

## O EFEITO DE DIFERENTES TIPOS DE HOMOGENEIZAÇÃO SOBRE O COMPORTAMENTO EM DEFORMAÇÃO A FRIO DAS LIGAS Ti-35Nb E Ti-35Nb-0,15Si.

K. F. D. SILVA; H. J. R. CABRAL; R. F. SANTOS; W. W. BATISTA

Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais, UFS, Av. Marechal Rondon  
s/n, CEP 49100-000, São Cristovão, SE, Brasil, [kesiafiladelfia@gmail.com](mailto:kesiafiladelfia@gmail.com).

Universidade Federal de Sergipe – UFS, São Cristovão, SE, Brasil.

### RESUMO

*Dentre os materiais utilizados como implantes ortopédicos, o titânio e suas ligas tem grande destaque. Além da biocompatibilidade é importante que o material apresente propriedades mecânicas satisfatórias para a aplicação. Este trabalho investiga o efeito de diferentes tipos de homogeneização sobre a microestrutura e o comportamento em deformação a frio das ligas Ti-35Nb e Ti-35Nb-0,15Si. A homogeneização das ligas foi realizada em duas condições diferentes. Condição 1: amostras tratadas termicamente com atmosfera controlada de argônio de 1000 °C por 8 horas. Nessa condição, a liga Ti-35Nb-0,15Si apresentou maior ductilidade em relação à liga Ti-35Nb. Condição 2: amostras tratadas em forno de atmosfera de ar ambiente na temperatura 1000 °C por 8, 24, 48, 72, 96 e 120 horas. Em atmosfera de ar ambiente as amostras apresentaram a presença da camada de óxido chamada de camada alfa influenciando na dureza e no nível de deformação a frio.*

Palavras-chave: Ligas de titânio, Ti-35Nb-0.15Si, Oxidação térmica, Deformação.

### INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, o uso de materiais metálicos na ortopedia tem sido bastante explorado no processo de restauração de funções comprometidas no sistema biológico. As ligas do sistema Ti-Nb-Si, do tipo  $\beta$ , apresentam propriedades que atendem aos requisitos dos materiais utilizados em implantes ortopédicos:

biocompatibilidade, elevada resistência mecânica e baixo módulo de elasticidade. Os elementos de liga Nb e Si foram adicionados no Ti pelas seguintes razões: são elementos não citotóxicos, estabilizadores da fase  $\beta$ , aumentam a resistência mecânica e atuam na redução do módulo de elasticidade <sup>(1)</sup>.

O Ti possui uma transformação alotrópica na temperatura de 882 °C, na qual ele passa da fase  $\alpha$ , com estrutura hexagonal compacta, para a fase  $\beta$ , com estrutura cubica de corpo centrado <sup>(2)</sup>. Em condições de deformação ou elevada taxa de extração de calor, podem ser formadas fases metaestáveis, por exemplo, as fases  $\alpha'$ ,  $\alpha''$  e  $\omega$ . Essas fases surgem quando o equilíbrio termodinâmico não é alcançado <sup>(3)</sup>. As fases e, conseqüentemente, as propriedades das ligas de Ti são altamente dependentes se sua composição e dos tratamentos térmicos e termomecânicos empregados.

O objetivo deste trabalho consiste no estudo de diferentes condições de tratamento térmico de homogeneização e o seu efeito na deformação e na correlação microestrutura-propriedades.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

Para a produção das ligas foram utilizados os seguintes materiais: Ti, Nb e Si. O Si foi utilizado na forma de pó, enquanto que o Ti e o Nb foram utilizados na forma de chapas. O Ti e o Nb foram decaçados quimicamente com o intuito de remover óxidos presentes na superfície.

Foram produzidas as ligas Ti-35Nb e Ti-35Nb-0,15Si (% massa). A massa dos elementos foram medidas em uma balança analítica para a produção de lingotes de 50 gramas. A produção das ligas foi realizada em forno de fusão a arco voltaico com eletrodo não consumível de tungstênio, sob atmosfera controlada de argônio em um cadinho de cobre refrigerado a água.

Os lingotes fundidos foram submetidos ao tratamento térmico de homogeneização com o objetivo de corrigir variações de composição, decorrentes do processo de solidificação. Nesta etapa foram utilizados dois fornos: Forno tubular de quartzo (forno 01), com atmosfera controlada de argônio e em outro forno (forno 02), com atmosfera de ar ambiente. O processo de homogeneização ocorreu nas seguintes condições:

Tab. 1. Diferentes condições de homogeneização.

FORNO	ATMOSFERA	TEMPERATURA	TEMPO	RESFRIAMENTO
01	Argônio	1000 °C	8 h	Em forno
02	Ar ambiente	1000 °C	8 h	Em forno
			24 h	Ambiente
			48 h	Ambiente
			72 h	Ambiente
			96 h	Ambiente
			120 h	Ambiente

As ligas homogeneizadas foram deformadas a frio em uma matriz semiaberta visando maior uniformidade de deformação. Os corpos de prova foram recobertos com teflon e lubrificadas com desengripante para diminuir o atrito com as paredes da matriz. Para a aplicação da carga foi utilizado uma prensa hidráulica Marcon modelo MPH-15 com capacidade de carga de 15 toneladas.

As amostras em forma de tarugos foram submetidas a metalografia: embutimento, lixamento e polimento. O embutimento empregou resina poliéster isoftálica. O lixamento foi realizado com lixas de carbetto de silício (SiC) na seqüência: 80, 180, 220, 340, 400, 500, 600, 800, 1.200 e 1.500. Antes do polimento em cada pano, as amostras foram submetidas a banho de ultrassom em uma lavadora ultrassônica digital para garantir uma maior limpeza. O polimento foi realizado em panos com abrasivo pasta de diamante de 6 e 3 e 1  $\mu\text{m}$ , sequencialmente, lubrificadas com álcool etílico em uma politriz Arotec.

As ligas homogeneizadas e deformadas a frio foram submetidas a testes de dureza. Foi utilizado um durômetro da Future-tech, modelo FV-300, com carga de 5 Kgf e tempo de impressão de 10 segundos. Foram feitas dez impressões em cada amostra, a partir das quais foram calculados os valores médios de dureza Vickers. O ensaio foi realizado partindo da superfície da amostra em direção ao núcleo.

Para a revelação da microestrutura, as amostras foram atacadas quimicamente com solução de Kroll (91 ml de H<sub>2</sub>O, 3 ml de HF e 6ml de HNO<sub>3</sub>), conforme recomendação ASM (Handbook) <sup>(4)</sup>. As microestruturas das ligas foram analisadas através de microscopia óptica (MO) utilizando um microscópio modelo Carl Zeiss Axio Scope A.1

Os difratogramas de raios X foram obtidos a partir de amostras lixadas e expostas a radiação Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) em um equipamento D8 Advance

pertencente à Bruker Axs Brasil de acordo com as seguintes especificações: Voltagem de 40 kV; Corrente de 40 mA; Varredura de  $2\theta$  de 30 a 90°; Incremento de 0,02° por passo; Tempo de leitura de 0.1 s por passo. Para a identificação das fases utilizou-se as fichas de padrões do JCPDS (Joint Committee for Power Diffraction Standards).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

As ligas homogeneizadas em atmosfera controlada Ti-35Nb e Ti-35Nb-0,15Si foram submetidas a um processo de deformação a frio, onde os corpos de provas sofreram uma redução da altura e aumento do comprimento. O processo foi considerado um forjamento em matriz aberta. A tabela 2 apresenta os resultados referentes à deformação.

Tab. 2. Medidas dos corpos de provas antes e depois da deformação

Liga	Carga (Toneladas)	Medidas Iniciais (mm)	Medidas Finais (mm)
Ti-35Nb	15	5,0 x 9,0 x 14,0	5,0 x 8,0 x 16,0
Ti-35Nb-0,15Si	15	5,0 x 9,0 x 14,0	5,0 x 5,5 x 18,0

A liga Ti-35Nb-0,15Si apresentou maior nível de deformação em relação à liga Ti-35Nb. Este resultado deve-se ao comportamento Si que é estabilizador da fase  $\beta$  (fase dúctil) e supressor da fase  $\omega$  (fase dura) <sup>(5)</sup>. Uma vez que a liga Ti-35Nb-0,15Si apresentou maior ductilidade em relação à liga Ti-35Nb, esta foi escolhida para ser o objeto dos tratamentos de homogeneização da condição 2 (homogeneização em atmosfera ar ambiente em 24, 48, 72, 96 120h).

Todas as amostras da liga Ti-35Nb-0,15Si foram pesadas em balança analítica antes e depois de cada homogeneização. O objetivo dessa análise foi quantificar uma possível alteração de massa (%) das amostras. Com os dados obtidos foi possível verificar o ganho de massa nas amostras homogeneizadas em atmosfera de ar ambiente. O aumento de massa é proveniente das camadas de óxidos TiO<sub>2</sub> (normalmente rutilo, anatase e brookita) formadas nas superfícies das amostras <sup>(6)</sup>.

Esse resultado é decorrente da capacidade que o titânio e suas ligas possuem em absorver oxigênio em solução sólida no seu retículo cristalino até cerca de 40%

sendo também formada uma camada protetora na superfície da liga como um revestimento cerâmico <sup>(7)</sup>. Foi observado que nos tempos mais longos de homogeneização ocorreu maior ganho de massa. A tabela 3 apresenta todas as medidas realizadas.

Tab. 3. Alteração da massa (%) das amostras com os tratamentos térmicos de homogeneização da liga Ti-35Nb-0,15Si.

<b>FORNO</b>	<b>ATMOSFERA</b>	<b>TEMPO</b>	<b>MASSA INICIAL (g)</b>	<b>MASSA FINAL (g)</b>	<b>GANHO DE MASSA (%)</b>
<b>01</b>	Controlada de argônio	8 h	7,645 ± 3	7,641 ± 2	Não houve
<b>02</b>	Ar ambiente	8 h	8,091 ± 4	8,101 ± 3	0,1 %
		24 h	8,460 ± 3	8,516 ± 2	0,6 %
		48 h	6,638 ± 2	7,150 ± 3	7,7 %
		72 h	6,654 ± 1	7,267 ± 4	9,2 %
		96 h	6,985 ± 4	7,845 ± 5	12,3 %
		120 h	5,199 ± 3	6,560 ± 3	26 %

As diferentes condições de homogeneização influenciaram na microestrutura das amostras analisadas. A amostra homogeneizada durante 8h em atmosfera controlada apresentou uma microestrutura com grãos da fase  $\beta$ . O resfriamento lento no forno possibilitou a formação da microestrutura formada por essa fase.

A amostra homogeneizada 8h em atmosfera ambiente também foi resfriada no forno e sua microestrutura também é constituída pela fase  $\beta$ . A figura 1 apresenta a micrografia das amostras homogeneizadas por 8h nas diferentes atmosferas.

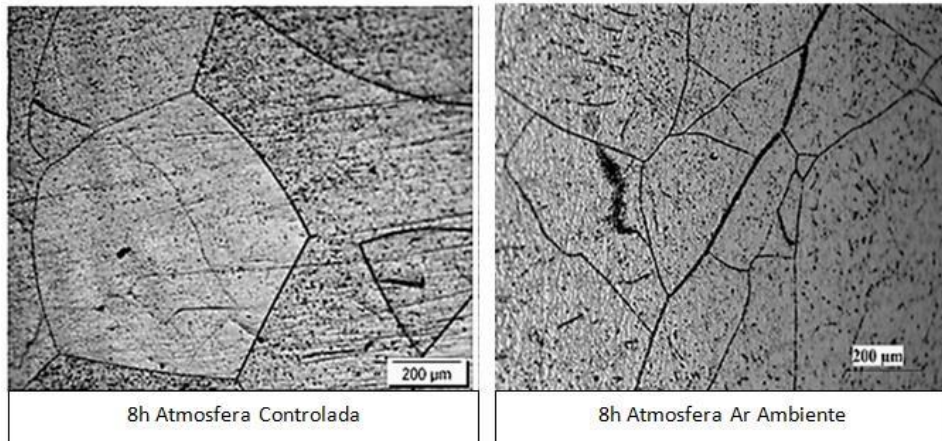


Fig. 1. Micrografia das amostras homogeneizadas por 8h em atmosfera de argônio e atmosfera de ar ambiente.

Nas condições de 8h em atmosfera ambiente e atmosfera de argônio com resfriamento no forno, foram visualizados somente picos referentes à fase  $\beta$  do Ti confirmando a micrografia. A figura 2 apresenta as difrações de raios-X das amostras.

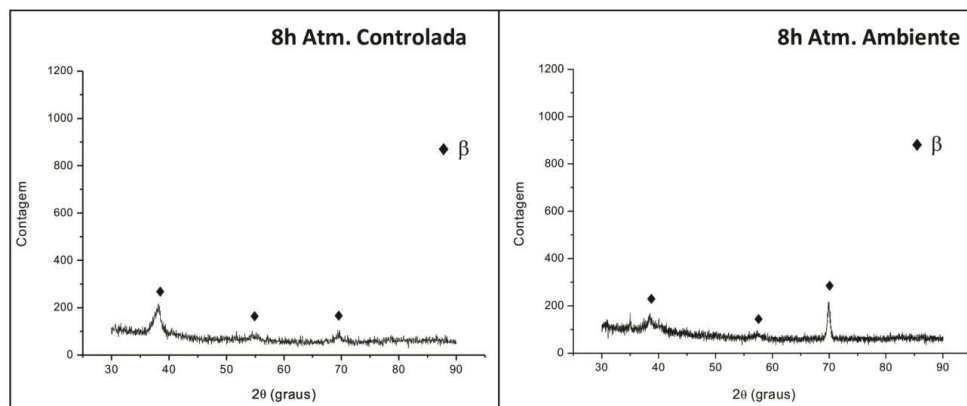


Fig. 2. Difração de raios-X das amostras homogeneizadas por 8h em diferentes atmosferas.

As amostras homogeneizadas durante 24 e 48h em atmosfera ambiente foram resfriadas ao ar e apresentam em sua micrografia grão maior em relação às amostras homogeneizadas durante 8h. Na micrografia não foi possível visualizar fase martensita. O maior tempo de aquecimento das amostras 24 e 48h favoreceu o aumento dos grãos.

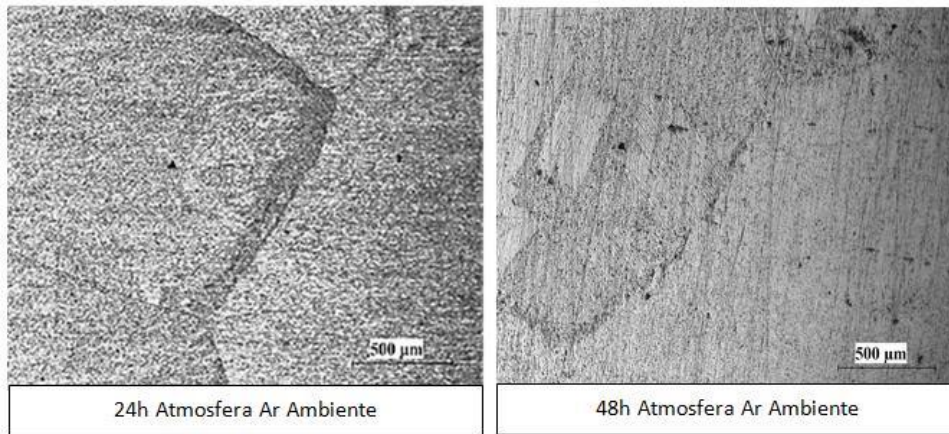


Fig. 3. Micrografia das amostras homogeneizadas por 24 e 48h em atmosfera de ar ambiente.

As difrações de Raios-X para as amostras 24 e 48h revelaram picos referentes à fase martensita  $\alpha''$ . O surgimento da fase martensita  $\alpha''$  é explicado pelo fato das amostras terem sido resfriadas ao ar, conseqüentemente houve uma elevada taxa de extração de calor e a formação de  $\alpha''$  (8).

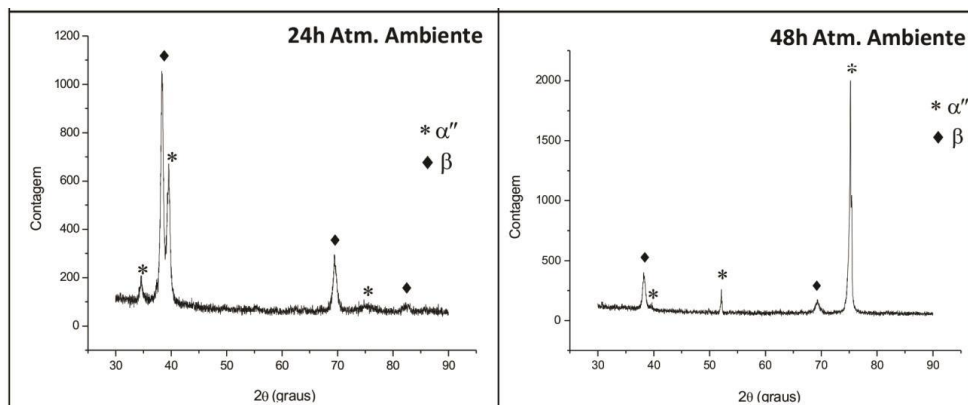


Fig. 4. Difração de Raios-X das amostras homogeneizadas por 24 e 48h em atmosfera ambiente

Diferentemente das amostras 24 e 48h, as amostras homogeneizadas durante 72, 96 e 120 h em atmosfera ambiente e resfriadas ao ar, apresentaram em sua micrografia a martensita. Resultado explicado pelas seguintes razões: maior o tempo de aquecimento da amostra, maior a taxa de extração de calor e por isso as micrografias das amostras 72, 96 e 120h evidenciam a fase martensita  $\alpha''$ .

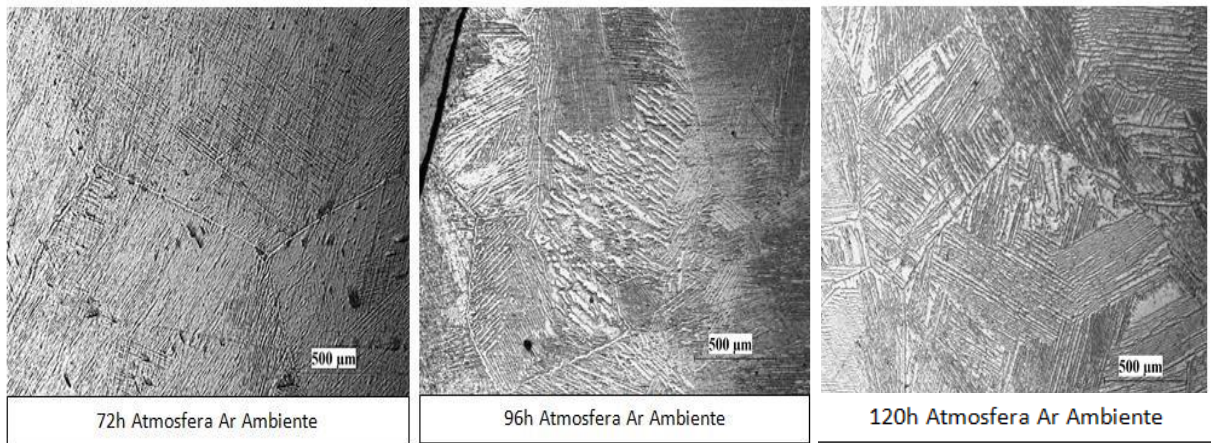


Fig. 5. Micrografia das amostras homogeneizadas por 72, 96 e 120h em atmosfera de ar ambiente.

Na difração de Raios-X observa-se picos referentes à fase  $\alpha''$  confirmando as martensita observadas nas micrografias.

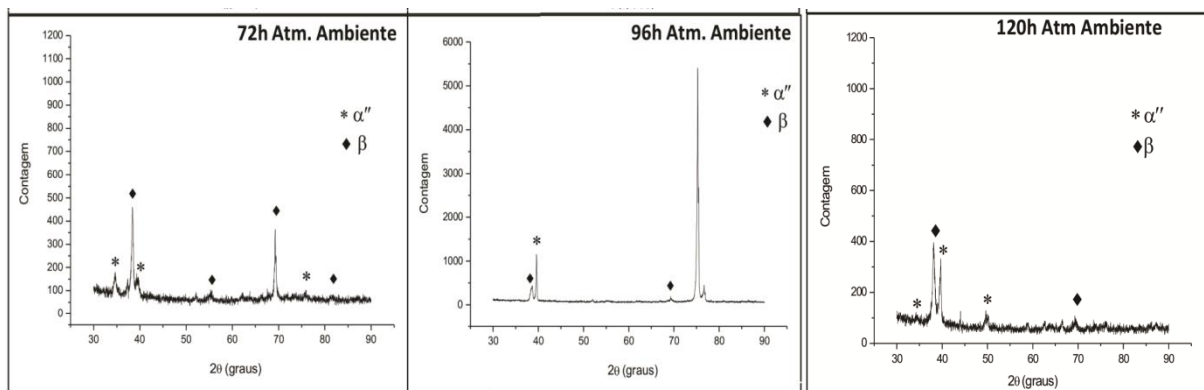


Fig. 6. Difração de Raios-X das amostras homogeneizadas por 72, 96 e 120h em atmosfera ambiente

As amostras analisadas tinham o formato de um tarugo. A metalografia foi realizada na superfície do tarugo para análises de Microscopia Óptica e DRX já apresentadas em cada condição. O processo de metalografia removeu toda a camada de óxido, por isso os picos referentes a óxidos de titânio não foram identificados. A camada de óxido formada na lateral do tarugo foi preservada e posteriormente analisada por DRX. Foram detectados no DRX picos referentes aos óxidos: rutilo, brookita e anatase.



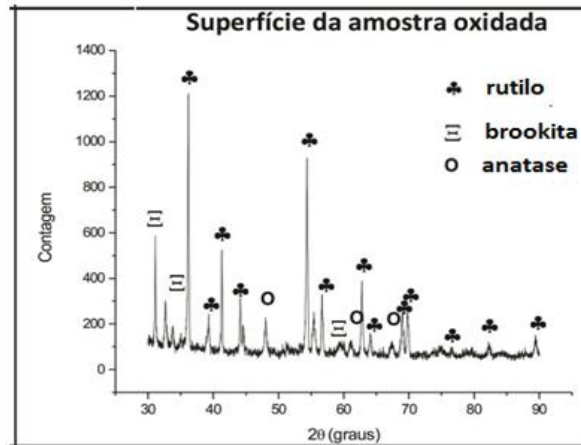


Fig. 7. Difração de Raios-X da camada de óxido formada na amostra

Os valores de dureza foram registrados da borda (área próxima a superfície do lingote) em direção ao núcleo (área central do lingote). Os resultados evidenciam que os valores médios das bordas são mais altos em relação ao núcleo devido ao fato da difusão de oxigênio acontecer na região da borda da amostra. Com o aumento do tempo de homogeneização é possível perceber um pequeno decréscimo da dureza, isso pode está relacionada ao aumento da fase  $\alpha''$  que segundo a literatura essa fase apresenta menor dureza que a fase  $\beta$  <sup>(8)</sup>. A figura 8 apresenta os valores da dureza Vickers das amostras nas diferentes condições de homogeneização.

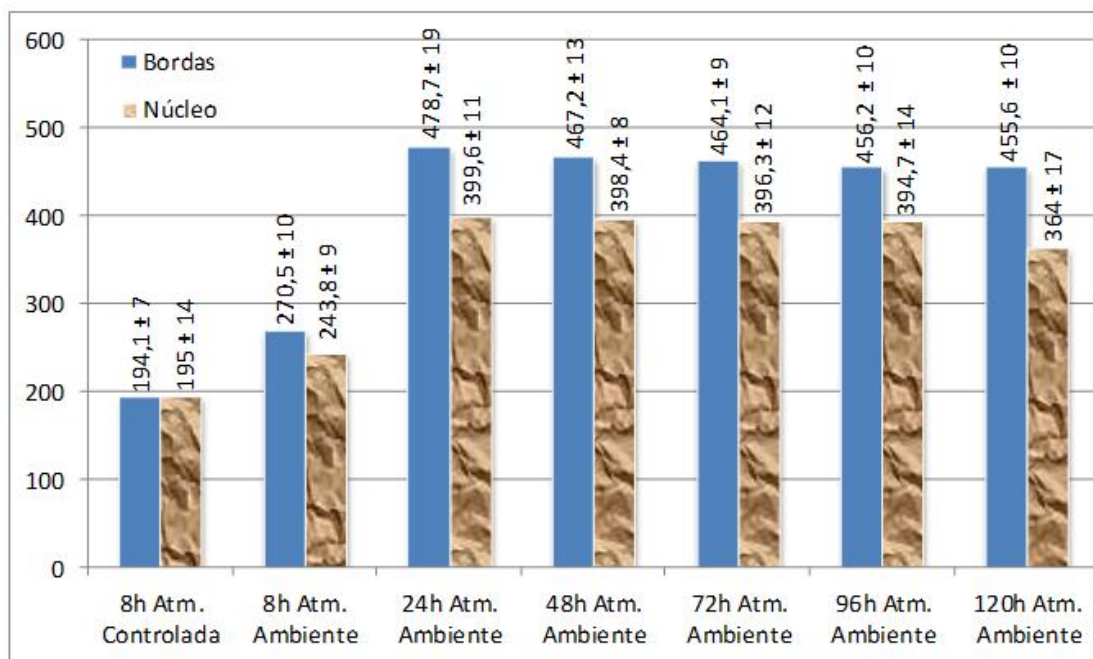


Fig. 8. Valores da dureza Vickers das amostras homogeneizadas

As amostras da liga em análise, Ti-35Nb-0,15Si, que foram homogeneizadas em atmosfera ar ambiente foram deformadas a frio na matriz aberta projetada. Os níveis de deformação foram analisados pelas medidas iniciais e finais em cada deformação.

Tab. 4. Comportamento das amostras homogeneizadas em ar ambiente em deformação a frio

<b>Tempo de homogeneização</b>	<b>Carga (Toneladas)</b>	<b>Medidas Iniciais (mm)</b>	<b>Medidas Finais (mm)</b>
24 h	10	5,0 x 7,0 x 11,0	5,0 x 5,0 x 14,0
48 h	10	5,0 x 7,0 x 11,0	5,0 x 4,0 x 16,0
96 h	10	5,0 x 7,0 x 11,0	Desintegrou-se
120 h	10	5,0 x 7,0 x 11,0	Desintegrou-se

O corpo deformado das amostras 24, 48, 96 e 120h apresentaram fraturas e trincas. Apesar da grande quantidade de trincas nas amostras 24h e 48h, foi possível medir as dimensões finais, entretanto na amostra com 96 e 120h de homogeneização não foi possível fazer a medição final, pois a amostra ficou em forma de pó, desintegrou-se totalmente.

A amostra 48h apresentou maior ductilidade em relação à de 24h devido ao maior tempo de aquecimento no processo de homogeneização. Quanto maior o tempo de aquecimento, maior o tamanho dos grãos, maior a ductilidade e menor a resistência mecânica.

O tempo que a amostra ficou exposta a atmosfera ar ambiente influenciou diretamente na deformação. A amostra 48h apresentou mais trincas em relação à amostra de 24h e as amostras de 96 e 120h desintegraram-se totalmente, isso devido ao fato de que maior tempo de exposição da amostra a uma atmosfera oxidante, mais oxigênio pode ser difundido endurecendo a amostra tornando-a frágil e quebradiça.

## CONCLUSÕES

De acordo com os ganhos de massa (%) das amostras tratadas em atmosfera ar ambiente concluiu-se que quanto maior o tempo de exposição da liga a uma

atmosfera oxidante em altas temperaturas, maior o ganho de massa proveniente da camada de óxido formada e do oxigênio difundido.

As difrações de raios-X confirmaram as micrografias revelando a formação da fase  $\alpha$ ' nas condições em que as amostras foram resfriadas ao ar. A difração de raios-X na superfície da amostra confirmou a formação da camada de óxido (rutilo, anatase e brookita).

Nos valores de dureza foi registrado um aumento significativo para as amostras homogeneizadas por 8h, 194,1 HV para atmosfera controlada e 270,5 para atmosfera ar ambiente devido a difusão do oxigênio na liga de Ti. Expostas a atmosfera oxidante por mais tempo (24, 48, 72, 96 e 120h) as amostras apresentaram dureza até de 478,7.

A difusão do oxigênio nas amostras homogeneizadas em atmosfera oxidante endureceu e fragilizou as amostras apresentando diversas trincas e fraturas em deformação a frio.

Com esse trabalho foi possível verificar que as condições de homogeneização da liga Ti-35Nb-0,15Si influenciam diretamente na microestrutura, dureza, transformações de fase e no comportamento da liga em deformação a frio.

## REFERÊNCIAS

1. NIINOMI, M.; NAKAI, M.; HIEDA, J. "Development of New Metallic Alloys for Biomedical Applications", **Acta Biomaterialia**, v.8, pp. 3888-3902, 2012.
2. DORAISWAMY, D.; ANKEM, S. "The Effect of Grain Size and Stability on Ambient Temperature Tensile and Creep Deformation in Metastable Beta Titanium Alloys.", **Acta Materialia**, v.51, pp. 1607-1619, 2003.
3. MANTANI, Y.; TAJIMA, M. "Phase Transformation of Quenched  $\alpha$ ' Martensite by Aging in Ti-Nb Alloys", **Materials Science and Engineering A**, pp. 315-319, 2006
4. ASM Handbook. V9. "Metallography and Microstructures". ASM International. **Materials Park**. OH.2004.
5. JING, B.; HUANG, Q.; LIANG, T.; et al., 2008, "Liquid-Solid Phase Equilibria of Nb-Si-Ti Ternary Alloys", **Chinese Journal of Aeronautics**. v. 21, pp. 275-280.
6. CHEN, G. Z.; FRAY, D. J.; FARTHING, T. W.; 2001, "Cathodic deoxygenation of alpha case on titanium and alloys in molten calcium chloride". **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 32B.

7. KUMAR, S.; 2010, "Thermal oxidation of Ti6Al4V alloy: Microstructural and electrochemical characterization", **Materials Chemistry and Physics**, v. 119, p. 337–346.
8. SOUZA, S. A., 2008, Transformações de Fases e Correlações Microestrutura/Propriedades de Ligas Biocompatíveis dos Sistemas Ti-Nb e Ti-Nb-Ta. **Tese de D.Sc., UNICAMP**, Campinas, SP, Brasil.

## **THE EFFECTS OF DIFFERENT TYPES OF HOMOGENIZATION ON THE COLD DEFORMATION BEHAVIOR OF Ti-35Nb AND Ti-35Nb-0,15Si ALLOYS**

### **ABSTRACT**

Among the materials used as orthopedic implants, titanium and its alloys has great merit. In addition to biocompatibility it is important that the material has adequate mechanical properties for the application. This work investigates the effect of different types of homogenization of the microstructure and the cold deformation behavior of Ti-35Nb and Ti-35Nb-0,15Si alloys. The homogenization of the alloys was performed in two different conditions. Condition 1: heat-treated samples of controlled argon atmosphere to 1000 ° C for 8 hours. In this condition, the Ti-35Nb-0,15Si alloys showed higher ductility compared to Ti-35Nb. Condition 2: samples treated in ambient air atmosphere at 1000 ° C for 8, 24, 48, 72, 96 and 120 hours. In ambient air atmosphere samples showed the presence of the oxide layer called alpha-case influencing the toughness and the cold deformation level.

Key-words: Titanium alloys, Ti-35Nb-0.15Si, thermal oxidation, deformation.