



## 1. IDENTIFICAÇÃO

Nome do Orientador:	<b>Profa. Dra. Alessandra Cremasco</b>
Nome do Aluno:	<b>Isabella Vinha Alves</b>
Área do projeto:	<b>Tecnológicas</b>
Título do projeto do aluno:	<b>Obtenção e Caracterização de Nanotubos de TiO<sub>2</sub> em ligas Ti-35Nb-3Sn e Ti-10Mo-3Sn</b>

## 2. OBJETIVOS

O objetivo do presente projeto visa a modificação superficial das ligas Ti-35Nb-3Sn e Ti-10Mo-3Sn (% em peso) por nanotubos de TiO<sub>2</sub> obtidos via anodização eletroquímica e análise da influência dos elementos de liga Nb e Mo na formação da camada nanoestruturada.

Para atingir o objetivo principal, o mesmo foi subdividido em objetivos específicos. Inicialmente foram realizados a obtenção das ligas de titânio, com os subsequentes tratamentos termomecânicos (solubilização e envelhecimento) seguido da análise microestrutural e de resistência a corrosão. Em seguida, realizou-se a preparação dos nanotubos de TiO<sub>2</sub> através dos ensaios de anodização em soluções contendo íons F<sup>-</sup>, com posterior análise da morfologia da camada nanoestruturada por microscopia eletrônica de varredura.

## 3. DESCRIÇÃO DA PESQUISA

O titânio e suas ligas são considerados os materiais mais indicados na fabricação de componentes para uso como implantes devido às boas características mecânica e de resistência à corrosão. As ligas de titânio tipo □ metaestáveis correspondem às ligas mais promissoras para uso como biomaterial em razão de seu baixo módulo de elasticidade, que minimiza a possibilidade de reabsorção óssea e subsequente falha do implante. Entretanto, o titânio não possui a capacidade de osseointegrar-se e por isso, o recobrimento superficial dos implantes baseados em titânio com nanotubos de TiO<sub>2</sub>, por possuírem nanotopografia similar aos tecidos ósseos, facilitam a biocompatibilidade e a osseointegração.

Desta forma, a fim de analisar a influência dos elementos Nb e Mo na formação da camada nanoestruturada das ligas tipo □ metaestáveis Ti-35Nb-3Sn e Ti-10Mo-3Sn, a metodologia da pesquisa foi dividida em 5 etapas.

A primeira etapa consistiu-se na obtenção das ligas Ti-35Nb-3Sn e Ti-10Mo-3Sn (% em peso) e massa 80g em forno de fusão arco-voltaico. Em seguida, para a segunda etapa as mesmas foram submetidas a tratamentos térmicos de homogeneização a 1000 °C por 12 h em atmosfera inerte de argônio e em seguida submetidas à deformação plástica à quente (1000 °C). Na sequência

as ligas foram solubilizadas a 1000 °C por 1 h e resfriadas em água. Parte das ligas foram envelhecidas às temperaturas 500 °C e 600 °C por 1 h empregando taxa de aquecimento de 2 e 250 °C/min com posterior resfriamento em água.

Para a terceira etapa, foi realizada a análise microestrutural através da microscopia de luz visível, microscopia eletrônica de varredura e difração de raios-X. Nessa mesma etapa foram realizados testes de resistência a corrosão através de ensaios de polarização anódica. Na quarta etapa, os revestimentos nanoestruturados de TiO<sub>2</sub> foram obtidos através da anodização a 20 V por 1 h em duas diferentes soluções contendo íons fluoreto (F<sup>-</sup>): solução 0,3% NH<sub>4</sub>F, 10% de H<sub>2</sub>O em etilenoglicol e solução aquosa 0,15% HF. Por fim, para a quinta etapa foi realizado a análise morfológica da camada nanoestruturada através da microscopia eletrônica de varredura verificando a homogeneidade da camada e obtendo as características dimensionais do nanotubo.

#### 4. RESULTADOS

A partir dos difratogramas de raios-X referentes à liga Ti-35Nb-3Sn (Figura 1a) é perceptível a presença apenas de fase β nas amostras solubilizadas, também confirmada a partir da análise microestrutural da Figura 1b e a presença concomitante das fases α e β para todas condições de envelhecimento.

Entretanto, ao realizar a análise microestrutural das amostras envelhecidas através da microscopia eletrônica de varredura, não foi possível observar claramente os precipitados da fase α, sobretudo na liga envelhecida a 600 °C/1h, possivelmente devido sua reduzida fração volumétrica e/ou a proximidade com a temperatura *transus* da liga, sendo perceptível apenas a fase β em todas as condições de envelhecimento (Figura 1 (c) e (d)).

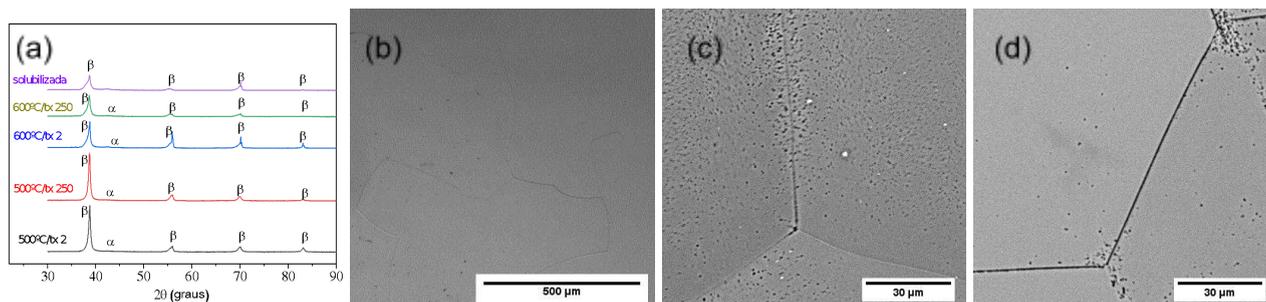


Figura 1: (a) Difratogramas de raios-X de amostras da liga Ti-35Nb-3Sn solubilizadas e envelhecidas a 500 °C e 600°C com taxas de 2 °C/min e 250 °C/min por 1h; Imagens de MEV da liga Ti-35Nb-3Sn na condição (b) solubilizada (c) após TT a 500 °C/tx 2 e (d) após TT a 600 °C/tx 2.

Para as ligas Ti-10Mo-3Sn, é verificado nos difratogramas (Figura 2 (a)), para a condição solubilizada, a predominância da fase β com resquícios de martensita ortorrômbica α<sup>''</sup>. A combinação de fases α, β e ω pode ser constatado nas amostras envelhecidas a 500 °C para ambas as taxas de aquecimento (2 °C/min e 250 °C/min). No envelhecimento realizado na temperatura de 600 °C nota-se presença das fases α e β.

Através das imagens de microscopia eletrônica de varredura, para a condição solubilizada foi observada apenas a fase β (Figura 2b). Indícios de martensita ortorrômbica não foi observada,

possivelmente devido a sua reduzida fração volumétrica. Para as ligas na condição envelhecida a temperatura de 500 °C/taxa 250°C/min, (Figura 2 (c)), é perceptível poucas agulhas da fase  $\alpha$  combinada a fase  $\beta$ , uma vez que a fase  $\omega$  é nanométrica, não sendo possível observá-la com a técnica utilizada. Para a liga envelhecida a temperatura 600 °C/taxa 250 °C/min é perceptível agulhas da fase  $\alpha$  nos contornos de grãos e dispersas na matriz da fase  $\beta$  (Figura 2 (d)). Para as ligas Ti-10Mo-3Sn envelhecidas a 500 e 600 °C com taxa de 2°C/min similar microestrutura foi observada, excetuando-se pelo maior refinamento e dispersão dos precipitados.

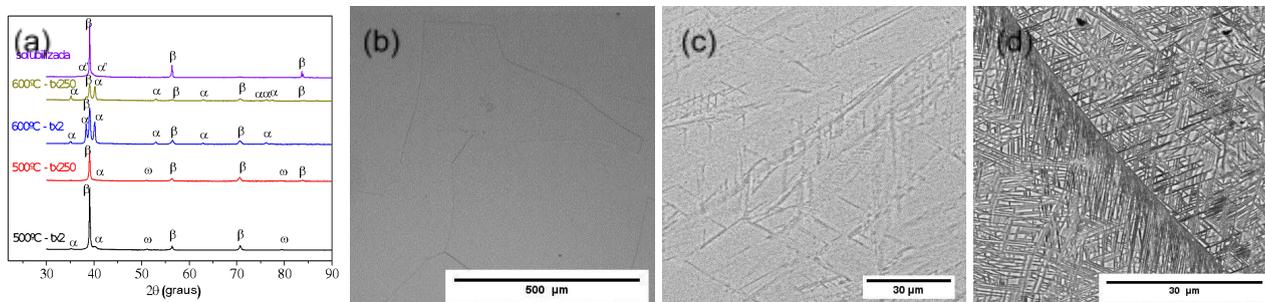


Figura 2: (a) Difratogramas de raios-X de amostras da liga Ti-10Mo-3Sn solubilizadas e envelhecidas a 500°C e 600°C com taxas de 2 °C/min e 250 °C/min por 1h; Imagens de MEV da liga Ti-10Mo-3Sn na condição (b) solubilizada (c) após TT a 500 °C/tx 250 e (d) após TT a 600 °C/tx 250 e (c).

A análise dos parâmetros de corrosão é de suma importância, uma vez que, ao utilizar as ligas metálicas como biomateriais, estas estarão em contato com um ambiente fisiológico extremamente agressivo, passível de ocorrência da corrosão metálica. A comparação das curvas de polarização representativas de cada tratamento térmico de ambas as ligas está representada nas Figuras 3 (a-b).

Foi observado na curva de polarização da amostra Ti-35Nb-3Sn na condição envelhecida a 600 °C/taxa 250°C/min um comportamento anormal. Conforme pode ser observado os diferentes envelhecimentos não afetaram substancialmente os parâmetros de corrosão. Entretanto amostras da liga Ti-10Mo-3Sn envelhecida apresentou-se ligeiramente mais nobre comparado às ligas Ti-35Nb-3Sn, dado seu superior  $E_{corr}$  com reduzidos valores de  $i_{corr}$ . Ademais, todas as ligas apresentaram comportamento estável passivo, seguido de oscilação da corrente passiva em potencial  $\sim 1,5$  V para ligas com Nb e em torno de 1,75 V para a ligas contendo Mo, o que está associado a nucleação e repassivação de pites (ZHAO et al, 2019). Comparando-se a resistência a corrosão das ligas solubilizadas com as envelhecidas, nota-se ligeira diminuição desta propriedade para ambas as ligas, o que está relacionado a formação de micro-células galvânica formadas devido a mistura de fases  $\alpha$  e  $\beta$ , de diferente potencial eletroquímico.

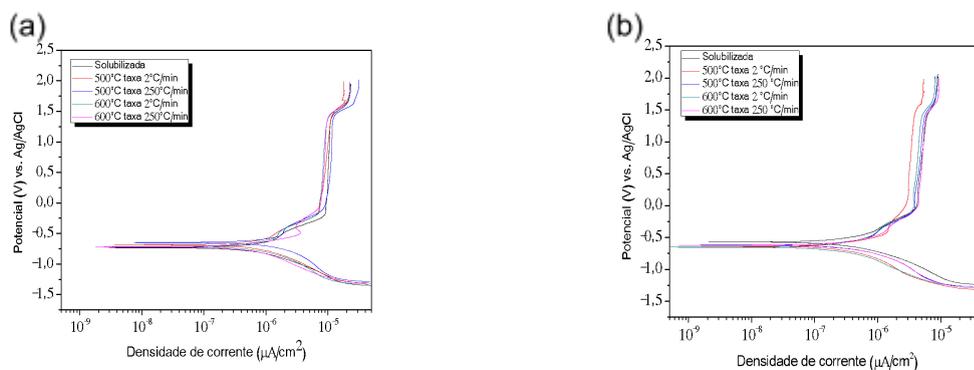


Figura 3: Curva de polarização realizadas após 1h de OCP em solução 0,9% NaCl (a) amostras da liga Ti-35Nb-3Sn e (b) amostras da liga Ti-10Mo-3Sn nas condições solubilizadas e envelhecidas a 500 °C e 600°C com taxas de 2 °C/min e 250 °C/min por 1h.

A Figura 4 apresenta um compilado de imagens de microscopia eletrônica de varredura, no qual pode se observar diferentes formações da camada nanoestruturada para cada substrato e anodização. Para a liga Ti-35Nb-3Sn em solução eletrolítica 0,3%  $\text{NH}_4\text{F}/10\% \text{H}_2\text{O}$  em etilenoglicol por 1 h foi observado a formação de nanofios do tipo gramínea possivelmente devido ao colapso dos tubos por fatores como longo tempo de anodização e alto ataque químico ocasionado pelo  $\text{TiF}_6^{2-}$  (ROY et al., 2011), como observado na condição solubilizada (Figura 4 (a)). Já para esse substrato em solução 0,15% HF em água por 1 h, verifica-se a formação de nanotubos (NTs) de  $\text{TiO}_2$  com matriz mais homogênea e ordenada (Figura 4 (b)) quando comparada à produzida em solução orgânica (0,3%  $\text{NH}_4\text{F}/10\% \text{H}_2\text{O}$  em etilenoglicol). Em relação a liga Ti-10Mo-3Sn, quando em solução orgânica, revela distinta morfologia de acordo com a combinação de fases, também destaca-se o crescimento dos tubos preferencialmente sobre a fase  $\alpha$ , seguindo o comportamento lamelar como observado na condição de envelhecimento (Figura 4 (c)). Para a solução 0,15% HF em água por 1 h, por sua vez, nota-se dificuldade em formação para todas as condições e destaca-se a condição envelhecida a 600 °C/tx 250°C/min, (Figura 4 (d)), na qual é perceptível a formação de nanotubos seguindo a orientação das agulhas de fase  $\alpha$ , mostrando que os tubos formaram-se preferencialmente nesta fase, porém ainda em estágio inicial de formação.

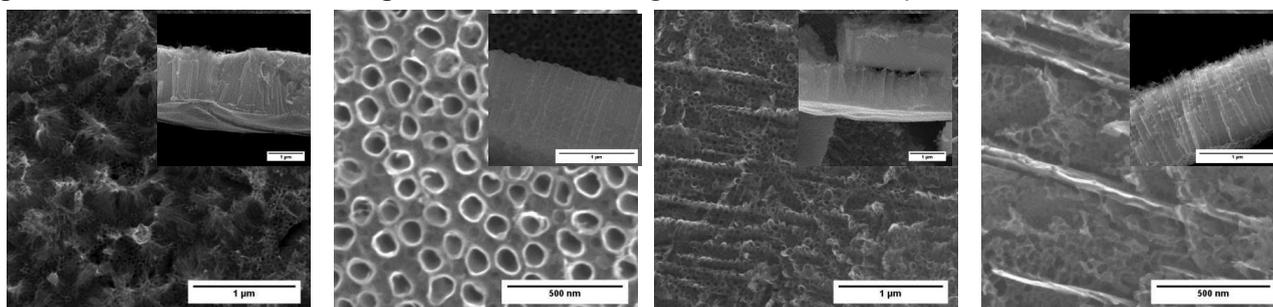
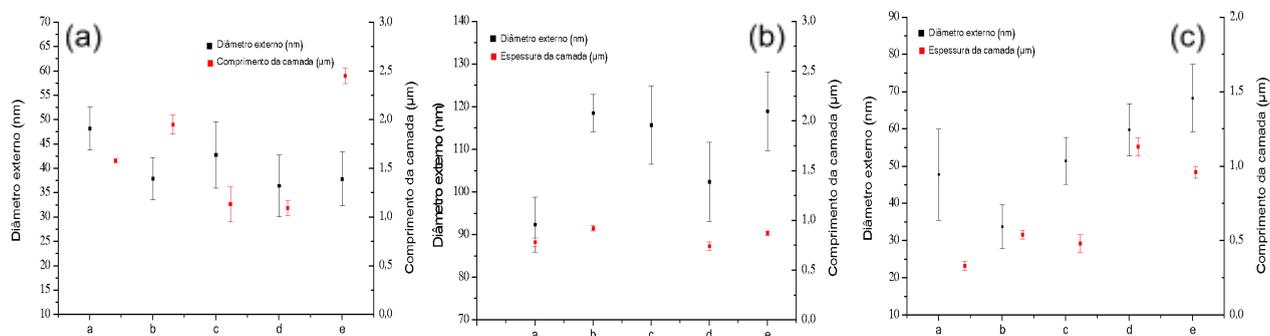


Figura 4: Imagens de microscopia eletrônica de varredura da superfície da liga (a) Ti-35Nb-3Sn na condição solubilizada e anodizada em solução eletrolítica 0,3%  $\text{NH}_4\text{F}/10\% \text{H}_2\text{O}$  em etilenoglicol por 1 h. (b) Ti-35Nb-3Sn na condição envelhecida a 500 °C/tx 2°C/min e anodizada em solução eletrolítica 0,15% HF por 1 h. (c) Ti-10Mo-3Sn na condição envelhecida a 600 °C/tx 2°C/min e anodizada em solução eletrolítica 0,3%  $\text{NH}_4\text{F}/10\% \text{H}_2\text{O}$  em etilenoglicol por 1h (d) Ti-10Mo-3Sn na condição envelhecida a 600 °C/tx 250°C/min e anodizada em solução eletrolítica 0,15% HF em água por 1h.

Em relação às dimensões da camada nanoestruturada (*Figura 5*), foi observado que para a liga Ti-35Nb-3Sn obteve-se maiores diâmetros externos para os nanotubos formados em solução 0,15% HF e maior comprimento de camada para os nanotubos obtidos em solução 0,3%NH<sub>4</sub>F/10% H<sub>2</sub>O em etilenoglicol. Para a liga Ti-10Mo-3Sn, a anodização realizada em solução 0,3%NH<sub>4</sub>F/10% H<sub>2</sub>O em etilenoglicol por 1 h resultou em tubos com maiores diâmetros externos e menores comprimento de camada, enquanto que a anodização realizada em solução 0,15% HF por 1 h resultou em homogêneo recobrimento com nanoporos.



*Figura 5: Dimensões dos nanotubos formados na superfície da liga (a) Ti-35Nb-3Sn anodizada em 0,3% NH<sub>4</sub>F/10% H<sub>2</sub>O em etilenoglicol por 1 h. (b) Ti-35Nb-3Sn anodizada em solução 0,15% HF por 1 h. (c) Ti-10Mo-3Sn anodizada em 0,3% NH<sub>4</sub>F/10% H<sub>2</sub>O em etilenoglicol por 1 h.*

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ROY , Poulomi *et al.* TiO<sub>2</sub> Nanotubes: Synthesis and Applications. **Angewandte Chemie International Edition**, [s. l.], v. 50, ed. 13, p. 2904-2939, 10 mar. 2011. DOI <https://doi.org/10.1002/anie.201001374>. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/anie.201001374>. Acesso em: 23 set. 2020.

ZHAO, Danlei; HAN, Changjun; LI, Yan; ZHOU, Kun; WEI, Qingsong. Improvement on mechanical properties and corrosion resistance of titanium-tantalum alloys in-situ fabricated via selective laser melting. *Journal of Alloys and Compounds*, [S. l.], 25 jun. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.106/j.jallcom.2019.06.307>. Acesso em: 4 fev. 2020.