

CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E MECÂNICA DO TITÂNIO PURO E DA LIGA Ti-6Al-4V UTILIZADA EM APLICAÇÕES BIOMÉDICAS

A. A. Couto e C. G. Knörich

IPEN-CNEN/SP, Rua do Matão, Travessa R, 400, Cidade Universitária, São Paulo, SP,
acouto@ipen.br.

RESUMO

Titânio e ligas de titânio são materiais adequados para aplicações biomédicas (prótese total de quadril e implantes dentários), devido às suas desejáveis propriedades mecânicas e à sua compatibilidade bioquímica. Contudo, os biomateriais utilizados atualmente possuem módulo de elasticidade muito alto quando comparado com o módulo de elasticidade do osso, que pode levar a uma falha prematura do implante. O titânio grau 2 e a liga Ti-6Al-4V tem sido principalmente usados como materiais de implantes dentre as várias ligas de titânio. Portanto, este estudo preliminar está concentrado nestes dois materiais: o titânio comercialmente puro (titânio grau 2) e a liga comercial Ti-6Al-4V. Neste trabalho foram examinadas as características microestruturais e mecânicas do titânio grau 2 e da liga Ti-6Al-4V, utilizando-se as seguintes técnicas: difração de raios X, microscopia óptica, microscopia eletrônica de transmissão e de varredura e ensaios de tração. A caracterização microestrutural (difração de raios X e microscopia eletrônica de transmissão) do titânio grau 2 mostrou somente a presença da fase α , com estrutura cristalina hexagonal compacta (hcp), enquanto que a liga Ti-6Al-4V evidenciou a presença de duas fases: α (hcp) and β , cúbica de corpo centrado (ccc). A fase β na liga Ti-6Al-4V está dispersa na matriz α , distribuída de maneira uniforme, principalmente nos contornos de grãos α . O limite de escoamento e o módulo de elasticidade do titânio grau 2 (fase α) é ligeiramente menor do que o apresentado pela liga Ti-6Al-4V (fases $\alpha+\beta$). Nas superfícies de fratura do titânio grau 2 observa-se a presença de fratura transgranular, com formação de microcavidades, enquanto que na liga Ti-6Al-4V observa-se a presença de fratura completamente intergranular.

Palavras-chave: *biomateriais, Ti-6Al-4V, implantes*

INTRODUÇÃO

Os materiais metálicos para implantes têm uma grande importância econômica e clínica no campo de biomateriais. Como um exemplo, o mercado global para biomateriais em 2002 foi de 6 bilhões de dólares (Ratner et al., 1996; Wang, 1996). Para que os biomateriais sejam adaptados corretamente as mais variadas finalidades, é preciso conhecer além de suas propriedades, alguns fatores, tais como: métodos de fabricação, consistência e conformidade

com os requisitos / propriedades, qualidade do material; os procedimentos para obtenção de um excelente acabamento superficial, sua capacidade de esterilização e o custo do produto (Hoepfner & Chandrasekaran, 1994). Contudo, a necessidade de relacionar esses aspectos ao material se torna secundário diante das análises da microestrutura presente no mesmo, já que esta é determinante em suas propriedades. O estudo da microestrutura é de fundamental importância para que um material possa ser considerado de utilização biomédica. Neste trabalho foram estudados dois dos diversos tipos de materiais metálicos utilizados como biomateriais, a liga Ti-6Al-4V e o Titânio grau 2.

Titânio e suas Ligas

O titânio é particularmente diferente dos outros metais leves como alumínio e magnésio devido ao seu polimorfismo. Essa propriedade fornece uma gama de oportunidades para o desenvolvimento de novas ligas. Assim, torna-se possível trabalhar não só com a decomposição de soluções sólidas metaestáveis, mas também com as transformações alotrópicas, fases intermediárias e intermetálicas, que permitem a obtenção de diferentes microestruturas e propriedades (ASM,1980). O rápido crescimento da utilização industrial do titânio se deve ao alto nível de resistência mecânica e resistência à corrosão. Com densidade em torno de 55% da do aço, as ligas de titânio estão sendo muito utilizadas na indústria aeroespacial, em componentes que operam sob carregamento e em temperaturas baixas a moderadamente altas. A resistência à corrosão, característica do titânio puro, se baseia na formação superficial de um filme protetor de óxido muito estável e aderente. É mais inerte que o alumínio e tem mostrado melhor resistência à corrosão pela água do mar (ASM,1980).

O titânio é um elemento muito reativo a altas temperaturas e queima na presença de oxigênio. Por isso, requer uma atmosfera inerte para processamento. O oxigênio difunde no titânio rapidamente e fragiliza o metal. O titânio puro possui bons níveis de soldabilidade e conformabilidade. É um elemento alotrópico que existe em mais de uma forma cristalográfica. A temperatura ambiente, o titânio tem estrutura hexagonal compacta (hcp) representada como fase alfa. Essa estrutura transforma-se em cúbica de corpo centrado representada pela fase beta a 883°C (ASM,1980). Esta temperatura de transformação pode ser alterada através da adição de elementos de liga. Os elementos estabilizadores da fase alfa, dentre os quais se destacam Al, Sn, Ga, C, O, N, elevam essa temperatura, ao passo que elementos estabilizadores da fase beta, como V, Mo, Ni, Cu, Fe, Cr, Ta diminuem esta temperatura. A obtenção das fases presentes através de adições de elementos de liga e de tratamentos termomecânicos constitui a base para o desenvolvimento de diversas ligas com diferentes propriedades (Weiss & Semiatin, 1998).

O diagrama de fases Ti-Al, para pequenas concentrações de alumínio é mostrado na figura 1. Nota-se, neste diagrama, a presença do campo de fases $\alpha + \beta$ na região de composições de interesse deste trabalho (Brun & Shakhanova, 1998). Dependendo da quantidade de estabilizadores na liga, ela poderá ser uma liga β metaestável ou estável. Ligas contendo quantidades suficientes de

estabilizadores β para suprimir a transformação martensítica e reter a estrutura cristalina de corpo centrado na têmpera   temperatura ambiente, são conhecidas como ligas de titânio β metaestáveis. Elementos estabilizadores em excesso podem ser adicionados à liga para reduzir a transi o β abaixo da temperatura ambiente produzindo liga β estável. As ligas de titânio β metaestável têm boa conformabilidade (Long & Rach, 1998; Song et al., 1999).

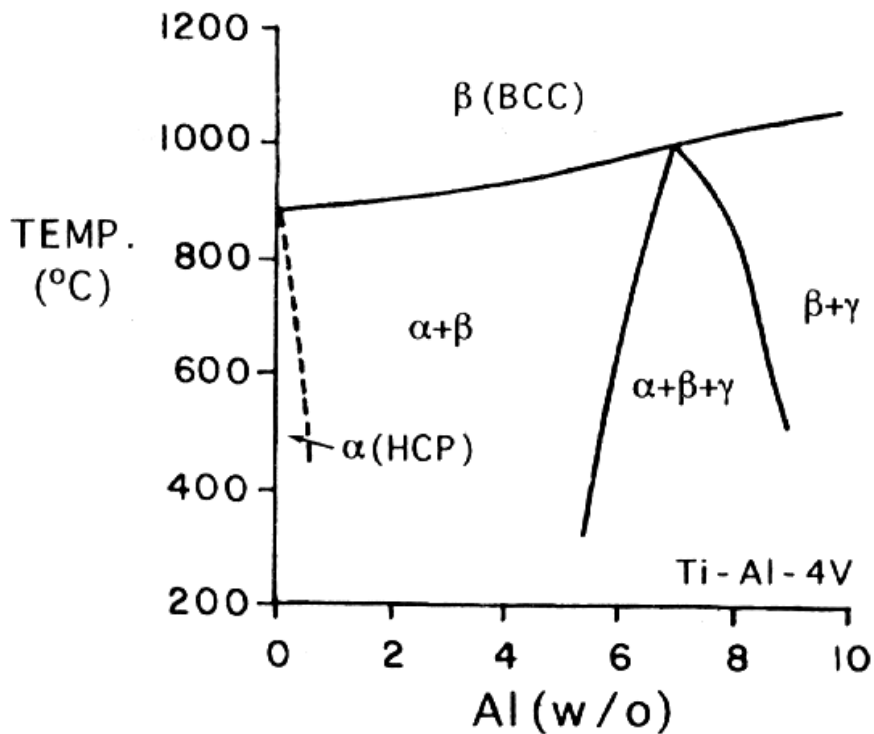


Figura 1: Diagrama de fases Ti-Al na região rica em titânio.

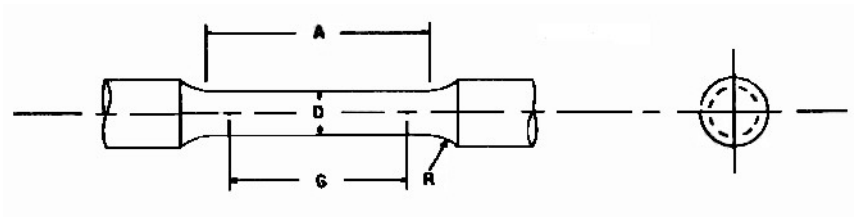
As ligas de titânio são geralmente os materiais preferidos para aplica es ortopédicas devido a seu baixo módulo de elasticidade comparado com ligas de Co-Cr-Mo, superior biocompatibilidade e resistência   corrosão (Long & Rach, 1998). Em desenvolvimentos recentes de ligas biomédicas, foi obtido uma biocompatibilidade maior e um módulo de elasticidade reduzido em ligas de Ti baseadas em microestruturas metaestáveis beta ou martensítica $\alpha + \beta$. A resistência de ligas de Ti β mostra alguma melhoria quando comparada a ligas $\alpha + \beta$. A composi o da liga, que controla a composi o do óxido na superfície e a deform o na superfície é um fator crítico no comportamento da liga β (Brun & Shakhanova, 1998). As ligas α podem ser submetidas a tratamentos de alívio de tensões e recozimento, mas não   possível elevar suas propriedades mecânicas por tratamentos térmicos. Um maior desenvolvimento na resistência mecânica e tenacidade   requerido em ligas de Ti usadas para componentes estruturais de alta performance. Um controle microestrutural usando tratamento térmico, processamento termomecânico ou termoquímico tem sido realizado na tentativa de aumentar a resistência e a tenacidade dessas ligas. Em ligas de Ti β , pode ser aplicado um processamento termomecânico incluindo trabalho a frio, devido à alta trabalhabilidade a temperatura ambiente da fase β com estrutura cúbica de corpo centrado (Long & Rach, 1998; Evans, 1998).

As ligas de Ti β formam uma das mais versáteis classes de materiais com respeito ao processamento, microestrutura e propriedades mecânicas. Estas ligas incluem ligas β estável, β metaestável, α/β rica em β . Estas ligas oferecem uma alternativa atrativa para ligas α/β devido a sua trabalhabilidade a quente maior, resultado de sua estrutura cúbica de corpo centrado. Além disso, possuem superior resistência à fadiga quando comparadas a ligas α/β . Estas ligas podem ser encontradas em aplicações aeroespaciais, automotivas, implantes ortopédicos, entre outros (Weiss & Semiatin, 1998).

MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais usados neste trabalho foram o titânio comercial grau 2 e liga de Ti-6Al-4V. Os materiais foram adquiridos na forma de barras de 6 mm de diâmetro. Para a observação dos materiais por microscopia óptica, as amostras foram preparadas por técnicas convencionais de lixamento e polimento. As amostras foram atacadas com uma solução de 10ml de HF, 10ml HNO₃ e 30ml de ácido láctico. As amostras foram observadas e fotografadas num microscópio Olympus AHTM 3 acoplado a um analisador de imagens Leica Quantimet 600. As amostras para observação por microscopia eletrônica de varredura foram as mesmas utilizadas para na microscopia óptica, além das superfícies de fratura dos corpos de prova ensaiados em tração. As amostras foram observadas num microscópio eletrônico de varredura Philips XL-30 acoplado com sistema de análise química utilizando energia dispersiva de raios X (EDAX).

As análises por difratometria de raios X foram feitas num difratômetro de raios X Rigaku, utilizando radiação K α do cobre (comprimento de onda de 15,42 nm), varrendo uma faixa de ângulos de 10 a 100°. Calculou-se então as distâncias interplanares (d) dos planos difratados das amostras por meio da Lei de Bragg, $n\lambda = 2.d.\text{sen}\theta$, e comparou-se com o arquivo JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). A partir da determinação dos valores de d obtidos e da comparação com o JCPDS, as fases presentes nas ligas foram identificadas. As amostras para observação por microscopia eletrônica de transmissão foram inicialmente cortadas em lâminas de 0,8 a 1 mm de espessura. Discos de 3 mm de diâmetro foram então obtidos por eletroerosão a partir das lâminas cortadas. Estes discos foram afinados por meio de um lixamento em dispositivo apropriado até espessuras da ordem de 0,1 mm. A seguir as amostras foram afinadas eletroliticamente em um equipamento de polimento eletrolítico para preparação de folhas finas para microscopia eletrônica de transmissão, Tenupol. As amostras foram observadas e fotografadas num microscópio eletrônico de transmissão JEOL 200C, operando em 200 kV. Os corpos de prova para ensaios de tração foram usinados segundo as dimensões designadas da norma ASTM E8. O desenho esquemático dos corpos de prova é mostrado na figura 2. Os ensaios de tração foram executados numa máquina universal de ensaios mecânicos Instron 4400, utilizando célula de carga de 1.000 kgf e velocidade de travessão de 1 mm/min.



A=20 mm; G=16 mm; D=4 mm.

Figura 2: Representação esquemática dos corpos de prova para ensaios de tração e fadiga.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na figura 3 é apresentada a micrografia típica, observada por microscopia óptica, das amostras de titânio grau 2. O padrão de difração de raios X desta amostra, apresentado na figura 4, evidenciou somente a presença da fase α (hexagonal compacta). As reflexões para ângulos mais baixos, observadas na figura 4, são decorrentes da difração da fita adesiva utilizada para fixar a amostra no porta-amostra. Na figura 5 são apresentadas micrografias do titânio, observadas por microscopia eletrônica de varredura, utilizando elétrons retroespalhados, figura 5(A), e secundários, figura 5(B).

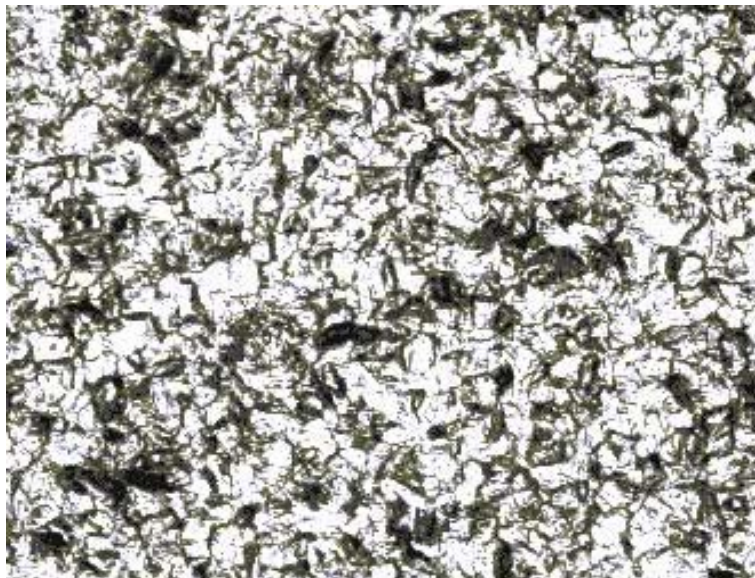


Figura 3: Micrografia típica das amostras de titânio comercial grau 2 (Aumento: 300X).

Nas figuras 6 e 7 são apresentadas micrografias típicas da amostra de titânio observada por microscopia eletrônica de transmissão. Observa-se nestas figuras a micrografia geral da amostra, apresentando contornos de grão. O padrão de difração de elétrons de um dos grãos desta micrografia é apresentado na figura 8. A indexação deste padrão de elétrons indicou a estrutura cristalina α (hexagonal compacta), coerente com o evidenciado na análise por difratometria de raios X. A reflexão (0001), mais próxima da central, seria uma reflexão proibida que só ocorre devido a dupla difração. O campo escuro formado por esta reflexão é apresentado na figura 9, onde nota-se regiões internas do grão da figura 7, em contraste. Em consequência desta constatação, buscou-se outras orientações da

amostra visando a obtenção de outros padrões de difração eletrônica. Em todos os padrões obtidos, a indexação mostrou somente a fase com estrutura hexagonal compacta, α , sem nenhuma evidência da fase β (cúbica de corpo centrado).

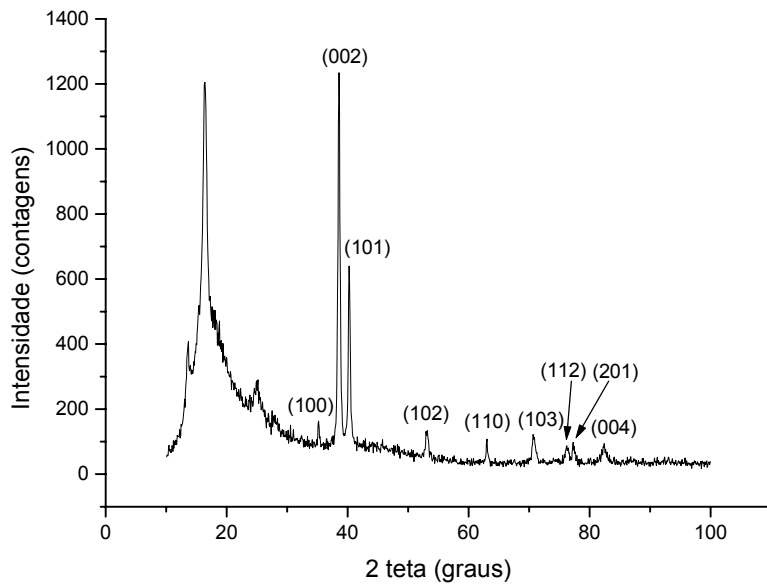


Figura 4: Difratograma de raios X do titânio comercial grau 2.

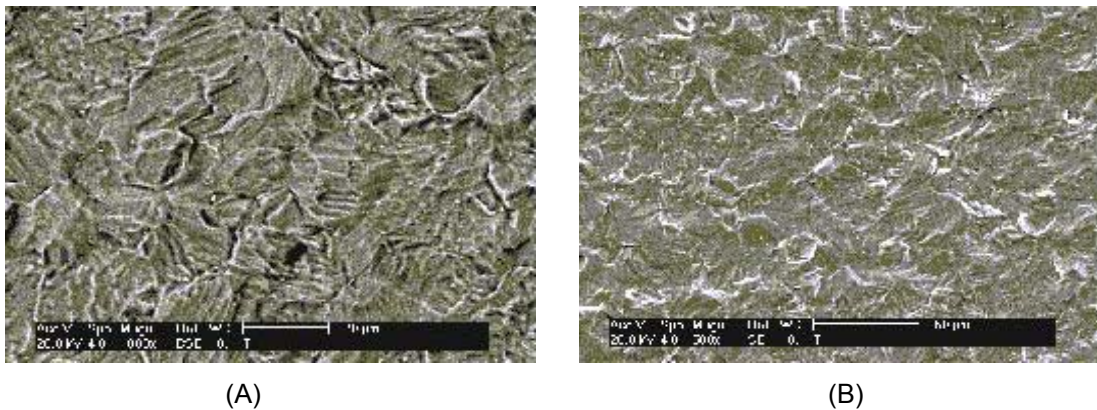


Figura 5: Micrografias do titânio grau 2 observadas por microscopia eletrônica de varredura, utilizando elétrons retroespalhados (A) e secundários (B).

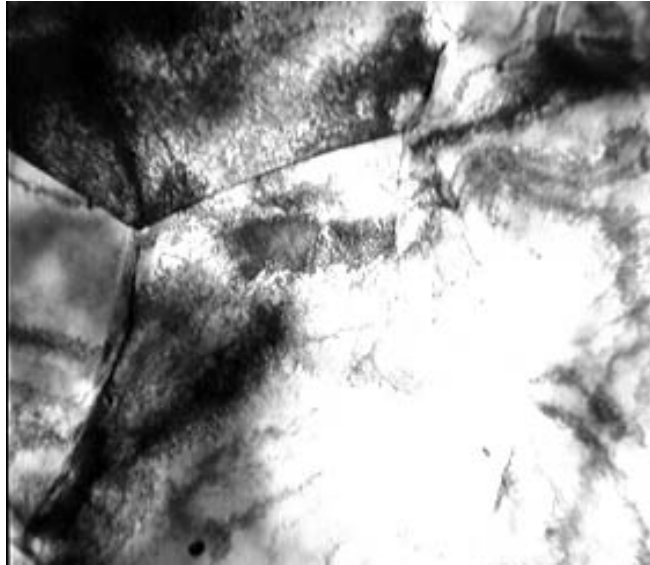


Figura 6: Micrografia observada por microscopia eletrônica de transmissão da amostra de titânio comercial grau 2. (Aumento: 6.000X)



Figura 7: Micrografia observada por microscopia eletrônica de transmissão da amostra de titânio comercial grau 2. (Aumento: 18.000X)

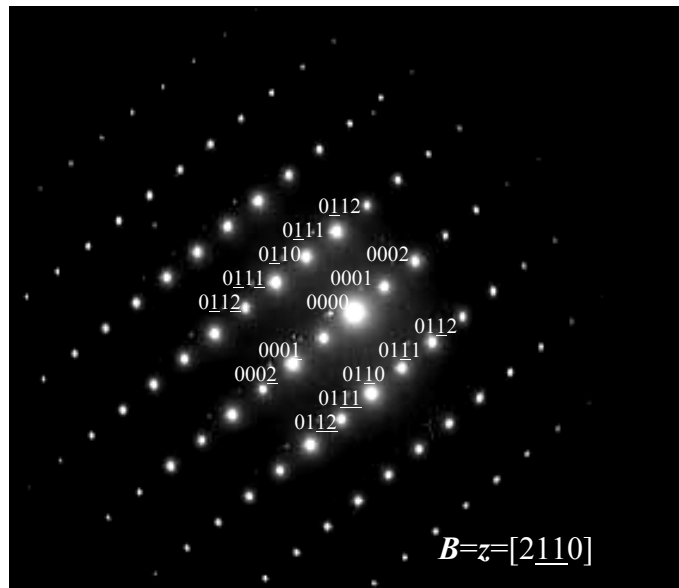
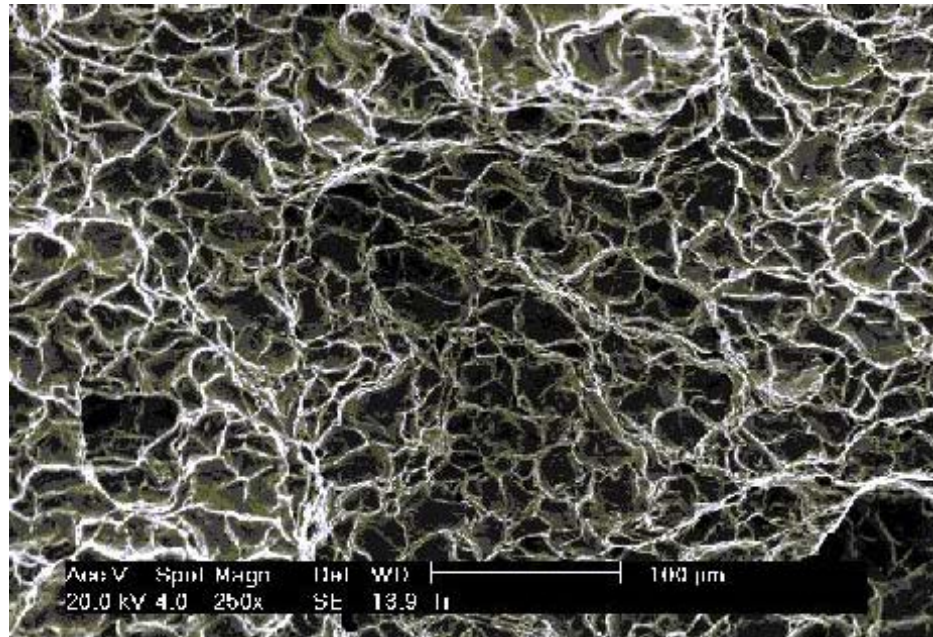


Figura 8: Padrão de difração eletrônica da amostra de titânio comercial grau 2 numa região com estrutura cristalina hexagonal compacta, α , conforme indexação.

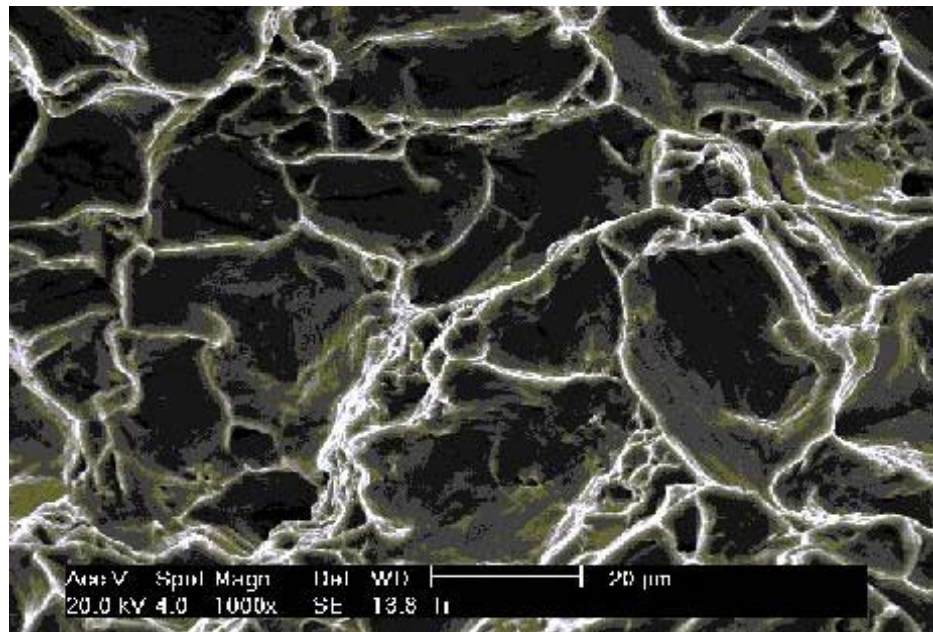


Figura 9: Campo escuro a partir da reflexão (0001) de dupla difração de um dos grãos da amostra da figura 7. (Aumento: 18.000X)

As propriedades mecânicas obtidas nos ensaios de tração do titânio foram: tensão de escoamento 450 MPa, tensão de resistência 550 MPa e alongamento total 32,2 %. A superfície de fratura, observada por microscopia eletrônica de varredura, dos corpos de prova ensaiados em tração são apresentadas na figura 10. Nesta figura não observa-se nenhuma evidência de precipitados no processo de fratura.



(A)



(B)

Figura 10: (A) Superfície de fratura, observada por microscopia eletrônica de varredura, de um corpo de prova de titânio comercial grau 2 ensaiado em tração. (B) Detalhe da superfície de fratura.

Na figura 11 são apresentadas micrografias típicas, observadas por microscopia óptica, das amostras de Ti-6Al-4V. Nota-se nestas micrografias a presença de duas fases. O padrão de difração de raios X desta amostra, apresentado na figura 12, evidenciou a presença da fase α (hexagonal compacta) e da fase β (cúbica de corpo centrado). Portanto, a microestrutura presente nesta liga é uma mistura de $\alpha+\beta$, com a fase β distribuída homogeneamente na matriz α . Na figura 13 são apresentadas micrografias da liga Ti-6Al-4V, observadas por microscopia eletrônica de varredura,

utilizando elétrons retroespalhados, figura 13(A) e secundários, figura 13(B), confirmando a presença das duas fases $\alpha+\beta$.

Na figura 14 é apresentada uma micrografia típica da amostra da liga Ti-6Al-4V, observada por microscopia eletrônica de transmissão. Nesta amostra nota-se também a presença da fase β , além da matriz α , como indicado nesta figura. O padrão de difração de elétrons indexado de um dos grãos da fase β , mostrado na figura 14, é apresentado na figura 15.

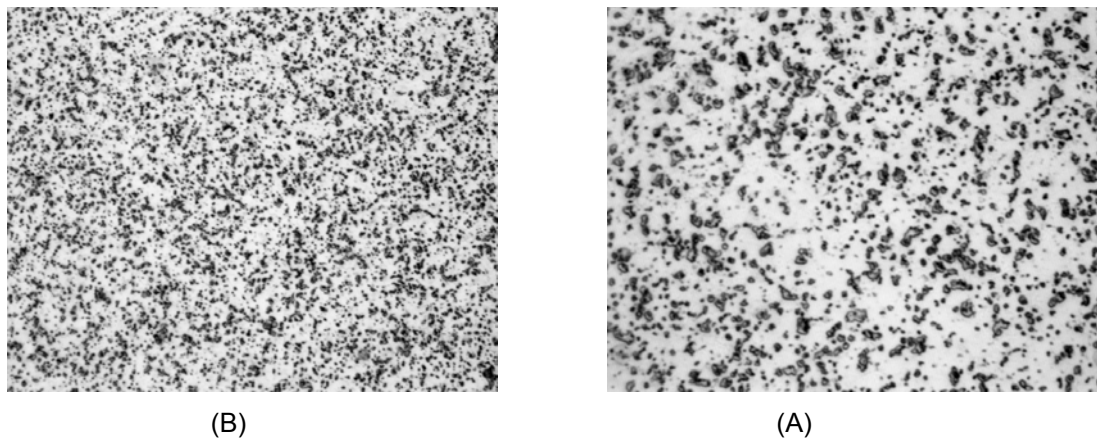


Figura 11: Micrografia típica das amostras da liga Ti-6Al-4V com aumento de (A) 250X e (B) 500X.

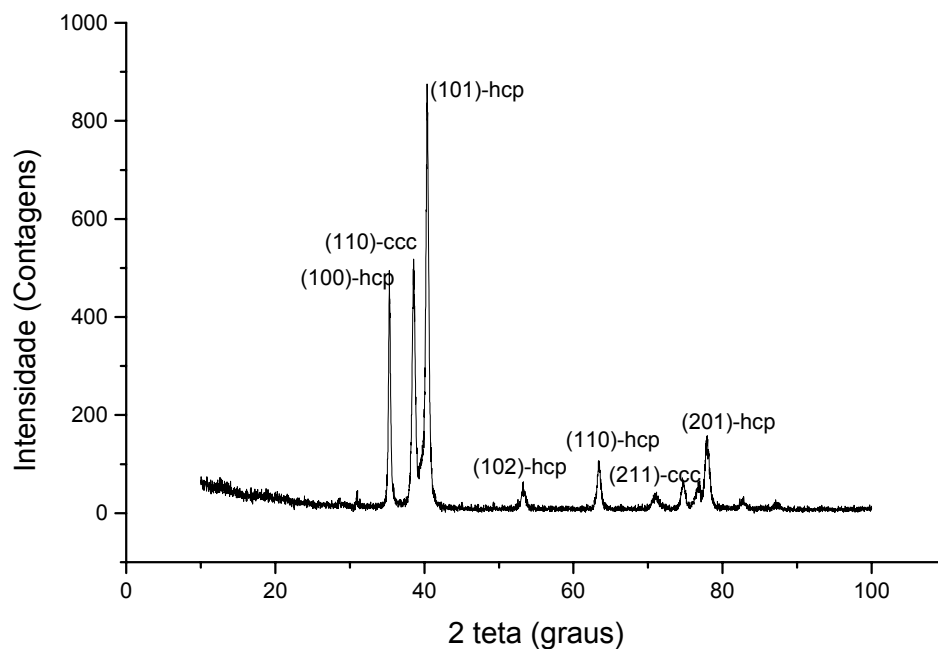


Figura 12: Difratoograma de raios X da liga Ti-6Al-4V.

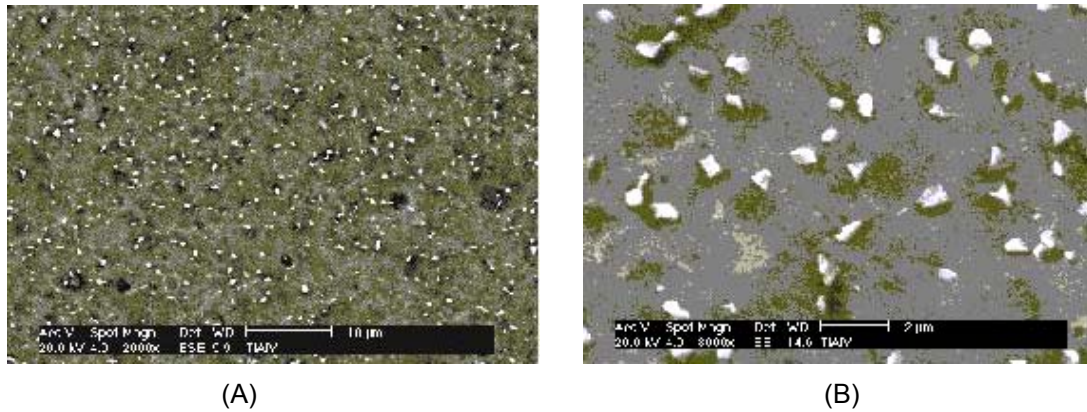


Figura 13: Micrografias da liga Ti-6Al-4V, observadas por microscopia eletrônica de varredura, utilizando elétrons retroespalhados (A) e secundários (B).



Figura 14: Micrografia observada por microscopia eletrônica de transmissão da amostra de Ti-6Al-4V, evidenciando regiões da fase β . (Aumento: 12.000X)

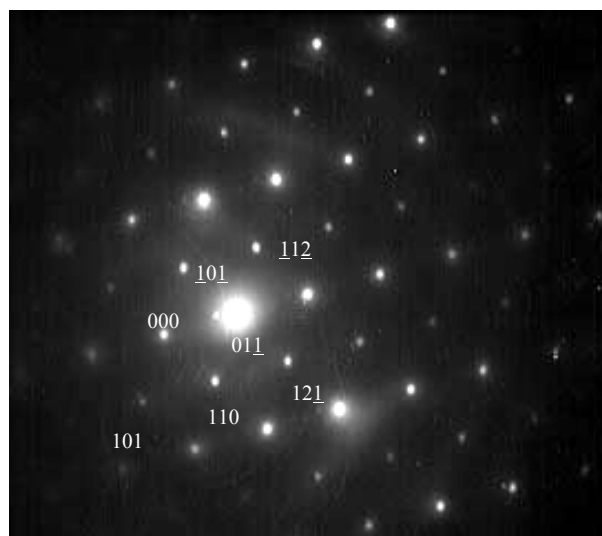


Figura 15: Padrão de difração eletrônica da região em detalhe da amostra de Ti-6Al-4V (figura 14), com estrutura cristalina cúbica de corpo centrado, β , conforme indexação.

Como ficou evidenciado nas observações microestruturais, a fase β encontra-se distribuída ao longo de toda a matriz α . Algumas vezes claramente nos contornos de grão α , como mostrado na figura 14 e outras vezes como grãos independentes na matriz α , como apresentado na figura 16. A liga Ti-6Al-4V, adquirida na forma de barras para este estudo, encontrava-se ainda parcialmente deformada, como pode ser observado na figura 17, onde nota-se a presença de uma subestrutura de discordâncias no interior de um grão.

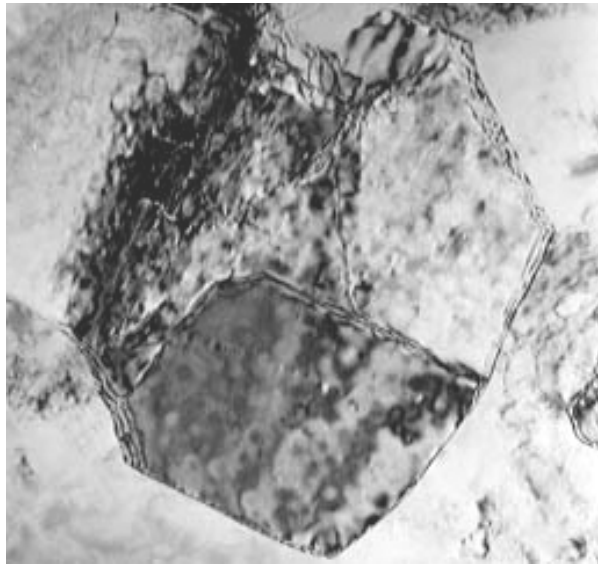


Figura 16: Grão da fase β na matriz α na liga Ti-6Al-4V. (A) Campo claro. (B) Campo escuro a partir da reflexão (110). (Aumento: 36.000X)

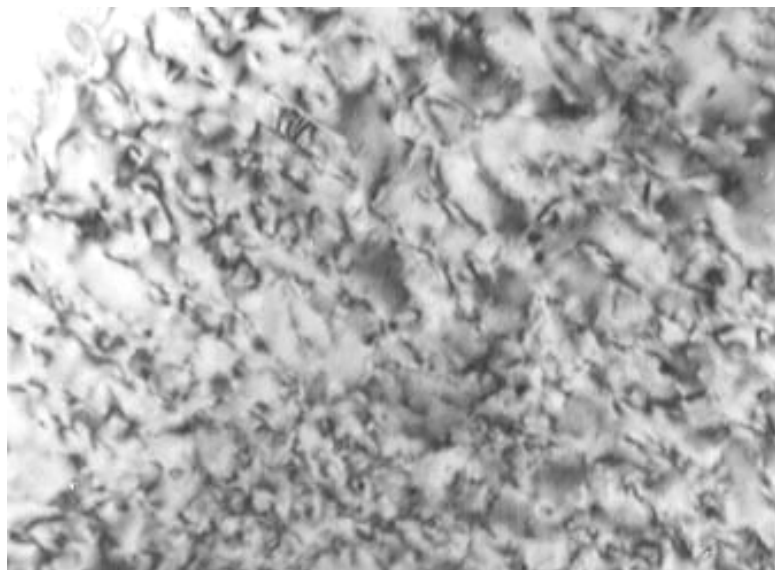
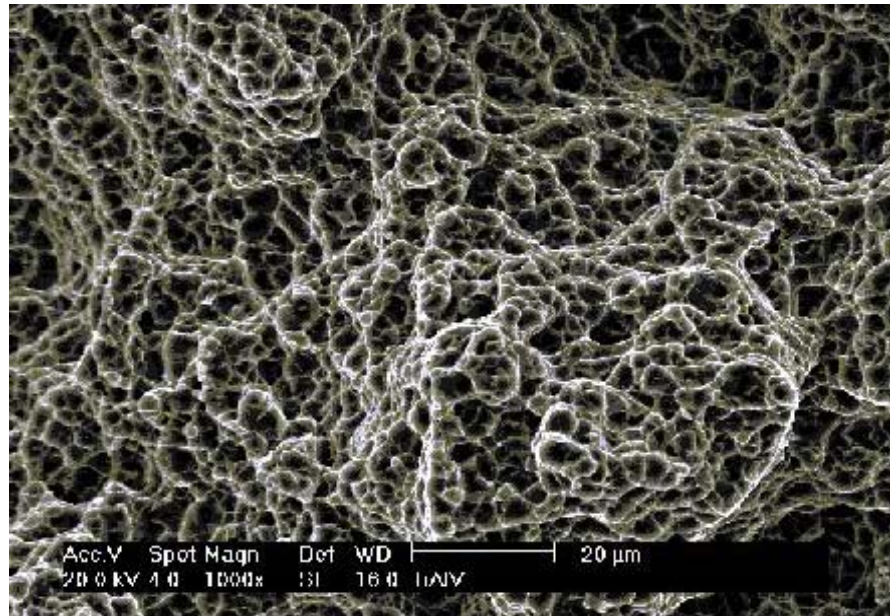
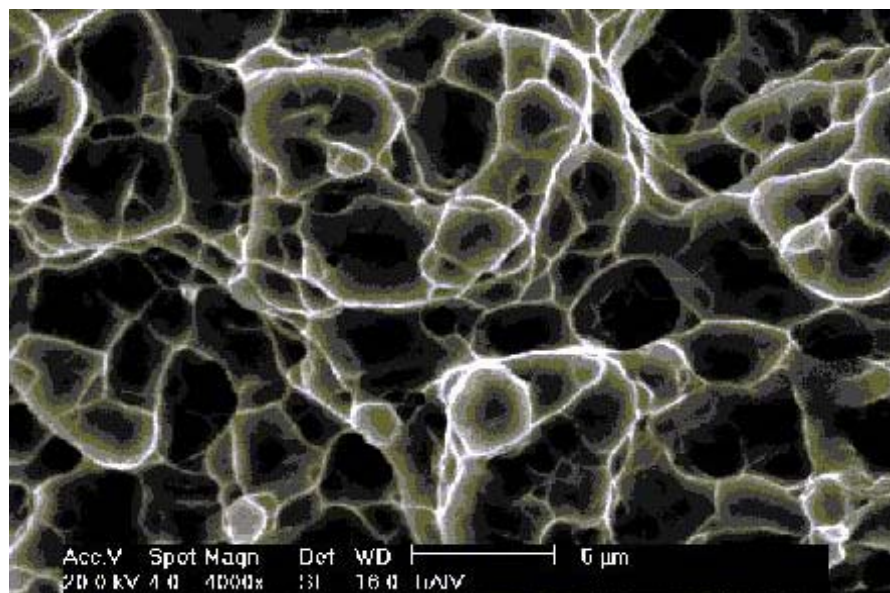


Figura 17: Subestrutura de discordâncias no interior de um grão. (Aumento: 48.000X).

As propriedades mecânicas obtidas nos ensaios de tração do titânio foram: tensão de escoamento 1020 MPa, tensão de resistência 1190 MPa e alongamento total 21,8 %. A superfície de fratura, observadas por microscopia eletrônica de varredura, dos corpos de prova ensaiados em tração são apresentadas na figura 18. Nesta figura não observa-se nenhuma evidência de precipitados no processo de fratura. A fratura nesta liga apresenta-se completamente intergranular.



(A)



(B)

Figura 18: (A) Superfície de fratura, observada por microscopia eletrônica de varredura, de um corpo de prova de Ti-6Al-4V ensaiado em tração. (B) Detalhe da superfície de fratura.

CONCLUSÕES

Em decorrência do estudo realizado no titânio comercial grau 2 e na liga Ti-6Al-4V, pode-se concluir que o titânio comercial grau 2 apresentou somente a estrutura cristalina hexagonal compacta, α , observado tanto por difratometria de raios-X quanto por microscopia eletrônica de transmissão.

A liga Ti-6Al-4V apresentou duas estruturas cristalinas: α (hcp) e β (bcc). A fase β aparece distribuída homogeneamente em α , ou nos contornos de grão ou como grãos independentes na matriz.

As superfícies de fratura dos corpos de prova para os dois materiais estudados sugeriram como mecanismos de fratura: transgranular com a formação de microcavidades para o titânio comercial grau 2 e intergranular para a liga Ti-6Al-4V.

As propriedades mecânicas obtidas em ensaios de tração para os três materiais estudados mostraram resultados similares aos da literatura, como pode ser observado na tabela comparativa dos resultados obtidos nos ensaios de tração.

BIBLIOGRAFIA

AMERICAN SOCIETY FOR METALS (ASM) **Metals Handbook**, Ohio, ed. 9, v. 9, p.458-75, 1980.

BRUN, M, ANOSHKIN, N & SHAKHANOVA, G. Physical processes and regimes of thermomechanical processing controlling development ... **Materials Science and Engineering**, v.243, p.77-81, 1998.

EVANS, W. Optimising mechanical properties in $\alpha+\beta$ titanium alloys **Materials Science and Engineering**, v. 243, p. 89-96, 1998.

HOEPPNER D. W & CHANDRASEKARAN V. Fretting in orthopaedic implants **Wear**, v.173, p. 189-197, 1994.

LONG, M & RACH, H J Titanium alloys in total joint replacement- a materials science perspective. **Biomaterials** , v.19, p.1621-1639, 1998.

RATNER, D.B. *et al* **Biomaterials Science-An introduction to materials in medicine**, Califórnia: Academic Press, p.37-50, p.260-267, p.335-346, 1996.

SONG, Y., XU, D., YANG, R., LI, D., WU, W. & GUO, Z. Theoretical study of the effects of alloying elements on the strength ... **Materials Science and Engineering** , v.260, p.269-274, 1999.

WANG, K. The use of titanium for medical applications in the USA. **Materials Science and Engineering**, v. 213, p. 134-137, 1996.

WEISS, I. & SEMIATIN, S.L. Thermomechanical processing of beta titanium alloys-an overview. **Materials Science and Engineering**, v.243, p.46-65, 1998.

MICROSTRUCTURAL AND MECHANICAL CHARACTERIZATION OF TITANIUM AND Ti-6Al-4V ALLOY USED IN BIOMEDICAL APPLICATIONS

ABSTRACT

Titanium and titanium alloys are adequate materials for biomedical applications (total joint replacement and dental implant), due to attractive mechanical properties and biochemical compatibility. However, the biomaterials present very high elasticity modulus when compared with the bone, which can be conducted to premature failure. The titanium grade 2 and Ti-6Al-4V alloy have been used as implant. Therefore, this preliminary study is concentrated in these two materials: titanium grade 2 and Ti-6Al-4V alloy. In this work was examined the mechanical and microstructure characterizations of titanium grade 2 and Ti-6Al-4V alloy, using the following techniques: x ray diffraction, optical microscopy, scanning and transmission electron microscopy and tensile test. The microstructure characterization of titanium grade 2 showed only the presence of α phase, hexagonal compact (hcp), while that the Ti-6Al-4V alloy evidenced the presence of double phase: α (hcp) and β , body centred cubic (bcc). The β phase in Ti-6Al-4V alloy is distributed uniformly on α matrix. The yield strength and the elasticity modulus of titanium grade 2 is slightly lower than the obtained on the Ti-6Al-4V alloy ($\alpha+\beta$ phases). On the fracture surfaces of the titanium grade 2 was observed the presence of transgranular fracture, with formation of microvoids, while that on the Ti-6Al-4V alloy was observed the presence of completely intergranular fracture.

Key-words: biomaterials, Ti-6Al-4V, implants