



Aluno:	Layce Michaela Andreucci Castilho
E-mail:	laycecastilho@gmail.com
Celular:	(16) 99711-0395
Universidade Estadual de Campinas - Faculdade de Ciências Aplicadas	

Orientadora:	Profa. Dra. Alessandra Cremasco
E-mail:	alessandra.cremasco@fca.unicamp.br
Celular:	(19) 98967-6886
Universidade Estadual de Campinas - Faculdade de Ciências Aplicadas	

Influência da microestrutura no crescimento de nanotubos em ligas Ti-13Mo-6Sn

Palavras-chave: ligas de titânio; anodização; nanotubos.

Área: Tecnológica.

Órgão de financiamento: Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica (PIBIC) pela CNPq.

1. Objetivo

Os biomateriais geralmente necessitam de elevada resistência mecânica, mantendo um baixo módulo de elasticidade. Nas ligas de Ti, essa otimização da microestrutura pode ser obtida pela precipitação fina e dispersa de fase α na matriz de fase β , aplicando-se tratamentos térmicos adequados. A proposta do projeto está relacionado à modificação da superfície de ligas Ti-13Mo-6Sn (% em peso) apresentando microestrutura formadas por diferentes combinações de fases e morfologias, por meio da formação de filme de óxido de TiO₂ nanoestruturado pelo processo de anodização eletroquímica. A pesquisa envolveu a caracterização microestrutural do substrato por microscopia óptica e difração de raios-X e a caracterização morfológica da camada nanoestrutura de TiO₂ por microscopia eletrônica de varredura.

2. Resultados

Caracterização Microestrutural

A técnica de difração de raios-x foi utilizada para identificação das fases presentes na liga Ti-13Mo-6Sn em diferentes condições de tratamentos térmicos (*Figura 01a*). Os resultados mostram a presença da fase β na amostra solubilizada (*Figura 01a-b*); fases α e β nas amostras envelhecidas a 600 °C variando-se a taxa de aquecimento (*Figuras 01a,c,d*) e a presença da fase ω combinada a fase β na amostra envelhecida a 400 °C (*Figuras 01a*). Os resultados de dureza indicado nas micrografias, exibiram valores superiores para a envelhecida a 400 °C devido a presença da fase ω , assim como para a liga envelhecida a 600 °C com taxa de 2°C/min, a qual apresenta precipitados da fase α distribuídos homogeneamente em matriz de fase β (*Figuras 01d-e*).

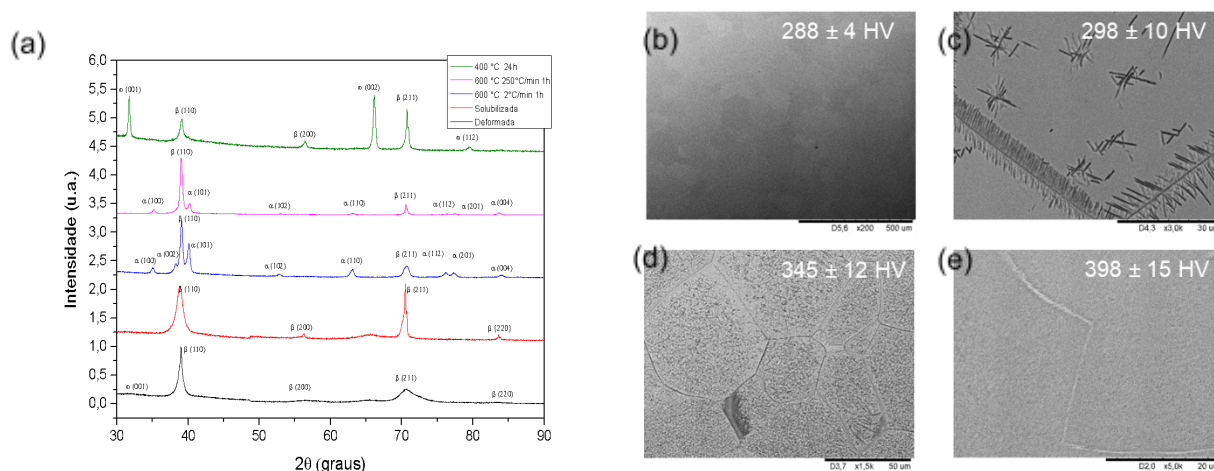


Figura 01: (a) Difratomogramas da liga Ti-13Mo-6Sn em diferentes condições microestruturais; Micrografias obtidas por MEV e a correspondente dureza Vickers da liga (b) solubilizada, (c) envelhecida a 600 °C com taxa de aquecimento de 250 °C/min, (d) envelhecida a 600 °C com taxa de aquecimento de 2 °C/min e (e) envelhecida a 400 °C.

Caracterização eletroquímica

Dado que a corrosão é um fenômeno indesejável para as ligas de titânio devido a possível toxicidade de alguns elementos de liga e durabilidade da prótese, foram realizados experimentos em triplicata para as ligas Ti-13Mo-6Sn submetida às diferentes condições de tratamentos térmicos apresentadas anteriormente. A partir das curvas de polarização apresentadas (*Figura 02a*), obteve-se os parâmetros eletroquímicos sumarizados no *Quadro 01*. O gráfico da *Figura 02b* mostra um exemplo de como esses valores foram calculados, com o auxílio do software *Nova 1.11*®.

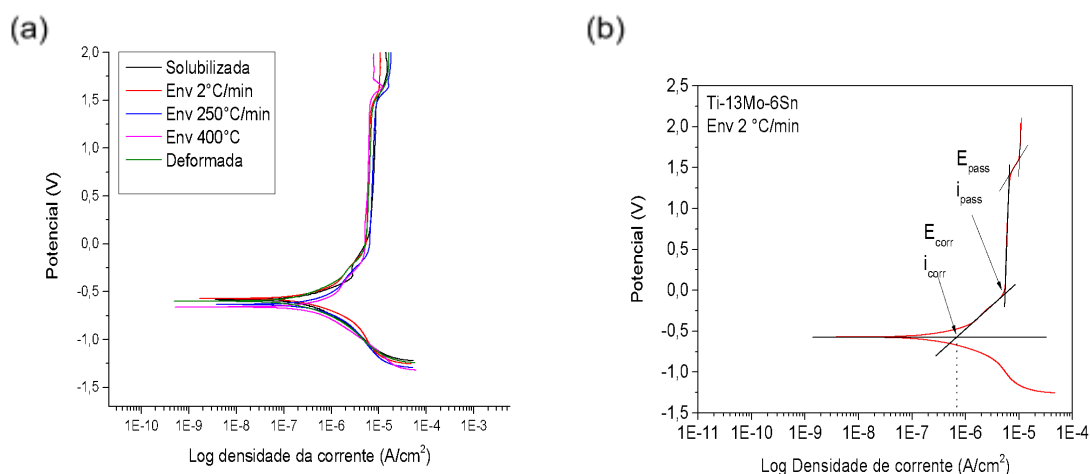


Figura 02. (a) Curvas de polarização realizadas na liga Ti-13Mo-6Sn com diferentes condições microestruturais; (b) Exemplo dos valores obtidos para uma das curvas.

Quadro 1: Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir de curvas de polarização anódica dos diferentes tratamentos termomecânicos da liga Ti-13Mo-6Sn.

Tratamento	E_{corr} (mV)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{pass} (mV)	i_{pass} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
Deformada	$-598,76 \pm 6,93$	$0,38 \pm 0,07$	$-107,76 \pm 29,97$	$5,44 \pm 0,12$
Solubilizada	$-581,39 \pm 11,24$	$0,58 \pm 0,04$	$-95,48 \pm 40,42$	$5,81 \pm 0,19$
Env tx 2 °C/min	$-586,95 \pm 4,88$	$0,38 \pm 0,01$	$-102,25 \pm 6,77$	$5,55 \pm 0,26$
Env tx 250 °C/min	$-637,08 \pm 1,54$	$0,64 \pm 0,06$	$-44,37 \pm 37,10$	$6,07 \pm 0,44$
Env 400 °C	$-585,59 \pm 44,96$	$0,59 \pm 0,09$	$-59,62 \pm 49,87$	$4,98 \pm 0,45$

Pode-se constatar, que a amostra na condição solubilizada apresentou potencial de corrosão (E_{corr}) mais nobre comparado as demais condições analisadas, comportamento este que pode ser explicado pelo fato da amostra solubilizada ser monofásica (fase β). Segundo Atapour et al. (2011) microestruturas bifásicas apresentam inferior resistência à corrosão devido a diferença de composição entre as fases, o que resulta na formação de um par galvânico. Além disso, a amostra envelhecida a 600 °C com taxa de aquecimento de 250 °C/min por 1 h apresentou-se comportamento menos nobre comparada a similar condição de envelhecimento, porém com taxa de aquecimento de 2 °C/min. Embora ambas condições resultem na combinação de fases $\alpha + \beta$, o aumento da taxa de aquecimento resulta em precipitados grosseiros da fase α , como mostra a micrografia da Figura 01(c), característica que promove também, a formação de microcélulas galvânicas na superfície da liga, minimizando o efeito de passivação da camada de óxido (NASCIMENTO et al., 2019).

Obtenção e Caracterização dos nanotubos de TiO₂

Os resultados mostrados na *Figura 03(a-e)* mostra a caracterização morfológica dos nanotubos de TiO₂ formados em substratos da liga Ti-13Mo-6Sn submetidas à distintas condições de tratamentos térmicos e anodizadas em solução eletrolítica 0,3% NH₄F/10%H₂O em etilenoglicol e tempo de anodização de 1 h.

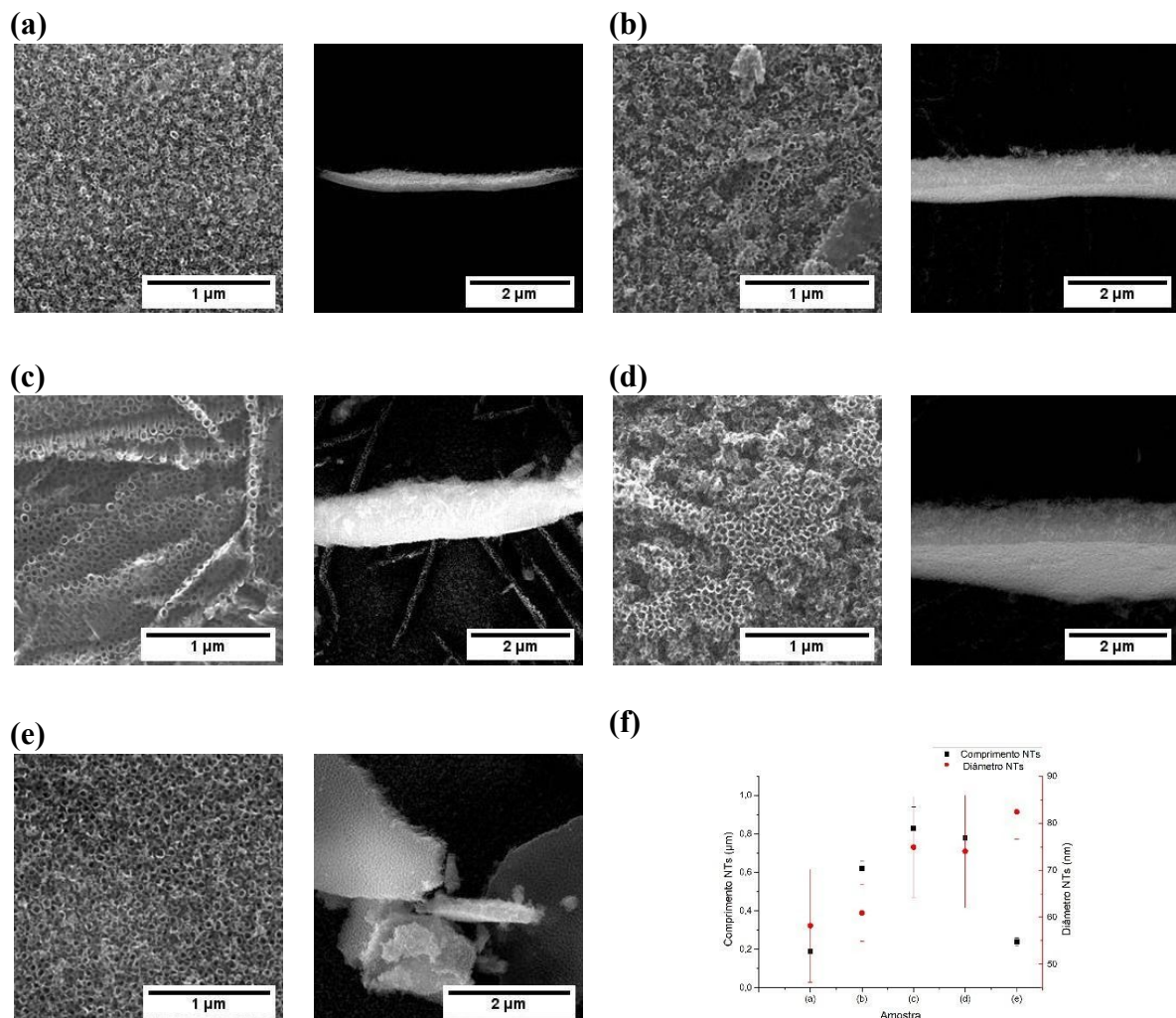


Figura 03: Imagens de microscopia eletrônica de varredura da superfície da liga Ti-13Mo-6Sn (a) Deformada (b) Solubilizada; (c) Envelhecida a 600 °C/2 °C/min/1 h; (d) Envelhecida 600 °C/250 °C/min/1 h; (e) Envelhecida a 400 °C/24 h; e anodizadas em solução eletrolítica 0,3% NH₄F por 1 h (f) Gráfico do comprimento e diâmetro externo dos nanotubos.

A fim de avaliar os estágios iniciais de formação dos nanotubos de TiO₂ nas fases α e β das amostras na condição envelhecidas a 600 °C por 1 h, assim como, verificar a evolução da nanoestrutura nestas superfícies após longo tempo de anodização, foram realizadas anodizações nas mesmas condições operacionais, 20 V e solução eletrolítica 0,3% NH₄F/10%H₂O em etilenoglicol, nos tempos de 10 min e 6 h. A partir das imagens de

microscopia eletrônica de varredura notou-se a formação de nanotubos de TiO₂ após a anodização por 10 min de forma homogênea e uniforme na superfície das ligas Ti-13Mo-6Sn envelhecidas a 600 °C por 1 h em ambas as fases (α e β). Enquanto, na anodização por 6 h, foi possível verificar que em ambas nas mesmas condições das ligas, houve a formação de nanotubos de TiO₂ de forma desordenada e em clusters interligados por nanofios, e que a mesma se deu de forma homogênea pelas fases α e β .

Foi realizada também, a caracterização morfológica dos nanotubos de TiO₂ formados através da anodização a 20 V por 1 h em solução eletrolítica 0,15% HF. Observou-se que houve a formação de nanoporos para todas as amostras tratadas termomecanicamente. Cabe destacar que os nanoporos cresceram preferencialmente na fase da matriz, ao contrário do observado na condição de eletrólito 0,3%NH₄F/10%H₂O em etilenoglicol

3. Conclusão

- As amostras da liga Ti-13Mo-Sn em diferentes rotas de tratamento térmico ou mecânico resultaram em distintas combinações de fases as quais afetam a resistência à corrosão da liga, a qual é melhor quando relacionada a uma amostra monofásica, caso da liga solubilizada (β), do que uma liga bifásica como a liga envelhecida a 600 °C/1 h ($\alpha + \beta$);
- A variação referente ao diâmetro externo do tubo é quase insignificante apresentando pouquíssima variação para os substratos com diferentes tratamentos térmicos;
- O crescimento de nanotubos é diferente nas ligas Ti-13Mo-6Sn contendo as fases α e β devido a influência do elemento Mo após os diferentes tratamentos termo-mecânicos, assim como, o refinamento microestrutural promovido por taxas lentas de aquecimento também afeta a morfologia dos nanotubos de TiO₂;
- Houve a formação de nanotubos de TiO₂ para todas as amostras anodizadas em solução 0,3% NH₄F/10% H₂O em etilenoglicol e nanoporos para as amostras anodizadas em solução eletrolítica 0,15% HF em 1 h. Novos estudos devem ser realizados com a anodização em solução 0,15% HF por tempos superiores a 1 h.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ATAPOUR, M. et al. Corrosion behavior of Ti-8Al-1Mo-1V alloy compared to Ti-6Al-4V. *Materials and Design*, v. 32, p. 1692-1696, 2011.

NASCIMENTO, D. et al. Anodizing-induced evolution of nanostructural surface morphologies in Ti-10Mo-xSi alloys for enhanced corrosion resistance. *Surface and Coatings Technology*, v. 377, p. 124924, 2019.