

## Efeito do duplo envelhecimento nas propriedades da liga Ti-10Mo-20Nb

### *Effect of double aging in the Properties of Ti-10Mo-20Nb Alloy*

José Vicente de Paiva Panaíno<sup>1</sup>

Jadir Lemos<sup>1</sup>

Raphael Alexander Ribeiro<sup>1</sup>

Emanuel Santos Jr<sup>2</sup>

Sinara Borborema Gabriel<sup>2</sup>

#### Palavras-chave:

Ligas de Titânio

Propriedades

Duplo envelhecimento

#### Resumo:

Ligas de Ti do tipo b metaestável tem sido muito estudadas para aplicação em dispositivos biomédicos por apresentarem um excelente balanço de propriedades em relação às outras ligas de Ti. Para um material ser utilizado como implante ortopédico é necessário um balanço entre alta resistência e baixo módulo de elasticidade, porém estudos mostram que não é trivial obter simultaneamente baixo módulo de elasticidade e alta resistência nas ligas de Ti. Várias microestruturas podem ser obtidas por diferentes tratamentos de envelhecimento os quais influenciam várias propriedades das ligas e, portanto um satisfatório tratamento de envelhecimento poderá resultar num melhor balanço entre baixo módulo de elasticidade e alta resistência. Há vários tratamentos de envelhecimento que podem ser realizados em uma liga  $\beta$  metaestável. Um destes é o duplo envelhecimento. Realiza-se um envelhecimento em uma temperatura em torno de 250°C que favoreça a precipitação da fase  $\omega$  (isotérmica) e um subsequente envelhecimento numa temperatura maior para a precipitação de fase  $\alpha$ . O foco deste envelhecimento é obter uma precipitação de fase  $\alpha$  mais fina e uniforme. Desta forma, o objetivo deste trabalho foi estudar o efeito do duplo envelhecimento nas propriedades da liga Ti-10Mo-20Nb. A liga foi processada termomecanicamente e passou por um duplo envelhecimento que consistiu primeiramente num envelhecimento na temperatura de 300°C por 10 min, 45 min e 3 h e um subsequente envelhecimento na temperatura de 500 °C por 24 h. Como resultado foi observado que no envelhecimento de 300°C/10min-500°C/ 24h, houve um decréscimo da dureza e do módulo de elasticidade que sugere que a pequena precipitação da fase  $\omega$  no prévio envelhecimento não foi suficiente para que a fase  $\alpha$  nucleasse de maneira fina e homogênea.

<sup>1</sup> Centro Universitário de Volta Redonda – UniFOA

<sup>2</sup> Universidade Federal do Rio de Janeiro – COPPE/UF RJ - Rio de Janeiro

**Abstract:**

b metastable Ti alloys have been widely studied for use in biomedical devices because they have a advantages over other Ti alloys. Materials to be used as orthopedic implants require a balance of high strength and low modulus. Studies have shown that it is not trivial to achieve both low modulus and high strength in Ti alloys. Several microstructures may be obtained by various aging treatments which influence various properties of the alloys, and therefore a satisfactory treatment of aging may result in a better balance between low modulus and high strength. There are several aging treatments that may be performed in a metastable  $\beta$  alloy. One of them is the double aging, which consists of two processes. Aging is carried out at a temperature around 250°C, which favors the precipitation of  $\omega$  phase (isothermal) and a subsequent aging at a higher temperature for the precipitation of  $\alpha$  phase. The focus of this aging process is to obtain a precipitation of  $\alpha$  phase more thin and uniform. Of this form, the objective of this study was to study the effect of double aging on the properties of the Ti-10Nb-20Mo alloy. This was thermomechanically processed and passed through a double aging consisting first aging at a temperature of 300°C for 10 min, 45 min and 3 hours and a subsequent aging at a temperature of 500°C for 24 h. As a result it was observed that aging at temperature of 300°C for 10 min and a subsequent aging at a temperature of 500°C for 24 h, carried a decrease in hardness and elastic modulus suggesting that the low  $\omega$  phase precipitation (previous aging) was not enough for the  $\alpha$  phase nucleation so thin and homogeneous.

**keywords:***Ti alloys**Properties**Double Aging***1. Introdução**

Titânio (Ti) e suas ligas são amplamente usadas como implantes ortopédicos por apresentarem boa resistência à corrosão, biocompatibilidade, maior resistência e menor módulo de elasticidade que outros biomateriais metálicos tais como aço inoxidável e ligas a base de Co-Cr (Zhou 2008). A liga de Ti mais utilizada em aplicações ortopédicas é a Ti-6Al-4V. Embora esta liga apresente um menor módulo de elasticidade quando comparada com o aço inoxidável e as ligas de Co-Cr, esse valor (110 - 120 GPa) é alto comparado ao do tecido ósseo (~10 - 40 GPa). A diferença entre o módulo do metal e do tecido ósseo pode resultar em reabsorção óssea e eventual falha do implante (Ando et al, 2008, Majumdar *et al.*, 2008). Além disso, estudos desta particular liga têm mostrado que a liberação de pequenas quantidades dos elementos V e Al no corpo humano podem induzir efeitos citotóxicos e desordens neurológicas, respectivamente (Cremasco et al, 2008; Raabe et al, 2007; Vadiraj, 2007).

Consideráveis esforços têm sido feitos para explorar novas ligas de Ti visando aplicações ortopédicas que reúna as seguintes pro-

priedades: baixo módulo de elasticidade, excelente resistência mecânica, boa resistência à corrosão, fácil conformabilidade e ausência de elementos tóxicos. Vários trabalhos na literatura vêm desenvolvendo ligas do tipo b compostas de elementos não tóxicos como Nb, Ta, Mo, Zr e Sn (Matsumoto et al., 2008, Hon et al., 2003, Zhou *et al.*, 2005, Zhou, 2008) Nessa classe, as ligas na condição b metaestável estão ganhando aceitação para aplicação em dispositivos biomédicos por apresentarem um balanço de vantagens em relação às outras ligas de Ti, tais como alta relação resistência / densidade, excelente resistência à fadiga e resistência à propagação de trinca e, além disso, tendem a apresentar o menor módulo dentre todos os tipos de ligas.

A superioridade das ligas de Ti-b (metaestável) é mais pronunciada na condição tratada e envelhecida, na qual o tamanho de grão b, fração volumétrica, morfologia, tamanho e espaçamento dos precipitados (Matsumoto et al., 2007) controlam os níveis de resistência. Já o módulo de elasticidade é uma medida de rigidez do material determinado pelas forças de ligação entre os átomos. Já que essas forças não podem variar sem que ocorram mudanças básicas na natureza do material, o módulo

de elasticidade pode ser afetado pela adição de elementos de liga, tratamentos térmicos e mecânicos (Zhou, 2008). Em um material, diferentes fases têm diferentes valores de módulo de elasticidade  $e$ , portanto o módulo de elasticidade de uma liga multifásica é principalmente determinado pelo módulo de elasticidade de cada fase (varia com a composição química) e suas frações volumétricas. (Majumdar et al., 2008, Zhou, 2008). Várias microestruturas podem ser obtidas por diferentes tratamentos de envelhecimento os quais influenciam várias propriedades das ligas e, portanto um satisfatório tratamento de envelhecimento poderá resultar num melhor balanço entre baixo módulo de elasticidade e alta resistência (Zhou et al., 2004).

Há vários tratamentos de envelhecimento que podem ser realizados em uma liga  $\beta$  metaestável. Há o envelhecimento direto onde o material é envelhecido diretamente sem um tratamento de solubilização. Normalmente é feito após deformação plástica a fase  $\beta$  pode se decompor em uma fase  $\alpha$  mais homogênea, cuja homogeneidade e tamanho dos precipitados dependem da quantidade de trabalho a frio, química da liga, temperatura e tempo. Além disso, tem-se o chamado duplo envelhecimento que consiste em dois processos. Realiza-se um envelhecimento em uma temperatura em torno de 250 °C que favoreça a precipitação da fase  $\omega$  (isotérmica) e um subsequente envelhecimento numa temperatura maior para a precipitação de fase  $\alpha$ . Normalmente este tipo de envelhecimento é feito em sistemas onde a fase  $\omega$  precipita na forma de partículas elipsoidais. O foco deste envelhecimento é obter uma precipitação de fase  $\alpha$  mais fina e uniforme.

Deste modo, o objetivo deste trabalho foi estudar o efeito da fase  $\omega$  na precipitação da fase  $\alpha$  durante o envelhecimento nas propriedades da liga Ti-10Mo-20Nb.

## 2. Procedimento Experimental

A liga Ti-10Mo-20Nb foi forjada a frio até 80% de redução em área, respectivamente. Em seguida passou por um duplo envelhecimento que consistiu em dois processos. Realizou-se um envelhecimento na temperatura de 300 °C por 10 min, 45 min e 3h (Mansur

et al., 2012) para a precipitação da fase  $\omega$  (isotérmica) e um subsequente envelhecimento na temperatura de 500 °C por 24 h para a precipitação de fase  $\alpha$  de acordo com estudos realizados por Gabriel (2008).

As análises de fases da liga nas diferentes condições na forma polida foram realizadas por difração de raios-X (DRX) usando uma Shimadzu modelo DRX 6000 nas seguintes condições: radiação CuK $\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) com monocromador de grafite, tensão de 40 kV, corrente de 30 mA, varredura ( $2\theta$ ) de 30 a 90 graus, passo angular de 0,05 ° e tempo de contagem de 5 s por ponto. As fases foram identificadas através da comparação com difratograma simulado. As simulações foram realizadas através do programa Powdercell (Kraus & Nolze, 1996) inserindo dados das fases  $\beta$  e  $\alpha$  (Villars & Calvert, 1991), como grupo espacial, parâmetros de rede e posições atômicas.

Para as análises utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV), as amostras foram embutidas à frio em resina e lixadas utilizando-se lixas de carbetto de silício na seqüência de 180 a 2400. Após o lixamento, estas passaram por um polimento com alumina (1 $\mu$ m). Na segunda etapa do polimento utilizou-se uma suspensão de polimento composta por 260 ml de OP-S, 40 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 1 ml de HNO<sub>3</sub> e 0,5 ml de HF. O pano de polimento foi o OP-CHEM (Struers). Em seguida passaram por um ataque químico para revelar a microestrutura, utilizando-se uma solução Kroll (6 ml de HNO<sub>3</sub>, 3 ml de HF e 100 ml de H<sub>2</sub>O).

A microdureza da liga nas diferentes condições (polidas) foi medida utilizando um equipamento Micromet 2004, Buehler, com uma carga de 200 gf durante 30 s. Os valores de microdureza representam a média de 10 medidas.

O valor do módulo de elasticidade da liga foi obtido usando a técnica de indentação instrumentada usando um nanoindentador MTS. Cada valor do módulo representa a média de 27 medidas.

## 3. Resultados e Discussão

A Figura 1 mostra o padrão de DRX da liga Ti-10Mo-20Nb após duplo envelhecimento a 300°C/3h - 500°C/24h. Verificou-se a presença de reflexões da fase  $\alpha$  na matriz  $\beta$ . O

mesmo foi observado para as outras condições de envelhecimento. Além disso, não foi observado variação da fração volumétrica da fase  $\alpha$  nas diferentes condições.

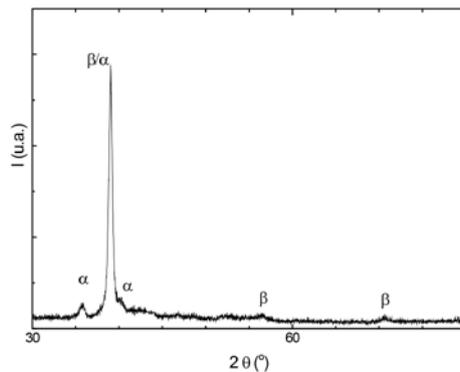


Figura 1 – Difratograma da liga Ti-10Mo-20Nb após duplo envelhecimento a 300°C/3h - 500°C/24h.

A Figura 2 mostra a imagem obtida por MEV da liga Ti-10Mo-20Nb após duplo envelhecimento a 300°C/3h - 500°C/24h. Não foi possível visualizar a presença da fase  $\alpha$  (detectada por DRX) na micrografia da liga devido ao pequeno tamanho dos precipitados. Sugere-se que a precipitação desta tenha ocorrido de forma fina e homogênea. O mesmo foi observado para as outras condições de envelhecimento.

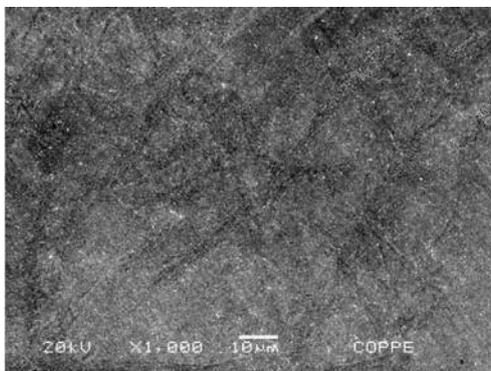


Figura 2 – Micrografia obtida por MEV da liga Ti-10Mo-20Nb após duplo envelhecimento a 300°C/3h - 500°C/24h

Os valores médios (com os desvios-padrão da dureza e do módulo de elasticidade para a liga Ti-10Mo-20Nb na condição forjada, pré-envelhecida após forjamento na temperatura de 300°C por 10 min, 45 min e 3 h seguido de resfriamento em água e envelhecimento a 500°C por 24h são mostrados na Tabela 1. Observou-se que não houve uma variação significativa na dureza e no módulo de elasticidade da liga no envelhecimento de 300°C/45 min- 500°C/24h e 300°C/3 h- 500°C/24h.

Condição (envelhecimento)	Microdureza (HV)	Módulo (GPa)
300°C/10 min- 500°C/24h	310,1 ± 8,2	100,5 ± 1,7
300°C/3h- 500°C/24h	322,1 ± 4,5	117,5 ± 1,8
300°C/3h- 500°C/24h	327,4 ± 8,9	118,6 ± 1,9

Tabela 1- Dureza da liga Ti-10-Mo-20Nb em diferentes condições de envelhecimento.

De acordo com os resultados obtidos e com os estudos realizados por Mansur et al. (2012) que mostraram que o aumento do tempo de envelhecimento a 300°C acarretou no aumento da fração volumétrica da fase  $\omega$ , pode-se concluir que a variação da fração volumétrica da fase  $\omega$  (envelhecimento prévio) não acarretou numa variação da dureza e do módulo de elasticidade (após o duplo envelhecimento) nas condições de 300°C/45 min- 500 °C/ 24h e 300°C/3 h- 500 °C/ 24h, porém no envelhecimento de 300°C/10 min- 500 °C/ 24h, houve um decréscimo da dureza e do módulo de elasticidade que pode ter sido acarretado pelo coalescimento dos precipitados  $\alpha$ , que está de acordo com o valor encontrado para a liga na condição envelhecida diretamente a 500 °C/ 24h (Gabriel, 2008). Isto sugere que a pequena precipitação da fase  $\omega$  no prévio envelhecimento (10 min) não foi suficiente para que a fase  $\alpha$  nucleasse de maneira fina e homogênea.

#### 4. Conclusão

De acordo com os resultados obtidos foi observado que o duplo envelhecimento (precipitação da fase  $\alpha$ ) não acarretou numa variação da dureza e do módulo de elasticidade (após o duplo envelhecimento) nas condições de 300°C/45min- 500°C/24h e 300°C/3 h- 500°C/24h, porém no envelhecimento de 300°C/10min- 500°C/24h, houve um decréscimo da dureza e do módulo de elasticidade. Isto sugere que a pequena precipitação da fase  $\omega$  no prévio envelhecimento (10 min) não foi suficiente para que a fase  $\alpha$  nucleasse de maneira fina e homogênea.

## 5. Agradecimentos

Os autores agradecem ao Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de Lorena (EEL/USP), a Universidade Federal do Rio de Janeiro, ao Núcleo de Pesquisa do UniFOA, a FAPERJ e ao CNPq pelo desenvolvimento deste trabalho.

## 6. Referências

- ANDO, T., NAKASHIMA, K., TSUCHIYAMA, T., et al., **Materials Science and Engineering A**, Microstructure and mechanical properties of a high nitrogen titanium alloy, v. 486 p. 228-234, 2008.
- CREMASCO, A., OSÓRIO, W. H., FREIRE, C. M. A., et al., Electrochemical corrosion behavior of a Ti-35Nb alloy for medical prostheses, **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 4867-4874, 2008.
- GABRIEL, S. B., 2008, "Processamento e caracterização de ligas Ti-Mo-Nb para aplicações biomédicas", Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro.
- HON, Y. H., WANG, J. Y., PAN, Y. N., Composition/Phase Structure and Properties of Titanium-Niobium alloys", **Materials Transactions**, v. 44, n. 11, p. 2384-2390, 2003.
- KRAUS W. and NOLZE, G. **J. Appl. Cryst.**, v..29, p 301-303, 1996.
- MAJUMDAR, P., SINGH, S. B., CHAKRABORTY, M., Elastic modulus of biomedical titanium alloys by nano-indentation and ultrasonic techniques – A comparative study, **Materials Science and Engineering A**, v. 489, p. 419-425, 2008.
- MANSUR, L. S., TORRES, J., DE ALMEIDA, L. H., NUNES, CARLOS ANGELO, SANTOS I. D., GABRIEL, S. B. Influência da fase  $\omega$  na dureza das ligas Ti-10Mo-20Nb E Ti-12Mo-13Nb, **Cadernos UniFOA**, (Impresso), v. 20, pp. 27-32.
- MATSUMOTO, H., WATANABE, S., HANADA, S., Microstructures and mechanical properties of metastable  $\beta$  TiNbSn alloys cold rolled and heat treated, **Journal of Alloys Compounds**, v.439, p. 146-155, 2007.
- MATSUMOTO, H., CHIBA, A., HANADA, S., Anisotropy of Young's modulus and tensile properties in cold rolled  $\alpha'$  martensite Ti-V-Sn alloys, **Materials Science and Engineering A**, v. 486, p. 503-510, 2008.
- RAABE, D., SANDER, B., FRIÁK, M., et al., Theory-guided bottom-up design of  $\beta$ -titanium alloys as biomaterials based on first principles calculations: Theory and experiments **Acta Materialia**, v. 55, p. 4475-4487, 2007.
- VADIRAJ, A., KAMARAJ, M., Effect of surface treatments on fretting fatigue damage of biomedical titanium alloys, **Tribology International**, v. 40, p. 82-88, 2007.
- VILLARS, P.; CALVERT, L.D. **Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic phases**, 2° ed., ASM International, Materials Park, four vol, 1991.
- ZHOU, Y. L., NIINOMI, M., Microstructures and mechanical properties of Ti-50mass%Ta alloy for biomedical applications, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 466, p. 535-542, 2008.
- ZHOU, Y. L., NIINOMI, M., AKAHORI, T., Decomposition of martensite  $\alpha'$  during aging treatments and resulting mechanical properties of Ti-Ta alloys, **Materials Science and Engineering A**, v. 384 p. 92-101, 2004.