

ATRITO INTERNO EM BAIXA TEMPERATURA PARA AMOSTRAS DA LIGA Ti-13Nb-13Zr USADAS COMO BIOMATERIAL

T. C. Niemeyer^{1*}; C. R. Grandini¹; O. Florêncio²; S. G. Schneider³

¹ UNESP, Grupo de Relaxações Anelásticas, 17033-360, Bauru, SP

² UFSCar, Departamento de Física, 13565-905, São Carlos, SP

³ FAENQUIL, Departamento de Engenharia de Materiais, 12600-000, Lorena, SP

Recebido: 26 de Julho, 2005; Revisado: 27 de Maio, 2006

Palavras-chave: ligas de titânio; biomateriais; atrito interno.

RESUMO

O titânio é considerado o metal ideal para aplicações *in vivo* por causa da sua excelente biocompatibilidade, além de possuir baixo módulo de elasticidade e excelente resistência à corrosão. Como um resultado, titânio e suas ligas têm sido amplamente utilizados por várias décadas como materiais para implantes ortopédicos, implantes dentários e dispositivos médicos. A liga Ti-6Al-4V ainda é a principal liga de titânio usada como biomaterial, mas devido à preocupação sobre a toxicidade do alumínio e do vanádio têm sido desenvolvidas novas ligas sem a presença destes elementos, dentre as quais a liga Ti-13Nb-13Zr. A introdução de elementos intersticiais tais como C, N, O e H altera as propriedades mecânicas da liga, causando fragilização ou endurecimento. Através de medidas de atrito interno como função da temperatura pode-se estudar a interação dos elementos intersticiais com a matriz metálica. Foram realizadas medidas de atrito interno em amostras Ti-13Nb-13Zr antes e depois de um tratamento térmico contendo diferentes quantidades de hidrogênio intersticial, onde foi observada uma estrutura de relaxação em torno de 150 K associada à reorientação induzida por tensão de átomos de hidrogênio ao redor de átomos titânio β da matriz metálica.

ABSTRACT

Titanium is considered the ideal metal for applications *in vivo* because of its excellent biocompatibility, having low elasticity modulus and excellent corrosion resistance. As a result, titanium and its alloys have been used by some decades as orthopaedical implants, dentistry implants and medical devices. The Ti-6Al-4V alloy still is the main titanium alloy used as biomaterial, but due to the toxicity of aluminium and vanadium have been developed new alloys without the presence of these elements. The introduction of interstitial elements as C, N, O and H modifies the mechanical properties of the alloy, causing hardening or embrittlement. Through internal friction measurements as a function of the temperature can study the interaction of the interstitial elements with the metallic matrix. It had been carried through internal friction measurements in Ti-13Nb-13Zr samples before and after a thermal treatment with different

amounts of interstitial hydrogen, where was observed a relaxation structure around 150 K associated with the stress induced reorientation of hydrogen atoms of the metallic matrix.

1. INTRODUÇÃO

Desde os tempos mais remotos o homem já tinha a idéia de usar materiais preparados ou fabricados para reimplantar partes do corpo humano. Atualmente, existe uma necessidade de encontrar materiais confiáveis para o uso como biomateriais, principalmente em relação às propriedades mecânicas. Com isso, procuram-se metais e ligas com excelente biocompatibilidade, passividade química extrema e propriedades para um bom comportamento em longo prazo [1].

O titânio foi descoberto em 1791, sendo o nono material mais abundante na crosta da Terra. Nos dias de hoje, o titânio é utilizado principalmente nas indústrias aeroespacial e química e em aplicações médicas. O titânio é considerado o metal ideal para aplicações *in vivo* por causa da sua excelente biocompatibilidade, entre outras características como baixo módulo de elasticidade e excelente resistência à corrosão. Como um resultado, titânio e suas ligas têm sido amplamente utilizados por várias décadas como materiais para implantes ortopédicos, implantes dentários e dispositivos médicos [2].

A liga Ti-6Al-4V ainda é a principal liga de titânio usada como biomaterial, mas devido à preocupação sobre a toxicidade do alumínio e do vanádio têm sido desenvolvidas novas ligas sem a presença destes elementos. As ligas de titânio preferidas para aplicações ortopédicas devem possuir baixo módulo de elasticidade, excelente resistência mecânica, resistência à corrosão, formabilidade e elementos não tóxicos. Os cinco únicos elementos que não produziram reações adversas nos tecidos foram Nb, Zr, Ta, Pt e Ti [3,4].

A metalurgia física do titânio mostra que ele sofre uma transformação alotrópica em cerca de 885°C, mudando de uma estrutura cristalina hexagonal compacta (HC) (fase α) para uma estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC) (fase β). Elementos de liga são conhecidos diminuir ou aumentar a temperatura de transformação.

* niemeyer@fc.unesp.br

Dependendo da sua microestrutura, ligas de titânio estão em cinco categorias: α , near- α , α - β , near- β e β . As ligas α são aquelas em que qualquer retenção da fase β à temperatura ambiente, até mesmo na forma metaestável, não é possível. As ligas near- α também contém elementos estabilizadores da fase α , mas apresentam pequenos teores de elementos estabilizadores da fase β . Denominam-se ligas α - β , ligas cuja estrutura cristalina é uma mescla da fase α e fase β à temperatura ambiente, com quantidade de fase β entre 10 e 50%. As ligas near- β podem apresentar baixos teores de solutos estabilizadores da fase α e permite a manutenção da fase β metaestável à temperatura ambiente. As ligas β são, a princípio, ligas com concentrações muito altas de solutos estabilizadores da fase β , apresentando somente esta fase em equilíbrio termodinâmico à temperatura ambiente. Cada uma destas denota o tipo geral de microestrutura presente depois do tratamento térmico e processamento. Elementos de liga substitucionais têm um importante papel no controle da microestrutura e das propriedades das ligas de titânio [5, 6]. A liga Ti-13Nb-13Zr foi desenvolvida por Smith and Nephew Richards Inc., fazendo parte de uma nova classe de ligas biocompatíveis para o uso em implantes médicos. Possui baixo módulo de elasticidade, maior resistência à corrosão e ao desgaste. É uma liga near- β e consiste de martensita HC (α') na condição de temperada em água. Com um envelhecimento subsequente, a liga vai consistir de martensita HC (α') e precipitados β CCC submicroscópicos. Os precipitados β dispersos aumentam a resistência e endurecem o material [7].

A presença de elementos intersticiais (O, C, N e H) altera de maneira significativa as propriedades mecânicas da liga, principalmente suas propriedades elásticas, causando endurecimento ou fragilização da liga. As medidas de atrito interno constituem uma ferramenta poderosa para o estudo da interação destes elementos substitucionais e intersticiais com a matriz metálica. Em metais CCC, átomos de solutos intersticiais causam uma distorção no reticulado, quando uma tensão externa é aplicada ocorre uma reorientação induzida por tensão causando perda de energia, isto, atrito interno. Cada espécie de átomo intersticial dá origem a um pico e através da intensidade deste pico podemos determinar a quantidade de intersticiais presentes na amostra [8,9].

2. PARTE EXPERIMENTAL

Foram utilizadas amostras policristalinas da liga Ti-13Nb-13Zr (% em peso) contendo intersticiais em solução sólida, fornecidas pela Faculdade de Engenharia Química de Lorena (FAENQUIL). A liga foi produzida através de materiais comercialmente puros (Ti, Nb e Zr) por fusão em forno a arco em atmosfera de argônio em um cadinho refrigerado de cobre. Os lingotes obtidos, com um diâmetro inicial de 18 mm, sofreram seqüências de tratamentos térmicos (1000°C/60 min e têmpera em água), trabalho a frio por *swaging* produzindo uma barra final de 6 mm e então outro tratamento térmico (900°C/30 min e têmpera em água) [10]. As amostras Ti-13Nb-13Zr # 1 e # 2 foram então novamente deformadas a frio por *swaging* produzindo uma barra final

de 3 mm de diâmetro, porém a Ti-13Nb-13Zr # 2 sofreu um novo tratamento térmico (900°C/30 min e têmpera em água) para alívio das tensões internas.

A tabela 1 mostra a análise de gases para as duas amostras.

Tabela 1 - Análise de gases para as amostras Ti-13Nb-13Zr.

	Ti-13Nb-13Zr # 1	Ti-13Nb-13Zr # 2
H (% p.)	(0,009 ± 0,003)	(0,0133 ± 0,0006)
O (% p.)	(0,16 ± 0,01)	(0,15 ± 0,01)
N (% p.)	(0,050 ± 0,001)	(0,0003 ± 0,0001)

A figura 1 mostra o espectro de difração de raios X para a amostra Ti-13Nb-13Zr # 1 e # 2, obtido usando um equipamento Rigaku D/Max 2100/PC pelo método do pó. Podemos observar as fases α e β presentes nas amostras [11]. As medidas de atrito interno e frequência como função da temperatura foram realizadas em um Pêndulo de Torção invertido, no intervalo de temperatura de 100 a 300 K, com frequência variando entre 3,0 e 21,0 Hz. As medidas foram efetuadas com uma taxa de aquecimento de aproximadamente 1 K/min, em um vácuo em torno de 10^{-5} mBar. Os dados foram coletados por um sistema automático, o qual mede a velocidade angular do pêndulo em torno de um ponto de equilíbrio.

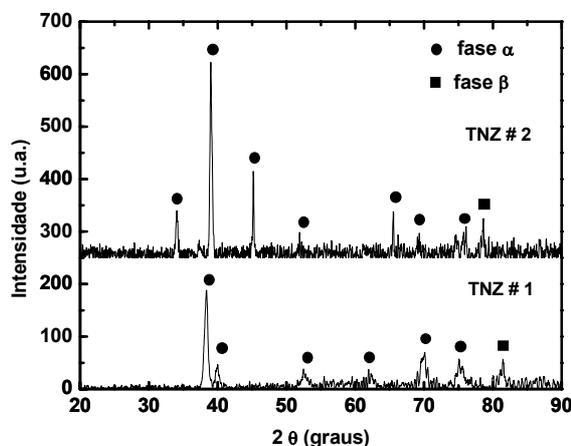


Figura 1 - Difração de raios X para as amostras Ti-13Nb-13Zr # 1 e # 2.

3. RESULTADOS

A figura 2 apresenta um espectro típico de atrito interno e frequência para a amostra da liga Ti-13Nb-13Zr # 1 como recebida, onde se observa uma estrutura de relaxação em torno de 150 K. Tal estrutura pode ser associada ao processo de relaxação devido à reorientação induzida por tensão de átomos de hidrogênio em torno de átomos de titânio beta. Na figura 3 pode-se observar espectros de atrito interno para as amostras Ti-13Nb-13Zr # 1 e # 2 contendo diferentes concentrações de hidrogênio. A amostra # 2 contendo me-

nos hidrogênio intersticial apresentou uma estrutura de relaxação (pico) maior porque a amostra sofreu um tratamento térmico posterior ao trabalho a frio, que reduziu suas tensões internas, e conseqüentemente liberou átomos de hidrogênio que estavam presos entre as discordâncias do material causadas pelo trabalho a frio. A amostra # 1 contém mais hidrogênio intersticial detectado pela análise química, mas que não estão livres para saltos termicamente ativados.

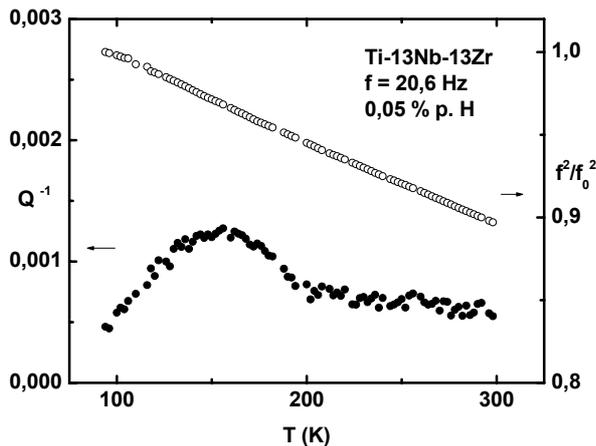


Figura 2 - Atrito interno e frequência como função da temperatura para a amostra Ti-13Nb-13Zr # 1.

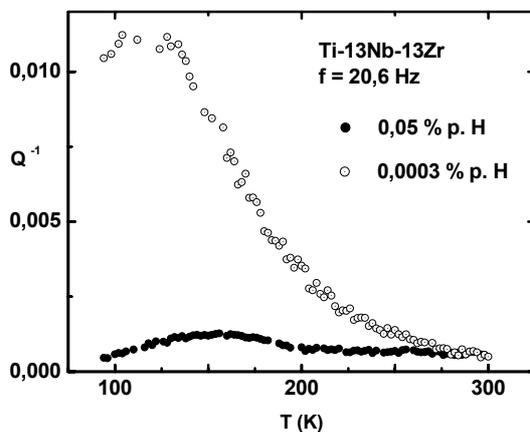


Figura 3 - Atrito interno como função da temperatura para amostras da liga Ti-13Nb-13Zr com diferentes concentrações de H.

4. CONCLUSÃO

Foram realizadas medidas de espectroscopia anelástica em amostras Ti-13Nb-13Zr antes e depois de um tratamento térmico contendo diferentes quantidades de hidrogênio intersticial. Observamos uma estrutura de relaxação composta por um pico em torno de 150 K que foi associado à reorientação induzida por tensão de átomos de hidrogênio ao redor de átomos titânio β da matriz metálica.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, Capes e FAPESP pelo suporte financeiro e ao Prof. Dr. Tomaz Toshimi Ishikawa (DEMa-UFSCar), pelas valiosas discussões.

REFERÊNCIAS

1. RIUS, D.R., *Obtención de capas de nitruro de titanio mediante tratamiento termoquímico en titanio y Ti6Al4V y caracterización de sus propiedades para aplicaciones biomédicas*, Dissertação de Mestrado (1999). Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona.
2. LONG, M.; RACK, H.J. *Biomaterials* 19 (1998) 39.
3. SONG, Y.; XU, D.S.; YANG, R.; LI, D.; WU, W.T.; GUO, Z.X. *Materials Science and Engineering A*, 260 (1999) 269-274.
4. GEETHA, M.; SINGH, A.K.; MURALEEDHARAN, K.; GOGIA, A.K.; ASOKAMANI, R. *Journal of Alloys and Compounds*, 329 (2001) 264-271.
5. KHAN, M.A.; WILLIAMS, R.L.; WILLIAMS, D.F. *Biomaterials* 20 (1999) 631.
6. MELLO, G.M.R., *Efeito de elementos betagênicos na estabilidade de fases e propriedades de ligas de titânio para implantes ortopédicos*, Tese de Doutorado (2004). Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
7. WANG, K. *Materials Science and Engineering A*, 213 (1996) 134-137.
8. NOWICK, A. S.; BERRY, B. S. *Anelastic Relaxation in Crystalline Solids*, Academic Press, New York, 1972.
9. FAST, J.D. *Gases in Metals*, Phillips Technical Library, New York, 1976.
10. SILVA, H.M.; SCHNEIDER, S.G.; MOURA NETO, C. *Materials Science and Engineering C*, 24 (2004) 679-682.
11. GEETHA, M.; KAMACHI MUDALI, U.; GOGIA, A.K.; ASOKAMANI, R.; RAJ, B. *Corrosion Science*, 46 (2004) 877.