ENG MAT CON
CONGRESSO ONLINE DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
Edição 2021

NOVAS TENDÊNCIAS DE LIGAS DE TITÂNIO PARA APLICAÇÃO BIOMÉDICA: UMA REVISÃO

III Congresso Online de Engenharia de Materiais. inscrições encerradas, 4ª edição, de 27/04/2021 a 30/04/2021
ISBN dos Anais: 978-65-89908-00-5

BUENO; Cauê Machado [1], COSTA; Letícia Fruchi [2], FERREIRA; Ana Luiza Pavin [3], FILHO; Anibal de Andrade Mendes [4]

RESUMO

1. RESUMO

Em geral, as ligas de titânio são interessantes para aplicações biomédicas, devido suas excelentes propriedades mecânicas, resistência à corrosão e biocompatibilidade. Dentre elas, a liga Ti-6Al-4V (Ti64) é vastamente utilizada em aplicações biomédicas. Entretanto, estudos revelam que os elementos alumínio e vanádio, presentes na composição desta liga, são nocivos para o corpo humano. Além disso, o módulo de Young desta liga é significativamente superior ao do osso, dificultando uma otimização de compatibilidade entre o osso e o implante, por exemplo. Ligas de Ti- β metaestáveis têm sido relatadas como promissoras, devido às excelentes propriedades mecânicas, módulo elástico inferior ao da liga Ti64 e ausência de elementos nocivos. Deste modo, este trabalho irá fazer uma revisão da literatura recente que investigou ligas de Ti alternativas à Ti64 e entender as novas tendências nessa área de pesquisa. Esta revisão irá correlacionar a composição química e rota de obtenção dessas ligas com sua microestrutura e propriedades obtidas.

2. ABSTRACT

In general, titanium alloys are interesting for biomedical applications, due to their excellent mechanical properties, corrosion resistance and biocompatibility. Ti-6Al-4V (Ti64) alloy is widely used in biomedical applications. However, studies reveal that the elements of aluminum and vanadium, present in the composition of this alloy, are harmful to the human body. In addition, the Young's modulus of this alloy is superior to bone, making it difficult to optimize compatibility between bone and implant. Metastable Ti-β alloys have been reported as promising, due to the excellent mechanical properties, lower elastic modulus than the Ti64 alloy and absence of harmful elements. In this way, this article will review the recent literature that investigated Ti alloys alternative to Ti64 and understand new trends in this area of research. This review will correlate the chemical composition and the rout to obtain these alloys with their microstructure and properties.

3. INTRODUÇÃO

O titânio é um um metal utilizado na produção de diversas ligas, amplamente utilizado na indústria metalúrgica, engenharia aeroespacial, aplicações biomédicas e até mesmo na fabricação de joias e relógios, em função da combinação de propriedades com elevada resistência mecânica específica e elevada resistência à corrosão. Além disso, dentre as ligas metálicas o Ti se destaca para aplicações biomédicas em função da sua biocompatibilidade

[1] Universidade Federal do ABC, caue.machado@ufabc.edu.br
[2] Universidade Federal do ABC, leticia.fruchi@ufabc.edu.br
[3] Universidade Federal do ABC, ana.pavin@ufabc.edu.br
[4] Universidade Federal do ABC, anibal.mendes@ufabc.edu.br

e capacidade de promover a osseointegração [1,2,3].

Outra característica do Ti e suas ligas é a possibilidade de obter uma vasta gama de propriedades mecânicas (resistência mecânica e ductilidade) através do controle do tamanho, fração volumétrica e distribuição das fases alotrópicas na qual ele pode se cristalizar. Como bem estabelecido, o titânio pode se cristalizar em duas estruturas cristalográficas estáveis, uma com estrutura cristalina hexagonal compacta (HCP) e outra estrutura cúbica de corpo centrado (CCC). As temperaturas nas quais essas fases são estáveis variam dependendo dos elementos que compõem a liga. No caso do titânio puro, por exemplo, ele possui uma estrutura cristalina hexagonal compacta (HCP), denominada fase α, que permanece termodinamicamente estável até a temperatura de 882 ºC, temperatura *transus*, acima desta temperatura torna-se uma estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), conhecida como fase β, que permanece estável até que a mencionada temperatura de fusão seja atingida [4]. Essa temperatura de estabilidade das fases alotrópicas depende fortemente da composição da liga e pode ser ajustada de maneira a se obter a coexistência das fases α e β, ou até mesmo apenas a fase beta em condições estáveis e metaestáveis do ponto de vista termodinâmico. Os elementos de liga, são então classificados como neutros, estabilizadores α e estabilizadores β[5]. As ligas de titânio podem ser classificadas com base nas diferentes fases presentes em sua microestrutura. Existem as ligas α - Ti, quase-alpha, α + β e ligas β-Ti. No que diz respeito às suas propriedades, geralmente as ligas α apresentam resistência moderada, enquanto as ligas α + β podem atingir resistência mecânica mais elevada e as ligas β podem ser endurecidas a níveis de resistência ainda mais elevados, apesar de sua baixa ductilidade. Ligas de titânio podem ainda apresentar outras fases metaestáveis, como α ’e α’’. A fase α' tem uma estrutura HCP e é obtida a partir do tratamento térmico de têmpera da fase β. A fase α'' é formada pela transformação martensítica das ligas Ti-β e tem uma estrutura ortorrômbica. A fase α’’ é interessante, pois ao aumentar sua proporção em relação à estabilidade β, pode se obter o efeito da superelasticidade na liga [6]. Entre as ligas de titânio, as ligas de titânio β metaestáveis são as mais versáteis. Porém, apresentam desvantagens quando comparadas às ligas α + β, pois possuem maior peso específico, janela de processamento mais restrita e custo relativamente alto [7] . Na área biomédica, as ligas de titânio β também se destacam pelo baixo módulo de Young, quando comparadas às ligas α e α + β [8].

Com essa grande versatilidade de propriedades, as ligas titânio ganham destaque para a fabricação de implantes ortopédicos [9]. No casa da utilização dessas ligas na substituição de tecido ósseo, por exemplo, a biocompatibilidade mecânica é crucial para obtenção do sucesso no desempenho do implante e para tal as ligas de titânio devem possuir um baixo módulo elástico, semelhante ao do osso cortical e manter propriedades mecânicas como alta resistência mecânica e a fadiga [10].

Dentre as ligas de titânio é notável a vasta utilização da liga Ti-6Al-4V na produção de implantes dentários, próteses, instrumentos de cirurgias etc. Entretanto, esta liga apresenta vanádio e alumínio na composição, que no estado iônico são histotóxico, isto é, tóxicos para os tecidos humanos. Tornando o uso deste material preocupante devido a possibilidade do desprendimento, por mobilidade, desses íons, ocasionando futuros efeitos biológicos ou reações alérgicas ao tecido próximo ao implante ou prótese, por exemplo [9,11]. Além disso, o módulo elástico desta liga está próximo dos 110 GPa [8], valor significativamente superior ao do osso, que varia na magnitude de 4 a 30 GPa, dependendo do tipo de osso e direção da medição. Implantes cujos materiais possuem rigidez muito superior à do osso evitam que o carregamento mecânico seja transferido para o osso adjacente[12].

Diversas ligas de titânio sem a presença de vanádio e alumínio na composição têm sido estudadas e suas propriedades aprimoradas. Uma alternativa que tem se mostrado promissora é a utilização de ligas titânio β (β-Ti) metaestáveis. Tem sido reportado que essas ligas podem apresentar resistência mecânica e ductilidade superiores às da liga Ti64, e ainda possuir módulo elástico significativamente mais baixo, devido a introdução de fração de fase β na microestrutura, contribuindo para uma melhor compatibilidade mecânica do osso com o implante [8].

Além do ajuste da proporção de fases (alpha, beta e ômega) através da composição químicas das ligas, as propriedades mecânicas podem também ser melhoradas por meio de processamentos termomecânicos que possibilitem alterar a microestrutura destas ligas. Diversas rotas de processamento termomecânico são propostas na literatura, entre elas operações com trabalho a quente, seguida de têmpera e envelhecimento [5] ou ainda

[1] Universidade Federal do ABC, caue.machado@ufabc.edu.br
[2] Universidade Federal do ABC, leticia.fruchi@ufabc.edu.br
[3] Universidade Federal do ABC, ana.pavin@ufabc.edu.br
[4] Universidade Federal do ABC, anibal.mendes@ufabc.edu.br

laminação a frio combinada com posterior envelhecimento de curta duração a baixa temperatura [13]. De maneira geral, busca-se o aprimoramento da resistência mecânica e a aproximação do módulo de Young ao do osso.

Neste contexto, o presente trabalho irá apresentar uma revisão da literatura que investiga as estratégias de seleção de elementos de liga que irão compor essas ligas de interesse e os principais resultados recentes que correlacionam microestrutura e propriedades em ligas de Ti para aplicações biomédicas.

4. METODOLOGIA

Foi realizada uma revisão da literatura limitando as buscas em periódicos da base de dados do Science Direct e com fator de impacto maior que um, com publicação a partir do ano de 2011. Para a busca de trabalho como fontes desta revisão foram empregadas as seguintes palavras chaves: *Ti alloys*, *Ti for biomedical applications*, *β metastable Ti alloys, ultrafine grained Ti, Bo-Md diagram*. Trabalhos correlatos que foram citados nos resultados desta busca inicial também foram considerados nesta revisão.

Destes encontrados foram selecionados 15 artigos para a análise das informações por meio de leitura exploratória, em uma abordagem qualitativa sobre os métodos e rotas de processamento utilizadas e quantitativa, em relação às propriedades que foram obtidas por esses autores.

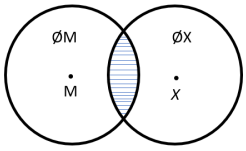
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir são apresentados os resultados que foram encontrados a partir das buscas realizadas na literatura científica dessa área. Dessa forma, os resultados a seguir irão apresentar: (i) uma estratégia de seleção de elementos de liga baseada modelo do orbital molecular e na construção de mapas de estabilidade fases e (ii) um compilado de resultados recentes e suas correlações com a microestrutura e composição química de ligas de titânio para aplicação biomédica.

5.1 Diagramas Bo x Md para design de ligas

Uma abordagem com potencial promissor para otimização de propriedades e microestrutura para ligas de titânio metaestáveis é a utilização de mapas de estabilidade, capazes de prever propriedades, mecanismos de deformação plástica e fases de uma dada liga de titânio β. Fundamentado no modelo do orbital molecular determinado pelo método do cluster vibracional e aproximação de Hartree-Fock-Slater [14].

Para ligas para aplicações estruturais e biomédicas, dois parâmetros são importantes para o desenvolvimento de ligas a base de metais de transição. Um destes parâmetros é a ordem de ligação, Bo. Este parâmetro mostra a sobreposição das nuvens de elétrons entre o elemento da liga (M) e o metal base (X), parâmetro que permite a quantificação da força de ligação covalente entre os átomos M e X, conforme esquematizado na Figura 1. Com o aumento da magnitude de Bo, a ligação química torna-se mais forte entre os elementos [14].



Área de sobreposição = $\int ØM \,.\, ØX \; dV$

Figura 1. Parâmetro de liga de ordem de ligação, Bo. Onde Ø M e Ø X representam os

[1] Universidade Federal do ABC, caue.machado@ufabc.edu.br
[2] Universidade Federal do ABC, leticia.fruchi@ufabc.edu.br
[3] Universidade Federal do ABC, ana.pavin@ufabc.edu.br
[4] Universidade Federal do ABC, anibal.mendes@ufabc.edu.br

orbitais atômicos de M e X, respectivamente, e Bo é a região de sobreposição dos orbitais [14].

O segundo parâmetro de liga é o nível de energia orbital d, Md. Se o nível d de um átomo M isolado é maior do que o de um átomo X isolado, os elétrons mudam de M para X como mecanismo de redução de energia e como resultado desta transferência de carga, a carga efetiva torna-se positiva para M e negativa para X, assim como ilustrado na Figura 2. Deste modo, o nível de energia controla a direção da transferência de carga e está relacionado com a eletronegatividade. Elementos mais eletronegativos apresentam nível de energia orbital d inferior [14].

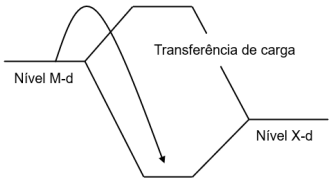


Figura 2. Parâmetro de liga de nível de energia orbital d, Md [14].

O nível de energia orbital também está relacionado com o raio atômico. Quanto maior o raio atômico, maior será o raio médio do orbital d, à medida que a distância média entre os elétrons d cresce, o núcleo no centro aumenta, resultando no enfraquecimento da força de Coloumb atrativa entre os átomos. Assim, o nível orbital d é um parâmetro proporcional ao raio atômico [14].

Esses parâmetros eletrônicos são obtidos por meio de cálculos do modelo do orbital molecular e mudam de acordo com a ordem dos elementos na tabela periódica, assim como a maioria das propriedades físicas e químicas [14].

Os parâmetros Bo e Md para diversos metais são tabelados e encontrados na literatura, a Tabela 1 apresenta esses valores para alguns materiais metálicos. Para uma dada liga, os valores médios de Md e Bo são definidos pela somatória do produto da média composicional e o respectivo valor de Md/Bo para cada elemento constituinte da liga, deste modo, Md e Bo médios são definidos como:

$$\overline{Md} = \sum_{i=1}^{n} X_i \cdot (Md)_i \,,$$

$$\overline{Bo} = \sum_{i=1}^{n} X_i \cdot (Bo)_i \,.$$

Onde Xi é a fração atômica do componente i na liga e Boi e Mdi são os respectivos valores para o componente i [15].

Tabela 1. Valores de Bo e Md para vários elementos em Ti com estrutura bcc [18].

3d	Bo	Md (Ev)	4d	Bo	Md (Ev)	5d	Bo	Md (Ev)	Outros	Bo	Md (Ev)
Ti	2,790	2,447	Zr	3,086	2,934	Hf	3,110	2,975	Al	2,426	2,200
V	2,805	1,872	Nb	3,099	2,424	Ta	3,144	2,531	Si	2,561	2,200
Cr	2,779	1,478	Mo	3,063	1,961	W	3,125	2,072	Sn	2,283	2,100
Mn	2,723	1,194	Tc	3,026	1,294	Re	3,061	1,490			
Fe	2,651	0,969	Ru	2,704	0,859	Os	2,980	1,018			
Co	2,529	0,807	Rh	2,736	0,561	Ir	3,168	0,677			
Ni	2,412	0,724	Pd	2,208	0,347	Pt	2,252	0,146			
Cu	2,114	0,567	Ag	2,094	0,196	Au	1,953	0,258			

A partir destes dois parâmetros são construídos diagramas Bo-Md. Pela análise deste tipo de mapa de estabilidade é possível extrair informações sobre as regiões das fases α, β e α+ β, regiões de formação de estruturas martensíticas e a direção de redução do módulo de elasticidade, revelada pela linha seguida de setas, conforme Figura 3.

[1] Universidade Federal do ABC, caue.machado@ufabc.edu.br
[2] Universidade Federal do ABC, leticia.fruchi@ufabc.edu.br
[3] Universidade Federal do ABC, ana.pavin@ufabc.edu.br
[4] Universidade Federal do ABC, anibal.mendes@ufabc.edu.br

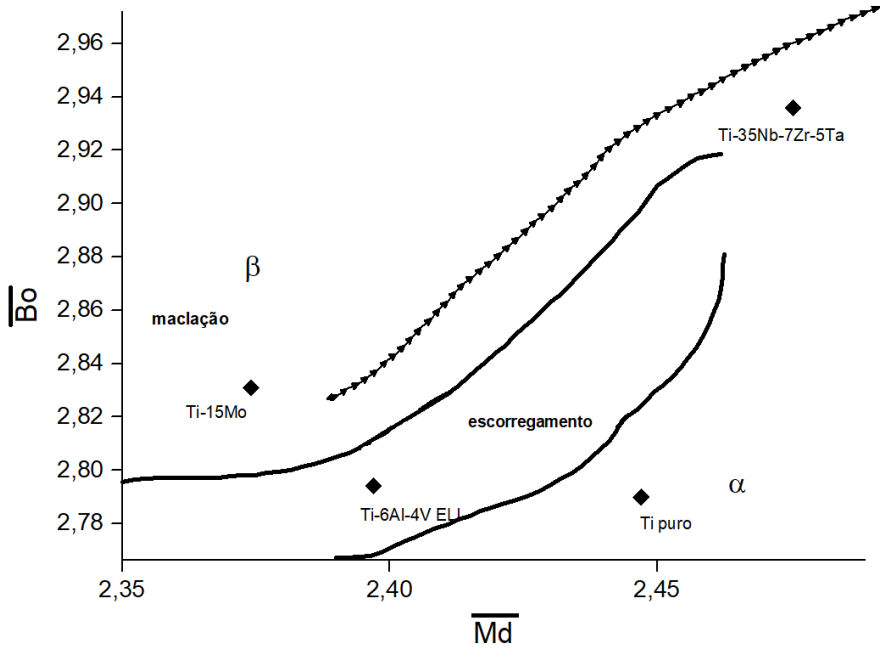


Figura 3. Diagrama Bo-Md para diferentes ligas de titânio [14].

Neste diagrama as ligas do tipo β ocupam a região de valores baixos de Md e estendem-se com o aumento de Bo. Estas ligas são caracterizadas por deformarem pelo mecanismo de deslizamento e maclação, dependendo da estabilidade de fase β. Essa informação é transcrita no diagrama Bo-Md por meio de uma linha que separa os dois tipos de mecanismo [16]. Dessa forma, é possível prever qual será a estabilidade das fases e mecanismos de deformação na liga de interesse de maneira teórica, reduzindo assim o tempo e custo de obtenção de ligas com propriedades otimizadas para as aplicações de interesse.

5.1 Ligas recentes, suas propriedades e microestruturas.

Na Tabela 2 a seguir são apresentados resultados de propriedades mecânicas e microestrutura ligas de Ti recentemente publicados. A Figura 4, sumariza esses dados em um mapa de propriedades que relaciona o Módulo elástico e o limite de resistência à tração medido nessas ligas. É possível observar que os menores valores de módulo elástico são obtidos para ligas β metaestáveis, por outro lado, as ligas □ e as ligas □ + β mantém valores dessa propriedade próximos ao do Ti puro. Em relação a resistência mecânica, os maiores valores de limite de resistência à tração (σu) são encontrados para as ligas contendo Mo (TiMoX na Figura 4) e para o Ti comercialmente com granulação ultrafina (UFG). As ligas contendo Nb (TiNbX), por sua vez, exibem valores de σu inferiores àqueles observados para as ligas TiMoX. As diferenças nas propriedades observadas para as ligas com mesma composição são resultantes dos diferentes históricos de processamento termomecânicos aos quais essas ligas foram submetidas.

Tabela 2. Propriedades e microestrutura de diversas ligas de Ti para aplicações biomédicas.

Também vale destacar as diferenças de ductilidade observada para as diferentes ligas apresentadas na Tabela 2. É possível notar que as ligas TiMoX são aquelas que tiveram os menores valores de ductilidade, valores bastante inferiores àqueles observados pelo Ti CP, mesmo estes tendo resistências mecânicas similares.

[1] Universidade Federal do ABC, caue.machado@ufabc.edu.br
[2] Universidade Federal do ABC, leticia.fruchi@ufabc.edu.br
[3] Universidade Federal do ABC, ana.pavin@ufabc.edu.br
[4] Universidade Federal do ABC, anibal.mendes@ufabc.edu.br

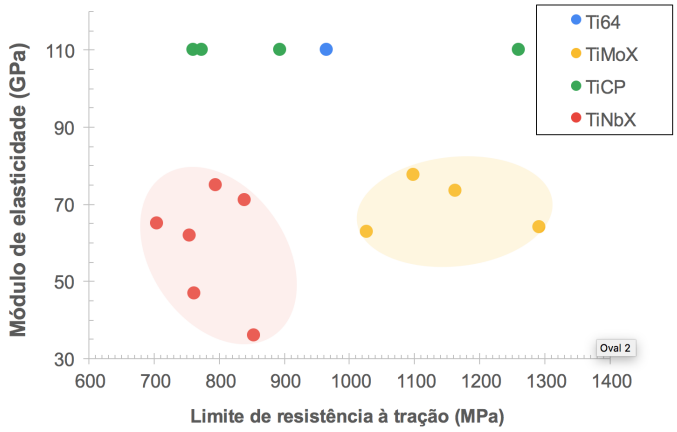


Figura 4. Mapa de propriedades correlacionando o módulo de elasticidade e o limite de resistência à tração das ligas apresentadas na Tabela 2.

6. CONCLUSÕES

Com essa revisão é possível concluir que a utilização do digrama BoxMd é um método de design de ligas de Ti que possibilita a predição das fases estáveis e o comportamento plástico destas ligas. Dessa forma, é esperada uma significativa redução do tempo e custo de obtenção de ligas otimizadas para aplicações biomédicas através da utilização deste método. Também foi possível concluir que é possível se obter uma grande gama de valores de módulo elástico e limite de resistência a tração em ligas de Ti através da variação da composição química das ligas e da alteração da microestrutura destas. A correta seleção da liga e da rota de processamento irá depender do tipo de requisitos impostos pela aplicação de material.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] DONACHIE, M. J. T. A. T. G. M. P. O. A. I. 2. Titanium: a technical guide.. **Materials Park, Ohio: Asm International**, 2010.

[2] TITANIUM | Properties, Uses, & Facts | Britannica. **Encyclopædia Britannica**, 20.

[3] LAGASSÉ, P.; PRESS, C. U. T. I. T. C. E. N. Y. C. U.; DETROIT.

[4] LEYENS, C.; PETERS, M. **Weinheim: Wiley-Vch;**, Chichester, 2003.

[5] PETERS, M. ET AL. **Weinheim**: WILEY-VCH, 2003.

[6] J. ZHANG ET AL. **Nature Communications**, 2017.

[7] TERLINDE, G. A. F. G. E. B. C. L. M. P. **Beta Titanium Alloys**, 2003.

[8]NIINOMU, M.; ET AL. **Regenerative Biomaterials**, 2016. 173-185.

[9]B.Q. LI AND X. LU. **Journal of Materials Engineering and Performance**, 28, 2019. 5616.

[10] NAKAI, M. ET AL. **Metallurgical and Materials Transactions A**, 43A, 2012. 294.

[11] POLYAKOVA, V. ET AL. **Materials Science Forum**, 667-669, 2011. 943-948.

[12] GEETHA, M. E. A. **Progress in Materials Sciense**, 54, 2009. 397-425.

[1] Universidade Federal do ABC, caue.machado@ufabc.edu.br
[2] Universidade Federal do ABC, leticia.fruchi@ufabc.edu.br
[3] Universidade Federal do ABC, ana.pavin@ufabc.edu.br
[4] Universidade Federal do ABC, anibal.mendes@ufabc.edu.br

[13] PLAINE, A.; SILVA, M. R. A. B. C. **Materials Research.**, 2019.

[14] MORINAGA, M. **Key Engineering Materials**, 770, 2018. 217-223.

[15]MORINAGA, M. **Materials Transactions**, 57. 213-226.

[16] AL., M. A.-H. E. **Scripta Materialia**, 2006. 477- 480.

[17] FELLAH, M; LABAÏZ, M; ASSALA, O; ET AL. **Advances in Tribology**, v. 2014, p. 1–13, 2014.

[18] GUO, S; MENG, Q; ZHAO, X; *et al*. **Scientific Reports**, v. 5, n. 1, 2015.

[19]OZAN, S; LIN, J; LI, Y; *et al*. **Acta Biomaterialia**, v. 20, p. 176–187, 2015.

[20]XU, W; HOU, C; MAO, Y; *et al*. **Bioactive Materials**, v. 5, n. 3, p. 659–666, 2020.

[21] DUAN, R; LI, S; CAI, B; *et al*. **Additive Manufacturing**, v. 37, p. 101708, 2021.

[22] PURCEK, G.; YAPICI, G.G.; KARAMAN, I.; *et al*. **Materials Science and Engineering**: A, v. 528, n. 6, p. 2303–2308, 2011.

[23] WANG, H; BAN, C; ZHAO, N; *et al*. **Materials Letters**, v. 266, p. 127485, 2020.

[24] WANG, H F; LIU, S T; BAN, C Y; *et al*. **Materials Science Forum**, v. 960, p. 85–90, 2019.

[25] ESTRIN, Y.; LAPOVOK, R.; MEDVEDEV, A.E.; *et al*. **Titanium in Medical and Dental Applications**, p. 419–454, 2018.

[26] PALÁN, J; PROCHÁZKA, Rk ; ZEMKO, M. **Procedia Engineering**, v. 207, p. 1439–1444, 2017.

PALAVRAS-CHAVE: Ligas de Ti, Ligas de Ti-β metaestáveis, Ti para aplicações biomédicas, Diagramas Bo-Md

[1] Universidade Federal do ABC, caue.machado@ufabc.edu.br
[2] Universidade Federal do ABC, leticia.fruchi@ufabc.edu.br
[3] Universidade Federal do ABC, ana.pavin@ufabc.edu.br
[4] Universidade Federal do ABC, anibal.mendes@ufabc.edu.br