



Tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento para aprimoramento das propriedades mecânicas de ligas Ti45Nb laminadas a frio para aplicação em materiais biomédicos.

Emanoel Carlos Simas Barboza⁽¹⁾, Thomaz Henrique Paverchi Santana Bento⁽²⁾, Eike Guilherme Santos⁽²⁾, Renan Celestino Silva Santos⁽¹⁾, Matheus Mariano da Silva Reis⁽¹⁾, Brenno Lima Nascimento⁽¹⁾ e Sandro Griza⁽¹⁾ (2).

1-P2CEM-Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de materiais-
Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão-SE

2-DCEM-Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais-Universidade
Federal de Sergipe, São Cristóvão-SE

Resumo

Biomateriais metálicos são comumente usados para fabricar implantes permanentes em cirurgias ortopédicas ou em uso de longo prazo em aplicações odontológicas. Na área dos biomateriais os implantes de titânio e suas ligas são usados amplamente por apresentarem adequadas biocompatibilidade, propriedades mecânicas e resistência à corrosão. O Nióbio apresenta algumas vantagens em liga de titânio: é beta estabilizador, atóxico e não alergênico, favorece baixo módulo de elasticidade, resistência à corrosão e melhora resultados de adesão e proliferação dos tecidos ósseos. O presente estudo tem o intuito de analisar a dureza e microestrutura do Ti-45Nb deformado em 90% por laminação a frio. A liga foi solubilizada em 650, 750 e 850 °C por 15 minutos e envelhecida a 400 °C por 24, 48, 72, 96 e 100 horas apresentando mudanças significativas nas micrografias e aumentando a microdureza em 110 vickers no processo de envelhecimento.

Palavras-chave: Microdureza, Biomateriais, microestrutura, Ti-45Nb

Introdução

O titânio puro apresenta transformação alotrópica a 882 °C, na qual ocorre a modificação da fase de estrutura cristalina hexagonal compacta (HC) em estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC) denominada fase β . Essa temperatura de transformação é influenciada pela adição de elementos de liga, que podem ser classificados como estabilizadores ou β estabilizadores, dependendo de seu efeito na temperatura β transus (Cremasco, 2023).

As ligas de titânio são amplamente estudadas devido à sua versatilidade e aplicação em diversas áreas, incluindo a biomédica. Classificadas em três categorias principais (α , $\alpha + \beta$, e β), a liga Ti-6Al-4V, do tipo $\alpha + \beta$, foi amplamente usada em implantes médicos, mas seu uso vem diminuindo relativamente a outras

ligas devido ao elevado módulo de elasticidade e à liberação de elementos como alumínio e vanádio, que podem ser prejudiciais a longo prazo (Donachie, 2000 ; Griza, 2014).

Os elementos β estabilizadores, sejam β isomorfos (V, Mo, Nb e Ta) ou β eutetóide (Fe, Mn, Cr, Co, Ni, Cu, Si, H) diminuem a temperatura β transus. Ao se aumentar o teor dos elementos de liga β estabilizadores até uma quantidade suficiente que proporcionem a estabilização da fase β em seu estado metaestável no resfriamento rápido, obtêm-se as ligas β metaestáveis (Geetha et al., 2009). Essas ligas apresentam reduzido módulo de elasticidade, fácil deformação a quente ou a frio, podem ser recristalizadas em temperaturas inferiores a 800 °C e são passíveis de serem endurecidas por precipitação (Matsumoto, Watanabe e Hanada, 2007; Niinomi, 2003; Prima et al., 2000; Long e Rack, 1998; Flower, 1990). No caso das ligas β , a fase β é retida independentemente da taxa de resfriamento aplicada.

As ligas de Ti-45Nb são o objeto desse estudo, que tem como intuito definir parâmetros de tratamentos que aumentem a sua resistência de modo que as tornem competitivas diante das ligas atualmente utilizadas e normatizadas para uso biomédico

Materiais e métodos

O estudo busca analisar o comportamento da liga Ti-45Nb após tratamento térmico. Foram realizadas a caracterização inicial da liga e após os processos de solubilização e envelhecimento. A liga estudada é comercial, constituída por barras de ½ polegada de diâmetro e 90% de deformação resultante de laminação a frio.

Foi realizada análise metalográfica da liga Ti-45Nb. A amostra, cortada longitudinalmente, foi embutida em resina acrílica, lixada com granulometrias progressivas (#120 a #2000) e polida com alumina (1 μ m a 0,05 μ m). A análise seguiu a norma ASTM E3-01 e foi realizada em um microscópio óptico Zeiss Axio Lab.A1. A microestrutura foi revelada por ataque químico com o reagente Kroll (12 ml de HNO₃, 6 ml de HF e 82 ml de água destilada).

Ensaio de microdureza Vickers foram executados para avaliar a resistência da liga nas condições testadas. As medições foram efetuadas em amostras preparadas para análise metalográfica, de acordo com a norma ASTM

E92, utilizando um microdurômetro Vickers modelo FM800 da Future-Tech, com carga de 1000 g aplicada por 10 segundos.

Tratamento térmico de solubilização

As amostras de liga Ti-45Nb foram cortadas em segmentos de 5 mm e limpas com água e detergente antes do tratamento térmico. A solubilização foi realizada a 650, 750 e 850°C por 15 minutos para dissolver o nióbio na matriz de titânio, usando o forno Mufla Digital Microprocessado SP-1200DM/G. A solubilização foi feita pelo aquecimento seguido de resfriamento rápido em água.

Tratamento térmico de envelhecimento

A liga Ti-45Nb no estado recebido foi submetida diretamente ao tratamento térmico de envelhecimento a 400°C, sem solubilização prévia. Os tempos de envelhecimento foram variáveis, de 6 a 100 horas.

Resultados e discussão

A Figura 1 mostra a liga como recebida e a Figura 2 mostra o efeito das solubilizações na microestrutura da liga Ti-45Nb. Após a solubilização por 15 minutos, seguida de resfriamento em água, a microscopia ótica, mostrada na Figura 2, revelou uma microestrutura alongada com indícios de recristalização para a temperatura de 650°C e microestruturas recristalizadas e uniformes com grãos equiaxiais e poligonais típicos da fase β para ambas as temperaturas de 750 e 850°C. Há uma mudança no tamanho dos grãos diminuindo a deformação e o número de contorno de grão, logo diminuindo os defeitos e provavelmente a energia de deformação, o que também são fatores que contribuem para essa queda de dureza.

O processo de solubilização induziu a nucleação e o crescimento de novos grãos, alterando a microestrutura deformada, porém sem alterações para a microdureza como visto na tabela 1 e na Figura 3.

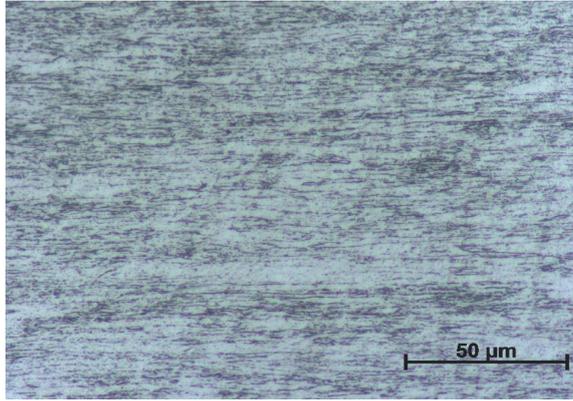


Figura 1- Microestrutura da liga como recebida constituída por fase beta altamente deformada na direção da laminação

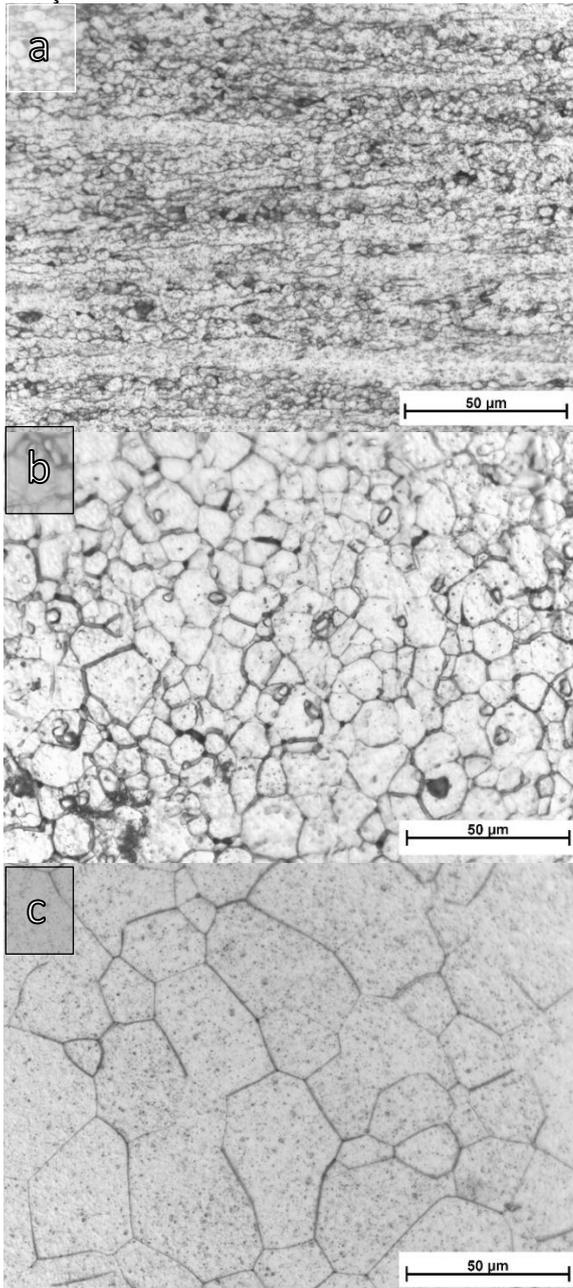


Figura2- solubilização a)650°C, b)750 °C e c)850°C. A recristalização é efetiva em b recristalizando e formando novos grãos equiaxiais em c nota-se os grãos crescidos.

As amostras que passaram pelo tratamento de solubilização houve redução em média de 20 Vickers na microdureza em relação a padrão, como mostra a tabela 1. Isso explica-se pois segundo Lopes et al (2011), quando as ligas β metaestáveis Ti-Nb são solubilizadas e passam por um resfriamento rápido até a temperatura ambiente, a microestrutura é formada essencialmente pela fase β , que é caracterizada por possuir baixa resistência mecânica e baixo módulo de elasticidade. Deve-se levar em consideração que o encruamento gerado pela deformação no material também deixa de existir com a recristalização da microestrutura, o que influi na queda da microdureza.

Tabela 1-Tabela de valores de dureza para tratamentos térmicos de solubilização em diferentes temperaturas.

| temperatura °C | | | | Média de HV | Desvio |
|-------------------|-----|-----|-----|----------------|--------|
| Padrão (0) | | | | 170 | 1 |
| 650 | 149 | 147 | 150 | 149 | 1 |
| 750 | 152 | 148 | 147 | 149 | 2 |
| 850 | 146 | 147 | 148 | 147 | 1 |

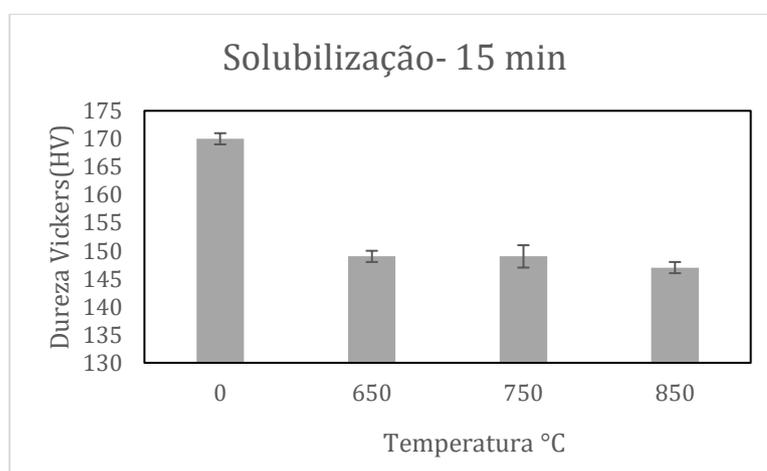


Figura 3- Microdureza x Temperatura em 15 minutos de tratamento térmico solubilização

A liga Ti-45Nb, no estado como recebida, foi submetida diretamente ao processo de envelhecimento térmico, mantendo-se a mesma temperatura de 400°C em diferentes tempos, sem a realização prévia de tratamento de solubilização. A análise da microdureza, apresentada na Tabela 2 e Figura 4, revela que o pico de microdureza, associado à precipitação estabilizada, é alcançado após 96 horas de envelhecimento a 400°C, atingindo o valor de 285 HV, o que representa um aumento de 115 HV. Após esse pico, observa-se uma diminuição significativa na microdureza devido ao fenômeno de superenvelhecimento.

Tabela 2-Tratamento de envelhecimento a 400 °C

| Tempo (horas) | 0,5 | 1 | 6 | 24 | 48 | 72 | 96 | 100 |
|----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| <i>Dureza em HV</i> | 174 | 176,5 | 196 | 246,5 | 225 | 277 | 277 | 254 |
| | 174 | 173 | 209,5 | 249,5 | 280,5 | 294,5 | 287,5 | 240 |
| | 174,5 | 174 | 203 | 247,5 | 259 | 291 | 275 | 229 |
| | 172 | 179 | 204 | 246 | 261 | 259,5 | 301 | 230,5 |
| | 175 | 176 | 207,5 | 246,5 | 234 | 263 | 287 | 254,5 |
| <i>média</i> | 173,9 | 175,7 | 204 | 247,2 | 251,9 | 277 | 285,5 | 241,6 |
| <i>desvio padrão</i> | 1 | 2 | 5 | 1 | 22 | 16 | 10 | 12 |

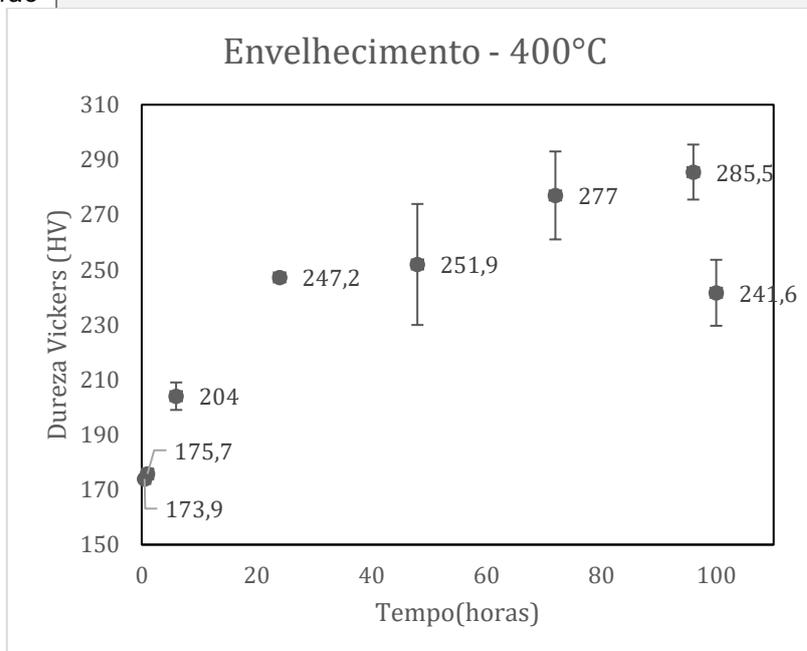


Figura 4: Perfil de microdureza superficial das amostras submetidas ao processo de envelhecimento a 400 °C.

Devido à ausência do tratamento de solubilização, a liga apresentava defeitos estruturais resultantes de deformações prévias, que atuaram como sítios de nucleação para a precipitação durante o envelhecimento térmico, acelerando o processo e resultando em um aumento da dureza. Entretanto, ligas como a Ti-42Nb demonstram valores superiores de microdureza, alcançando 391 HV após deformação plástica seguida de envelhecimento térmico (Azevedo *et. al.*,2020).

Os resultados apontam que para o tratamento por envelhecimento em 400°C houve um aumento significativo da microdureza com o aumento do tempo.

CONCLUSÕES

Em conclusão, os resultados experimentais demonstram que o tratamento térmico de solubilização e envelhecimento térmico têm efeitos distintos na microestrutura e microdureza da liga Ti-45Nb. A solubilização, seguida de resfriamento rápido, resultou em uma microestrutura com grãos recristalizados e uniformes, mas com alteração sem significância na microdureza em comparação com o material como recebido. A redução média de 20 Vickers observada nas amostras solubilizadas está associada à formação da fase β , que possui menor resistência mecânica e módulo de elasticidade, bem como à eliminação do encruamento causado pela deformação da liga como recebida.

Por outro lado, a ausência do tratamento de solubilização e o subsequente envelhecimento térmico a 400°C resultaram em um aumento substancial na microdureza, que atingiu um pico de 285 HV após 96 horas de envelhecimento, seguido por uma diminuição devido ao superenvelhecimento. A presença de defeitos estruturais no material como recebido, provenientes de deformações anteriores, atuou como sítios de nucleação para a precipitação durante o envelhecimento, o que contribuiu para o aumento da dureza.

Esses resultados indicam que o tratamento de solubilização é eficaz para a recristalização da microestrutura e a redução de defeitos, enquanto o envelhecimento térmico sem tratamento prévio pode aumentar significativamente a dureza da liga devido à precipitação e aos defeitos estruturais. Assim, a escolha do tratamento térmico deve ser cuidadosamente considerada com base nas propriedades mecânicas desejadas e nas características da microestrutura final pretendida.

REFERÊNCIAS

- AZEVEDO, T.F. LIMA, T. MACEDO, M. GARCIA, J. B. GRIZA, S. Fracture mechanics behavior of TiNbSn alloys as a function of alloy content, cold working and aging. **Engineering Fracture Mechanics**, vol. 229, pp. 106946, 2020
- AZEVEDO, Thiago Figueiredo et al. Estudo de ligas do sistema TiNbSn deformadas a frio e envelhecidas. In: **70º Congresso Anual ABM WEEK.. pp: Rio de Janeiro-RJ. 2015.**
- CREMASCO, A.; **Deformação plástica a frio, transformações de fases e propriedades mecânicas de ligas Ti-Nb-Sn para uso biomédico.** 2012. 243 p. Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Campinas, SP. Disponível em: <https://hdl.handle.net/20.500.12733/1618783>. Acesso em: 27 nov. 2023.
- DONACHIE, M. J. Titanium: A Technical Guide. **ASM International**, v. 369, 2000.
- FERRANDINI, Peterson Luiz et al. Aging response of the Ti–35Nb–7Zr–5Ta and Ti– 35Nb–7Ta alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 433, n. 1-2, p. 207-210, 2007.
- FLOWER, H.M. Microstructural development in relation to hot working of GEETHA, M.; SINGH, A.K.; ASOKAMANI, R.; GOGIA, A.K.; Ti based titanium alloys. **Materials Science ad Technology**, v.6, p.1082-1092, 1990.
- biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review. **Progress in Materials Science**, v.54, p.397-425, 2009.
- GRIZA, Sandro et al. Microstructure and mechanical properties of hot rolled TiNbSn alloys. **Materials & Design (1980-2015)**, v. 56, p. 200-208, 2014.
- LONG, M.; RACK, H.J. Titanium alloys in total joint replacement—a materials science perspective. **Biomaterials**, v.19, p.1621-1639, 1998
- LOPES E.S.N., CREMASCO A., AFONSO C.R.M., CARAM R. Effects of double aging heat treatment on the microstructure, Vickers hardness and elastic modulus of Ti–Nb alloys, **Materials Characterization**, v. 62, p. 673–680, 2011.
- LOPES E.S.N., CREMASCO A., CONTIERI R., CARAM R. Effects of aging heat treatment on the microstructure of Ti-Nb and Ti-Nb-Sn alloys employed as biomaterials, **Advanced Materials Research**, v. 324, p. 61-64, 2011.

MATSUMOTO, H.; WATANABE, S.; HANADA, S.; Microstructures and mechanical properties of metastable TiNbSn alloys cold rolled and heat treated. **Journal of Alloys and Compounds**, v.439, p.146-155, 2007. MATSUMOTO, H.; WATANABE, S.; HANADA, S.; α' martensite Ti-V-Sn alloys with low Young's modulus and high strength. **Materials Science and Engineering A**, v.448, p.39-48, 2007.

MATSUMOTO, H.; WATANABE, S.; HANADA, S.; α' martensite Ti-V-Sn alloys with low Young's modulus and high strength. **Materials Science and Engineering A**, v.448, p.39-48, 2007.

OZAKI, Tomomichi et al. Beta Ti alloys with low Young's modulus. **Materials transactions**, v. 45, n. 8, p. 2776-2779, 2004.

PRIMA, F.; VERMAUT, P.; ANSEL, D.; DEBUIGNE, J.; ω Precipitation in a beta metastable titanium alloy, resistometric study. **Materials Transactions JIM**, v.41, n.8, p.1092-1097, 2000.