

OBTENÇÃO DE FASE BETA NO Ti ATRAVÉS DE PROCESSAMENTO EM MOINHO DE ALTA ENERGIA DE PÓS DE Ti E Nb

Mateus Milanez¹, Aline Ferretto¹, Márcio Roberto da Rocha¹, Alexandre Milanez², Ângela Coelho Arnt¹ e Lirio Schaeffer³

1 – Departamento de eng. de materiais - UNESC

2 – Departamento de eng. Mecânica – Faculdade SATC

3 – Laboratório de Transformação Mecânica, LdTM – UFRGS

RESUMO

Um implante ortopédico, ideal, deve atender aos requisitos de compatibilidade biológica, apresentar boas propriedades mecânicas entre outras. O Titânio e o Nióbio apresentam biocompatibilidade e a fase Ti- β , apresentam as maiores relações resistência/peso dentre todas as ligas de Titânio, apresentando menores valores de módulo elástico. A liga produzida mecanicamente possui características microestruturais específicas e propriedades mecânicas melhoradas em comparação com a metalurgia do pó convencional. Neste estudo foi utilizada uma liga de Titânio com diferentes adições de Nióbio. Os pós-metálicos foram misturados via liga mecânica em moinho de alta energia (attritor). As amostras em pó foram analisadas por difração de raios X (DR-X) e propriedade de desgaste adesivo realizado através do ensaio de pino sobdisco. O presente estudo revelou que através da moagem de alta energia é possível a interação atômica entre as partículas Ti e Nb e que as propriedades mecânicas são afetadas pela concentração de Nb.

Palavras-chaves: ligas de titânio; biocompatibilidade; liga mecânica; desgaste adesivo.

INTRODUÇÃO

Os tratamentos pós-traumáticos e doenças degenerativas são auxiliados pela implantação de partes artificiais do corpo humano (articulações, implantes dentários, hastes da coluna vertebral, etc.). A utilização de implantes, nos procedimentos cirúrgicos possibilita a melhor recuperação dos pacientes, por este motivo a utilização de materiais na biomedicina tem se mostrado uma área promissora.

O Nióbio (Nb), quando adicionado ao Titânio (Ti), atua como estabilizador da fase β e altera as propriedades mecânicas do Ti, causando

aumento da resistência a compressão, redução da deformação e aumento da dureza. (Xu li-juan et al, 2009), (D.R. Santos et al, 2008), (FARIA, 2011), (F. Sun et al, 2011), (BOTTINO, 2005), (BUSCAGLIA, 1995), (XU Li-juan et al, 2009).

Vários problemas podem ocorrer durante a preparação de ligas titânio - β , onde estas ligas contêm normalmente elementos com alto ponto de fusão e elementos com diferentes densidades. Ligas de titânio são, em geral, muito propensas à oxidação, de forma que tem de ser fundido sob atmosfera protetora ou no vácuo. O problema com pontos de fusão elevados e diferentes densidades podem ser resolvidos por meio de processos de metal em pó, onde a homogeneidade em composição química é mantida com a mistura completa de pós. Outro fator é que a temperatura de sinterização pode ser menor do que o ponto de fusão do material. (MÁLEK, 2013)

As deformações extremas experimentadas pelos pós-móidos são uma parte integrante do processo de moagem de alta energia que favorece a difusão e reduz a distâncias entre os átomos, melhorando os processos de sinterização substancialmente. A compressibilidade do pó seguinte moagem mecânica diminui devido a partículas de solda fria, mas a densificação completa pode ser obtida durante a sinterização. (NAIDOO, 2012)

Devido a razões acima mencionadas o trabalho foi centrado na preparação de uma liga de titânio - β com adição de Nb através da metalurgia do pó.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Duas concentrações de Titânio (Alfa Aesar - 50 μ m) e Nióbio (CBCM - 500 μ m) foram preparadas: Ti-25%Nb e Ti-50%Nb, em peso, para processamento em 200 rpm, em um moinho de alta energia da marca Netzsch modelo Atritor (KNEWITZ, 2009), (ZHURAVLEVA, 2013).

Para evitar a reação entre o Ar e as partículas durante o processo, a moagem foi realizada em atmosfera de Nitrogênio atrás de um fluxo constante (KNEWITZ, 2009), (ZHURAVLEVA, 2013).

O Titânio e o Nióbio foram classificados quanto a seu tamanho de partícula em um Granulômetro a laser da marca CILAS, modelo 1064. O Nióbio (Nb) utilizado no experimento foi obtido através da empresa CBCM e o Titânio (Ti) da empresa Alfa Aesar.

Para a mistura utilizou-se 20g (NEVES, 2010) de material Ti-25%Nb (15g de Ti e 5g de Nb) e 20g da mistura Ti-50%Nb (10g de Ti e 10g de Nb), juntamente com esferas de Zircônia de 1,7mm de diâmetro em uma razão de peso de 1:20 (GIFFONI, 2005) totalizando 400g de esferas. Utilizou-se como agente controlador de processo o ácido esteárico (CHIAVERINI, 2001) na proporção de 1% em peso (Byun, 2003), evitando assim aglomeração e formação de soldas frias entre o metal do recipiente do moinho (SAE 304) e as misturas de Ti e Nb (ZHURAVLEVA, 2013).

Cada mistura foi processada por até a obtenção o da fase Beta no Ti, sob um fluxo constante de Nitrogênio a 200rpm, com intervalos de 20 horas, onde o moinho era desligado e o fluxo de Nitrogênio e o sistema de refrigeração mantidos por 2 horas, para o completo resfriamento. (DUVAIZEM, 2009) (GIFFONI, 2005).

Após a moagem das composições foram separadas 6 amostras com 3 gramas cada (3 de Ti-25%Nb e 3 de Ti-50%Nb) e compactadas em uma matriz de ação simples e posteriormente em uma prensa isostática utilizando uma pressão de 420 MPa.

Foram sinterizados os seis corpos de prova em um forno mufla com atmosfera inerte de Argônio, a sinterização se deu em dois patamares, o primeiro a 400°C por 1 hora para remoção do estearato e o segundo a 1100°C por 5 horas para difusão entre as partículas.

A microdureza foi analisada seguindo o padrão Vickers e o desgaste adesivo, através da técnica de pino sob disco, realizada com as seguintes condições: velocidade de 0.2 m/s, simulando um translado de 500 metros num raio de 14.48 milímetros com uma rotação de 131.89 rpm. Totalizando um tempo de 2500 segundos.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

O processamento das amostras no moinho se mostrou eficiente, no entanto a amostra Ti50%Nb necessitou de 100h para apresentar mudança de fase, já à amostra Ti25%Nb apresentou mudança a 80h, como pode ser observado na figura 01.

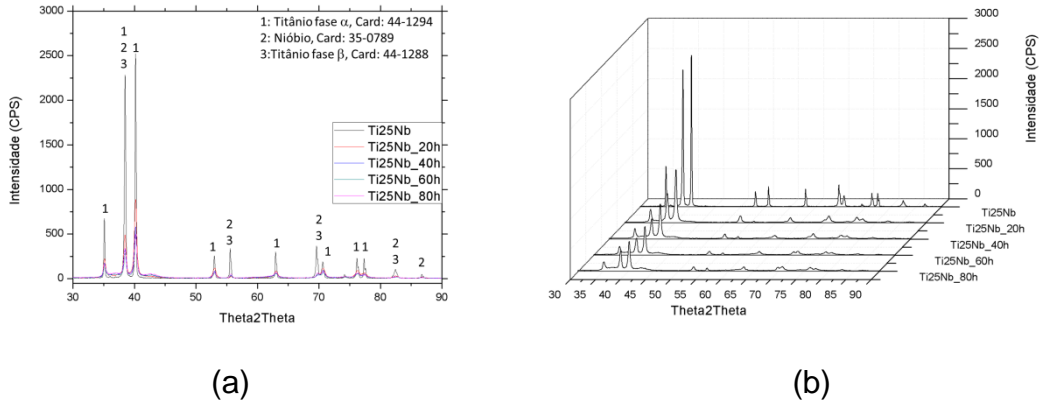


Figura 1 Difratoograma comparativo da amostra Ti25%Nb de 0 à 80 horas de processamento, em (a) com a identificação das fases e em (b) com a redução da intensidade dos picos.

É possível identificar a mudança de intensidade da amostra entre 60h e 80h, onde o pico de a 38° teve um aumento de intensidade, demonstrando assim a transformação da fase α para β em parte das partículas de Ti, isto devido a interação entre o Nb e o Ti.

Na figura 2 esta representada o diagrama da amostra Ti50%Nb submetida a 100h de processamento, esta amostra apresentou o mesmo comportamento da amostra Ti25%Nb, no entanto o surgimento da fase Ti- β somente foi identificada após a 100h.

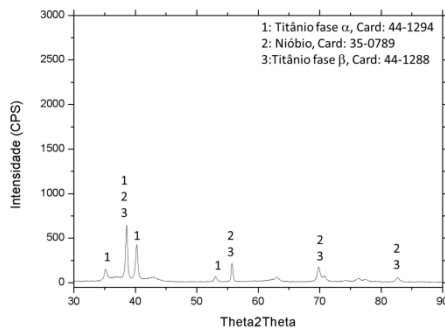


Figura 2 Difratoograma da amostra Ti50%Nb após 100h de processamento.

Após compactação e sinterização as amostras foram submetidas a uma nova difração de Raios-X, como pode ser observado na figura 03. Em comparativo com o difratograma da figura 02 é possível observar o grande aumento de intensidade a 38° para a amostra Ti50%Nb, o mesmo pode ser observado para a amostra Ti25%Nb, mas com menor intensidade. Através deste difratograma é possível observar a formação de óxido de Titânio, formado durante a sinterização.

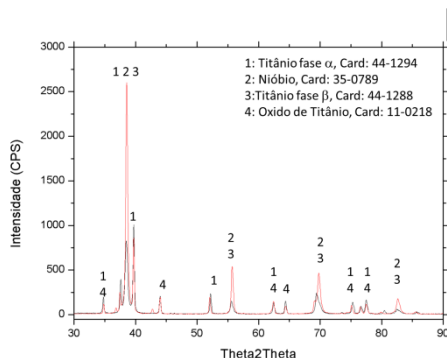


Figura 3 Difratograma das amostras sinterizadas em preto Ti25%Nb e em vermelho Ti50%Nb

As amostras foram testadas quanto a sua resistência ao desgaste e dureza e os resultados dispostos na Tabela 01. A amostra Ti50%Nb apresentou menor dureza e maior desgaste que a amostra Ti25%Nb.

Tabela 1 Dureza após a sinterização e perda de massa gerada pelo desgaste das amostras Ti25%Nb e Ti50%Nb

| Amostra | Dureza (HV) | Perda de massa (%) |
|---------|-------------|--------------------|
| Ti25%Nb | 194±75 | 0,0189±0,007 |
| Ti50%Nb | 79±9 | 0,0266±0,012 |

As amostras foram visualizadas em MEV antes e após o desgaste, é possível observar a porosidade das mesmas, e nas imagens após o desgaste o grande desprendimento de partículas.

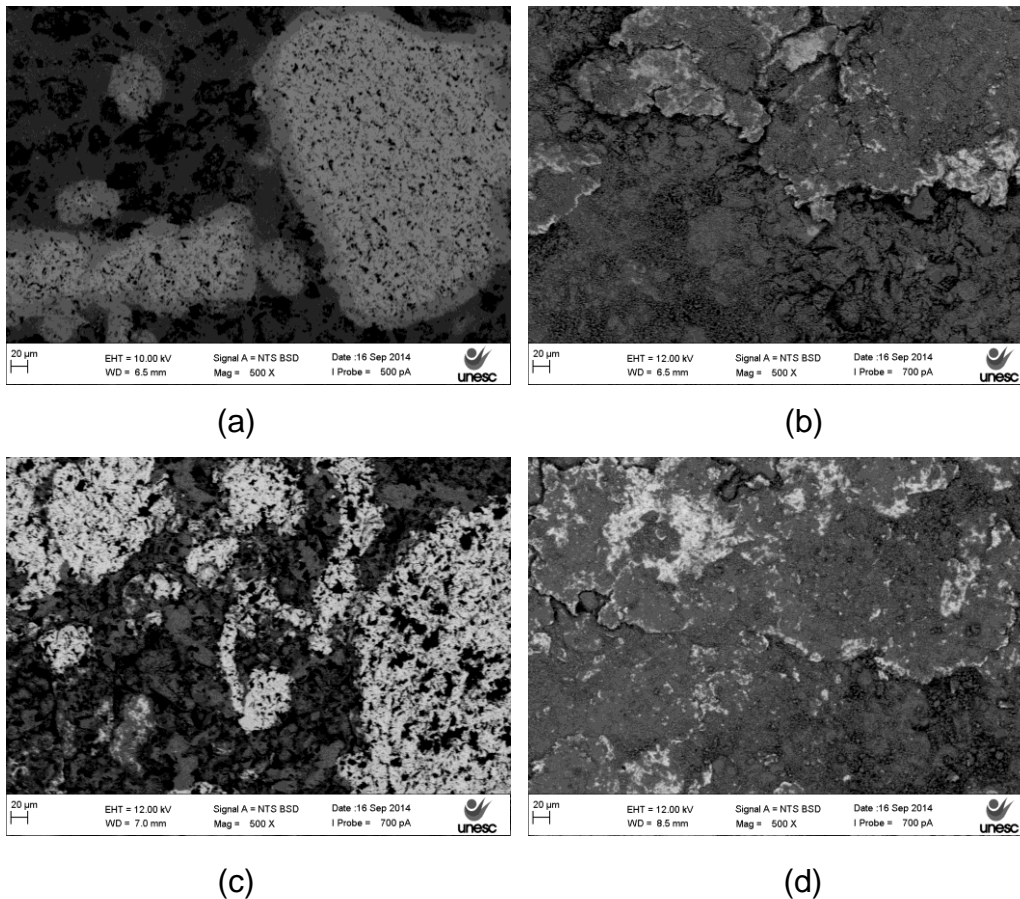


Figura 4 MEV das amostras em (a) e (b) Ti25%Nb, com e sem desgaste, respectivamente e amostra Ti50%Nb (c) e (d), com e sem desgaste respectivamente

CONCLUSÃO

O presente estudo revelou que o rendimento do pó após processamento é drasticamente afetado pelo aumento do tempo de moagem, assim como pelo aumento de rotação. A análise feita por DRX constatou os melhores parâmetros de moagem estão a 200rpm em 60 horas para a mistura Ti25%Nb e 80 horas para mistura Ti50%Nb, para se obter a fase Ti-β em um moinho de alta energia, apesar da formação de oxido, proveniente do pequeno tamanho das particulas e pelo contato do Ar durante a manipulação o processo se mostrou eficiente na obtenção de fase Ti-β .

A granulometria gerada pelo processo, demonstra uma grande redução do tamanho das particulas em 40 horas, principalmnetena mistura Ti50%Nb, observa-se, no entanto, que há 60 horas o comportamento das mesmas se destingue, onde a mistura Ti25%Nb mantem a queda na granulometria durante

as duas amostragens (60 e 80 horas) e a mistura Ti50%Nb teve aumento em 60 horas e redução de tamanho há 80 horas.

As misturas observadas pelo MEV apresentaram grande aglomeração de partículas, no entanto a amostra Ti50%Nb possuía maior interação entre as mesmas, fato observado pelo DRX, com a formação de uma nova fase (Ti-β) de maior intensidade e pelo tamanho de partícula medido observado há 60 horas, isto comprova a formação de uma liga mecânica e difusão entre as partículas. A mistura Ti25%Nb possuía uma menor energia de interação entre as partículas, por este motivo possuía menor intensidade, no DRX, e dispersão durante a análise granulométrica.

Com base nas informações observadas será necessária uma etapa de redução do Ti e Nb durante o processo de sinterização, para se reduzir o óxido formado durante o processo de moagem, favorecendo assim a difusão entre as partículas que não interagiram no processo de moagem.

REFERÊNCIAS

1. FARIA A. C. L., et al, **Wear resistance of experimental titanium alloys for dental applications**, Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, pg 1-7. 2011.
2. SUN F., et al, **A thermo-mechanical treatment to improve the superelastic performances of biomedical Ti-26Nb and Ti-20Nb-6Zr (at.%) alloys**. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials. Elsevier: Volume 1, pg 1-9. 2011.
3. BOTTINO, M. C. M., **Estudo da osteointegração da liga Ti-13Nb-13Zr obtida por metalurgia do pó com diferentes graus de porosidade**, Dissertação. IPEN (Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares). São Paulo: 2005.
4. BUSCAGLIA C. B.; **Nitridation of niobium-46 wt.% titanium alloy in nitrogen at 1300 °C**, Journal of Alloys and Compounds. Elsevier: Volume 226. pg 232-241. 1995.
5. KNEWITZ F. L., et al, **Estudo comparativo de amostras de NiTi produzidas por metalurgia do pó Estudos tecnológicos**. disponível em: <http://www.ufrgs.br/ldtm/publicacoes/comparacaoniti.pdf>. Acesso em: 30 de Abril de 2013.
6. DUVAIZEM J. H., **Estudo das Propriedades Mecânicas e Microestruturais de Ligas à Base de Titânio-Nióbio-Zircônio Processados com Hidrogênio e Metalurgia do pó para Utilização em Implantes**

Dentários. Dissertação. IPEN (Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares). São Paulo. pg 93. 2009.

7. GIFFONI Y. A., **Preparação de Ligas de Ti-Nb Por Moagem de Alta Energia.** Dissertação. Universidade do Vale do Paraiba. São Jose dos Campos. pg 78, 2005.

8. ZHURAVLEVA K., et al. **Mechanical Alloying of β -type Ti-Nb for Biomedical Applications.** Advanced Engineering Materials. Elsevier. Volume 1, pg 262-268. 2013.

9. XU L. **Microstructure and dry wear properties of Ti-Nb alloys for dental prostheses.** Transactions of. Nonferrous Metals Society of China. Elsevier. Volume 1, pg 692–698. 2013.

10. NEVES F.; et al. **Parametric optimization of Ti–Ni powder mixtures produced by mechanical alloying.** Journal of Alloys and Compounds, Elsevier. Volume 509, pg 271–274. , 2010.

11. BYUN J.,. **Influence of stearic acid on mechanochemical reaction betweenTi and BN powders.** Journal of Alloys and Compounds, Elsevier. Volume 365, pg 149–156. 2004

12. NAIDOO M, et al. **Preparation of Ti–Ta–(C,N) by mechanical alloying Ti(C,N) and TaC.** International Journal of Refractory Metals and Hard Materials Volume 37, pg 67–72. 2013.

13. MÁLEK, J, et al, **Heat treatment and mechanical properties of powder metallurgy processed Ti–35.5Nb–5.7Ta beta-titanium alloy.** Materials Characterization Volume 84, pg 225–231. 2013

OBTAINING BETA PHASE IN Ti THROUGH PROCESSING IN HIGH ENERGY MILL POWDERS OF Ti AND Nb

ABSTRACT

An orthopedic implant, ideal, must meet the requirements of biocompatibility, have good mechanical properties among others. Titanium and Niobium exhibit biocompatibility and the β -Ti phase relationships have the highest strength / weight among all titanium alloys, presenting lower values of elastic modulus. The alloy has mechanically produced specific microstructural characteristics and improved mechanical properties compared with conventional powder metallurgy. In this study, a titanium alloy with different additions of niobium was used. The metal powders were mixed via mechanical alloy in high energy mill (attritor). The powder samples were analyzed by X-ray diffraction (X-RD) and property held by adhesive wear testing with a Pin-on-Disk. The present study revealed that through the high-energy milling is possible the atomic interaction between Ti and Nb particles and the mechanical properties are affected by the concentration of Nb.

Keywords: titanium alloys; orthopedic applications; biocompatibility; mechanical alloying.