

## PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DA LIGA BIOCAMPATÍVEL $Ti_{60}Nb_{15}Zr_{10}Si_{15}$

**Carlos Triveño Rios<sup>1</sup>, William Douglas Mancini<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Engenharia de Materiais, CECS – Universidade Federal do ABC, CEP: 09210-170 – Santo André, SP – Brasil, Carlos.triveno@ufabc.edu.br

### RESUMO

*O presente trabalho tem por objetivo processar e caracterizar a liga biocompatível  $Ti_{60}Nb_{15}Zr_{10}Si_{15}$ . O elemento, Ti, como metal base, e, Nb, Zr e Si, como elementos de liga cumprem os critérios de biocompatibilidade. A liga foi preparada em forno de fusão a arco equipado com sistema de atmosfera controlada. Posteriormente a liga foi refundida e vazada em molde de coquilha de cobre com cavidade em forma de cunha. A caracterização estrutural foi através de técnicas de microscopia óptica, eletrônica de varredura e difração de raios-X. A caracterização mecânica foi realizada por medidas de dureza Vickers. Os resultados mostram a formação de estruturas eutéticas refinadas ( $Ti-\beta + Ti_5Si_3$ ) na espessura mais fina da cunha, assim como de estrutura vítrea remanescente na interface metal/molde. Com aumento da espessura da cunha foi observada uma estrutura eutética grosseira acompanhado de fases primárias de  $Ti_5Si_3$ . A microdureza Vickers de 525HV na espessura fina foi superior em 24% em relação ao lingote de forno a arco.*

*Palavra-chave: Liga à base de Ti, Fundição em coquilha, biocompatibilidade.*

### INTRODUÇÃO

As ligas metálicas geralmente são usadas como bio-materiais para substituir ou reparar componentes estruturais do corpo humano. Devido a sua elevada resistência mecânica e tenacidade à fratura, eles são bastante desejáveis para suportar cargas dos implantes ortopédicos e de sua vizinhança de que materiais cerâmicos ou poliméricos [1,2]. Biomateriais metálicos são usados em ortopedia para dois tipos de implantes; a) como substitutos de ossos e articulações (por exemplo, de joelho e artroplastia de quadril total), e, b) implantes para a fixação de fraturas dos ossos (osteossíntese) [3,4]. Atualmente o Ti e suas ligas constituem os materiais mais favorecidos nas áreas de trauma e de cirurgia ortopédica [5,6]. Apesar do sucesso de utilização em implantes a base de Ti, existe ainda sérios problemas de segurança e de durabilidade no corpo humano [1,2]. Um dos grandes problemas é a incompatibilidade dos valores do módulo de Young entre o osso ( $E=10-30$  GPa) e o

implante comercial ( $E=110$  a  $220\text{GPa}$ ) [3,4]. Outro problema é a liberação de íons metálicos tóxicos e/ou partículas através de processos de corrosão e de desgaste resultando em inflamações no corpo humano, reduzindo a biocompatibilidade [7-9].

As ligas à base de titânio apresentam vantagens sobre outras ligas no sentido de apresentarem uma ampla faixa de microestruturas em função da composição química da liga e de processos termomecânicos [10-11]. Entretanto, nesta última década, tem sido dada maior atenção à obtenção de vidros metálicos (ligas amorfas) à base de titânio para aplicações ortopédicas [12,13]. No sentido de que eles carecem de defeitos microestruturais (discordâncias, contornos de grão, etc.) conduzindo a uma combinação única de propriedades e de processos com potencialidade para serem usados como implantes no ser humano [14-15].

Assim, grandes esforços de pesquisa são dedicados ao desenvolvimento de novas ligas de titânio com propriedades biomecânicas e biológicas melhoradas. O presente trabalho tem por objetivo processar, caracterizar a microestrutura e a dureza da liga  $\text{Ti}_{60}\text{Nb}_{15}\text{Zr}_{10}\text{Si}_{15}$ . Assim como da capacidade de obter uma estrutura vítrea através da técnica de coquilhamento.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

### **Materiais e Preparação da Liga**

No presente trabalho foram utilizados elementos metálicos de elevada pureza (99,9%) de Ti, Nb, Zr e Si. A escolha desses elementos se deve a que são biocompatíveis e não tóxicos com o corpo humano.

Na preparação da liga  $\text{Ti}_{60}\text{Nb}_{15}\text{Zr}_{10}\text{Si}_{15}$ , os elementos metálicos de elevado grau de pureza foram fundidos em forno a arco voltaico em atmosfera de argônio. O forno é equipado com eletrodo não consumível de tungstênio, sistema de lavagem alternada de vácuo e de argônio e sistema de refrigeração a água. Inicialmente a fusão foi feita em cadinho de cobre. Os elementos metálicos em quantidade de 12 g foram fundidos e refundidos até 3 vezes com a finalidade de homogeneizar os lingotes. Os lingotes como fundidos foram solidificados no próprio cadinho de cobre. As perdas durante a preparação dos lingotes foram de aproximadamente 0,63%.

Posteriormente, os lingotes da liga foram refundidos e processados por fusão em molde de coquilha de cobre em forma de cunha. Foi utilizado um forno (Discovery Plasma: EDG) que consiste de duas câmaras (superior e inferior). A câmara superior é para refundir o lingote e a câmara inferior tem a função de sugar a

liga líquida para dentro do molde em forma de cunha, devido a uma diferença de pressão entre as duas câmaras. As dimensões do molde de cobre com formato em cunha foram de 5° no extremo fino, com 8 mm de largura e 50 mm de altura. A espessura mais fina da cunha tem algumas dezenas de micrómetros e aumenta de espessura para aproximadamente 4,5 mm. A utilização de molde de coquilha de cobre em formato de cunha teve por finalidade de aumentar a taxa de resfriamento nas partes mais finas de cunha a fim de tentar obter uma estrutura amorfa da liga.

### **Caracterização Microestrutural e Mecânica**

Os lingotes obtidos em forno a arco e em forma de cunha foram submetidas a metalografia standard; corte (Isomet 4000, marca Buehler), lixamento e polimento (Arotec – Aropol 2V). O polimento foi realizado em pano de náilon com suspensão de alumina 1,0 µm, seguido de ataque químico em solução de Nital (2% de HNO<sub>3</sub> em etanol) por um tempo de 30 segundos, seguidos de lavagem e secagem. A caracterização estrutural foi realizada usando microscópio óptico (Zeiss AXIO Scope.A1) com software de aquisição de imagens, Microscopia eletrônica de Varredura equipado com espectroscopia de energia dispersiva (MEV-EDS) em equipamento JEOL (Modelo JSM – 6010LA), e por difração de raios-X (D8 Focus - Bruker ASX) com radiação de Cu-K $\alpha$  de comprimento de onda  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$  (Cu K $\alpha$ ) na faixa de 20 a 80° com 40 kV e 40 mA. A caracterização mecânica foi realizada por medidas de dureza Vickers (Digital Micro Hardness Tester) usando uma carga de 1,0kgf por um tempo de impressão de 20 s.

### **RESULTADOS E CONCLUSÃO**

O forno de fusão a arco voltaico produziu ligas totalmente cristalinas, o qual é observado na micrografia óptica da figura 1a da liga Ti<sub>60</sub>Nb<sub>15</sub>Zr<sub>10</sub>Si<sub>15</sub>. Nessa microestrutura a matriz é formada por uma estrutura dendrítica eutética, envolvendo fases primárias cristalinas com morfologia hexagonal (tonalidade clara). Na figura 1b se observa uma micrografia de elétrons secundários mostrando uma matriz eutética constituída por fases de tonalidade clara e cinza, rodeando fases primária com morfologia acicular e hexagonal. A matriz eutética é constituída de lamelas alternadas de fase clara-cinza e de fase escura. A composição química da estrutura eutética, obtida por EDS/MEV, apresenta uma composição próxima a 61.3Ti-17.8Nb-11.3Si-9.6Zr. Entretanto a fase cinza-clara com diferentes morfologias (alongada,

hexagonal, quadrada, em forma de roseta) apresentam pequenas diferenças de composição química, sendo uma delas de 37.4Ti-31.6Si-20.7Zr-10.2Nb (% at.) que pode corresponder à fase (Ti,Nb,Zr)<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>. Já a fase escura apresenta uma composição aproximada de 80.2Ti-15.5Nb-1.6Si-2.3Zr que também pode corresponder à fase β-(Ti,Nb). A composição química geral da liga obtida por EDS/MEV é apresentada na tabela 1. Observa-se que a composição é similar à composição nominal da liga Ti<sub>60</sub>Nb<sub>15</sub>Zr<sub>10</sub>Si<sub>15</sub>.

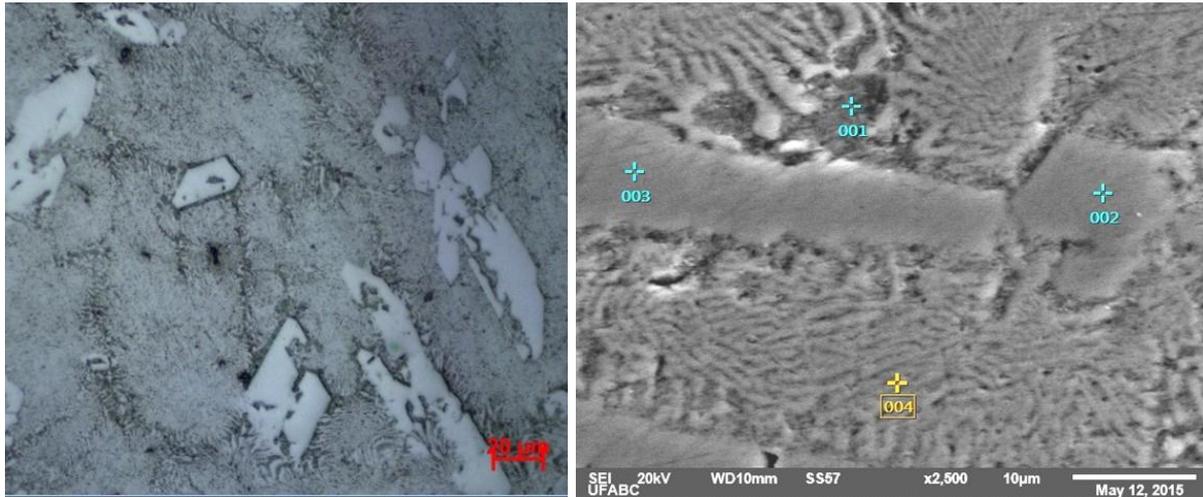


Figura 1. Micrografias da condição bruta de fusão da liga Ti<sub>60</sub>Nb<sub>15</sub>Zr<sub>10</sub>Si<sub>15</sub>; (a) Micrografia óptica, e, b) Imagens de elétrons secundários - MEV

Tabela 1. Composição química nominal e características dos elementos das ligas.

Elemento	%at. Nominal	%w Nominal	%at. EDS/MEV
Ti	60,00	51,310	57,50
Nb	15,00	24,881	16,10
Zr	10,00	16,286	11,00
Si	15,00	7,522	15,40

O lingote em forma de cunha tem por finalidade formar uma gradiente de refinamento estrutural ao longo da seção longitudinal da cunha, desde a base (mais grosseira) até a ponta (região fina com tamanho de alguns micrometros). O que é mostrado na figura 2. Observa-se na região mais fina da cunha (na espessura de ~800 µm) a formação de grãos refinados na forma colunar solidificada desde a interface metal/molde para o centro da espessura da cunha. A largura desses grãos não passa de 5 µm (Fig. 2c). Aumentando a espessura da cunha em torno de 1500 µm, os grãos alongados encontram-se arranjados de forma equiaxial com largura

maior que  $5 \mu\text{m}$  e comprimento superior a  $20 \mu\text{m}$ , observando-se um engrossamento nos grãos (Fig. 2d). Em espessuras próximas a  $1500 \mu\text{m}$  a totalidade dos grãos encontram-se na forma equiaxial e tendem a forma grãos esféricos com diâmetros superiores a  $15 \mu\text{m}$ . Nessas micrografias observa-se a formação de fases primárias em forma de rosetas localizadas no centro do grão, rodeado de lamelas eutéticas com espaçamento interlamelar de;  $\lambda \approx 0,5 \mu\text{m}$  (Fig. 2a). Em espessuras maiores (Fig. 2b) o espaçamento interlamelar é de;  $\lambda \approx 0,65 \mu\text{m}$ , porém se observa uma degeneração da estrutura lamelar eutética devido ao crescimento da fase clara em forma de hexágono e à presença de fases primárias de tonalidade escura. Aparentemente a fase clara (em forma de roseta) se torna mais estável em espessuras maiores na forma de hexágono. Esse comportamento sugere que as microestruturas refinadas na espessura mais fina da cunha estão associadas a elevadas taxas de resfriamento. Já a microestrutura mais grossa com presença de fases primárias esta associada a baixas de taxas de resfriamento, onde a solidificação é mais lenta e o processo de rejeição de excesso de soluto para as regiões intercelulares é favorecido.

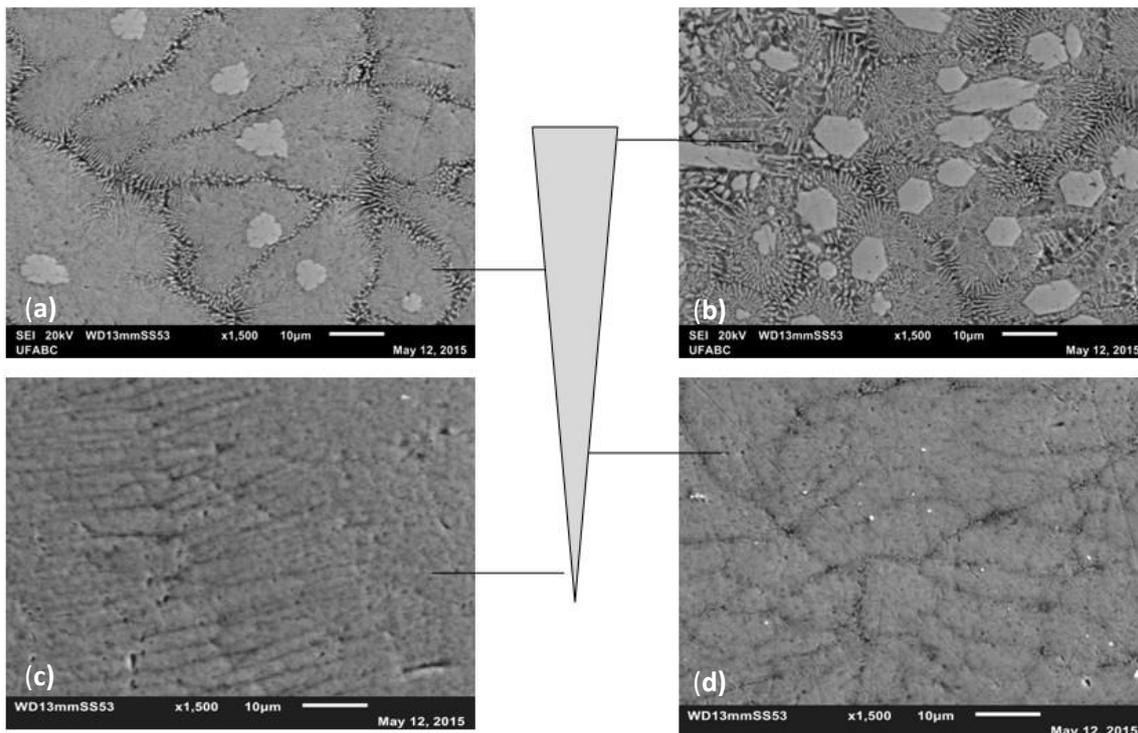


Figura 2. Imagens MEV-ES, mostrando a evolução microestrutural ao longo da seção longitudinal da amostra em cunha. Espessuras de; (a)  $2400 \mu\text{m}$ , (b)  $3500 \mu\text{m}$ , (c)  $800 \mu\text{m}$ , e, (d)  $1500 \mu\text{m}$ .

Um dos objetivos do presente trabalho, também, foi de obter estruturas vítreas ou amorfas na liga estudada  $Ti_{60}Nb_{15}Zr_{10}Si_{15}$ , na qual se evitaria a formação de contornos de grãos, e, também seria, mais um fator favorável para a condição de biocompatibilidade da liga. Entretanto, a evolução estrutural observada nas regiões mais finas da cunha sugere que a obtenção de estruturas vítreas na liga  $Ti_{60}Nb_{15}Zr_{10}Si_{15}$  precisa de taxas de resfriamento bastante elevadas, provavelmente, em torno de  $10^6$  K/s, semelhante ao processo de “melt-spinning”. Assim altas taxas de resfriamento, apenas foram observadas na interface metal/molde, tal como observado na figura 3, onde se observa uma região sem característica (faixa em torno de  $30\ \mu\text{m}$ ). Sugerindo a formação aparente de uma estrutura amorfa. A partir da interface cristalino/amorfo, se observa também um crescimento de grãos eutéticos colunares para o centro da cunha.

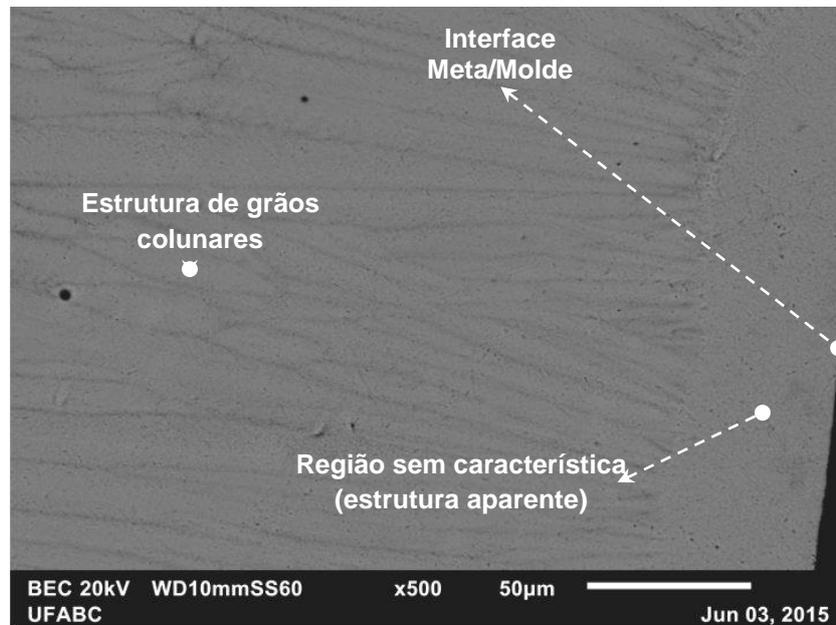


Figura 3: Imagens retro-espalhadas-MEV, mostrando uma região da interface molde/lingote com aparência de estrutura vítrea.

Na figura 4 se observa o mapeamento da distribuição de elementos químicos sobre as fases presentes da liga  $Ti_{60}Nb_{15}Zr_{10}Si_{15}$ , obtidas através do detector EDS/MEV. A micrografia corresponde á região de maior espessura da cunha, na qual são observadas fases intermetálicas facetadas com contraste clara e cinza, rodeadas de grãos celulares eutéticos. O mapeamento sugere que as fases intermetálicas facetadas são ricas em elementos de Zr e Si, seguida dos elementos Nb

e Ti. A análise de composição EDS/MEV da fase hexagonal com contraste clara apresenta uma composição próxima a 38,2Ti-29,5Si-20,0Zr-12,4Nb (% at.), e a fase de contraste cinza apresenta uma composição próxima a 40,2Ti-35,6Si-13,0Zr-11,2Nb. A composição de ambas as fases é quase parecida com exceção no conteúdo de Si e Zr. Essa diferença pode estar associada à estabilização da fase clara, visto que se apresentam com diferentes morfologias ao longo da secção longitudinal da cunha, sugerindo, variações de composição química até a sua estabilização. Entretanto, segundo a literatura essas estruturas correspondem à fase intermetálica  $(Ti,Nb,Zr)_5Si_3$ . Por outro lado, nos contornos dos grãos celulares se observa regiões escuras ricas em Ti e pobres em Nb, com composições próximas a 67,3Ti-5,9Si-5,8Zr-21,0Nb (em % at.) sugerindo que corresponde à fase  $\beta$ -(Ti,Nb).

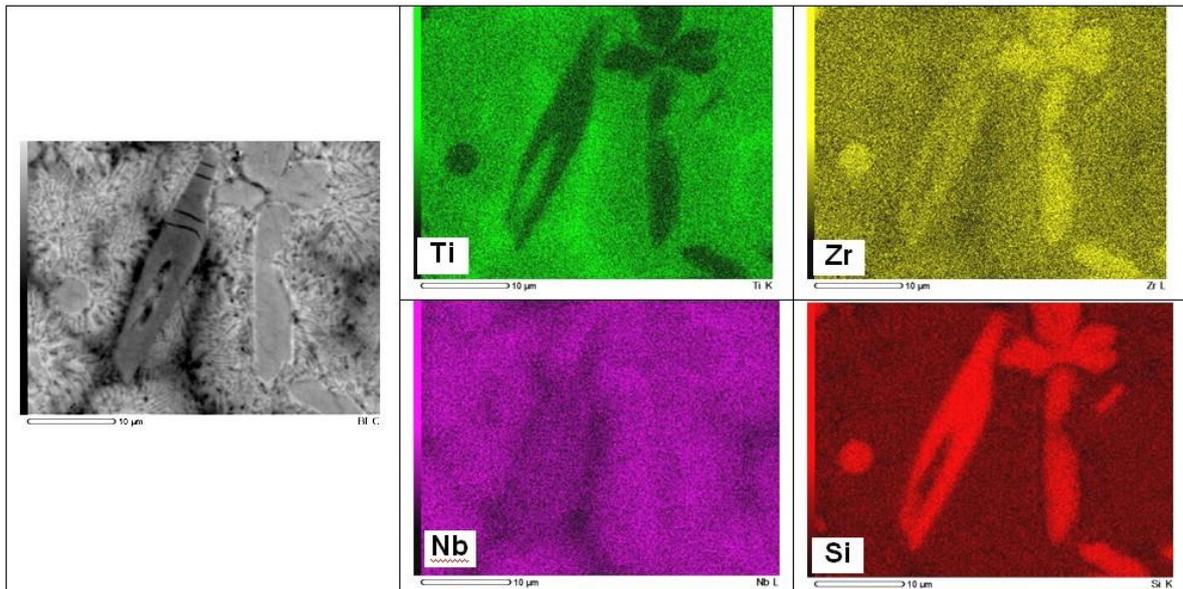


Figura 4: Mapeamento de distribuição de elementos, Ti, Zr, Nb, Si nas fases da liga  $Ti_{60}Nb_{15}Zr_{10}Si_{15}$ , obtidas por detector EDS/MEV.

Os padrões de DRX das diferentes espessuras da cunha (Fig. 5) sugerem que a liga  $Ti_{60}Nb_{15}Zr_{10}Si_{15}$ , é constituída pela fase intermetálica hexagonal  $Ti_5Si_3$  e pela fase cúbica  $Ti-\beta$ , quando indexadas através das fichas JCPDS [16]. Entretanto, através das análises EDS/MEV, correspondem às fases  $(Ti,Nb,Zr)_5Si_3$  e  $\beta$ -(Ti,Nb), respectivamente, indicando uma ampla solubilidade entre os elementos Ti e Nb. Além dessas fases foi observada outra fase denominada desconhecida que não foi possível indexar através das fichas JCPDS. Por outro lado, o padrão de DRX da interface Molde/Lingote da região mais fina da cunha, apresenta um halo pouco

pronunciado na base dos picos cristalinos, sugerindo que é um halo remanescente de fase amorfa. Indicando que a interface Molde/Lingote são regiões coquilhadas onde são envolvidas altas taxas de resfriamento. Esses resultados apresentam boa concordância com as análises EDS/MEV.

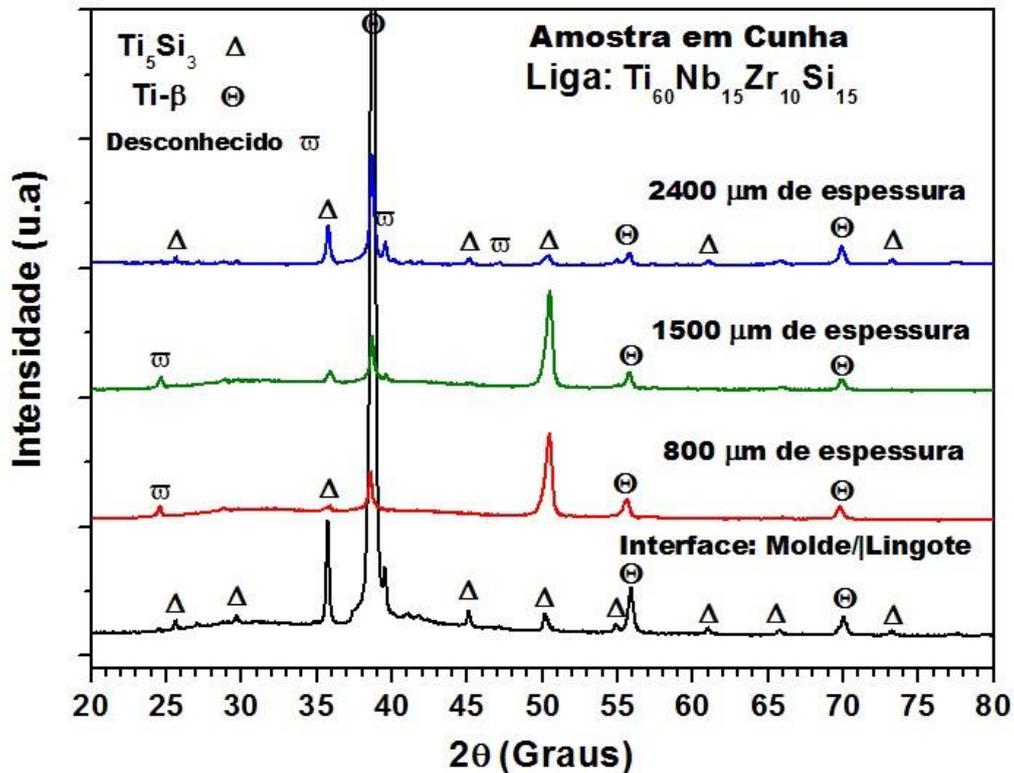


Figura 5. Padrões de DRX da liga  $Ti_{60}Nb_{15}Zr_{10}Si_{15}$  mostrando a evolução estrutural ao longo do lingote em forma de cunha.

A caracterização mecânica foi realizada através de medidas de microdureza Vickers, utilizando uma carga de 1,0 kgf, com tempo de impressão de 20s. Na figura 6 se observa que a microdureza não é uniforme ao longo dos lingotes em cunha, nem na amostra obtida em forno a arco. A dureza média ao longo da seção transversal do lingote de forno a arco é de  $403 \pm 18,2$  HV. Dureza bem menor que as observadas ao longo da amostra em cunha. Na parte mais fina da cunha a dureza foi em torno de 525 HV, tendo uma queda gradual até 478 HV na região de maior espessura. Essa redução da dureza é relacionada principalmente à evolução da microestrutura ao longo da seção longitudinal da cunha, e concordam bem com os resultados de análises de microscopia óptica e eletrônica de varredura.

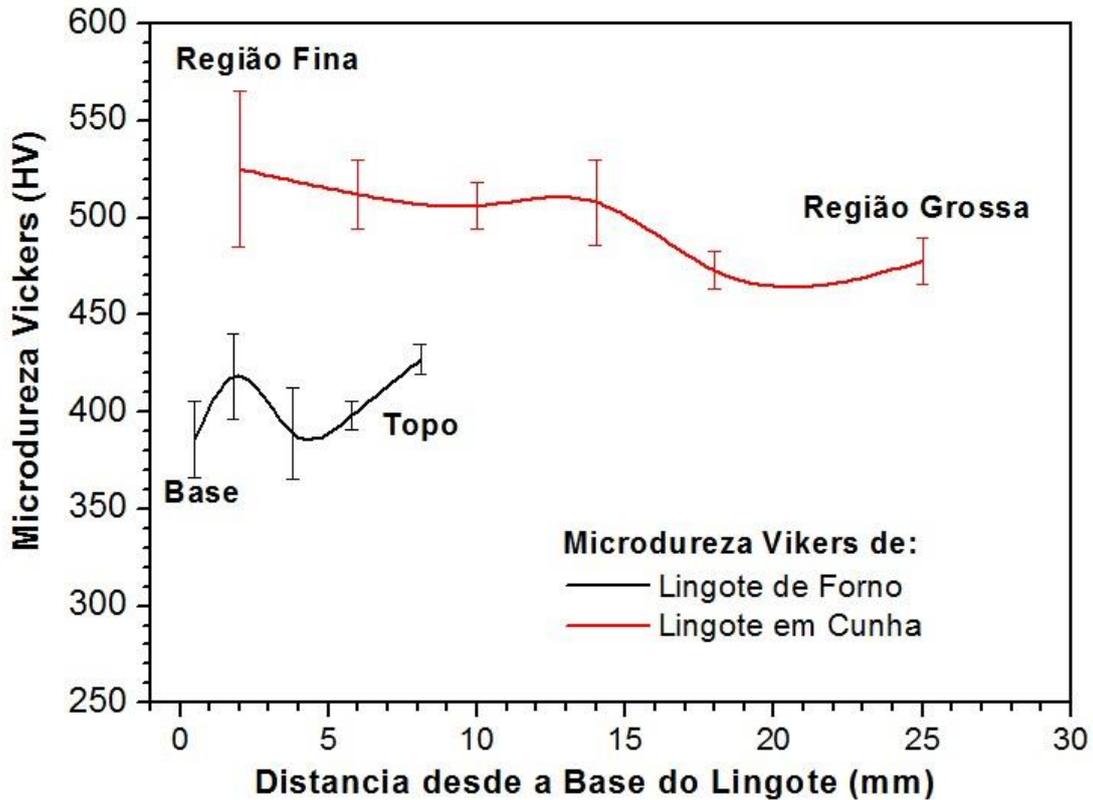


Figura 6. Microdureza Vickers de lingotes obtidos por forno a arco voltaico e do lingote em cunha obtida em molde de cobre da liga  $Ti_{60}Nb_{15}Zr_{10}Si_{15}$ .

## CONCLUSÕES

O presente estudo da liga  $Ti_{60}Nb_{15}Zr_{10}Si_{15}$  permite concluir que as amostras obtidas tanto por fusão a arco voltaico e por coquilhamento em molde de cobre são cristalinas. A obtenção de estruturas vítreas foi obtida, apenas, na interface Molde/Lingote da amostra em forma de cunha, onde são envolvidas elevadas taxas de resfriamento. A microestrutura da liga é constituída principalmente por grãos celulares eutéticos do tipo lamelar, sendo mais predominante e refinado na região de menor espessura (alta taxa de resfriamento), mudando para estrutura lamelar degenerada com presença de fases intermetálicas em regiões de maior espessura (baixa taxa de resfriamento). As fases presentes correspondem á estrutura eutética;  $(Ti,Nb,Zr)_5Si_3 + \beta-(Ti,Nb)$ . A dureza Vickers foi maior na região de espessura menor espessura da cunha, sendo superior em torno de ~24% superior que do lingote obtido em forno a arco voltaico. Esse resultado sugere que as propriedades mecânicas da liga  $Ti_{60}Nb_{15}Zr_{10}Si_{15}$  podem ser otimizadas através de mudanças estruturais.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Central Experimental Multiusuário da UFABC, e Laboratório de Engenharia de Materiais da UFABC, e ao programa PIC da UFABC.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] NIINOMI, M., *Metals for Biomedical Devices*, CRC Press, 2010.
- [2] LEYENS, C., PETERS, M., (Eds.), *Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003.
- [3] LONG, M., RACK, H.J., *Biomaterials* 19 (1998) 1621–1639.
- [4] FROSCHE, K. H., STÜRMEER, K. M., *Eur. J. Trauma* 32 (2006) 149–159.
- [5] BASU, B., KATTI, D., KUMAR, A., (Eds.), *Advanced Biomaterials - Fundamentals, Processing, and Applications*, Wiley, 2009.
- [6] GEETHA, M., SINGH, A. K., ASOKAMANI, R., GOGIA, A. K., *Prog. Mater. Sci.* 54 (2009) 397–425.
- [7] DISEGI, J. A., *Injury* 31 (2000) D14–D17.
- [8] OKAZAKI, Y., GOTOH, E., *Biomaterials* 26 (2005) 11–21.
- [9] JACOBS, J. J., GILBERT, J. L., URBAN, R. M., *J. Bone Joint Surg. Am.* 80A (1998) 268–282.
- [10] HYNOWSKA, A., PELLICER, E., FORNELL, J., GONZÁLEZ, S., VAN STEENBERGE, N., SURIÑACH, S., *Mater. Sci. Eng. C* 32 (2012) 2418–2425.
- [11] ECKERT, J., DAS, J., PAULY, S., DUHAMEL, C., *J. Mater. Res.* 22 (2007) 285–301.
- [12] SCHROERS, J., KUMAR, G., HODGES, T. M., CHAN, S., KYRIAKIDES, T. R., *JOM* 61 (2009) 21–29.
- [13] OAK, J. J., LOUZGUINE-LUZGIN, D. V., INOUE, A., *Mater. Sci. Eng. C* 29 (2009) 322–327.
- [14] GREER, A. L., *Mater. Today* 12 (2009) 14–22.
- [15] SCHROERS, J. PATON, N., *Adv. Mater. Process.* 164 (2006) 61–63.
- [16] JCPDS-2001, International Centre for Diffraction Data. Base de Dados PCDDF Win.

## PROCESSING AND CHARACTERIZATION OF $Ti_{60}Nb_{15}Zr_{10}Si_{15}$ BIOCOMPATIBLE ALLOY

### ABSTRACT

*This study aims to process and to characterize the  $Ti_{60}Nb_{15}Zr_{10}Si_{15}$  biocompatible alloy. The element Ti as base metal, and, Nb, Zr and Si as elements alloy meets the criteria of biocompatibility. The alloy has been prepared in arc melting furnace equipped with controlled atmosphere system. Then the alloy was remelted and cast in a copper mold with wedge shaped cavity. Structural characterization was using techniques of optical microscopy, scanning electron microcopy, and X-ray diffraction. The mechanical characterization was done by Vickers hardness measurements. Results show the formation of refined ( $Ti-\beta + Ti_5Si_3$ ) eutectic structure at the thinnest thickness of the wedge, as well as remaining vitreous structures in the metal/mold interface. With increasing thickness of the wedge was observed coarse eutectic structure together with  $Ti_5Si_3$  primary phase. The Vickers microhardness of 525 HV at the thinnest region was higher by 24% compared to the ingot obtained in arc furnace.*

*Key-Words: Ti alloy, Biocompatibility, Wedge mold cast.*