

SINTERIZAÇÃO A VÁCUO DA LIGA Ti-35Nb-7Zr-5Ta

E.B. Taddei^{1*}; V.A.R. Henriques²; C.R.M Silva²; C.A.A. Cairo²

¹Instituto Tecnológico de Aeronáutica - ITA/CTA

²AMR- Divisão de Materiais - IAE/CTA

C.P. 6044

12228-900 - São José dos Campos - SP

Recebido: 30 de julho de 2003; Revisado: 21 de novembro de 2004

Palavras Chaves: Ligas de titânio, metalurgia do pó, sinterização a vácuo.

RESUMO

A perfeita reconstituição de seções ósseas comprometidas após acidentes ou doenças se constitui num dos principais desafios da ciência moderna. A tendência de pesquisas atuais em implantes ortopédicos se baseia no desenvolvimento de ligas de titânio com baixo módulo de elasticidade, o mais próximo do osso e isentas de elementos como o alumínio e o vanádio. Dentre as ligas de titânio desenvolvidas recentemente destaca-se a liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta, por apresentar baixo módulo de elasticidade, alta resistência mecânica e superior biocompatibilidade. As amostras foram produzidas pela mistura dos pós metálicos seguido pela prensagem uniaxial e isostática a frio com subsequente sinterização a vácuo entre 900 a 1700 °C. As amostras apresentaram elevada densificação e microestrutura homogênea. Os parâmetros do processo foram otimizados visando a efetiva redução dos elementos intersticiais (O, C, N e H) e do crescimento de grão durante a sinterização.

ABSTRACT

The perfect reconstitution of bone tissues after accidents or illnesses is one of the main challenges of modern science. The trend of the current research in orthopaedical implants is based in the development of titanium alloys with low modulus of elasticity, next to the bone, and aluminum and vanadium free. Among the titanium alloys recently developed, Ti-35Nb-7Zr-5Ta is distinguished for presenting low modulus of elasticity, high mechanical resistance and superior biocompatibility. Samples were produced by mixing of initial metallic powders followed by uniaxial and cold isostatic pressing with subsequent densification by sintering between 900 at 1700 °C, in vacuum. The alloy was characterized by means of scanning electron microscopy, X-ray diffraction, Vickers microhardness measurements and density. The samples presented high densities and homogeneous microstructure. Processing parameters were optimized in order to reduce the interstitial pick-up (O,C,N and H) and to minimize grain growth during sintering.

1. INTRODUÇÃO

Os altos custos de fabricação dos componentes à base de titânio limitaram a sua utilização às indústrias aeroespacial, química e naval e, mais recentemente, na área de implantes de próteses biocompatíveis. Diversas pesquisas foram desenvolvidas no sentido de reduzirem-se os custos finais das peças de titânio. A tendência atual baseia-se nos processos de obtenção de peças próximas as suas formas finais ("near-net shape"). Dentre esses processos a metalurgia do pó (M/P) se destaca em razão das maiores facilidades operacionais, elevada homogeneidade estrutural, menor custo e por permitir a obtenção de peças com geometrias complexas e próximas às dimensões finais. A M/P, quando aliada a técnicas de sinterização a alto vácuo, pode proporcionar a obtenção de peças de titânio com elevada densificação a um custo menos elevado.

Os materiais mais comuns utilizados em próteses ortopédicas incluem os aços inoxidáveis, ligas a base de cobalto e ligas de titânio [1]. O início do desenvolvimento comercial do titânio na década de 40 foi rapidamente seguido por sua evolução como material para implante. O emprego do titânio e de suas ligas experimentou um grande crescimento durante a década de 70. A tendência nesta época era a utilização de materiais já existentes na fabricação de próteses ortopédicas, exemplificado pelo uso da liga Ti-6Al-4V ELI originalmente desenvolvida para aplicações aeroespaciais [2].

O desenvolvimento de ligas específicas para aplicações em implantes deveu-se às preocupações concernentes à elevada citotoxicidade potencial dos elementos vanádio e alumínio contidos na liga Ti-6Al-4V. O acúmulo de vanádio no organismo resulta, principalmente, na irritação do sistema respiratório. Entretanto, a absorção de alumínio pelo organismo pode ser tão prejudicial quanto a de vanádio e seu efeitos deletérios estão associados a desordens neurológicas, incluindo mal de Alzheimer e deficiência fosfórica no sangue e osso devido à combinação de íons de alumínio com fósforo inorgânico [3].

Outra meta a ser atendida seria a obtenção de ligas com baixo módulo de elasticidade, mais próximo ao do osso, e que pudessem simular a ação de distribuição de tensão do osso no tecido adjacente [3]. Experiências recentes indicam que transferências de carga insuficiente do implante para as áreas adjacentes podem resultar em reabsorção óssea e

* elisataddei@hotmail.com

eventual afrouxamento da prótese. Essas pesquisas provocaram um grande interesse na produção de biomateriais com baixo módulo de elasticidade, ficando estabelecido que as ligas de titânio ideais para aplicações ortopédicas deveriam ter baixo módulo de elasticidade, resistência à corrosão e nenhum potencial tóxico [4].

A biocompatibilidade de uma liga metálica está principalmente associada a sua resistência à corrosão e à toxicidade de seus produtos. Análises eletroquímicas confirmam o potencial dos elementos titânio, nióbio, tântalo e zircônio para o desenvolvimento de camadas passivas altamente protetoras, resultando em um potencial muito menor de interação eletroquímica que o observado na liga Ti-6Al-4V. Nióbio e zircônio exibem passividade ideal e não estão propensos à destruição da camada passiva, exibindo mínima taxa de dissolução. De fato, esses dois elementos contribuem para a formação espontânea de um filme passivo altamente protetor em ligas de titânio e não são, como o alumínio e vanádio, liberados no ambiente como íons metálicos dissolvidos, mas sim preferencialmente incorporados na camada passiva [5].

Pesquisas recentes [3,6], indicam que os mais baixos valores do módulo de elasticidade são normalmente alcançados em ligas de titânio não envelhecidas que sofreram tratamento de solubilização. A liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta (TNZT) apresenta o menor módulo de elasticidade entre as ligas metálicas já desenvolvidas e é composta apenas por elementos considerados biocompatíveis. Esta liga apresenta massa específica de $5,72 \text{ g/cm}^3$ e é classificada como β metaestável. Sua microestrutura após solubilização consiste de grãos de β recristalizados. As propriedades mecânicas dessa liga podem ser melhoradas pela alteração do teor de elementos intersticiais (O, C, N, H). O aumento do teor de oxigênio na liga TNZT resulta na elevação da resistência mecânica e do limite de fadiga, com um pequeno acréscimo no módulo de elasticidade, portanto, uma variação desta liga, com a composição Ti-35Nb-7Zr-5Ta-0.4O é utilizada quando a aplicação exige maior resistência mecânica [7].

Este trabalho tem por objetivo avaliar o desenvolvimento microestrutural da liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta, a partir da sinterização sob condições de alto vácuo (10^{-5} torr) em diferentes temperaturas (1000 a 1700°C), visando o desenvolvimento de implantes ortopédicos que apresentem uma maior osseointegração a um custo menor.

2. PROCESSO

A M/P visa transformar pós metálicos, utilizando pressão e calor, por meio de um tratamento térmico de sinterização que substitui a fusão clássica e que se realiza a temperatura inferior ao ponto de fusão do metal mais importante, obtendo-se a peça ou componente próximo a seu formato final [8].

A etapa inicial consiste na fabricação dos pós. Os processos de obtenção envolvem a utilização de tecnologias bastante complexas. A qualidade do pó depende de seu processo de fabricação e deve também atender às especificações das propriedades mecânicas do produto final [9].

As técnicas de fabricação de pós possibilitam grande

flexibilidade com relação às propriedades físicas do produto final (tamanho e forma das partículas), e quanto à composição química (teores de oxigênio, carbono, nitrogênio e pureza em geral), além da facilidade de se efetuar misturas com outros elementos de liga.

O processo de hidrogenação-desidrogenação (HDH) tem sido usado há muitos anos para preparar pós de ligas de zircônio de alta qualidade para aplicações nucleares. É um método de obtenção de pós metálicos que se baseia na fragilização dos metais pela ação do hidrogênio, obtendo-se pós angulares com baixo nível de elementos intersticiais.

A produção de pós via rota HDH é preferencialmente aplicável ao titânio, zircônio, nióbio e tântalo, em razão desses metais serem capazes de absorver grandes quantidades de hidrogênio a elevadas temperaturas. Uma vez que a solubilidade do hidrogênio à temperatura ambiente nesses materiais é muito baixa, o excesso de hidrogênio precipita-se na forma de um hidreto friável. O hidreto metálico é facilmente quebrável. Aquecendo-se o pó hidrogenado em vácuo, ocorre a migração do hidrogênio para fora do metal, deixando-o no estado desidrogenado [10].

Após a mistura, a primeira fase do processo de fabricação é a compactação em matriz, onde uma quantidade determinada de pó alimenta automaticamente, por gravidade, a cavidade da matriz em prensas do tipo mecânico ou hidráulico. A compactação inicia-se com a ação simultânea, por duplo efeito, dos punções superior e inferior, podendo ser fixa de efeito simples, de efeito duplo, ou matriz flutuante, esse tipo de compactação é considerado o processo convencional [11].

A segunda etapa do processo é a sinterização que é a principal etapa para a obtenção de amostras da liga de titânio em estudo, sendo responsável pelo desenvolvimento microestrutural e densificação. A sinterização é um tratamento térmico que promove a ligação de partículas em uma estrutura sólida coerente, obtida predominantemente por mecanismos de transporte de massa que ocorrem a nível atômico, por mecanismos difusionais. Estas ligações melhoram a resistência mecânica e outras propriedades físicas dos materiais. Essencialmente, a sinterização é um processo de micro-soldagem de partículas que é aplicável a todos os materiais. Conseqüentemente, é uma importante opção na produção de peças [12].

Uma desvantagem da M/P em titânio é que qualquer dos óxidos estáveis de titânio, no curso da manufatura, permanecerá por completo no processamento subsequente. Dessa forma, os processos de obtenção de pós de titânio estão limitados àqueles que causam pequena ou nenhuma oxidação [13]. Portanto, a sinterização sob condições de alto vácuo é necessária para a obtenção de amostras de ligas de titânio com propriedades mecânicas satisfatórias principalmente em termos de resistência a fadiga e tenacidade à fratura.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Amostras da liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta foram obtidas pelo método "blended elemental" (BE) seguido por seqüência de prensagens uniaxial a frio e isostática a frio, seguido de

sinterização sob vácuo, sendo os pós elementares obtidos pelo processo de hidrogenação. Os pós dos diversos metais utilizados foram preparados em seu estado hidrogenado visando redução de custos e ativação do processo de sinterização. A Tabela 1 lista as principais características dos pós utilizados na preparação da liga.

Nas etapas de obtenção dos pós elementares e sinterização utilizou-se um forno de alto vácuo com uma pressão nominal de 10^{-7} torr da Thermal Technology Inc., com temperatura máxima de 2000 °C, Figura 1.

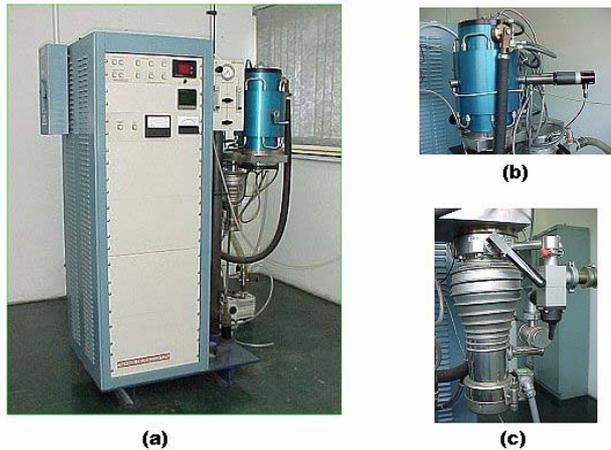


Figura 1 - Forno (alto vácuo) típico para hidrogenação e sinterização de ligas de titânio. (a) vista geral, (b) forno e pirômetro óptico e (c) sistema de vácuo (bomba difusora).

Tabela 1- Características dos pós utilizados na preparação das ligas.

Característica	Ti	Nb	Zr	Ta
T. Médio (µm)	31,33	13,80	2,57	100,57
Morfologia	angular	angular	angular	angular
T. fusão (°C)	1670	2468	1850	2995

Efetou-se, primeiramente, a pesagem dos pós precursores em balança analítica, para uma carga total de 4 gramas procedendo-se, a seguir, a moagem e mistura por 15 minutos em agitador mecânico. Após a mistura, os pós foram prensados uniaxialmente a frio em uma prensa manual, sob pressão de 60 MPa, em matrizes cilíndricas de 20 mm de diâmetro, com camisa flutuante.

Após essa etapa, as amostras obtidas foram compactadas isostaticamente a frio. As amostras foram encapsuladas, sob vácuo, em moldes flexíveis de látex e introduzidas no vaso de pressão cilíndrico da prensa, sendo aplicada uma pressão de 200 MPa por 30 segundos.

Por fim, as amostras foram sinterizadas entre 900 e 1500 °C, em vácuo de 10^{-5} torr com taxa de aquecimento de 20 °C/min. Após atingir a temperatura especificada, as amostras permaneceram nesse patamar por uma hora. Utilizou-se um forno a vácuo com elemento resistivo de grafite e temperatura máxima de 2000 °C.

A caracterização das amostras foi realizada com o auxílio de microscopia eletrônica de varredura e difração de raios-X. O lixamento das amostras seguiu a seqüência convencional de lixas. O polimento mecano-químico foi realizado em ácido oxálico. O ataque químico utilizado foi

o Kroll, na seguinte proporção: 3ml HF: 6ml HNO₃: 100ml H₂O. As medidas de microdureza foram realizadas em um equipamento Micromet 2004, da Buehler, com carga de 0,2 kgf. As micrografias foram obtidas pelo microscópio Phillips modelo XL30. A massa específica das amostras sinterizadas foi determinada pelo método de Arquimedes. Neste trabalho foram investigadas as possibilidades de obtenção desta liga de titânio por M/P e a influência dos parâmetros de processo e composição química na microestrutura final da liga, apresentando resultados preliminares das características físicas e microestruturais.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

As amostras apresentaram elevada densificação variando entre 69 e 71% da massa específica teórica após prensagem isostática a frio e entre 91 a 93 % após sinterização e uma evolução microestrutural homogênea, ocorrendo aumento da dissolução dos elementos de liga com o aumento da temperatura. Os valores de dureza variaram em função da temperatura de sinterização situando-se entre 70-350 HV (Figura 2), enquanto a dureza de barras das ligas forjadas a quente está em torno de 350 HV (35RC) [10]. A dureza das ligas de Ti está relacionada aos teores de elementos intersticiais e os resultados demonstram, portanto, que houve uma baixa absorção desses elementos durante o processo. Análises de EDS (Energy Dispersive Spectrometry) não indicam perda significativa de titânio e dos demais elementos de liga devido às condições de vácuo elevado durante a sinterização, já que a elevada difusividade do titânio que no caso da liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta eleva a temperatura β transus e a temperatura de fusão [14].

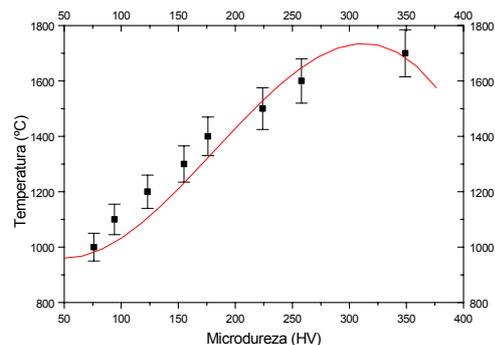


Figura 2 - Variação da dureza com a temperatura de sinterização (1000 a 1700 °C).

As amostras prensadas a 1700 °C (Figura 3), apresentaram os melhores resultados em termos microestruturais e de microdureza, quando comparadas a amostras comerciais. Nessa temperatura, os elementos se dissolveram e difundiram homogênea. Temperaturas mais elevadas e/ou tempos maiores no patamar levam apenas ao crescimento de grão. Nelas encontra-se a tendência de uma microestrutura homogênea monofásica β , em virtude da elevado teor de estabilizadores dessa fase (Nb e Ta) dissolvidos.

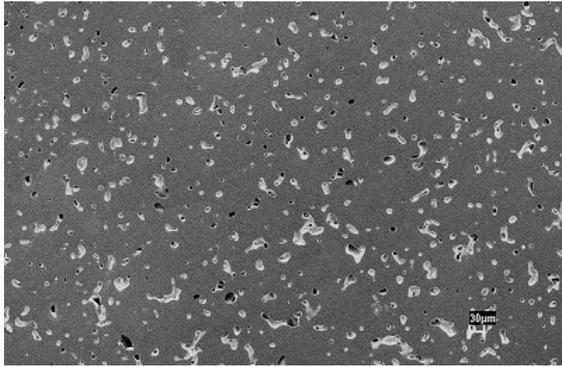


Figura 3 - Microestrutura da liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta sinterizada a 1700 °C.

A 900 °C, (Figura 4), observa-se o início da dissolução das partículas, à exceção do tântalo. A partir da difusão das partículas de nióbio (que mudam de morfologia de angular para arredondada) nas partículas de titânio circunvizinhas, ocorre o surgimento da microestrutura Widmanstätten bifásica ($\alpha+\beta$). Portanto o nióbio age como um nucleador de fase β que surge por entre as placas de fase α da microestrutura bifásica. Abaixo dessa temperatura não foi observado nenhum tipo de difusão e transporte de massa.

A 1200 °C, (Figura 5), observa-se que a microestrutura Widmanstätten se difunde nas regiões contendo grande número de partículas de titânio. Essa microestrutura é estável enquanto o teor do elemento estabilizador da fase β não excede a 30 %; como indicado por análise utilizando EDS.

A 1300 °C, (Figura 6), observa-se o início da estabilização de regiões β homogêneas. Em áreas onde a dissolução dos elementos ocorre mais lentamente ainda há o surgimento de regiões bifásicas Widmanstätten em regiões originadas por partículas de titânio. Pode ser observado o início da dissolução das partículas de tântalo.

A 1600 °C, (Figura 7), observa-se o fim da dissolução das últimas partículas de nióbio e tântalo e a homogeneização das últimas regiões ricas em titânio, com conseqüente desaparecimento das formações bifásicas. Nota-se também a presença de porosidade associada a essas regiões que ocorre em virtude da lentidão no processo de transportes de massa durante a sinterização.

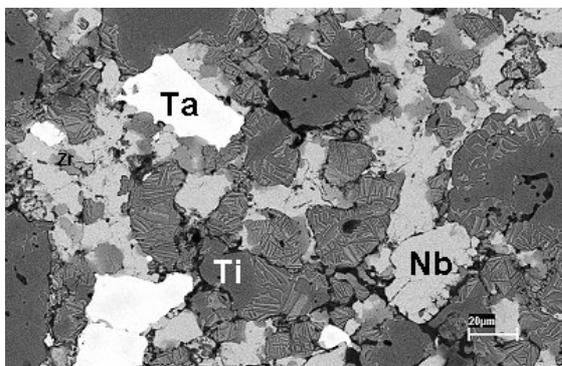


Figura 4 - Microestrutura da liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta sinterizada a 900 °C.

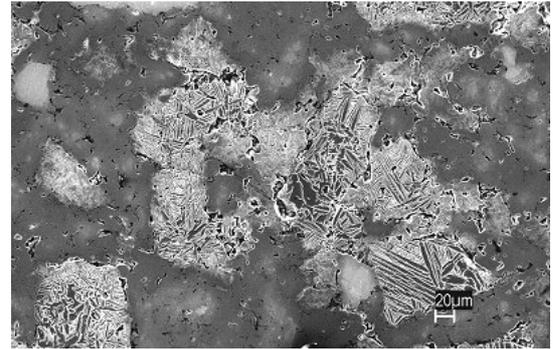


Figura 5 - Microestrutura da liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta sinterizada a 1200 °C.

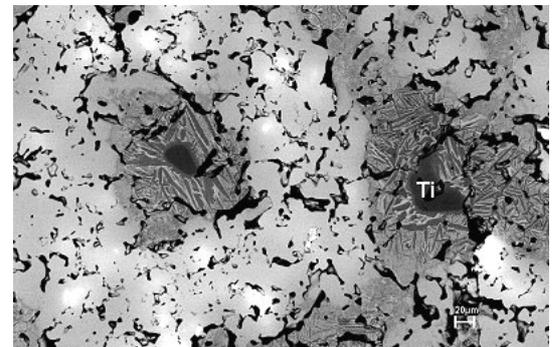


Figura 6 - Microestrutura da liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta sinterizada a 1300 °C.

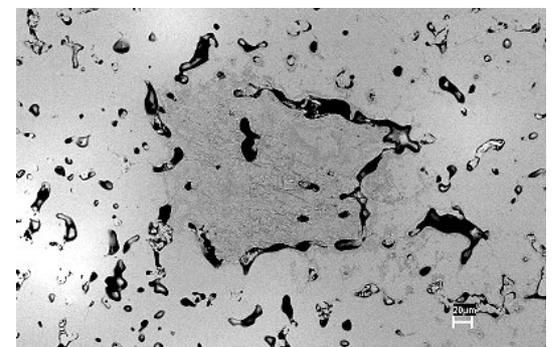


Figura 7 - Microestrutura da liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta sinterizada a 1600 °C. MEV

As amostras prensadas em temperatura abaixo de 1700 °C não apresentaram uma estrutura do tipo β em toda a extensão da amostra, como mostrado na Figura 3. Pode ser observado que a região bifásica ($\alpha+\beta$) encontra-se distribuída de forma homogênea em ilhas imersas numa matriz de Ti- α . Por meio de análise por EDS, observa-se que o nióbio está presente em ambas as fases, entretanto, com um maior teor nas regiões β , presentes entre as placas de α . Esses resultados indicam que não houve tempo e temperatura suficientes para que todas as espécies se difundissem e formassem uma estrutura β homogênea.

5. CONCLUSÕES

É possível a obtenção de amostras da liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta pela sinterização dos pós elementares, a vácuo. As amostras apresentaram elevada densificação e microestrutura adequada.

A obtenção de pós de titânio pelo processo de hidrogenação mostrou ser uma técnica eficiente. Os pós obtidos apresentaram características que permitem a obtenção de ligas de titânio por M/P.

Devido à completa dissolução dos elementos de liga na matriz de titânio, uma boa combinação de microestrutura, propriedades mecânicas e densificação pôde ser alcançado.

Os resultados indicam que uma microestrutura β homogênea é obtida homogeneamente em toda extensão das amostras com o aumento da temperatura de prensagem. A concentração de regiões com grande quantidade de partículas de titânio causam lentidão nos mecanismos de transporte de massa durante a sinterização e são, portanto responsáveis pela porosidade final.

O início da formação de fase β origina-se inicialmente com a dissolução das partículas de nióbio e difusão nas partículas matriz de Ti- α , mais tarde reforçadas pela dissolução das partículas de tântalo a partir de 1300 °C.

A utilização de partículas dos diversos metais com menores tamanhos médios ($< 8\mu\text{m}$) podem proporcionar maior energia de sinterização, facilitando a obtenção de uma microestrutura homogênea em temperatura inferiores a 1600 °C.

Amostras sinterizadas a 1700 °C, apresentaram os melhores resultados em termos microestruturais e de microdureza. Temperaturas mais elevadas e/ou tempos maiores no patamar levam apenas ao crescimento de grão.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPESP pelo suporte financeiro de E.B.Taddei.

REFERÊNCIAS

1. WISE, D., *Enciclopedic handbook of biomaterials and bioengineering*, part A: Materials, v.1, Marcel Dekker, (1995).
2. COHEN, J., The living host reactions to embedded foreign implants, *Biomaterials in Reconstructive Surgery*, Ed. Leonard R. Rubim, M.D., F.A.C.S., (1983).
3. LONG, M.; RACK, H.J., *Biomaterials* 19 (1998) 1621-1639.
4. HENRIQUES, V.A.R.; BELLINATI, C.E.; SILVA, C.R.M., *Journal of Materials Processing Technology* 118 (2001) 212-215.
5. OKAZAKI, Y., *Materials Science and Engineering A* 243 (1998) 250-256.
6. SONG, Y. et al. *Materials Science and Engineering A* 260 (1999) 269-274.
7. LONG, M.; CROOKS, R.; RACK, H.J., *Acta Materialia* 47 (1999) 661-669.
8. GERMAN, R.M., *Sintering Theory and Practice*, John-Wiley and Sons, New York, (1996).
9. ANDERSEN, P.J.; ALBER, N.E.; THELLMANN, E.L., *Precision Metals* 104 (1980) 34-41.
10. MITIKOV, M.; BOZIC, D. *Materials Characterization* 37 (1996) 53-60.
11. FROES, F.H.; EYLON, D., *Journal of Metals* 32 (1980) 47-54.
12. LOGRASSO, B.K.; KOSS, D.A.; *Metallurgical Transactions A* 19 (1988) 1767-1773.
13. MOODY, N.R.; GARRISON, W.M.; SMUGERSKY, J.; COSTA, J.E., *Metallurgical Transactions A* 24 (1993) 161-174.
14. DONACHIE JR, M.J., *Titanium-A technical Guide*, ASM Internacional, Metals Park, Ohio, 1988.