



# PROPRIEDADES MICROESTRUTURAIS E MECÂNICAS DA LIGA BIOMÉDICA Ti-35Nb-7Zr LAMINADA A FRIO<sup>1</sup>

Marília Vasconcellos Agnesin<sup>2</sup>

Sergio Schneider<sup>3</sup>

Sandra Giacomini Schneider<sup>3</sup>

## Resumo

O principal objetivo desse trabalho foi avaliar as propriedades microestruturais e mecânicas da liga Ti-35Nb-7Zr, visando obter um módulo de elasticidade mais baixo para melhorar a compatibilidade mecânica com o osso (17-40 GPa). A liga Ti-35Nb-7Zr foi produzida em forno a arco sob atmosfera de argônio. Os lingotes obtidos, com diâmetro inicial de 18 mm, foram submetidos a tratamento térmico de solubilização, laminação a frio e tratamento de recristalização até a espessura final de 2 mm. Para caracterizar a microestrutura utilizou-se técnicas de microscopia óptica, difração de raios X e dureza. A caracterização mecânica foi feita por meio de ensaios de tração para determinação do limite de resistência, do limite de escoamento 0,2% off set, do módulo de elasticidade e alongamento. Os resultados de análises microestruturais indicam tratar-se de uma liga do tipo Ti- $\beta$ . Na condição solubilizada a liga possui dureza de 157 HV. Os valores de dureza nas condições: laminada a frio e recristalizada, foram 223 HV e 179 HV, respectivamente. As propriedades mecânicas limite de resistência (790 MPa) e limite de escoamento (606 MPa) foram maiores para a condição deformada, enquanto que o alongamento% (6%) foi menor comparados àqueles da condição recristalizada. Os resultados demonstram que a liga possui características para ser utilizada como biomaterial possuindo baixo módulo de elasticidade (60 GPa).

**Palavras-chave:** Ligas de Ti beta; Propriedades mecânicas; Módulo de elasticidade; Biomaterial.

## MICROSTRUCTURAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF BIOMEDICAL ALLOY Ti-35Nb-7Zr COLD ROLLING

### Abstract

The aim of this work was to evaluate microstructural and mechanical properties of the Ti-35Nb-7Zr alloy to obtain lower elastic moduli and to improve the mechanical compatibility with the bone (17-35 GPa). Ti-35Nb-7Zr was produced in fusion by arc melting under argon atmosphere. The ingots, with the initial diameter of 18 mm were submitted to solution heat treatment, cold rolling until 2 mm of thickness and recrystallization treatment. The microstructural analyses were performed using Optical Microscopy, X-ray diffraction and hardness test. The mechanical characterization was evaluated through uniaxial tensile tests. The results of the microstructural analyses indicated that alloy is Ti- $\beta$ . Vickers hardness value for Ti-35Nb-7Zr in the  $\beta$ -solution treated condition was 157 HV. The values in the other conditions, cold rolling and recrystallization, were 223 and 179 HV, respectively. The highest values of the tensile strength (790MPa) and yield strength (606MPa) were obtained to cold rolling condition, mean while the lowest elongation (6%) compared to recrystallization condition. The results showed that Ti-35Nb-7Zr alloy can be considerable adequate to biomedical application because presented the low elastic modulus (60 GPa).

**Key words:** Ti- $\beta$  alloys; Ti-Nb-Zr; Mechanical properties; Microstructural properties.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 66º Congresso Anual da ABM, 18 a 22 de julho de 2011, São Paulo, SP, Brasil.

<sup>2</sup> Aluna de graduação/EEL – Escola de Engenharia de Lorena

<sup>3</sup> Professor/EEL – Escola de Engenharia de Lorena.

## 1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de “novos materiais” para aplicação na área biomédica abrange uma classe ampla de substâncias, naturais ou sintéticas, com propriedades mecânicas, físicas e químicas adequadas à recuperação das funções originais do tecido, órgão ou sistema na forma de implantes (próteses ou dispositivos extracorpóreos) sem lhes causar nenhum efeito nocivo.<sup>(1)</sup>

As ligas Ti, dentre os materiais metálicos para aplicação biomédica, destacam-se por apresentarem baixos módulos de elasticidade quando comparadas aos materiais convencionais. Pesquisas recentes dedicadas à exploração de ligas de Ti do tipo  $\beta$  (Ti- $\beta$ ) demonstram que essas possuem propriedades superiores, tais como, superelasticidade, memória de forma, módulo de elasticidade mais baixo, biocompatibilidade satisfatória, e melhor capacidade de conformação comparada às outras ligas de Ti, do tipo  $\alpha$  e  $\alpha+\beta$ .<sup>(2)</sup>

As propriedades mecânicas das ligas Ti- $\beta$  são fortemente dependentes de algumas fases (por exemplo, fase  $\omega$  e a fase martensita  $\alpha'$ ).<sup>(2)</sup> Tratamentos térmicos e processamentos mecânicos são métodos eficazes para controlar a microestrutura das ligas Ti- $\beta$ .<sup>(3)</sup> O resfriamento em água (Water Quenching – WQ) a partir do campo  $\beta$ , o envelhecimento e as deformações aplicadas formam fases metaestáveis, tais como a martensita hexagonal  $\alpha'$ , a ortorrômbica  $\alpha''$  e a fase  $\omega$  nas ligas de titânio.<sup>(4)</sup> As ligas de Ti- $\beta$  exibem duas fases estáveis, em altas temperaturas a fase  $\beta$  (cúbica de corpo centrado - ccc) e em temperaturas mais baixas a fase  $\alpha$  (hexagonal compacta - hc) e três fases metaestáveis:  $\alpha'$ ,  $\alpha''$  e fase  $\omega$ .<sup>(4,5)</sup>

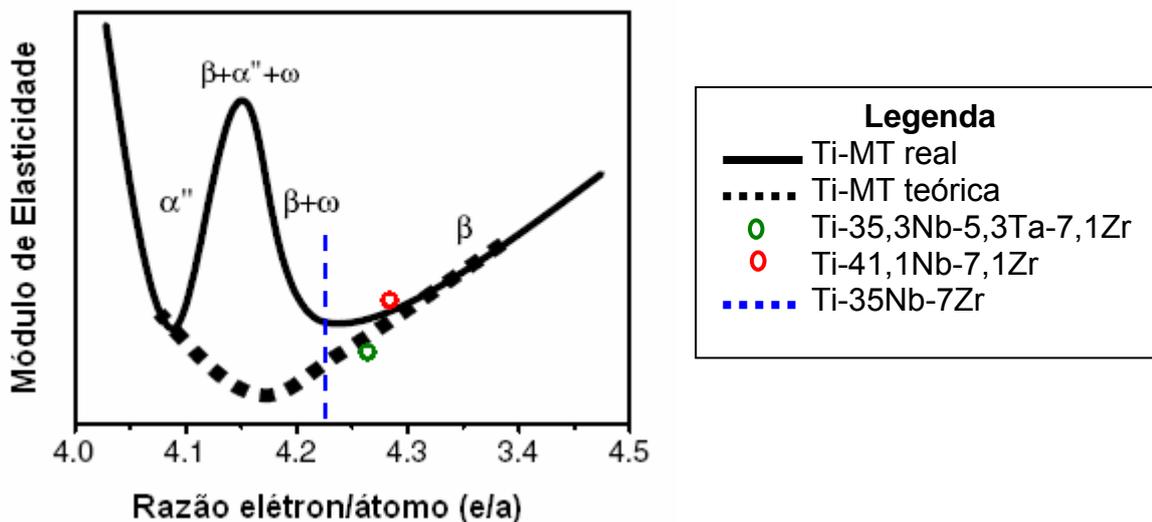
Os resultados de pesquisas de ligas Ti- $\beta$  para aplicação ortopédica demonstram que os sistemas Ti-Nb-Zr e Ti-Nb-Zr-Ta, possuem características mais apropriadas devido à não citotoxicidade de seus elementos. O Nb e o Ta são estabilizadores da fase  $\beta$  nas ligas de Ti, atuando na formação de uma solução sólida homogênea, enquanto o Zr age como elemento neutro na formação de solução sólida das fases  $\alpha$  e  $\beta$ .<sup>(6)</sup>

As propriedades mecânicas e químicas são as de maior importância para aplicações biomédicas.<sup>(7)</sup> Deve-se ressaltar a importância da compatibilidade das propriedades mecânicas entre os dispositivos e o meio receptor, principalmente quanto ao módulo elástico, o qual deve ser o mais próximo possível ao do osso para minimizar eventual perda do implante devido à incompatibilidade mecânica entre as partes.

Em termos biológicos, o módulo de elasticidade é um fator determinante na fixação do osso, pois uma grande diferença entre os módulos de elasticidade osso-implante irá favorecer a reabsorção do osso e, como consequência, a perda do implante.<sup>(8)</sup>

O módulo de elasticidade é uma propriedade intrínseca do material e está relacionada às forças e à densidade de ligações entre os átomos. O parâmetro eletrônico  $e/a$  (razão elétron por átomo), que representa a relação entre as fases e o valor do módulo de elasticidade, é usado em projetos de desenvolvimento de novas ligas binárias Ti-MT (metal de transição).<sup>(6)</sup> De acordo com o apresentado na literatura por Hao et al.<sup>(9)</sup>, e ilustrado esquematicamente na Figura 1,<sup>(9-10)</sup> o menor módulo teoricamente (linha pontilhada em preto) seria obtido para uma liga com  $e/a$  de 4,17 desde que as fases  $\omega$  e  $\alpha''$  fossem evitadas.

A Figura 1 mostra a posição teórica (linha tracejada azul) para a composição Ti-35Nb-7Zr ( $e/a = 4,22$ ) objeto desse trabalho e também os valores experimentais das ligas Ti-35,3Nb-5,3Ta-7,1Zr e Ti-41,1Nb-7,1Zr publicados por Elias et al.<sup>(10)</sup>



**Figura 1.** Representação dos valores experimentais e teóricos da variação do módulo de elasticidade com a razão  $e/a$  para os sistemas Ti-Nb-Zr-(Ta)<sup>(10)</sup> e binários Ti-MT, respectivamente.<sup>(9)</sup>

Este trabalho compreende o estudo da produção (fusão e laminação a frio), caracterização microestrutural e mecânica da liga Ti-35Nb-7Zr, cujos resultados trarão informações complementares importantes aos estudos que vêm sendo desenvolvidos pelo Grupo de Biomateriais da EEL.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 Obtenção da Liga – Fusão e laminação

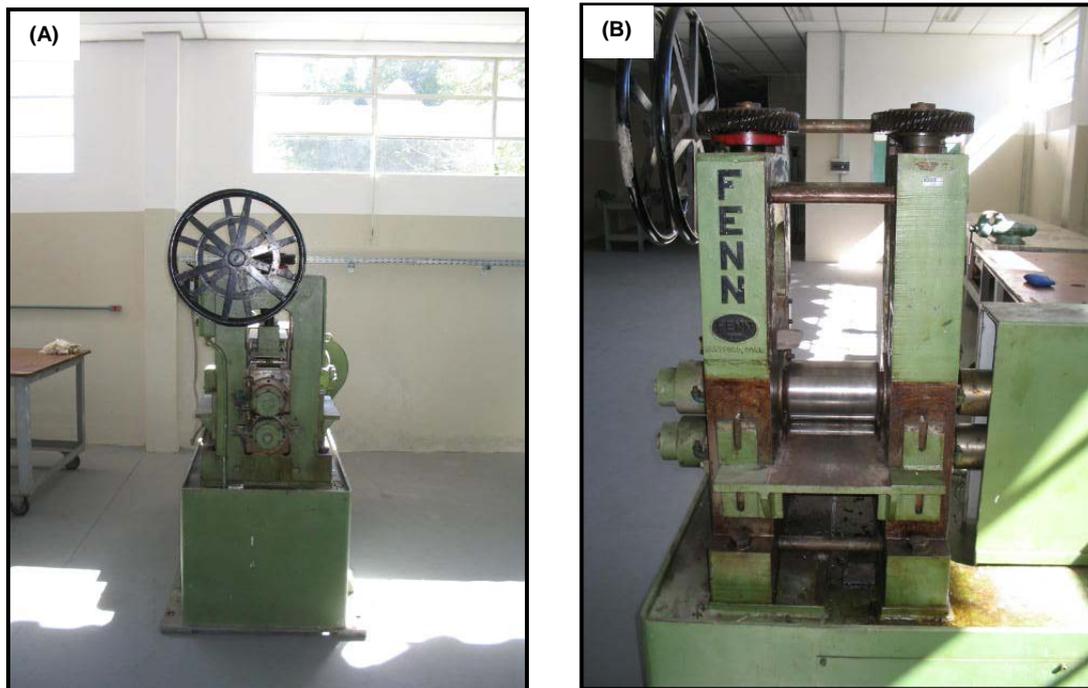
A liga Ti-35Nb-7Zr foi produzida em forno a arco voltaico, com eletrodo não consumível de tungstênio, sob atmosfera de argônio (99% de pureza) em cadinho de cobre refrigerado a água.

Foram utilizadas, como material de partida, chapas de Ti, Nb e Zr de pureza comercial, com espessura de 2 mm a 3 mm, previamente cortadas e decapadas (HF e HNO<sub>3</sub>). O material limpo foi pesado em balança analítica Metler Hk60 (precisão de 0,0001g) nas proporções adequadas à obtenção de lingotes de aproximadamente 65 g.

A fusão do material foi realizada em múltiplas etapas (5 fusões e 8 passes) para garantir a homogeneidade da liga, sob pressão de 150 Torr e uma corrente de aproximadamente 400A. Além disso, as ligas foram pesadas antes e depois da fusão para apurar possíveis perdas de massa.

Os lingotes foram decapados e encapsulados a vácuo em tubos de quartzo, passando em seguida por um tratamento de homogeneização (1.000°C/2h, resfriamento em água). Em seguida os materiais foram laminados a frio até a espessura final de 2 mm totalizando redução em área da ordem de 80%.

O processo de laminação a frio foi realizado utilizando-se um laminador de pequeno porte FENN, modelo Horsburg 7”, pertencente ao Departamento de Mecânica e Aeronáutica do Instituto Tecnológico de Aeronáutica – ITA. As etapas de redução (passes) foram executadas obedecendo um critério de variação máxima de 20% de redução em área. Após a laminação, os materiais foram encapsulados mais uma vez e recristalizados a 1.000°C/2h e resfriados em água (WQ).



**Figura 2.** Vista lateral (A) e frontal (B) do laminador de pequeno porte FENN, modelo Horsburg 7<sup>o</sup>, pertencente ao Departamento de Mecânica e Aeronáutica do Instituto Tecnológico de Aeronáutica – ITA.

## 2.2 Caracterização Microestrutural da Liga

Para caracterizar a microestrutura da liga Ti-35Nb-7Zr foram empregadas técnicas de microscopia óptica, difração de raios X, ensaio de dureza Vickers.

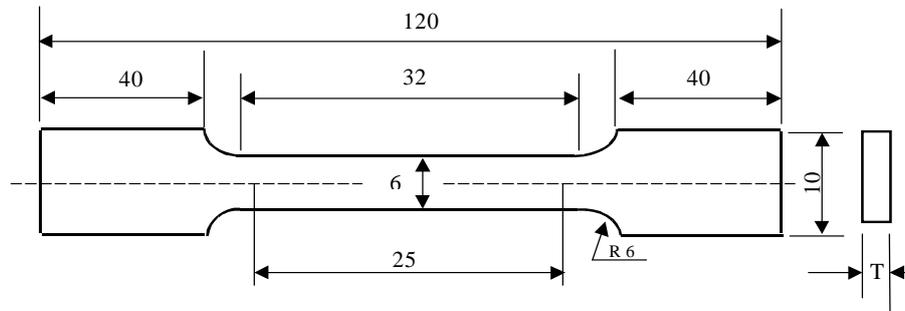
Para as análises de microscopia óptica as amostras foram preparadas utilizando-se técnicas convencionais de metalografia, compreendendo: embutimento; lixamento; polimento utilizando solução contendo 260 ml de sílica coloidal OPS, 40 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30%, 0,5 ml de HF e 1 ml de HNO<sub>3</sub>. As amostras foram retiradas nas diferentes etapas do processo (solubilizada, laminada e recristalizada). Para revelar a microestrutura, após o polimento as amostras foram atacadas quimicamente com a solução “Kroll” modificada (3 ml HF + 8 ml HNO<sub>3</sub> + 100 ml H<sub>2</sub>O). As imagens foram obtidas empregando-se microscópio óptico Leica DMIRM com Câmara digital SCC-131 acoplada e programa de aquisição de imagem Leica Qwin.

A difratometria de raios X foi realizada em um equipamento da marca *Shimadzu* modelo XRD-6000 (DEMAR/EEL) com passo angular de 0,05°, partindo de 30° até 100°, empregando a voltagem no tubo de raios X de 40 kV e amperagem de 30 mA. A velocidade de varredura foi ajustada para 2°/min, com tempo de residência, em cada passo, de 3s. As medidas de difração de raios X, realizadas à temperatura ambiente, foram obtidas a partir de pó das ligas empregando-se radiação CuK<sub>α</sub> de comprimento de onda 1,540598 Å.

As amostras das condições solubilizada, laminada e recristalizada, preparadas para microscopia óptica, foram utilizadas no ensaio de dureza Vickers. As medidas de dureza foram realizadas em equipamento MICROMET 2004 da BUEHLER, cujos valores médios foram obtidos a partir de um número mínimo de 15 medições para cada amostra.

## 2.3 Caracterização Mecânica

As propriedades mecânicas do material tais como limite de escoamento, limite de resistência, alongamento e módulo de elasticidade foram obtidas por meio de ensaio de tração uniaxial, em que as dimensões e configuração dos corpos-de-prova estão mostradas na Figura 3, em conformidade com a norma ASTM E 8M-97. **Colocar na lista de referências**



T = espessura

**Figura 3.** Desenho esquemático dos corpos de prova para ensaio de tração.

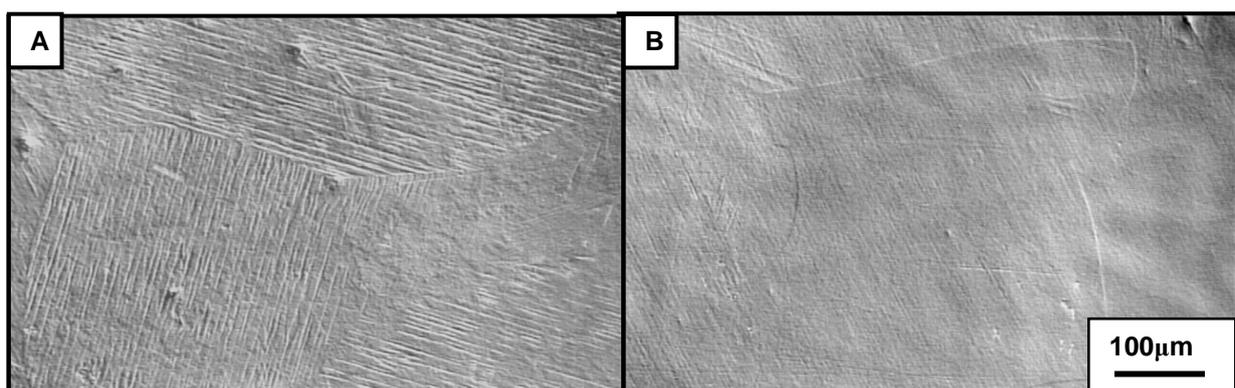
Os ensaios mecânicos foram realizados na EEL/DEMAR utilizando-se a máquina servo-hidráulica MTS modelo 810.23M com capacidade de 250 kN. Para aquisição dos dados de deformação foi utilizado o extensômetro modelo MTS 634.12F21.

## 3 RESULTADOS

### 3.1 Resultados da Caracterização Microestrutural

#### 3.1.1 Microscopia óptica

A liga Ti-35Nb-713Zr solubilizada (TS- $\beta$  WQ) e recristalizada (TR- $\beta$  WQ), ambas a 1.000°C/2h resfriada em água, apresentam microestrutura uniforme e isenta de segregações, como pode ser observado na Figura 4.

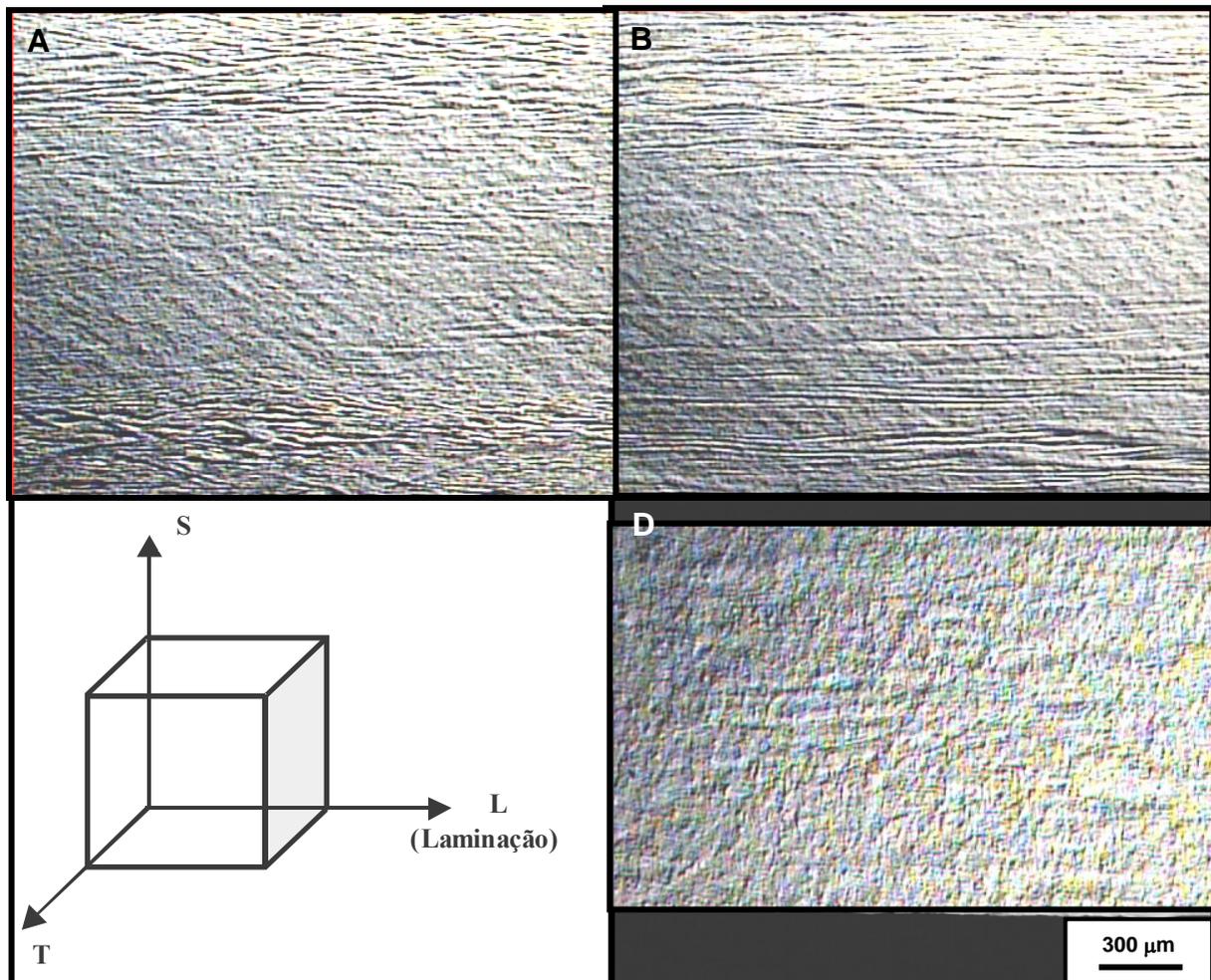


**Figura 4.** Micrografias ópticas da liga Ti-35 Nb-7Zr (A) solubilizada e (B) recristalizada a 1.000°C/2h WQ.

Trata-se de uma microestrutura martensítica típica dessa classe de materiais (Ti  $\beta$ ) na condição resfriada em água. No entanto, as microestruturas possuem características bifásicas em que estão presentes as fases  $\alpha''$  e  $\beta$ , em que prevalece a fase martensítica  $\alpha''$ .

A Figura 5 mostra as micrografias ópticas da liga Ti-35Nb-7Zr laminada a frio de

acordo com os planos e direções da laminação (Figura 5C), adotados para a análise microestrutural.



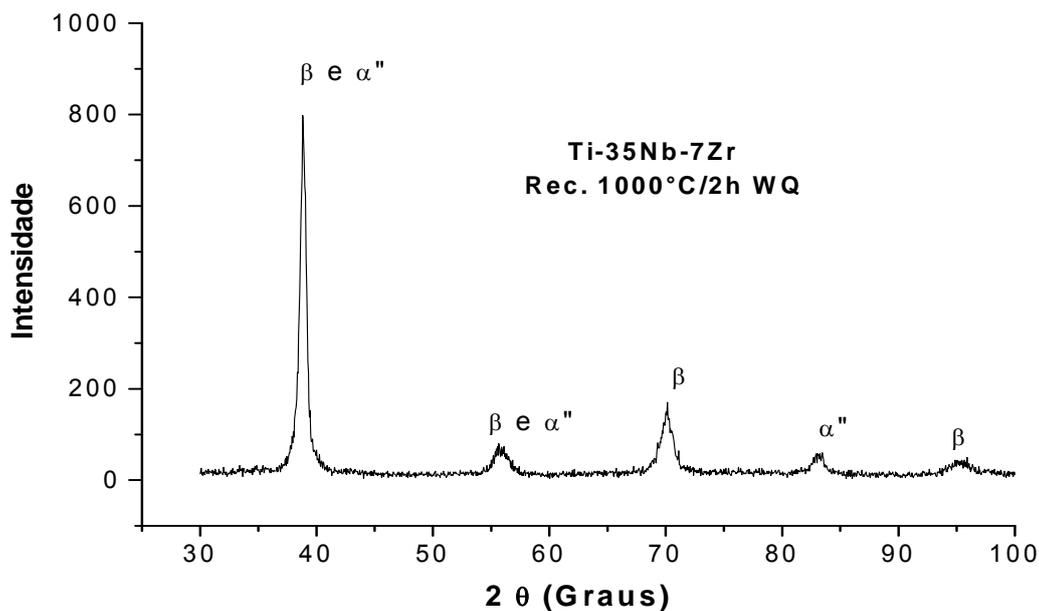
**Figura 5.** Micrografias ópticas da liga Ti-35Nb-7Zr laminada a frio nas seguintes orientações: (A) SL; (B) LT; (D) ST e (C) esquema dos planos e direções.

Na Figuras 5 (A), (B) e (D) são mostradas, respectivamente, as orientações SL, LT e ST. Nota-se os grãos deformados assumindo uma orientação preferencial, mais evidente na Figura 5 (B), característica do processo de conformação por laminação a frio.

Após tratamento de recristalização as marcas de deformação foram eliminadas e a microestrutura tornou-se homogênea em todas as direções de laminação (Figura 4 B).

### 3.1.2 Difração de raios X

A difração de raios X foi realizada para a liga recristalizada a 1.000°C/2h WQ, buscando identificar as fases presentes e esse resultado é mostrado na Figura 6.



**Figura 6.** Difração de raios X da liga Ti-35Nb-7Zr recristalizadas a 1.000°C/2h WQ.

Para a análise desses resultados vale lembrar as seguintes dificuldades inerentes à identificação das fases:

- o elemento predominante na amostra, o titânio, apresenta baixo espalhamento de raios X, devido ao baixo número atômico ( $Z=22$ );
- as fases a serem investigadas ( $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha''$ ,  $\beta$  e  $\omega$ ) possuem diversas reflexões coincidentes;
- como essas fases não estão catalogadas na forma de ligas, para a análise da estrutura cristalina das ligas foi necessário partir das estruturas do Ti.

Os picos apresentados na difração de raios X são característicos da fase  $\beta$  e  $\alpha''$ , não sendo possível identificar nenhuma outra fase. Com base nesses resultados e nas observações das microestruturas pode-se dizer que a liga Ti-35Nb-7Zr é formada por essas duas fases.

### 3.1.3 Dureza Vickers ( $\text{kgf/mm}^2$ )

Os resultados de dureza Vickers encontram-se reunidos na Tabela 1.

**Tabela 1.** Valores médios de dureza Vickers da liga Ti-35Nb-7Zr nas condições do processamento: solubilizada, laminada e recristalizada

Condição	Dureza Vickers ( $\text{kgf/mm}^2$ )			
	Direção L	Direção T	Direção S	Média
Solubilizada 1000°C/2h WQ	157 ± 7			
Laminada a frio	222 ± 7	227 ± 6	221 ± 7	223 ± 2
Recristalizada 1000°C/2h WQ	177 ± 8	180 ± 8	178 ± 5	179 ± 4

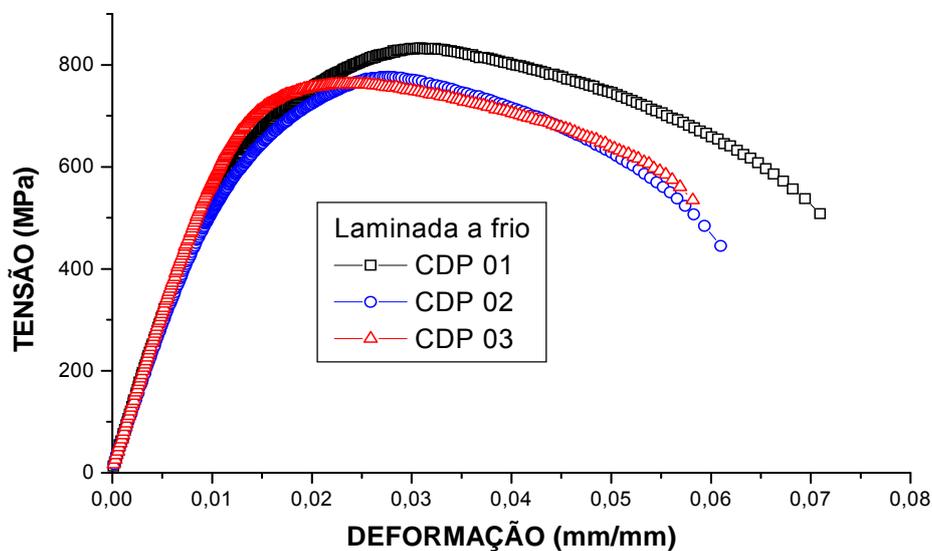
Observa-se que o maior valor médio de dureza foi obtido para a condição laminada a frio 223 HV, de acordo com o esperado devido às tensões internas inerentes ao processo de laminação.

A variação dos valores de dureza encontrados entre as condições solubilizada e recristalizadas está associada às diferenças morfológicas da martensita apresentada nas Figura 4.

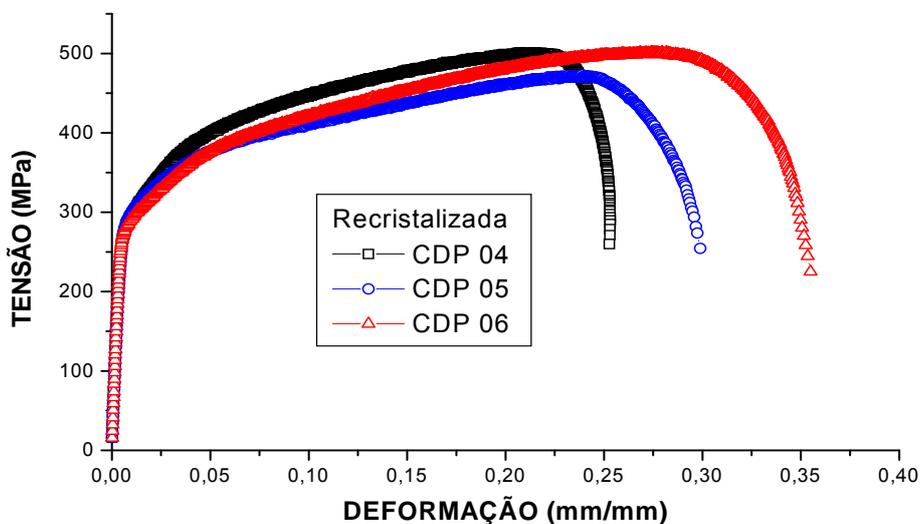
## 1.2 Resultados da Caracterização Mecânica

Foram realizados três ensaios de tração para cada condição. As Figuras 7 e 8 mostram curvas do comportamento em tração da liga Ti-35Nb-7Zr nas condições laminadas a frio e recristalizada, respectivamente.

A partir das curvas tensão x deformação foram obtidos os valores médios das propriedades mecânicas, apresentados na Tabela 2.



**Figura 7.** Curvas tensão-deformação da liga Ti-35Nb-7Zr laminada a frio.



**Figura 8.** Curvas tensão-deformação da liga Ti-35Nb-7Zr recristalizada 1.000°C/2h WQ.

**Tabela 2.** Valores médios das propriedades mecânicas das ligas Ti-35Nb-7Zr nas condições laminada a frio e recristalizada

Propriedades Mecânicas	Ti-35Nb-7Zr Laminada a frio	Ti-35Nb-7Zr Rec. 1000°C/2h WQ
Limite de resistência (MPa)	790±34	490±17
Limite de escoamento (MPa)	606±55	275±4
Módulo de elasticidade (GPa)	60±2	65±3
Alongamento (%)	6±1	29±5

Comparando-se as condições avaliadas percebem-se diferenças significativas em termos de resistência mecânica, tanto no limite de escoamento quanto no limite de resistência, bem como na ductilidade (alongamento na ruptura). Em outras palavras, o processo de recristalização promove o aumento de ductilidade e a perda de resistência. A liga recristalizada aumenta em cinco vezes o alongamento (de 6% para 30%) enquanto que o limite de escoamento cai mais da metade de seu valor (de 606 para 275) e o limite de resistência sofre uma redução bastante significativa de aproximadamente 300 MPa (de 790 MPa para 490 MPa). No entanto, a rigidez da liga é praticamente igual, para ambas as condições de processamento termomecânico, sendo definida em termos do módulo de elasticidade, cujos valores encontram-se próximos de 60 GPa.

#### 4 DISCUSSÃO

O Zr é considerado como elemento neutro na estabilidade das fases, mas, em ligas de Ti-Nb-Zr, ele pode tornar-se um estabilizador da fase  $\beta$  em função da maior quantidade de Nb na liga <sup>(2)</sup>. Os resultados microestruturais obtidos nesse trabalho estão de acordo com essa observação, pois, a liga Ti-35Nb-7Zr apresentou características bifásicas com a presença das fases  $\beta$  (ccc) e  $\alpha''$  (ortorrômbica), não sendo possível identificar a presença da fase  $\omega$  (hc). No entanto, considerando-se os resultados das propriedades mecânicas, é possível que essa fase não tenha se formado durante o resfriamento, uma vez que as fases  $\omega$  e  $\alpha''$  são mutuamente excludentes.<sup>(9)</sup>

O baixo valor do módulo de elasticidade encontrado para a liga (~60 MPa) está diretamente relacionado às fases presentes  $\beta$  (ccc) e  $\alpha''$  (ortorrômbica), pois a força de ligação entre os átomos é menor para essas estruturas em relação às fases  $\alpha$  (hc) e  $\omega$  (hc).<sup>(11)</sup>

#### 5 CONCLUSÃO

A partir dos resultados deste trabalho pode-se concluir que a liga Ti-35Nb-7Zr possui rigidez próxima à encontrada para os ossos ( $E=35\text{GPa}$ ) e bem abaixo de outros tipos de ligas convencionais usadas em implantes tais como: Ti6Al4V e aço inox, cujos módulos são da ordem de 110 GPa e 185 GPa respectivamente.

A liga Ti-35Nb-7Zr apresenta boa capacidade de conformação a frio, sendo possível uma redução de aproximadamente 80%.

#### Agradecimentos

Os autores agradecem à Fapesp pelo suporte financeiro concedido para a realização deste trabalho e ao ITA por disponibilizar a utilização do laminador.



## REFERÊNCIAS

- 1 WILLIAMS, D. F. The science and applications of biomaterials. *Advances in Materials Technology Monitor*, v. 1, n.2, p. 1-10, 1994.
- 2 ABDEL-HADY, M.; HINOSHITA, K.; FUWA, H.; MURATA, Y.; MORINAGA, M. Change in anisotropy of mechanical properties with  $\beta$ -phase stability in high Zr-containing Ti-based alloys. *Materials Science and Engineering A*, v 480, p 167-174, 2008.
- 3 NIINOMI, M. Mechanical properties of biomedical titanium alloys. *Materials Science and Engineering A*, v. 243, p.231-236, 1998.
- 4 MANTANI, Y.; TAJIMA, M. Effect of ageing on internal friction and elastic modulus of Ti-Nb alloys. *Materials Science and Engineering A*, v. 442, p. 409-413, 2006.
- 5 LAHEURTE, P.; EBERHARDT, A.; PHILIPPE, M. J. Influence of the microstructure on the pseudoelasticity of a metaestable beta titanium alloy. *Materials Science and Engineering A*, v. 396, p. 223- 230, 2005.
- 6 ZHOU, Y. L.; NIINOMI, M.; AKAHORI, T. Effects of Ta content on Young's modulus and tensile properties of binary Ti-Ta alloys for biomedical applications. *Materials Science & Engineering A*, 371, p. 283-290, 2004.
- 7 RATNER, B. D.; HOFFMAN, A. S.; SCHOEN, F. J.; LEMONS, J.E., *Biomaterials Science – An Introduction to Materials in Medicine*, San Diego: Academic Press, p. 1-2, 6, 40-47, 1996.
- 8 TANG X., AHMED T.; RACK H.J. Phase transformations in Ti-Nb-Ta and Ti-Nb-Ta-Zr alloys, *Journal of Materials Science*, v. 35, p. 1805-1811, 2000.
- 9 HAO, L. Y., LI, S. J., ZHENG, C. Y., E YANG, R. Elastic deformation behaviour of Ti-24Nb-4Zr-7.9Sn for biomedical application. *Acta Biomaterialia*, v. 3, p. 277-282, 2007.
- 10 ELIAS, L.M.; SCHNEIDER, S.G ; SCHNEIDER, S. ; SILVA, H.M.; MALVISI, F. Microstructural and mechanical characterization of biomedical Ti-Nb-Zr(-Ta) alloys. *Materials Science and Engineering A* , v. 432 , p.108-112, 2006.
- 11 ZHOU, Y. L.; NIINOMI, M.; AKAHORI, T. Decomposition of martensite  $\alpha''$  during aging treatments and resulting mechanical properties of Ti-Ta alloys, *Materials Science and Engineering A*, v. 371, 283-290, 2004.