecimento. O aumento da dureza após o HPT foi atribuído a elevada quantidade de defeitos gerados durante o processamento. Após o envelhecimento, o aumento da dureza pode ser atribuído a maior fração de fase β presente, a qual apresenta maior dureza quando comparado com a fase α'' . A precipitação de possíveis segundas fases finamente distribuídas pela matriz β pode ser também responsável pelo aumento observado na dureza, entretanto, uma análise mais minuciosa de microscopia eletrônica de transmissão se faz necessário.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (Processo nº: 2018/20735-9) e ao Projeto Temático nº: 2013/05987-8.

REFERÊNCIAS

- 1 Lütjering, G.; C.Williams, J.; Titanium, Second ed. Springer-Verlag, Berlin, 2007.
- 2 Cui, C.; Hu, B.; Zhao, L.; Liu, S.; *Titanium alloy production technology, market prospects and industry development*. Materials & Design, 2011. 32(3): p. 1684-1691.
- 3 Achache, S.; Lamri, S.; Alhoussein, A.; Billard, A.; François, M.; Sanchette, F.; *Gum Metal thin films obtained by magnetron sputtering of a Ti-Nb-Zr-Ta target*. Materials Science and Engineering: A, 2016. 673: p. 492-502.
- 4 Ikehata, H.; Nagasako, N.; Furuta, T.; Fukumoto, A.; Miwa, K.; Saito, T.; *First-principles calculations for development of low elastic modulus Ti alloys*. Physical Review B, 2003. 70.

- 5 Leyens, C.; Peters, M.; Titanium and Titanium Alloys. Fundamentals and Applications. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003.
- 6 Zheng, Y.; Banerjee, D.; Fraser, H.L.; *A nano-scale instability in the β phase of dilute Ti-Mo alloys*. Scripta Materialia, 2016. 116: p. 131-134.
- 7 Abdel-Hady, M.; Hinoshita, K.; Morinaga, M.; *General approach to phase stability and elastic properties of β -type Ti-alloys using electronic parameters*. Scripta Materialia, 2006. 55(5): p. 477-480.
- 8 Saito, T.; Furuta, T.; Hwang, J.H.; Kuramoto, S.; Nishino, K.; Suzuki, N.; Chen, R.; Yamada, A.; Ito, K.; Seno, Y.; Nonaka, T.; Ikehata, H.; Nagasako, N.; Iwamoto, C.; Ikuhara, Y.; Sakuma, T.; *Multifunctional Alloys Obtained via a Dislocation-Free Plastic Deformation Mechanism*. Science, 2003. 300: p. 464-467.
- 9 Besse, M.; Castany, P.; Gloriant, T.; *Mechanisms of deformation in gum metal TNTZ-O and TNTZ titanium alloys: A comparative study on the oxygen influence*. Acta Materialia, 2011. 59(15): p. 5982-5988.
- 10 Furuta, T.; Kuramoto, S.; Hwang, J.; Nishino, K.; Saito, T.; *Elastic Deformation Behavior of Multi-Functional Ti-Nb-Ta-Zr-O Alloys*. Materials Transactions, 2005. 46(12): p. 3001-3007.
- 11 Nagasako, N.; Asahi, R.; Isheim, D.; Seidman, D.N.; Kuramoto, S.; Furuta, T.; *Microscopic study of gum-metal alloys: A role of trace oxygen for dislocation-free deformation*. Acta Materialia, 2016. 105: p. 347-354.
- 12 Talling, R.J.; Dashwood, R.J.; Jackson, M.; Dye, D.; *On the mechanism of superelasticity in Gum metal*. Acta Materialia, 2009. 57: p. 1188-1198.
- 13 Tane, M.; Nakano, T.; Kuramoto, S.; Niinomi, M.; Takesue, N.; Nakajima, H.; *ω Transformation in cold-worked Ti-Nb-Ta-Zr-O alloys with low body-centered cubic phase stability and its correlation with their elastic properties*. Acta Materialia, 2013. 61(1): p. 139-150.
- 14 Premkumar, M.; Himabindu, V.S.; Banumathy, S.; Bhattacharjee, A.; Singh, A.K.; *Effect of mode of deformation by rolling on texture evolution and yield locus anisotropy in a multifunctional β titanium alloy*. Materials Science and Engineering: A, 2012. 552: p. 15-23.
- 15 Zhilyaev, A.; Langdon, T.; *Using high-pressure torsion for metal processing: Fundamentals and applications*. Progress in Materials Science, 2008. 53(6): p. 893-979.
- 16 Niinomi, M.; Nakai, M.; Hendrickson, M.; Nandwana, P.; Alam, T.; Choudhuri, D.; Banerjee, R.; *Influence of oxygen on omega phase stability in the Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr alloy*. Scripta Materialia, 2016. 123: p. 144-148.