

## **ESPECTROSCOPIA MECÂNICA EM LIGAS DE Ti-13V-11Cr-3Al DOPADAS COM OXIGÊNIO E NITROGÊNIO.** Emerson Haruiti Kamimura, Carlos Roberto Grandini. Licenciatura em Física - Departamento de Física - Faculdade de Ciências - UNESP - Campus de Bauru.

O estudo da presença de gases em metais é imprescindível na compreensão da influência que estes elementos têm na alteração das propriedades físicas destes materiais. Gases como hidrogênio, oxigênio e nitrogênio podem ser dissolvidos intersticialmente na matriz metálica de ligas de titânio e a quantidade dessas impurezas provoca mudanças nas propriedades dos materiais, tais como resistência mecânica, resistência à corrosão, módulo de elasticidade, entre outras [1]. Destes estudos partem importantes aplicações nas áreas da biotecnologia e também da indústria aeroespacial. A biotecnologia desenvolve materiais que uma vez implantados, agem como se fizessem parte de tecidos e órgãos das pessoas, mesmo sendo artificiais. Esses materiais são chamados de biomateriais. A preocupação principal no desenvolvimento desses biomateriais é de torná-los mais práticos, úteis e disponibilizá-los com boa viabilidade. Na indústria aeroespacial, esses materiais são desenvolvidos para serem aplicados, por exemplo, na fabricação da fuselagem de aeronaves [2]. O objetivo deste trabalho foi estudar ligas Ti-13V-11Cr-3Al (TVCA), usadas em ambas aplicações, na indústria aeroespacial e como biomateriais, contendo oxigênio em solução sólida.

As amostras utilizadas neste trabalho são constituídas de policristais da liga TVCA, contendo 13% em peso de V, 11% em peso de Cr e 3% em peso de Al, com forma cilíndrica de aproximadamente 2,6 mm de diâmetro e foram produzidas pelo Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de Lorena. Com o objetivo de caracterizar as amostras, foram realizadas medidas de difração de raios X (DRX) utilizando um equipamento Rigaku D/Max – 2100 / PC e o método do pó [3]. Para analisar o efeito do oxigênio, as amostras foram submetidas a dopagens, sendo colocadas no interior de um tubo de quartzo em vácuo melhor que  $10^{-7}$  Torr e submetidas a um tratamento térmico em atmosfera de oxigênio, com aquecimento até 800 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/ min. Após atingir esta temperatura, foi introduzida no tubo uma pressão parcial de  $1,0 \times 10^{-5}$  Torr de oxigênio e permanecendo nesta temperatura por 30 minutos. A seguir, a amostra foi resfriada rapidamente até a temperatura ambiente com água. Numa segunda dopagem foram utilizados os mesmos parâmetros com exceção da pressão parcial de oxigênio que foi de  $5,0 \times 10^{-5}$  Torr. Após a preparação das amostras, foram realizados testes de biocompatibilidade, através da análise da citotoxicidade direta e indireta para a amostra como recebida e após primeira dopagem com oxigênio e ainda análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A técnica utilizada para realizar as medidas de atrito interno foi a de baixa frequência, isto é, a técnica do Pêndulo de Torção, existente no Laboratório de Relaxações Anelásticas da UNESP - Bauru. Para efetuar as medidas, a amostra é colocada na parte inferior do pêndulo e presa por dois mandris, dentro de um sistema criogênico onde pode ser introduzido nitrogênio líquido. Na parte superior do pêndulo, dois eletroímãs localizados na barra de inércia, presa à haste central do pêndulo, são acionados pela fonte externa tirando o sistema de seu estado de equilíbrio, pondo-o a oscilar. Para evitar a contaminação na amostra, as medidas são efetuadas em vácuo da ordem de  $10^{-5}$  Torr. Este vácuo é obtido por um sistema de bombeamento composto por uma bomba mecânica e uma bomba difusora. A temperatura é medida por um termopar de cobre-constantan com referência no gelo. Para variar a temperatura da amostra, utilizamos o forno de resistência cuja potência é ajustável. As temperaturas usadas variam na faixa de 100 a 700 K [4].

A figura 1 mostra uma comparação dos espectros de DRX para a amostra medida em diferentes condições: como recebida, após primeira dopagem e após segunda dopagem. Podemos observar os picos característicos da fase  $\beta$ , que possui estrutura cristalina cúbica de corpo centrado. E ainda verificar que após o tratamento, os mesmos picos estão presentes, mostrando que a introdução de oxigênio não altera significativamente a estrutura do material. A figura 2 mostra os espectros de relaxação anelástica para a amostra TVCA medida após a primeira e a segunda dopagem com oxigênio, para uma frequência em torno de 3 Hz, onde pode ser observado claramente a presença de uma estrutura de relaxação (pico) em torno de 550 K. Este pico certamente é relacionado com oxigênio intersticial, pois sua intensidade aumenta com o aumento da concentração de oxigênio.

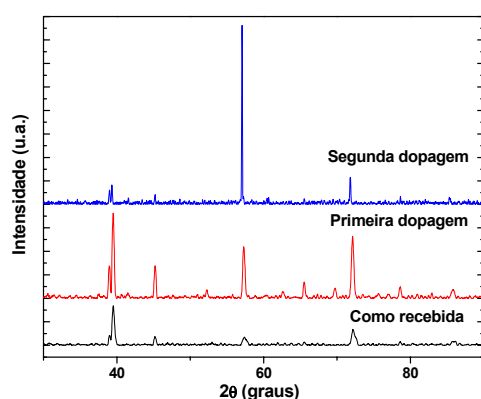


Figura 1: Espectros de difração de raios X para a amostra TVCA, medidos nas três condições da amostra.

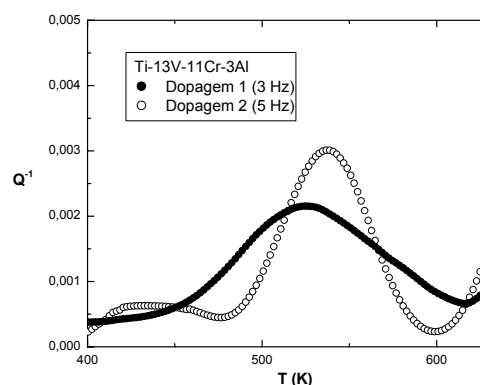


Figura 2: Espectro de atrito interno para a amostra TVCA, medidos após as duas dopagens com oxigênio.

A figura 3 mostra o resultado do teste de citotoxicidade direta da amostra TVCA após a primeira dopagem, que indica uma aproximação do controle negativo e a figura 2 mostra o resultado do teste de citotoxicidade indireta da amostra TVCA após a primeira dopagem, indicando também uma aproximação do controle negativo. Estes resultados mostram uma tendência da amostra não causar citotoxicidade, pois em ambos os casos os resultados se aproximaram do controle negativo, que não é citotóxico.

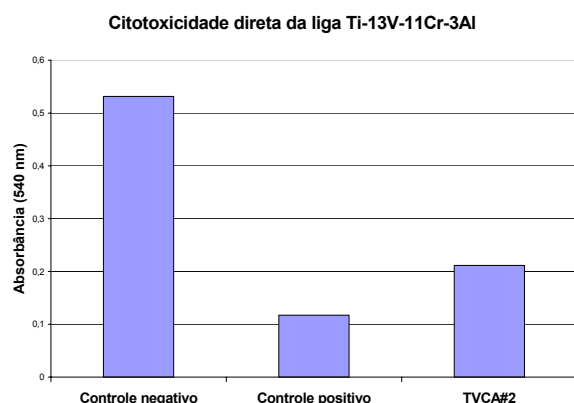


Figura 3: Citotoxicidade direta para a liga TVCA após a primeira dopagem.

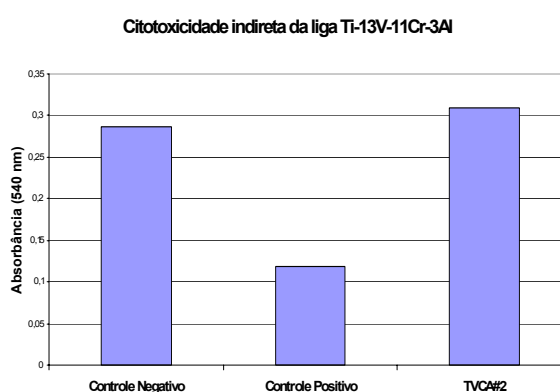


Figura 4: Citotoxicidade indireta para a liga TVCA após a primeira dopagem.

As células foram observadas em MEV para comprovar os resultados obtidos do teste de citotoxicidade e os resultados são apresentados na figura 5. Através dos resultados obtidos podemos observar ótima morfologia e integração das células com o material. O resultado indica de forma qualitativa que a liga não apresenta toxicidade. As células presentes nas ligas apresentam-se bastante achatadas e bem aderidas ao material. Não foram observados sinais de degeneração celular nas amostras quando comparadas ao controle.

Processos de relaxação envolvendo elementos intersticiais presentes em metais com estrutura cúbica de corpo centrado foram exaustivamente estudados nos últimos cinquenta anos e foram muito bem explicados em termos da reorientação induzida por tensão de átomos destes elementos intersticiais em torno da matriz metálica [5,6]. Estes processos de relaxação são representados por um pico de Debye simples no espectro anelástico. Em ligas binárias, o espectro anelástico é composto por uma superposição de picos de Debye, cada um representando um processo de relaxação devido a reorientação induzida por tensão de átomos de elementos intersticiais em torno de átomos de elementos que compõem a matriz metálica da liga [7-9]. Neste trabalho, está sendo estudada uma liga

quaternária e neste caso a situação é bem mais complexa. Certamente, o espectro anelástico será uma superposição de vários picos de Debye, cada um representando um processo de relaxação devido à reorientação induzida por tensão de átomos de elementos intersticiais (no presente caso, principalmente oxigênio), em torno de átomos de elementos que compõem a matriz metálica da liga, isto é, titânio, vanádio, alumínio e cromo.

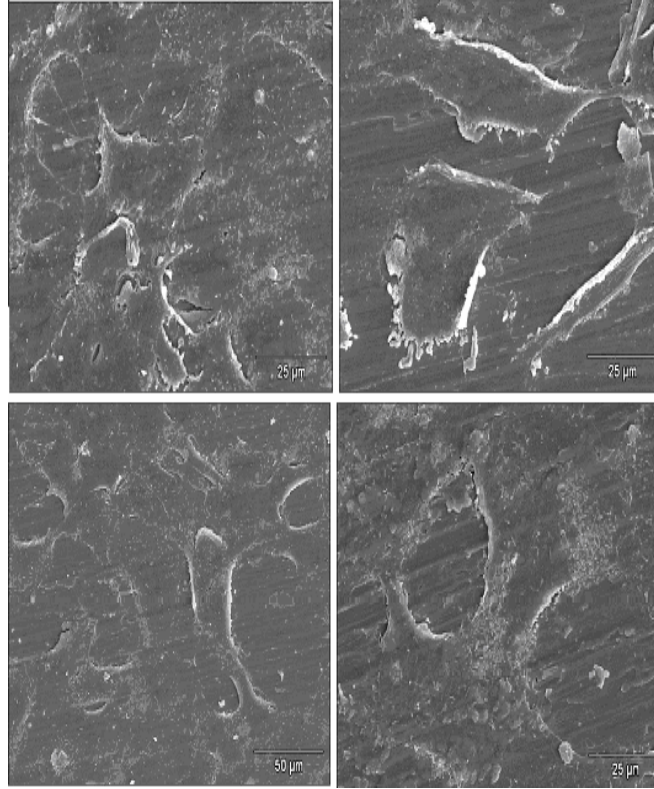


Figura 5: Morfologia das células crescendo sobre a liga TVCA.

Usando um método de regressão não linear baseado em subtrações sucessivas, o espectro de atrito interno foi decomposto utilizando a teoria de Fuoss-Kirkwood [5], no qual foram admitidos cinco processos de relaxação. As figuras 6 e 7 mostram o resultado desta análise da estrutura de relaxação decomposta em cinco processos constituintes. Pode-se observar através destas análises que há uma boa concordância entre os pontos experimentais e a curva teórica

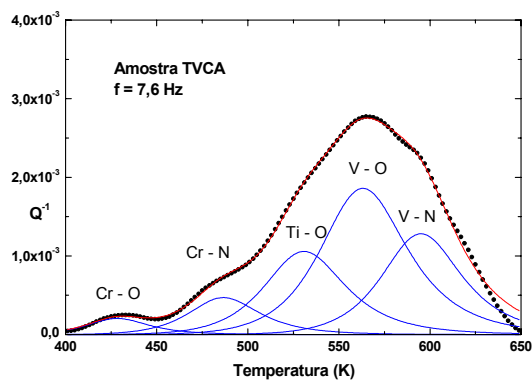


Figura 6: Decomposição do atrito interno em processos elementares para a amostra TVCA, medida na frequência de 7,6 Hz.

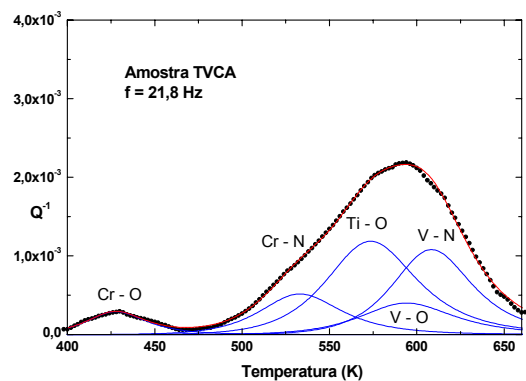


Figura 7: Decomposição do atrito interno em processos elementares para a amostra TVCA, medida na frequência de 21,8 Hz.

Através destes resultados, podemos observar um primeiro processo, em temperatura mais baixa que os outros processos, em torno de 429 K, com energia de ativação de 1,05 eV. Este processo está sendo atribuído à reorientação induzida por tensão de átomos de oxigênio em torno de átomos de cromo. O segundo processo estudado é devido à reorientação induzida por tensão de átomos de nitrogênio em torno de átomos de cromo, esse pico está localizado em torno de 487 K, com energia de ativação de 1,19 eV. O terceiro processo é devido à reorientação induzida por tensão de átomos de oxigênio em torno de átomos de titânio, esse pico está localizado em torno de 532 K, com energia de ativação de 1,23 eV. O quarto processo é devido à reorientação induzida por tensão de átomos de oxigênio em torno de átomos de vanádio, esse pico está localizado em torno de 564 K, com energia de ativação de 1,29 eV. O quinto processo é devido à reorientação induzida por tensão de átomos de nitrogênio em torno de átomos de vanádio, esse pico está localizado em torno de 596 K, com energia de ativação de 1,57 eV. Os resultados obtidos estão em boa concordância com os previamente publicados na literatura e apresentam bastante coerência, pois as mesmas energias de ativação foram encontradas, porém com certa discrepância na temperatura, mas este problema pode ser explicado, pois as temperaturas dos picos consultados são para a frequência de 1 Hz, e os resultados encontrados são para uma frequência maior e são processos termicamente ativados, dessa forma, para maiores frequências as temperaturas serão mais altas [10].

Foram realizados testes de citotoxicidade direta e indireta para a amostra TVCA após a primeira dopagem e os resultados mostram que a amostra não causa efeito citotóxico. Os resultados mostraram que a amostra em questão possui predominância de fase  $\beta$ , com estrutura cristalina cúbica de corpo centrado e que não houve alteração na amostra depois da realização da dopagem com oxigênio. Foram efetuadas medidas de espectroscopia mecânica, cujos resultados mostraram a presença de uma estrutura de relaxação termicamente ativada em torno de 550 K, que foi atribuída a processos de reorientação induzida por tensão Cr – O, Cr – N, Ti – O, V – O e V – N.

Os autores agradecem ao CNPq pela bolsa concedida e à FAPESP pelo suporte financeiro a este trabalho.

#### Referências Bibliográficas:

- [1] FAST, J.D., *Gases in Metals*, Philips Tec. Library, 1976.
- [2] POLEMAR, I.J., *Light Alloys, Metallurgy of the Light Metals*, 3<sup>rd</sup>. Ed., Arnould, Great Britain, 1995.
- [3] NIEMEYER, T.C. *Estudo da interação do oxigênio intersticial com a matriz metálica em ligas de Nb – 0,3%Ti*. Dissertação (mestrado em ciência e engenharia de materiais) Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.
- [4] GRANDINI, C.R. *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo* 21 (2002) 13.
- [5] NOWICK, A.S.; BERRY, B.S.. *Anelastic Relaxation in Crystalline Solids*, Academic Press, 1972.
- [6] WELLER, M.; HANECZOK, G.; DIEHL, J. *Phys. Stat. Sol. (b)* 172 (1972) 145.
- [7] GRANDINI, C.R.; BOTTA F<sup>o</sup>, W.J.; FLORÊNCIO, O.; et al., *J. Alloys Comp.* 211 (1994) 226.
- [8] ALMEIDA, L.H.; GRANDINI, C.R.; FLORÊNCIO, O.; PINTÃO, C.A.F., *Mat. Sci. Eng. A* 310 (2004) 96.
- [9] NIEMEYER, T.C.; FLORÊNCIO, O.; GRANDINI, C.R., *Mat. Sci. Eng. A* 396 (2005) 285.
- [10] WELLER, M.; DIEHL, J.; HÖRZ, G.; MANN, R.; SCHULZE, K.; *J. Phys.* 46 (1985) 47.