

ESTUDO DA METALURGIA FÍSICA DO TITÂNIO E SUAS LIGAS PARA USO EM BIOMATERIAIS

Matheus Swietlicki Esteves de Paiva – theo-esteves@hotmail.com

Prof. Doutor Jan VataVuk (Orientador) – jan.vataVuk@mackenzie.br

RESUMO

Este estudo tem como objetivo a compreensão das propriedades metalúrgicas de titânio e suas ligas para aplicação como biomateriais. Foi realizada uma comparação baseada em revisão de literatura entre as ligas Ti-6Al-4V e Ti-13Nb-13Zr e foi realizada caracterização da liga Ti-6Al-4V. O estudo permitiu a compreensão quanto a alotropia do Ti e uma comparação entre suas duas fases em termos de dureza e estrutura.

O estudo apresenta as características que tornam o titânio e suas ligas aplicáveis ao âmbito de biomateriais, e apresenta alguns resultados experimentais dos efeitos dos tratamentos térmicos na distribuição de fases da liga Ti-6Al-4V além das características mecânicas resultantes destes tratamentos em termos de dureza.

Palavras-chave: Biomateriais. Ligas de titânio. Propriedades mecânicas.

PHYSICAL METALURGY STUDY OF TITANIUM AND IT'S ALLOYS FOR BIOMATERIAL USES

ABSTRACT

This study aims to understand the metallurgical properties of titanium and its alloys for application as biomaterials. A comparison based on a literature review was performed between Ti-6Al-4V and Ti-13Nb-13Zr alloys and characterization of Ti-6Al-4V alloy was performed. The study assesses the understanding of Ti allotropy and a clear comparison between its two phases in terms of ductility, hardness, and structure.

The study presents the characteristics that make titanium and its alloys applicable in the field of biomaterials, and presents some experimental results of the effects of heat treatments on the phase distribution of the Ti-6Al-4V alloy, in addition to the mechanical characteristics resulting from these treatments in terms of hardness

Key-words: Biomaterials, Titanium alloys, Mechanical properties

1 INTRODUÇÃO

Os materiais metálicos são abundantes e abrangentemente aplicados no mundo moderno, sendo o titânio comercialmente puro Ti (cp) e em forma de ligas, um elemento metálico de destaque em relação aos demais devido a suas excelentes propriedades mecânicas, além de ser um elemento de considerável presença no planeta, compondo 0,63% da crosta terrestre. (ALENCAR, 2002). A versatilidade do Titânio permite que o mesmo seja utilizado para diversas aplicações, incluindo aplicações biológicas, sendo o mercado de biomateriais cada vez mais amplo e com demandas maiores em termos de qualidade e propriedades. Devido a isso, existe a necessidade de compreender as propriedades do titânio e suas ligas com o objetivo de dar continuidade a evolução das aplicações e propriedades do mesmo no âmbito biológico.

Um biomaterial tem como principal objetivo, atuar em um sistema biológico, cumprindo uma determinada função que auxilie na recuperação, restauração ou manutenção deste sistema, inclusive substituindo partes danificadas, como é o caso em próteses ortopédicas.

Para que tal finalidade seja possível de ser alcançada, o material a ser aplicado, deve atender a determinados pré-requisitos em termos de características e propriedades, sendo os dois principais a biocompatibilidade e a biofuncionalidade, ou seja, o material deve ser compatível com o sistema biológico e ao mesmo tempo, ser capaz de corresponder a funcionalidade e solicitações as quais o material será submetido no sistema. (BENTO, 2000).

Outros pré-requisitos importantes são a estabilidade química, propriedades mecânicas adequadas e resistência à corrosão, de modo a evitar degradação do material em contato com sistemas biológicos, o que pode gerar processos inflamatórios, tóxicos e alérgicos. (RATNER et al., 2004).

Tomando como base estes requisitos, o titânio tornou-se muito popular no setor de biomateriais, pois é um material bio-inerte que com o devido tratamento, torna-se mecanicamente compatível tanto em sua interface com o sistema biológico, quanto para as solicitações as quais é submetido e possui uma baixa densidade o que lhe confere alta resistência/peso, além de ser quimicamente estável e resistente a corrosão. (PIRES, 2005).

Com o tempo o Ti (cp) foi substituído pela liga Ti-6Al-4V, devido a melhores propriedades em comparação ao Ti (cp) com uma excelente resistência à fratura por fadiga e à corrosão. Com o advento de novas pesquisas, a liga Ti-13Nb-13Zr foi desenvolvida e demonstrou-se promissora para aplicações como biomaterial.

Uma das aplicações mais populares e importantes do titânio como biomaterial são as próteses ortopédicas, que evoluíram conforme a ciência e tecnologia progrediram chegando a necessidades atuais, com demandas e níveis de qualidade exigidos maiores, mais refinados e normatizados. Além disso a busca por biofuncionalidade e biocompatibilidade evoluiu para se alcançar a bioatividade.

Com a finalidade de existir novamente uma evolução das próteses de ligas de titânio é necessário que haja uma base sólida que permita, o aprimoramento das próteses ortopédicas de liga de titânio, de modo a obter a construção do conhecimento, assim sendo, é exigida a comparação entre as demais ligas e elementos utilizados em próteses ortopédicas, sendo as ligas Ti-6Al-4V e Ti-13Nb-13Zr os principais objetos de estudo deste trabalho.

Com o avanço da ciência, tecnologia e medicina houve uma melhora na qualidade de vida humana, em grande parte, devido à evolução dos biomateriais utilizados em ortopedia, atendimento odontológico, administração de medicamentos, engenharia de tecidos de pele, dispositivos cardiovasculares e instrumentos cirúrgicos. (KAUR; SINGH.,2019). Porém como consequência disso, espera-se um envelhecimento e aumento na porcentagem da população que necessitará de próteses ortopédicas. Estima-se que o número de artroplastias totais de quadril até 2030 chegará a 572.000 procedimentos e o número de substituição total de joelho subirá para 3,48 milhões, além de situações em que fraturas, doenças degenerativas e tumores podem danificar a estrutura óssea tornando necessária a substituição por uma prótese ortopédica. (KURTZ et al.,2007). Estima-se que 90% da população com mais de 40 anos sofre de quadros em que tais fatores tornam necessárias próteses ortopédicas, sendo que a aplicação de biomateriais é responsável pela recuperação e auxílio de restauração das funcionalidades comprometidas. (GEETHA et al., 2009).

Conhecida a importância dos biomateriais, os materiais utilizados para próteses ortopédicas incluem o Ti (cp); Ti-6Al-4V; Ti-13Nb-13Zr, aço inoxidável austenítico 316L e ligas de cobalto-cromo. Enquanto a liga Ti-6Al-4V já é muito popular e aplicada no âmbito de próteses ortopédicas por suas propriedades mecânicas e resistência à corrosão e à fratura por fadiga, a liga Ti-13Nb-13Zr é muito promissora para aprimorar a tecnologia já existente para bioaplicações ortopédicas por também apresentar propriedades mecânicas adequadas, não ocasionar processos inflamatórios, tóxicos ou alérgicos nos sistemas biológicos e com os tratamentos adequados, aumentar a durabilidade da prótese, corroborando a necessidade de estudá-la em comparativo com os demais materiais para compreensão de suas propriedades.

Por tanto, este estudo tem como objetivo compreender claramente as propriedades das ligas Ti-6Al-4V e Ti-13Nb-13Zr para aprimorar as aplicações destas no campo de

biomateriais e para atingir tal finalidade, compará-las com as demais ligas e materiais utilizados para a mesma aplicação e caracterizar a liga Ti-6Al-4V elucidando quanto a metalurgia física do titânio em suas fases α e β .

2 REVISÃO DA LITERATURA

Um biomaterial é definido como qualquer material sintético ou natural, pertencente a uma das principais classes de materiais, que seja aplicado para uso em contato com sistemas biológicos, tanto *in vitro*, quanto *in vivo*. (RATNER et al., 2004).

A presença e aplicação de biomateriais é antiga, sendo datadas as primeiras aparições de biomateriais aplicados a 2000 a.C na forma de suturas de linho e ouro e até substituição de ossos em madeira no Antigo Egito, predecessoras a cochas utilizadas pelos maias para dentes artificiais em 600 a.C, em 200 a.C pelos franceses em ferro, aplicações na Europa durante a Idade Média, evoluindo até as proximidades da década de 1950 quando a confecção e estudo de biomateriais passou a ser mais sistematizada. Levando à definição de biomaterial aceita atualmente e à procura por melhores propriedades, com o objetivo inicial de obtenção de bioinércia seguidas de bioatividade e biomimética almejadas atualmente para a evolução dos biomateriais, contemplando todas as classes de materiais: Metálicos, Cerâmicos, Poliméricos, Compósitos e Avançados. (PIRES et al.,2015). Com enfoque nos materiais metálicos, os metais utilizados em implantes são Fe, Cr, Co, Ni, Ti, Ta, Mo. (BERTOL, 2008). A partir destes metais são confeccionadas as ligas para as bioaplicações. (Tabela 01)

Tabela 01- Metais e ligas e suas respectivas aplicações como biomateriais.

Metal ou liga	Aplicações
Aço inox 316L	Fixação de fraturas, <i>stents</i> , instrumentos cirúrgicos
CP-Ti, Ti-Al-V, Ti-Al-Nb, Ti-13Nb-13Zr, Ti-Mo-Zr-Fe	Substituição de ossos e articulações, implantes dentários, encapsulação de marca-passo
Co-Cr-Mo, Cr-Ni, Cr-Mo	Susbtituição de ossos e articulações, restaurações e implantes dentários, válvulas cardíacas
Ni-Ti	Placas ósseas, <i>stents</i> , fios ortodônticos
Ligas de ouro, amálgama de Hg-Ag-Sn	Restaurações dentárias
Prata	Agente antimicrobiano
Platina e Pt-Ir	Eletrodos

Fonte: Biomateriais: tipos, aplicações e mercado, 2015.

2.1 MATERIAIS METÁLICOS















Os materiais metálicos são substâncias inorgânicas, compostas de um ou mais elementos metálicos (metais), podendo conter alguns elementos não metálicos (ametais) regidos por ligações atômicas metálicas e com arranjos atômicos bem definidos e repetitivos (estrutura cristalina). Alguns exemplos de materiais metálicos são titânio, ferro, alumínio, cobalto, cromo, nióbio, zircônio, cobre. Os metais podem ser aplicados puros ou em forma de ligas existindo a distinção entre ligas ferrosas como é o caso do aço 316L e as ligas não ferrosas como as ligas Ti-6Al-4V e Ti-13Nb-13Zr.(SMITH et al.,2012).

2.1.1 Estruturas Cristalinas, Redes E Conceito De Célula Unitária

Um material é considerado cristalino quando seus átomos, são arranjos de modo periódico em grandes distâncias atômicas, como ocorre para metais Que possuem estruturas cristalinas e arranjos espaciais baseados em suas células unitárias, a menor porção repetitiva da estrutura cristalina. As estruturas cristalinas são regidas pelo conceito de redes cristalinas, nas quais os átomos são considerados como esferas rígidas dispostos de maneira organizada entre si, de modo que uma estrutura tridimensional de pontos coincida com as posições destes átomos .(CALLISTER, RETHWISCH.,2012, p.38-39).

O estabelecimento de parâmetros específicos de comprimento em relação aos eixos e ângulos entre eles, são construídos sete possíveis tipos de células unitárias com suas geometrias específicas. Estas sete células unitárias básicas determinam sete sistemas cristalinos simples, os quais variam dependendo do arranjo atômico ramificando-se em 14 redes que foram demonstradas por A. J. Bravais como capazes de descrever todas as possíveis redes cristalinas. Estas são conhecidas como redes de Bravais. (SMITH, HASHEMI.,2012, p.59). (Figura 01).

Figura 01 – As 14 redes ou sistemas de Bravais

SISTEMAS			
CÚBICO	TETRAGONAL	ORTORRÔMBICO	MONOCLÍNICO
 Cúbico simples	 Tetragonal simples	 Ortorrômico simples	 Monoclínico simples
 Cúbico de corpo centrado	 Tetragonal de corpo centrado	 Ortorrômico de base centrada	 Monoclínico de base centrada
	ROMBOÉDRICO	 Ortorrômico de corpo centrado	
	 Romboédrico		
	HEXAGONAL	 Ortorrômico de face centrada	
 Cúbico de face centrada	 Hexagonal		TRICLÍNICO
			 Triclínico

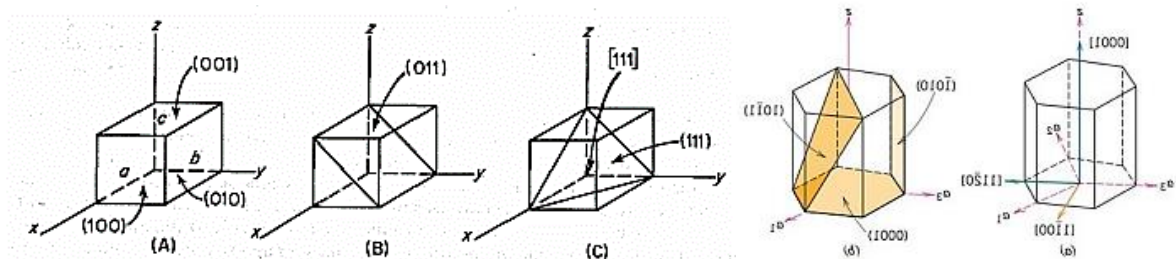
Fonte: Estrutura e Propriedades dos Materiais, 2011, p.33.

Existem três estruturas cristalinas que são comumente encontradas na maioria dos metais, são estas: Cúbica de Faces Centradas (CFC); Cúbica de Corpo Centrado (CCC); Hexagonal Compacta (HC). (CALLISTER, RETHWISCH.,2012, p.40). (tabela 02).

Ao se conhecer as famílias de planos existentes nas células unitárias é possível compreender seu funcionamento em termos de propriedades mecânicas. A seguir estão representadas as famílias de planos do sistema cúbico e hexagonal. (figura 02 e figura 03).

Figura 02-Planos das faces de uma célula cúbica (A); Plano (011) (B); Plano (111) (C)

Figura 03-Direções [0001],[1100],[1120] para célula hexagonal (a); Planos (0001);(1011);(1010) para célula hexagonal (b)



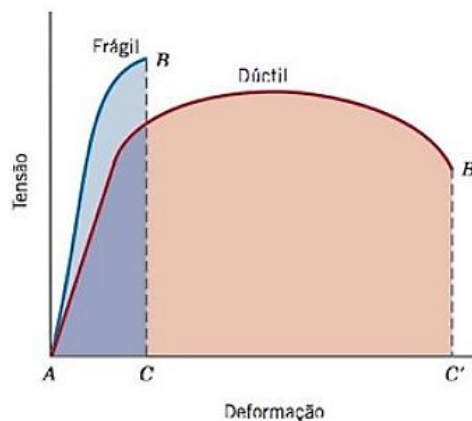
Fonte figura 02: Princípios de Metalurgia Física, 1973, p.14.

Fonte figura 03: Ciência e Engenharia de Materiais Uma Introdução, 2012, p.52.

2.1.2 Deformação E Propriedades Mecânicas

A deformação mecânica é a resposta de um material a uma determinada força aplicada, sendo regida por dois regimes fundamentais, o regime elástico e o regime plástico. No regime elástico a deformação ocasionada pela aplicação de uma força, é proporcional a mesma, e ao cessar a aplicação desta, a peça ou corpo de prova retorna ao seu estado original. A deformação plástica não é proporcional a força aplicada, sendo a deformação plástica permanente. (CALLISTER, RETHWISCH., 2012, p.139). A partir de um ensaio de tração é possível analisar tanto o regime elástico quanto o plástico de um material, e extrair dados de suas propriedades mecânicas, como módulo de elasticidade (tabela 02) essencial para aplicações de metais como biomaterial, que é interpretado através do coeficiente angular da região linear (regime elástico) de um gráfico de Tensão x Deformação. (Figura 04).

Figura 04-Gráfico Tensão x Deformação, representando a curva de um material frágil (regime plástico muito pequeno ou inexistente) e de um material dúctil (regime plástico, não linear, bem evidente).



Fonte: Ciência e Engenharia de Materiais Uma Introdução, 2012, p.143.

Tabela 02- Módulo de elasticidade e módulo de cisalhamento para alguns metais e ligas

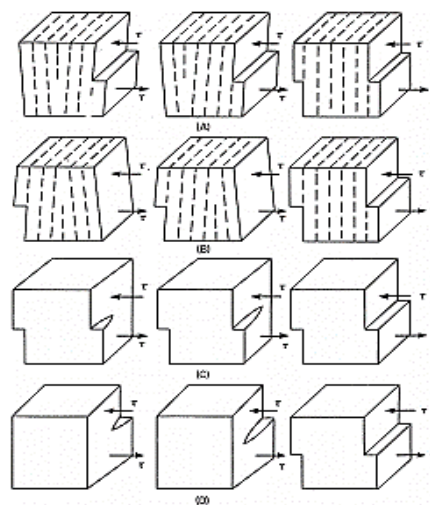
<i>Liga Metálica</i>	<i>Módulo de Elasticidade</i>		<i>Módulo de Cisalhamento</i>		<i>Coefficiente de Poisson</i>
	<i>GPa</i>	<i>10⁶ psi</i>	<i>GPa</i>	<i>10⁶ psi</i>	
Alumínio	69	10	25	3,6	0,33
Latão	97	14	37	5,4	0,34
Cobre	110	16	46	6,7	0,34
Magnésio	45	6,5	17	2,5	0,29
Níquel	207	30	76	11,0	0,31
Aço	207	30	83	12,0	0,30
Titânio	107	15,5	45	6,5	0,34
Tungstênio	407	59	160	23,2	0,28

Fonte: Ciência e Engenharia de Materiais Uma Introdução, 2012, p.134.

2.1.2.1 Movimentação De Discordâncias

A deformação plástica acontece quando a força aplicada ao corpo apresenta resultante de cisalhamento em um plano e direção de escorregamento de um determinado sistema. De uma maneira geral o ângulo ideal de projeção da força é 45°. O limite de escoamento teórico de um material cristalino acaba por ser muito maior que o valor real de limite de escoamento que o material apresenta. Isso se dá pela presença de discordâncias que são defeitos na estrutura cristalina. Estes defeitos apresentam-se na forma de discordância em cunha ou em hélice. Estas discordâncias podem ser provenientes da própria solidificação do metal fundido ou formadas por aplicações de tensão mecânica que geram o defeito cristalino. (REED-HILL, 1973, p.121-128). De maneira básica, as discordâncias se movem por quatro orientações (figura 05).

Figura 05-Quatro orientações básicas de discordâncias sob uma mesma tensão de tração. (A)cunha positiva;(B)cunha negativa;(C)hélice à esquerda;(D)hélice à direita.

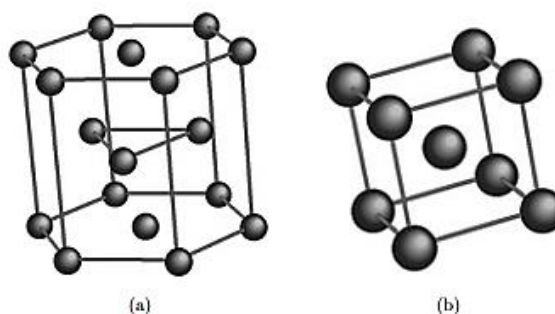


Fonte: Princípios de Metalurgia Física, 1973, p.128.

2.2 TITÂNIO

O Titânio é um metal de transição que possui duas fases distintas dentro de seu equilíbrio termodinâmico. A fase β de estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) e a fase α de estrutura hexagonal compacta (HC) (Figura 06). O titânio possui alto ponto de fusão, cerca de 1670°C, permitindo a formação de soluções sólidas com muitos elementos substitucionais e possui uma resistência a corrosão excepcional e elevada resistência mecânica. Características que em conjunto com suas demais propriedades (tabela 03) tornam este metal diversamente aplicado e muito conhecido.(PINTO, 2005, p.5).

Figura 06- Células Unitárias das estruturas cristalinas do Titânio; (a) fase alfa (HC); (b) fase beta (CCC).



Fonte: Anelasticidade em Titânio, Tântalo e na liga Ti-40Ta, 2014, p.18.

Tabela 03-Algumas propriedades do Titânio comercialmente puro.

Propriedades	
Número atômico	22
Peso atômico	47,9 u.a.
Densidade	4,51 g/cm ³
Ponto de fusão	1668°C
Ponto de ebulição	3260°C
Dureza	100 a 300 HV
Resistência à tração	315 a 660 MPa
Tensão de escoamento	215 a 530 MPa
Módulo elástico	Tração – 105 GPa

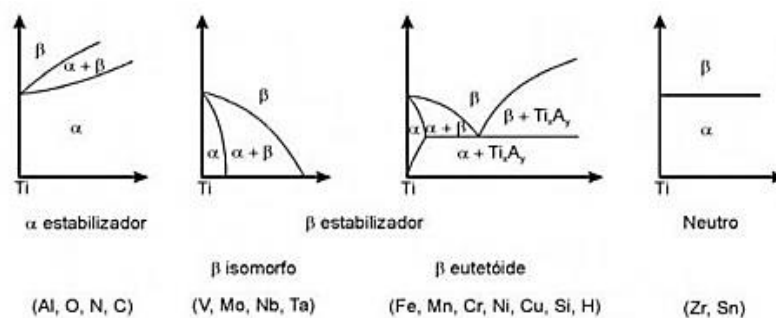
Fonte: Estudo do efeito de nitretação na resistência à fluência do titânio grau 2, 2016, p.16.

A alotropia do Titânio é observada a temperatura de aproximadamente 882°C, esta é conhecida como β -transus sendo que acima desta temperatura, ocorre a transformação da

estrutura cristalina de α (HC) para β (CCC) a qual se mantém estável até a temperatura de fusão. A β -transus é extremamente importante ao se tratar de ligas de titânio e pode ser definida como a menor temperatura na qual todo o material apresenta-se em fase β . Vários tratamentos térmicos para o titânio e suas ligas são baseados nessa temperatura como têmpera, recozimento e normalização, assim como os elementos utilizados para confecção destas ligas são escolhidos com base em como estes podem ser estabilizadores da fase α , estabilizadores da fase β ou neutros. Estes elementos deslocam e modificam a curva de temperatura β -transus criando diferentes diagramas de equilíbrio termodinâmico ou de fases para as diferentes ligas de titânio (figura 07). (PALMA, 2016, p.17).

Os elementos intersticiais C, N e O e o elemento substitucional Al são elementos estabilizadores da fase α , e elementos como V, Ta, Mo, Nb são estabilizadores da fase β . Outros elementos estabilizam a fase β formando sistemas eutetóides com o Titânio, estes são: Fe, Mn, Cr, Ni, Cu, Si. Ainda existem os elementos de comportamento neutro como Zr, Hf e Sn. (PATRICIO, 2014, p.18).

Figura 07- Influência dos elementos de liga nas curvas de equilíbrio termodinâmico do titânio



Fonte: Estudo do efeito de nitreção na resistência à fluência do titânio grau 2, 2016, p.16.

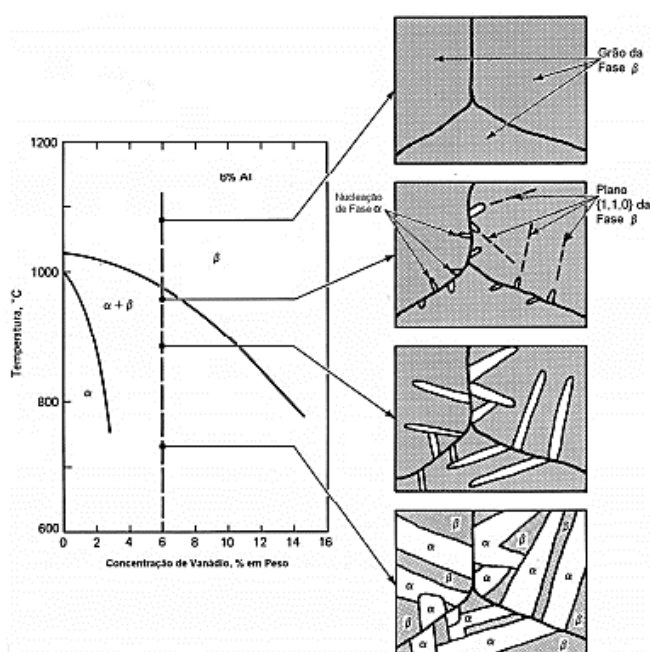
As fases α e β possuem estruturas de célula unitária distintas e portanto, número de planos de escorregamento diferentes, sendo que a quantidade de planos de escorregamento é maior para uma célula cúbica de corpo centrado (fase β) do que para uma célula hexagonal compacta (fase α). Devido a isso, a fase β apresentará maior ductibilidade, menor dureza e menor resistência à fratura por fadiga que a fase α , sendo que um número de planos de escorregamento maior propicia maior facilidade para a deformação e movimentação de discordâncias da estrutura cristalina do material, além de que menores durezas na superfície de um material propiciam micro deformações que originam fraturas por fadiga. Elementos de liga são capazes de influenciar as curvas de equilíbrio termodinâmico destas fases e serem fisicamente agentes que dificultam a movimentação de discordâncias por criarem

modificações na estrutura cristalina e concentração de tensões na mesma. Estes possuem influência direta sobre as propriedades mecânicas das ligas formadas.

Conhecendo as fases do Titânio e os agentes estabilizadores de cada uma, as ligas de titânio surgiram com o intuito de extrair as melhores propriedades possíveis para cada aplicação específica, desta forma, foram criadas ligas α , ligas β e ligas $\alpha + \beta$ como é o caso das ligas Ti-6Al-4V do tipo β/α e Ti-13Nb-13Zr do tipo α/β .

As ligas do tipo $\alpha + \beta$ possuem uma estrutura metalográfica característica de ligas diluídas denominada estrutura de Widmanstätten (figura08). Nesta estrutura, a fase alfa apresenta-se em forma de agulhas paralelas em matriz de fase beta.(PINTO, 2005, p.7).

Figura08- Formação da Estrutura de Widmanstätten em ligas do tipo $\alpha + \beta$



Fonte: Caracterização de Ligas À Base de Titânio com Adição de Nb, Zr, Pd Para Finalidades Biomédicas, 2005, p.8

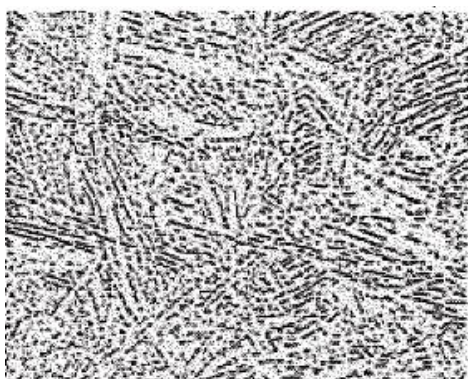
Além da preocupação com as fases estabilizadas na liga, um fator importante ao se tratar de ligas metálicas, neste caso para bioaplicações, é o tratamento superficial no qual elementos intersticiais já mencionados como N e O são utilizados para estabilizar a fase α superficialmente, aumentando a dureza superficial e por consequência a resistência à fratura por fadiga.(ALENCAR, 2002) (PALMA, 2016).

2.2.1 Liga Ti-6Al-4V

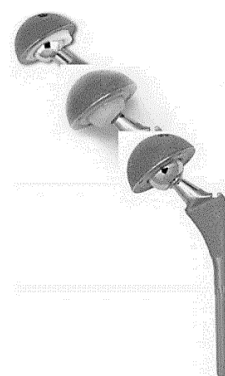
A liga Ti-6Al-4V, inicialmente desenvolvida para aplicações na indústria aeroespacial e aeronáutica, é uma das mais utilizadas como biomaterial e isso devido a suas excelentes

propriedades como, módulo de elasticidade compatível com o osso, elevada resistência à fadiga e elevada resistência à corrosão. Suas propriedades são reflexo de sua estrutura do tipo $\alpha + \beta$ (figura09A) sendo o Alumínio (Al) estabilizador da fase α e o Vanádio (V) estabilizador da fase β , permitindo o carácter híbrido da liga mecanicamente. Suas propriedades tornaram a liga Ti-6Al-4V a mais aplicada para próteses ortopédicas (Figura09B) (RIBEIRO, 2014, p.20).

Figura 09-(A): Estrutura metalográfica da liga Ti-6Al-4V ; (B): Prótese ortopédica para substituição de fêmur como exemplo de aplicação da liga com três tipos distintos de cabeça para o encaixe ao quadril..



(A)



(B)

Fonte: (A)-Titanium Physical Metallurgy Processing and Applications, 2015, p.146;

(B)-Biomaterials Science An Introduction to Materials in Medicine, 2004 p.533

Além de seu módulo de elasticidade (110GPa) (PINTO, 2005,p.5), sua resistência à corrosão e sua resistência à fadiga, a liga Ti-6Al-4V, com o tratamento superficial para formação da camada de óxido, possui a propriedade bioativa de estimular a integração óssea que é um dos objetivos principais tratando-se de biomateriais, atualmente.

Entretanto, existe uma correlação entre a presença de Alumínio no organismo com complicações que levam à Alzheimer, classificando o alumínio como um elemento de toxicidade neurológica, além disso pesquisas apontam que o Vanádio, se liberado no organismo, gera um óxido termodinamicamente instável capaz de causar complicações respiratórias classificando-o como um elemento de toxicidade alta em relação ao sistema respiratório. Devido a este fato, foram propostas substituições em sua composição que levaram a normatização da liga Ti-13Nb-13Zr (RIBEIRO, 2014,p.30).

2.2.2 Liga Ti-13Nb-13Zr

A liga Ti-13Nb-13Zr foi desenvolvida especialmente para aplicações ortopédicas por Smith e Nephew Richards passando a ser comercializada em 1992. As propriedades

mecânicas desta liga são manipuladas através de tratamentos térmicos que convertem suas fases de liga Ti- β em uma mistura $\alpha + \beta$. Suas propriedades acabaram se mostrando excepcionais para as aplicações desejadas em questão, sendo que seu módulo de elasticidade varia entre 41 e 83GPa, que são valores mais próximos do módulo de elasticidade do osso, este variando entre 17 e 35GPa.(SCHNEIDER, 2001,p.27) Além deste fato, sua resistência a fadiga se mantém elevada, na faixa de 10^4 a 10^6 ciclos em ambiente corrosivo (TADDEI, *et al.*, 2002,p.3070). A liga apresenta uma resistência à fadiga e corrosão considerável e consegue atender as solicitações mecânicas de modo equivalente a liga Ti-6Al-4V, sem apresentar toxicidade ao organismo e estimular o processo de osteo integração. Tais fatores fundamentam a importância de se estudar e compreender a liga Ti-13Nb-13Zr estabelecendo comparativos com as ligas aplicadas ao âmbito biológico de próteses ortopédicas.(Apêndice - A).

Apêndice A- Metais e Ligas aplicadas como biomateriais em comparativo com o osso em termos de propriedades mecânicas.

MATERIAL	ESTRUTURA	MÓDULO DE ELASTICIDADE (GPa)	RESISTÊNCIA A FADIGA (N° CICLOS)
OSSO	HIDROXIAPATITA + COLÁGENO	17 - 35	-----
Ti (cp)	A	105	$\sim 10^7$
Ti-13Nb-13Zr	α/ β	41 - 83	$10^4 - 10^6$
Ti-6Al-4V	β/ α	110	$9262 - 10^7$
AÇO 316L	AUSTENITA	200	$\sim 10^4$
LIGAS Co-Cr	AUSTENITA CFC + HC	230	5×10^6

3 METODOLOGIA

Para compreensão quanto às fases α e β do titânio, foi realizada uma caracterização metalúrgica da liga TI-6Al-4V. Para isso, foi realizada a caracterização qualitativa por fluorescência de Raios-X da liga, metalografias , tratamentos térmicos em temperatura de solubilização para obtenção da estrutura Widmanstätten e ensaios de dureza e micro dureza das amostras.

3.1 FLUORECÊNCIA DE RAIOS-X

A fluorescência de Raios-X é um método de caracterização que consiste em emitir um feixe e elétrons em uma determinada amostra de modo a gerar uma excitação dos elétrons deste material. Desta forma ocorre uma transição de elétrons para níveis de energia maiores que seu estado natural. Quando estes elétrons retornam a seu estado de energia natural estes liberam a energia acumulada na

forma de fótons. Este espectro emitido é característico de cada elemento e permite identificar qual o elemento estudado. A fluorescência de raios-x foi utilizada para verificar a composição química das amostras de Ti-6Al-4V obtidas para o estudo, A análise foi de carácter apenas qualitativo e através da confirmação da presença dos elementos Ti, Al e V foi comprovada a composição da liga.

3.2 METALOGRAFIA

O procedimento de preparação metalográfica para ligas de titânio, neste caso a liga Ti-6Al-4V, consiste em corte de corpo de prova em cut-off quando houver necessidade, embutimento quando houver necessidade, lixamento, polimento e ataque químico para revelar as fases α e β . Neste caso, não foi necessário cortar as amostras de pequenas dimensões em cut-off. Foi realizado o embutimento de amostras em baquelite para facilitar o manuseio das mesmas, e então as amostras foram lixadas, partindo da lixa de 120 μm ; 240 μm ; 600 μm ; 1200 μm ; 2000 μm .

Após o lixamento das amostras, estas passaram por um polimento utilizando-se uma solução de alumina em pano de polimento. A alumina foi utilizada para prevenir o aparecimento de “cometas” que ocorrem em polimentos de metais e ligas não ferrosas quando se utiliza a pasta de diamante. Com o lixamento e polimento concluídos, foi realizado o ataque químico com solução de Kroll (1% HF + 4% HNO₃ em água) com tempo de exposição da amostra a solução entre 20 e 40 segundos. As amostras atacadas quimicamente foram analisadas com auxílio de microscópio óptico.

3.3 TRATAMENTOS TÉRMICOS

Com o objetivo de se obter a típica estrutura Widmanstätten das ligas de titânio do tipo α + β , foram realizados dois tratamentos térmicos. Uma amostra passou por um tratamento de Recozimento, no qual a amostra Am1 foi aquecida a 1065°C e mantida neste patamar por 1 hora, com o objetivo de alcançar a transformação de fase α para β sendo o patamar utilizado superior a β transus para a liga Ti-6Al-4V. Após o período de tratamento, a amostra foi resfriada em forno até temperatura ambiente com uma taxa de resfriamento lento de 50°C/h

A segunda amostra Am2 passou por um tratamento de normalização, no qual a amostra foi aquecida a 1065°C e mantida a este patamar por 1 hora e então, retirada do forno e resfriada ao ar.

3.4 MEDIÇÃO DE DUREZA

Após o tratamento térmico, foi realizada a medição de dureza das amostras em escala Rockwell A (HRA) escolhida devido as pequenas dimensões das amostras, e foi realizada a medição de micro dureza Vickers (HV) para analisar a dureza das fases α e β isoladamente.

4 RESULTADOS

4.1 ANÁLISE QUALITATIVA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (XPS)

Figura 10 – Espectro de XPS referente a amostra 01

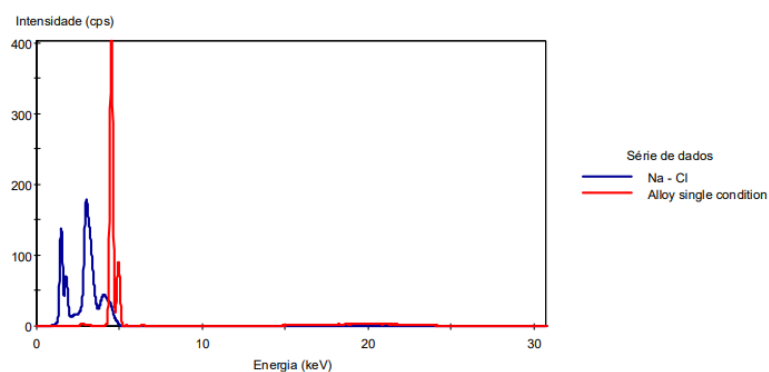
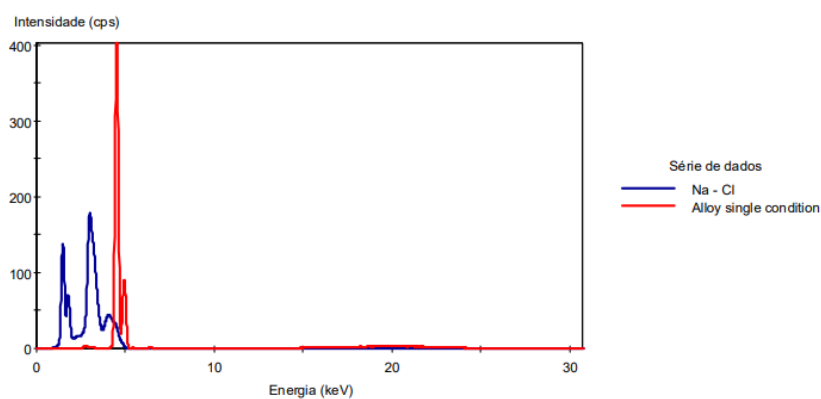


Figura 11 – Espectro de XPS referente a amostra 02



Os espectros puderam demonstrar a presença dos elementos esperados Ti , Al e V comprovando a composição da liga caracterizada.

4.2 ANÁLISES METALOGRÁFICAS

Figura 12 – Microestrutura da liga Ti-6Al-4V como recebida referente a amostra Am1.

Fotografia tirada com 100X de aumento

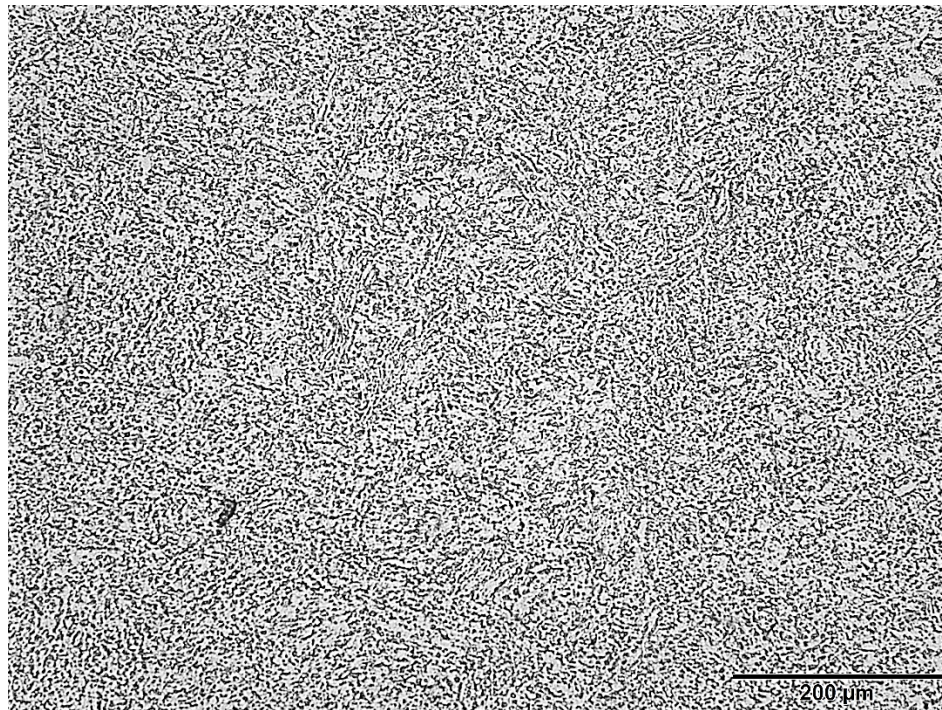


Figura 13 – Microestrutura da liga Ti-6Al-4V como recebida referente a amostra Am1.

Fotografia tirada com 500X de aumento

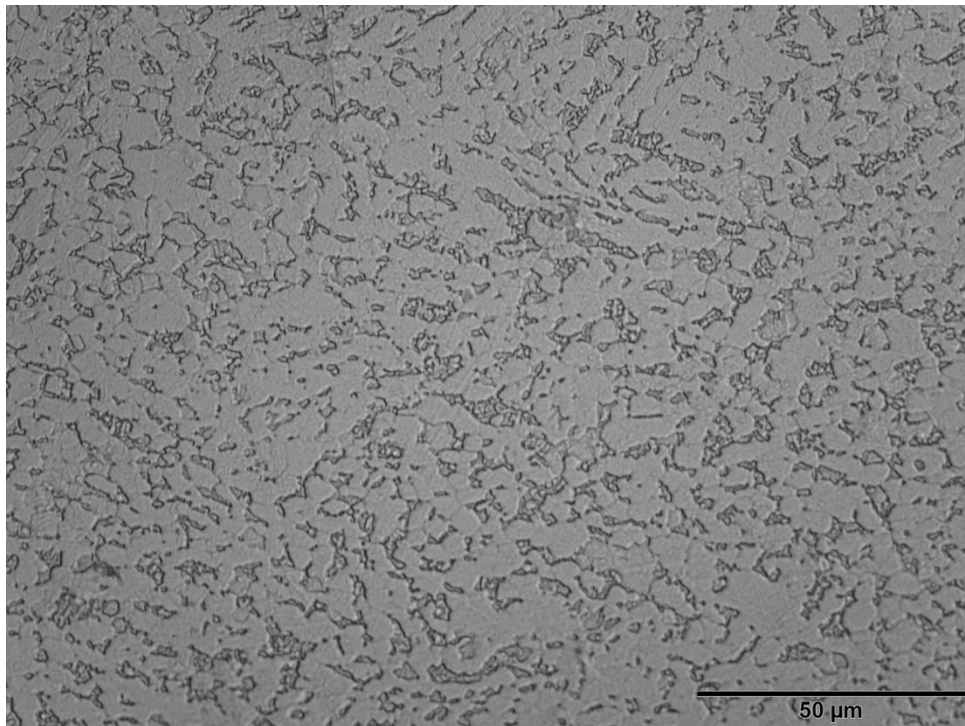


Figura 14 – Microestrutura da liga Ti-6Al-4V Recozida referente a amostra Am1. Fotografia tirada com 50X de aumento

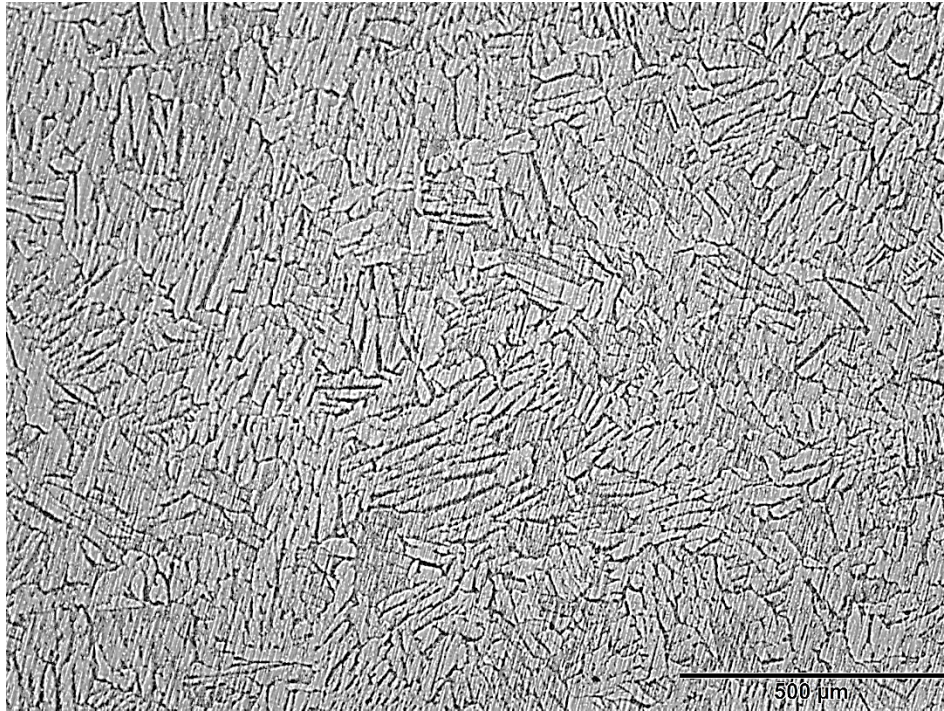
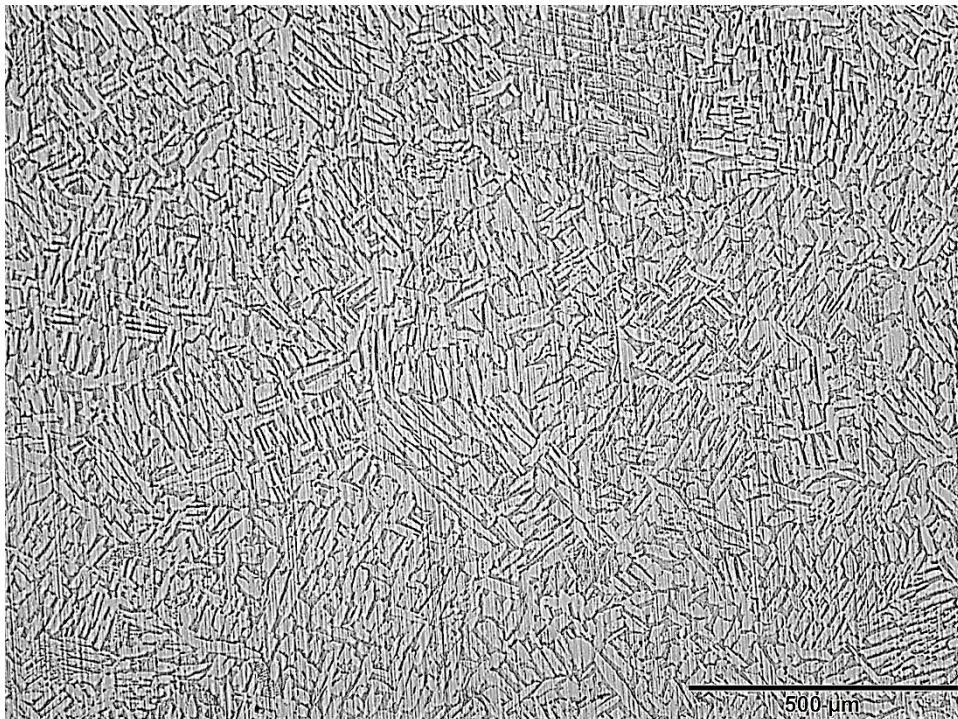


Figura 15 – Microestrutura da liga Ti-6Al-4V Normalizada referente a amostra Am2. Fotografia tirada com 50X de aumento



4.3 DUREZA

Apêndice B- Tabela com os resultados das medições de dureza HRA e HV.

	Ensaio de medição de dureza (HRA) e (HV)		
	Sem tratamento - (HRA) - valor médio	Após tratamento - (HRA) - valor médio	Dureza Vickers - (HV) - pós tratamento - valor médio
Amostra 01	67,02±0,42	69,25±0,43	462
Amostra 02	66,66±1,34	66,25±9,4	493
Fase α			742,8
Fase β			657

Os resultados demonstram o amolecimento conforme esperado pelos tratamentos térmicos realizados e a diferença de dureza entre as duas fases da liga Ti-6Al-4V.

5 DISCUSSÃO

Através das análises de XPS é possível caracterizar de maneira qualitativa a composição da liga metálica estudada como sendo a liga Ti-6Al-4V.

Com as análises metalográficas realizadas é possível notar a semelhança das microestruturas encontradas com a microestrutura presente na literatura, para a amostra sem tratamento que possui microestrutura similar a demonstrada em: Titanium Physical Metallurgy Processing and Applications, 2015, p.146 .

No caso da amostra recozida, é possível notar que formou-se uma estrutura de carácter alotromórfico que indica uma interface difusa entre as fases presentes na microestrutura, com grãos de grande ângulo e pouco ajuste entre si e com a matriz, isso se dá pelo tempo de resfriamento lento que permitiu maior difusão entre os elementos substitucionais da liga.

E não há semelhança entre a estrutura da amostra normalizada com a da literatura por conta das taxas de resfriamento de difícil controle devido às espessuras finas das amostras, mesmo assim a microestrutura encontrada na metalografia demonstra a influência da taxa de resfriamento da liga de titânio ao se comparar a microestrutura obtida por recozimento e por normalização. De modo que a amostra normalizada apresentou uma estrutura Widmanstätten típica, porém na amostra recozida as lamelas de fase α (HC) são maiores que na amostra normalizada em que as lamelas α (HC) em matriz β (CCC) são mais finas. Essa diferença se

dá pelo fato de esta liga ser uma solução sólida com átomos substitucionais e exigir uma taxa de resfriamento lento (longo período ainda em temperaturas elevadas) para se obter o crescimento da estrutura, sofrendo influência do tempo e temperatura em sua velocidade de difusão.

Tradando-se dos resultados da medição de dureza, nota-se a variação da dureza após o tratamento térmico. No recozimento houve formação de uma estrutura com interface difusa que causou o aumento de dureza devido a maior presença de fase hexagonal compacta. Na normalização ocorreu a formação de estrutura Widmanstätten com lamelas α em matriz β que resulta em dureza menor que a original. A dureza realizada em Vickers também foi útil de maneira demonstrativa evidenciando a diferença de propriedades entre a fase hexagonal compacta (α) e a fase cúbica de corpo centrado (β), sendo evidenciado a dureza maior da fase hexagonal, como esperado de acordo com a literatura com ressalvas tendo em vista valores que inferem em possível erro na medição ocasionado por atrito ou necessidade de calibração que se torna perceptível conforme se utiliza cargas menores, contudo ainda servindo em comparativo entre as fases neste caso.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Desta forma conclui-se a diferença de propriedades mecânicas entre as fases do titânio e a influência de tratamentos térmicos na liga Ti-6Al-4V demonstrando a influência dos átomos substitucionais em solução sólida nas propriedades do material. O estudo permite, de maneira informativa devido às condições de ensaio, compreender a diferença das propriedades mecânicas do titânio em suas fases através dos estudos realizados na liga Ti-6Al-4V com resultados que podem se estender a liga Ti-13Nb-13Zr, embora ainda seja necessária a realização do estudo específico desta. Conclui-se a confirmação de dados presentes na literatura quanto as propriedades que tornaram o titânio e suas ligas tão bem aplicado e compatível como biomaterial, tanto mecanicamente quanto quimicamente pensando em sua resistência à corrosão conhecida por estudos presentes na literatura.

REFERÊNCIAS

ALENCAR, Anselmo Colombo de. **Estudo das modificações na superfície do Ti cp titânio comercialmente puro e da liga Ti-6Al-4V usados como biomateriais utilizando-se deposição por plasma spray**, 2002.

BENTO, Carlos A. S. **Estudo teórico da metalurgia física do titânio e suas ligas para biomateriais**. São Carlos, 2000.

BERTOL, L. S.; **Contribuição ao estudo da prototipagem rápida, digitalização tridimensional e seleção de materiais no design de implantes personalizados**, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2008.; Disponível em: <https://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/13668>

CALLISTER Jr., William D.; RETHWISCH, David G. **Ciência e Engenharia de Materiais Uma introdução**. ed.8 , 2012.

GEETHA, M.; SINGH, A.K.; ASOKAMANI, R.; GOGIA, A.K.; **Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review** , 2009.

KAUR, Manmeet; SINGH, K. **Review on Titanium and Titanium Based Alloys as Biomaterials for Orthopaedic Applications**, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.04.064>

KURTZ, S.; ONG, K.; LAU, E.; MOWAT, F.; HALPERN, M.; **Projections Of Primary And Revision Hip And Knee Arthroplasty In The United States From 2005 To 2030** , 2007, DOI: [10.2106/JBJS.F.00222](https://doi.org/10.2106/JBJS.F.00222) ; Disponível em: [HTTPS://PUBMED.NCBI.NLM.NIH.GOV/17403800/](https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/17403800/)

PALMA, Karen Monique da Silva. **Estudo do Efeito da Nitretação na Resistência à Fluência do Titânio Grau 2**, 2016.

PATRICIO, Marco Antonio Tito; **Anelasticidade em Titânio, Tântalo e na Liga Ti-40Ta**, São Carlos, 2014.

PINTO, Gilberto Ribeiro Rigueti, **Caracterização De Ligas À Base De Titânio Com Adição De Nb, Zr , Pd Para Finalidades Biomédicas**, 2005.

PIRES, Ana Luiza R.; BIERHALZ, Andréa C. K.; MORAES, Ângela M. **Biomateriais: Tipos, Aplicações e Mercado**. Quim. Nova, Vol. 38, No. 7, p. 957-971, 2005.

RATNER , Buddy D; HOFFMAN ,Allan S.;SCHOEN, Frederick J.;LEMONS, Jack E. **Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine.** ed.2 , 2004.

REED-HILL, Robert. E. **Princípios de Metalurgia Física.** Rio de Janeiro, 1982.

RIBEIRO, Natacha Lamounier. **Titânio e Suas Ligas Como Biomateriais em Substituições de Tecidos Duros.** TCCII, 2014.

SCHNEIDER, Sandra Giacomini; **Obtenção E Caracterização Da Liga Ti-13Nb-13Zr Para Aplicação Como Biomaterial** , 2001.

SMITH, William F., HASHEMI, Javad. **Fundamentos de Engenharia e Ciência dos Materiais.** ed.5 , 2012.

TADDEI, E. B.; DA SILVA, H. M.; BAPTISTA, C. A. R. P.; SCHNEIDER, S. G.; REIS, F. P.; SOUZA, R. C.; **Comportamento em Fadiga da Liga Ti-13Nb-13Zr em Meio Fisiológico Artificial**, FAENQUIL/DEMAR – Departamento de Engenharia de Materiais, 2002.; Disponível em:

https://www.ipen.br/biblioteca/cd/cbecimat/2002/arqs_pdf/pdf_300/tc307-040.pdf

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos àqueles que propiciaram a finalização deste estudo e me auxiliaram tanto em aspectos técnicos, quanto humanos e emocionais.

Agradeço ao Professor Doutor Marcos Massi, que foi vital ao ceder as amostras para este estudo. Agradeço ao Mestre Thiago R. S. Malagrino que contribuiu nos pilares iniciais do estudo. Agradeço aos técnicos da Universidade Presbiteriana Mackenzie que auxiliaram processos de tratamento térmico, metalografia e fluorescência de raios-X e à equipe de laboratório da empresa Rassini NHK Automotive que auxiliou em medições de dureza.

Agradeço a meus amigos e familiares que me deram força e incentivo para conclusão deste trabalho. E agradeço a Deus por permitir que este trabalho fosse concluído.

