

***Effect Of Double Aging In The Properties Of Ti-12Mo-13Nb Alloy*****Thalys Fillip Barbosa Vieira <sup>1</sup>****Juliana Torres <sup>1</sup>****Mauricio Bessa de Oliveira <sup>1</sup>****Emanuel Santos Jr. <sup>2</sup>****Luiz Henrique de Almeida <sup>2</sup>****Carlos Angelo Nunes <sup>3</sup>****Jean Dille <sup>4</sup>****Sinara Borborema Gabriel <sup>3</sup>****Palavras-chave**

Ligas de Titânio

Propriedades

Duplo  
envelhecimento**Resumo**

Ligas de Ti do tipo  $\beta$  tem sido muito estudadas 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, além disso, tendem a apresentar o menor módulo dentre todos os tipos de ligas. Contudo, para um material ser utilizado como implante ortopédico é necessário um balanço entre alta resistência e baixo módulo de elasticidade. 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, 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  $\alpha$ . 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-12Mo-13Nb. A liga Ti-12Mo-13Nb 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 não houve variação significativa na dureza e no módulo de elasticidade com a variação da fração volumétrica da fase  $\omega$  durante o envelhecimento prévio da temperatura externa.

**Artigo  
Original****Original  
Paper****Recebido em  
09/2012****Aprovado em  
12/2012**<sup>1</sup> Acadêmico do curso de Engenharia Civil do Centro Universitário de Volta Redonda – UniFOA<sup>2</sup> Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais pela Universidade Federal do Rio de Janeiro – COPPE/UFRJ - Rio de Janeiro<sup>3</sup> Doutor em Engenharia Mecânica pela Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP-Campinas<sup>4</sup> Doutor em Engenharia de Materiais pela Université Libre de Bruxelles – ULB – Bruxelas, Bélgica<sup>5</sup> Doutora em Engenharia Metalúrgica e de Materiais pela Universidade Federal do Rio de Janeiro – COPPE/UFRJ - Rio de Janeiro

**Abstract**

*Ti alloys have been widely studied for use in biomedical devices because they have advantages over other Ti alloys, such as high ratio strength / density, excellent fatigue resistance and, moreover, tend to have the lowest modulus among all types of alloys. However, 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-13Nb-12Mo alloy. The Ti-13Nb-12Mo 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 no significant variation in hardness and modulus with the variation of volume fraction of  $\omega$  phase during aging prior.*

**Keywords**

Ti alloys

Properties

Double Aging

**1. INTRODUÇÃO**

O aumento da expectativa de vida da população em geral tem acarretado um maior número de pessoas idosas, principalmente nos países desenvolvidos (Gunawarman et al., 2005) e isso têm conduzido a um contínuo aumento na demanda de materiais para implantes biomédicos (Oliveira, 2008). Estima-se que, próximo a 2030 serão realizadas por ano aproximadamente 272 mil substituições totais de quadril somente nos Estados Unidos (Rack, 2006).

Doenças ósseas degenerativas, tais como osteoporose, artrites reumáticas e hipercalemia são um problema crescente, que podem levar a necessidade de cirurgia utilizando materiais para substitutos ósseos. Um substituto ósseo necessita exibir várias características a fim de ser satisfatório (Boehlert et al., 2005). Algumas destas características incluem biocompatibilidade, excelente resistência à corrosão em meio corpóreo e apropriadas propriedades mecânicas em serviço, como alta resistência mecânica e boa resistência à fadiga para garantir uma operação segura do implante durante o período de tempo estimado, baixo módulo de elasticidade, baixa densidade e boa resistência ao desgaste (Nag et al., 2007).

Os materiais metálicos convencionais mais utilizados como implantes ortopédicos são: o aço inoxidável, as ligas Co-Cr e Ti co-

mercialmente puro (cp) e suas ligas, sendo que nesta classe a mais utilizada é a Ti-6Al-4V. Dentre os materiais metálicos, Ti e suas ligas são os que apresentam menor módulo de elasticidade, sendo este, um fator chave para o material ser usado como substituto ósseo (Zhou, 2008), pois possibilita uma melhor distribuição de tensão entre o implante e o osso.

Dessa forma, Ti e suas ligas são utilizados em aplicações ortopédicas como placas, pinos, parafusos e endopróteses. O Ti cp tem sido, gradualmente substituído por ligas, por estas apresentarem maior resistência mecânica, sendo que a liga mais frequentemente utilizada é a Ti-6Al-4V (Ando et al, 2008). Contudo, 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). Embora a liga Ti-6Al-4V 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 (Hon et al., 2003).

Estudos recentes têm visado o desenvolvimento de novas ligas de Ti, do tipo b,

compostas de elementos não tóxicos, como Nb, Ta, Mo, Zr e Sn. As vantagens destas ligas incluem seu baixo módulo de elasticidade, boa compatibilidade mecânica (Matsumoto et al., 2008) e além disso, as variáveis de processamento podem ser controladas para obter propriedades desejadas (Oliveira et al., 2007). Nessa classe, as ligas na condição  $\beta$  metaestável têm ganhado 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.

Contudo, para um material ser utilizado como implante ortopédico é necessário um balanço entre alta resistência e baixo módulo de elasticidade (Zhou, 2008). Estudos mostram que não é trivial obter simultaneamente baixo módulo de elasticidade e alta resistência nas ligas de Ti. A superioridade das ligas de Ti- $\beta$  (metaestável) é mais pronunciada na condição tratada e envelhecida, na qual o tamanho de grão  $\beta$ , 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).

Estudos propostos por Li et al. (2008) para a liga Ti-24Nb-4Zr-7,6Sn envelhecida

entre 350 e 500 °C mostraram que a precipitação de fase  $\alpha$  na matriz  $\beta$  durante o tratamento de envelhecimento ocorreu na forma de agulhas e quanto menor a temperatura de envelhecimento menores os precipitados. A liga exibiu um significativo endurecimento durante o envelhecimento a curto tempo em baixa temperatura. Devido à supressão da fase  $\omega$ , foi possível obter um balanço de propriedades como alta resistência e baixo módulo através do tratamento de envelhecimento. É mostrado na literatura que a precipitação de  $\omega$  atua como precursor para a fina precipitação de  $\alpha$ .

Há vários tratamentos de envelhecimento que podem ser realizados em uma liga  $\beta$  metaestável. 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 mais fina e uniforme da fase  $\alpha$ . 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-12Mo-13Nb.

## 2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A liga Ti-12Mo-13Nb 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 24h para a precipitação de fase  $\alpha$ .

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  $0,05^\circ$  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.

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 5 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

#### 3.1. Dureza e módulo de elasticidade

Os valores médios (com os desvios-padrão) de microdureza Vickers e do módulo de elasticidade para a liga Ti-12Mo-13Nb na condição forjada, pré-envelhecida após forjamento na temperatura de  $300^\circ\text{C}$  por 10 min, 45 min e 3 h seguido de resfriamento em água e envelhecimento a  $500^\circ\text{C}$  por 24h são mostrados na Tabela 1. Observou-se que não houve uma variação significativa na dureza e no módulo da liga independente do prévio envelhecimento.

Tabela 1- Dureza da liga Ti-12-Mo-13Nb em em diferentes condições de envelhecimento.

Condição (envelhecimento)	Dureza (HV)	Módulo (GPa)
$300^\circ\text{C}/10\text{ min}-500^\circ\text{C}/24\text{h}$	$348,8 \pm 14,3$	$119,43 \pm 1,75$
$300^\circ\text{C}/45\text{min}-500^\circ\text{C}/24\text{h}$	$347,8 \pm 30,2$	$120,76 \pm 2,06$
$300^\circ\text{C}/3\text{h}-500^\circ\text{C}/24\text{h e}$	$356,4 \pm 31,2$	$118,67 \pm 1,86$

#### 3.2. Difração de raios X

A Figura 1 mostra o padrão de DRX da liga Ti-12Mo-13Nb após duplo envelhecimento a  $300^\circ\text{C}/45\text{min} - 500^\circ\text{C}/24\text{h}$ . 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.

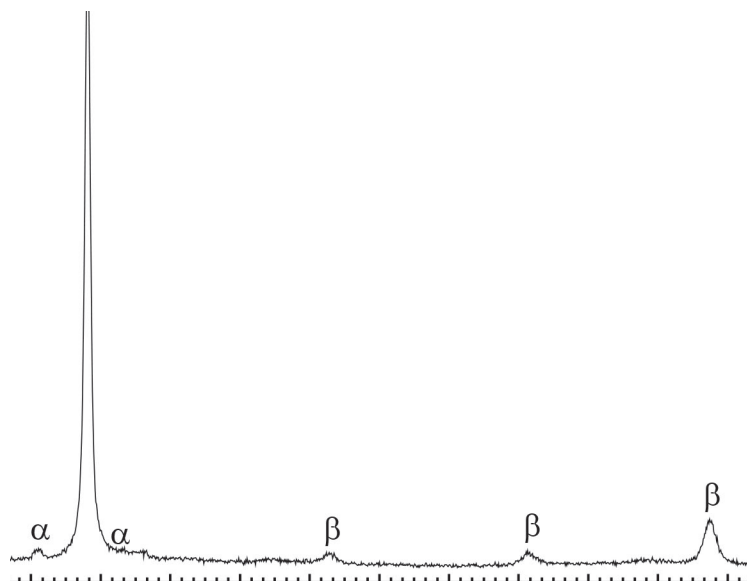


Figura 1 – Difratograma da liga Ti-12Mo-13Nb após duplo envelhecimento a  $300^\circ\text{C}/45\text{min} - 500^\circ\text{C}/24\text{h}$

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 microestrutural (após o duplo envelhecimento) visto que não houve uma variação expressiva nos valores de dureza e do módulo de elasticidade.

#### 4. CONCLUSÃO

De acordo com os resultados obtidos foi observado que não houve variação significativa da dureza e do módulo de elasticidade após o duplo envelhecimento (precipitação da fase  $\alpha$ ) com a variação da fração volumétrica da fase  $\omega$  durante o envelhecimento prévio.

#### 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 e ao Núcleo de Pesquisa do UniFOA pelo desenvolvimento deste trabalho.

#### 6. REFERÊNCIAS

1. 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.
2. BOEHLERT, C.J., COWEN, C.J., JAEGER, C.R., et al., Tensile and fatigue evaluation of Ti-15Al-33Nb (at. %) and Ti-21Al-29Nb (at.%) alloys for biomedical applications, *Materials Science and Engineering C*, v. 25, p. 263-275, 2005.
3. 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.
4. GUNAWARMAN, B., NIINOMI, M., AKAHORI, T., et al., *Materials Science and Engineering C*, Mechanical properties of Ti-4,5Al-3V-2Mo-2Fe and possibility for healthcare applications v.25, p. 296-303, 2005.
5. 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.
6. Kraus W. and Nolze, G. *J. Appl. Cryst.*, v.29, p 301-303, 1996.
7. LI, S. J. CUI, T. C., HAO, Y. L., et al., Fatigue properties of a metastable  $\beta$ -type titanium alloy with reversible phase transformation, *Acta Biomaterialia*, v. 4 ,p. 305-317, 2008.
8. 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.
9. MANSUR, L. S., TORRES, J., DE ALMEIDA, L. H., NUNES, CARLOS ANGELO, SANTOS I. D., GABRIEL, S. B. INFLUÊNCIA DA PRECIPITAÇÃO DA FASE  $\omega$  NA DUREZA DAS LIGAS Ti-10Mo-20Nb E Ti-12Mo-13Nb, *Cadernos UniFOA*, (Impresso), *In Press*.
10. 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.
11. 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.

12. NAG, S., BANERJEE, R., FRASER, H.L., A novel combinatorial approach for understanding microstructural evolution and its relationship to mechanical properties in metallic biomaterials, **Acta Biomaterialia**, v. 3, p. 369-376, 2007.
13. OLIVEIRA, N. T. C., ALEIXO, G., CARAM, R., et al., Development of Ti-Mo alloys for biomedical applications: Microstructure and electrochemical characterization, **Materials Science and Engineering A**, v. 452-453, p. 727-731, 2007.
14. OLIVEIRA, N. T. C., GUASTALDI, A. C., Electrochemical behavior of Ti-Mo alloys as biomaterial, **Corrosion Science**, v.50, p. 938-945, 2008
15. 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.
16. RACK, H. J., QAZI, J. I., 2006, Titanium alloys for biomedical applications, **Materials Science and Engineering C**, v. 26, p. 1269-1277, 2006.
17. VADIRAJ, A., KAMARAJ, M., Effect of surface treatments on fretting fatigue damage of biomedical titanium alloys, **Tribology International**, v. 40, p. 82-88, 2007.
18. VILLARS, P.; CALVERT, L.D. **Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic phases**, 2<sup>o</sup> ed., ASM International, Materials Park, four vol, 1991.
19. 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.
20. 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.