

# Microscopia eletrônica de transmissão da liga Ti-10Mo-20Nb envelhecida após forjamento a quente

*Transmission electron microscopy of aged Ti-10Mo-20Nb alloy after hot swaging*

<sup>1</sup> Sinara Borborema Gabriel

<sup>2</sup> Renato Baldan

<sup>3</sup> Juliana Torres

<sup>4</sup> Carlos Angelo Nunes

<sup>5</sup> Paulo Roberto Mei

<sup>6</sup> Nathalia Rodrigues Oliveira

- <sup>1</sup> Doutora em Engenharia Metalúrgica e de Materiais pela Universidade Federal do Rio de Janeiro - COPPE/UFRJ / [sinarab@msn.com](mailto:sinarab@msn.com)  
<sup>2</sup> Doutor em Engenharia de Materiais pela Universidade de São Paulo - EEL/USP - Lorena, São Paulo / [renatobaldan@gmail.com](mailto:renatobaldan@gmail.com)  
<sup>3</sup> Graduada em Engenharia de Produção pelo Centro Universitário de Volta Redonda - UniFOA / [juliana\\_torres\\_5@hotmail.com](mailto:juliana_torres_5@hotmail.com)  
<sup>4</sup> Doutor em Engenharia Mecânica pela Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP - Campinas / [cnunes@demar.eel.usp.br](mailto:cnunes@demar.eel.usp.br)  
<sup>5</sup> Doutor em Engenharia Mecânica pela Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP - Campinas / [pmei@fem.unicamp.br](mailto:pmei@fem.unicamp.br)  
<sup>6</sup> Graduada em Engenharia de Produção pelo Centro Universitário de Volta Redonda - UniFOA / [nathalia\\_roliveira@yahoo.com.br](mailto:nathalia_roliveira@yahoo.com.br)

## RESUMO

Ligas de Ti são muito utilizadas em aplicações biomédicas. Dentro dessa classe, as ligas de Ti do tipo  $\beta$  metaestável se destacam, pois por meio de processamentos termomecânicos é possível obter propriedades mecânicas e, em especial, um módulo de elasticidade adequado para aplicação biomédica. Essas ligas, para serem usadas em aplicações ortopédicas, requerem um balanço entre alta resistência mecânica e baixo módulo de elasticidade, a fim de se evitar o efeito "stress shielding". Estudos preliminares mostraram que a microestrutura da liga Ti-10Mo-20Nb, após forjamento a frio e envelhecimento a 500 °C/24 h, apresentou uma distribuição bimodal da fase  $\alpha$  na matriz  $\beta$ . O objetivo deste trabalho foi caracterizar microestruturalmente a liga Ti-10Mo-20Nb na condição envelhecida a 500 °C por 24h, após forjamento a quente. A caracterização microestrutural consistiu em análises por difração de raios X e microscopia eletrônica de transmissão. De acordo com os resultados obtidos, enquanto o forjamento a frio acarretou numa distribuição bimodal da fase alfa na matriz beta, o forjamento a quente acarretou numa precipitação fina e homogênea da fase alfa na matriz beta.

## PALAVRAS-CHAVE

Ligas de Ti; microestrutura; biomateriais; processamento.

## ABSTRACT

*Ti alloys are widely used in biomedical applications. Within this class, metastable  $\beta$ -Ti alloys stand, because through thermomechanical processing it is possible to obtain mechanical properties and in particular one suitable Young's modulus for biomedical applications. These alloys require high mechanical strength and a low Young's modulus to avoid stress shielding. Preliminary studies showed that the microstructure of the Ti-10Mo-20Nb alloy after cold forging and aging 500 °C/24 h consisted in bimodal distribution of a phase in the  $\beta$  matrix. The aim of this study was to characterize the microstructure of Ti-10Mo-20Nb alloy after hot forging and aging at 500 °C for 24 hours. Microstructural characterization consisted of analyzes by X-ray diffraction and transmission electron microscopy. According to the results, while the cold forging resulted in a bimodal  $\alpha$  distribution in the  $\beta$  matrix, hot forging resulted in a thin and homogeneous  $\alpha$  precipitation in the  $\beta$  matrix.*

## KEYWORDS

*Titanium alloys; microstructure; biomaterial; processing.*

## Como você deve citar?

GABRIEL, S. B., et al. Microscopia eletrônica de transmissão da liga Ti-10Mo-20Nb envelhecida após forjamento a quente. **Cadernos UniFOA**, Volta Redonda, nº 25, quadrimestral, p. 45-50, ago. 2014.

## 1 INTRODUÇÃO

Titânio (Ti) e suas ligas são amplamente usados 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 *et al.*, 2005). A liga de Ti mais utilizada em aplicações ortopédicas é a Ti-6Al-4V. Embora essa 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 (MAJUMDAR *et al.*, 2008). Além disso, estudos dessa 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 (RAABE *et al.*, 2007).

Devido a isso, consideráveis esforços têm sido feitos para explorar novas ligas de Ti compostas de elementos não tóxicos, visando aplicações ortopédicas que reúnam as seguintes propriedades: baixo módulo de elasticidade, excelente resistência mecânica, boa resistência à corrosão, fácil conformabilidade e resistência ao desgaste. A fase  $\beta$ , presente nas ligas de titânio, exibe um menor módulo de elasticidade que as fases  $\alpha$  e  $\alpha + \beta$  e, também, satisfazem a maior parte dos requisitos para uma bio-liga ideal (KUMAR & NARAYANAN, 2008, LI *et al.*, 2004, LI *et al.*, 2008, NAG *et al.*, 2007, XU *et al.*, 2006). Vários trabalhos na literatura vêm desenvolvendo ligas do tipo  $\beta$  compostas de elementos não tóxicos (BANERJEE *et al.*, 2005, BAPTISTA *et al.*, 2004, BOEHLERT *et al.*, 2005, CREMASCO *et al.*, 2008, GABRIEL *et al.*, 2008, GABRIEL, 2008, GABRIEL *et al.*, 2013, GORDIN *et al.*, 2005, HO *et al.*, 1999, KURODA *et al.*, 1998, LI *et al.*, 2004, NIINOMI *et al.*, 2005, TANE *et al.*, 2008, XU *et al.*, 2006)

Os estudos preliminares realizados por Gabriel (2008) no processamento termomecânico (forjamento a frio) da liga Ti-10Mo-20Nb mostraram que esta apresenta potencial para aplicação biomédica. Porém, devido à liga apresentar uma alta resistência à deformação a frio, o forjamento a frio se torna uma rota inviável e, por isso, faz-se necessário um estudo mais abrangente, no qual a rota de conformação adotada seja o forjamento a quente.

Nesse contexto, o objetivo deste trabalho foi caracterizar microestruturalmente a liga, na condição envelhecida a 500 °C por 24h após forjamento a quente, de forma a poder comparar os resultados microestruturais com os obtidos pelo forjamento a frio na mesma condição.

## 2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A liga Ti-10Mo-20Nb foi preparada a partir de Ti, Mo e Nb de pureza comercial por fusão a arco com eletrodo não consumível de tungstênio em atmosfera de argônio. O lingote obtido foi tratado a 1000°C por 24 h, em um forno tubular com resfriamento em água à temperatura ambiente e, então, forjado a quente (900-1000 °C) até redução em área de ~ 80 %. Em seguida, a liga foi envelhecida na temperatura de 500 °C por 24 h em um forno tubular com resfriamento em água à temperatura ambiente.

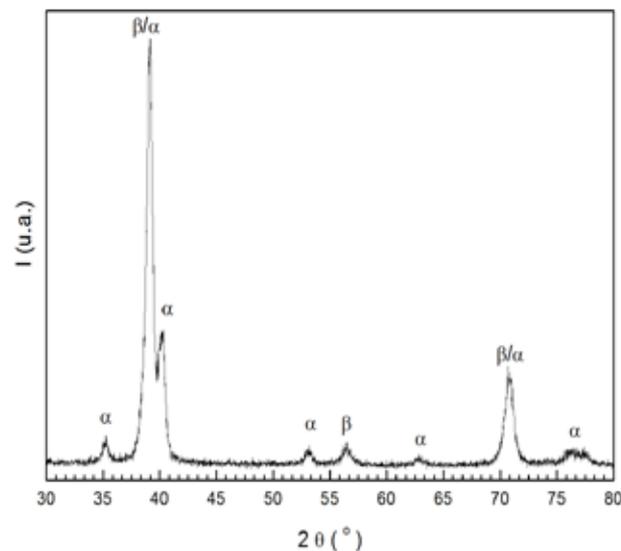
As análises de fases da liga envelhecida na temperatura de 500 °C por 24h (na forma polida) foram realizadas por difração de raios-X (DRX) usando uma Shimadzu modelo DRX 6000, nas seguintes condições: radiação CuK $\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) com monocromador de grafite, tensão de 40 kV, corrente de 30 mA, varredura ( $2\theta$ ) de 30 a 90 graus, passo angular de 0,05 ° e tempo de contagem de 5s por ponto. As fases foram identificadas por meio da comparação com difratograma simulado. As simulações foram realizadas no programa Powdercell (Kraus & Nolze, 1996), inserindo-se dados das fases  $\beta$  e  $\alpha$  (VILLARS & CALVERT, 1991), como grupo espacial, parâmetros de rede e posições atômicas.

Além disso, a liga foi caracterizada por microscopia eletrônica de transmissão. Para obtenção das amostras, foi utilizado o afinamento eletrolítico, nas seguintes condições: temperatura de -20 °C, tensão aplicada de 35 V, com eletrólito composto por 10 % de ácido perclórico e 90 % de metanol. As imagens foram obtidas em um Microscópio Eletrônico de Transmissão marca CM-20 PHILIPS com EDS.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

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

Figura 1 - Difratoograma da liga Ti-10Mo-20Nb forjada a quente e envelhecida - 500°C/24h .

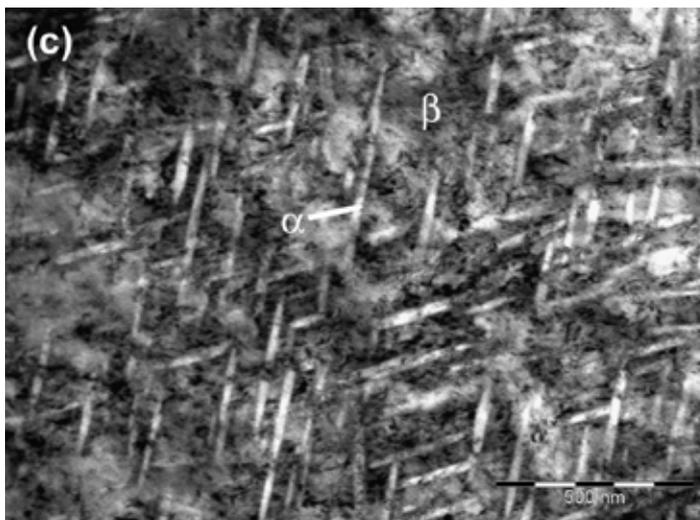


Fonte: (do próprio autor)

A Figura 2 apresenta uma imagem de campo claro da liga forjada a quente e envelhecida a 500 °C/24h, mostrando finas lamelas da fase  $\alpha$  (branca) na matriz  $\beta$ . Comparando os resultados com os obtidos para a liga cuja rota utilizada foi o forjamento a frio (GABRIEL, 2008), verificou-se que, enquanto o forjamento a quente acarretou na precipitação de finas lamelas da fase  $\alpha$  distribuídas homogeneamente na matriz  $\beta$ , o forjamento a frio acarretou numa precipitação bimodal (partículas lamelares e massivas) da fase alfa na matriz  $\beta$ . Essa diferença observada nas duas rotas se deve, provavelmente, à precipitação

da fase  $\omega$  na liga forjada a quente, pois, de acordo com a literatura, ela atua como sítios de nucleação para a precipitação da fase  $\alpha$  de forma fina e homogênea (IVASISHIN et al, 2005, GABRIEL et al., 2013).

Figura 2 - Análise por MET da liga Ti-10Mo-20Nb envelhecida a 500 °C / 24 h mostrando uma imagem de campo claro da fase  $\alpha$  (lamelas brancas) em uma matriz  $\beta$ .



Fonte: (do próprio autor)

Como as propriedades do material é dependente da microestrutura e que, de acordo com Matsumoto et al. (2007), a precipitação da fase  $\alpha$  de forma fina e uniforme acarreta no aumento tanto da resistência mecânica quanto do módulo de elasticidade da liga, sugere-se que o forjamento a quente tenha acarretado numa maior dureza da liga e também no aumento do módulo de elasticidade.

#### 4 CONCLUSÃO

De acordo com os resultados obtidos para a liga Ti-10Mo-20Nb envelhecida, o forjamento a quente acarretou numa precipitação fina e homogênea da fase alfa na matriz beta, enquanto o forjamento a frio acarretou numa distribuição bimodal da fase alfa na matriz beta. Essa diferença observada nas duas rotas se deve, provavelmente, à precipitação da fase  $\omega$  na liga forjada a quente, pois de acordo com a literatura, essa fase atua como sítios de nucleação para a precipitação da fase  $\alpha$  de forma fina e homogênea.

#### AGRADECIMENTO

Os autores agradecem ao Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de Lorena (EEL/USP), à Universidade Federal do Rio de Janeiro (COPPE/UFRJ) e ao NUPE/UniFOA, pelo desenvolvimento deste trabalho.

## REFERÊNCIAS

- BANERJEE, R., NAG, S., FRASER, H. L., A novel combinatorial approach to the development of beta titanium alloys for orthopaedic implants, **Materials Science and Engineering C**, v. 25, pp. 282-289, 2005.
- BAPTISTA, C. A. R. P., SCHNEIDER, S. G., TADDEI, E. B., *et al.*, Fatigue behavior of arc melted Ti-13Nb-13Zr alloy, **International Journal of Fatigue**, v. 26, pp. 967-973, 2004.
- 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, pp. 263-275, 2005.
- 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, Sinara Borborema. **Processamento e caracterização de ligas Ti-Mo-Nb para aplicações biomédicas**, 2008, Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2008.
- GABRIEL, S. B., NUNES, C. A., SOARES, G. A., 2008, "Production, Microstructural Characterization and Mechanical Properties of Ti-10Mo-xNb alloys", **Artificial Organs**, v.32, n. 4, pp. 299-304.
- GABRIEL, S. B., DE ALMEIDA, L. H., NUNES, C. A., DILLE, J., SOARES, G. A, Maximisation of the ratio of microhardness to the Young's modulus of Ti-12Mo-13Nb alloy through microstructure changes. **Materials Science & Engineering. C, Biomimetic Materials, Sensors and Systems**, v.33, pp.3319 - 3324, 2013.
- GORDIN, D. M., GLORIAN, T., NEMTOI, G. *et al.*, Synthesis, structure and electrochemical behavior of a beta Ti-12Mo-5Ta alloy as new biomaterial, **Materials Letters**, v. 59, pp. 2959-2964, 2005.
- HO, W. F.; JU, C. P.; CHERN LIN, J. H., Structure and properties of cast binary Ti-Mo alloys", **Biomaterials**, v. 20, pp. 2115-2122, 1999.
- IVASISHIN, O. M., MARKOVSKY, P. E., SEMIATIN, S. L., *et al.*, Aging response of coarse-and fine-grained b titanium alloys, **Materials Science and Engineering**, v. 405, pp. 296-305, 2005.
- KRAUS W. and NOLZE, G. **J. Appl. Cryst.**, v.29, p 301-303, 1996.
- KUMAR, S., NARAYANAN, T. S. N. S., Corrosion behavior of Ti-15Mo alloy for dental implant applications", **Journal of Dentistry**, v. 36, pp. 500-507, 2008.
- KURODA, D., NIINOMI, M., MORINAGA, M., *et al.*, Design and mechanical properties of new b type titanium alloys for implant materials, **Materials Science and Engineering A**, v. 243, pp. 244-249, 1998.
- LI, S. J., YANG, R., LI, S., *et al.*, Wear characteristics of Ti-Nb-Ta-Zr and Ti-6Al-4V alloys for biomedical applications, **Wear**, v. 257, p. 869-876, 2004.
- 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, pp. 305-317, 2008.

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, pp. 419-425, 2008.

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, pp. 146-155, 2007.

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, pp. 369-376, 2007.

NIINOMI, M., AKAHORI, T., TAKEUCHI, T., *et al.*, Mechanical properties and cyto-toxicity of new beta type titanium alloy with low melting points for dental applications, **Materials Science and Engineering C**, v. 25, pp. 417-425, 2005.

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.

TANE, M., AKITA, S., NAKANO, T., *et al.*, Peculiar elastic behavior of Ti-Nb-Ta-Zr single crystals, **Acta Materialia**, v. 56, pp. 2856-2863, 2008.

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.

XU, W., KIM, K.B., DAS, J., *et al.*, Phase stability its effect on the deformation behavior of Ti-Nb-Ta-In/Cr b alloys, **Scripta Materialia**, v. 54, p. 1943-1948, 2006.

ZHOU, Y. L., NIINOMI, M., AKAHORI, T., *et al.*, Corrosion resistance and biocompatibility of Ti-Ta alloys for biomedical applications, **Materials Science and Engineering A**, v. 398, p. 28-36, 2005.