

PREPARAÇÃO DE PÓS Ti-35Nb-7Zr-5Ta POR MOAGEM DE ALTA ENERGIA

**Antonio Moliterno de Oliveira Neto¹, Alan Rodrigo Alves², Vanessa Motta Chad³,
Carlos Ângelo Nunes⁴, Alfeu Saraiva Ramos⁵.**

¹ Universidade do Vale do Paraíba (UNIVAP), Faculdade Engenharia de Arquitetura e Urbanismo (FEAU)
Av. Shishima Hifumi, 2911 – Urbanova CEP 12244-000 - SJC – SP – Brasil netoeng@gmail.com

² Universidade do Vale do Paraíba (UNIVAP), Faculdade Engenharia de Arquitetura e Urbanismo (FEAU)
Av. Shishima Hifumi, 2911 – Urbanova CEP 12244-000 - SJC – SP – Brasil dj.alan.alves@gmail.com

³ Escola de Engenharia de Lorena (EEL), Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAR)
Pólo Urbo Industrial, Gleba AI-6, s/n, Mondesir, 12500-000, Lorena – SP – Brazil.

⁴ Escola de Engenharia de Lorena (EEL), Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAR)
Pólo Urbo Industrial, Gleba AI-6, s/n, Mondesir, 12500-000, Lorena – SP – Brazil.

⁵ Universidade do Vale do Paraíba (UNIVAP), Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento (IP&D)
Av. Shishima Hifumi, 2911 – Urbanova CEP 12244-000 - SJC – SP – Brasil alfeu@univap.br

Resumo – Novas ligas de titânio isentas de elementos tóxicos e com baixos valores de módulo elástico têm sido desenvolvidas para melhorar a compatibilidade e as características de integração óssea de implantes ortopédicos, dentre as quais se destaca a liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr (TNTZ). Este trabalho objetiva a preparação da liga TNTZ por moagem de alta energia e prensagem a quente, a partir dos pós-elementares. O processo de moagem foi realizado em um moinho de bolas planetário usando atmosfera de Ar, usando vasos (225 mL) e esferas (19 mm de diâmetro) de aço inoxidável e uma relação de massas esferas-pós de 10:1. A prensagem a quente dos pós-moídos foi realizada a 900°C sob vácuo mediante pressão de 40 MPa. Os materiais foram caracterizados por difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura e espectrometria por energia dispersiva. Os resultados indicaram a formação de lamelas formadas pelos diferentes componentes iniciais. Com o aumento do tempo de moagem, a distância entre as lamelas foi reduzida indicando que o processo de moagem contribuiu para o início da homogeneização química e estrutural. Amostras consolidadas com estrutura refinada foram obtidas após prensagem a quente.

Palavras-chaves: Moagem de alta energia, ligas de titânio, biomateriais.

Área do conhecimento: Engenharia Biomédica

Introdução

Dentre as ligas de titânio, a liga Ti-6Al-4V apresenta uma estrutura cristalina do tipo $\alpha+\beta$ e é a mais utilizada para a fabricação de dispositivos estruturais utilizados na área aeronáutica e aeroespacial devida sua resistência à corrosão em meios insalubres e corrosivos e sua alta relação entre resistência mecânica e massa específica (MATLAKHOVA et al., 2005, MATLAKHOVA et al., 1996) A liga Ti-6Al-4V tem sido também usada para outras aplicações, as quais entre outras, envolvem a confecção de dispositivos biomédicos (BENTO, 2000). Todavia, o alumínio e o vanádio são elementos tóxicos e podem contribuir para a ocorrência de reações adversas (MELO, 2004)

O desenvolvimento de novas ligas de titânio objetiva a adição de elementos compatíveis tais como o nióbio, o tântalo e o zircônio, os quais têm sido considerados para tais aplicações (LONG, 1998). Estes elementos apresentam uma solubilidade estendida no titânio e podem estabilizar a fase β em mais baixas temperaturas, dependendo da quantidade de elemento adicionada (MELO, 2004). Além disso, os valores do módulo elástico podem ser reduzidos em ligas

de titânio do tipo β , fator importante para dispositivos biomédicos com necessidade de

reparação tecidual. Dentre as novas ligas de titânio se destaca a liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr que apresenta valores de módulo elástico próximos de 55 GPa (KURODA et al., 1998).

Técnicas de moagem de alta energia podem produzir materiais nanoestruturados com propriedades diferenciadas, dependendo da composição, do tipo de moinho e dos parâmetros de moagem adotados (GUO et al., 2003, ARANACHALAN et al., 1991).

O presente trabalho objetiva a preparação da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr por moagem de alta energia e prensagem a quente.

Materiais e Métodos

As seguintes matérias-primas de alta pureza foram utilizadas para a preparação de pós Ti-35Nb-5Ta-7Zr (%-atômica) por moagem de alta energia: Nb (99,9%-peso, esférico, -100 +200 mesh), Ti (99,9%-peso, esférico, <150mesh), Ta (min. 99,9%-peso, <200mesh) e Zr (99,8%-peso, contendo até 4%-peso de Hf, +40mesh). Os pós foram manipulados no interior de uma cabina

glove box visando reduzir contaminação atmosférica e riscos de acidente.

O processo de moagem de alta energia foi realizado a seco em um moinho de bolas planetário Fritsch P-5 sob atmosfera de argônio, usando esferas (19 mm de diâmetro) e vaso (225mL) de aço inoxidável, velocidade de 300 rpm e uma relação de massas esferas/pós de 10:1. Este procedimento foi realizado por 3h. Diante da ocorrência de mecanismos de soldagem a frio excessiva durante o processo de moagem de alta energia de partículas dúcteis sobre as superfícies do vaso e das esferas, optou-se pela continuação da moagem em meio líquido (álcool isopropílico) por mais 1h, para a recuperação dos pós previamente soldados.

Na seqüência, os pós Ti-35Nb-5Ta-7Zr recuperados em meio líquido foram prensados sob carregamento uniaxial (~40MPa) e tratados termicamente a 900°C por 1h, visando a consolidação e a obtenção da microestrutura de equilíbrio.

A caracterização dos materiais preparados neste trabalho foi feita com o auxílio de técnicas microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análises por espectrometria por energia dispersiva (EDS). As imagens de MEV foram obtidas nos modos elétrons secundários e retro-espalhados, usando uma tensão de aceleração de elétrons de 15 keV. Os teores das fases foram medidos a partir de análises por EDS, as quais foram feitas em termos de Ti, Nb, Ta, Zr e Fe, utilizando os padrões internos do equipamento.

Resultados

As figuras 1-3 mostram as imagens de MEV revelando as microestruturas típicas de partículas de pós Ti-35Nb-5Ta-7Zr moídos por 1h e 3h.

A microestrutura das amostras obtidas por prensagem a quente está mostrada na figura 3.

As análises por EDS indicaram a presença majoritária de regiões ricas em nióbio, tântalo e zircônio, além de regiões minoritárias ricas em titânio.

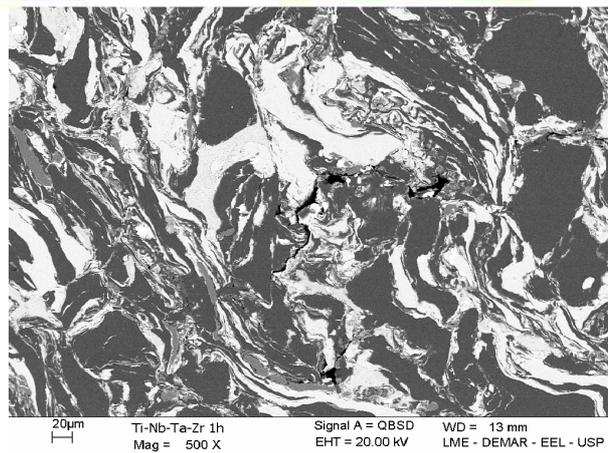


Figura 1 – Imagem de MEV mostrando a microestrutura típica de partículas de pós Ti-35Nb-7Zr-5Ta moídos por 1h.

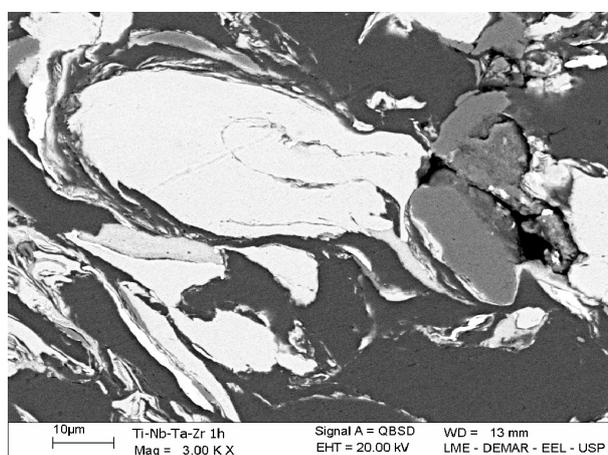
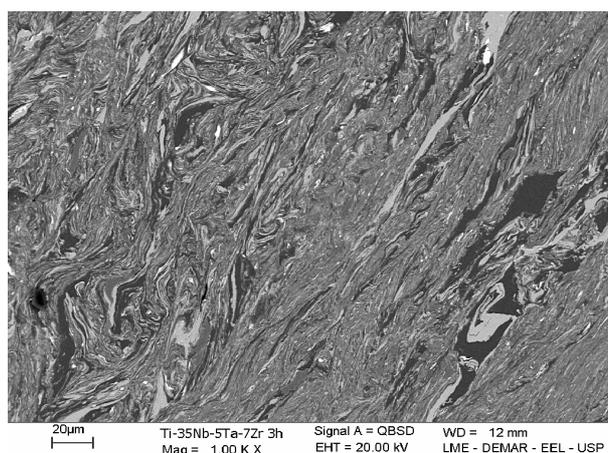


Figura 2 – Imagem de MEV mostrando a microestrutura típica de partículas de pós Ti-35Nb-7Zr-5Ta moídos por 1h.



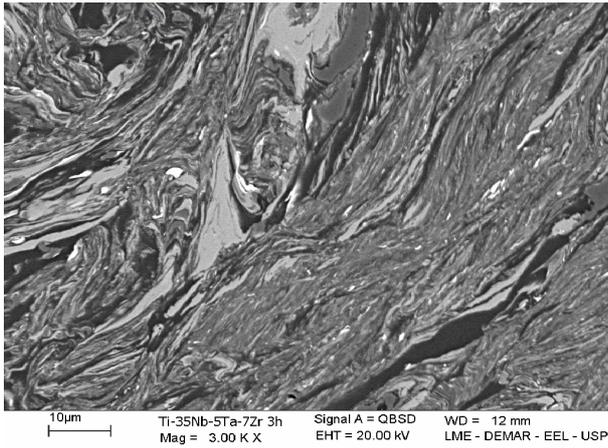


Figura 3 – Imagens de MEV mostrando a microestrutura típica de partículas de pós Ti-35Nb-7Zr-5Ta moídos por 3h.

A microestrutura típica formada após prensagem a quente está mostrada na figura 4.

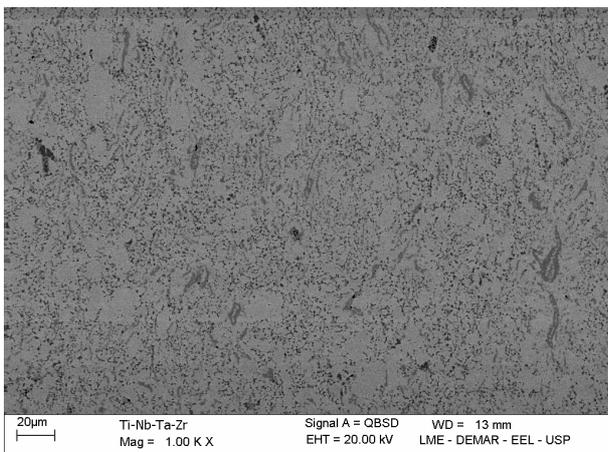
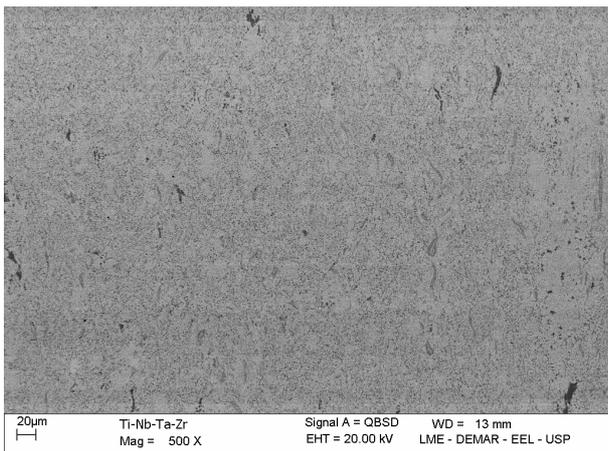


Figura 4 – Imagens de MEV mostrando a microestrutura típica da liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta após prensagem a quente sob vácuo (900°C por 1h).

Discussão

O desenvolvimento de ligas Ti-Nb-Ta-Zr contendo estruturas de grãos extremamente finos pode contribuir para aumentar a dureza e os níveis de resistência mecânica destes materiais.

Os resultados indicaram que o processamento de pós Ti-35Nb-5Ta-7Zr em moinho de bolas planetário pode contribuir para a homogeneização química e estrutural (ver figuras 1 a 3). Após moagem por 1h, as microestruturas revelaram a presença de lamelas formadas pelos diferentes materiais. Com o aumento do tempo de moagem, a distância entre as lamelas ficou reduzida, indicando que o processo de moagem de alta energia promoveu a deformação plástica das partículas de pós. Como esperado, a superfície das partículas apresentaram uma estrutura mais refinada do que o interior das partículas.

A ocorrência de soldagem e fratura das partículas de pós não propiciou um endurecimento por deformação eficiente e aconteceu uma aglomeração acentuada das partículas dúcteis de titânio, nióbio, tântalo e zircônio com o aumento do tempo de moagem. Todavia, o aumento da temperatura durante o processo de moagem contribuiu para a ocorrência de mecanismos de difusão, mas também pode atuar no aniquilamento de discordâncias geradas durante a deformação plástica imposta durante o processo de moagem. O uso de agentes controladores de processo (PCA) pode contribuir para reduzir a ocorrência de mecanismos de soldagem, mas normalmente seus constituintes ficam incorporados no produto final. Para tais aplicações, contaminações com carbono e oxigênio podem reduzir os níveis de resistência mecânica e aumentar os valores de módulo elástico do material (SURYANARAYANA, 2001). O uso de outros tipos que envolvem a ação de forças cisalhantes, ao invés de impacto, pode contribuir para a homogeneização química e estrutural, além de possibilitar uma redução significativa de mecanismos de soldagem.

O uso de álcool isopropílico contribuiu para a recuperação de pós Ti-35Nb-5Ta-7Zr. Todavia, as diferentes camadas de material revestido foram soldadas a partir de partículas moídas por diferentes tempos de moagem, o que pode contribuir para a formação de heterogeneidades estruturais.

O processo de prensagem a quente (900°C por 1h) dos pós Ti-35Nb-5Ta-7Zr (anteriormente moídos por 3h) contribuiu para a obtenção de amostras isentas de poros, conforme está mostrado na figura 4.

Os resultados de EDS indicaram que a microestrutura da liga prensada a quente apresentou uma matriz formada pela fase β e precipitados finos da fase α , as quais apresentam altos e baixos teores de nióbio, tântalo e zircônio,

respectivamente. Teores de ferro inferiores a 2%-peso foram detectados em análises por EDS.

Conclusão

A preparação da liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr em moinho de bolas planetário contribuiu para a homogeneização química e estrutural, mas a recuperação dos pós ficou reduzido devidas às características dos pós reagentes e do tipo de moinho utilizado neste trabalho.

O uso de moagem em meio líquido aumentou a recuperação de pós Ti-35Nb-5Ta-7Zr. Nenhum traço de contaminação proveniente de seu uso foi detectado por EDS em amostras prensadas a quente.

O processo de prensagem a quente contribuiu para a obtenção de amostras compactas, isentas de poros, com estruturas homogêneas contendo a fase β como matriz e precipitados da fase α .

O uso de técnicas de moagem que operam mediante mecanismos de cisalhamento pode contribuir para promover o processo de mechanical alloying e aumentar a recuperação de pós Ti-5Nb-5Ta-7Zr.

Referências

- AHMED, T.; RACK, H.J. Phase transformations during cooling in $\alpha+\beta$ titanium alloys. *Materials Science and engineering*, v. 33, p. 206-11. 1998.
- AMERICAN SOCIETY FOR METALS, ASM Handbook. V10 Ninth Edition, Cap. 10, p 297-320, 1992.
- CAI Z, SHAFER T, WATANABE I, NUNN ME, OKABE T. Electrochemical characterization of cast titanium alloys. *Biomaterials*; 24(2):213-8 2003.
- KHAN, M. A., WILLIAMS, R. L., WILLIAMS, D. F. In-vitro corrosion and wear of titanium alloys in biological environment. *Biomaterials*, v. 17, p. 2117 – 2126, 1996.
- KURODA, D. ET AL., Design and mechanical properties of new β type titanium alloys for implant materials. *Materials Science and Engineering*, v. A243, p. 244-249, 1998.
- LONG, M. & RACK, H. J., Titanium alloys in total joint replacement - a materials science perspective. *Biomaterials*, v. 19, p. 1621-1639, 1998.
- MELLO, G. M. R. Efeito de Elementos Betagênicos na Estabilidade de Fases e Propriedades de Ligas de Titânio para Implantes Ortopédicos. Tese de doutorado, Unicamp, 2004
- METWALLY WA, HABIB AN, KATAMISH HA. Corrosion and metallurgical study of some porcelain fused to metal alloys. *Egypt Dent J*; 41:1159-66 1995.
- Nickel-titanium alloys: Stress-related temperature transitional range *Am. J. Orthod. Dentofacial Orthop.* v.118. N.6, P.685-692, Dezembro. 2000.
- OKAZAKI Y, GOTOH E. Comparison of metal from various metallic biomaterials in vitro. *Biomaterials*; 26(1):11-21, 2005.
- RAMOS, A. S. PASCHOAL A. L., Preparation of Ti+Ti₆Si₂B powders by high-energy ball milling and subsequent heat treatment. *Intermetallics*. v. 14, n. 6, p. 585-591, 2005.
- RODRIGUES, R.C.S., RIBEIRO, R.F., MATTOS, M.G.C., BEZZON, O.L. Comparative study of circumferential clasp retention force for titanium and cobalt-chromium removable partial dentures. *J. Prosthet. Dent., St. Louis*, v. 88, n. 3, p. 290-6, Sep. 2002.
- ROSENQUIST, T., Principles Extractive Metallurgy. Macgraw-Hill Logakuska, LTD. Tokio Japan, 1974.
- SERADAT C, HARMAND MF, NAJI A, NOWZARI H. In vitro kinetic evaluation of titanium alloy biodegradation. *J Periodont Res*; 36(5):269-74 2001.
- SOARES, G. A. Biomateriais 2005. Disponível em http://www.anbio.org.br/pdf/2/tr10_biomateriais.pdf
- WANG RR, FENTON A. Titanium for prosthodontic applications: a review of the literature. *Quintessence Int*; 27(6):401-8, 1996.
- ARANACHALAN, V. S. SUNDARESAN, R. Powder Metallurgy, pp.139-192, in *Processing of metals and alloys*, Ed. R. W. Cahn, Vol.151, 1991.
- GUO, X.Z. YANG, H. "Investigation of compaction and sintering behavior of SiC powder after ultra-fine treatment", <http://www.zju.edu.cn/izus/preview/2003-B-53.doc>
- BENTO, C.A.S. Estudo da interface Ti-6Al-4V/TiO₂ por microscopia eletrônica de varredura. Tese de mestrado, USP, 2000.
- SURYANARAYANA, C. Progress in Materials Science, Volume 46, Issues 1-2, January 2001, Pages 1-184

OLIVEIRA, H.C.P. MATLAKHOVA, L.A.
MATLAKHOV A.N., Análise de estrutura das ligas
temperadas de Ti-Nb-3%Al In: 17º CBECIMat -
Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos
Materiais, Foz do Iguaçu, PR, Brasil. 2006.

MATLAKHOVA, L.A.; MATLAKHOV, A.N.
MONTEIRO, S.N. FEDOTOV,
S.G. GONCHARENKO, B.A. Properties and
structural characteristics of Ti-Nb-Al
alloys. Materials Science and Engineering A, 393:
p. 320-326, 2005.

MATLAKHOVA, L.A. FEDOTOV, S.G.
MATLAKHOV, A.N. MONTEIRO, S.N.
Propriedades Físico Mecânicas e Estrutura de
Ligas de Titânio-Nióbio-Alumínio.
In: 51º CONGRESSO ANUAL DA ABM, Porto
Alegre, RS, Brasil. 1996.