

## ESTUDO DAS TRANSFORMAÇÕES DE FASES DE LIGAS Ti-10Mo-xSi SUBMETIDAS A TRATAMENTOS TÉRMICOS

D. S. Nascimento (1\*), M. C. S. S. Macedo (1), S. A. Souza (1)

(1) Universidade Federal de Sergipe, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, 49100-000, São Cristóvão, Sergipe, Brasil.

(\*) e-mail: delvanes@gmail.com

### RESUMO

*No desenvolvimento de novas ligas de titânio do tipo- $\beta$  é de grande importância o estudo de suas microestruturas, uma vez que suas propriedades são fortemente dependentes do tipo e distribuição de fases. Portanto, o objetivo desse trabalho foi avaliar o efeito de diferentes teores de silício sobre a microestrutura da liga Ti-10Mo após tratamentos térmicos com têmpera em água. Para isso, ligas Ti-10Mo-xSi ( $x=0;0.5;1,5$ ) foram produzidas em forno a arco sob atmosfera controlada, homogeneizadas a 1.000 °C por 8 h, cortadas e solubilizadas a 1.000 °C por 15 min seguido de resfriamento em água. As amostras foram caracterizadas via microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e difração de raios-X. Os resultados mostraram que o composto  $Ti_3Si$  foi formado nas composições contendo Si devido ao tratamento térmico a 1.000 °C e que apenas na liga com 1,5% de Si houve indícios de supressão da fase  $\omega$  com presença da martensita  $\alpha$ ".*

Palavras-chave: Ligas de titânio, transformações de fases, implantes.

### INTRODUÇÃO

As doenças orais são consideradas como um dos principais problemas de saúde pública em todo o mundo. Em relação à população brasileira, dados da Pesquisa Nacional de Saúde, publicados pelo IBGE<sup>(1)</sup> revelam um quadro insatisfatório, com 11% em idade igual ou superior a 18 anos apresentando perda de todos os dentes e 33,3% utilizando algum tipo de prótese dentária. Esses índices

são ainda mais preocupantes para a população idosa, a qual apresenta perda dentária total de 41,5%.

Diante dessa situação, a busca pela reposição dos dentes perdidos através do uso de implantes metálicos tem aumentado consideravelmente, uma vez que estes materiais representam uma alternativa reabilitadora para que não haja a perda das funções mastigatórias e fonéticas, além de preservar a estrutura bucal e estética dos pacientes <sup>(2,3)</sup>.

Dentre os materiais metálicos utilizados na fabricação de implantes dentários, destacam-se o titânio e suas ligas devido ao melhor desempenho com relação à resistência à corrosão e biocompatibilidade na cavidade oral <sup>(4)</sup>. Nesse caso, adições de elementos de liga  $\beta$ -estabilizadores biocompatíveis, tais como, Nb, Mo, Ta e Si, são desejáveis por não causarem reações alérgicas e/ou desordens neurológicas, além de favorecer a retenção de  $\beta$  fase que tem uma elevada resistência à corrosão e boa conformidade <sup>(5)</sup>.

Na literatura, verifica-se que ligas dos sistemas Ti-Mo<sup>(6)</sup> e Ti-Mo-Si<sup>(7)</sup> têm recebido uma especial atenção. O molibdênio é considerado como importante elemento  $\beta$ -isomorfo. Segundo Ho et al.<sup>(8)</sup>, sob alta taxa de resfriamento, é necessário 10% em peso para estabilizar a fase  $\beta$  à temperatura ambiente. A adição do silício à liga, promove a redução do ponto de fusão e da reatividade química do titânio favorecendo a fundição, além de aumentar a resistência mecânica devido ao refinamento dos grãos e ainda possibilita, de acordo com determinadas concentrações adicionadas, a formação de compostos intermetálicos que tendem a elevar o módulo de elasticidade da liga, propriedades benéficas para próteses dentárias <sup>(7)</sup>.

Portanto, o objetivo principal desse estudo foi analisar a influência do silício sobre as microestruturas de ligas Ti-10Mo-xSi (x = 0; 0.5; 1,5), como primeiro passo para determinação de suas propriedades, já que estas são fortemente dependentes do tipo e distribuição de fases.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

### Produção das Ligas

As ligas foram produzidas em forno de fusão a arco voltaico com atmosfera inerte, a partir dos elementos (Ti, Mo e Si) com altos graus de pureza. Todos os elementos foram pesados e obtidos lingotes de 100g com variações de teores de Si nas ligas, nas seguintes composições: Ti-10Mo-xSi ( $x= 0, 0,5, e 1,5\%$  em peso).

A composição de 10% em peso do molibdênio é suficiente para reter a fase  $\beta$  sob resfriamento rápido <sup>(9)</sup>. As quantidades de silício foram escolhidas com base na literatura e partindo de análise do diagrama de fases do sistema binário Ti-Si e de isotermas do sistema Ti-Mo-Si <sup>(7)</sup>.

### Tratamento Térmico

Após suas produções, as ligas foram submetidas ao tratamento térmico de homogeneização (1000°C por 8 horas) para eliminar as heterogeneidades composicionais. Depois, as ligas foram cortadas e obtidas pequenas amostras, as quais foram aquecidas a 1000 °C por 15 minutos e resfriadas rapidamente em água.

### Caracterização

As ligas cortadas foram embutidas a frio em resina poliéster, lixadas com lixas d'água de carbetto de silício (SiC) até grana 4000 e polidas com alumina em suspensão de 1 $\mu$ . Após esses procedimentos, as amostras foram limpas em banho de ultrassom durante 15 min em uma mistura 1:1 água destilada/etanol. Na etapa seguinte, as amostras foram atacadas com um reagente químico conhecido como solução de Kroll (5 ml de ácido fluorídrico e 30 ml de ácido nítrico, diluídos em 65 ml de água destilada) para a revelação das suas microestruturas e posteriormente foram examinadas e fotografadas no microscópio óptico LEICA DM 2500M.

As amostras foram analisadas de forma mais detalhada no microscópio eletrônico de Varredura (MEV/EDS) JCM-5700 CARRY SCOPE como também por difração de raios X utilizando um difratômetro XDR 6000 SHIMADZU para identificar as fases presentes.

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Na Fig. 1 são apresentadas as microestruturas de ligas Ti-10Mo-(0; 0,5; 1,5)Si. Para a liga Ti-10Mo (Fig. 1a), nota-se apenas a presença de grãos da fase  $\beta$ . De

acordo com Ho <sup>(8)</sup> e Bânia <sup>(10)</sup>, a concentração de 10% em peso de Mo é suficiente para completa retenção de  $\beta$  em altas taxas de resfriamento. No entanto, outros autores como Dobromyslov <sup>(11)</sup> e Laheurte <sup>(12)</sup>, observaram microestruturas semelhantes a 9,5% e a 11% em peso, respectivamente. Esses dados fazem crer que a liga Ti-10Mo possui, pelo menos, concentração muito próxima da completa estabilização da fase  $\beta$ . A Fig. 2a confirma a presença da fase  $\beta$  nesta liga, mas seu difratograma de raios-X indica também a existência de picos da fase  $\omega$ . Esse resultado é coerente com o estudo de ligas Ti-Mo realizado por Zhou <sup>(6)</sup>.

Para liga Ti-10Mo-0,5%Si não houve mudança significativa em sua microestrutura vista por microscopia óptica (Fig. 1b). No entanto, picos de outra fase, em  $37,37^\circ$  e  $75,68^\circ$ , são encontrados no difratograma de raios-X (Fig. 2b). Considerando a baixa solubilidade do silício na rede CCC (fase  $\beta$ ) do titânio, deve-se levar em conta a possibilidade de se tratar de algum composto intermetálico. Afinal, elementos  $\beta$ -estabilizadores eutetóides, tais como Fe, Mn, Cr, Co, Ni, Cu e Si geralmente conduzem a formação de tais compostos, mesmo em baixa fração de volume. Além disso, ao analisar o difratograma de raios-X da liga com concentração mais alta de Si (1,5%) (Fig. 2c), verificam-se picos em  $35,24^\circ$ ;  $37,37^\circ$ ;  $39,58^\circ$ ; e  $40,50^\circ$ ; todos os picos citados nas Fig. 2b e Fig.2c correspondem ao composto  $Ti_3Si$ . Masumoto et al <sup>(13)</sup>, que analisaram ligas Ti-Nb-Al-Si, também identificaram partículas de  $Ti_3Si$ , cuja formação foi considerada ocorrer durante o tratamento térmico. Portanto, é razoável supor que este composto se formou nas ligas Ti-10Mo-0,5Si e Ti-10Mo-1,5Si em consequência do tratamento térmico a  $1000^\circ C$  por 8h, temperatura em que estas composições provavelmente se encontram no campo bifásico  $\beta(Ti,Mo,Si) + (Ti,Mo)_3Si$ . Tal proposição já foi levantada também no estudo de ligas Ti-35Nb-xSi por Tavares et al <sup>(14)</sup>, onde a liga Ti-35Nb-0,55Si foi indicada como pertencente ao campo  $Ti-\beta + (Ti, Nb)_3Si$ . A seção isotérmica a  $1000^\circ C$  do sistema Ti-Nb-Si proposta por Xu et al <sup>(15)</sup> confirma essa afirmação. Infelizmente, apenas isoterma  $1600^\circ$  e  $1425^\circ C$  do sistema Ti-Mo-Si são encontradas na literatura <sup>(16)</sup>.

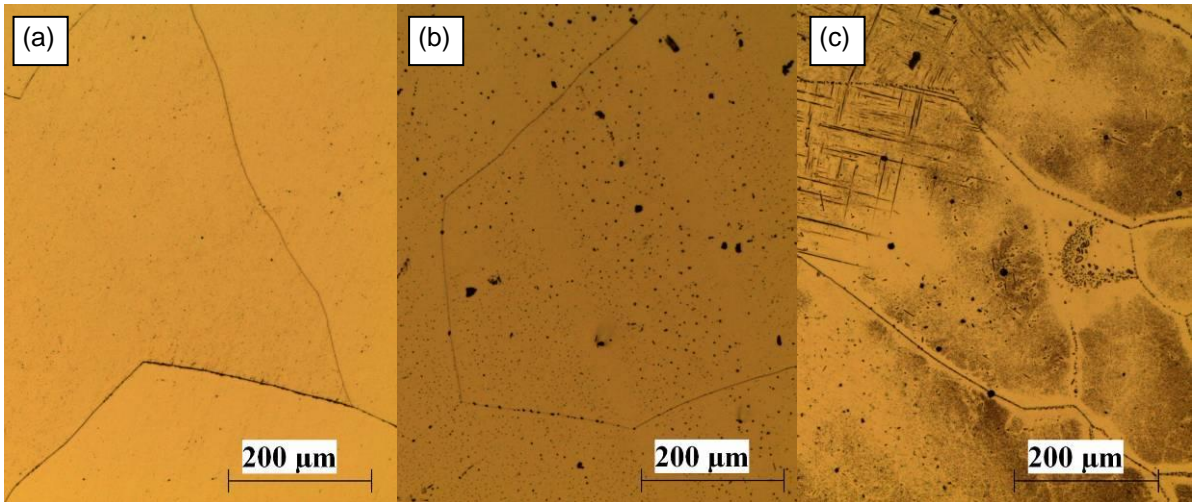


Figura 1. Micrografias de ligas Ti-10Mo-xSi tratadas termicamente a 1.000°C por 8h e resfriadas em água com x = 0 (a), x = 0,5 (b) e x = 1,5 (c). Ataque químico: solução Kroll. Aumento: 100x.

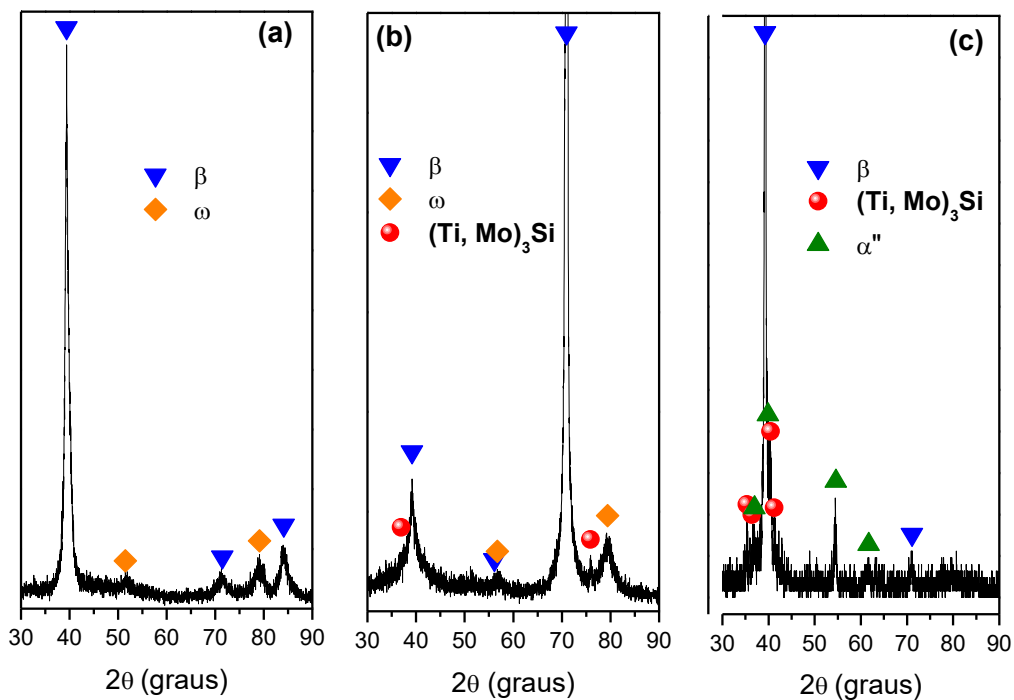


Figura 2. Difratogramas de raios-X de ligas Ti-10Mo-xSi tratadas termicamente a 1.000°C por 8h e resfriadas em água com x = 0 (a), x = 0,5 (b) e x = 1,5 (c).

Outro fato observado no difratograma de raios-X da liga com 0,5% de Si é a presença de  $\omega$  (Fig. 2b). Segundo Kim et al <sup>(17)</sup>, o silício é um elemento  $\beta$ -estabilizador que promove a supressão desta fase. Em ligas Ti-35Nb-xSi <sup>(14)</sup>, com adição de 0,55% de Si, foi observada uma redução significativa na densidade de seus precipitados. Entretanto, para liga Ti-10Mo-0,5Si, tal concentração de silício parece não interferir em seu mecanismo de formação; os picos da fase  $\omega$  são

evidentes no difratograma de raios-X, embora não se tenha como mensurar a quantidade de seus precipitados por essa técnica. No caso da liga com 1,5% de Si (Fig. 2c), nenhum pico desta fase é notado, o que permite supor que, se  $\omega$  ainda existe na amostra, sua fração de volume encontra-se abaixo do detectável por difração de raios-X.

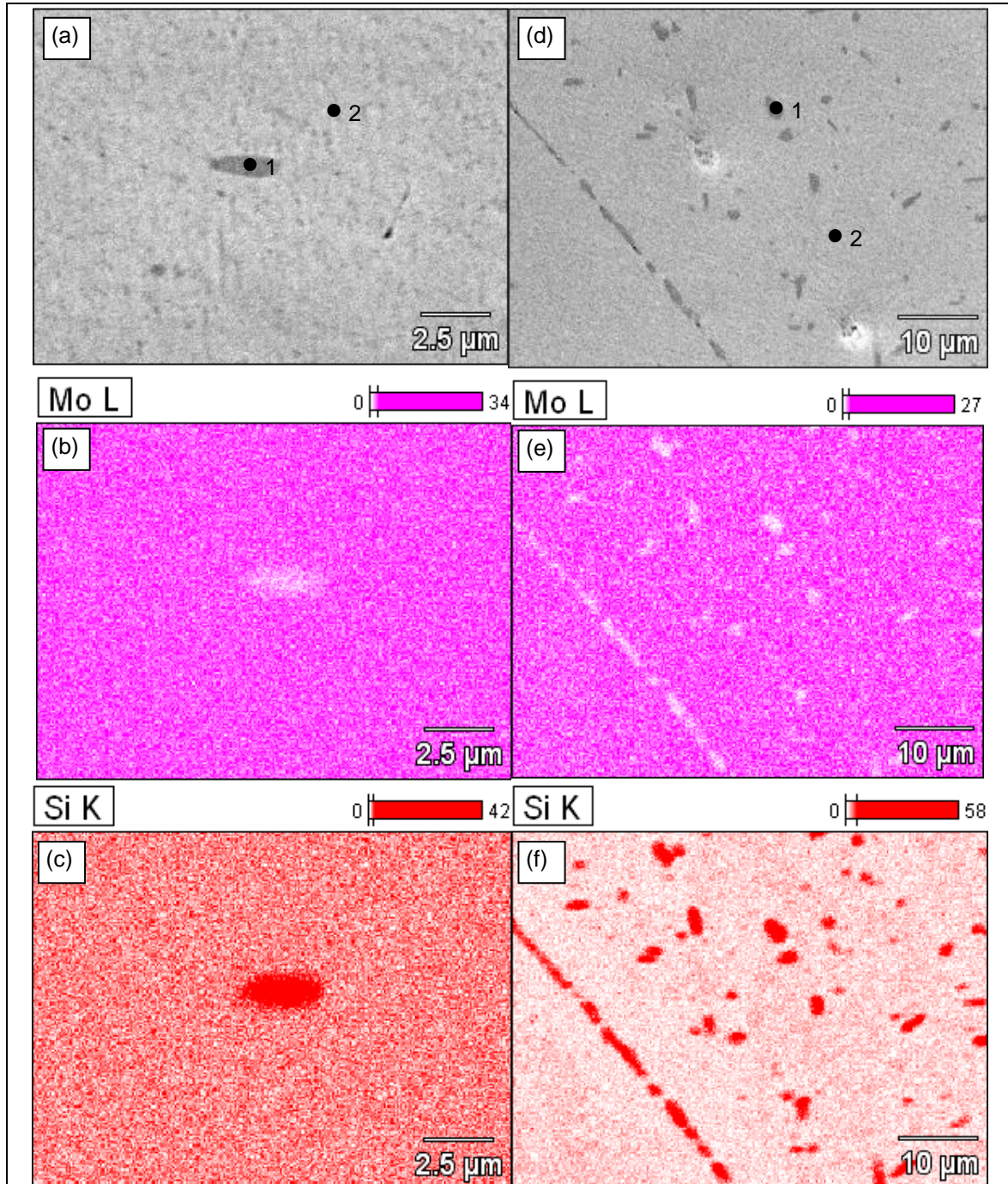


Figura 3. Imagens de elétrons secundários e mapas de distribuição de elementos (Mo e Si) de ligas Ti-10Mo-xSi, sem ataque químico, submetidas a tratamento térmico a 1.000 °C por 8h e resfriadas em água com x = 0,5 (a,b,c) e x = 1,5 (d,e,f).

Na Fig. 2c foi também identificada a fase martensítica  $\alpha''$ , a qual também é observada na microestrutura com morfologia acicular (Fig. 1c). Nesse caso, a existência de compostos intermetálicos poderia empobrecer a matriz  $\beta$  de Si e de Mo, os quais são elementos de liga  $\beta$ -estabilizadores, o que proporcionaria um aumento da  $\beta$ -transus e da temperatura de início de formação da martensita. Neste caso,  $\alpha''$  poderia estar presente na microestrutura. Portanto, para avaliar tal possibilidade, além de buscar mais informações sobre as microestruturas, análises por MEV/EDS foram realizadas nas amostras.

Tabela 1. Composições por EDS de amostras Ti-10Mo-xSi tratadas termicamente a 1.000°C por 8h e resfriadas em água. Os pontos 1 e 2 das ligas com 0,5% e 1,5% de Si são indicados nas Figuras 3a e 3d, respectivamente.

Composição Nominal (% em peso)	Regiões Analisadas	Composições obtidas por EDS (% em peso)		
		Ti	Mo	Si
Ti-10Mo	Área selecionada	89,80	10,20	-
Ti-10Mo-0,5Si	Ponto 1	84,15	7,95	7,91
	Ponto 2	87,19	12,25	0,56
Ti-10Mo-1,5Si	Ponto 1	75,43	1,34	23,22
	Ponto 2	87,72	10,79	1,50

A Figura 4 mostra as imagens obtidas por elétrons secundários das superfícies das ligas Ti-10Mo-0,5Si e Ti-10Mo-1,5Si sem ataque químico e seus respectivos mapas de distribuição de Mo e Si. Através desta Figura, nota-se a presença de uma fase rica em Si a qual é condizente com a identificação do  $Ti_3Si$ . Este composto tem menor concentração de Mo em relação à matriz e se encontra de forma dispersa dentro dos grãos na liga com 0,5% de Si. Para a liga com 1,5% de Si, o  $Ti_3Si$  é observado nos contornos e no interior dos grãos. A Tabela 1 mostra as concentrações dos elementos Ti, Mo e Si por EDS em todas as ligas estudadas. A partir dos resultados, verifica-se que os valores de Mo e Si se mantiveram próximos das composições nominais das ligas, portanto, não há indícios de alguma alteração na  $\beta$ -transus que justifique o surgimento de  $\alpha''$ , como observado por Tavares et al.<sup>(14)</sup>, entretanto, vale destacar que a liga com concentração de 10% de Mo é passível de resultados controversos podendo apresentar ainda alguma martensita presente na microestrutura.

## CONCLUSÃO

Os resultados mostraram que compostos do tipo  $Ti_3Si$  foram formados nas composições contendo Si devido ao tratamento térmico a 1000 °C e que apenas na liga com 1,5% de Si houve indícios de supressão da fase  $\omega$  com presença da martensita  $\alpha''$ .

## AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pelo suporte financeiro.

## REFERÊNCIAS

- (1) PESQUISA NACIONAL DE SAÚDE - PNS. Acesso e utilização dos serviços de saúde, acidentes e violências: Brasil, grandes regiões e unidades da federação / IBGE, Coordenação de Trabalho e Rendimento. – Rio de Janeiro: IBGE, 2015. 100 p.
- (2) FAÉ, J. B.; FERRETO, L. E.; HOSHÍ, A., O implante dentário na perspectiva dos pacientes de clínicas particulares de Francisco Beltrão/PR: Um estudo de caso. *Varia Scientia*. v. 7, n. 14, p.23-44, 2009.
- (3) DA SILVA, M. V. F.; SUBTIL, S. I. F.; BARBOSA, V. C.; NUNES, C. A.; ACCIARI, H. A.; CODARO, E. N., Effect of third element of addition on corrosion resistance of Ni-Cr alloys aiming dental application. *Revista Virtual de Química*, v. 7, n. 5, p. 1756–1765, 2015.
- (4) FAVERANI, L.P., FERREIRA, G.R., JARDIM, E.C.G., et al., Osseointegrated implants: evolution and success, *Salusvita*, v.30, n.1, p. 47–58, 2011.
- (5) MOHAMMED, M.T., KHAN, Z.A., SIDDIQUEE, A.N., Beta-titanium alloys the lowest elastic modulus for biomedical applications a review, *Journal International of Chemical*, v.8, n.8, p. 822–827, 2014.
- (6) ZHOU, Y-L; LUO, D-M, Microstructure and mechanical properties of Ti-Mo alloys cold-rolled and heat treated, *Materials Characterization*, v.62, p.931-937, 2011.
- (7) Li, C.; Zhan, Y.; Jiang, W.,  $\beta$ -Type Ti–Mo–Si ternary alloys designed for biomedical applications chunliu, *Materials and Design*, v.34, p. 479–482, 2012.
- (8) HO, W.F.; JU, C.P.; CHERN LIN, J.H, Structure and properties of cast binary Ti-Mo alloys, *Biomaterials*, v.20, p.2115-2122, 1999.



- (9) MELLO, M.G., *Efeito do Sn nas transformações de fases do sistema Ti-Mo para aplicação biomédica*. 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica - MAteriais) FEM/UNICAMP, Campinas, SP, Brasil.
- (10) BANIA, P. J., Beta-Titanium alloys and their role in the titanium industry, *JOM*, v.46, p. 16-19,1994.
- (11) DOBROMYSLOV, A.V.; ELKIN, V.A., Martensitic transformation and metastable  $\beta$ -phase in binary titanium alloys with d-metals of 4-6 periods, *Scripta Materialia*, v.44, p.905-910, 2001.
- (12) LAHEURTE, P.; EBERHARDT, A.; PHILIPPE, M.J., Influence of the microstructure on the pseudoelasticity of a metastable beta titanium alloy. *Material Science and Engineering A*, v.396, p.223-230, 2005.
- (13) MASUMOTO, K., HOTIUCHI, Y., INAMURA, T. et al., Effects of Si addition on superelastic properties of Ti-Nb-Al biomedical shape memory alloys, *Materials Science & Engineering A*, v.438, p.835-838, 2006.
- (14) TAVARES, A. M. G., RAMOS, W. S., DE BLAS, J. C. G., LOPES, E. S. N., CARAM, R., BATISTA, W. W., SOUZA, S. A. Influence of Si addition on the microstructure and mechanical properties of Ti-35Nb alloy for applications in orthopedic implants. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, v.51, p.74 - 87, 2015.
- (15) XU, H.; DU, Y.; CHEN, H. et al., Isothermal section at 1000°C of the Nb–Ti–Si system”, *Journal of Alloys and Compound*, v. 394, p.235-239, 2005
- (16) YANG, Y.; CHANG, Y. A.; TAN, L.; DU, Y. Experimental investigation and thermodynamic descriptions of the Mo-Si-Ti system. *Materials Science and Engineering A*, v.361, p.281-293, 2003.
- (17) KIM, H. S.; KIM, W. Y.; LIM, S. H., Microstructure and elastic modulus of Ti-Nb-Si ternary alloys for biomedical applications, *Scripta Materialia*, v.54, p.227-891, 2006

## **STUDY OF PHASE TRANSFORMATIONS IN Ti-10Mo-xSi ALLOYS HEAT-TREATED**

### **ABSTRACT**

*In the development of new  $\beta$ -type titanium alloys it is of great importance to study their microstructures, since their properties are strongly dependent on the type and distribution of phases. Therefore, the objective of this study was to evaluate the effect of different silicon content on the microstructure of the Ti-10Mo alloy after heat*

*treatments with water quenching. To do this, Ti-10Mo-xSi (x = 0; 0.5; 1.5) alloys were arc melted in controlled atmosphere, homogenized at 1000 °C for 8 h, cut and solution treated at 1000 °C for 15 min followed by cooling in water. The samples were characterized by optical microscopy, scanning electron microscopy and X-ray diffraction. The results showed that the Ti<sub>3</sub>Si phase was formed in compositions containing Si due to the heat-treatment at 1000 °C; and that only in the alloy containing 1.5% Si, there was evidence of suppression of the ω phase and presence of α"-martensite.*

*Keywords: Titanium alloys, phase transformations, implants.*