

## **ESTUDO COMPARATIVO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE LIGAS Ti-XNb-13Zr**

S. Schneider <sup>1\*</sup>, S. G. Schneider <sup>1</sup>, S. Rodrigues <sup>1</sup>, C. Z. Pires <sup>1</sup>

Departamento de Engenharia de Materiais, C.P.116, CEP 12602-810, Lorena – SP

\* sergiosch@demar.eel.usp.br

<sup>1</sup> Escola de Engenharia de Lorena – EEL – USP Lorena - SP

### **RESUMO**

*Estudos recentes apresentados na literatura destacam as ligas Ti do tipo  $\beta$  como um material promissor em substituição aos biomateriais convencionais. Neste trabalho serão comparadas as propriedades mecânicas de ligas do sistema Ti-XNb-13Zr (X=5,10,15,20) obtidas por fusão a arco, solubilizadas a 1000°C/1h e resfriadas em água, forjadas a frio (89% de redução em área), recristalizadas a 900°C/30min e resfriadas sob duas condições: em água (WQ) e ao ar (AC). A caracterização mecânica das ligas consiste de ensaios mecânicos de tração uniaxial e microdureza. Os resultados mostram que as propriedades mecânicas variaram em função das composições e das condições de resfriamento estudadas. Nas composições intermediárias Ti-(10-15)Nb-13Zr as diferenças nas propriedades mecânicas foram mais dependentes da condição de resfriamento. Na liga Ti-5Nb-13Zr as condições de resfriamento (WQ e AC) causaram o mesmo efeito nas propriedades mecânicas. A liga Ti-20Nb-13Zr AC apresentou aumento na ductilidade com pouca variação na resistência mecânica quando comparada à condição WQ.*

Palavras-chave: Ligas Ti-Nb-Zr, biomateriais, propriedades mecânicas, Ti  $\beta$ .

### **INTRODUÇÃO**

Nos últimos anos a sofisticação desejada para implantes e próteses criou a necessidade de estudos e desenvolvimento de materiais que possuam boas características de biocompatibilidade, ou seja, propriedades físicas e químicas

adequadas para o desempenho das funções desejadas, além de outros fatores como custo, facilidade para manufatura, entre outros.

Na história dos biomateriais encontram-se estudos sobre o desenvolvimento de vários materiais, como por exemplo, ouro na odontologia e vidro na oftalmologia <sup>(1)</sup>. Atualmente, destacam-se nessa área os estudos de cerâmicas avançadas, polímeros sintéticos e ligas metálicas que buscam agregar características mais adequadas a sua aplicação. Reconhecidamente, os materiais metálicos possuem maior participação dentro da história do desenvolvimento dos biomateriais. O aço inoxidável foi o primeiro a ser usado com sucesso como um material implantado cirurgicamente, quando a assepsia cirúrgica foi alcançada <sup>(2)</sup>.

Recentemente, dentre os vários metais utilizados como material para implantes cirúrgicos, a exemplo do aço inox AISI 316L e ligas Co-Cr, destaca-se o aumento significativo do emprego de ligas à base de Ti com ênfase para a liga Ti-6Al-4V ELI (*Extra Low Intersticial*) <sup>(3)</sup>. Tal fato pode ser explicado devido à sua superior biocompatibilidade e resistência à corrosão quando comparadas com os materiais metálicos convencionais <sup>(4-5)</sup>.

A excelente interação com o fluido biológico apresentada pelas ligas de Ti, deve-se à formação de uma camada estável de óxido devido a fatores como: alta passividade, espessura controlada (2 – 10nm), formação e reparação rápidas (10-9 s), resistência ao ataque químico, atividade catalítica para um número de reações químicas, e módulo de elasticidade da camada de óxido compatível com o do osso <sup>(6)</sup>.

No sistema de ligas de Ti ( $\alpha$ ,  $\alpha+\beta$  e  $\beta$ ), a mais utilizada atualmente é a Ti-6Al-4V( $\alpha+\beta$ ) cujo valor de módulo de elasticidade encontra-se entre 110 e 114 GPa, mesmo abaixo daquele obtido para ligas de aço inox, é considerado ainda relativamente alto quando comparado ao módulo de elasticidade do osso (17 a 34 GPa) <sup>(7-9)</sup>. A diferença de rigidez dos materiais pode provocar uma incompatibilidade mecânica entre o implante e o osso quando submetidos a esforços mecânicos, levando a perda do implante.

Ligas de Ti tipo  $\beta$  apresentam um número de vantagens sobre outros sistemas de ligas de Ti. Ao contrário das ligas  $\alpha+\beta$ , as ligas  $\beta$  podem ser facilmente solubilizadas no campo  $\beta$  e envelhecidas a fim de se obter uma dispersão uniforme de precipitados. Além disso, processos de deformação a frio ou a quente podem ser

utilizados para modificar a precipitação na fase  $\beta$  metaestável resultando numa maior densidade de precipitados finos. O mecanismo de deformação em ligas de Ti pode variar muito, dependendo da composição específica da liga e do tamanho do grão <sup>(10)</sup>.

O uso de elementos não tóxicos é uma condição necessária para o desenvolvimento de novos materiais para aplicação biomédica. Dentre eles, destacam-se Mo, Zr, Nb, Ta e Fe. O Nb, elemento de considerável abundância em território brasileiro, é classificado como estabilizador da fase  $\beta$  nas ligas de Ti, na formação de solução sólida homogênea, e o Zr age como elemento neutro na formação de solução sólida  $\alpha+\beta$  <sup>(7)</sup> sendo utilizado como endurecedor <sup>(11)</sup>. Dessa maneira, ligas do sistema Ti-Nb-Zr destacam-se para aplicação como biomaterial devido ao baixo módulo de elasticidade associado as demais características químicas e físicas e à excelente biocompatibilidade dos elementos metálicos presentes.

O desempenho de uma liga será dependente tanto da composição quanto da microestrutura, a qual pode ser controlada por tratamentos térmicos e mecânicos, o que foi observado na liga Ti-13Nb-13Zr, onde houve uma variação do módulo de elasticidade devido a diferentes tratamentos termomecânicos <sup>(12-13)</sup>. Conseqüentemente, o estudo do efeito destas variáveis sobre o processamento termomecânico deve ser realizado e melhor compreendido

Visto que o estudo completo envolvendo todas as combinações de tais variáveis é bastante complexo, e com base na experiência adquirida com a liga Ti-13Nb-13Zr, desenvolvida no DEMAR <sup>(14)</sup>, ligas do sistema Ti-Nb-Zr foram produzidas variando-se o % de Nb, em peso, nas quantidades de 5, 10, 15 e 20 %, mantendo-se o Zr em 13 %, para avaliar o seu efeito nas propriedades mecânicas devido a diferentes formas de resfriamento, ao ar (AC) e em água (WQ).

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

As ligas Ti-XNb-13Zr (% em peso) foram produzidas, seguindo a rota pré-estabelecida para a Ti-13Nb-13Zr <sup>(13)</sup>, utilizando-se forno a arco com cadinho de cobre refrigerado a água de capacidade aproximada 140g, sob atmosfera de argônio. Foram utilizados, como materiais de partida, metais de pureza comercial na forma de chapas dos elementos Ti, Nb e Zr. Inicialmente as chapas foram cortadas e

decapadas (HF e HNO<sub>3</sub>) e posteriormente pesadas nas proporções desejadas. A fusão ocorreu em três etapas, com oito passes cada, e após cada uma o lingote foi virado com o objetivo de se obter ligas de composição homogêneas.

Após a fusão os lingotes foram submetidos a tratamento térmico de solubilização a 1000°C/1h e resfriados em água (WQ), para posterior forjamento rotativo a frio até o diâmetro final de 6,0 mm (redução em área de 89%)<sup>(14-15)</sup>.

As barras forjadas foram encapsuladas e submetidas a tratamentos térmicos de recozimento a 900°C/30 min seguidos de resfriamento em água (WQ) e ao ar (AC).

A caracterização mecânica das ligas recristalizadas foi realizada em um sistema servo-hidráulico da MTS, modelo 810.23M, com capacidade de 250kN empregando-se 10% desse valor como fundo de escala (25kN). Foram realizados três ensaios para cada composição e os corpos de prova de tração foram produzidos seguindo a norma ASTM E8 M, conforme mostra a Fig. 1. Os módulos de elasticidade foram obtidos pelo ajuste dos pontos experimentais, na região de proporcionalidade, pelo método dos mínimos quadrados considerando válidos valores obtidos para coeficientes de correlação (R) melhores que 0,9995. Vale ressaltar que a região de proporcionalidade pode variar em função do comportamento elástico não-linear que as ligas do sistema Ti-Nb-Zr podem apresentar<sup>(16)</sup>.

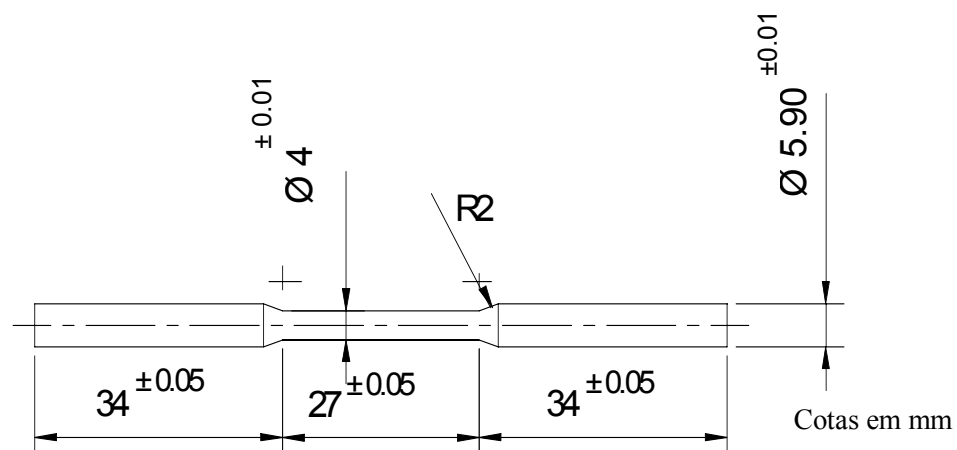


Figura 1 - Forma e dimensões dos corpos de prova para ensaio de tração.

Os valores de dureza Vickers foram realizados em um equipamento Micromet 2004 do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAR/EEL), adotando-se

carga de 100gf durante 20 segundos, e tomando-se a média de no mínimo 12 medidas para cada amostra. As amostras, na condição recristalizada a 900°C/30min resfriadas ao ar (AC) e em água (WQ), foram preparadas utilizando-se procedimento metalográfico convencional.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

As propriedades mecânicas foram obtidas por meio de ensaios de tração uniaxial, em que foram utilizados três corpos de prova para cada composição e condição de resfriamento. Com o objetivo de avaliar o efeito da variação do percentual de Nb no comportamento mecânico, optou-se em representar as curvas tensão-deformação representativa de cada liga em cada condição de resfriamento.

As Figuras 2 e 3 mostram as curvas representativas das ligas recristalizadas quando resfriadas em água e ao ar, respectivamente. Percebe-se que essas ligas apresentam comportamentos mecânicos distintos para as composições estudadas, tanto para a condição WQ quanto AC.

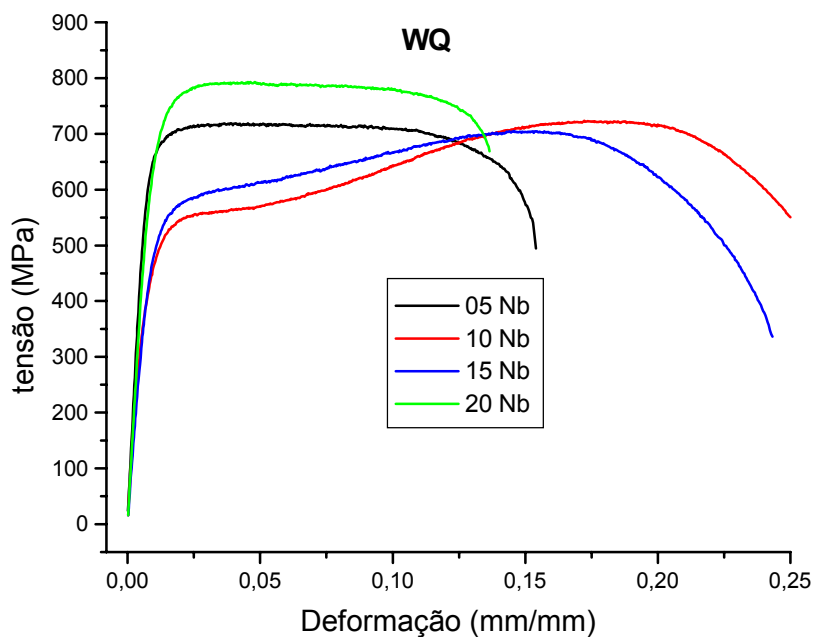


Figura 2 - Curvas tensão-deformação das liga Ti-XNb-13Zr - WQ.

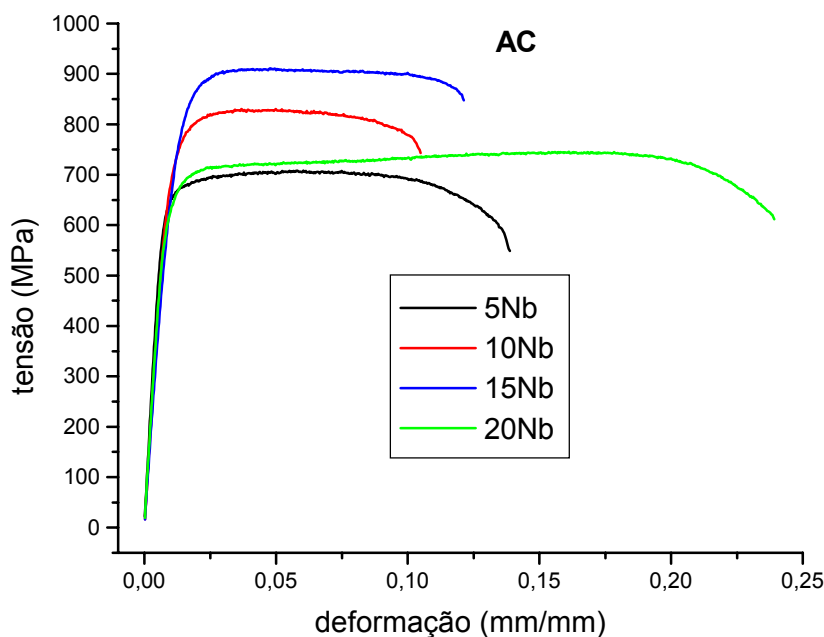


Figura 3 - Curvas tensão-deformação das liga Ti-XNb-13Zr - AC.

Na condição WQ as composições com 10 e 15% de Nb mostram um comportamento plástico caracterizado por um encruamento descontínuo, conforme apresentado na Fig. 2. Nesses casos, a relação entre tensão e deformação é melhor representada por uma dupla inclinação na região plástica com diferentes coeficientes de encruamento. Esse fenômeno pode estar associado a alguma transformação de fase induzida por tensão.

Para as composições com 05 e 20 % de Nb nas condições WQ e AC, praticamente não há encruamento numa extensa faixa da região plástica.

As propriedades mecânicas, cujos valores médios são mostrados na Tab. 1, foram determinadas a partir das curvas tensão-deformação de cada liga.

Tabela 1 – Valores médios das propriedades mecânicas das ligas Ti-X(5, 10, 15 e 20)Nb-13Zr recozidas e resfriadas em água (WQ) e ao ar (AC).

Propriedades	Ti-XNb-13Zr							
	05 Nb		10 Nb		15 Nb		20 Nb	
	WQ	AC	WQ	AC	WQ	AC	WQ	AC
<b>E (GPa)</b>	91 ± 1	95 ± 1	71 ± 2	83 ± 1	64 ± 2	74 ± 1	78 ± 5	85 ± 1
<b><math>\sigma_{0,2}</math> (MPa)</b>	631 ± 8	626 ± 1	403 ± 3	699 ± 2	464 ± 25	709 ± 6	633 ± 7	605 ± 9
<b><math>\sigma_u</math> (MPa)</b>	731 ± 24	707 ± 3	720 ± 5	833 ± 5	714 ± 17	906 ± 6	788 ± 4	746 ± 1
<b>Along.(%)</b>	15 ± 2	15 ± 2	25 ± 1	10 ± 2	23 ± 2	11 ± 1	14 ± 5	23 ± 1

Dos resultados da Tab. 1 verifica-se que para a condição WQ as ligas possuem menores módulos de elasticidade que as resfriadas ao ar (AC). Isso provavelmente ocorre devido a uma maior retenção da fase  $\beta$  no resfriamento em água. O menor módulo de elasticidade foi de 64 GPa apresentada pela liga Ti-15Nb-13Zr na condição WQ. A liga Ti-15Nb-13Zr AC é a que apresenta maiores valores de limites de escoamento e de resistência, respectivamente, 709 MPa e 906 MPa. A liga Ti-10Nb-13Zr WQ apresentou o maior alongamento percentual, mais precisamente 25%. Com isso, pode-se constatar que as propriedades mecânicas são dependentes não só com a composição como também da condição de resfriamento.

Para melhor observar o efeito da condição de resfriamento no comportamento mecânico das ligas as curvas tensão-deformação foram apresentadas separadamente para cada composição.

Para a liga Ti-5Nb-13Zr o efeito das condições de resfriamentos no comportamento mecânico foi praticamente idêntico sem apresentar diferenças significativas nas propriedades mecânicas avaliadas, como pode ser visto na Fig. 4.

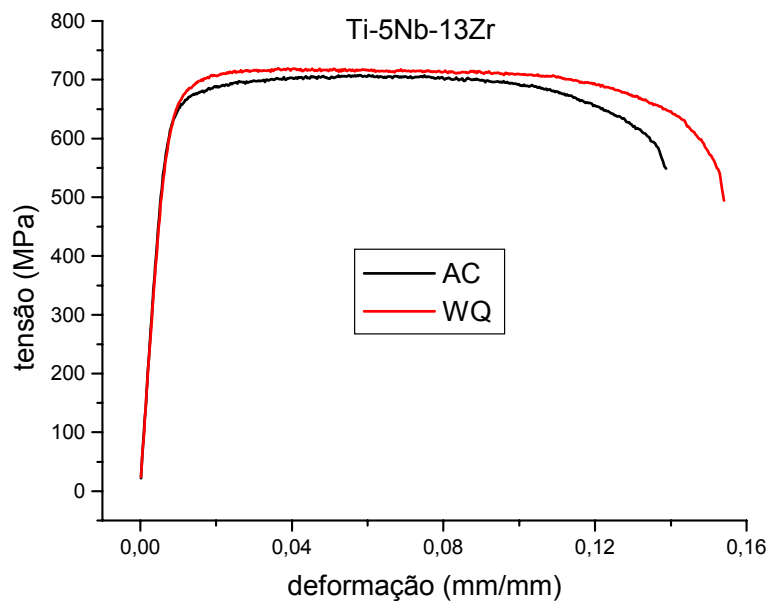


Figura 4 – Efeito da condição de resfriamento na curva tensão-deformação da liga Ti-5Nb-13Zr.

Das curvas tensão-deformação, mostradas nas Fig. 5 e 6, para as composições de 5 e 10% de nióbio, observa-se que as propriedades mecânicas são mais sensíveis à condição de resfriamento, sendo que, as ligas resfriadas ao ar

apresentam aumento da resistência mecânica e perda de ductilidade em termos do alongamento percentual.

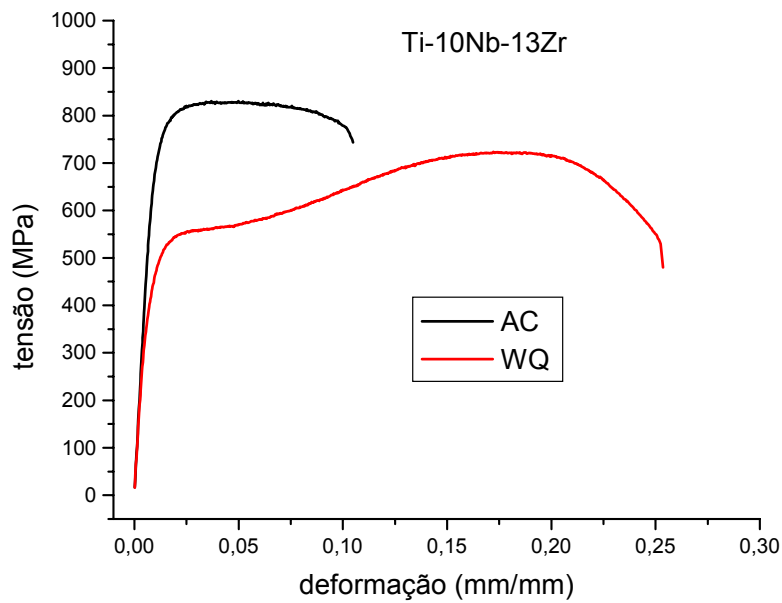


Figura 5 – Efeito da condição de resfriamento na curva tensão-deformação da liga Ti-10Nb-13Zr.

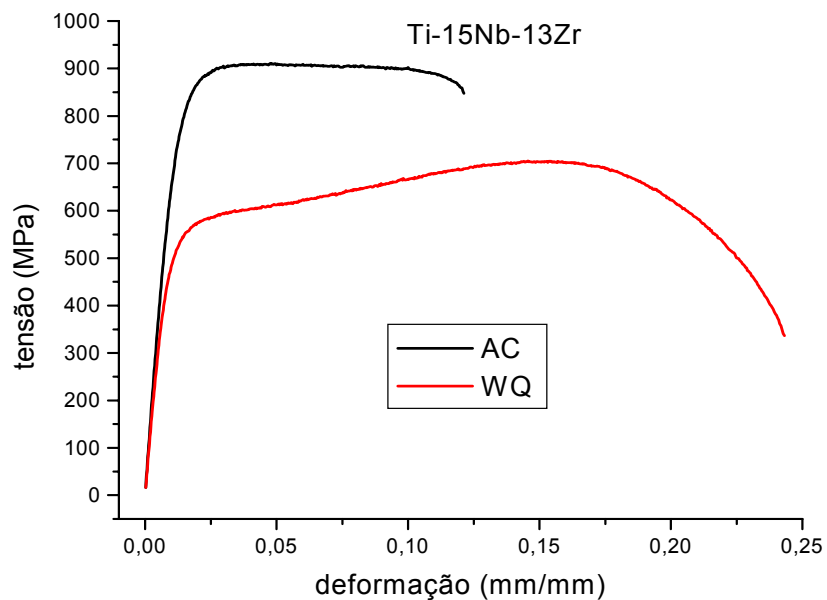


Figura 6 – Efeito da condição de resfriamento na curva tensão-deformação da liga Ti-15Nb-13Zr.

A Figura 7 mostra que o alongamento percentual foi a propriedade mecânica mais sensível a condição de resfriamento para a liga Ti-20Nb-13Zr. Além disso, essa

liga foi a única cujo alongamento percentual na condição AC (23 %) foi superior a da condição WQ (14 %).

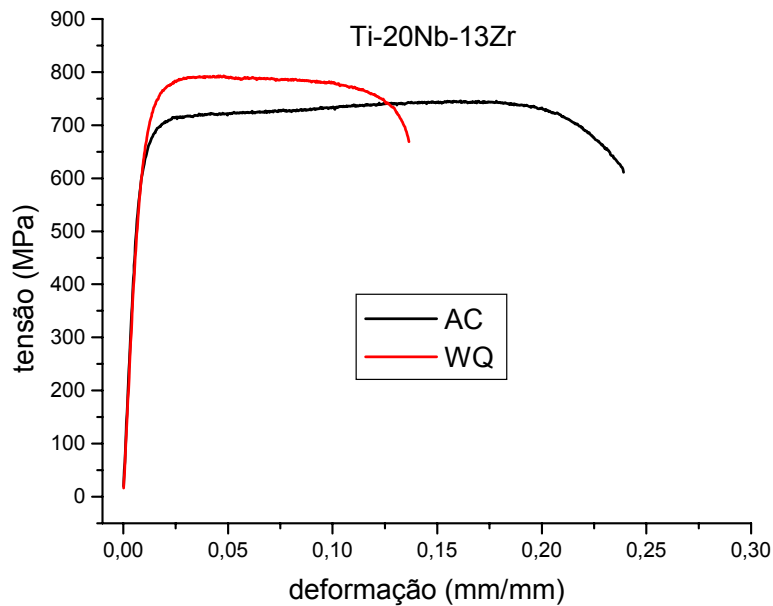


Figura 7 – Efeito da condição de resfriamento na curva tensão-deformação da liga Ti-20Nb-13Zr.

Os valores médios de dureza Vickers para as diferentes composições e condições de resfriamento são mostrados na Tab. 2.

**Tabela 2** - Valores médios de dureza Vickers das ligas Ti-X (5, 10, 15 e 20)Nb-13Zr recozidas e resfriadas em água (WQ) e ao ar (AC).

Recozimento 900°C/30'	Composições				
Resfriamento	Ti-5Nb-13Zr	Ti-10Nb-13Zr	Ti-15Nb-13Zr	Ti-20Nb-13Zr	
<b>WQ</b>	285 ± 17	303 ± 6	305 ± 9	244 ± 6	
<b>AC</b>	274 ± 5	298 ± 7	301 ± 6	<b>α'' ou ω</b>	<b>β</b>
				277 ± 17	341 ± 9

As ligas na condição WQ possuem microestrutura martensítica  $\alpha'$  (hc), enquanto que para a condição AC a microestruturas é Widmanstatten  $\alpha+\beta$  com exceção para a liga com 20% Nb que a microestrutura é diferenciada com a possível presença das fases  $\omega$  ( $\alpha''$  estável) e  $\beta$  <sup>(17)</sup>.

Na condição WQ os valores de dureza são próximos com exceção da liga com

20% Nb. Observa-se também um aumento dos valores de dureza com o aumento da % de Nb, até a composição com 15% Nb para a condição AC.

## CONCLUSÕES

Um estudo das propriedades mecânicas de ligas do sistema Ti-XNb-13Zr (X= 05,10,15,20), em diferentes condições de resfriamento (WQ e AC) foi realizado no presente trabalho. Pode-se constatar que tanto a composição quanto a condição de resfriamento afetam as propriedades mecânicas dessas ligas da seguinte forma:

- a variação da composição altera as propriedades mecânicas independente do tipo de resfriamento;
- analisando o efeito das condições de resfriamento nas propriedades mecânicas observam-se diferenças mais acentuadas nas ligas contendo 10 e 15 % de Nb. Enquanto que a liga com 05% Nb não se observa diferenças, resultando em propriedades mecânicas praticamente iguais. Para a liga com 20% Nb a diferença mais significativa ocorre no alongamento percentual;
- independente da condição de resfriamento o aumento do percentual de nióbio diminui o módulo de elasticidade, até 15% de Nb. Sendo que, o menor módulo de elasticidade de 64 GPa foi obtido na liga Ti-10Nb-13Zr WQ;
- as ligas AC não apresentam encruamento significativo. Já as ligas com 10 e 15% Nb WQ apresentam taxa de encruamento descontínuo;
- o maior valor de resistência mecânica, 906 MPa, foi encontrado para a liga Ti-15Nb-13Zr AC e o maior alongamento percentual de 25% para a liga Ti-10Nb-13Zr WQ.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. RATNER, B. D.; HIFFMAN, A. S.; SCHOEN, F. J.; LEMONS, J. E. **An introduction to materials in medicine**. San Diego: Academic Press, 1996.
2. NIINOMI, M. Recent Metallic Materials for Biomedical Applications. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 33-A, p. 477-486, 2002.
3. OKAZAKI, Y. A New Ti-15Zr-4Nb-4Ta Alloy for Medical Applications”, **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 5, p. 45-53, 2001.
4. LONG, H. J. R. M. Review titanium alloys in total joint replacement – a Materials science perspective. **Biomaterials**, v. 19, p.1621–1639, 1998.

5. WANG, K. The use of titanium for medical applications in the USA”, ***Materials Science and Engineering***, v. 213, p.134-137, 1996.
6. SYKARAS, N.; LACOPINO, A. M.; MARKER, V. A; TRIPLETT, R. G.; WOODY, R. D. Implant Materials, Designs and Surfaces Topographies: Their effect on Osseo integration. A Literature Review. ***Oral Maxillofacial Implants***, v. 15, p.675-690, 2000.
7. GEETHA, M.; SINGH, A. K.; MURALEEDHARAN, K.; GOGIA, A. K.; ASOKAMANI, R. Effect of thermo mechanical processing on microstructure of a Ti-13Nb-13Zr alloy. ***Journal of Alloys and Compounds***, v. 329, p. 264-271, 2001.
8. NIINOMI, M. Mechanical properties of biomedical titanium alloys. ***Materials Science and Engineering A***, v. 243, p.231-236, 1998.
9. ZAVAGLIA, C. A. C. APLICAÇÕES DE BIOMATERIAIS EM PRÓTESES ORTOÉDICAS. Campinas, 1993. **Tese** (Livre Docência) – Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), 1993.
10. KARASEVSKAYA, O. P.; IVASISHIN, O. M.; SEMIATIN, S. L.; MATVIYCHUK, Y. V. Deformation behavior of beta-titanium alloys. ***Materials Science and Engineering A***, v. 354, p. 121-132, 2003.
11. KOBAYASHI, E.; DOI, H.; YONEYAMA, T.; HAMANAKA, H.; GIBSON, I. R.; BEST, S. M.; SHELTON, J. C.; BONFIELD, W. Influence of aging heat treatment on mechanical properties of biomedical Ti-Zr based ternary alloys containing niobium. ***Journal of Materials Science: Materials in Medicine***, v. 9, p. 625-630, 1998.
12. DAVIDSON, J. A.; MISHRA, A.K; KOVASC, P.; POGGIE, R. A. New surface-hardened, low-modulus, corrosion-resistant Ti-13Nb-13Zr alloy for total hip arthroplasty. ***Bio-Medical Materials and Engineering***, v. 4, p.231-243, 1994.
13. MISHRA, A. K.; DAVIDSON, J. A.; KOVACS, P. ; POGGIE, R. A. Ti-13Nb-13Zr: a new low modulus, high strength, corrosion resistant near-beta alloy for orthopedic implants. In: BETA TITANIUM ALLOYS IN THE 1990'S, 22-24 Feb. 1993, Denver, Colorado, USA. Proceedings... Warrendale: ***The Minerals Metals & Materials Society***, p. 61-72, 1993.
14. SCHNEIDER, S.G. **Obtenção e caracterização da liga Ti-13Nb-13Zr para**

**aplicação como biomaterial.** 2001, 140 p. **Tese** (Doutorado em Ciência), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), São Paulo – SP.

15. SILVA, H. M.; SCHNEIDER, S. G.; MOURA NETO, C. Microstructure of arc-melted and heat-treated Ti-8Nb-13Zr and Ti-18Nb-13 Zr alloys. **Acta Microscopica, Supplements C**, v. 12, p. 7-8, 2003.
16. SCHNEIDER, S.; SCHNEIDER, S.G.; SILVA, H.M.; MOURA NETO. C. Study of the non-linear stress-strain behaviour in Ti-Nb-Zr alloys. **Materials Research**, v.8, p.435-438, 2005.
17. RODRIGUES, S. Estudo do Nb na microestrutura das ligas Ti-10Nb-13Zr e Ti-20Nb-13Zr para aplicação biomédica. In: ENCONTRO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UNIVERSIDADE DE TAUBATÉ, 10, outubro, 2006, Taubaté. **Anais...**

## **COMPARATIVE STUDY OF THE MECHANICAL PROPERTIES FOR Ti-XNb-13Zr ALLOYS**

### **ABSTRACT**

The literature has been pointing out the  $\beta$  type Ti alloys as promising material in substitution to the conventional biomaterials. In this work will be compared the mechanical properties of Ti-XNb-13Zr (X=5,10,15,20) alloys obtained by arc melting, solution treating at 1000°C/1h and cooled in water quenching, cold worked (89% of reduction in area), annealed 900°C/30min and cooled under two conditions: in water quenching (WQ) and in air (AC). Mechanical characterization of these alloys was performed by mechanical tensile and microhardness tests. The results showed that the mechanical properties had changed in function for the different compositions and the conditions of cooling. The intermediate compositions Ti-(10-15) Nb-13Zr alloys presented a non uniform strain hardening when cooled WQ. The Ti-5Nb-13Zr alloy did not present significant variation in the mechanical properties for both cooling conditions. The alloy Ti-20Nb-13Zr AC presented increase in the ductility with little variation in the resistance mechanics when compared with condition WQ.

Key-Words: Ti-Nb-Zr alloys; biomaterials, mechanical properties, Ti  $\beta$