

RESFRIAMENTO CONTÍNUO E ENVELHECIMENTO DE LIGAS Ti-Mo PARA APLICAÇÕES BIOMÉDICAS

¹F. F. Cardoso, ¹P. L. Ferrandini, ²C. R. M. Afonso, ¹J. L. Lisboa, ¹R. Caram.
DEMA/FEM – UNICAMP, C.P.6122, 13083-970, Campinas, SP, Brasil.
flaviamec@fem.unicamp.br

¹Universidade Estadual de Campinas - Campinas, SP.

²Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – Campinas, SP.

O desenvolvimento de ligas de titânio para aplicações biomédicas tem sido intenso, já que essas ligas apresentam um favorável conjunto de propriedades. Este estudo trata da preparação, processamento e caracterização de ligas Ti-Mo preparadas em forno a arco, homogeneizadas, deformadas, solubilizadas e resfriadas sob diferentes taxas de extração de calor. Amostras resfriadas em água foram envelhecidas em diferentes temperaturas. A caracterização das ligas envolveu a análise da microestrutura, determinação do módulo de elasticidade, difração de raios-X e dureza. A liga Ti-15Mo, resfriada em água, apresentou o menor valor no módulo de elasticidade, 77 GPa.

Palavras chave: ligas de titânio, microestrutura, módulo de elasticidade, dureza HV, envelhecimento.

INTRODUÇÃO

A liga $\alpha+\beta$, Ti-6Al-4V, é a mais conhecida e utilizada, e apesar de apresentar em sua composição V e Al, considerados tóxicos, é também utilizada como material estrutural para implantes ortopédicos ⁽¹⁾. Portanto existe interesse no desenvolvimento de novas composições, substituindo o V e o Al por elementos não tóxicos, como o molibdênio. Baixo módulo de elasticidade proporciona melhor desempenho dos materiais utilizados em implantes. O módulo de uma liga depende do módulo das fases presentes e da quantidade relativa das mesmas ⁽²⁾. As fases presentes, assim como sua relativa quantidade, dependem do tratamento térmico imposto à liga. A resistência e a ductilidade também são influenciadas, e determinam

o comportamento à fadiga do material, ditando a vida útil do implante. A dureza, o limite de escoamento e o limite de resistência são as propriedades mecânicas que sofrem modificações com o tratamento térmico de envelhecimento.

O objetivo desse trabalho é estudar o comportamento de algumas ligas Ti-Mo, tratadas termicamente, resfriadas sob diferentes taxas de extração de calor e envelhecidas, avaliando dureza, módulo de elasticidade e microestrutura.

PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Lingotes de 50 g foram fundidos em cadinho de cobre resfriado a água com eletrodo de tungstênio não consumível sob atmosfera de argônio. As composições escolhidas foram Ti-5Mo (T1), Ti-7,5Mo (T2), Ti-10Mo (T3) e Ti-15Mo (T4). Todas as composições indicadas são dadas em % em peso. Os lingotes foram refundidos cinco vezes para garantir a homogeneidade química, foram então homogeneizados a 1000°C por 24 horas e deformados em forja rotativa a quente até serem obtidas barras circulares de diâmetro 11 mm. As barras foram seccionadas para se obter cilindros de 10 mm de comprimento, que depois foram solubilizados por 1 hora a 1000°C e resfriados sob diferentes taxas de extração de calor em água, óleo, ar e ao forno. Amostras solubilizadas também por 1 hora a 1000°C e resfriadas em água, depois de retirada da camada de óxido formada durante o resfriamento rápido, foram encapsuladas em tubo de quartzo e envelhecidas a 300, 350, 400, 450 e 500° C. Todas as peças foram lixadas, polidas e atacadas com solução de 3% HF e 6% HNO₃ em água. A dureza Vickers foi determinada utilizando carga de 50 kgf, que foi aplicada durante 15 segundos e os resultados apresentados são médias de cinco medidas. O módulo de elasticidade foi determinado dinamicamente por ultra-som, utilizando-se transdutores longitudinal e transversal de diâmetro 6,35 mm. As medidas de difração de raios-X foram feitas em um aparelho RIGAKU DMAX 2200 à temperatura ambiente, utilizando-se radiação K_α do Cu e operando sob 40 kV/30 mA. A composição das amostras foi analisada através de fluorescência de raios-x. Os resultados obtidos mostram que a variação na composição é bastante pequena e por esse motivo foram utilizadas as composições nominais das ligas. As taxas de extração de calor obtidas com os diversos meios de resfriamento foram determinadas com um termopar do tipo K. As taxas de resfriamento obtidas sob

resfriamento em água, óleo, ar e ao forno são respectivamente, 160, 100, 4 e 0,07 °C/s

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Resfriamento em Forno

Conforme esperado, as amostras resfriadas ao forno apresentaram estrutura $\alpha+\beta$, suas microestruturas podem ser vistas na figura 1.

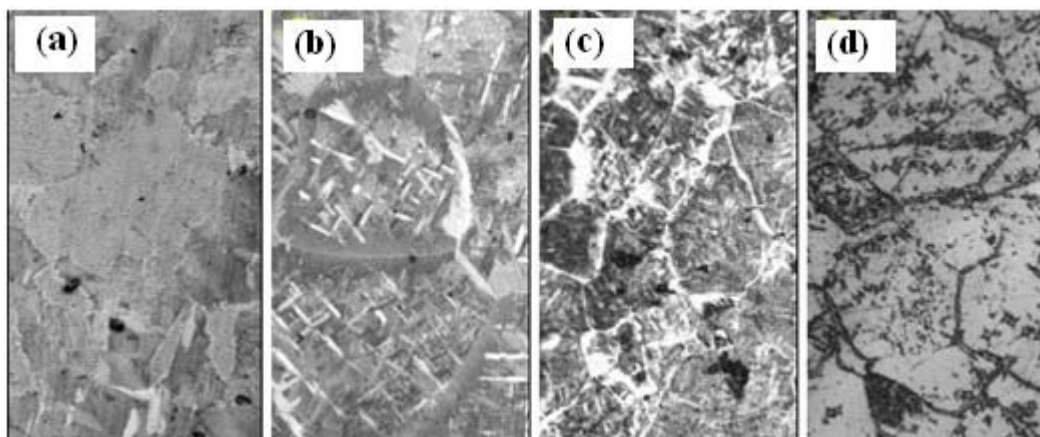


Figura 1. Microestruturas após resfriamento ao forno. (a)Ti-5Mo, (b)Ti-7,5Mo, (c)Ti-10Mo, (d)Ti-15Mo.

A estrutura do tipo cesta trançada é observada na liga T1, enquanto que a liga T4 apresenta precipitação de fase α nos contornos de grão e também, dentro dos grãos de β . A análise via difração de raios-x, que pode ser vista na figura 2, mostra a presença de ambas as fases α e β nas ligas T2, T3 e T4, mas para a liga T1 somente um pico de fase β foi identificado. A presença da fase β na amostra T1 provavelmente não foi detectada através de DRX devido a baixa fração volumétrica (~5,4%). Os valores de dureza obtidos são mostrados na figura 3. A presença da fase ω é esperada em ligas de titânio ⁽³⁾, mas de acordo com os difratogramas, a presença dessa fase é confirmada apenas na liga T4 que apresenta alta dureza.

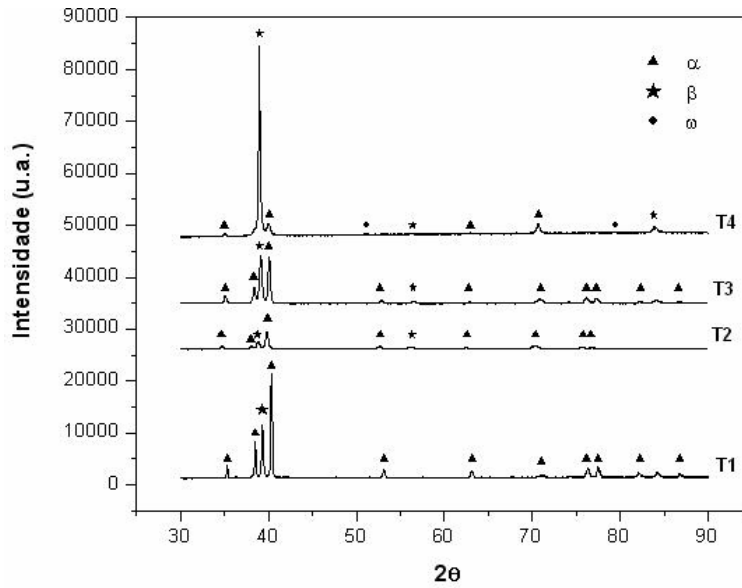


Figura 2. Difratomogramas das amostras resfriadas ao forno.

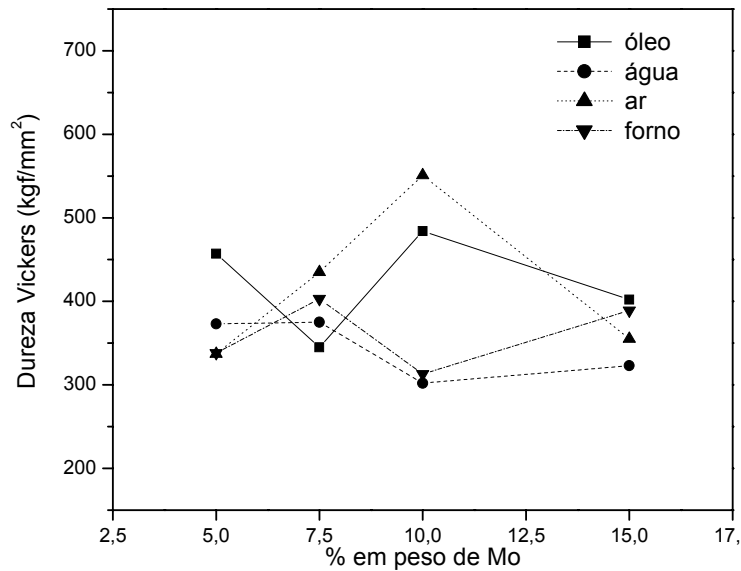


Figura 3. Dureza Vickers das amostras resfriadas sob diferentes taxas de extração de calor.

Resfriamento ao Ar

Nessa condição, a amostra T1 apresenta estrutura lamelar $\alpha+\beta$, enquanto as ligas T2, T3 e T4 apresentam grãos de β exibindo precipitação de α . A figura 4 mostra que a precipitação de α ocorre de forma irregular na liga T2 e com menor intensidade na liga T3 devido a sua maior porcentagem de Mo.

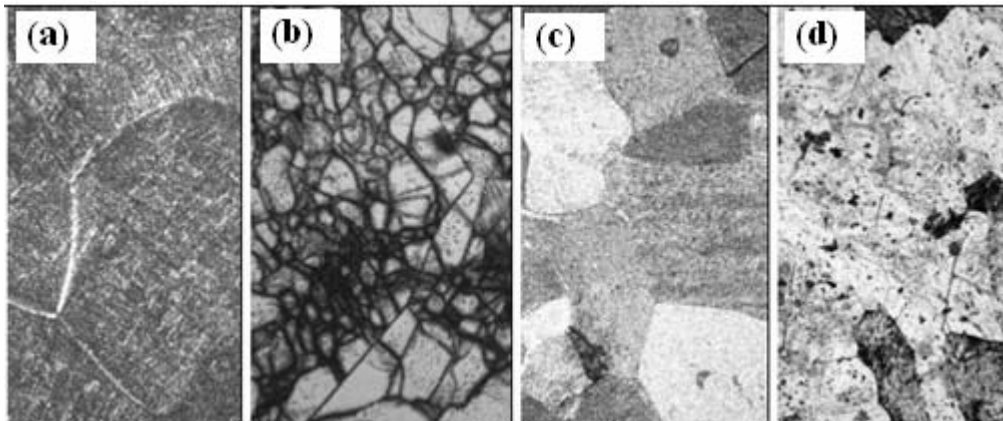


Figura 4. Microestruturas após resfriamento ao ar. (a)Ti-5Mo, (b)Ti-7,5Mo, (c)Ti-10Mo, (d)Ti-15Mo.

As ligas T2 e T3 apresentaram alta dureza atribuída à precipitação de fase ω como mostra a figura 5.

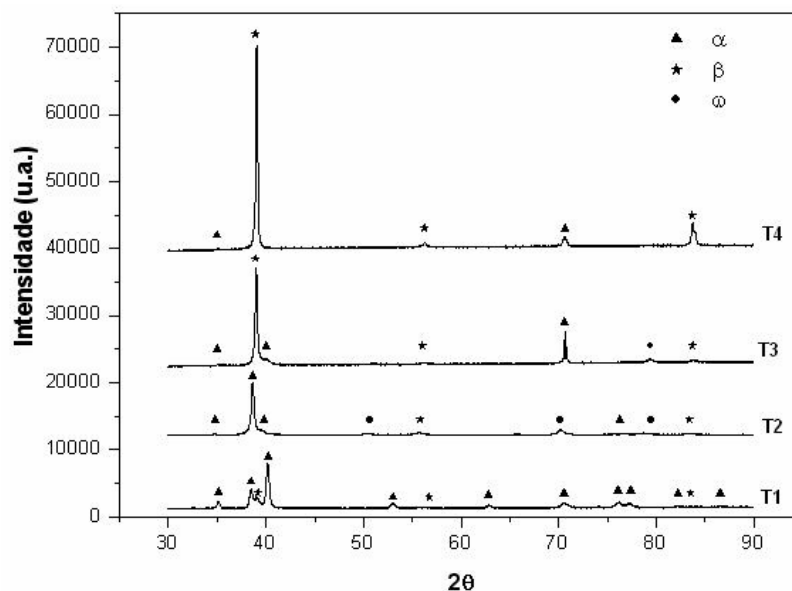


Figura 5. Difratogramas das amostras resfriadas ao ar.

Ligas de titânio são normalmente endurecidas pela precipitação da fase α ⁽⁴⁾ e ω ⁽⁵⁾, mas os valores mais altos de dureza são atribuídos a ω , o que permite concluir que a precipitação dessa fase foi mais intensa na liga T3 resfriada ao ar (que apresentou maior dureza).

Resfriamento em Óleo

O resfriamento rápido de ligas de titânio pode conduzir à formação de estruturas martensíticas. A figura 6 mostra a microestrutura das amostras resfriadas

em óleo. A liga T2 apresenta colônias martensíticas tipo α'' e regiões de fase β estabilizada.

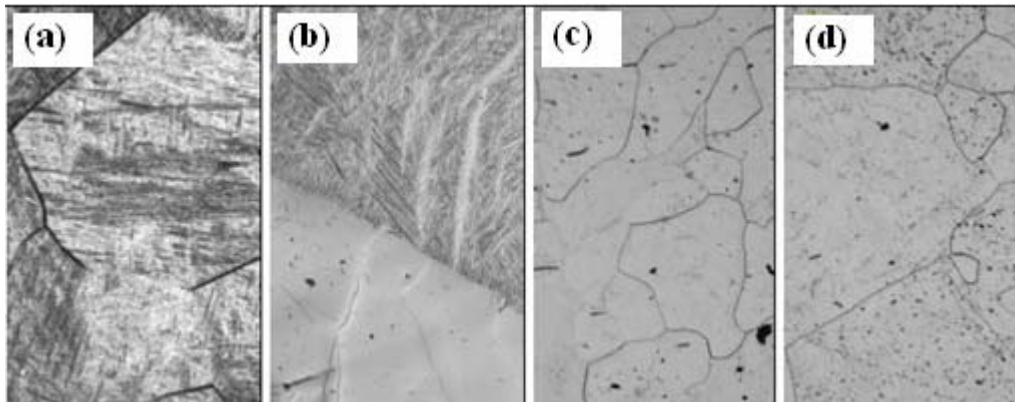


Figura 6. Microestruturas após resfriamento em óleo. (a)Ti-5Mo, (b)Ti-7,5Mo, (c) Ti-10Mo, (d)Ti-15Mo.

A liga T1 apresenta microestrutura formada pelas fases α' e α'' , confirmada pela difração de raios-X mostrada na figura 7.

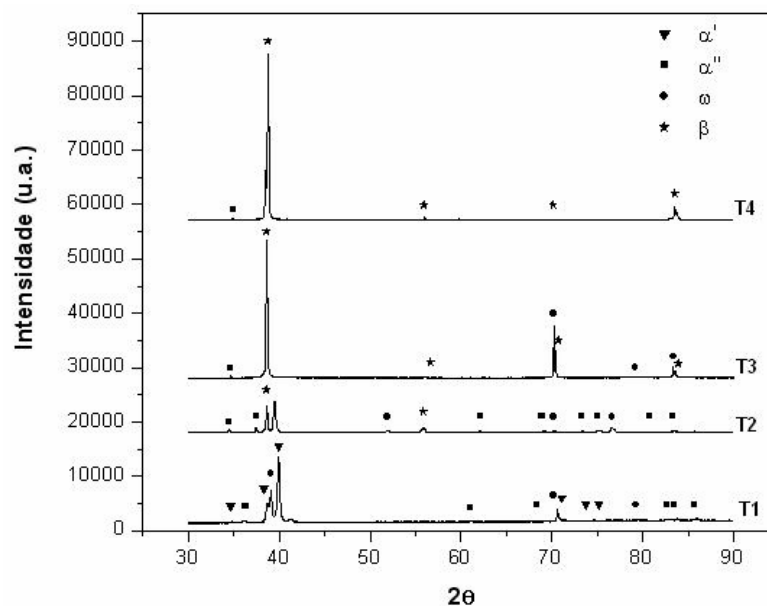


Figura 7. Difratomogramas das amostras resfriadas em óleo.

De acordo com Davis ⁽³⁾ ligas contendo até 4% de Mo apresentam martensita hexagonal, α' , enquanto ligas contendo mais que 6% de Mo apresentam martensita ortorrômbica, α'' . Portanto, é razoável supor que α' e α'' coexistam na liga contendo 5% de molibdênio. O difratograma da figura 7 também mostra a presença da fase ω , o que esta de acordo com o alto valor de dureza da liga T1. Para resfriamentos rápidos, a microestrutura de ligas com teores de Mo acima de 10% é constituída

apenas por fase β ⁽⁶⁾. A análise por microscopia ótica não revelou a presença de martensita nas ligas T3 e T4. Entretanto, os respectivos difratogramas mostram a presença de picos da fase metaestável α'' o que comprova a existência de alguma quantidade da mesma.

Resfriamento em Água

Quando resfriada em água a liga T1 apresenta estruturas martensíticas do tipo α' e α'' , o que é coerente com sua composição. As ligas T2 e T3 apresentam as fases β e α'' . Para a amostra T4 somente picos de β foram identificados. As microestruturas das ligas resfriadas em água podem ser vistas na figura 8.

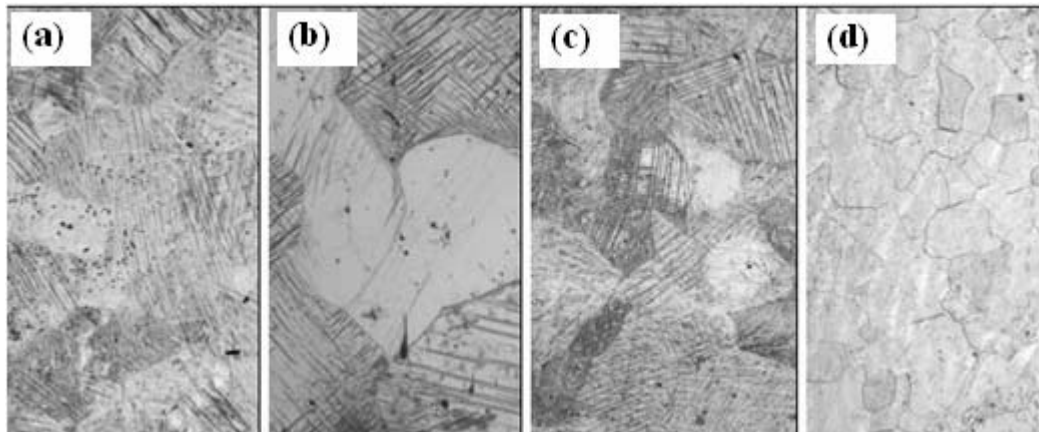


Figura 8. Microestruturas após resfriamento em água. (a)Ti-5Mo, (b)Ti-7,5Mo, (c)Ti-10Mo, (d)Ti-15Mo.

Ao contrário das ligas resfriadas em óleo, que também sofreram alta taxa de extração de calor, não ocorreu precipitação de fase ω nas amostras resfriadas em água. No entanto a liga T1 apresenta dureza relativamente elevada. Por esse motivo foram preparadas amostras contendo 3% (T5) e 6% (T6) de Mo com o objetivo de obter, sob resfriamento em água, somente α' e α'' respectivamente. Suas composições foram determinadas e os resultados da análise mostram que a variação na composição é bastante pequena, permitindo a utilização das composições nominais das ligas. As fases presentes nas amostras T2 e T3 após resfriamento rápido não estão coerentes com a literatura ⁽⁶⁾, por esse motivo novas amostras de todas as composições foram laminadas a quente até a espessura de 2mm, tratadas durante 1 hora e resfriadas em água. A análise da microestrutura mostrou que a liga T2 apresenta estrutura martensítica e a liga T3, microestrutura

constituída apenas pela fase β estabilizada, resultados coerentes com a literatura. Como as estruturas obtidas com as amostras T2 e T3 cilíndricas e laminadas foram diferentes, é possível afirmar que para essas composições o volume da amostra influenciou diretamente nas estruturas obtidas após resfriamento rápido.

As durezas dessas novas amostras foram medidas e os valores podem ser vistos na figura 9. A amostra T3 laminada apresentou alta dureza, por esse motivo foram preparadas da maneira já relatada nesse trabalho ligas contendo 8,0; 8,5; 9,0 e 9,5% de Mo. Para as ligas Ti-Mo estudadas a dureza da fase α' é maior que as das fases α'' e β . Quando a fase β começa a aparecer na liga com estrutura α'' , a dureza aumenta e onde existem colônias martensíticas na matriz β a dureza da fase β é maior. A precipitação da fase ω atérmica pode estar relacionada com as durezas mais elevadas das amostras contendo entre 8% e 10% de elemento de liga.

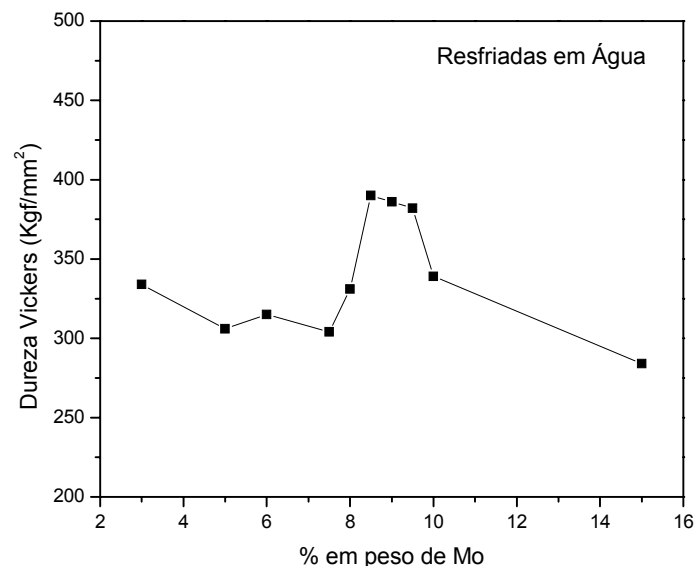


Figura 9. Durezas das ligas laminadas resfriadas em água.

Envelhecimento

Os valores das durezas das amostras envelhecidas podem ser vistos na figura 10. Conforme citado anteriormente as fases α e ω aumentam a dureza das ligas de titânio. Apesar de tal aumento desejável, pois está relacionado ao aumento na resistência mecânica, a precipitação da fase ω em grande fração volumétrica pode fragilizar as ligas. A precipitação da fase ω isotérmica depende da temperatura do tratamento e da composição da amostra.

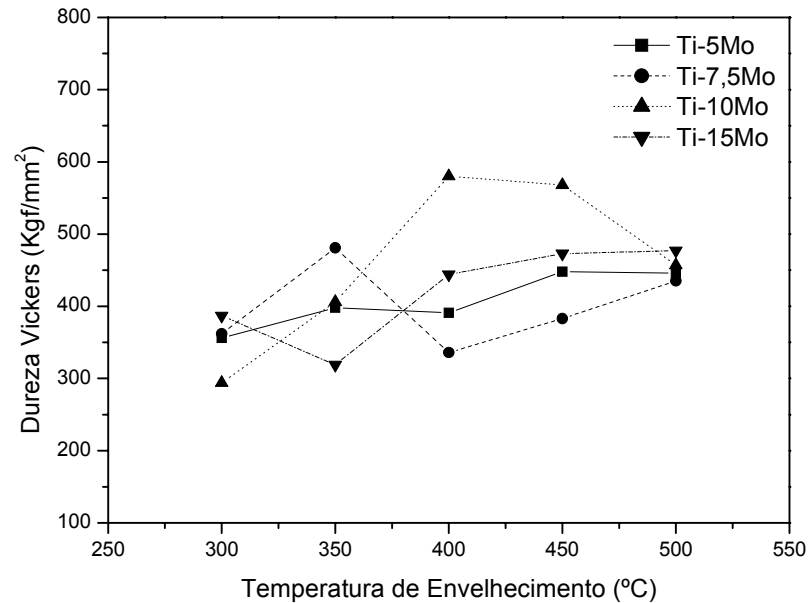


Figura 10. Dureza Vickers das ligas envelhecidas.

Somente as fases α e α'' são observadas na liga T1 envelhecida a 300, 350, 400 e 450 °C. Um pico correspondente à fase ω foi identificado para essa composição quando envelhecida a 500 °C, o que não confirma a presença da fase. Os difratogramas da amostra T2 indicam que as fases encontradas após o tratamento de precipitação são α , α'' , β e ω , exceto para a amostra envelhecida a 300 °C que apresenta baixa dureza, onde nenhum pico da fase ω foi identificado. Quando envelhecida a 300 °C a liga T3 apresenta baixa dureza, o que está coerente com a presença das fases α'' e β identificadas. Para todas as outras temperaturas de tratamento ocorreu também a precipitação de ω , o que é coerente com as altas durezas observadas. A liga T4 envelhecida a 350 °C apresenta baixa dureza e o difratograma de raios-X indica a presença das fases α e β . Quando a amostra T4 foi envelhecida a 300, 400, 450 e 500 °C ocorreu aumento de dureza provavelmente devido à precipitação da fase ω identificada através de DRX. Os difratogramas das amostras envelhecidas a 500 °C durante 4 horas são mostrados na figura 11 onde é possível observar todas as fases obtidas com as diferentes temperaturas de envelhecimento.

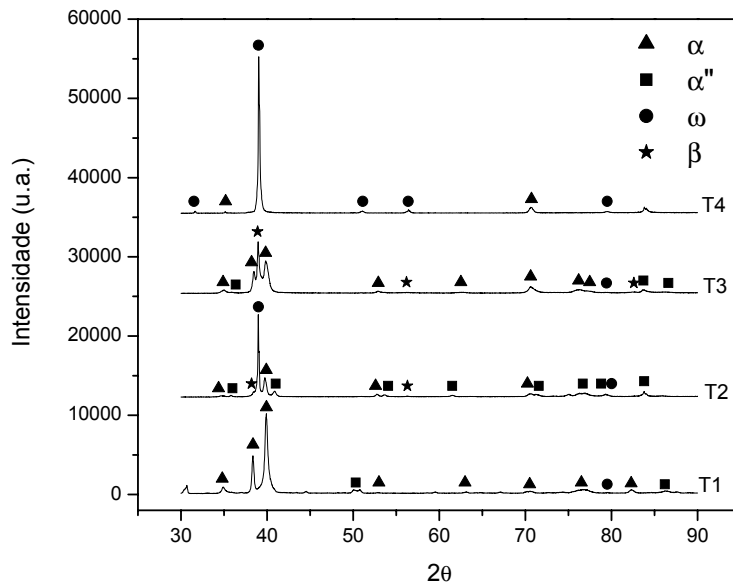


Figura 11. Difratoigramas das amostras envelhecidas a 500 °C.

Módulo de Elasticidade

Sabe-se que o módulo de elasticidade das ligas $\alpha+\beta$ comerciais é de aproximadamente 115 GPa ⁽⁷⁾. Entre as amostras resfriadas ao forno, a liga T3 apresentou o menor módulo, 103 GPa e a liga T1 o maior valor, 112 GPa, valores coerentes com a literatura. Deve-se lembrar que a liga T4 apresenta o maior percentual de fase β , mas também apresenta a fase ω , que justifica o maior valor encontrado. Os valores de módulo obtidos após o resfriamento contínuo podem ser vistos na tabela 1.

Tabela 1. Módulos de Elasticidade obtidos após resfriamento contínuo.

Amostra	Resfriada em Água (GPa)	Resfriada em Óleo (GPa)	Resfriada ao Ar (GPa)	Resfriada no Forno (GPa)
T1	80	83	110	113
T2	97	82	98	112
T3	96	114	128	103
T4	76	105	134	110

Entre as amostras resfriadas ao ar, T3 e T4 apresentaram módulo bastante elevado, 128 GPA e 134 GPA respectivamente, também associado à precipitação da fase ω . A liga T2 apresentou o menor módulo entre as amostras resfriadas ao ar, 98

GPA. Sabe-se que o módulo das ligas β é baixo, porém, segundo Ho e colaboradores ⁽⁶⁾, para o sistema Ti-Mo, a martensita α'' apresenta módulo de elasticidade ainda menor. O difratograma das ligas resfriadas em óleo indica a presença dessa fase para todas as amostras. As ligas T1 e T2 apresentam maior fração de α'' e menor módulo quando comparadas à amostra T3, resultados aparentemente coerentes com a literatura. Porém, apesar do difratograma da liga T4 indicar somente picos de β e α'' o módulo de elasticidade dessa amostra não foi baixo. O mesmo ocorre para as ligas T2 e T3 resfriadas em água. As fases presentes na liga T1 são α' e α'' e apesar de não apresentar precipitação da fase ω , o módulo dessa amostra é bastante parecido com o da liga de mesma composição resfriada em óleo. Apesar de algumas ligas β apresentarem valores de módulo próximo de 50 GPa ⁽⁴⁾, o módulo de elasticidade da amostra T4 resfriada em água é 76 GPa, o menor valor obtido. Os valores dos módulos de elasticidade obtidos após o envelhecimento são vistos na tabela 2. Devido a problemas experimentais não foi possível medir o módulo das ligas envelhecidas a 300 °C.

Tabela 2. Módulos de Elasticidade obtidos após envelhecimento.

Amostra	Envelhecida a 300 °C (GPa)	Envelhecida a 350 °C (GPa)	Envelhecida a 400 °C (GPa)	Envelhecida a 450 °C (GPa)	Envelhecida a 500 °C (GPa)
T1	-	90	100	98	111
T2	-	116	96	131	105
T3	-	97	102	106	117
T4	-	105	125	111	112

Sabe-se que o envelhecimento e a precipitação de fase ω conduzem ao aumento do módulo de elasticidade. A tabela 2 mostra que após o tratamento de envelhecimento os valores de módulo obtidos foram superiores aos das ligas resfriadas em água (solubilizadas).

CONCLUSÕES

A precipitação da fase ω depende tanto da composição quanto da taxa de resfriamento imposta à liga. Para as composições Ti-7,5Mo e Ti-10Mo o volume da

amostra influenciou diretamente nas estruturas obtidas após resfriamento em água. Para as ligas Ti-Mo estudadas a dureza da fase α' é maior que a de fase α'' e β . O módulo de elasticidade da amostra T4 resfriada em água é 77GPa, o menor valor obtido. Após o envelhecimento ocorreu aumento do módulo para a todas as composições.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- [1] Niinomi, M. Biomaterials 24 (2003) 2673-2683.
- [2] Hao, Y. L., Niinomi, M., Kuroda, D., Fukunaga, K., Zhou, Y. L., Yang, R., Suzuki, A., Metall. Mat. Trans. 33A (2002) 3137.
- [3] Davis, R., Flower, H. M., West, D. R. F., J. Mater. Sci. 14 (1979) 712-722.
- [4] Zhou, Y. L., Niinomi, M., Akahori, T., Fukui, H., Toda, H., Mat. Sci. Eng. A 398 (2005) 28-36.
- [5] G. Lütjering; J. C. Williams. Titanium. Springer, 2003, pg 16.
- [6] Ho, W. F., Ju, C. P., Chern Lin, J. H. Biomaterials 20 (1999) 2115-2122.
- [7] Lütjering, G. Mat, Sci and Engineering A263 (1999) 117-126.14

CONTINUOUS COOLING AND AGEING OF Ti-Mo ALLOYS FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS.

ABSTRACT

Nowadays there is considerable effort in order to develop new titanium alloys using non toxic elements such as Mo. This work deals with the alloys Ti-5Mo, Ti-7,5Mo, Ti-10Mo, Ti-15Mo. The samples were melted, homogenized and hot swaged. Afterwards they were solubilized and cooled under various conditions: water, oil, air and furnace. The alloys were also aged at several temperatures. Characterization involved determination of Young's modulus, hardness, X-ray diffraction, optical and scanning electron microscopy. The alloy Ti-15Mo presented the lowest value of modulus, 77 GPa.

Keywords: titanium alloys; microstructure; elastic modulus; ageing treatment.