

## **Efeito do Processo Criogênico na Microestrutura e Propriedades Mecânicas das Ligas Ti – 35Nb – (0,0; 2,5; 5,0; 7,5) Sn**

A. S. Silva<sup>2</sup>; Jesus, I. G. C.<sup>1</sup>; J. P. Badaró<sup>3</sup>; S. Griza<sup>4</sup>;

Aluna de Iniciação do curso de Engenharia de Materiais (UFS)<sup>1</sup>, Mestrando em Ciência e Engenharia de Materiais (UFS)<sup>2</sup>, Aluno de Iniciação do curso de Engenharia de Materiais (UFS)<sup>3</sup>, Professor Doutor do Departamento de Engenharia de Materiais (UFS)<sup>4</sup>. eng.abraao2013@gmail.com.

### **RESUMO**

Ligas de titânio tem apresentado propriedades interessantes como substituinte do tecido ósseo e por isso tem sido intensamente estudadas. O presente estudo avaliou as modificações de fases decorrentes de tratamentos térmicos de solubilização, têmpera em água e tratamento criogênico (-198°C) através das técnicas de microdureza Vickers, metalografia e análise de imagens. Os resultados demonstram que o tratamento criogênico após a têmpera aumentou significativamente a dureza da liga com teor inferior a 5,0 % de estanho, sendo que para teor superior o tratamento não apresentou significativa diferença. Os resultados das metalografias e de dureza demonstraram que o tratamento criogênico após a têmpera aumentou o número de agulhas de martensita, responsáveis pela melhoria de propriedade de dureza, sendo que a análise de imagem demonstra de maneira quantitativa o mesmo padrão. É possível concluir que a temperatura de total transformação para as ligas com teores inferiores a 5,0% de estanho é inferior a temperatura ambiental.

Palavras-chave: Criogenia, Liga de Titânio, Transformação de fase.

### **INTRODUÇÃO**

Ao longo das últimas décadas a expectativa de vida da população mundial melhorou consideravelmente. Como consequência houve um incremento na busca por melhoria da qualidade de vida das pessoas. Devido a perda do tecido ósseo ocasionada por acidentes ou doenças crônico-degenerativas, tem se tornado cada vez mais importante e decisiva a realização de pesquisa e desenvolvimento de materiais capazes de substituir e desempenhar a função estrutural desse tecido no organismo [Santos, 2014].

Neste panorama, pessoas com idade avançada são mais propícias a desenvolverem doenças crônico-degenerativas, tais como a osteoporose e a artrite reumática. A consequência é a fragilização dos tecidos ósseos, tornando-os mais suscetíveis à ocorrência de fraturas, uma vez que o organismo perde a capacidade de regeneração e remodelação óssea. Somando a isso, o número cada vez mais crescente de acidentes de trânsito, em que não é possível reconstituir o tecido ósseo e recuperar suas funções, apresenta contribuições significativas na colocação de implantes cuja principal finalidade é substituir o tecido ósseo [Santos, 2014].

Como alternativa, entre os diversos materiais, os metais têm demonstrado serem viáveis para a utilização como materiais médico-hospitalares. Na atualidade, cerca de 70 a 80% de implantes ortopédicos são obtidos a partir dessa classe de materiais. No entanto, ainda é necessária melhoria na sua característica biofuncional [Niinomi et al., 2012].

A propósito, na aplicação de metais como substituto do tecido ósseo são necessários alguns critérios essenciais: biocompatibilidade, excelente resistência à corrosão e propriedades mecânicas, como alta resistência mecânica e boa resistência à fadiga e um módulo de elasticidade compatível com o osso humano para evitar o fenômeno de reabsorção óssea [Zhou et. al., 2011 e Majumdar et al., 2010].

Com base no exposto, devido a apresentar alta resistência mecânica e resistência a corrosão, biocompatibilidade, maior resistência específica e menor módulo de elasticidade, as ligas de titânio e de titânio puro são apresentadas como uma alternativa interessante quando comparado aos biomateriais tradicionais como as ligas de aço inoxidável e ligas de Cr-Co-Mo [Cremasco et al, 2011]. No entanto, a escolha de uma outra liga baseia-se em aspectos técnicos e também fatores econômicos. Apesar de apresentar aspectos técnicos satisfatórios, o seu custo ainda é muito elevado em comparação com outras ligas. Quanto ao aspecto técnico, enquanto o aço apresenta módulo de elasticidade próximo de 205GPa e as ligas de Cr-Co-Mo superiores a 230 GPa [Miura et al., 2011], ligas de titânio podem apresentar valores aproximadamente de 40 GPa, aproximando-se mais do módulo de elasticidade do tecido cortical (20-40 GPa). Este fator é fundamental na escolha do biomaterial para implante ortopédico, pois possibilita uma melhor distribuição de tensão entre o implante e o osso [Gabriel, 2008].

Entre as ligas de titânio, a liga Ti-6Al-4V apresenta-se como a de maior aplicação em decorrência das suas propriedades físicas, químicas e mecânicas, onde destaca-se a sua alta resistência mecânica e baixo módulo de elasticidade e a boa aceitação do organismo. No entanto, estudos recentes apontam para a toxicidade do alumínio e do vanádio, como responsáveis por enfermidade relacionada à sua citotóxicidade [Zheng et al., 2006].

Estudos recentes com ligas Ti-Nb-Sn têm resultado em avanços significativos, uma vez que essa liga apresenta maior biocompatibilidade, boa resistência mecânica e módulo de elasticidade semelhante ao do tecido ósseo. Ligas que empregam Nb e Sn como elementos de liga representam uma vantagem competitiva para o Brasil uma vez que ele detém cerca de 98% da reserva mundial de Nb e é o quarto produtor mundial de Sn. Quando ao titânio, mesmo tendo cerca de 6% da reserva mundial, o Brasil ainda é um exportador do minério. Com todos esses fatores, essa liga apresenta-se como uma estratégia economicamente interessante para o desenvolvimento de novos biomateriais com tecnologia nacional.

O presente estudo visa a obtenção de ligas Ti-35Nb, Ti-35Nb-2,5Sn e Ti-35Nb-7,5Sn, pelo processo de fundição a arco voltaico, submetidas ao processo de forjamento livre e tratamento térmico de solubilização, têmpera e resfriamento criogênico de modo a obter o material com as melhores propriedades mecânicas possíveis, objetivando obter subsídio ao desenvolvimento de tecnologia nacional.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

Foram estudadas quatro composições de ligas de titânio: Ti-35Nb; Ti-35Nb-2,5Sn; Ti-35Nb-5,0Sn e Ti-35Nb-7,5Sn utilizando-se os procedimentos listados a seguir. Todas as composições das ligas apresentadas neste texto são dadas em porcentagem em peso.

- Preparação das matérias-primas;
- Obtenção das ligas por fusão a arco voltaico;
- Tratamentos Térmicos e Conformação Mecânica;
- Análise microestrutural via microscopia óptica e eletrônica de varredura;
- Análise por difração de raios-X;
- Medida de microdureza Vickers;

O fluxograma apresentado na Figura 1 mostra as etapas realizadas durante o desenvolvimento deste estudo.

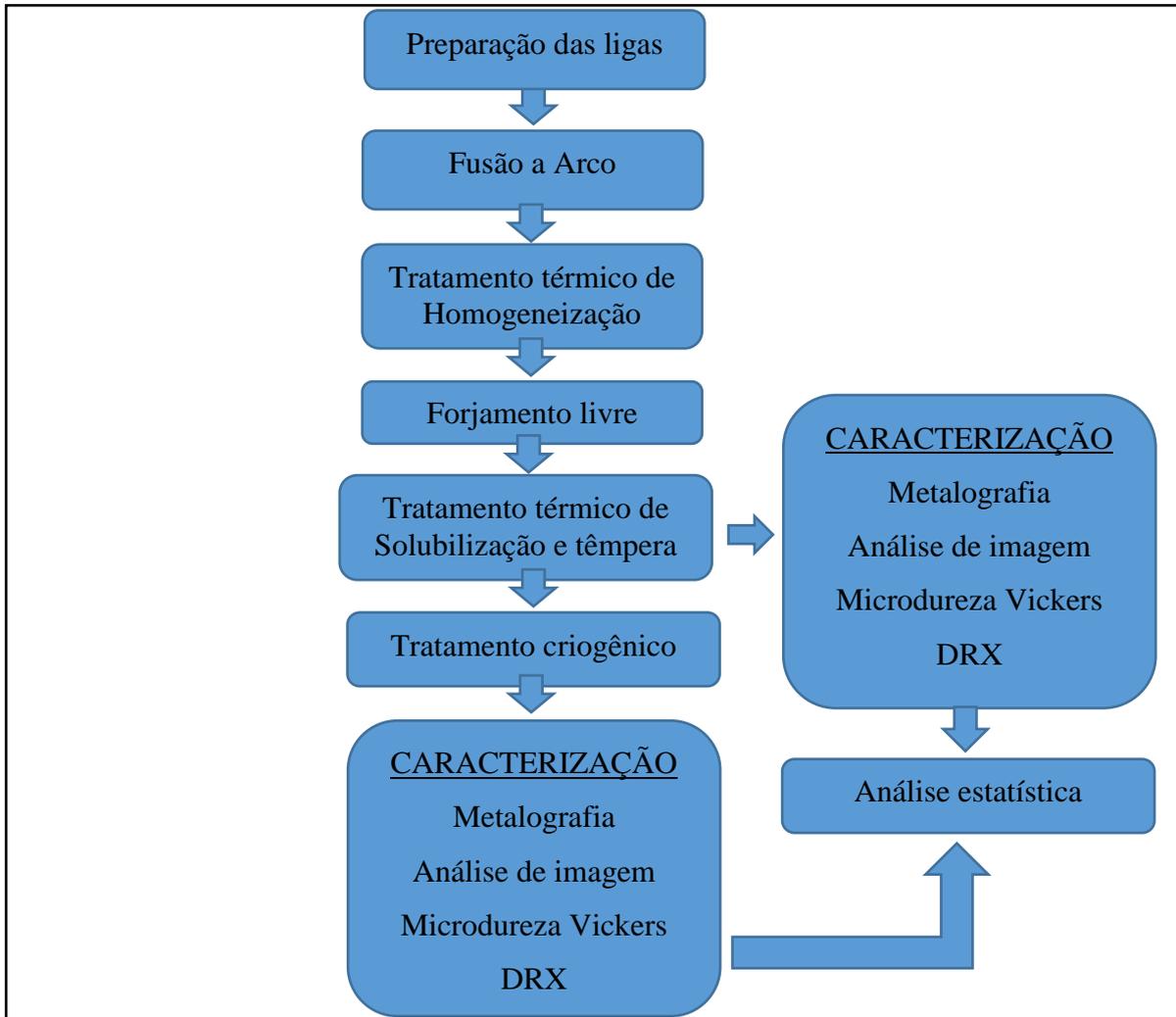


Figura 1 – Fluxograma esquemático com as etapas realizadas durante o trabalho.

### Preparação das matérias-primas

As ligas foram produzidas a partir de Ti, Nb e Sn comercialmente puros. O Ti grau 1 de alta pureza foi adquirido em forma de barras, e o Nb na forma de placas. Ambos foram cortados em fragmentos menores e decapados quimicamente, enquanto que o Sn foi utilizado na forma de grânulos. Os graus de pureza e a procedência dos metais são apresentados na tabela 1.

Tabela 1 – Matérias primas utilizadas na preparação das ligas.

Elemento	Pureza (%)	Procedência
Titânio	99,99	MDT ORTOPÉDICOS
Nióbio	99,50	CBMM

<b>Estanho</b>	99,99	SIGMA ALDRICH
----------------	-------	---------------

Para a decapagem do titânio utilizou-se uma solução ácida composta de água destilada, ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) e ácido fluorídrico (HF) na proporção 1:1:1 como objetivo de remover os óxidos formados na superfície. Para o nióbio, utilizou-se uma solução de 10mL de água destilada, 50mL de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), 20mL de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) e 20mL de ácido fluorídrico (HF), com a mesma finalidade. O estanho foi adquirido livre de oxidação, não precisando assim, ser decapado. Após a decapagem, os materiais foram lavados em água corrente, em álcool etílico, e em seguida, secos com ar quente.

Com os materiais limpos e secos, foi realizada a pesagem de cada um dos metais, utilizando uma balança analítica (0,0001 g de exatidão), com o objetivo de atingir as composições estudadas e visando-se obter lingotes de 70g. Desse modo, os materiais se encontravam prontos para serem fundidos.

### **Fusão a Arco-Voltaico**

As ligas foram preparadas através da fusão da mistura dos elementos, utilizando forno a arco-voltaico com eletrodo não consumível de tungstênio, sob atmosfera de argônio puro (99,999%) e cadinho de cobre refrigerado a água (Analogica Instrumentação e Controle, modelo AN9270).

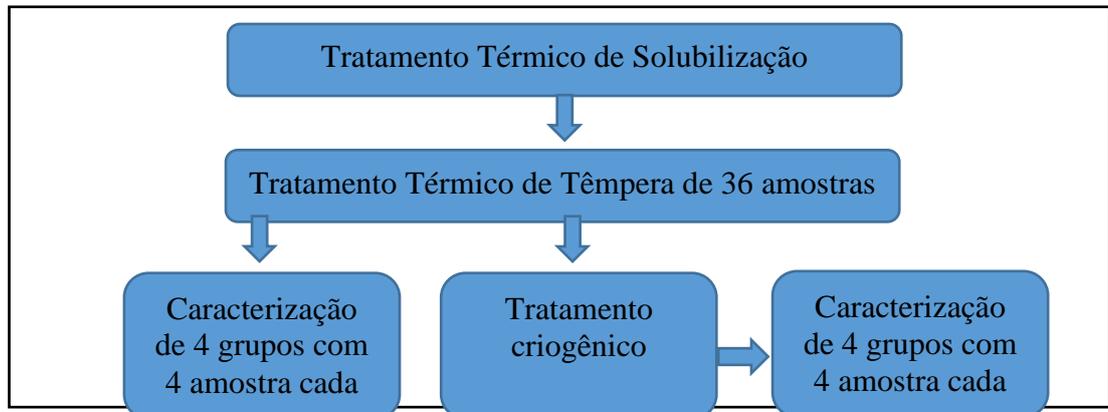
Os lingotes foram refundidos por seis vezes com a finalidade de assegurar homogeneidade e a completa fusão dos elementos, principalmente do nióbio, o qual possui ponto de fusão mais elevado. Para obtenção dos lingotes de 140g, foi realizada a fusão de dois lingotes de 70g e refundidos por mais duas vezes, obtendo-se um total de oito fusões para cada composição.

### **Tratamentos Térmicos e Conformação Mecânica**

As ligas preparadas em forno a arco foram inicialmente submetidas a tratamento térmico de homogeneização composicional em forno sob atmosfera de argônio. Neste tratamento, as ligas foram homogeneizadas a 1000°C por 12h e resfriadas em forno.

Os lingotes foram em sequência cortados por serra convencional formando 32 cubos de 10 mm de aresta, que foram lixados com lixas de 60 a 660 Mesh. Após lixados os cubos foram conformados por forjamento livre em uma máquina de ensaios universal (INSTRON, 250kN) com velocidade de 0,5mm/min até 80% de deformação plástica.

As amostras deformadas foram divididas em 2 (dois) grupos de 16 amostras cada, sendo que cada grupo foi formado por 4 subgrupos de cada uma das 4 ligas como é possível perceber pelo Figura 2.



**Figura 2** – Fluxograma de delimitação da amostragem.

Todas as amostras foram tratadas termicamente a 900°C por 30 min com resfriamento em gelo. Em seguida as amostras do grupo 2 foram submergidas em nitrogênio líquido a -196°C e mantendo nessa temperatura até a total homogeneização (15 minutos), seguindo o princípio do processo NBP [Kamody, 1999].

### **Microscopia Óptica**

Na preparação metalográfica, as amostras foram cortadas e embutidas a quente. Em seguida lixadas com lixas de SiC de grana 120 a 1.500 Mesh, e então polidas utilizando-se uma politriz Arotec modelo Aropol-V2 e panos com abrasivo de suspensão de diamante de 6 a 1 $\mu$ , sequencialmente. Para a revelação da microestrutura foi empregada solução de Kroll consistindo de 6mL de HNO<sub>3</sub>, 3mL de HF e 91mL de H<sub>2</sub>O. Em seguida, as amostras foram analisadas e fotografadas em microscópio óptico (Carl ZEISS Axio SCOPE A.1).

### **Difração de Raios-X**

A análise de difração de raios-X foi realizada a partir de amostras lixadas e polidas expostas a radiação Cu-K $\alpha$ ( $\lambda = 1,54\text{\AA}$ ) em um equipamento XRD-6000 SHIMADZU de acordo com as seguintes especificações: tensão de 40kV, corrente de 30mA, varredura de 1,2°/min, com variação 2 $\theta$  de 30 a 100°. Para a identificação das fases foram utilizadas as fichas de padrões cristalográficos do JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Standards).

## **Análise de imagem**

As amostras que foram obtidas após os tratamentos foram fragmentadas em duas partes de igual tamanho e foram feitos os procedimentos padrões de metalografia. Após a aquisição das imagens metalográficas com o microscópio óptico foram retiradas 9 imagens formando um X na amostra.

Inicialmente as imagens tiveram os contornos de grão pintados com uma cor diferente do restante da imagem usando o software "Paint", de modo que essas partes não fossem computadas na análise.

As imagens com os contornos de grão pintados foram analisadas pelo software "AVSoft BioWiew 4.0.1". O procedimento consiste em abrir a imagem no programa, escolher uma cor a ser analisada (o preto da fase  $\alpha$ " contrastando com o claro da matriz beta), informar o tamanho da imagem e o programa faz a análise de proporções automaticamente de acordo com a cor escolhida.

## **Ensaio de Microdureza**

O ensaio de dureza Vickers foi aplicado em amostras embutidas, lixadas e polidas. Foi utilizado micro-durômetro Vickers da Shimadzu modelo HMV-2T.

Para cada amostra foram realizadas 9 indentações (formando um X do centro da amostra para as extremidades) com carga de 1kgf aplicada por um período de tempo de 15 segundos, obtendo-se média e desvio padrão.

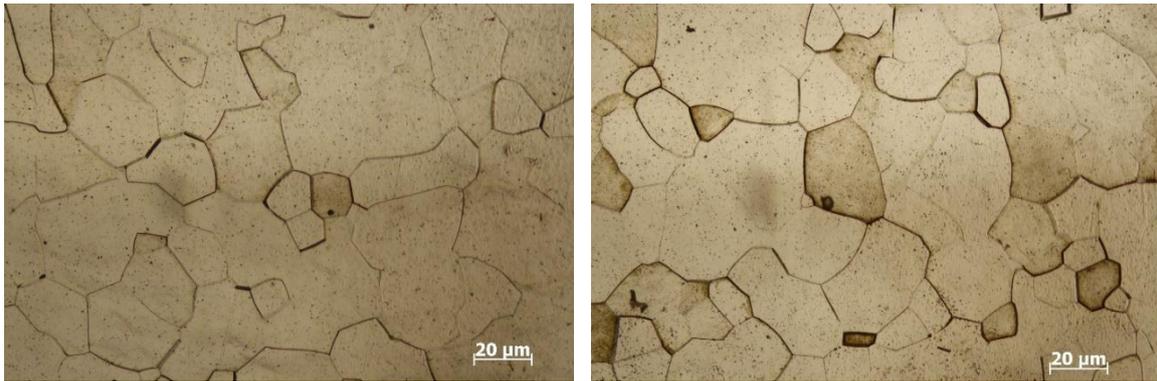
## **Análise estatística**

Os dados foram analisados pelo método One Way Anova, fator único, com  $p < 0,05$  para verificar diferenças significativas entre os grupos.

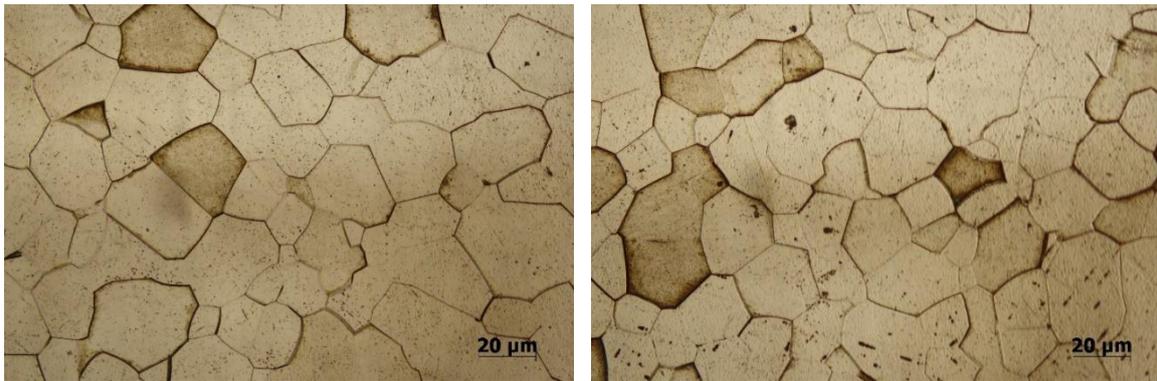
## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **Análise Metalográfica**

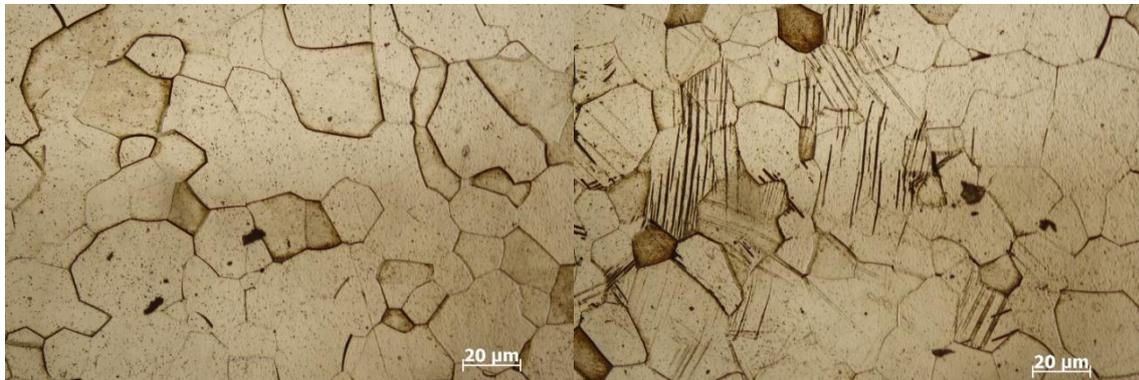
As amostras com 5,0 e 7,5% de Sn que foram solubilizadas e temperadas em água e também as que ainda sofreram tratamento criogênico não tiveram diferença em termos de microestrutura, apresentando grãos uniformes da fase beta (Figuras 3 e 4). As Figuras 5 e 6 mostram a microestrutura das ligas Ti-35Nb-2,5Sn e Ti-35Nb, sendo que com a concentração de 2,5% de estanho é possível perceber algumas agulhas da fase  $\alpha$ " após o tratamento criogênico. Na liga que não contem estanho esse efeito é bem mais acentuado. Os resultados sugerem que o estanho em concentração de até 2,5% não consegue estabilizar a fase beta, de modo que o tratamento criogênico aplicado consegue provocar a precipitação da fase  $\alpha$ ".



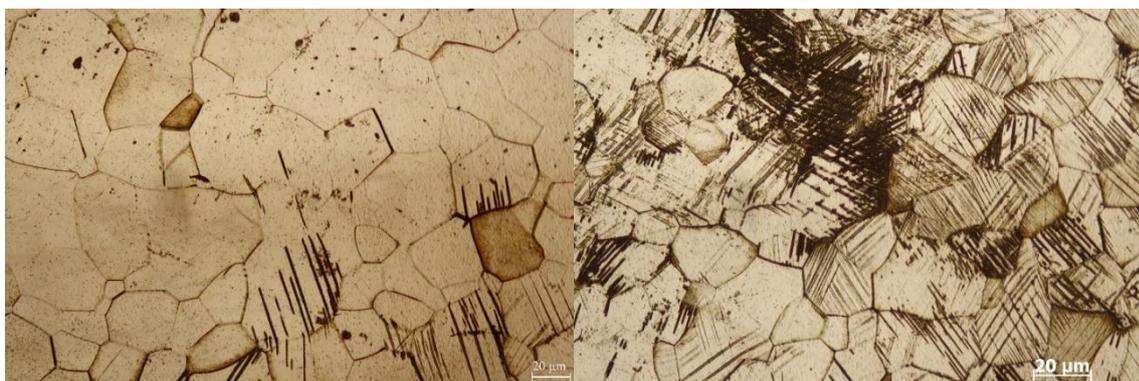
**Figura 3** – Microestrutura da liga Ti-35Nb-7,5Sn solubilizada e temperada em água (a) e também com o tratamento criogênico (b), mostrando grãos de fase matriz beta.



**Figura 4** – Microestrutura da liga Ti-35Nb-5,0Sn solubilizada e temperada em água (a) e também com o tratamento criogênico (b) com matriz de fase beta.



**Figura 5** – Microestrutura da liga Ti-35Nb-5,0Sn solubilizada e temperada em água formada por grãos da fase beta (a) e também com o tratamento criogênico (b), formada por grãos de fase beta e fase  $\alpha$  (agulhas escura).



**Figura 6** - Microestrutura da liga Ti-35Nb solubilizada e temperada em água (a) e também com o tratamento criogênico (b), mostrando grãos de fase beta nas duas amostras e fase  $\alpha''$  (agulhas escuras).

### Análise de imagem

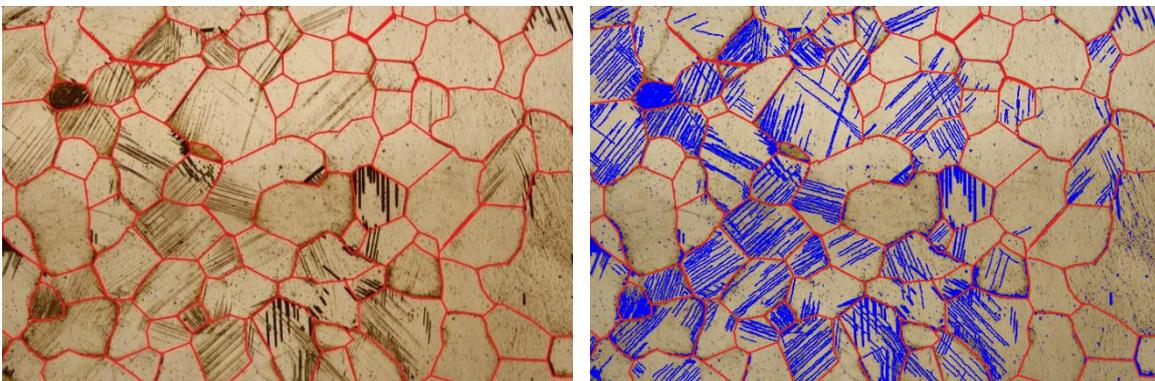
Uma das imagens representativa das tratadas para delinear seus contornos de grãos pode ser visualizado pela Figura 7, onde também pode ser vista imagem representativa do tratamento pelo AVSoft que quantifica a fase  $\alpha''$ . As ligas com teor de estanho a partir de 5% não apresentaram a fase  $\alpha''$ , independente do tratamento, sendo que a precipitação dessa fase só foi visualizada nas ligas com teores de até 2,5% de estanho e a concentração dessa fase foi mais significativa na liga Ti-35Nb.

Os resultados (Tabela 2) demonstram que na média o tratamento criogênico afetou a microestrutura da liga. No entanto a análise estatística prova que essa diferença não foi significativa. No entanto, é possível perceber uma tendência de crescimento de acordo com a liga com 2,5% de estanho que não sofreu tratamento criogênico em comparação com a sem estanho. Resultado importante foi que a liga 2,5% Sn temperada não apresentou martensita, enquanto que após o tratamento criogênico, apresentou 15% de martensita. Ou seja, o tratamento criogênico foi o responsável pela formação da martensita nessa liga.

**Tabela 2** – Resultado da análise de fase das ligas analisadas.

Liga	Ti-35Nb-2,5%		Ti-35Nb	
Tratamento	S* + T*+C*	S+T	S + T+C	S+T
Média	14,77	0	21,14	7,86
Desvio Padrão	9,62	0	22,64	9,37
P	-		0,2115	

\*S=Solubilização, T=Têmpera, C=Criogenia.



**Figura 7** – Metalografia da liga Ti-35Nb-2,5%Sn solubilizada, temperada e criogenicamente tratada, com os contornos de grão (vermelho) e a fase pintada (azul).

### Análise de dureza

A análise de dureza revelou que quando a liga apresenta até 2,5% de estanho, o tratamento criogênico consegue aumentar significativamente ( $p < 0,05$ ) a dureza da amostra em relação a que não sofreu esse tratamento (Tabela 3). Esse resultado sugere que a concentração de estanho acima de 5% estabiliza a fase beta, de modo que o tratamento criogênico aplicado não consegue mudar a microdureza. Em compensação, para ligas até 2,5% de Sn, o tratamento criogênico é significativo para promover a martensita e aumentar a dureza da liga.

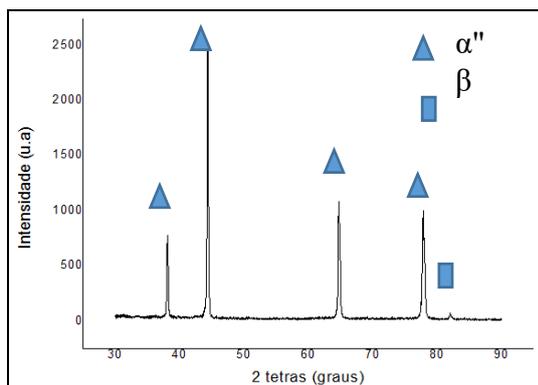
**Tabela 3 – Análise de dureza dos grupos estudados**

Liga	Tratamento	Dureza média	Desvio Padrão	p
Ti-35Nb	(S-T-C)	282,40	30,61	0,0036
	(S-T)	231,67	8,96	
Ti-35Nb-2,5Sn	(S-T-C)	235,44	29,37	0,0134
	(S-T)	198,83	3,19	
Ti-35Nb-5,0Sn	(S-T-C)	192,88	1,44	0,4736
	(S-T)	190,67	5,65	
Ti-35Nb-7,5Sn	(S-T-C)	184,22	9,36	0,8954
	(S-T)	185,00	8,80	

\*S= Solubilização, T= Têmpera, C= Criogênico.

### Análise por Raios-X

A análise por DRX demonstrou a presença da martensita nas amostras de Ti35Nb com tratamento térmico de solubilização, têmpera e criogênico, o que indica que as agulhas observadas nas metalografias são da fase martensita  $\alpha''$ .



**Figura 10:** Difratograma de raios-X da amostra da liga Ti35Nb com tratamento de solubilização e têmpera e criogênico.

## CONCLUSÃO

Os resultados demonstram que o tratamento criogênico provocou maior formação da fase martensítica  $\alpha''$ , assim como melhorou a dureza das ligas com teores de até 2,5% de estanho. Partindo dessas premissas é possível concluir que o tratamento criogênico é eficaz na melhoria das propriedades mecânicas das ligas de titânio TiNbSn.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CBMM, MDT Implantes, CAPES e CNPq.

## REFERÊNCIAS

- CREMASCO, A. Deformação Plástica a frio, transformações de Fases e Propriedades Mecânicas de Ligas Ti-Nb-Sn para Uso Biomédico [Tese de Doutorado]. Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas, 2012.
- GABRIEL, S. B., Processamento e Caracterização de Ligas de Ti-Mo-Nb para Aplicações Biomédicas [Tese de Doutorado], COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2008.
- Kamody, D. J. (1999), "Cryogenic Process Update", *Advanced Material & Processes*, pp. 67-69.
- MAJUMDAR, P.; SINGH, S. B.; CHAKRABORTY, M. Fatigue behaviour of in situ TiB reinforced  $\beta$ -titanium alloy composite. *Materials Letters*, v. 64, pp. 2748-2751. 2010.
- MIURA, K.; YAMADA, N.; HANADA, S.; JUNG, T. K.; ITOI, E. The bone tissue compatibility of a new Ti-Nb-Sn alloy with a low Young's modulus, *Acta Biomaterialia* v.7, pp. 2320-2326, 2011.
- NIINOMI, M.; NAKAI, M.; HIEDA, J. Development of new metallic alloys for biomedical applications, *Acta Biomaterialia*, Article in Press, 2012.
- SANTOS, SILVANDO VIEIRA dos, COMPORTAMENTO EM FADIGA E CORROSÃO FADIGA DA LIGA Ti6Al4V OXIDADA TERMICAMENTE, Dissertação de mestrado, P2CEM-UFS, São Cristóvão/SE, 2014.
- ZHOU, Y. L.; LUO, D. M. Microstructures and mechanical properties of Ti-Mo alloys cold-rolled and heat treated, *Materials Characterizations*, c. 62, pp. 931-937, 2011.