

# **Microestrutura e propriedades de uma liga TNTZ para aplicações biomédicas.**

## **1 Introdução e contexto do projeto**

---

Os materiais utilizados atualmente na fabricação de implantes e dispositivos médicos ainda enfrentam diversos questionamentos quanto ao seu desempenho mecânico e biocompatibilidade em longo prazo, abrindo caminhos para inovação nesta área. Ligas de titânio do tipo- $\beta$  metaestáveis constituem uma classe de materiais capazes de apresentar uma combinação de propriedades distintas, advindas tanto das características intrínsecas da microestrutura em condições fora do equilíbrio, como também dos vários mecanismos de deformação plástica possíveis em função da metaestabilidade da matriz. Neste sentido, objetivando domínio e nacionalização da ciência e tecnologia envolvidas na pesquisa e desenvolvimento de ligas metálicas para utilização biomédica, o presente projeto de I.C. se enquadra dentro de um projeto de pesquisa que estudará o processamento e caracterização de uma liga de titânio tipo- $\beta$  metaestáveis, Ti-Nb-Ta-Zr, com composição isenta de elementos tóxicos e não alergênicos para aplicações como biomateriais visando três objetivos específicos: 1) exploração tecnológica e adequação das propriedades mecânicas para as funções pretendidas, viabilizada pela estrutura metaestável e variação das rotas de processamento; 2) entendimento do comportamento ao desgaste em ambiente bio-simulado, de forma a minimizar problemas recorrentes de afrouxamento de implantes artificiais; 3) avaliação da resposta biológica por meio de estudos in vitro em meios de culturas de células osteoblásticas, responsáveis pela formação, crescimento e regeneração óssea. Ao final, espera-se que as ligas investigadas atendam mais plenamente os requisitos de biocompatibilidade e biofuncionalidade, de forma a melhorar o sucesso dos procedimentos cirúrgicos e estender o uso de biomateriais a um número cada vez maior de indivíduos.

Devido às suas ótimas propriedades mecânicas, resistência à corrosão, baixa condutividade térmica e a sua biocompatibilidade, o Titânio puro e suas ligas vêm sendo empregados em larga escala para aplicações no corpo humano, como na engenharia tecidual óssea, implantes dentários e juntas artificiais [1,2]. Um problema que esses materiais enfrentam, por exemplo, é a grande diferença de módulo elástico quando comparado ao osso (que tem um módulo elástico de aproximadamente 30

GPa [3], enquanto o Titânio e suas ligas apresentam módulos elásticos superiores à 100 GPa [4]), podendo acarretar fenômenos como o *stress shielding* e até mesmo a perda do implante no longo prazo. Uma liga muito utilizada neste tipo de aplicação é a Ti-6Al-4V ( $\alpha + \beta$ ), porém, esta liga tem módulo elástico semelhante ao do titânio puro e, no longo prazo pode ser prejudicial aos tecidos e células circunjacentes ao implante, devido a liberação de íons de alumínio e vanádio [5,6], que podem tanto aumentar o potencial de desenvolvimento de Alzheimer (Al) [7] quanto afetar a cinética enzimática associada à resposta inflamatória (V). [8]

Levando isso em conta, há uma demanda para o desenvolvimento de novas ligas de titânio com módulos elásticos inferiores e com melhor biocompatibilidade. Neste contexto, ligas metaestáveis de  $\beta$ -Ti, como Ti-xNb, vêm sendo apontadas como promissoras para aplicações na área de engenharia tecidual óssea e odontologia. Essas ligas apresentam um módulo elástico consideravelmente baixo e elevada resistência a corrosão. No caso de ligas contendo Nb, existe ainda a vantagem de que o Nb apresenta ótima biocompatibilidade e baixa reatividade no corpo [9-12]. Além disso, o Nióbio estimula a osteogênese e apresenta um ambiente favorável para o crescimento celular segundo pesquisas e testes realizados in vitro [2].

Sabe-se que a propriedade de ligas metaestáveis da fase  $\beta$  são diretamente influenciadas pela transformação de fases durante seu processamento e tratamento térmico e que estas também podem ser modificadas por mecanismos e métodos de deformação plástica severa (inserem no material uma alta densidade de deslocamentos diminuindo o tamanho de grão) [13]. Durante o resfriamento rápido dessas ligas a partir de altas temperaturas na região monofásica  $\beta$ , pode ocorrer a formação da fase  $\omega$ , que é termodinamicamente metaestável [14]. Em temperaturas onde a fase  $\omega$  encontra-se estabilizada, por volta de 300-400°, há uma tendência para a expulsão de elementos estabilizadores da fase  $\beta$  (como Nb, Mo, Ta, Hf, Pd e Fe), e é conhecida como fase  $\omega_{iso}$  [15,29]. A presença dessa fase é capaz de aumentar o módulo de Young das ligas, e assim, fragilizá-las [16]. Por sua vez a presença da fase  $\alpha$  nessas ligas confere aumento de resistência ao material sem consecutiva fragilização atuando como barreira para a movimentação. Porém, a nucleação dessa fase ocorre majoritariamente nos contornos de grão, ou seja, é heterogênea, e por isso, métodos de deformação plástica severa (SPD) podem introduzir uma firme rede de pontos onde a sua nucleação pode ocorrer, afetando assim a precipitação dessa fase.

Um tipo de SPD que pode ser utilizado com o objetivo de aprimorar as propriedades mecânicas é o ECAP (*channel angular pressing*), e em prévios estudos envolvendo ligas de titânio metaestáveis binárias da fase  $\beta$  com molibdênio (onde Mo é um elemento biocompatível), como Ti-20Mo, constata-se a precipitação da fase  $\alpha$  decorrente da deformação plástica severa proveniente do ECAP [17]. Devido às suas propriedades mecânicas das ligas de titânio (alta resistência, alta tenacidade e restrita ductilidade) a utilização do ECAP se torna desafiadora, sendo necessária a utilização de um molde com ângulo externo de 120° e um processamento em altas temperaturas [18,19], no entanto, altas temperaturas são associadas à formação da fase  $\omega$  e sequente perda de ductilidade [13].

O processo de envelhecimento também tem grande influência na composição das fases, em estudos envolvendo ligas Ti-15Mo pôde-se observar que a precipitação da fase  $\alpha$  é concorrente ao crescimento da fase  $\omega_{iso}$ , e átomos de molibdênio são expulsos da fase  $\alpha$  causando estabilização termodinâmica em torno da fase  $\beta$ , diminuindo assim, a fração de volume da fase metaestável  $\omega$  [20]. Ao mesmo passo que a presença de precipitados incoerentes da fase  $\alpha$  aliviam tensões elásticas internas promovendo a formação da fase  $\omega$  [21]. Assim, a fase  $\omega$  é fundamental para o endurecimento das ligas, o envelhecimento por tempo prolongado em altas temperaturas diminui a quantidade da fase  $\omega$ , e assim o progresso da micro dureza é administrado pela precipitação da fase  $\alpha$  [13].

Por outro lado, ao trabalhar com ligas de titânio metaestáveis binárias na fase  $\beta$ , o objetivo é diminuir progressivamente a quantidade de estabilizadores da fase  $\beta$ , e assim, alcançar níveis ainda menores de módulo de elasticidade [23]. Em contraponto, a diminuição desses estabilizadores de fase podem acarretar na transformação martensítica ( $\beta \rightarrow \alpha''$ ), diminuindo assim significativamente o módulo elástico da liga [24]. Uma alternativa para ligas metaestáveis com menores quantidades de estabilizadores conservarem-se em temperatura ambiente é através do tratamento térmico e mecânico e sua indução ao refino de grão [25-27].

A previsão do comportamento da liga e sua produção através da composição das fases pode ser realizada através de simulações computacionais orientando-se pelo mapa de estabilidade de fases. Estudos utilizando essa técnica em ligas de titânio Ti-Nb-Sn obtiveram resultados promissores, com módulos elásticos próximos ao do osso humano, e foram capazes de retardar/eliminar a transformação martensítica através da laminação a frio e envelhecimento, a utilização de precipitados

nanométricos da fase  $\alpha$  também foi crucial para o reforço da liga ao atuarem como barreiras para o deslocamento enquanto preservam a baixa rigidez da matriz [22].

A transformação martensítica também pode ser anulada pela adição de oxigênio [30], formando martensitas manométricas. Quanto maior a concentração de oxigênio, maior seu efeito supressor. Estudos em ligas  $\beta$ -Ti-xNb com adição de oxigênio apontam que essa adição ainda pode resultar em uma superelasticidade das ligas [31].

Ligas de titânio como Ti-Ta-Hf e Ti-Ta-Hf-Zr em estudos apresentaram uma fase  $\omega$  quase imperceptível, devido ao pequeno tamanho das partículas desta fase, assumindo um papel de solução sólida e aumentando, portanto, a micro dureza da liga. Outro fator importante é a diferença de tamanho dos elementos (Ta, Hf e Zr) em comparação à matriz de titânio, quanto maior essa diferença maior será o efeito de endurecimento por solução sólida causado por eles. Assim, o comportamento dessas ligas se deve a combinação do endurecimento por segunda fase dos elementos na fase  $\beta$  e a precipitação de nanopartículas de fase  $\omega$  (apresentando influência apenas quando maiores que 5 nm). Essas ligas apresentaram alta resistência a compressão e baixo módulo de elasticidade, que consequentemente influenciam na tensão elástica admissível, exibindo valores próximos aos de metais vítreos, e além disso, um ótimo comportamento em meio biológico [28].

Neste contexto, o presente projeto de I.C. irá se concentrar no estudo da relação entre microestrutura e propriedades mecânicas das ligas Ti29Nb13Ta4Mo, Ti35Nb7Zr-5Ta, Ti29Nb13Ta4.6Zr e Ti15Mo. A alteração microestrutural será feita por tratamentos térmicos e termomecânicos.

## **2 Objetivos**

---

O objetivo do presente projeto é estudar a relação entre microestrutura e propriedades mecânicas das ligas metaestáveis de  $\beta$ -Ti: Ti29Nb13Ta4Mo, Ti35Nb7Zr-5Ta, Ti29Nb13Ta4.6Zr e Ti15Mo.

## **3 Métodos experimentais**

---

Para o desenvolvimento do presente trabalho de pesquisa foi escolhida a liga de titânio Ti29Nb13Ta4.6Zr; que já foi adquirida através da empresa Ercata GmbH. A

definição da composição das ligas foi baseada em elementos químicos considerados biocompatíveis e em concentrações que permitissem a estabilização metaestável da fase  $\beta$  em diferentes posições do mapa de estabilidade de fases. As ligas Ti-35Nb-7Zr-5Ta está localizada na região  $\beta+\omega$ . Contudo, uma quantidade suficiente de oxigênio foi adicionada com o papel inibir a formação de  $\omega$ , de forma que inicialmente somente a fases  $\beta$  é estabilizada na liga.

#### *Tratamentos térmicos e termomecânicos*

A alteração microestrutural das ligas será obtida através de processos de deformação mecânica e tratamentos térmicos. Estão previstas avaliações da microestrutura obtida por forjamento rotativo a quente em matriz aberta, para a produção de barras de seção circular com diâmetro de aproximadamente 10 mm. Este processo já foi realizado em um equipamento FENN modelo 5F de 4 martelos, que se encontra disponível no Departamento de Materiais e Processos do Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA). Além disso, as barras serão submetidas a trabalho a frio e a morno, por meio dos processos de extrusão em canal angular (ECAP) e laminação convencional. O processamento via ECAP será feito em uma matriz que será projetada e construída para este projeto. Em função da experiência prévia do coordenador deste projeto e referências na literatura [13] a matriz ECAP deverá ter ângulo entre os canais de  $120^\circ\text{C}$  e um sistema de aquecimento para possibilitar o processamento das ligas de titânio com, pelo menos, 4 passes ECAP. Uma vez processadas, as amostras serão então submetidas a tratamentos térmicos com o intuito de ajustar os parâmetros microestruturais de interesse, como a morfologia e a distribuição das fases. As temperaturas e tempos de tratamento serão selecionados com base em resultados experimentais preliminares e da literatura.

#### *Caracterização mecânica.*

O comportamento mecânico das ligas será avaliado através de ensaios de nanoindentação, Sonelastic (para medida de módulo elástico) e microdureza Vickers. Utilizando a escala Vickers serão realizadas medidas de microdureza após cada etapa do tratamento térmico e para amostras no estado inicial, para entendimento, em conjunto com as observações da microestrutura, da ocorrência de processos de

recuperação e recristalização. Será utilizada uma carga normal de 1 kgf e um tempo de aplicação de carga de 15s.

*Observações microestruturais e caracterização de superfícies.*

A análise da composição química é uma etapa inicial crucial para as novas ligas desenvolvidas, de forma a garantir que as ligas estudadas apresentem a composição formulada teoricamente. Para esta análise, será possível utilizar técnicas como espectroscopia de energia dispersiva (EDS). A análise quantitativa e qualitativa dos constituintes estruturais será conduzida por difração de raios X (DRX), microscopia ótica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). As microestruturas serão analisadas principalmente em termos do efeito dos elementos de liga e do processamento termodinâmico na formação, morfologia e distribuição das fases (soluções sólidas e segundas fases). A observação da microestrutura será feita em equipamentos disponíveis nos laboratórios de ensino e CEM da UFABC.

#### **4 Resultados Esperados**

---

De maneira mais genérica, espera-se que os conhecimentos obtidos nesta pesquisa auxiliem na aceitação futura de novas ligas metálicas na área médica e, dessa forma, impacte positivamente na qualidade de vida da sociedade. Além disso, que os resultados contribuam cientificamente para o entendimento das transformações de fases metaestáveis em ligas de titânio, assim como na definição de rotas de processamento e parâmetros de tratamentos térmicos para adequação tecnológica destes materiais, de forma a serem cada vez mais compatíveis com o osso humano.

De maneira específica, espera-se contribuir para melhor compreensão da relação entre microestrutura e propriedades de novas ligas de titânio de grande interesse tecnológico.

#### **5 Forma de Análise dos Resultados**

---

Este projeto de IC está vinculado a um projeto de pesquisa do orientador deste que se inicia neste ano de 2020. O projeto será desenvolvido em parceria com

pesquisadores da UDESC, que possui financiamento corrente pela FAPESC. A estrutura mínima para a realização desse projeto de I.C. é acessível aos pesquisadores envolvidos. Dessa forma, os resultados complementarão dados já obtidos pelo orientador e os colaboradores externos e serão comparados com dados de literatura obtidos por outros grupos de pesquisa. Além disso, estes servirão de suporte para futuras investigações de corrosão, recobrimentos com TiO<sub>2</sub>, desgaste e biocompatibilidade destas ligas.

## 6 Cronograma de Trabalho

Atividades Programadas	Período (bimestre)					
	1	2	3	4	5	6
Pesquisa bibliográfica	X	X	X	X	X	X
Corte e preparação de amostras para tratamentos térmicos.	X	X	X			
Tratamentos térmicos	X	X	X			
Caracterização (Microdureza, M.O., DRX, MEV)			X	X	X	
Interpretação de resultados				X	X	
Preparação de relatório final de atividades					X	X
Participação do Simpósio de Iniciação	- a definir					

## 7 Referências Bibliográficas

1. Miura, K.; Yamada, N.; Hanada, S.; Jung, T.-K.; Itoi, E. The bone tissue compatibility of a new Ti-Nb-Sn alloy with a low Young's modulus. *Acta Biomater.* 2011, 7 (5), 2320–2326.
2. Bai, Y.; Deng, Y.; Zheng, Y.; Li, Y.; Zhang, R.; Lv, Y.; Zhao, Q.; Wei, S. Characterization, corrosion behavior, cellular response and in vivo bone tissue compatibility of titanium–niobium alloy with low Young's modulus. *Mater. Sci. Eng., C* 2016, 59, 565–576.

3. Geetha, M., Singh, A. K., Asokamani, R. & Gogia, A. K. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants - A review. *Prog. Mater. Sci.* 54, 397–425 (2009).
4. Boyer, R.; Welsch, G.; Collings, E. W. *Materials properties handbook: titanium alloys*. ASM International: USA. 1994.
5. Niinomi, M. Recent metallic materials for biomedical applications. *Metall. Mater. Trans. A* 2002, 33 (3), 477.
6. Walker, P. R.; LeBlanc, J.; Sikorska, M. Effects of aluminum and other cations on the structure of brain and liver chromatin. *Biochemistry* 1989, 28 (9), 3911–3915.
7. Niinomi, M. Recent research and development in titanium alloys for biomedical applications and healthcare goods. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2003, 4 (5), 445.
8. Luz, A.; Lepienski, C.; Henke, S.; Grandini, C.; Kuromoto, N. Effect of microstructure on the nanotube growth by anodic oxidation on Ti-10Nb alloy. *Mater. Res. Express* 2017, 4 (7), 076408.
9. Fischer, M.; Joguet, D.; Robin, G.; Peltier, L.; Laheurte, P. In situ elaboration of a binary Ti-26Nb alloy by selective laser melting of elemental titanium and niobium mixed powders. *Mater. Sci. Eng., C* 2016, 62, 852–859.
10. Karre, R.; Niranjana, M. K.; Dey, S. R. First principles theoretical investigations of low Young's modulus beta Ti-Nb and Ti-Nb-Zr alloys compositions for biomedical applications. *Mater. Sci. Eng., C* 2015, 50, 52–58.
11. Gostin, P. F.; Helth, A.; Voss, A.; Sueptitz, R.; Calin, M.; Eckert, J.; Gebert, A. Surface treatment, corrosion behavior, and apatite-forming ability of Ti-45Nb implant alloy. *J. Biomed. Mater. Res., Part B* 2013, 101B (2), 269–278.
12. Ruan, J.; Yang, H.; Weng, X.; Miao, J.; Zhou, K. Preparation and characterization of biomedical highly porous Ti-Nb alloy. *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* 2016, 27 (4), 76.
13. Bartha, K., Veverková, A., Stráský, J., Veselý, J., Minárik, P., Corrêa, C. A., ... & Janeček, M. (2020). Effect of the severe plastic deformation by ECAP on microstructure and phase transformations in Ti-15Mo alloy. *Materials Today Communications*, 22, 100811.
14. D. De Fontaine, Mechanical instabilities in the b.c.c. Lattice and the beta to omega phase transformation, *Acta Metall.* 18 (1970) 275–279, [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(70\)90035-0](https://doi.org/10.1016/0001-6160(70)90035-0).
15. P. Zháňal, et al., Evolution of omega phase during heating of metastable beta titanium alloy Ti-15Mo, *J. Mater. Sci.* 53 (2018) 837–845, <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1519-2>.
16. M. Tane, Y. Okuda, Y. Todaka, H. Ogi, A. Nagakubo, Elastic properties of single-crystalline  $\omega$  phase in titanium, *Acta Mater.* 61 (2013) 7543–7554, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.08.036>.
17. W. Xu, et al., On the formation of an ultrafine-duplex structure facilitated by severe shear deformation in a Ti-20Mo  $\beta$ -type titanium alloy, *Acta Mater.* 60 (2012) 5067–5078, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.05.042>.
18. I.P. Semenova, G.I. Raab, L.R. Saitova, R.Z. Valiev, The effect of equal-channel angular pressing on the structure and mechanical behavior of Ti-6Al-4V alloy, *Mater. Sci. Eng. A* 387–389 (2004) 805–808, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2004.02.093>.
19. L.R. Saitova, H.W. Höppel, M. Göken, I.P. Semenova, R.Z. Valiev, Cyclic deformation behavior and fatigue lives of ultrafine-grained Ti-6Al-4V ELI alloy for medical use, *Int. J. Fatigue* 31 (2009) 322–331, <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2008.08.007>.



20. K. Václavová, et al., Ultra-fine grained microstructure of metastable beta Ti-15Mo alloy and its effects on the phase transformations, *IOP Conf Ser. Mater. Sci. Eng.* 194 (2017) 012021, , <https://doi.org/10.1088/1757-899X/194/1/012021>.
21. J. Šmilauerová, et al., Ordered array of particles in  $\beta$ -Ti matrix studied by small-angle X-ray scattering, *Acta Mater.* 81 (2014) 71–82, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.06.042>.
22. Guo, S., Meng, Q., Zhao, X., Wei, Q., & Xu, H. (2015). Design and fabrication of a metastable  $\beta$ -type titanium alloy with ultralow elastic modulus and high strength. *Scientific reports*, 5(1), 1-8.
23. Matlakhova, L. A., Matlakhov, A. N., Monteiro, S. N., Fedotov, S. G. & Goncharenko, B. A. Properties and structural characteristics of Ti-Nb-Al alloys. *Mater. Sci. Eng. A* 393, 320–326 (2005).
24. Hao, Y. L. et al. Effect of Zr and Sn on Young's modulus and superelasticity of Ti-Nb-based alloys. *Mater. Sci. Eng. A* 441, 112–118 (2006).
25. Hao, Y. L. et al. Young's modulus and mechanical properties of Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr in relation to  $\alpha$  martensite. *Metall. Mater. Trans. A* 33, 3137–3144 (2002).
26. Matsumoto, H., Watanabe, S. & Hanada, S. Beta TiNbSn alloys with low Young's modulus and high strength. *Mater. Trans.* 46, 1070–1078 (2005).
27. Guo, S. et al. Suppression of isothermal omega phase by dislocation tangles and grain boundaries in metastable beta-type titanium alloys. *J. Alloy Compd.* 550, 35–38 (2013).
28. Lin, J., Ozan, S., Li, Y., Ping, D., Tong, X., Li, G., & Wen, C. (2016). Novel Ti-Ta-Hf-Zr alloys with promising mechanical properties for prospective stent applications. *Scientific reports*, 6, 37901.
29. Li, Y., Wong, C. S., Xiong, J. & Hodgson, P. D. Wen, Cuie. Cytotoxicity of titanium and titanium alloying elements. *J. Dent. Res.* **89**, 493–497 (2010).
30. Nii, Y., Arima, T. H., Kim, H. Y., & Miyazaki, S. (2010). Effect of randomness on ferroelastic transitions: Disorder-induced hysteresis loop rounding in Ti-Nb-O martensitic alloy. *Physical Review B*, 82(21), 214104.
31. Tahara, M., Kim, H. Y., Inamura, T., Hosoda, H., & Miyazaki, S. (2011). Lattice modulation and superelasticity in oxygen-added  $\beta$ -Ti alloys. *Acta materialia*, 59(16), 6208-6218.