

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE LIGAS BINÁRIAS DE TITÂNIO CONTENDO O ELEMENTO ALUMINÍO α -ESTABILIZADOR E O ELEMENTO NIÓBIO β -ESTABILIZADOR

Primeiro Autor: Elza Monteiro Leão Filha¹ - email: elzam@bol.com.br

Segundo Autor: Severino Jackson Guedes de Lima¹

Terceiro Autor: Antonio Carlos Guastaldi²

Quarto Autor: Manoel Quirino da Silva Junior¹

¹ Universidade Federal da Paraíba (UFPB), Centro de Tecnologia (CT), Departamento de Tecnologia Mecânica (DTM), Laboratório de Solidificação Rápida (LSR), Campus I, João Pessoa PB-CEP: 58059-900 – Tel/fax: (083) 216-7076.

² Universidade Estadual Paulista (UNESP) – IQ /Campus de Araraquara Tel: (083) 201-6600 Ramal 6781/6873.

RESUMO.

O titânio puro apresenta uma estrutura cristalina do tipo hexagonal compacta (HC), conhecida como fase alfa (α). Esta fase permanece estável até a temperatura de transformação alotrópica, em 882,5 °C, quando o titânio passa a ter uma estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), conhecida como fase beta (β). Alguns elementos de liga podem ser adicionados ao titânio puro para melhorar as propriedades das ligas e esses elementos são classificados como alfa ou beta estabilizadores. A temperatura de transformação alotrópica é uma função da composição da liga e é fortemente influenciada por elementos intersticiais. Os elementos de liga α e β estabilizantes, no titânio puro mesmo em pequenas proporções, exercem efeitos distintos sobre fatores como tamanho de grão, precipitados, segregação de fases sólidas, presença de impurezas, entre outras. Tais fatores exercem características determinantes para aplicação dessas ligas. Desta forma o objetivo deste estudo foi obter ligas binárias de Ti pela técnica de fundição por indução em atmosfera controlada de argônio com composição de $Ti_{90}Al_{10}$ (Ti-6Al) e $Ti_{90}Nb_{10}$ (Ti-18Nb), avaliando a homogeneidade microestrutural das ligas através de microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura, as temperaturas de transformações através de análise térmica diferencial (DTA), a estabilização das fases através de difração de Raios-X e o teste de biocompatibilidade in vitro de corrosão, através da técnica de polarização cíclica.

Palavras-Chave: ligas de titânio, fundição por indução, elemento de liga.

1. INTRODUÇÃO

A escolha de materiais metálicos para utilização em implantes é feita com base em uma relação de resistência mecânica e de resistência à corrosão destes materiais. A resistência à corrosão é considerada como um dos mais importantes testes de biocompatibilidade. As ligas de titânio têm se destacado sobre os aços inoxidáveis e as ligas de Co-Cr, por possuir excelente relação resistência/peso, elevada resistência à corrosão e o mais importante maior biocompatibilidade. Por este motivo, essas ligas tem sido desenvolvidas com a finalidade de serem aplicadas como biomaterial, considerando-se a alta estabilidade química e a biocompatibilidade do titânio. Em virtude dessas características este trabalho tem por objetivo investigar a influência da variação dos teores de alumínio e nióbio na microestrutura e propriedades químicas e físicas das ligas. Os estudos elaborados abrangem as técnicas de preparação das ligas, através de forno a indução, determinação das temperaturas de transformação de fase, ensaios eletroquímicos para verificação do potencial de quebra, potencial de passivação primária e potencial de repassivação, as fases estabilizadas através da difração de raios-X e a porcentagem quantitativa das fases através da análise das imagens obtidas na microscopia eletrônica de varredura. Os resultados obtidos permitiram tecer considerações a respeito de teores de alumínio e nióbio que apresentam um conjunto de propriedades a qual deve se adequar uma liga para que seja possivelmente utilizada como biomaterial.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Para fundição das ligas de composição $Ti_{90}Al_{10}$ (Ti-6Al) e $Ti_{90}Nb_{10}$ (Ti-18Nb), foi utilizado um forno de indução cujo princípio é o aquecimento por corrente de alta frequência, provenientes das correntes de Foucault em materiais condutores, correntes estas que induzidas geram um campo magnético que se contrapõem ao campo gerado pela corrente aplicada fazendo com que haja a levitação parcial ou total do material fundido, evitando o contato direto da liga com o cadinho, contato este que é geralmente danoso para o equipamento e para o material fundido. Este forno é composto de um cadinho de cobre refrigerado a água, um indutor formado por cinco espiras refrigeradas também a água, conectadas a um gerador de alta frequência de 40 KVA e um container de aço inox. Para a produção das composições de ligas em % atômica, utilizou-se titânio em tarugos com diâmetro de 10 mm e pureza 99.5% da STREM CHEMICALS (USA). O Nióbio em forma de limalha é da Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) e o Alumínio em pedaços é da ALDRICH CHEMICAL COMPANY, INC. Os componentes foram pesados em uma balança Micronal B400 com precisão de 10^{-2} g, para obter as respectivas composições nominais. Em seguida, os componentes das ligas devidamente pesados foram colocados no cadinho de cobre do forno de indução, em virtude da alta reatividade do elemento titânio fez-se necessário à vedação do container e a lavagem do sistema, entende-se por lavagem o processo de preenchimento do container de aço por gás inerte, no caso o argônio, até a pressão de - 60 cmHg seguido da evacuação com auxílio de uma bomba de vácuo por uma hora. Após a lavagem, o container foi preenchido com gás inerte até a pressão de trabalho de -40 cm Hg e em seguida realizada as fusões. As amostras para a metalografia foram embutidas a frio em resina, lixadas e polidas manualmente e submetidas a ataque químico com Kroll em uma taxa de 10 e 15 segundos de exposição. Para as análises por microscopia óptica (MO) foi utilizado o equipamento LEICA DMR, que permite aumentos de até 1000 X, e a utilização de luz polarizada. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada em um microscópio JEOL-JSM, modelo T-330 A, acoplado a um analisador dispersivo de energia e a uma câmera fotográfica. O programa térmico escolhido para a obtenção das temperaturas de transformações na análise térmica diferencial consistia em apenas um ciclo de aquecimento que iniciava o registro do termograma em 200 °C e se estendia até 1200 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min. Não foi possível registrar o resfriamento pelo fato do equipamento não possuir controle no resfriamento. A estabilização das fases através da difração de raios-X, foi realizada no difratômetro SIEMENS modelo D.5000.que utilizou-se de tubo de cobre $\lambda_{K(\alpha)}(Cu) =$

0,15406 nm, sendo efetuadas aquisições dos difratogramas no intervalo angular de 2θ entre 20° a 120° . As análises foram obtidas utilizando-se o software EVA (SIEMENS) e o banco de dados JCPDS. Para o cálculo dos parâmetros de rede das estruturas hexagonal e cúbica de corpo centrado fez-se uso dos softwares WININDEX e WINMETRIX, ambos da empresa SIEMENS. Para a quantificação das fases foram utilizadas as micrografias obtidas no microscópio eletrônico de varredura analisadas em um programa de computador denominado Soft Imaging System. Os ensaios de biocompatibilidade *in vitro* de polarização foram realizados numa faixa de potencial de -1,0 V, 2,0 V, -1,0V. A velocidade de varredura para todos os ensaios foi de $0,001 \text{ V s}^{-1}$. Os potenciais aplicados foram selecionados em um software, que através da interface os envia ao potenciostato. O potencial é aplicado à célula eletroquímica e a corrente é convertida num potencial proporcional que é enviado à interface para ser medido. O sinal proporcional à corrente chega a interface diretamente e, também, após passar por um ou dois estágios de filtro, conforme selecionado no programa. O filtro é do tipo passa-baixa com constante de tempo de 25 milissegundos por estágio. As escalas de corrente são selecionadas através do programa e permitem uma sobrecarga de 60% sem distorção, sendo que acima deste limite os valores medidos não mais representarão a corrente real. Os cálculos de potencial de quebra (E_b), potencial de passivação primária (E_{pp}) e potencial de repassivação (E_{rp}), foram obtidos através da extrapolação das curvas obtidas pelo software. Todos os ensaios eletroquímicos, neste estudo, foram realizados em uma solução fisiológica com composição de $[\text{gl}^{-1}]$ NaCl 8.74, NaHCO_3 0.35, Na_2HPO_4 0.06, NaH_2PO_4 0.06, Merck P.A., que simula a agressividade dos fluidos corpóreos. Os ensaios eletroquímicos foram realizados no Laboratório de Biomateriais do Instituto de Química, campus de Araraquara da Universidade Estadual Paulista (UNESP).

3. RESULTADOS

A figura 1 mostra as microestruturas da liga binária $\text{Ti}_{90}\text{-Al}_{10}$ (Ti-6Al em % de peso), fundida em forno de indução com cadinho refrigerado, sem controle de resfriamento e sem tratamento térmico. No estudo da liga no seu estado bruto de fusão (B.F), a microscopia óptica revela grãos irregulares (tamanhos diferentes) da fase α (grãos claro) que são obtidos quando estas são resfriadas a partir do campo β . Os atenuantes dos grãos estão ligados diretamente à taxa de resfriamento lento no preparo da liga, propiciando a nucleação, crescimento e difusão que são os mecanismos dominantes no crescimento das fases. Segundo o diagrama de fase binário do sistema Ti-Al, nota-se que em condições de equilíbrio termodinâmico, a adição de 6 % do elemento α -estabilizante alumínio em peso, mostra que a liga mesmo se resfriada a partir do campo βTi , não reterá a fase β em temperatura ambiente, logo sua microestrutura apresentará uma fase rica em titânio na forma $\alpha\text{-Ti}$, sem possibilidade de conter elementos intermetálicos.

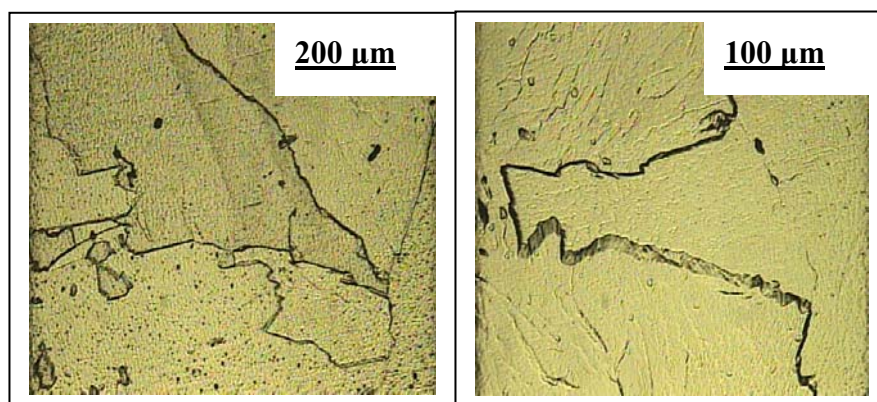


Figura 1 – Micrografias da Liga Ti-6Al na sua estrutura bruta de fusão com aumento de 50x e 100x

A figura 2 mostra as microestruturas da liga binária $Ti_{90}-Nb_{10}$ (Ti-18Nb), na sua estrutura bruta de fusão. A microestrutura consiste de grãos alongados α em uma matriz β . A figura 3 mostra as imagens obtidas pelo MEV, nota-se os grãos da liga $Ti_{90}-Al_{10}$ (Ti-6Al), e as agulhas finas da fase alfa em matriz beta da liga $Ti_{90}-Nb_{10}$ (Ti-18Nb).

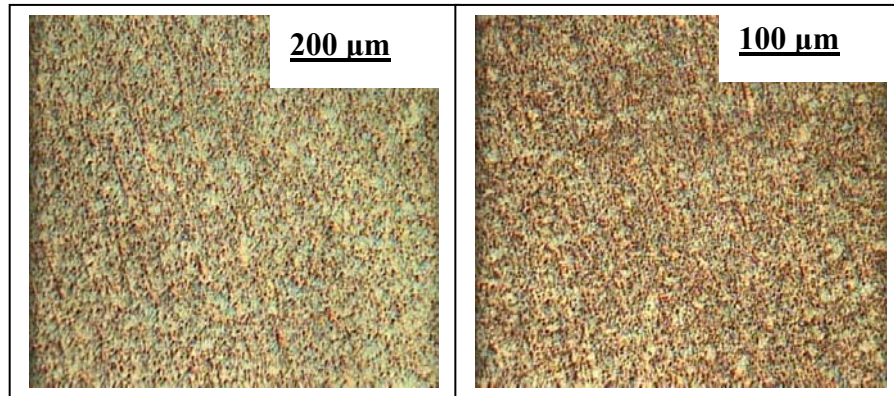


Figura 2 – Micrografias da Liga Ti-10Nb na sua estrutura bruta de fusão com aumento de 50x e 100x

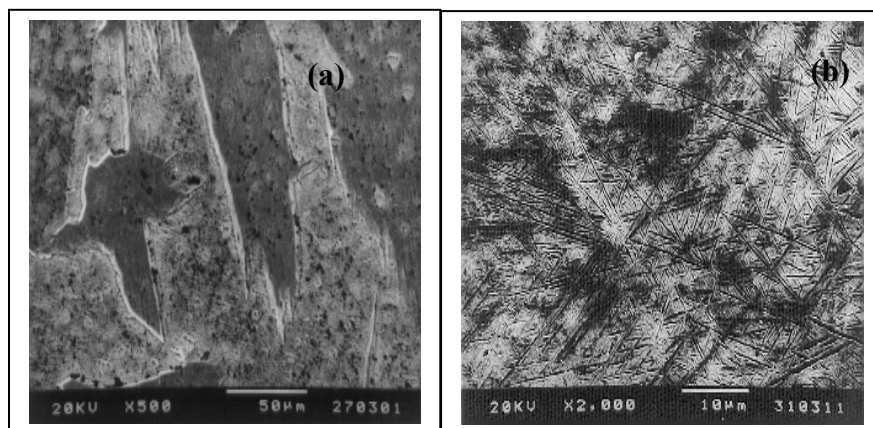


Figura 3 – MEV: (a) liga $Ti_{90}-Al_{10}$ (Ti-6Al), com aumento de 500x; (b) $Ti_{90}-Nb_{10}$ (Ti-18Nb), com aumento de 2000x.

Os termogramas apresentados na figura 4 são relativos aos sistemas binários em estudo com taxa de aquecimento de $10^{\circ}C/min$. A principal observação obtida pelos termogramas refere-se aos efeitos dos elementos de liga alumínio e nióbio. Nota-se que esses agem de forma diferente no que tange as temperaturas de transformação. Enquanto o alumínio aumenta a temperatura de transformação à adição do nióbio tende a abaixá-la. Este fato comprova a estabilização da fase α pelo alumínio e por conseguinte a estabilização da fase β pelo nióbio. A tabela 1 apresenta as composições das ligas seguidas das temperaturas de transformação $\alpha + \beta/\beta$.

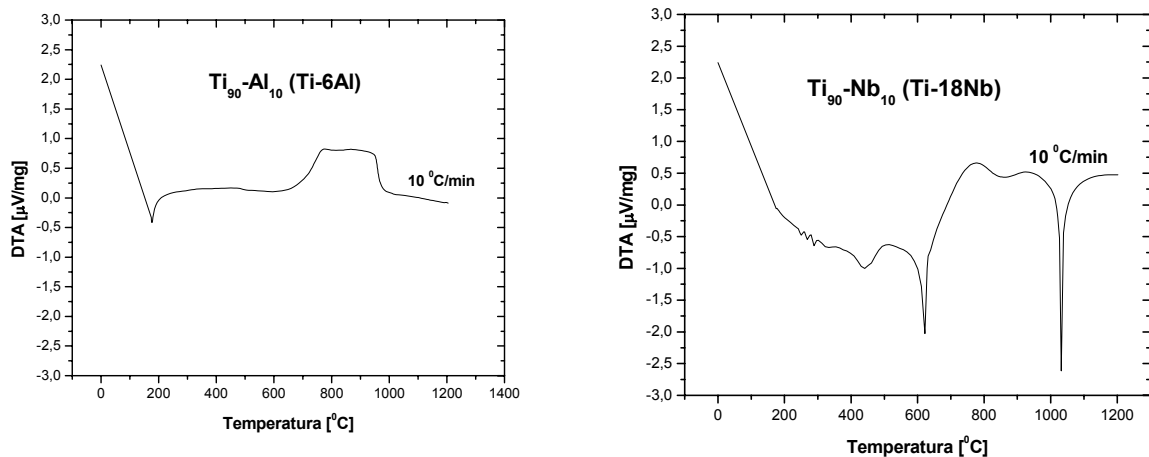


Figura 4 – Termogramas obtidos no aquecimento da análise de DTA das ligas - (a) liga $\text{Ti}_{90}\text{-Al}_{10}$ (Ti-6Al), e (b) $\text{Ti}_{90}\text{-Nb}_{10}$ (Ti-18Nb).

Tabela 1 – Temperaturas de transformação das Ligas de titânio

Liga (% at / % wt)	Temperatura de Transformação ($^{\circ}\text{C}$)
liga $\text{Ti}_{90}\text{-Al}_{10}$ / (Ti-6Al)	954,8
$\text{Ti}_{90}\text{-Nb}_{10}$ / (Ti-18Nb)	772.0

A figura 5 mostra os difratogramas do sistema binário $\text{Ti}_{90}\text{-Al}_{10}$ / (Ti-6Al) e $\text{Ti}_{90}\text{-Nb}_{10}$ / (Ti-18Nb). Observa--se que as ligas foram indexadas com raios das soluções sólidas Ti-Al- α que representa a estrutura cristalina hexagonal, tendo como valores de parâmetro de rede $a = 2,946 \text{ nm}$ e $c = 4,691 \text{ nm}$ e Ti-Nb- β , de estrutura cristalina cúbica de corpo centrado com valores de parâmetro de rede $a = 3,270 \text{ nm}$. É importante salientar que na liga Ti-Al e Ti-Nb não foram indexados nenhum dos compostos intermetálicos, proveniente da precipitação do alumínio e do nióbio respectivamente.

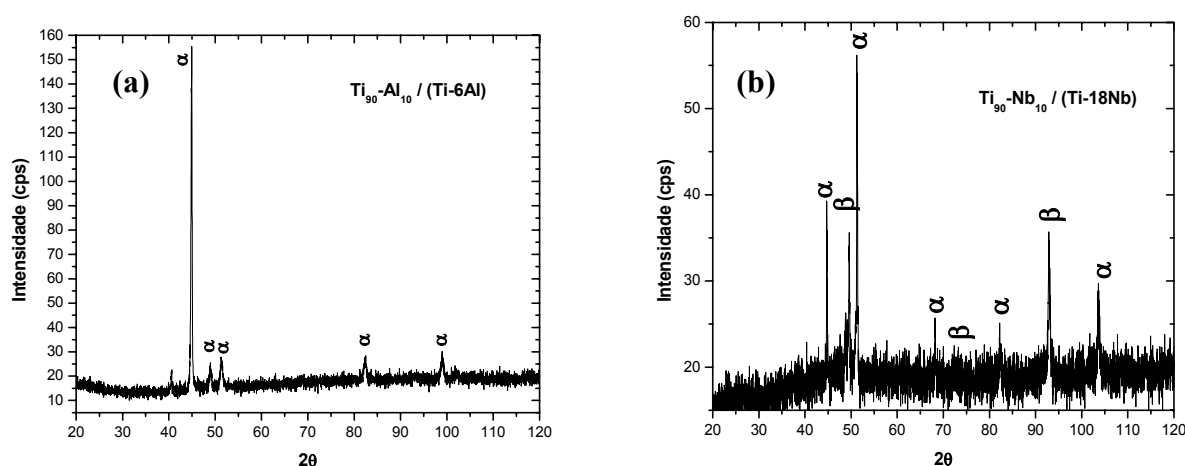


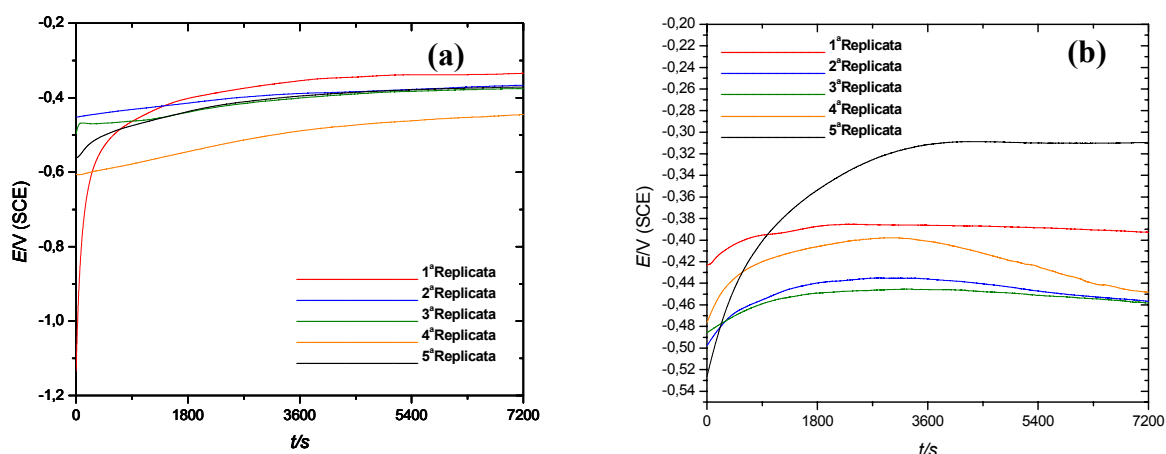
Figura 4 – Difratogramas obtidos das ligas - (a) liga $\text{Ti}_{90}\text{-Al}_{10}$ (Ti-6Al), e (b) $\text{Ti}_{90}\text{-Nb}_{10}$ (Ti-18Nb)

A Tabela 2 mostra a quantificação das fases realizada experimentalmente pelo programa Soft Imaging System, a partir das micrografias obtidas pelo microscópio eletrônico de varredura. Na liga

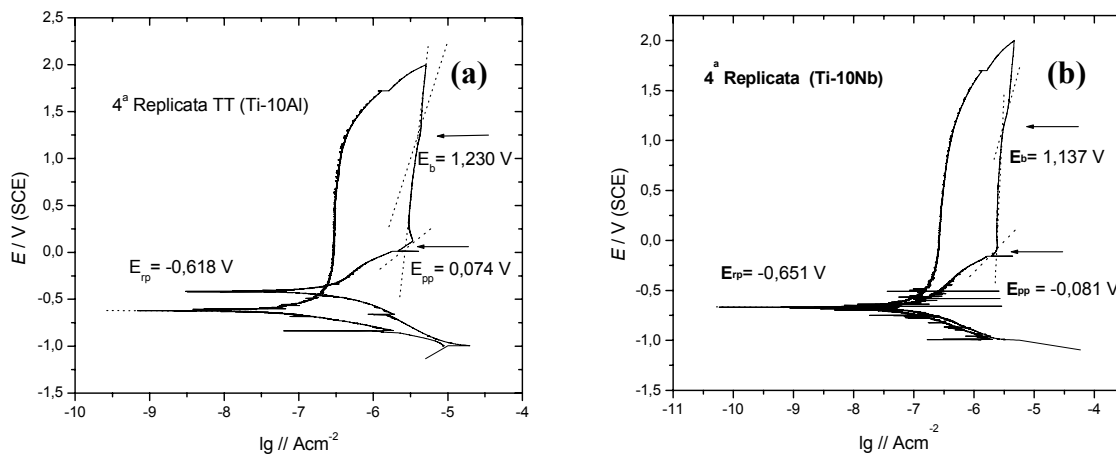
Ti₉₀-Al₁₀ (Ti-6Al), como já se esperava a partir do diagrama binário de fase Al-Ti, temos 100% da fase α retida a temperatura ambiente, já na liga Ti₉₀-Nb₁₀ (Ti-18Nb), a análise obteve 22,41% da fase α e 74,85 da fase β , resultado esse bem próximo ao do diagrama de fase Ti-Nb para essa composição. Nota-se, que no sistema Ti-Nb a quantidade da fase β é maior este fenômeno é explicado pelo fato do nióbio ser um estabilizante da fase beta, logo quando a liga quando resfriada rapidamente a partir do campo β , parte dessa fase se decompõem em fase α e outra parte maior é retida a temperatura ambiente.

Liga (% at / % wt)	% Fase α	% Fase β
liga Ti ₉₀ -Al ₁₀ / (Ti-6Al)	100	-
Ti ₉₀ -Nb ₁₀ / (Ti-18Nb)	22,41	74,85

A figura 6 mostra as curvas de potencial a circuito aberto (OCP), das ligas Ti₉₀-Al₁₀ / (Ti-6Al) e Ti₉₀-Nb₁₀ / (Ti-18Nb) para cinco (05) replicatas e a Figura 7 mostra suas curvas de polarização cíclica respectivamente em meio fisiológico simulado. Pode-se observar que as curvas de OCP possuem comportamento de materiais que não sofrem corrosão. Em relação ao potencial de passivação primária (E_{pp}), potencial de quebra (E_b) e potencial de repassivação (E_{rp}), verifica-se pelas curvas de polarização cíclica que existe uma zona de passivação entre o potencial de passivação primário(E_{pp}) e o potencial de quebra (E_b), a partir deste potencial há um ligeiro aumento da densidade de corrente devido a duas possibilidades, a oxidação de TiO e Ti₂O₃ ou crescimento do filme de TiO₂, estas duas possibilidades são de grande coerência uma vez que os filmes de TiO, TiO₂ e TiO₃, ocorrem naturalmente na superfície do metal. Após o aumento de corrente ocorre à quebra do filme de óxido (E_b) e logo após o processo volta a se estabilizar em uma curva de histerese reversa, característica de sistemas repassiváveis. Após os ensaios não se observou corrosão por pites na superfície do material.



Figuras 6 – Curvas de potencial a circuito aberto com o tempo obtido para os sistemas binário: (a) Ti₉₀-Al₁₀ / (Ti-6Al) e (b) Ti₉₀-Nb₁₀ / (Ti-18Nb) em meio fisiológico simulado.



Figuras 6 – Curvas de polarização cíclica obtida para o sistema binário: (a) $\text{Ti}_{90}\text{-Al}_{10}$ / (Ti-6Al) e (b) $\text{Ti}_{90}\text{-Nb}_{10}$ / (Ti-18Nb) em meio fisiológico simulado.

4. CONCLUSÕES

No estudo concluímos que o forno de indução com cadinho refrigerado e atmosfera controlada de argônio, apresenta-se como uma ótima forma de obter as ligas binárias de titânio em escala laboratorial. A composição das ligas preparadas não foi alterada pelo procedimento de fusão adotado, obteve-se boa homogeneidade composicional nas amostras preparadas e não houve contaminação do material no processo de fusão. A microscopia ótica e eletrônica de varredura apresentou comportamento microestrutural compatível com as ligas estudadas na literatura. A análise térmica permitiu conhecer as temperaturas de transformação de fase ($\alpha + \beta/\beta$) de cada uma das ligas, mostrando que o acréscimo de alumínio tende a aumentar esta temperatura, enquanto que a adição do nióbio tende a diminuí-la. A difração de raio-X permitiu indexar os parâmetros de rede para as fases α e β , a análise quantitativa das fases nos permitiu verificar a porcentagem com cada fase colabora no sistema e finalmente a análise *in vitro* das ligas em meio fisiológico simulado, mostra que os sistemas estudados são repassiváveis dignos de materiais que não sofrem corrosão, passíveis de serem empregados como biomaterial.

5. AGRADECIMENTOS

A Capes, pela concessão da bolsa de estudos, ao Grupo de Biomateriais da Universidade Estadual Paulista (UNESP), ao Prof. Dr. Rodinei Gomes pela colaboração.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ASM HANDBOOK, **Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special – Purpose Materials** Formerly Tenth Edition 2: 597-605, 1992.
2. BETNER, D.R., et. al.. *Introduction to Titanium and Its Alloys*, 9th Edition Ohio: Metals Handbook, American Society for Metals, 1985. V.3, p.353 – 360.
3. COLLINGS., E.W.. *The Physical Metallurgy of Titanium Alloys* Ohio: Metals Handbook, American Society for Metals. Metals Park, 1984. 261p.
4. DONACHIE JR, M. J. **Titanium – A Technical Guide**, ASM International, 1987.
5. MELLO, G. M. R.. *Transformações de Fases e Características Microestruturais de ligas Ti-Al e Ti-Nb*. 2000. 98 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, São Paulo, 2000.
6. PARK, J.B. **Biomaterials Science and Engineering**, Plenum Press, New York, 1984.
7. TAIT, W. S. **An Introduction to Electrochemical Corrosion Testing for Practicing Engineers and Scientists**. Pair O'docs Publications, United State America, 1994.

ATTAINMENT AND MICROSTRUCTURAL CHARACTERIZATION OF BINARY TITANIUM ALLOYS CONTEND ELEMENT ALUMINÍO α - ESTABILIZADOR AND ELEMENT NÍOBIO β -ESTABILIZADOR

Main Author: Elza Monteiro Leão Filha¹ - email: elzam@bol.com.br

Second Author: Severino Jackson Guedes de Lima¹

Third Author: Antonio Carlos Guastaldi²

Four Author: Manoel Quirino da Silva Junior¹

¹ Federal University of Paraíba (UFPB), Center of Technologic (CT), Department of Technologic Mechanical (DTM), Laboratory of Rapid Solidification (LSR), Campus I, João Pessoa - PB-CEP: 58059-900 - Tel/fax: (083) 216-7076.

² State University Paulista (UNESP) - IQ /Campus of Araraquara Tel: (083) 201-6600 Branch 6781/6873.

SUMMARY.

The pure titanium presents a crystalline structure of the compact hexagonal type (HC), known as alpha phase (α). This phase remains steady until the allotropic transformation temperature, in 882,5 °C, when the titanium starts to have a cubical structure of centered body (CCC), known as phase beta (β). Some elements of alloys can be added to pure titanium to improve the properties of the alloys and these stabilizing elements are classified as alpha or beta. The allotropic transformation temperature is a function of the composition of the alloy and strong is influenced by interstitial elements. The alloy elements α e β estabilizantes, in pure titanium exactly in small ratios, exert distinct effect on factors as so great of grain, precipitated, segregation of solid phases, presence of impurities, among others. Such factors exert determinative characteristics for application of these alloys. Of this form the objective of this study was to get binary alloys of Ti for the technique of casting for induction in controlled atmosphere of argon with composition of Ti₉₀-Al₁₀ (Ti-6Al) and Ti₉₀-Nb₁₀ (Ti-18Nb), being evaluated the microstructural homogeneity of the alloys through optic microscopy and electronic microscopy of scanning, the stabilization of the phases through difração of Raios-X, the transformation temperatures through thermal analysis diferencial(DTA) and the test of biocompatibilidade in vitro of corrosion, through the technique of cyclical polarization.

words key: titanium alloys, casting for induction, element of alloy.