

DESIGN DE LIGAS MULTICOMPONENTES DO SISTEMA (Ti-Zr-Nb-Ta-Fe) Hf_{1-x} Mo_x PARA APLICAÇÕES BIOMÉDICAS

Palavras-Chave: LIGAS MULTICOMPONENTES, BIOMATERIAIS, BIOCOMPATIBILIDADE

Autores(as):

MARIANA CORÁ PEDROSO DE MORAES, FCA – UNICAMP

Prof. Dr. RICARDO FLORIANO (Orientador), FCA - UNICAMP

1. INTRODUÇÃO:

Os biomateriais metálicos vem apresentando uma ampla série de aplicações no ramo médico, principalmente para a fabricação de implantes cirúrgicos, devido ao fato de apresentarem excelentes propriedades mecânicas e serem biocompatíveis. A biocompatibilidade de materiais para implantes não depende apenas da viabilidade celular do material, suas propriedades antibactericidas e de resistência à corrosão em meio fisiológico, mas também das interações e impactos físicos que os materiais causam nos tecidos, ou seja, do conjunto das suas propriedades mecânicas. Dentre os biomateriais metálicos mais estudados, destacam-se bastante as ligas de Titânio puro e ligas a base de Titânio, por possuírem propriedades consideráveis, como alta resistência mecânica, elevada tenacidade à fratura, alta resistência a corrosão e ótima biocompatibilidade.

As ligas de alta entropia (HEAs), que representam uma nova classe de materiais das ligas multicomponentes, por apresentarem propriedades singulares, vem provocando muito interesse [1,2]. As HEAs são compostas por ao menos cinco elementos em frações equimolares ou quase equimolares (superior a 5 at %). A elevada entropia das ligas aparenta favorecer a estabilização de uma única fase em solução sólida, sendo na maioria das vezes CCC ou CFC. Resultados muito promissores vêm sendo relatados acerca das HEAs em aplicações como biomateriais (denominada neste caso de Bio-HEAs), isso deve-se ao fato de as HEAs apresentam propriedades mecânicas muito superiores à outros materiais e são compostas por elementos atóxicos que possuem grande afinidade com o corpo humano, ou seja, uma excelente interação celular [3-7].

2. OBJETIVOS

Este projeto tem como objetivo o desenvolvimento de Bio-HEAs do sistema (Ti-Zr-Nb-Ta-Fe) Hf_{1-x} Mo_x (para $x = 0$ e 1) para aplicações competitivas como biomateriais. É esperado que os resultados permitam um conhecimento detalhado acerca das ligas de estudo, para que, assim, suas composições possam ser aprimoradas, objetivando a produção de ligas com a fase majoritária CCC, que confere às ligas uma excelente biocompatibilidade em comparação com outros materiais, além de propriedades mecânicas superiores aos

materiais convencionais, o que permite a possibilidade de uma nova classe de biomateriais metálicos, denominada de BIO-HEAs.

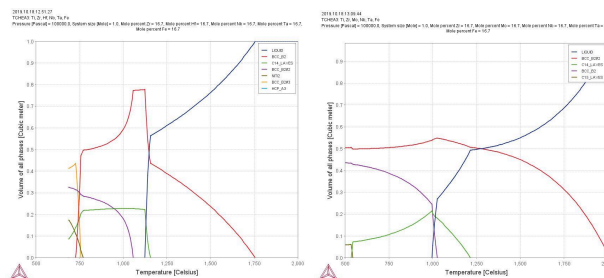
3. METODOLOGIA:

Para um melhor estudo do comportamento das ligas a serem desenvolvidas quanto às fases previstas e formadas, foram realizadas simulações termodinâmicas utilizando o método CALPHAD disponível no software Thermocalc, onde é possível analisar a influência dos elementos adicionados nas ligas, bem como a variação das fases resultantes da mudança nas composições.

Através de curvas de resfriamento obtidas em condições de equilíbrio termodinâmico, as proporções das fases presentes e a distribuição dos elementos nas ligas TiZrNbTaFeHf e TiZrNbTaFeMo foram estimadas, respectivamente, a partir de composições equiatômicas, assim como pode ser observado nas **Figuras 1 e 2**. A análise visa selecionar a proporção ideal dos elementos Ti, Zr Nb, Ta e Fe em uma liga que resulte em alta tendência para a formação de uma fase única com estrutura do tipo CCC (BCC). O efeito da introdução dos elementos de liga Hf e Mo foi avaliado com base nas fases observadas e suas possíveis segregações. Como mostra as figuras, ambas as ligas possuem alta tendência na formação da fase do tipo CCC e por esse motivo, são ligas potenciais neste estudo. Com base nos resultados, a composição das ligas foi ajustada, seguindo a composição exata da fase CCC prevista em ambos os sistemas na condição de equilíbrio para a $T = 1.100\text{ }^{\circ}\text{C}$, e para tanto, as duas ligas com composição inédita a seguir foram selecionadas para este estudo:

Liga 1: Ti₂₂ Zr₂₀ Nb₁₄ Ta₁₄ Fe₁₀ Hf₂₀.

Liga 2: Ti₁₀ Zr₈ Nb₂₂ Ta₂₅ Fe₁₀ Mo₂₅.



Figuras 1(Esq.) e 2(Dir.): Simulações termodinâmicas realizadas no Thermocalc para as ligas: TiZrNbTaFeHf (Fig. 1) e TiZrNbTaFeMo (Fig. 2)

Primeiramente, foi necessário pesar os elementos puros constituintes, em at%, de cada uma das ligas: Liga 1: Ti₂₂ Zr₂₀ Nb₁₄ Ta₁₄ Fe₁₀ Hf₂₀ e Liga 2: Ti₁₀ Zr₈ Nb₂₂ Ta₂₅ Fe₁₀ Mo₂₅ em uma balança de precisão. A quantidade necessária de cada elemento foi calculada a partir da massa atômica e da massa molar média de cada liga, suficientes para a produção de lingotes de 12 g cada. Os elementos que se encontravam em pós foram compactados numa prensa hidráulica.

Após a pesagem e compactação, os elementos foram submetidos a fusão a arco sob atmosfera controlada de argônio, onde a ação direta e localizada do arco voltaico permite atingir elevadas temperaturas num pequeno espaço, limitando assim a zona de influência calorífica. A fusão a arco foi realizada em um forno a arco disponível

no LABMAT, obtendo-se um lingote de 12g para cada uma das ligas, que mais adiante foram seccionados e embutidos para as análises microestruturais e mecânicas.

Uma parte da amostra em forma de pós foi examinada por difração de raios-X (DRX) em um difratômetro X'Pert Panalytical disponível no LABMAT. Foi utilizada radiação Cu-K α ($\lambda = 0,15406$ nm) trabalhando sob tensão de 45 kV e corrente de 40 mA. A varredura foi feita com ângulos de Bragg (2θ) indo de 15° a 90°, com uma taxa de varredura de 0,06963°/s. Os perfis de DRX foram analisados utilizando os softwares HighScore Plus. Com a amostra na forma de bulk e devidamente polida, a amostra foi analisada em um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) Philips XL-300 FEG usando principalmente o sinal de elétrons retro espalhados. Mapeamentos de composição química foram feitos através da Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS). Esta etapa foi feita no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE), do Departamento de Materiais (DEMa), da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

O ensaio de dureza Vickers foi realizado com as amostras embutidas em resina fenólica e polidas, utilizando um microdurômetro DIGIMESS modelo 400.310A. Foram feitas cinco medidas em cada amostra, calculando-se a média aritmética e o desvio padrão.

As ligas também foram processadas por torção sob alta pressão (HPT) para melhorar suas propriedades mecânicas e biocompatibilidade. Resultados da literatura [8,9] demonstraram que o processamento de materiais por técnicas de deformação plástica severa, em especial o HPT, pode resultar na melhoria da biocompatibilidade do Ti e suas ligas, principalmente, pelo acúmulo de deformação plástica aliada a presença de grãos ultrafinos. Este processamento foi realizado no Laboratório de Deformação Plástica Severa da Kyushu University, no Japão, aplicando-se entre 1 e 5 voltas com uma pressão de 6 GPa.

Por fim, a pesquisa consiste em realizar ensaios de citotoxicidade direta utilizando o método MTT para verificar a viabilidade celular e as propriedades antibactericidas das ligas, bem como ensaios de corrosão por polarização potenciodinâmica para avaliar a resistência à corrosão em meio fisiológico.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO:

A análise realizada a partir do MEV permitiu identificar as fases presentes em cada liga, bem como seus respectivos mapas de composição química, assim como previsto no Thermocalc. Para a liga 1, podem ser observadas duas fases, sendo uma delas rica em todos os elementos da amostra e a outra fase rica do elemento Fe, como observado no mapeamento de composição química representado pelas **Figuras 3 e 4** a seguir. Já para a liga 2, **Fig. 5 e Fig. 6**, também observamos a presença clara de duas fases, uma delas presente na região interdendrítica rica nos elementos Fe, Zr e Ti, que circunda a fase principal majoritária.

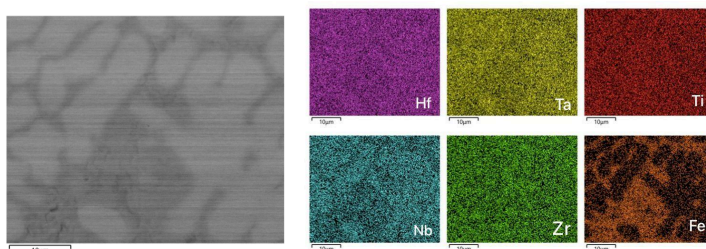


Figura 3 (Esq.) e 4 (Dir.): Imagem da superfície da amostra da liga 1 obtida por MEV e mapeamento de composição química

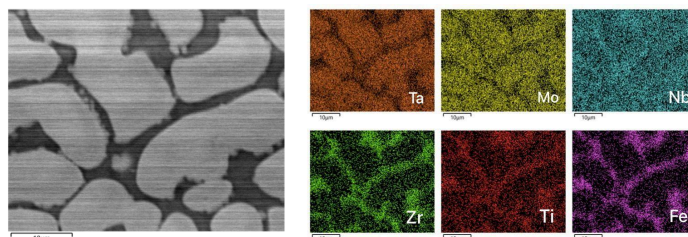


Figura 5 (Esq.) e 6 (Dir.): Imagem da superfície da amostra da liga 2 obtida por MEV e mapeamento de composição química.

Os difratogramas de raios-X das ligas 1 e 2 no estado bruto de fusão podem ser observados abaixo nas **Figuras 7 e 8**, respectivamente.

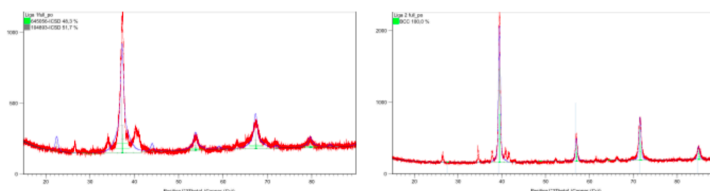


Figura 7 e 8: Difratoograma de raios-X das ligas 1 e 2, respectivamente.

A partir da análise preliminar dos padrões de raios-X da ligas de estudo, observa-se que a liga 1, Ti₂₂Zr₂₀Nb₁₄Ta₁₄Fe₁₀Hf₂₀, é constituída de 51,7% pela fase CFC e 48,3% pela fase CCC, o que corrobora a presença de duas fases como observado na análise do MEV. Enquanto que a liga 2, Ti₁₀Zr₈Nb₂₂Ta₂₅Fe₁₀Mo₂₅, observa-se somente a presença da fase CCC que pode estar relacionada com a fase majoritária observada no MEV, uma vez que a fase interdendrítica não foi observada no DRX, talvez devido a sua baixa proporção e/ou dispersão localizada na faixa de poucos micrometros. Na **Figura 9** pode-se observar os valores de dureza para cada uma das amostras. A dureza do Ti puro é incluída como referência.

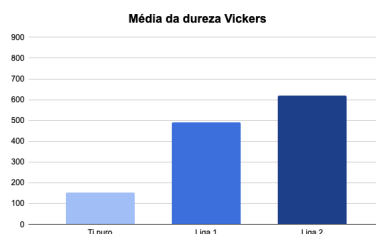


Figura 9: Média da dureza Vickers das amostras e do Ti puro.

A dureza média do Ti puro, após tratamento térmico, é de 152 HV, da liga 1 é 491,72 HV e da liga 2 é de 618,9. Como pode-se observar a liga 2 apresentou a maior dureza entre os materiais e o seu padrão de raios-X revelou a presença da fase majoritária CCC. Com isso, chegamos à conclusão de que as ligas apresentam uma dureza muito superior em relação ao Ti puro o que as credenciam como possíveis candidatas aos biomateriais.

5. CONCLUSÕES:

Portanto, a partir dos resultados obtidos, observamos que as ligas de alta entropia desenvolvidas são ótimas candidatas para aplicações competitivas como biomateriais. Suas composições conferem uma fase majoritária CCC, resultando em excelente biocompatibilidade e propriedades mecânicas superiores aos materiais convencionais, permitindo a possibilidade de uma nova classe de biomateriais metálicos denominada BIO-HEAs, promissoras para aplicações biomédicas. As ligas apresentaram dureza superior ao Ti puro, com a liga 2 destacando-se pela maior dureza devido à predominância da fase CCC. Os próximos passos incluirão a otimização do processamento das ligas e testes adicionais para avaliar sua biocompatibilidade.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] J. W. Yeh. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes. **Advanced Engineering Materials**, v. 6(5), p. 299–303, 2004.
- [2] B. Cantor. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. **Materials Science and Engineering A-Struct.**, v. 375, p. 213–218, 2004.
- [3] M. Todai, T. Nagase, T. Hori, A. Matsugaki, A. Sekita, T. Nakano. Novel TiNbTaZrMo high-entropy alloys for metallic biomaterials. **Scripta Materialia**, v. 129(103505), p. 65-68, 2017.
- [4] T. Nagase, M. Todai, T. Hori, T. Nakano. Microstructure of equiatomic and non-equiatomic Ti-Nb-Ta-Zr-Mo high-entropy alloys for metallic biomaterials. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 753, p. 412-421, 2018.
- [5] Y. Yuan, Y. Wu, Z. Yang, X. Liang, Z. Lei, H. Huang, H. Wang, X. Liu, K. An, W. Wu, Z. Lu. Formation, structure and properties of biocompatible TiZrHfNbTa high-entropy alloys. **Materials Research Letters**, v. 7(6), p. 225-231, 2019.
- [6] T. Nagase, K. Mizuuchi, T. Nakano. Solidification microstructures of the ingots obtained by arc melting and cold crucible levitation melting in TiNbTaZr medium-entropy alloy and TiNbTaZrX (X = V, Mo, W) high-entropy alloys. **Entropy**, v. 21(5), p. 483, 2019.
- [7] T. Hori, T. Nagase, M. Todai, A. Matsugaki, T. Nakano. Development of non-equiatomic Ti-Nb-Ta-Zr-Mo high-entropy alloys for metallic biomaterials. **Scripta Materialia**, v. 172(483), p. 83-87, 2019.
- [8] T.N. Kim, A. Balakrishnan, B.C. Lee, W.S. Kim, B. Dvorankova, K. Smetana, J.K. Park, B.B. Panigrahi. In vitro fibroblast response to ultra fine grained titanium produced by a severe plastic deformation process. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, v. 19(2), p. 553-557, 2008.
- [9] P. Chen, M. Ashida, H. Doi, Y. Tsutsumi, Z. Horita, T. Hanawa. Cytocompatibility of Ti-6Al-7Nb through high-pressure torsion processing. **Materials Transactions**, v. 57(12), p. 2020-2025, 2016.