

## Microscopia eletrônica de transmissão da liga Ti-12Mo-13Nb envelhecida após forjamento a quente

### *Transmission electron microscopy of Ti-12Mo-13Nb ALLOY aged after heat forging*

Nathalia Rodrigues Oliveira<sup>1</sup>  
 Renato Baldan<sup>2</sup>  
 Carlos Angelo Nunes<sup>3</sup>  
 Paulo Roberto Mei<sup>3</sup>  
 Sinara Borborema Gabriel<sup>4</sup>

Artigo  
Original

Original  
Paper

#### Palavras-chave

Ligas de titânio  
 Envelhecimento  
 Forjamento a quente  
 Microestrutura

#### Resumo

As ligas de Ti do tipo  $\beta$  metaestável possuem propriedades mecânicas, em especial um módulo de elasticidade que depende não somente de sua composição, mas também dos tratamentos termomecânicos aplicados. Estas ligas para serem usadas em aplicações ortopédicas requerem um balanço entre alta resistência mecânica e baixo módulo de elasticidade a fim de evitar o efeito “stress shielding”. Estudos preliminares no desenvolvimento da liga Ti-12Mo-13Nb mostraram que a liga envelhecida a 500 °C /24 h após forjamento a frio, apresentou as melhores propriedades cuja microestrutura consistiu em uma distribuição bimodal da fase  $\alpha$  na matriz  $\beta$ . Neste trabalho, a liga Ti-12Mo-13Nb na condição envelhecida a 500 °C por 24h após forjamento a quente foi caracterizada microestruturalmente caracterizado microestruturalmente 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.

#### Abstract

Metastable  $\beta$ -Ti alloys possess mechanical properties, in particular a elastic modulus that depends not only on its composition but also the applied thermomechanical treatments. These alloys require high mechanical strength and a low Young's modulus to avoid stress shielding. Preliminary studies on the development of Ti- 13Nb –12Mo alloy showed that the better properties were obtained at aged at 500 °C / 24 h after cold forging , whose microstructure consisted of bimodal  $\alpha$  phase in the  $\beta$  matrix. In this work, Ti-12Mo-13Nb alloy was heat forged and aged at 500 °C for 24h and the microstructure was analyzed by employing X-ray diffraction and transmission electron microscopy. According to the results, while the cold forging resulted in bimodal  $\alpha$  phase in the  $\beta$  matrix, hot forging resulted in a fine and homogeneous  $\alpha$  phase in the  $\beta$  matrix.

#### Keywords

Titanium alloys  
 Aging  
 Hot forging  
 Microstructure

<sup>1</sup> Graduada em Engenharia de Produção pela UniFOA, Volta Redonda, Rio de Janeiro

<sup>2</sup> Doutor em Engenharia de Materiais pela Universidade de São Paulo – EEL/USP – Lorena, São Paulo

<sup>3</sup> Doutor em Engenharia Mecânica pela Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP-Campinas

<sup>4</sup> Doutora em Engenharia Metalúrgica e de Materiais pela Universidade Federal do Rio de Janeiro – COPPE/UFRJ - Rio de Janeiro

## 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 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 (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 (Raabe *et al.*, 2007).

Devido a isso, consideráveis esforços têm sido feitos para explorar novas ligas de Ti compostas de elementos não tóxicos em visando aplicações ortopédicas que reúna as seguintes propriedades: baixo módulo de elasticidade, excelente resistência mecânica, boa resistência à corrosão, fácil conformabilidade e resistência ao desgaste. A fase b, presente nas ligas de titânio, exibe um menor módulo de elasticidade que as fases a e a + b 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 b 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)

Em estudos preliminares realizados por Gabriel (2008) no processamento termomecânico (forjamento a frio) da liga Ti-12Mo-13Nb, 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 onde a rota de conformação adotada seja o forjamento a quente.

Neste 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-12Mo-13Nb 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 a 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 a temperatura ambiente.

As análises de fases da liga envelhecida na temperatura de 500 °C por 24 h (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.

Além disso, a liga foi caracterizada por microscopia eletrônica de transmissão. As amostras cilíndricas foram seccionadas (espessura de aproximadamente 200  $\mu\text{m}$ ) em uma cortadora Isomet 1000 da Buehler, seguido de corte dos discos (3 mm de diâmetro) por um equipamento de punção mecânica (GATAN). Posteriormente, os discos obtidos passaram por um lixamento até uma espessura entre 70 e 100  $\mu\text{m}$ .

Para obtenção das amostras finais, foi utilizado o afinamento eletrolítico, nas seguintes condições: temperatura de -20 °C, tensão aplicada de 35 V, com eletrólito com-

posto 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. Além disso, foram obtidos padrões de difração de elétrons para a identificação das fases presentes.

### 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  $\beta$ .

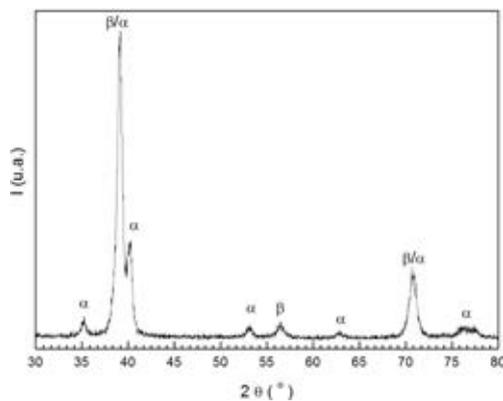


Figura 1 – Difratograma da liga Ti-12Mo-13Nb forjada a quente e envelhecida - 500°C/24h .

A Figura 2 apresenta uma imagem de campo claro da liga forjada a quente e envelhecida a 500 °C / 24 h, mostrando finas lamelas da fase  $\alpha$  na matriz  $\beta$ . Além disso, pode-se observar o contorno de grão mostrando que houve recristalização do material. Comparando com os resultados obtidos utilizando o forjamento a frio (xx), verificou-se que o forjamento a quente acarretou na precipitação de finas lamelas da fase  $\alpha$  distribuídas homogeneamente na matriz  $\beta$  recristalizada, enquanto o forjamento a frio acarretou na precipitação da fase alfa com morfologia lamelar e também em partículas massivas na matriz  $\beta$  não recristalizada [Gabriel et al, 2013]. Esta diferença observada nas duas rotas se deve provavelmente a 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].

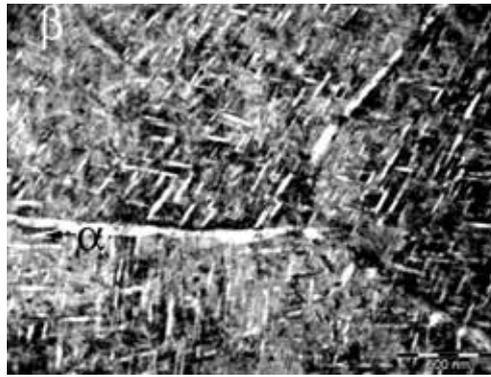


Figura 2- Análise por MET da liga Ti-12Mo-13Nb envelhecida a 500 °C / 24 h mostrando uma imagem de campo claro da fase  $\alpha$  (lamelas brancas) em uma matriz  $\beta$ .

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-12Mo-13Nb envelhecida, o forjamento a quente acarretou numa precipitação fina e homogênea da fase alfa na matriz beta recristalizada, enquanto o forjamento a frio acarretou numa distribuição bimodal da fase alfa na matriz beta. Esta diferença observada nas duas rotas se deve provavelmente a precipitação da fase  $\omega$  na liga forjada a quente, pois de acordo com a literatura, esta fase atua como sítios de nucleação para a precipitação da fase  $\alpha$  de forma fina e homogênea.

### 5. Agradecimento

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

## 6. 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., GLORANT, 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.