

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia dos Materiais

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS DO SISTEMA TI
10MO-ZR PARA APLICAÇÕES BIOMÉDICAS**

Israel Ramos Rodrigues

Orientador: Carlos Roberto Grandini, FBSE

Bauru (SP)

2022

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia dos Materiais

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS DO SISTEMA TI
10MO-ZR PARA APLICAÇÕES BIOMÉDICAS**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual Paulista, como um dos requisitos à obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais, Área de Concentração Biomateriais, sob a orientação do Prof. Dr Carlos Roberto Grandini

Bauru (SP)

2022

Rodrigues, Israel Ramos.

Desenvolvimento e Caracterização de Ligas do Sistema Ti-10Mo-Zr para Aplicações

Biomédicas./ Israel Ramos Rodrigues, 2022

79 f. : il.

Orientador: Carlos Roberto Grandini

Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual Paulista (Unesp). Faculdade de Ciências, Bauru, 2023

1. Ligas de Titânio. 2. Biomateriais. 3. Ligas Beta. 4. Zircônio. 5. Módulo de Elasticidade. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Bauru



ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE ISRAEL RAMOS RODRIGUES, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 22 dias do mês de dezembro do ano de 2022, às 09:00 horas, por meio de Videoconferência, realizou-se a defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de ISRAEL RAMOS RODRIGUES, intitulada **Desenvolvimento e Caracterização de Ligas do Sistema Ti-10Mo-Zr para Aplicações Biomédicas**. A Comissão Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Prof. Dr. CARLOS ROBERTO GRANDINI (Orientador(a) - Participação Virtual) do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências UNESP Bauru, Prof. Dr. FÁBIO BOSSOI VICENTE (Participação Virtual) do(a) Instituto Federal de São Paulo/ Campus Tupã, Prof. Dr. WALMAN BENICIO DE CASTRO (Participação Virtual) do(a) Departamento de Engenharia Mecânica / UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE. Após a exposição pelo mestrando e arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato, de forma presencial e/ou virtual, o discente recebeu o conceito final APROVADO _____. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelo(a) Presidente(a) da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. CARLOS ROBERTO GRANDINI

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Salvador e Marilza por todo empenho e preocupação durante os anos, possibilitando que eu possuísse uma educação de qualidade e pudesse chegar até aqui.

Agradeço à minha namorada, Sara por todo amor e apoio, que nos momentos mais nebulosos, foi minha guia para a calma.

Aos meus, amigos, de infância e de faculdade, por sempre me promoverem momentos de descontração e apoio quando sempre precisei. A amizade é fundamental.

Aos meus irmãos, João, Arthur e Juan, que sempre conviveram comigo e me ajudaram quando sempre precisei.

Agradeço aos meus colegas e amigos de laboratório, em especial o Pedro o qual sempre me ajudou na compreensão dos maquinários e procedimentos durante a minha pesquisa.

Agradeço à UNESP, CAPES, CNPQ e FAPESP por todo investimento e bolsas concedidas durante este período, a contribuição destes foi fundamental para a produção da ciência que temos hoje.

Agradeço aos meus queridos animais de estimação, que mesmo sem poderem falar, me auxiliaram fornecendo suporte e lembranças felizes.

“A partir do momento em que você vir o caminho em tudo o que fizer, você se tornará o caminho. ”

(Miyamoto Musashi)

RODRIGUES, I.R. Desenvolvimento e caracterização de ligas do sistema Ti-10Mo-Zr para aplicações biomédicas, 2022. 79 f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais) – UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru (SP), 2022.

RESUMO

O titânio é um dos metais mais utilizados como elemento de fabricação de implantes ortopédicos. Este elemento possui aspectos muito interessantes como excelentes propriedades mecânicas e biológicas, motivo de seu interesse em aplicações biomédicas. O titânio, como elemento puro, possui dimorfismo, ou seja, possui estrutura hexagonal compacta, fase α , estável até 862°C e para temperaturas acima dela, revela estrutura cúbica de corpo centrado, fase β . O molibdênio faz parte de um conjunto de elementos, denominados estabilizadores β . Esses elementos, quando misturados ao titânio, reduzem a temperatura de transição da fase α para β . O zircônio quando inserido na liga aumenta a resistência à corrosão e diminui o ponto de fusão, além de melhorar a biocompatibilidade da liga. Na presença de outro elemento β estabilizador, também ajuda a estabilizar esta fase. As ligas com predominância da fase β são as mais desejáveis para aplicação biomédica, devido à sua maior compatibilidade mecânica com o tecido ósseo. Os tratamentos térmicos visam reduzir a tensão residual da fusão ou deformações em alguns materiais, melhorando sua ductilidade, dureza e resistência à corrosão. As ligas do tipo β são as mais versáteis da classe ligas de titânio, ao oferecerem uma alta relação resistência/densidade, além de boa dureza e resistência a fadiga quando se comparada as ligas α e $\alpha+\beta$. A partir disto, O presente estudo visa analisar os efeitos de liga dos elementos Zircônio e Molibdênio em conjunto com o Titânio, caracterizando as ligas ti-10Mo-Zr (30, 40 e 50% em peso) para aplicações como biomaterial. Os biomateriais em geral representam uma grande parcela dos produtos que estão ligados à área da saúde, sendo capaz de modificar o curso de um tratamento. As ligas foram fundidas a arco e submetidas a tratamentos térmicos de homogenização, laminação à quente e tratamento de solução. A divisão das caracterizações deste trabalho pode ser divididas por: caracterizações químicas, estruturais e microestruturais, mecânica e biológica. A estequiometria da liga se manteve dentro dos padrões nominais bem como a densidade. Nas micrografias foram observados grãos característicos da fase β . A dureza Vickers e as medidas do módulo de elasticidade mostraram uma alta dureza e baixo módulo de elasticidade que são uma vantagem sobre a compatibilidade mecânica do tecido/implante, diminuindo o efeito de blindagem óssea. Nos ensaios biológicos, as ligas apresentaram maior adesão que o grupo controle e não foram observados efeitos citotóxicos durante as medições.

Palavras-Chave: Biomateriais, Ligas de Titânio, Zircônio.

RODRIGUES, I.R. Development and characterization of Ti-10Mo-Zr system alloys for biomedical applications, 2022. 79 p. Dissertation (Master in in Materials Science and Technology) – UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru (SP), 2022.

ABSTRACT

Titanium is one of the most used metals as an element in the manufacture of orthopedic implants. This element has very interesting aspects such as excellent mechanical and biological properties, reason for its interest in biomedical applications. Titanium, as a pure element, has dimorphism, that is, it has a compact hexagonal structure, α phase, stable up to 862°C and for temperatures above it, it reveals a body-centered cubic structure, β phase. Molybdenum is part of a set of elements called β stabilizers. These elements, when mixed with titanium, reduce the transition temperature from the α to β phase. Zirconium, when inserted into the alloy, increases corrosion resistance and lowers the melting point, in addition to improving the biocompatibility of the alloy. In the presence of another stabilizing β element, it also helps to stabilize this phase. Alloys with a predominance of the β phase are the most desirable for biomedical applications, due to their greater mechanical compatibility with bone tissue. Heat treatments aim to reduce residual stress from melting or deformations in some materials, improving their ductility, hardness and corrosion resistance. β -type alloys are the most versatile of the titanium alloys class, as they offer a high strength/density ratio, in addition to good hardness and fatigue resistance. From this, the present study aims to analyze the alloy effects of the elements Zirconium and Molybdenum together with Titanium, characterizing the Ti-10Mo-Zr alloys (30, 40 and 50 %wt) for applications as biomaterial. The alloys were arc-melted and subjected to heat treatments of homogenization, hot rolling and solution. The division of the characterizations of this work can be divided by: chemical, structural and microstructural, mechanical and biological characterizations. The stoichiometry of the alloy remained within the nominal standards as well as the density. In the micrographs characteristic grains of the β phase were observed. Vickers hardness and modulus of elasticity measurements showed a high hardness and low modulus of elasticity which are an advantage on tissue/implant mechanical compatibility, decreasing the bone shielding effect. In biological assays, no cytotoxic effects were observed during measurements.

Keywords: Biomaterials, Titanium alloys, Zirconium

Sumário

Capítulo 1:	10
Estrutura do Texto	10
Capítulo 2:	13
Introdução	13
Revisão Bibliográfica	15
O Titânio	15
As Ligas de Titânio	17
O Molibdênio e o Zircônio	20
Os Sistemas Ti-Mo, Ti-Zr e Ti-Mo-Zr	21
Biomateriais	25
O Brasil e o Mercado de Biomateriais	27
Capítulo 3:	30
Previsões Teóricas	30
Alumínio e Molibdênio Equivalentes	30
Teoria do Orbital Molecular	31
Referências	33
Capítulo 4:	37
DEVELOPMENT OF NOVEL AS-CAST Ti-Mo-Zr ALLOYS FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS	377
Abstract	377
Introduction	388
Materials and Methods	40
Results and Discussion	41
Conclusions	47
References	48
Capítulo 5:	50
THERMOMECHANICAL TREATMENTS AND THEIR EFFECTS ON STRUCTURE, MICROSTRUCTURE, AND SELECT MECHANICAL PROPERTIES OF SOME METASTABLE β Ti ALLOYS	500
Abstract.....	500
Introduction	511
Materials and Methods	53
Results and Discussion	544

Conclusions	600
References	611
Capítulo 6.....	65
INFLUENCE OF ZIRCONIUM ELEMENT IN β -TYPE TI ALLOYS.....	65
Abstract.....	65
Introduction	66
Materials and methods.....	67
Results and discussion.....	68
Conclusion.....	74
References	75
Capítulo 7:.....	777
Considerações Finais.....	777
Sugestão para trabalhos futuros	788
Autorização dos Co-autores para incluir Artigos na dissertação	80

Capítulo 1:

Estrutura do Texto

O texto aqui proposto segue o modelo de apresentação por artigos, com uma introdução a respeito do estado da arte e revisão bibliográfica acerca do tema. Posteriormente, o desenvolvimento deste trabalho segue com parte escrita na língua pátria e parte na língua oficial da revista a qual o artigo foi publicado/submetido, seguindo as devidas orientações do Conselho do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT), da Universidade Estadual Paulista (UNESP). Este capítulo inicial tem como objetivo introduzir ao leitor de que modo segue a organização de cada capítulo, evidenciando seus pontos principais.

A principal motivação para este trabalho é dar continuidade aos projetos desenvolvidos por Raul Araújo, orientando do professor Carlos Roberto Grandini, de modo que conseguíssemos contribuir com informações mais abrangentes do sistema Ti-10Mo-xZr. Desta maneira, desde os primeiros trabalhos publicados por Raul, foram desenvolvidas ligas com as mais diversas variações do elemento zircônio, sendo a última variação 20% em peso. Com uma variação de 30, 40 e 50% em peso nós conseguimos estabelecer um grande campo de concentrações e propriedades mecânicas obtidas por estas ligas para a literatura, de modo que oriente a futuros pesquisadores nos desenvolvimentos de novos projetos envolvendo este conjunto ternário de materiais.

O **Capítulo 2** revela ao leitor as motivações que inspiraram o desenvolvimento deste trabalho, bem como uma introdução acerca das ligas de titânio, suas características físicas e químicas, uma revisão histórica dos materiais que já foram utilizados como implantes e quais seriam os objetivos a serem atingidos utilizando os elementos molibdênio e zircônio com base em trabalhos disponíveis na literatura. Para fins de produção deste trabalho, a Tabela 1 indica algumas nomenclaturas que frequentemente serão utilizadas para caracterizar as condições das três ligas dentro deste sistema.

Tabela 1 – Nomenclaturas para as caracterizações das ligas

Caracterização	Nomenclatura
Bruta de Fusão	#0
Tratamento de Homogeneização	T1
Laminação à quente	#1
Tratamento de Solubilização	T2

O **Capítulo 3** trata de algumas previsões teóricas que foram utilizadas neste trabalho, como a teoria do molibdênio e alumínio equivalente cujo objetivo é auxiliar na identificação da estrutura cristalina do titânio com base em elementos α e β estabilizadores.

Com respeito ao desenvolvimento da parte experimental e discussão deste trabalho, estes estão contidos na forma de um artigo científico publicado, apresentado no **Capítulo 4**.

O **Capítulo 4**, apresenta um artigo publicado, referente à preparação e caracterização das ligas Ti-10Mo-xZr ($x = 30, 40, 50$ %p) com objetivo de analisar a estrutura, microestrutura e qualidade da liga em sua condição bruta de fusão.

O **Capítulo 5**, apresenta um artigo submetido, referente tratamentos térmicos aos quais o sistema Ti-10Mo-xZr ($x = 30, 40, 50$ %p) foram submetidos com objetivo de analisar a estrutura, microestrutura, e propriedades mecânicas referentes aos diferentes tipos de processos termomecânicos.

O **Capítulo 6**, apresenta um artigo submetido, cujo sistema de ligas aqui apresentado fora selecionado apenas o processo relacionado ao tratamento térmico de solubilização feito após a laminação da liga, pois este demonstrou os melhores resultados. Neste artigo é discutido as propriedades mecânicas e biocompatibilidade obtidas neste tratamento bem como a influência do elemento zircônio para a construção das ligas Ti-10Mo-xZr.

O **Capítulo 7**, tem como objetivo expor as considerações finais acerca de todo o trabalho desenvolvido, bem como a seleção dos pontos que mais se destacaram nos artigos e compara-los com o objetivo principal que permeou todo este estudo. Para a continuidade, são feitas algumas sugestões de estudo as quais foram recomendadas tanto pela banca quanto as indagações e apontamentos realizados entre as reuniões do próprio grupo de laboratório.

Capítulo 2:

Introdução

Os biomateriais executam um papel importante para o desenvolvimento humano na atualidade. Eles podem ser divididos em quatro grandes classes, sendo: metais e suas ligas, polímeros, cerâmicas e materiais naturais. (KAUR; SINGH, 2019)

O uso de biomateriais não advém somente com o surgimento das tecnologias, pois há estudos referente ao uso de suturas de linho e ouro no Egito antigo, cerca de 2.000 AC, e dentes artificiais derivados das conchas produzidos pelos Maias por volta de 600 AC e de ferro pela comunidade europeia (200 AC) para as mais diversas aplicações ligadas à saúde humana. Em acréscimo, há registros onde foram observados ossos feitos de madeira e placas cranianas feitas de ouro com uma possível ósseo-integração. (PIRES, BIERHALZ, MORAES 2015) (NARAYAN, 2016).

As primeiras aplicações cirúrgicas envolvendo biomateriais até o século passado eram baseados no método de tentativa e erro, tendo como ponto principal evitar qualquer tipo de infecção, pois, os materiais utilizados atuam como uma barreira frente as células do organismo. (PIRES, BIERHALZ, MORAES 2015) (ARAÚJO, 2017). Desta maneira, a biocompatibilidade de um material descrita por Zhang (2019, p. 252): “A capacidade de um material funcionar com uma resposta apropriada ao hospedeiro em um tipo de aplicação específica”.

A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), classifica os materiais e seus derivados para aplicações médicas como:

Materiais e artigos de uso médico ou odontológico, destinados a serem introduzidos total ou parcialmente no organismo humano ou em orifício do corpo, ou destinados a substituir uma superfície epitelial ou superfície do olho, através de intervenção médica, permanecendo no corpo após o procedimento por longo prazo, e podendo ser removidos unicamente por intervenção cirúrgica (ANVISA, 2020).

Segundo o Instituto Brasileiro de Geografia (IBGE, 2010) (Apud. Araújo, 2017 p.18) os dados referentes ao censo de 2010 revelam que 24% da população declarou

possuir algum grau de dificuldade em algumas habilidades (enxergar, ouvir, caminhar ou subir degraus). Desta porcentagem, cerca de 7% apresentam deficiência motora permanente. Logo a necessidade de implantes ortopédicos para sanar estes problemas tende a crescer com o aumento da população. (Confecção e manutenção de órteses, próteses, e meios auxiliares de locomoção, 2013).

Os materiais metálicos são utilizados extensamente em áreas ligadas à medicina uma vez que apresentam excelentes propriedades devido a ligação química dos próprios metais fornecendo uma alta resistência, ductilidade, maneabilidade, elasticidade e rigidez adequadas para o campo da medicina. Tais materiais são importantes devido a capacidade de substituir tecidos mais rígidos como por exemplo os fixadores de ossos e articulações artificiais. As Figuras 1 e 2 exemplificam as áreas de aplicações ligadas às ligas de titânio bem como as aplicações adicionais destes materiais na indústria da medicina.

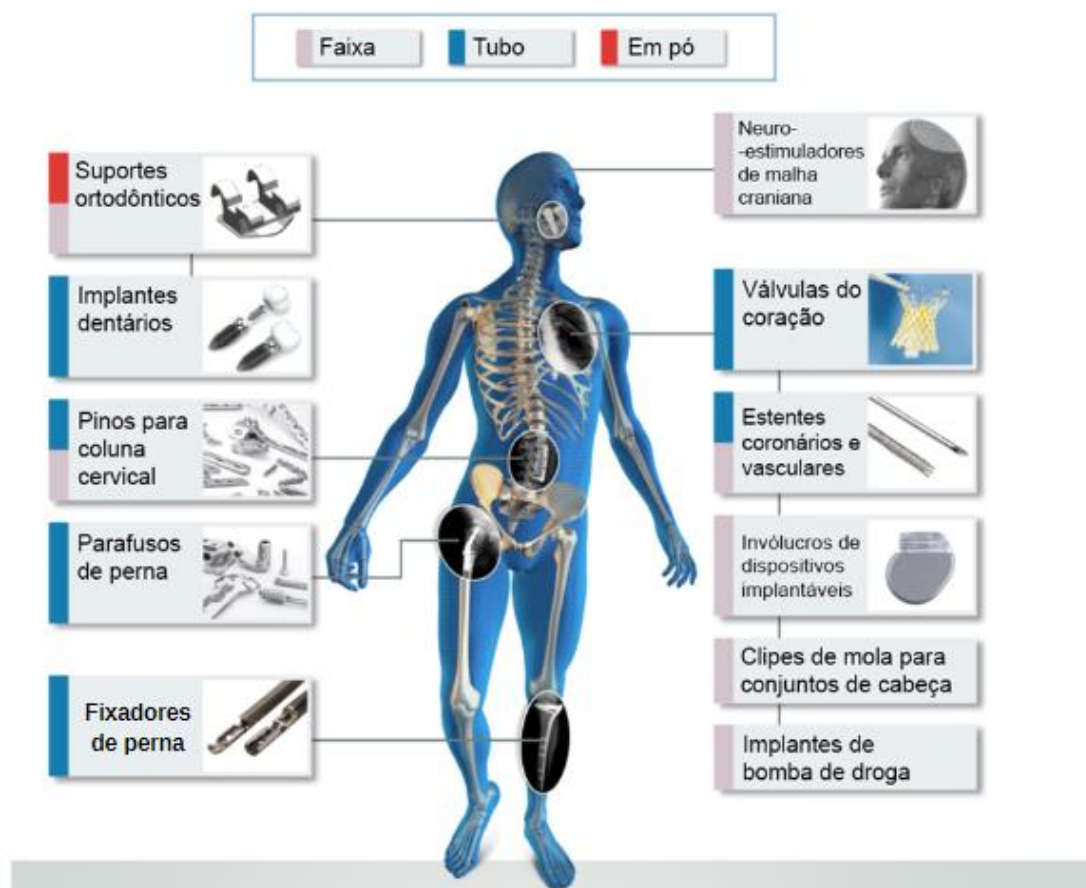


Figura 1: Aplicações das ligas de titânio no corpo humano. Fonte: (AMETEK, 2021) adaptado.



Figura 2: Aplicações extras das ligas de titânio na indústria médica. Fonte: (AMETEK, 2021) adaptado.

Revisão Bibliográfica

O Titânio

O elemento titânio (Ti) foi encontrado por volta da segunda metade do século XVIII pelo reverendo, químico e mineralogista britânico, Willian Gregor através da análise de uma areia negra que possuía propriedades magnéticas, hoje conhecida como ilmenita (FeTiO_2). Por meio de um ímã foi possível extrair os ferros que estavam contidos na areia e após um tratamento químico com ácido clorídrico, Willian obteve um novo elemento de oxido impuro, que na época foi chamado de “*mechanite*”. Após um quadriênio, Martin Heinch Klaproth um químico alemão, realizando alguns experimentos conseguiu isolar o oxido de titânio de um mineral de origem húngara cujo nome é rutilo (TiO_2). A origem do nome titânio, é derivado da mitologia grega. Na mitologia os poderosos Titãs que eram filhos de Gaia, uma divindade que representava a Terra em seu todo e Urano cuja representatividade estava nos céus. Os Titãs eram extremamente odiados pelos seus pais, razão pela qual eles foram mantidos presos em cativeiros na crosta terrestre, o que se assemelha a descoberta dos minerais e principalmente a dificuldade de extrai-lo do solo era maior. Passados 100 anos desde a primeira descoberta de mecanismos de extração do titânio, o metalúrgico luxemburguês, hoje conhecido como pai da indústria do titânio, Wihelm Justin Kroll em 1932 conseguiu produzir quantidades significantes de titânio ao combinar o tetracloreto de titânio (TiCl_4) com cálcio (LEYENS, PETERS, 2003).

O titânio ocupa o nono lugar como elemento mais abundante no planeta Terra. Tal elemento é um metal com brilho prateado, consegue ser mais leve que o ferro, tão forte quanto o aço e resistente a corrosão como a platina, sua densidade é de $4,51 \text{ g/cm}^3$. A produção mundial de titânio é em torno de 6.250.000 toneladas tendo o Brasil como detentor de cerca de 6% das reservas mundiais deste minério e em 2008 produziu cerca de 2,1% da produção mundial. Os países que possuem as maiores produções de titânio no mundo são: Austrália (25%), África do Sul (17,5%) e Canadá (14,4%). A China possui uma das maiores reservas minerais e em 2008 produziu cerca de 9% do total mundial naquele ano (ALMEIDA, AMORIM NETO 2009).

O titânio consegue mudar sua estrutura cristalina em alguns campos de temperatura. É chamada de transformação alotrópica, uma modificação completa de uma estrutura cristalina para outra a partir da temperatura de transição. Uma transformação de fases está relacionada a mudança do parâmetro estrutural em razão da ordem dos spins eletrônicos. (BANERJEE, MUKHOPADHYAY, 2010). O titânio puro possui dois alótropos cristalinos, o primeiro em temperatura ambiente é a estrutura hexagonal compacta de fase α . O segundo é para valores superiores a temperatura de transição 882°C (1155 K), este assume uma estrutura cúbica de corpo centrado com fase β (LEYENS, PETERS, 2003). A fase ω pode ser obtida no intervalo da fase α ao manter a temperatura constante e aumentando sua pressão em torno de aproximadamente 2 GPa. Há também um ponto triplo onde as três fases podem se encontrar, ao estabilizar uma temperatura na ordem de 667°C (940 K) com uma pressão de 9 GPa (BANERJEE, MUKHOPADHYAY, 2010). Vale a pena salientar a supressão da fase ω , pois estando precipitada pode causar um efeito de super elasticidade, elevando o seu módulo de maneira proporcional ao seu volume de fase presente no sistema de liga. Deste modo, ligas que contenham a presença da fase ω , possuem um módulo de elasticidade muito superior as ligas β metaestáveis (MOHAMMED, KHAN, SIDDIQUEE, 2014). Ambas as fases estruturais do titânio estão melhor representadas na Figura 3.

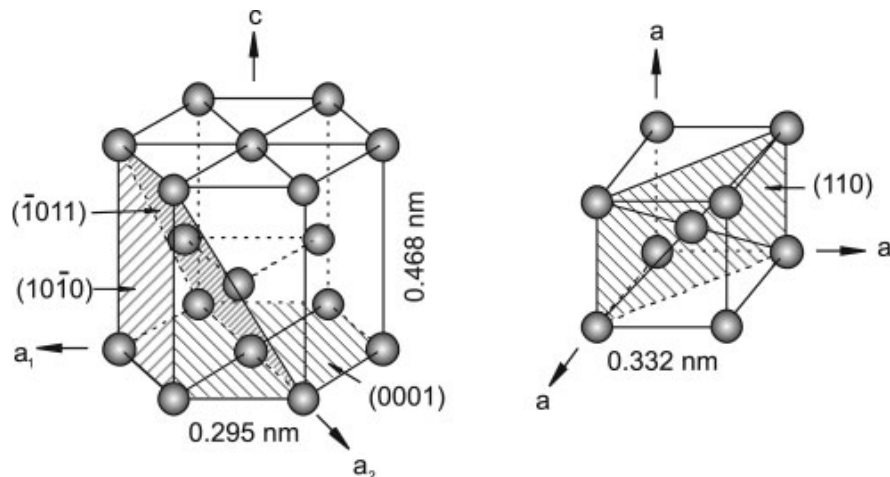


Figura 3: Estrutura cristalina α hexagonal compacta e β cúbica de corpo centrado.

Fonte: (Peters et al., 2005).

As Ligas de Titânio

As ligas de titânio possuem uma gama elevada de propriedades mecânicas, físicas e de resistência a corrosão, as quais despertam um extremo interesse nas indústrias aeroespaciais, químicas de energia e saúde. Além destas propriedades as ligas possuem diversos atributos seja com uma: dureza elevada, baixo módulo de elasticidade e alto ponto de fusão (PIRES, BIERHALZ, MORAES 2015), (DONACHIE, 1988).

A seleção dos materiais para compor uma liga junto ao titânio, possibilita um amplo campo de propriedades físicas e mecânicas que podem ser obtidas a partir do acréscimo de elementos α e β estabilizadores. A figura 4 indica um diagrama de equilíbrio entre as fases presentes para este elemento. O titânio puro com um ou mais elementos α constituem com predominância esta fase α em temperatura ambiente. Tais materiais são chamados de ligas tipo α e apresentam uma boa dureza, rigidez e soldabilidade. Contudo, estas não são receptivas ao endurecimento por tratamento térmico. As ligas mais preferíveis na química e na engenharia industrial são do tipo α . Seu excelente comportamento com relação a corrosão e deformação além de apresentarem uma ótima rigidez acabam por ajudar na produção industrial. (LEYENS, PETERS, 2003) (BANERJEE, MUKHOPADHYAY, 2010).

As ligas do tipo $\alpha+\beta$ são compostas por elementos de ambas as fases. Em geral, estas ligas possuem uma ampla fabricação sendo bem rígidas a temperatura ambiente,

sendo utilizadas onde se faz necessário a presença de materiais que possuam alta resistência a corrosão, fadiga e dureza. É possível controlar a fração de fases desta liga ao condicioná-la a tratamentos térmicos os quais podem promover um reajuste de suas propriedades, tanto para α quanto para β . (BANERJEE, MUKHOPADHYAY, 2010).

As ligas do tipo β são as mais versáteis da classe ligas de titânio, ao oferecerem uma alta relação resistência/densidade, além de boa dureza e resistência a fadiga quando se comparada as ligas α e $\alpha+\beta$ (LEYENS, PETERS, 2003). Em sua composição são utilizados alguns elementos substitucionais tais como: nióbio, cobre, ferro, manganês, molibdênio, tântalo e vanádio pois estabilizam a fase β através da diminuição da temperatura de transição de α para β . Elementos como estanho e o zircônio têm comportamento neutro e tem um pequeno efeito na temperatura de transformação ao atuar como fortalecedor da fase β . Estes, são adicionados a outros materiais metaestáveis, pois alteram a formação cinética da fase ω durante os processos de envelhecimento, resultando numa fase β mais estável. (ASM, 1982) (KOLLI, 2018)

As ligas β metaestáveis consistem na predominância da estrutura cúbica de corpo centrado de fase β , entretanto, ainda é possível conter pequenas frações da fase ω em razão dos processos termomecânicos derivados da produção deste material. Estas ligas são utilizadas em aplicações estruturais onde se faz necessário uma alta resistência a deformação, rigidez, resistência a corrosão e baixo módulo de elasticidade. Estas características transformam as ligas β metaestáveis atrativas para os meios de produção da engenharia e medicina mesmo sendo considerado seu elevado custo de produção, pois tais materiais apresentam também uma excelente biocompatibilidade para uso de implantes e interações com o tecido ósseo. (KOLLI, 2018)

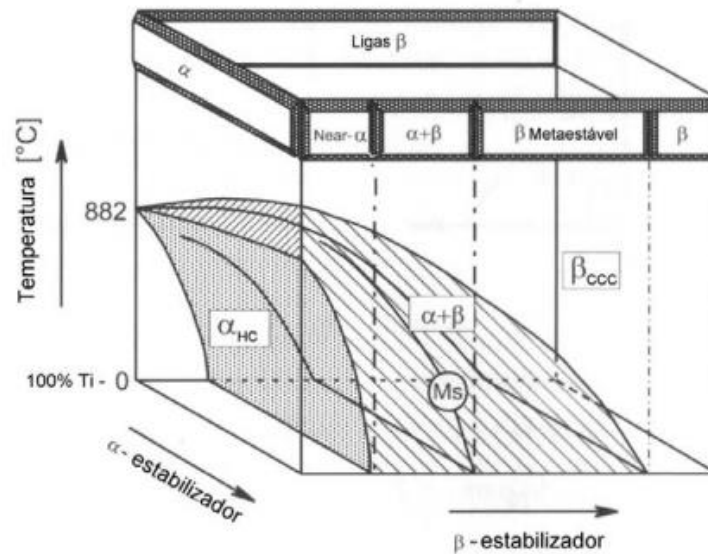


Figura 4: Diagrama de equilíbrio com elementos α e β estabilizadores (Cardoso F., 2008).

A história das ligas utilizadas em aplicações biomédicas é mais recente do que quando utilizadas como materiais em campos ligados à aeronáutica. Os primeiros implantes eram o Ti-Cp tipo α e a liga Ti-6Al-4V. Contudo, estas ligas não eram a princípio desenvolvidas para aplicações ortopédicas, mas sim para a indústria aeronáutica, devido a boa biocompatibilidade e resistência a corrosão que estas ligas ganharam mercado na área da saúde.

Estudos ligados à citotoxicidade dos elementos vanádio e alumínio, (DOMINGO,1996) (BONDY, 2016) (BONDY, 2010) apontaram também um efeito negativo da liga Ti-6Al-4V durante um longo período de aplicação, o que resultou na modificação deste sistema. A razão para tal mudança está na liberação de íons de alumínio e de vanádio, sendo este, já conhecido por seus efeitos tóxicos em mamíferos. Por outro lado, o alumínio está ligado a problemas neurológicos e doenças neurodegenerativas como por exemplo o mal de Alzheimer (KOLLI, 2018). Em acréscimo, Tsaryk et al (2013) e Eisenbarth et al (2005) estudaram os implantes da liga ti-6Al-4V e chegaram à conclusão que estas podem também causar um estresse oxidativo, acarretando a uma inflamação prolongada do tecido resultando em uma osteólise.

Todos estes problemas citados levaram a produção de ligas $\alpha+\beta$ em 1980 sem a presença do vanádio, como: Ti-Al-7Nb e Ti-5Al-25Fe. Entretanto, tais ligas do tipo $\alpha+\beta$

não possuem uma alta resistência à fadiga quando se comparada com as ligas do tipo β , além de também possuírem um valor discrepante de módulo de elasticidade entre 110 e 150 GPa, para apenas 30 GPa do osso cortical humano, resultando em um efeito chamado de “stress shielding” podendo levar o implante a possíveis fraturas devido a carga excessiva aplicada a liga.

A partir disto, ligas β metaestáveis começaram a ser produzidas com o objetivo de reduzir a diferença entre módulos de elasticidade apresentadas pelas ligas do tipo $\alpha+\beta$ ao utilizar os chamados elementos β estabilizadores como nióbio, tântalo, zircônio, molibdênio e estanho, os quais possuem excelentes propriedades ligadas a resistência a corrosão, biocompatibilidade e baixo módulo.

O Molibdênio e o Zircônio

Com um alto ponto de fusão (2.163 °C) e densidade (10,22 g/cm³) o molibdênio (Mo) é um elemento que possui uma boa condutividade térmica, elevada resistência a corrosão e alta dureza, sendo muito utilizado em aplicações nas indústrias metalúrgicas. Sua ocorrência se dá por cerca de 50 minerais, os quais são possíveis evidenciar a molibdenita (MoS₂) como fonte principal deste elemento. No Brasil as reservas de molibdênio estão associadas a depósitos de tungstênio, mineralizações com urânio e depósito em granitos e epitermais (LIMA, HEIDER, 2014). O molibdênio também é um forte β -estabilizador e pode apresentar uma grande faixa de composição onde as fases α e β do titânio podem estar presentes.

O zircônio (Zr) é um elemento com elevada resistência a corrosão (LIDE, 2007) além de possuir uma densidade de 6,51 g/cm³ está presente em sua maioria nos minerais de zirconita (ZrSiO₄) e badeleíta (ZrO₂) e é amplamente utilizado na indústria de fundição de refratários e cerâmicas, sendo também utilizado como uma camada de proteção em reatores nucleares e aditivos em aço de elevada resistência. A ocorrência deste elemento no Brasil, encontra-se em minerais pesados de titânio como a ilmenita (FeTiO₃) e o rutilo (TiO₂) Tal elemento tem facilidade em formar soluções sólidas com o titânio, sendo adicionado para melhorar a resistência mecânica e à corrosão, além de melhorar sua biocompatibilidade (MONTEIRO, 2014). Segundo Abdel-Hady et al (2006) a adição de zircônio pode também diminuir levemente a temperatura de fusão da liga e por se tratar de um elemento neutro na presença de outros elementos beta estabilizadores, este ajuda na estabilização da fase β . De acordo com Zhang (2018) e

conforme citado por Zhang (2013), Abdel-Hady (2007) e Zheng (2016) o elemento zircônio não é neutro quando relacionado a transformação de fases, pois, a partir do momento em que este material pode afetar a estabilização de fases bem como seu desempenho sobre o mecanismo de deformação da liga, é válido dizer que este não é mais um elemento neutro, mas sim um elemento β estabilizador que atua no sistema de ligas metaestáveis.

Os Sistemas Ti-Mo, Ti-Zr e Ti-Mo-Zr

O sistema Ti-Mo é um conjunto de ligas amplamente estudadas por conta de sua estrutura, microestrutura e propriedades mecânicas. Autores como Ho et al. (1999), Martins Jr. et. Al (2016) e Araújo R. (2013) notaram um fato referente a concentração de molibdênio dentro deste sistema. Quando esta é superior a 10% da concentração da liga, a fase β cúbica de corpo centrado é dominante (HO et al., 1999) (MARTINS JR. et. Al, 2016) (ARAÚJO R., 2013). Assim, para a liga apresentar e estabilizar características referentes à fase β é necessário, portanto, um mínimo de 10% em peso de molibdênio. (BANIA, 1994). Em relação ao potencial de resistência à corrosão das ligas Ti-Mo, estudos com liga Ti-15Mo em solução de NaCl 0,15 M com concentração variável de NaF (0,001 a 0,5 M) mostraram que a liga Ti-15Mo, comparado com aplicações de implantes dentários, Ti-cp e a liga Ti-6Al-4V é mais atraente devido à capacidade de formar um filme passivo estável na presença de íons de flúor e a densidade de corrente estável em caso de possível oxidação intraoral (Kumar et al., 2010). O diagrama de fases, apresentado na figura abaixo, configura um pouco da relação entre as fases do sistema Ti-Mo.

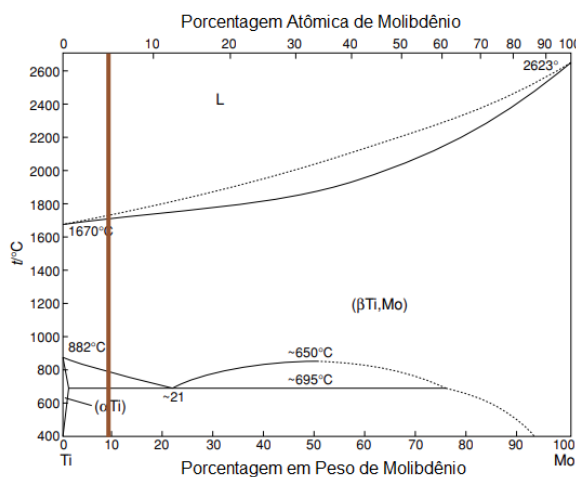


Figura 5: Diagrama de fases do sistema Ti-Mo (BAKER, H; OKAMOTO, H. 1992)

As fases sólidas em equilíbrio para o sistema Ti-Mo mostradas na Figura 5 são (1) soluções sólidas CCC (β Ti, Mo), nas quais Ti e Mo são completamente miscíveis acima da temperatura de transição do Ti puro (882 °C) e (2) solução sólida de HCP (α Ti) com solubilidade limitada de Mo. Este diagrama, também indica por meio de uma linha marrom vertical a porcentagem de 10% que para este trabalho, manteve-se fixa para o sistema de ligas.

O sistema Ti-Zr possui características vantajosas com respeito a suas propriedades mecânicas e biológicas, como por exemplo, uma resistência à tração muito mais elevada que o titânio comercialmente puro, uma boa biocompatibilidade além de uma maior recuperação elástica, fator que proporciona a este sistema binário uma grande procura para aplicações odontológicas (Ho et al., 2008). Uma das vantagens de se adicionar o zircônio como elemento de liga, é a redução da temperatura de fusão do titânio, facilitando o processo de produção da liga, bem como a redução do risco de reatividade com o oxigênio devido as grandes diferenças de temperaturas entre os dois elementos. Ho et al (2007) em seus estudos com o sistema Ti-xZr (x= 20,30,40 %p), observaram em todas as três ligas a presença da fase α . Contudo, por se tratar de uma liga de fase α , esta, ainda carece de algumas propriedades encontradas nas ligas de fase β como resistência a corrosão, rigidez e dureza. Para contornar este fato, o acréscimo de molibdênio pode ser um benéfico, pois, melhora as propriedades mecânicas que carecem na liga Ti-Zr além de sua resistência a corrosão. (MOHAN, 2021)

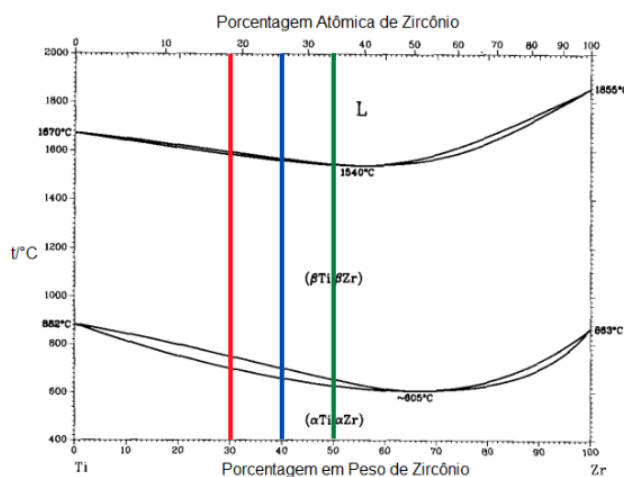


Figura 6: Diagrama de fases do sistema Ti-Zr (BAKER, H; OKAMOTO, H. 1992)

O diagrama de fases referente ao sistema binário Ti-Zr como observado na figura 6, similar ao sistema Ti-Mo, as linhas coloridas representam as porcentagens em peso das ligas desenvolvidas para este trabalho. Ao analisar o gráfico, constata-se a representação de um sistema alfa-beta isomorfo o qual se caracteriza por ser um arranjo em que os componentes têm a mesma estrutura cristalina e são solúveis um no outro em qualquer composição. Quando em comparado com o gráfico Ti-Mo constitui-se um sistema b isomorfo, similar ao diagrama Ti-V. As fases presentes no sistema Ti-Zr podem ser classificadas como. Líquido(L), β (Ti-Zr), α (Ti-Zr) β -Ti α -Ti e α -Zr.

Ho et al (2012) em alguns estudos com respeito às propriedades do sistema Ti-Mo-Zr, notou que durante sua pesquisa, com diversas composições dentro da liga Ti-10Zr-xMo (x =1;3;5;7;10;12,5;15;17,5 e 20% em peso) a estrutura cristalina da liga variava em relação ao acréscimo de Molibdênio, assim constatou-se que para valores superiores a 7,5% em peso era possível observar retenção da fase β .

A ilustração das condições de equilíbrio em duas dimensões torna-se mais complicada quando um terceiro componente é adicionado a um sistema binário. Uma possibilidade é adicionar uma terceira dimensão de composição à base, resultando em um diagrama sólido com diagramas binários com lados verticais. Conforme mostrado na figura 7, isso pode ser representado como uma projeção isométrica modificada. Limites de campo monofásicos (*liquidus*, *solidus* e linhas *solvus* nos diagramas binários) tornam-se superfícies; áreas monofásicas e bifásicas tornam-se volumes; linhas trifásicas tornam-se volumes; e pontos de quatro fases podem existir como um plano invariante, embora não mostrado na figura 7.

Embora as projeções tridimensionais possam ajudar na compreensão do relacionamento de um diagrama, a leitura de valores delas é difícil. Como resultado, os sistemas ternários são frequentemente representados por visualizações de diagramas binários que incluem as faces e projeções bidimensionais das superfícies *liquidus* e *solidus*, bem como uma série de seções bidimensionais horizontais e verticais (isotermas) através do diagrama.

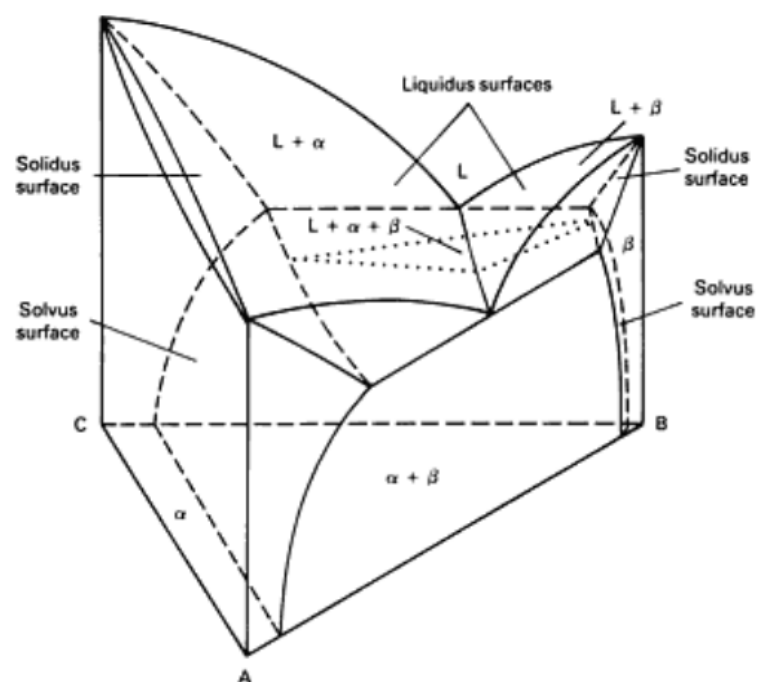


Figura 7: Diagrama de fase ternário mostrando o equilíbrio trifásico.
(BAKER, H; OKAMOTO, H. 1992)

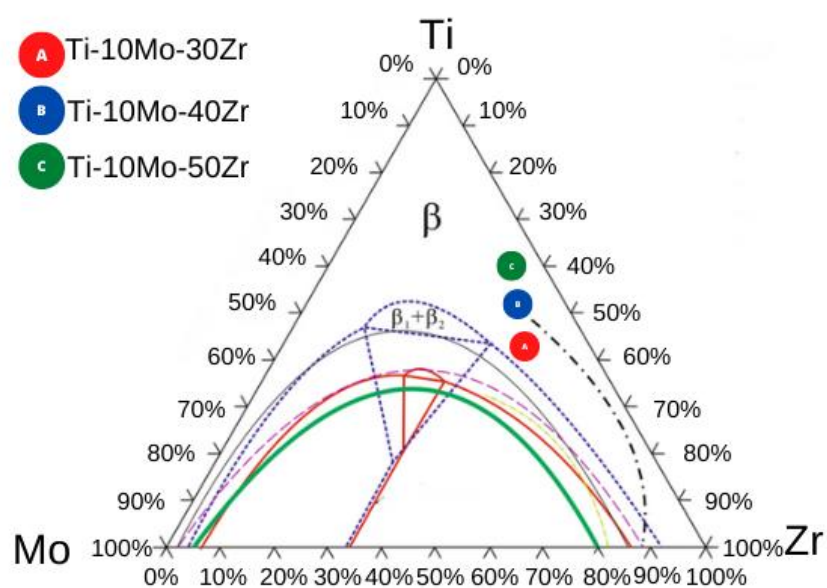


Figura 8: Diagrama de fases do sistema Ti-Mo-Zr. Adaptado de (BAI, W. et al. 2018).

Por meio da figura 8, é possível inserir o sistema de ligas deste trabalho seguindo os métodos já descritos por BAKER, H; OKAMOTO, H. 1992, desta maneira,

nota-se a presença das três ligas próximas ao campo de fase beta, como mencionados por BAI, W. et al. 2018. A leitura dos elementos contidos neste diagrama é interpretada com base ao lado oposto do vértice do componente, desta maneira para encontrar a concentração de Zircônio, utilizamos o vértice Zr e a partir disto retas paralelas são traçadas do ponto relativo ao vértice até dada concentração do elemento, como dado em exemplo a figura 9.

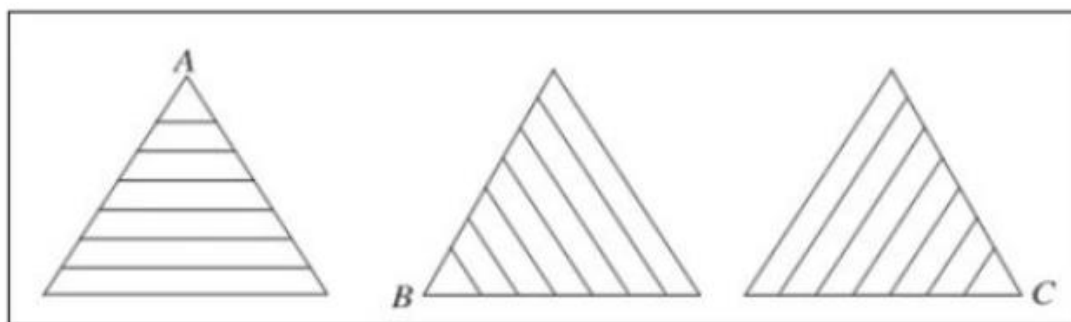


Figura 9: Leitura de um diagrama Ternário Fonte: (VIEIRA 2018)

Assim, é possível extrair três possíveis casos de formação a partir deste diagrama. Caso a substância esteja em um dos vértices, é dito que a substância é pura sendo correspondente a tal elemento. Segundo ponto, é uma substância que se encontra nas linhas referentes aos lados do triângulo, neste caso, trata-se de uma mistura binária. O terceiro caso, refere-se a substâncias as quais encontram-se dentro do triângulo, assim é dito que são misturas ternárias. Para este trabalho, todas as três substâncias estão situadas dentro do triângulo, classificando-as como uma mistura ternária de elementos.

Algumas propriedades físico químicas dos elementos citados neste trabalho podem ser analisadas na Tabela 2.

Biomateriais

Os biomateriais representam uma grande parcela dos produtos que estão ligados à área da saúde. Dentre a extensa utilização destes materiais, pode-se destacar: os dispositivos biomédicos, materiais implantáveis e dispositivos para “*drug delivery*” (PIRES, BIERHALZ, MORAES, 2015). Durante o decorrer dos anos em que a pesquisa sobre biomateriais ganhou destaque, muito se comentava a respeito de sua definição, uma vez que este tema abrange diversas áreas do conhecimento. Desta maneira,

utilizava-se a ideia desenvolvida na conferência de definições relativa à área da saúde em 1986 a qual fora utilizada por diversos autores vinculados ao meio com o passar dos anos. Para Park, e Bronzino (2003) um biomaterial pode ser descrito como um material sintético ou uma combinação de substâncias naturais ou também sintéticas que podem ser utilizadas como reposição de órgãos ou tecidos de um sistema vivo. Esta definição é antiga, pois atualmente os biomateriais podem ser utilizados em outras aplicações como na medicina regenerativa e sistemas de “*drug delivery*”. Atualmente, a definição de biomaterial mais aceita e citada pelo meio científico junto a Zhang (2019, p.253) é: “Todo tipo de material desenvolvido para tomar uma forma que consiga direcionar através de interações com tecidos e sistemas vivos o curso de qualquer diagnóstico ou procedimento terapêutico.”

Tabela 2 – Propriedade dos elementos titânio, molibdênio e zircônio

Propriedades	Titânio	Molibdênio	Zircônio
Símbolo	Ti	Mo	Zr
Número atômico	22	42	40
Massa Atômica (g/mol)	47,57	95,94	91,22
Ponto de Fusão	1668°C	2623°C	1855°C
Ponto de Ebulição	3287°C	4639°C	4409°C
Estrutura Cristalina	Hexagonal compacta Fase alfa(α) < 882°C, Fase beta(β) > 882°C	Cúbica de Corpo Centrado fase β	Fase alfa(α) < 863°C Fase beta (β) > 863 °C
Raio Atômico (nm)	0,145	0,139	0,159
Densidade (g/cm³)	Fase alfa(α): 4,54 Fase beta(β): 4,35	10,22	Fase alfa 6,51
Valência	+2,+3 e+4	+2,+3, +4, +5 e +6	+2,+3 e+4
Eletronegatividade Escala de Pauling	1,54	2,16	1,33

**Módulo de
Elasticidade**

106 GPA

261 GPA

95 GPA

Um biomaterial pode ser classificado de três formas diferentes com relação a sua resposta ao organismo. Os bioinertes são os materiais que não causam nenhum problema ao organismo, pois não produzem reações adversas ao mesmo. Os bioativos são aqueles que após certo tempo de implante podem interagir com o organismo. Os biodegradáveis são aqueles que após o período de implantação são absorvidos pelo organismo e posteriormente sendo repostos por um novo tecido vivo (BASU, KATTI, KUMMAR, 2009).

Os biomateriais metálicos são extensamente utilizados como pinos, placas, parafusos, agulhas e implantes (ortopédicos, odontológicos e cardiovasculares), sendo exemplos os metais preciosos (como ouro e prata) e os aços inoxidáveis, como ligas de Co-Cr em conjunto com as ligas de titânio. O aço inoxidável e as ligas de Co- Cr passaram a ser muito utilizados durante o século XX, em função de suas propriedades e baixo custo. Após a segunda guerra mundial, o titânio tem despertado grande interesse, devido às suas excelentes propriedades mecânicas já mencionadas neste texto. (LONG e RACK, 1998; NIINOMI, 2008; GEETHA et al., 2009) (SHI, 2006).

O Brasil e o Mercado de Biomateriais

O crescimento do interesse em biomateriais nos últimos anos refletiu ativamente no mercado mundial. É possível dividi-lo em dois grandes sistemas, sendo o primeiro referente a como os biomateriais são construídos, sejam por cerâmicas, metais, polímeros ou algum material de origem animal. O segundo, refere-se as aplicações destes biomateriais, como implantes ortopédicos, cardiovasculares, odontológicos, entre outros. É possível estimar a margem de investimentos deste mercado. Em 2008 por exemplo, foram movimentados mundialmente cerca de US\$ 25,6 bilhões, os quais tem como principais investidores, os EUA e Europa com 43% e 33% respectivamente, e em contraste o Brasil com cerca de 2%. Já em 2012 foram investidos mais de US\$ 44 bilhões e os investimentos seguem numa projeção de aumento a 22% por ano mantendo a proporção dos investidores principais. Os biomateriais metálicos conquistam metade do mercado mundial, sendo o maior ramo em implantes ortopédicos (PIRES, BIERHALZ, MORAES, 2015). Segundo Pires, Bierhalz e Moraes (2015) temos a respeito do Brasil e os lucros e gastos envolvendo biomateriais que:

No Brasil, o mercado de biomateriais foi de 690 milhões de dólares em 2010, tendo-se a expectativa de que alcance 1,7 bilhões em 2015 (crescimento de 20%). Neste país, o ramo de maior movimento econômico é o de produtos ortopédicos (37,5% do mercado total em 2009), seguido do de biomateriais de uso cardiovascular (36% do total). Já em 2011 as cirurgias ortopédicas chegavam, no Brasil, a quase 300 mil por ano, de acordo com dados do Sistema Único de Saúde reportados no Portal Brasil, um número muito menor, entretanto, do que o dos procedimentos observados em adultos nos EUA, estimado em 1,9 milhões possivelmente por limitação do acesso dos pacientes e hospitais a muitos dos dispositivos implantáveis em razão do alto custo. (Pires, Bierhalz, Moraes; 2015 p.959)

A razão para o enorme crescimento no mercado de materiais deve-se a alguns fatores como: envelhecimento da população mundial, aumento do padrão de vida em países desenvolvidos, onde observa-se uma inversão da pirâmide etária, além das melhorias tecnológicas as quais facilitam o tratamento de enfermidades antes não tratáveis. (PIRES, BIERHALZ, MORAES, 2015).

A pirâmide etária é uma forma de comparar e analisar os dados da população de um determinado país sobre natalidade, idade média e longevidade. Segundo os dados do IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia) a pirâmide como mostra a Figura 10 aponta um envelhecimento da população no período de 2018, onde nota-se uma diminuição da população mais jovem enquanto há um aumento da população mais velha, cerca de 4,8 milhões a mais que 2012, alcançando uma marca de 30,2 milhões, aproximadamente 18% da população, demonstrando que este grupo está cada vez mais representativo no Brasil. (IBGE, 2018)

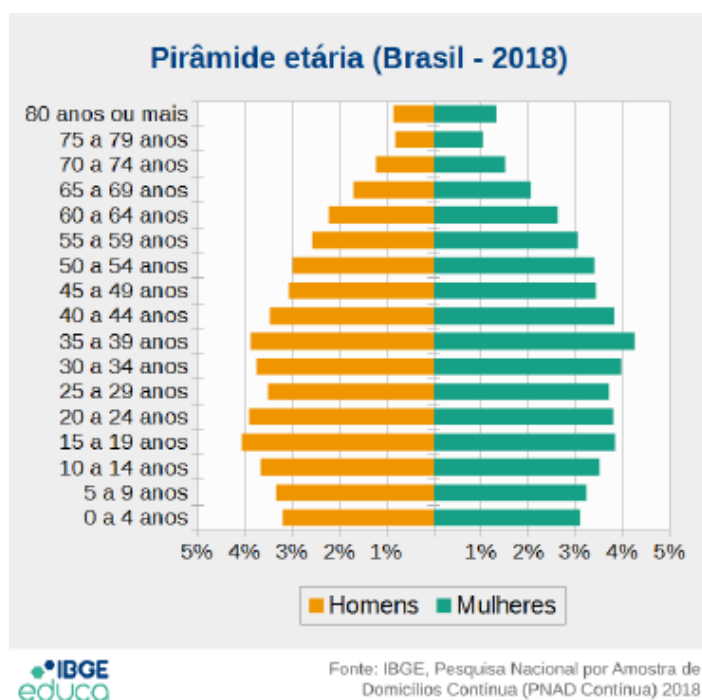


Figura 10: Pirâmide Etária Brasil (2018). Fonte: IBGE (2018).

A inversão da pirâmide etária, a qual revela uma maior porcentagem de idosos do que jovens é um fenômeno mundial, uma vez que o país apresente um aumento da expectativa de vida, melhora nas condições de saúde e taxas de fecundidades baixas, relacionado ao número médio de filhos por mulher. (IBGE, 2018) Como comparativo, é possível analisar a pirâmide etária da Alemanha como revela a figura 11 onde em 2018 a população idosa entre 50 e 55 anos representa cerca de 10% em comparação a população mais jovem nas faixas de 30 e 34 anos, aproximadamente 6,5%.

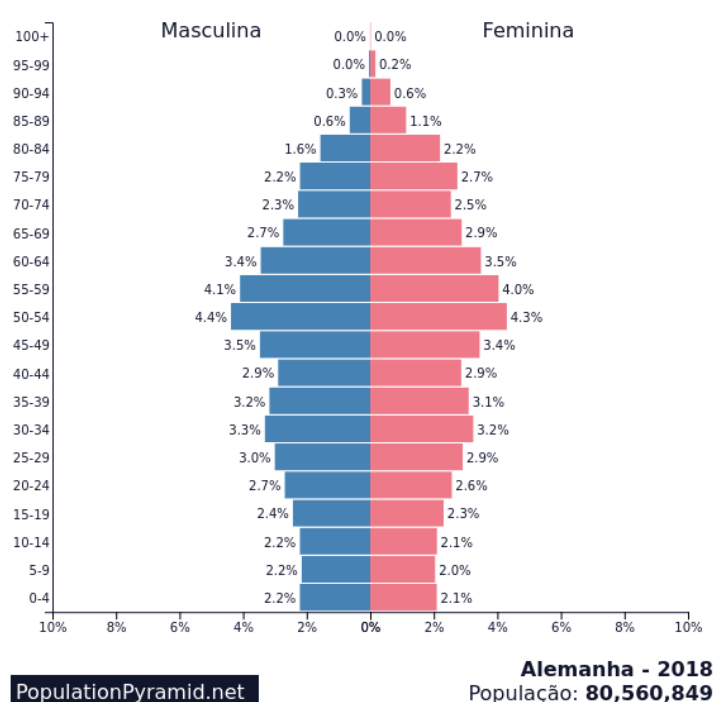


Figura 11: Pirâmide etária da Alemanha 2018. Fonte Population Pyramid (2019).

No Brasil, por exemplo têm-se a população idosa entre 50 e 55 anos uma parcela de 6.5% dos habitantes enquanto a parte mais jovem nas faixas de 30 e 34 anos representa cerca de 8% dos 210 milhões de habitantes no Brasil. A projeção para os próximos anos com o desenvolvimento do país é se aproximar mais da pirâmide da Alemanha, onde a parcela dos idosos já representa uma fatia maior da população do país.

Capítulo 3

Previsões Teóricas

Alumínio e Molibdênio Equivalentes

As propriedades das ligas de titânio são essencialmente determinadas pela composição química, estrutura e microestrutura. Portanto, obter previsões teóricas sobre certas propriedades e propriedades das ligas antes da preparação da liga é uma abordagem interessante para minimizar erros e custos na produção de ligas para uma determinada aplicação.

Uma das maneiras pelas quais a estrutura de uma liga pode ser aprendida antes de ser produzida é através da concentração de equivalentes de alumínio e molibdênio. Através deste método empírico, as ligas podem ser classificadas e agrupadas de acordo com o número de elementos estabilizadores α e β . A equação que constitui o alumínio e molibdênio equivalente é dada por:

$$Al[eq] = [Al] + \frac{Zr}{6} + \frac{Sn}{3} + 10[O]$$

(1)

$$Mo[eq] = [Mo] + \frac{[Ta]}{5} + \frac{[Nb]}{3,6} + \frac{[W]}{2,5} + \frac{[V]}{1,5} + 1,25[Cr] + 1,25[Ni] + 1,7[Mn] + 1,7[Co] + 2,5[Fe]$$

(2)

Onde [ELEMENTO] refere-se à concentração em peso da liga.

Nota-se que enquanto o alumínio e o oxigênio são fortes α estabilizadores, o estanho e o zircônio são mais fracos. Pode-se verificar a eficácia dos elementos de transição na estabilização da fase β , que por sua vez aumenta com tântalo, nióbio,

tungstênio, vanádio, molibdênio, cromo, níquel, manganês, sendo, os maiores beta estabilizadores o cobalto e o ferro. A Tabela 3 contém os valores de Molibdênio e Alumínio equivalente deste trabalho.

Tabela 3 – Valores de Alumínio e Molibdênio equivalente para as ligas deste trabalho.

Liga	[Al] _{eq}	[Mo] _{eq}
Ti-10Mo-30Zr	5	10
Ti-10Mo-40Zr	6,66	10
Ti-10Mo-50Zr	8,33	10

Teoria do Orbital Molecular

Uma técnica bem conhecida para prever as fases da liga de titânio é a teoria do orbital molecular DV- $X\alpha$. O método envolve o uso da aproximação Hartree-Fock-Slater do potencial Slater $X\alpha$ (MORINAGA *et. al.*, 2006) (MORINAGA e YUKAWA, 1997). O parâmetro de ordem de união Bo representa a força de união entre o titânio e seus elementos de liga. O parâmetro de nível Md está relacionado com a camada d do metal de transição ligado. Este parâmetro está relacionado com a eletronegatividade e raio do metal dos elementos adicionados ao titânio. A partir desses dois parâmetros é possível prever a estrutura do material e seu módulo de elasticidade (MORINAGA, 2018). A Tabela 4 expõe os valores dos de Bo e Md dos elementos titânio, molibdênio e zircônio.

Tabela 4 – Valores de Bo - Md dos elementos que compõe a liga

Elemento	Bo	$Md(eV)$
Ti	2,790	2,447
Mo	3,063	1,961
Zr	3,086	2,934

A partir dos dados dispostos na tabela, é possível calcular o valor de Bo e Md das ligas deste trabalho. Desta maneira, foi realizado um cálculo, o qual se baseia na porcentagem atômica dos elementos em questão bem como seus respectivos valores de Bo e Md apresentados na tabela 4.

$$Md = \sum_i x_i Md_i \quad (3)$$

$$Bo = \sum_i x_i Bo_i \quad (4)$$

De modo que x representa a porcentagem atômica presente em cada liga.

Os parâmetros obtidos a partir das equações (3) e (4) foram discriminados na tabela 5 e inseridos em um diagrama *Bo-Md* como aponta a figura 12.

Tabela 5 – Valores de *Bo-Md* para as ligas estudadas neste trabalho

Liga	Bo	Md(eV)
Ti-10Mo-30Zr	2,865	2,512
Ti-10Mo-40Zr	2,890	2,550
Ti-10Mo-50Zr	2,918	2,592

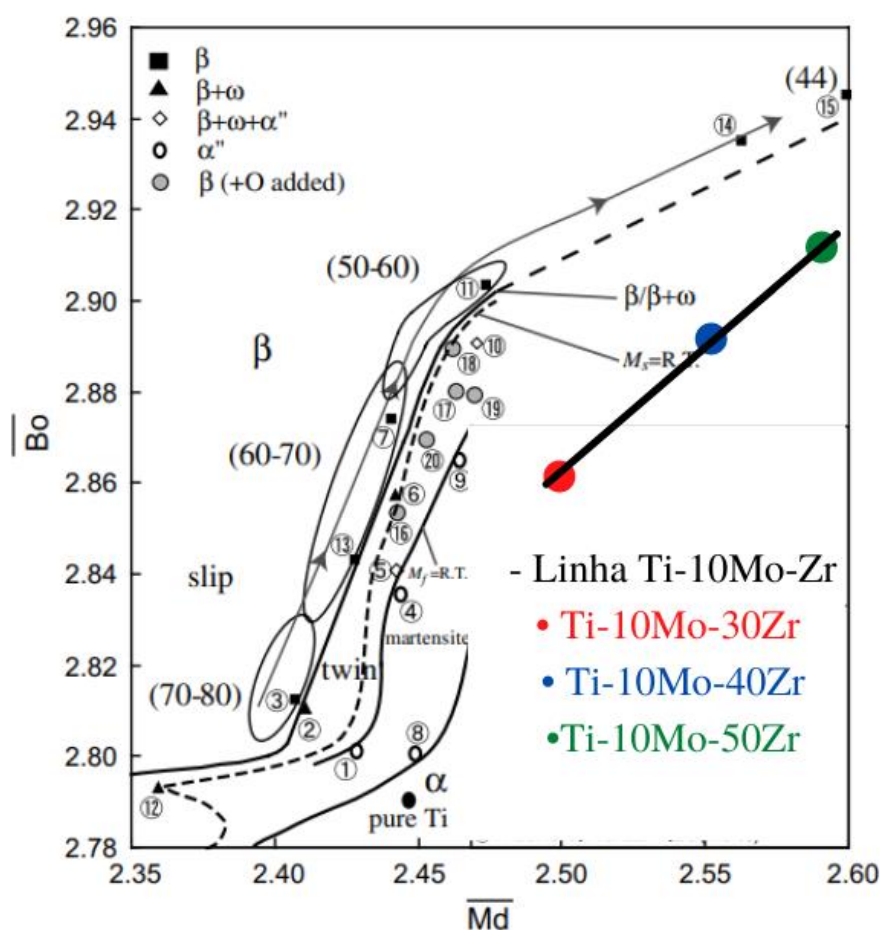


Figura 12: Diagrama *Bo-Md* Adaptado. Fonte (ABDEL-ADDY *et al.*, 2006).

Por meio do diagrama as ligas propostas neste trabalho estão em regiões ainda não classificadas, mas de acordo com Araújo (2018), em se trabalho com ligas do sistema Ti-Mo-Zr, o acréscimo de Zircônio em cada liga, (5,10,15 e 20 %p) aumentou a estabilidade β destas ligas em relação as fases α , α'' e ω .

Referências

ABDEL-HADY, M. et al. Phase stability change with Zr content in β -type Ti-Nb alloys. **Scripta Materialia**. V.57, n. 11, 2007. ISSN 1359-6462.

ABDEL-HADY, M.; HINOSHITA, K.; MORINAGA, M. General approach to phase stability and elastic properties of β -type Ti-alloys using electronic parameters. **Scripta Materialia**, v. 55, n. 5, p. 477-480, 2006. ISSN 13596462.

AMETEK. **High Performance Metals for Medical Applications - Metal Strip | Precision Tubes Filter Powders**.

AMORIM NETO, A.A; ALMEIDA, A.B.L. **Titânio**

ANVISA. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. 2020.

ARAÚJO, R. Efeito do oxigênio em solução sólida nas propriedades mecânicas e biocompatibilidade de ligas no sistema Ti-Mo. 2013.

ARAÚJO, R. O. Influência do zircônio e do oxigênio na estrutura, microestrutura e propriedades mecânicas de ligas do sistema Ti-Mo-Zr. 2017.

BAKER, H; OKAMOTO, H. ASM handbook. vol. 3. alloy phase diagrams. ASM International, Materials Park, Ohio 44073-0002, USA, 1992. 501, 1992.

BANERJEE, S; MUKHOPADHYAY, P. **Phase transformations: examples from titanium and zirconium alloys**. Elsevier, 2010.

BANIA P.J. **Beta titanium alloys and their role in the titanium industry**. In: EYLON, D.; BOYER, R.; KOSS, D. (Eds) **Beta titanium alloys in the 1990's**. Warrendale (USA): TMS. p. 3-14. 1993.

BASU, B.; KATTI, D.S.; KUMAR, A. Advanced Biomaterials: Fundamentals, Processing, and Applications. John Wiley & Sons: Ney Jersey, 2009.

BONDY, S. C. The neurotoxicity of environmental aluminum is still an issue. **Neurotoxicology**, v. 31, n. 5, p. 575-581, 2010.

BONDY, S. C. Low levels of aluminum can lead to behavioral and morphological changes associated with Alzheimer's disease and age-related neurodegeneration. **Neurotoxicology**, v. 52, p. 222-229, 2016.

CARDOSO, F. F. et al. Análise de parâmetros de influência na microestrutura e propriedades de ligas Ti-Mo-Zr aplicadas em próteses ortopédicas. 2008. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Faculdade de Engenharia Mecânica.

Confecção e manutenção de órteses, próteses, e meios auxiliares de locomoção.

Brasília: MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2013.

DOMINGO, J. L. Vanadium: a review of the reproductive and developmental toxicity. **Reproductive Toxicology**, v. 10, n. 3, p. 175-182, 1996.

DONACHIE. **Titanium – A Technical Guide**. ASM International Materials Park, OH, 1988.

EISENBARTH, E. et al. Biocompatibility of β -stabilizing elements of titanium alloys. **Biomaterials**, v. 25, n. 26, p. 5705-5713, 2004.

GEETHA, M. et al. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants - A review.

GUIDE, Titanium Alloy. RMI Titanium Company, an RTI International Metals. **Inc. Company**, p. 1-45, 2000.

HALLIDAY, D.; RESNICK, R. MERRIL, J. **Fundamentos de Física**, v. 2, 9ª Edição. LTC Editora, Rio de Janeiro, 2011.

HO, W. F.; JU, Chien-Ping; LIN, JH Chern. Structure and properties of cast binary Ti–Mo alloys. **Biomaterials**, v. 20, n. 22, p. 2115-2122, 1999.

HO, W.-F. et al. Effects of molybdenum content on the structure and mechanical properties of as-cast Ti–10Zr-based alloys for biomedical applications. **Materials Science and Engineering: C**, v. 32, n. 3, p. 517-522, 2012. ISSN 09284931.

HO, W.F et al. Structure, mechanical properties, and grindability of dental Ti–Zr alloys. **Journal of materials science: Materials in medicine**, v. 19, n. 10, p. 3179-3186, 2008.

HO, W. F.; JU, C. P.; CHERN LIN, J. H. Structure and properties of cast binary Ti–Mo alloys. **Biomaterials**, v. 20, n. 22, p. 2115-2122, 11// 1999. ISSN 0142-9612.

Ho, W. F. A comparison of tensile properties and corrosion behavior of cast Ti-7.5Mo with c.p Ti, Ti-15Mo and Ti-6Al-4V alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 464, n. 1-2, p. 580-583, 2008.

HO, W.-F. et al. Evaluation of low-fusing porcelain bonded to dental cast Ti–Zr alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 471, n. 1-2, p. 185-189, 2009. ISSN 09258388.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Pessoas com Deficiência**. 2010.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA; **Pirâmide etária Educa Jovens**. Disponível em:

- KAUR, M.; SINGH, K. Review on titanium and titanium based alloys as biomaterials for orthopaedic applications. **Materials Science and Engineering: C**, v. 102, p. 844-862, 2019.
- KOLLI, R. Prakash; DEVARAJ, Arun. A review of metastable beta titanium alloys. **Metals**, v. 8, n. 7, p. 506, 2018.
- KUMAR, S.; NARAYANAN, TSN S.; KUMAR, S. Saravana. Influence of fluoride ion on the electrochemical behaviour of β -Ti alloy for dental implant application. *Corrosion Science*, v. 52, n. 5, p. 1721-1727, 2010.
- LEYENS, C.; PETERS, M. **Titanium and titanium alloys – Fundamentals and applications**. Wiley-VHC: Weinheim. 2003.
- LIDE, D. R. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. CRC Press: Boca Raton, FL. 2005.
- LIMA, T. M; HEIDER, M; **Molibdênio**.
- MARTINS J.R, J. R. S. et al. Internal friction and microstructure of Ti and Ti-Mo alloys containing oxygen. *Archives of Metallurgy and Materials*, v. 61, n. 1, p. 25--30, 2016
- MOHAMMED, M. T; KHAN, Z. A.; SIDDIQUEE, Arshad N. Beta titanium alloys: the lowest elastic modulus for biomedical applications: a review. **Int. J. Chem. Mol. Nucl. Mater. Metall. Eng**, v. 8, n. 8, p. 726-731, 2014.
- MOHAN, P. et al. Influence of β -phase stability in elemental blended Ti-Mo and Ti-Mo-Zr alloys. **Micron**, v. 142, p. 102992, 2021.
- MONTEIRO, M.A.S. **Zircônio**.
- MORINAGA, M. The Molecular Orbital Approach to Titanium Alloy Design. In: **Key Engineering Materials**. Trans Tech Publications Ltd, 2018. p. 217-223.
- MORINAGA, M.; MURATA, Y.; YUKAWA, H. Alloy design based on the DV- $X\alpha$ cluster method. In: **Hartree-Fock-Slater Method for Materials Science**. Springer, Berlin, Heidelberg, 2006. p. 23-48.
- MORINAGA, M.; YUKAWA, H. Alloy design with the aid of molecular orbital method. **Bulletin of Materials Science**, v. 20, n. 6, p. 805-815, 1997. ISSN 0973-7669.
- NARAYAN, R. J. The next generation of biomaterial development. **Philos Trans A Math Phys Eng Sci**, v. 368, n. 1917, p. 1831-7, Apr 28 2010. ISSN 1364-503X (Print) 1364-503X (Linking).
- NIINOMI, M. Biologically and Mechanically Biocompatible Titanium Alloys. **Materials Transactions**, v. 49, n. 10, p. 2170-2178, 2008.

- PARK, J. B.; BRONZINO, J. D. **Biomaterials – Principles and Applications**. CRC Press: New York. 2003.
- PIRES, A. L. R.; BIERHALZ, A. CK; MORAES, A. M. Biomateriais: tipos, aplicações e mercado. **Química nova**, v. 38, n. 7, p. 957-971, 2015.
- RAABE, D. et al. Theory-guided bottom-up design of β -titanium alloys as biomaterials based on first principles calculations: Theory and experiments. **Acta Materialia**, v. 55, n. 13, p. 4475-4487, 2007.
- Source Book ASM International. **Titanium and Titanium Alloys**. Materials Park, OH, 1982.
- SHI, D. **Introduction to Biomaterials**. Tsinghua University Press, 2006. ISBN 9787302108078.
- TSARYK, R. et al. The role of oxidative stress in pro-inflammatory activation of human endothelial cells on Ti6Al4V alloy. **Biomaterials**, v. 34, n. 33, p. 8075-8085, 2013.
- VIEIRA, B. et al. **Ternary phase diagram with phase envelope**. Universidade de São Paulo. São. 2018.
- ZHANG, J. et al. Fabrication and characterization of a novel β metastable Ti-Mo-Zr alloy with large ductility and improved yield strength. **Materials Characterization**, v. 139, p. 421-427, 2018.
- ZHANG, J. et al. Influence of equiatomic Zr/Nb substitution on superelastic behavior of Ti-Nb-Zr alloy. **Materials Science and Engineering: A**, v. 563, p. 78-85, 2013.
- ZHANG, X.; WILLIAMS, David (Ed.). **Definitions of biomaterials for the twenty-first century**. Elsevier, 2019.
- ZHENG, Y. et al. The effect of alloy composition on instabilities in the β phase of titanium alloys. **Scripta Materialia**, v. 116, p. 49-52, 2016.

Capítulo 4

Published in Materials Research. 2021; 24 (suppl. 1): e20210503 DOI: <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2021-0503>.

DEVELOPMENT OF NOVEL AS-CAST Ti-Mo-Zr ALLOYS FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS

Israel Ramos Rodrigues^{1,2}; Renan Eduardo de Lima Lopes^{1,2}; Carlos Roberto Grandini^{1,21}

¹ UNESP - Univ Estadual Paulista, Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais,
17.033-360, Bauru, SP, Brazil

² IBTN-Br – Institute of Biomaterials, Tribocorrosion and Nanomedicine – Brazilian Branch,
17.033-360, Bauru, SP, Brazil

Abstract

Titanium is one of the most utilized metals for orthopedic implants. This element has excellent mechanical and biological properties. As a strategy to develop a new system of alloys that does not cause health problems to the patient, such as the Ti-6Al-4V alloy a new group alloys has been designed to meet these expectations. Molybdenum, when associated with titanium, reduces the transition temperature from α to the β phase. Zirconium increases the corrosion resistance, decreases the melting point, and improves the alloy's biocompatibility. The alloys with the beta phase's predominance are the most desirable for biomedical applications due to their higher mechanical compatibility with the bone tissue. This paper presents the preparation of the Ti-10Mo-xZr (x= 30, 40, and 50 wt%) alloys and their characterization by measurements of density, energy dispersive spectrometry (EDS), x-ray diffraction, optical and scanning electron microscope (SEM). The density values were higher than that of pure titanium due to the zirconium and molybdenum. The EDS measurements reveal a suitable stoichiometry of the elements

¹ Corresponding author: C.R. Grandini, e-mail: carlos.r.grandini@unesp.br, ORCID: 0000-0002-3336-309X

and no impurities contamination. In the x-ray diffraction and microscopy measurements, it was observed only peaks of the beta phase. This new system of Ti-alloys is promising alloys for biomedical applications.

Keywords: Ti-Alloys, b-phase alloys, Microstructure

Introduction

Titanium alloys have a high range of mechanical, physical, and corrosion resistance properties, which arouse an extreme interest in the aerospace, energetic, chemical, and health industries (1). Those alloys have some attributes in addition to these properties, either with high hardness, low elasticity modulus, and high melting point. Biomaterials play an important role for human development today. They can be divided into four major classes, namely: metals and their alloys, polymers, ceramics, and natural materials. (2)

Concerning health applications, the first alloys used were α -type alloys, such as commercially pure titanium and alloys developed for the aeronautical industry (3). Then, the $\alpha + \beta$ type alloys gained attention, due to their wide range of properties, with the Ti-6Al-4V alloy being widely used today (4, 5). However, there have been reports that aluminum and vanadium ions released into the bloodstream could cause cytotoxic effects and neurological problems (such as Alzheimer's disease) (6, 7). This new class of titanium alloys has been looking for β -type alloys, as they have lower elasticity modulus, among all classes of titanium alloys (8, 9). Such alloys have been produced with the addition mainly of molybdenum (10, 11), zirconium (12-15), tantalum (16, 17), and niobium (18-21), which are elements that do not present cytotoxic reactions with the organism.

The β metastable alloys consist of the predominance of the β -phase, however, it is still possible to contain small fractions of the ω phase due to the thermomechanical processes derived from the production of this material. These alloys are used in structural applications where high resistance to deformation, rigidity, resistance to corrosion and low modulus of elasticity are required. These characteristics transform the metastable β alloys attractive to the means of production of engineering and medicine, even considering their high production cost, as these materials also present an excellent biocompatibility for the use of implants and interactions with bone tissue.(22)

Titanium in its entirety manages to change its crystalline structure in some temperature fields. Allotropic transformation is called a complete transformation from one crystalline structure to another, and when this phenomenon occurs, its transformation temperature is called the transition temperature (23). Pure titanium has a compact α -phase hexagonal structure at low temperatures. For values higher than the 882°C transition temperature, this assumes a cubic body structure centered with phase β (24). Earlier studies state that the elasticity modulus for β -phase alloys is less than alpha-phase alloys (1). Molybdenum is a strong β -stabilizer and can have a wide range of composition where the α and β phases of titanium can be present (25). The Ti-Mo system is a set of alloys widely studied because of their excellent mechanical properties, corrosion resistance, and low modulus of elasticity (10, 26-28). Thus, for the alloy to present and stabilize characteristics referring to the beta phase, therefore, a minimum of 10% by weight of molybdenum is necessary. (29) (28)

Zirconium is an element that belongs to the same group as titanium in the periodic table, presenting similar chemical properties (30). Zirconium acts as a strong hardening agent for the solid solution (31). This element is easy to form solid solutions with titanium, being added to improve the mechanical and corrosion resistance, and

improving its biocompatibility (32). The addition of zirconium can also decrease the martensitic transformation temperature (M_s) of the α' phase and slightly decrease the alloy's melting temperature (14, 15). The Ti-Zr system has advantageous characteristics with respect to its mechanical and biological properties, such a higher tensile strength than commercially pure titanium, good biocompatibility as well as greater elastic recovery, a factor that provides this system high demand for dental applications. (33)

In this context, this paper's purpose was to prepare and characterize a novel set of titanium alloys containing molybdenum and zirconium, aiming at biomedical applications. The alloys were obtained by arc-melting and characterized chemical, structural, and microstructurally to better understand this beta type alloy's properties.

Materials and Methods

The alloys were prepared using the precursor elements of high purity, such as titanium (grade 2) in bars, zirconium in wire (98.5% purity), and molybdenum in wire (99.0% purity) in their proper proportions. The precursors were melted in an arc-fusion furnace, with a controlled argon atmosphere to prevent contamination, in a water-cooled copper crucible and the non-consumable tungsten electrode. The ingots were re-melted five times to ensure homogeneity.

A chemical microanalysis was performed using dispersive energy spectroscopy (EDS) in an OXFORD detector, model INCA X-Act, coupled to the scanning electron microscope EVO LS15 by Carl Zeiss. Alloy elements were mapped to assess the material's distribution and homogeneity.

The density of the alloys was obtained by Archimedes principle, using an Explorer model Ohaus analytical balance.

The alloys' structure was obtained by X-ray diffraction measurements performed on a Rigaku diffractometer model D / Max 2100 / PC, with Cu-K α (λ = 1.5406 Å) radiation. The data will be collected using the powder method and fixed time mode, with a step of 0.02° ranging from 10° to 100°, and a collection time of 3.2 s.

Microstructural characterization was performed using an optical microscope Olympus BX51M model. Scanning electron microscopy images were obtained using an electron microscope Carl Zeiss EVO LS15 model. These microscopic techniques were used to observe the current phases and their distributions, the structure's quality, and the grains' size.

Results and Discussion

Figure 1 shows the energy peaks related to the composition of the alloy using the EDS technique. Through this technique, it was possible to obtain the chemical microanalysis of the produced alloys. Analyzing Fig. 1 shows that it is possible to identify energy peaks related to the elements that compose the alloy: titanium, molybdenum, and zirconium. Table 1 shows the quantitative chemical analysis of the produced alloy using EDS. The data contained in Table 1 indicate an excellent melting of the system, where there is only a slight deviation concerning the composition of the alloys respecting the proposed stoichiometry, given that the ASTM F2066-13 standard (34) (which standardizes the Ti-15Mo alloy) states that the concentration of the elements must be ± 1 wt% of the nominal concentration. The alloys of this study are within the established interval, validating the results of the chemical analysis.

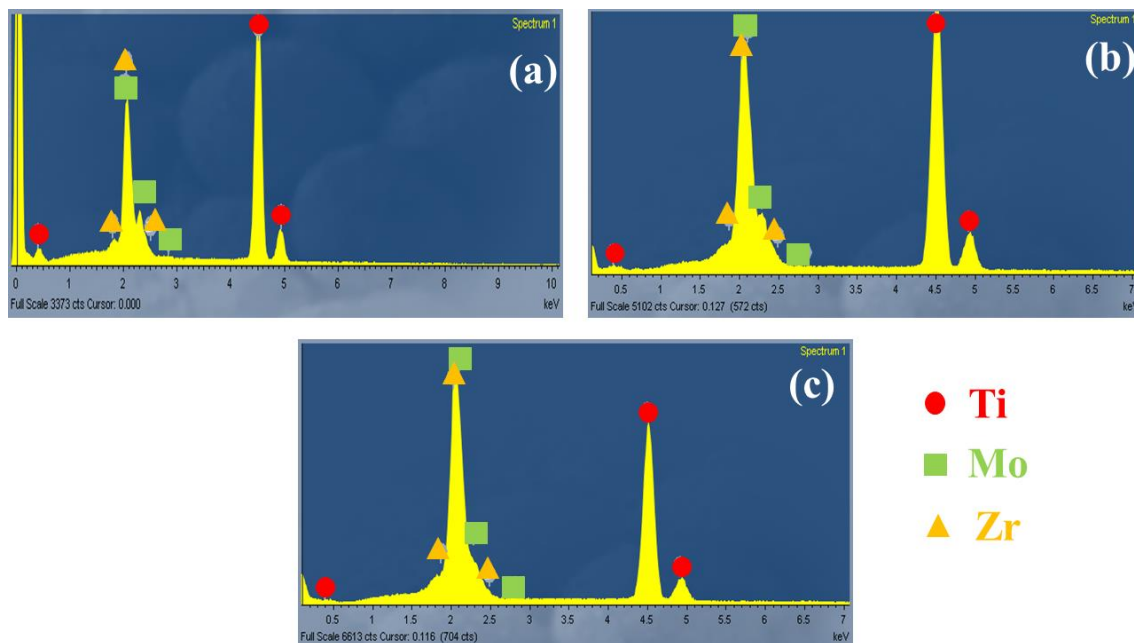


Figure 1: EDS spectra for Ti-10Mo-30Zr (a), Ti-10Mo-40Zr (b) and Ti-10Mo-50Zr (c) alloys.

Table 1 – Chemical composition of the Ti-10Mo-Zr produced alloys, obtained by EDS.

Element (wt%)	Ti-10Mo-30Zr	Ti-10Mo-40Zr	Ti-10Mo-50Zr
Mo	9.2	9.95	9.57
Zr	30.5	39.11	49.28
Ti	Balance	Balance	Balance

In Figure 2, it can be shown the mapping of the compositions made by EDS, in which the red, blue, and green colors represent titanium, molybdenum, and zirconium, respectively. A good distribution of the elements, without precipitates or aggregates, was observed in all samples, indicating good homogeneity.

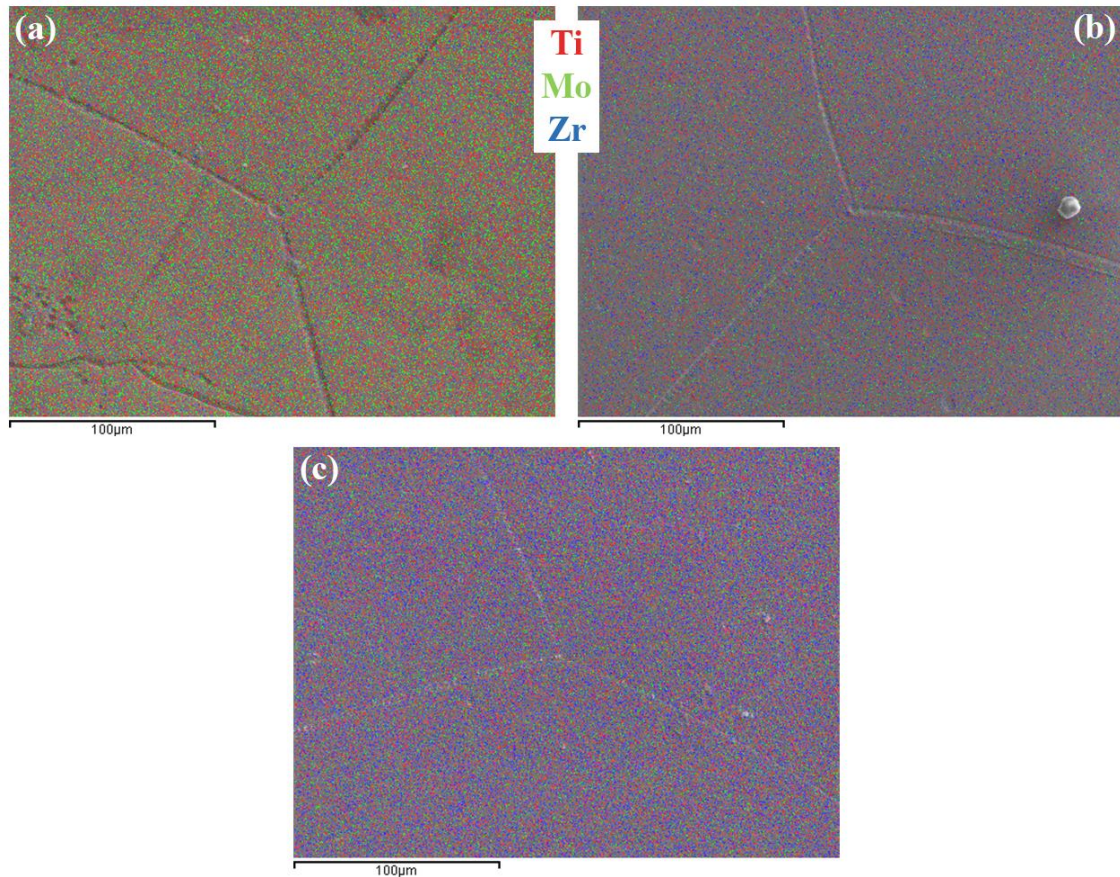


Figure 2: EDS elements mapping of the Ti-10Mo-30Zr (a), Ti-10Mo-40Zr (b), and Ti-10Mo-50Zr (c) alloys.

Regarding density, experimentally, and theoretically obtained data are presented in Figure 3. Density is one of the important physical properties to study in biomedical materials, as specific strength is one of the criteria for biocompatibility (35). In the medical industry, low density values are better, as they reduce the extra weight load on the organs around the implant avoiding material stress. (36) The alloys in the Ti-Mo-Zr system stand out from the Ti-6Al-V (4.41 g/cm^3), Cp-Ti (4.54 g/cm^3) and Ti-15Mo (5.01 g/cm^3) because they have high-density values. This fact is due to the addition of the elements Zr (6.51 g / cm^3) and Mo (10.22 g / cm^3) because, when added as alloying elements, they increase their density (37). Even with high values, the densities of the alloys presented in this work are lower when compared to others used in the field of

orthopedics such as stainless steel ($7,5 \text{ g/cm}^3$ and cobalt-based ($8,3 \text{ g/cm}^3$) alloys.(13, 36) When the theoretical value is compared with the experimental value, an increase can be seen, which can be attributed to metallic impurities (Al, Cr, Fe, Mn, and Ni) and also to interstitial elements (O, C, N, and H) (38).

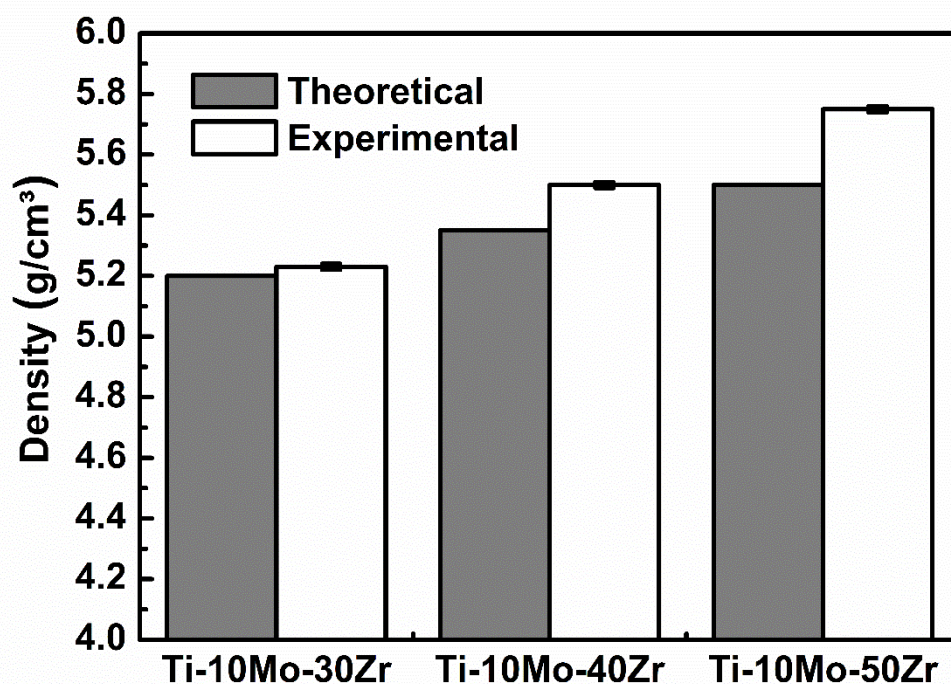


Figure 3: Density of the produced Ti-10Mo-Zr alloys.

Figure 4 shows the spectra obtained by X-ray diffraction for Ti-10Mo-30Zr, Ti-10Mo-40Zr, and Ti-10Mo-50Zr alloys. It can be observed only peaks related to the β phase. Ho et al. (28) studied Ti-Mo alloys and observed the beta stabilizing effect of molybdenum above 10% in weight as an alloying element. Zirconium is a neutral element, but when added as an alloying element together with another or more beta

stabilizing elements, it can act as a beta stabilizing agent and help, therefore, in the consolidation of this phase (13).

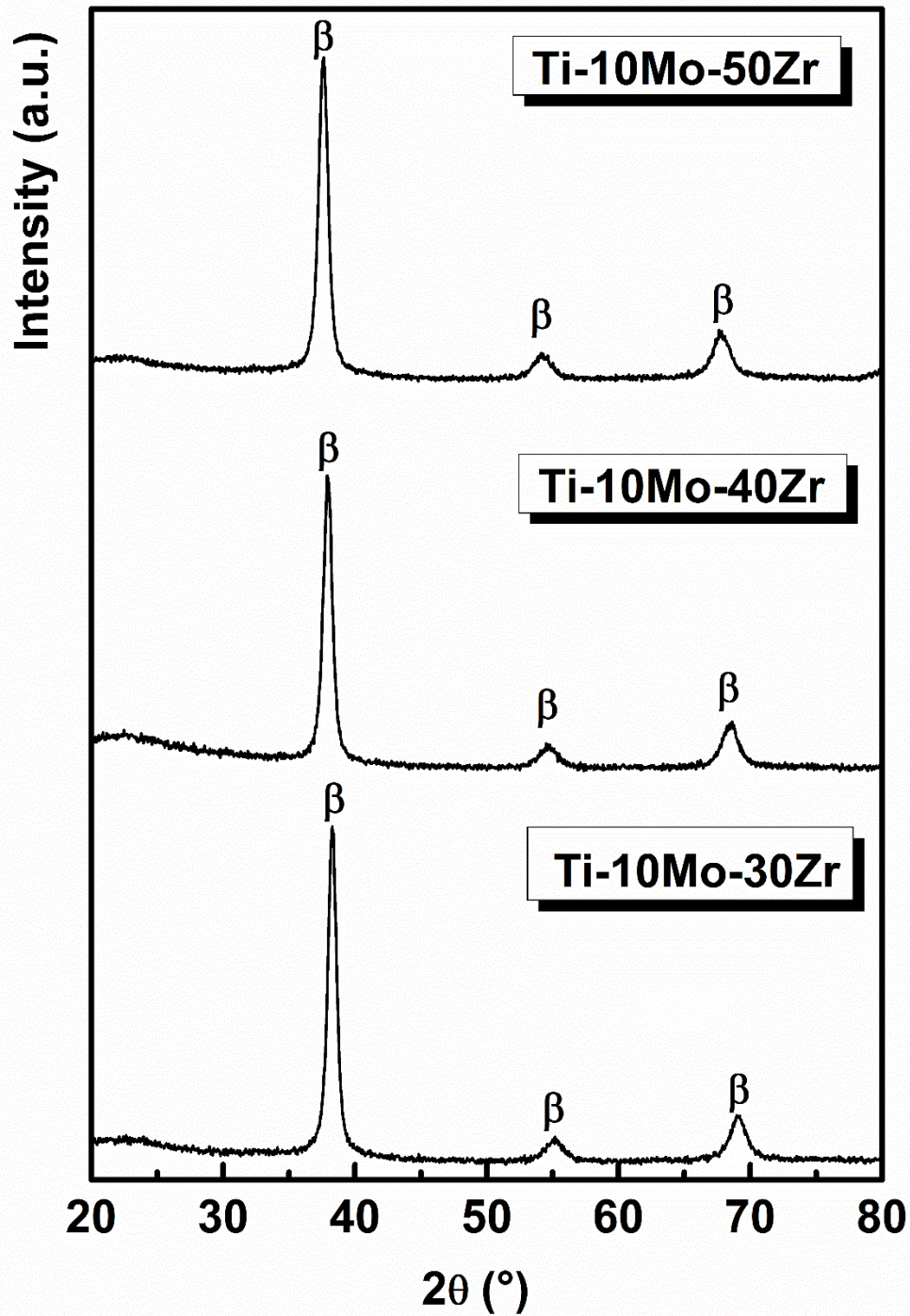


Figure 4: X-ray diffractograms for samples of as-cast Ti-10Mo-Zr alloys.

Figure 5 shows the micrographs obtained by optical and scanning electron microscope for the Ti-10Mo-Zr alloys.

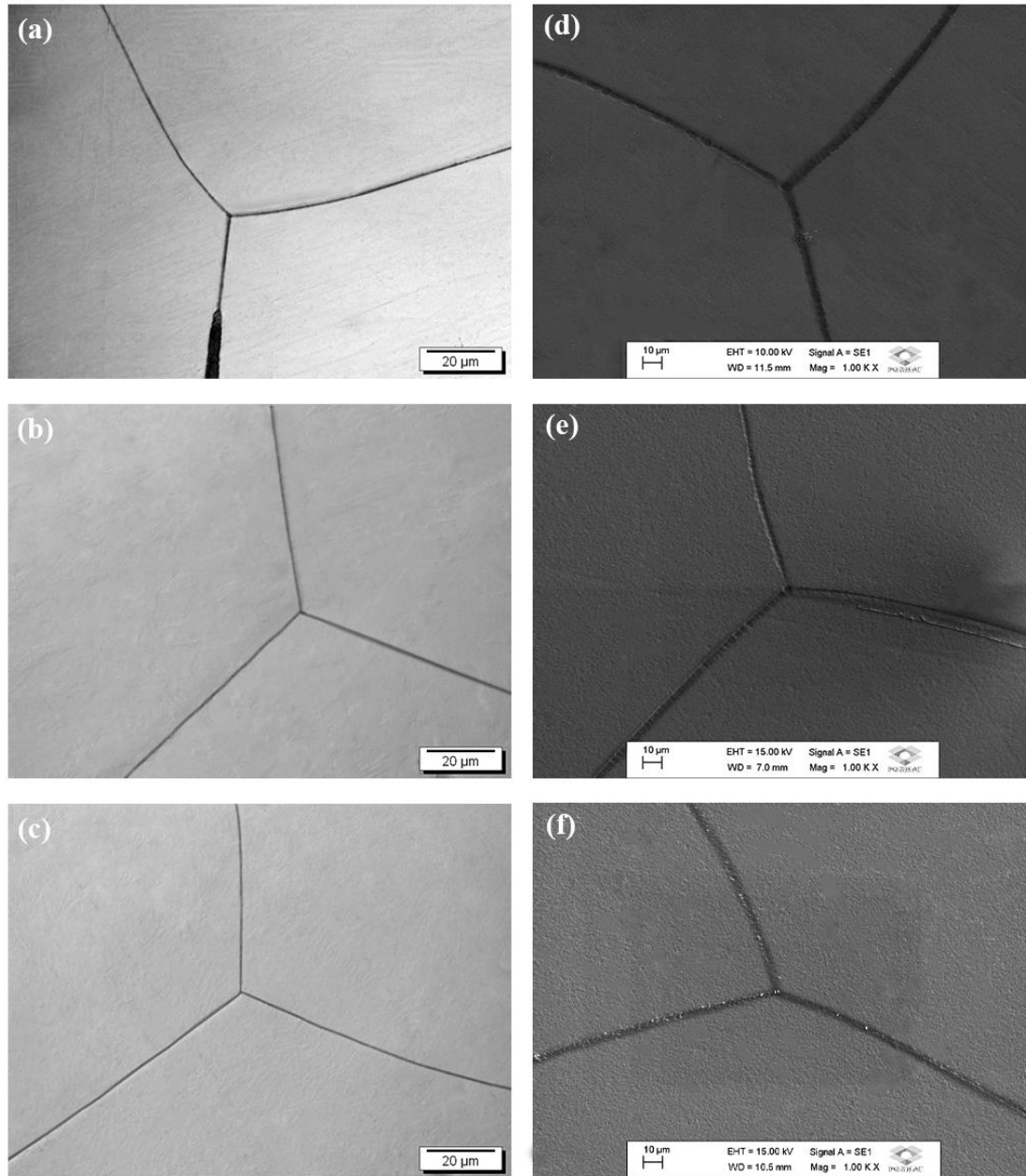


Figure 5: Optical micrographs for Ti-10Mo-30Zr (a), Ti-10Mo-40Zr (b) and Ti-10Mo-50Zr (c) alloys; scanning electron micrographs Ti-10Mo-30Zr (d), Ti-10Mo-40Zr (e) and Ti-10Mo-50Zr (f) alloys.

According to Ho et al., a characteristic morphological predominance of the β phase is observed through the analysis of the obtained micrographs (39). These authors

verified that with almost 10 wt% of molybdenum, only the beta phase's presence occurs. Zirconium, on the other hand, acted as a neutral element, maintaining the beta phase without the presence of other phases during the analysis as the proportions increased.

Conclusions

From the obtained results, it is possible to conclude that the as-cast Ti-10Mo-Zr alloys have an intense beta phase by the X-ray diffraction and microscopy measurements. From these preliminary results, it is possible to conclude that the produced alloys can be applied as a biomaterial, complete the study with some mechanical tests (as hardness and elasticity modulus) and biocompatibility tests.

CRedit authorship contribution statement

Israel Ramos: Methodology, Investigation, Writing - original draft. Renan Lopes: Investigation. Carlos Grandini: Conceptualization, Supervision, Funding acquisition, Writing - review & editing.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing for financial interests or personal relationships that could have influenced the work reported in this paper.

Acknowledgments

The authors would like to thank Professor Oscar Balancin and Rover Belo (UFSCar) for the use of hot-rolling equipment. This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Finance Code 001 and CNPq (grants #308.204/2017-4 and #148.171/2019-2).

References

1. Kaur M, Singh K. Review on titanium and titanium based alloys as biomaterials for orthopaedic applications. *Materials Science and Engineering: C*. 2019;102:844-62.
2. Kaur M, Singh K. Review on titanium and titanium based alloys as biomaterials for orthopaedic applications. *Materials Science and Engineering: C*. 2019.
3. Geetha M, Singh AK, Asokamani R, Gogia AK. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants - A review. *Progress in Materials Science*. 2009;54(3):397-425.
4. W. Nicholson J. Titanium Alloys for Dental Implants: A Review. *Prosthesis*. 2020;2(2):100-16.
5. Vitureanu P, Bălțatu MS. Titanium-Based Alloys for Biomedical Applications. Millersville, PA: Materials Research Forum LLC; 2020. 160 p.
6. Noubissi S, Scarano A, Gupta S. A Literature Review Study on Atomic Ions Dissolution of Titanium and Its Alloys in Implant Dentistry. *Materials*. 2019;12(3):368.
7. Mello DdCR, de Oliveira JR, Cairo CAA, Ramos LSdB, Vegian MRdC, de Vasconcellos LGO, et al. Titanium alloys: in vitro biological analyzes on biofilm formation, biocompatibility, cell differentiation to induce bone formation, and immunological response. *J Mater Sci: Mater Med*. 2019;30(9):108.
8. Çallıoğlu Ş, Acar P. Design of β -Titanium microstructures for implant materials. *Materials Science and Engineering: C*. 2020;110:110715.
9. Chen L-Y, Cui Y-W, Zhang L-C. Recent Development in Beta Titanium Alloys for Biomedical Applications. *Metals*. 2020;10(9):1139.
10. Martins Jr JRS, Grandini CR. Structural characterization of Ti-15Mo alloy used as biomaterial by Rietveld method. *Journal of Applied Physics*. 2012;111(8):083535-8.
11. Martins Jr JRS, Nogueira RA, Araújo ROd, Donato TAG, Arana-Chavez VE, Claro APRA, et al. Preparation and characterization of Ti-15Mo alloy used as biomaterial. *Materials Research*. 2011;14:107-12.
12. Correa DRN, Kuroda PAB, Lourenco ML, Fernandes CJC, Buzalaf MAR, Zambuzzi WF, et al. Development of Ti-15Zr-Mo alloys for applying as implantable biomedical devices. *Journal of Alloys and Compounds*. 2018;749:163--71.
13. Correa DRN, Vicente FB, Araújo RO, Lourenço ML, Kuroda PAB, Buzalaf MAR, et al. Effect of the substitutional elements on the microstructure of the Ti-15Mo-Zr and Ti-15Zr-Mo systems alloys. *Journal of Materials Research and Technology*. 2015;4(2):180-5.
14. Correa DRN, Vicente FB, Donato TAG, Arana-Chavez VE, Buzalaf MAR, Grandini CR. The effect of the solute on the structure, selected mechanical properties, and biocompatibility of Ti-Zr system alloys for dental applications. *Materials Science & Engineering C-Materials For Biological Applications*. 2014;34:354-9.
15. Vicente FB, Correa DRN, Donato TAG, Arana-Chavez VE, Buzalaf MAR, Grandini CR. The Influence of Small Quantities of Oxygen in the Structure, Microstructure, Hardness, Elasticity Modulus and Cytocompatibility of Ti-Zr Alloys for Dental Applications. *Materials*. 2014;7(1):542-53.
16. Kuroda PAB, de Freitas Quadros F, Sousa KdSJ, Donato TAG, de Araújo RO, Grandini CR. Preparation, structural, microstructural, mechanical and cytotoxic characterization of as-cast Ti-25Ta-Zr alloys. *J Mater Sci: Mater Med*. 2020;31(2):19.
17. Quadros FdF, Kuroda PAB, Sousa KdSJ, Donato TAG, Grandini CR. Preparation, structural and microstructural characterization of Ti-25Ta-10Zr alloy for biomedical applications. *Journal of Materials Research and Technology*. 2019;8(5):4108-14.
18. Çaha I, Alves AC, Kuroda PAB, Grandini CR, Pinto AMP, Rocha LA, et al. Degradation behavior of Ti-Nb alloys: Corrosion behavior through 21 days of immersion and tribocorrosion behavior against alumina. *Corrosion Science*. 2020;167:108488.
19. Kuroda PAB, da Silva LM, Sousa KdSJ, Donato TAG, Grandini CR. Preparation, structural, microstructural, mechanical, and cytotoxic characterization of Ti-15Nb alloy for biomedical applications. *Artificial Organs*. 2020;44(8):811-7.

20. Pereira BL, Lepienski CM, Seba V, Hobold G, Soares P, Chee BS, et al. Titanium-Niobium (Ti-xNb) Alloys with High Nb Amounts for Applications in Biomaterials. *Materials Research*. 2020;23.
21. Martins Jr JRS, Matos AA, Oliveira RC, Buzalaf MAR, Costa I, Rocha LA, et al. Preparation and characterization of alloys of the Ti-15Mo-Nb system for biomedical applications. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*. 2018;106(2):639-48.
22. Kolli R, Devaraj A. A Review of Metastable Beta Titanium Alloys. *Metals*. 2018;8(7):506.
23. Collings EW. *The Physical Metallurgy of Titanium Alloys*. Ohio: ASM International; 1989.
24. Lütjering G, Williams JC, Gysler A. Microstructure and Mechanical Properties of Titanium Alloys. *Microstructure and Properties of Materials* 1998. p. 1-77.
25. Terpiłowska S, Siwicka-Gieroba D, Siwicki AK. Cytotoxicity of Iron (III), Molybdenum (III), and their Mixtures in BALB/3T3 and HepG2 Cells. *Journal of veterinary research*. 2018;62(4):527-33.
26. Myslyvchenko OM, Bondar AA, Horban VF, Luhovskyi YF, Sobolev VB, Tikhonova IB. Structure and Physicomechanical Properties of Cast Titanium Alloys of the Ti-Nb-Mo System. *Materials Science*. 2020;56(2):224-31.
27. Kuroda PAB, Buzalaf MAR, Grandini CR. Effect of molybdenum on structure, microstructure and mechanical properties of biomedical Ti-20Zr-Mo alloys. *Materials Science and Engineering: C*. 2016;67:511-5.
28. Ho WF, Ju CP, Chern Lin JH. Structure and properties of cast binary Ti-Mo alloys. *Biomaterials*. 1999;20(22):2115-22.
29. Bania PJ. Beta Titanium Alloys and Their Role in the Titanium Industry. In: Eylon D, Boyer RR, Koss DA, editors. *Titanium Alloys in the 1990's*. Warrendale: The Mineral, Metals & Materials Society; 1993.
30. Zirconium and Hafnium. In: Davis JR, editor. *Metals Handbook Desk Edition*, 2nd Ed: ASM International; 1998. p. 0.
31. Cordeiro JM, Beline T, Ribeiro ALR, Rangel EC, da Cruz NC, Landers R, et al. Development of binary and ternary titanium alloys for dental implants. *Dental Materials*. 2017;33(11):1244-57.
32. Cordeiro JM, Faverani LP, Grandini CR, Rangel EC, da Cruz NC, Nociti Junior FH, et al. Characterization of chemically treated Ti-Zr system alloys for dental implant application. *Materials Science and Engineering: C*. 2018;92:849-61.
33. Ho W-F, Chen W-K, Wu S-C, Hsu H-C. Structure, mechanical properties, and grindability of dental Ti-Zr alloys. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. 2008;19(10):3179-86.
34. ASTM. F2066-08 - Standard specification for wrought titanium-15 molybdenum alloy for surgical implant application. F2066-08 - Standard specification for wrought titanium-15 molybdenum alloy for surgical implant application. Philadelphia (USA): ASTM International; 2008.
35. Kim T-I, Han J-H, Lee I-S, Lee K-H, Shin M-C, Choi B-B. New titanium alloys for biomaterials: A study of mechanical and corrosion properties and cytotoxicity. *Bio-Medical Materials and Engineering*. 1997;7(4):253-63.
36. Araújo ROd, Buzalaf MAR, Grandini CR. Preparation and Characterization of Ti-10Mo-xZr Alloys for Biomedical Applications. *Materials Science Forum*. 2016;869:940--5.
37. Lide D. *CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data*. 85th ed. Boca Raton, USA: CRC Press; 2004. 2712 p.
38. Polmear I, StJohn D, Nie J-F, Qian M. 7 - Titanium Alloys. In: Polmear I, StJohn D, Nie J-F, Qian M, editors. *Light Alloys (Fifth Edition)*. Boston: Butterworth-Heinemann; 2017. p. 369-460.
39. Ho W-F, Wu S-C, Hsu S-K, Li Y-C, Hsu H-C. Effects of molybdenum content on the structure and mechanical properties of as-cast Ti-10Zr-based alloys for biomedical applications. *Materials Science and Engineering: C*. 2012;32(3):517-22.

Capítulo 5

THERMOMECHANICAL TREATMENTS AND THEIR EFFECTS ON STRUCTURE, MICROSTRUCTURE, AND SELECT MECHANICAL PROPERTIES OF SOME METASTABLE β Ti ALLOYS

Israel Ramos Rodrigues¹, Renan Eduardo de Lima Lopes¹, Marília Afonso Rabello
Buzalaf², Diego Rafael Nespeque Correa³, Carlos Roberto Grandini^{1,2}

¹ UNESP - Universidade Estadual Paulista, Laboratório de Anelasticidade e
Biomateriais, 17.033-360, Bauru, SP, Brazil

² Bauru School of Dentistry, University of São Paulo, 17.012-901, Bauru, SP, Brazil

³ IFSP – Federal Institute of Education, Science and Technology of São Paulo, 18095-
410 Sorocaba, SP, Brazil

Abstract

Metastable β -type Ti-alloys are a group of alloys with a body-centered cubic crystalline structure and the majority of the β phase. These alloys are utilized in structural applications that require high deformation resistance, stiffness, corrosion resistance, and low Young's modulus. Despite their high production costs, these applications make metastable alloys appealing for engineering and medical production. Titanium is dimorphic as a pure element, meaning it has a compact hexagonal structure (α phase) that is stable until 862°C and then shows a body-centered cubic structure (β phase) at higher temperatures. Molybdenum is a β -stabilizer element that, when combined with

² Corresponding author: Prof. C.R. Grandini, FBSE – email: carlos.r.grandini@unesp.br
– ORCID: 0000-0002-3336-309X

titanium, contributes to the β phase stability. When added to an alloy, zirconium improves corrosion resistance and biocompatibility and contributes to stabilizing the β phase when another β -stabilizer element is present. This paper discusses the influence of thermomechanical treatments on the Ti-10Mo-xZr ($x = 30, 40$, and 50 wt%) system. Only peaks characteristic of the β phase were identified in the x-ray diffraction measurements. The grains observed in the optical and scanning electron micrographs are typical of this phase. The Vickers microhardness showed a decrease in its values due to the addition of zirconium elements and the effects of heat treatments, which shows an increase in the beta phase. The Young's modulus of these alloys was lower (24%, 27%, 45% respectively) after the solution because the grain retainment improved the beta phase stability.

Keywords: Ti Alloys; Structure; Microstructure; Mechanical Properties; Thermomechanical Treatments

Introduction

With the increase in the life expectancy of the general population worldwide, biomaterials researchers have increased their attention to new metallic biomaterials [1,2]. Titanium and its alloys are consolidated materials, once they provide many favorable properties such as low density, good mechanical strength, and excellent corrosion resistance [3].

Titanium is a transition element, and it exists in two allotropic forms, hexagonal close packed (HCP; α phase) and above 882°C exists in the form of body-centered cubic (BCC; β phase) [4,5]. Some elements have a powerful influence on the allotropic behavior of titanium. The elements that increase the β -transus temperature are called α -stabilizers, whereas the elements that reduce it are called β -stabilizers [6]. The addition of elements such as molybdenum and zirconium may provide better mechanical properties since molybdenum acts as a strong β -stabilizer, and in concentrations of around 10 wt% [6,7] and zirconium, in the presence of another β -stabilizer element, influences the reduction of the phase transition temperature between the α and β phases [8-12]

Metallic biomaterials are widely used as pins, plates, screws, needles, and implants (orthopedic, dental, and cardiovascular) [13]. Precious metals (such as gold

and silver), stainless steel, and Co-Cr alloys are used as orthopedical implants in conjunction with titanium alloys. Stainless steel and Co-Cr alloys became broadly used during the 20th century due to their excellent mechanical properties [14,15]. The most used titanium alloy for implants is Ti-6Al-4V [16], but studies reported neurological problems associated with vanadium [17], and aluminum was associated with Alzheimer's disease [18]. Then, the increased demand for superior metallic biomaterials led to the searching and development of new titanium alloys, but with non-toxicity combined with low Young's modulus and high mechanical resistance [19].

The β -type Ti alloys are remarkable by their high strength/density ratio, good hardness, and resistance to fatigue when compared to the α - and ($\alpha + \beta$)-type alloys [5,19]. Some substitutional elements are used in its composition, such as niobium, copper, iron, manganese, molybdenum, and tantalum, because they stabilize the β phase, decreasing the transition temperature from α to β . Elements such as tin and zirconium have a neutral behavior but, in the presence of a β -stabilizer element, contribute to the stabilization of the β -phase, acting as a β phase strengthening agent [6,8,11,12,14].

Heat treatments aim to reduce the residual stress from the melting or deformations in some materials, improving their ductility, hardness, and corrosion resistance. The treatments can be done in $\alpha + \beta$ or only phase β temperature ranges [20-24].

Metastable β Ti alloys undergo thermomechanical treatments with the premise of changing their shape and thus can be used in engineering applications. The hot-rolling treatment aims to optimize the mechanical properties by controlling the microstructure and can suppress the formation of the omega phase, that can also occur in the aging process of alloys [14,22,24,25]. However, titanium alloys used in the biomedical field can receive thermomechanical treatments with similar parameters than those used in the aeronautical industry. The focus of these alloys is characterized by the Young's modulus, biocompatibility, and corrosion resistance [14].

Solution treatments can be performed at "super-transus" and "sub-transus" temperatures, which are equivalent to values above or below the phase transition temperature of titanium [24]. Its general procedure is to heat the material to one of the temperature fields, keep it for a period and then cool it down quickly. There are two

types of procedures for this step. The first is the solution treatment in β , which aims to homogenize the formation of the body-centered cubic crystalline structure, obtaining a more excellent ductility of the material [24]. The second type, called α and β treatment, promotes enrichment of the β phase with some fractions of the α phase, resulting in less ductility of the material [14].

In this sense, this paper proposes to investigate the effects of heat treatment in the structure and microstructure of Ti-10Mo-xZr ($x = 30, 40$, and 50 wt%) alloys, with potential for biomaterial applications, such concentrations of Zirconium were chosen due to the element's potential to inhibit the ω -phase of titanium and also in a ternary alloy to be a β -stabilizer.

Materials and Methods

The samples were prepared using high purity precursor elements: bars of commercially pure titanium (grade 2, Sandinox, Brazil), wires of pure zirconium (98.5% purity, Aldrich Inc., USA), and wires of pure molybdenum (99.0% purity, Aldrich, U.S.A.), in their proper mass proportions. The precursors were melted using an arc-melting furnace, with a controlled argon atmosphere to prevent contamination, in a water-cooled copper crucible and with a non-consumable tungsten electrode. The ingots were re-melted five times to ensure homogeneity. More details about the preparing of the as-cast samples can be found in reference [26]. Three alloys were prepared, Ti-10Mo-30Zr, Ti-10Mo-40Zr, and Ti-10Mo-50Zr.

To retain the β phase and alleviate the possible stresses from the melting process, homogenization heat treatment was performed with initial pressure at 4.8×10^{-5} Torr with a heating rate of 10°C per minute until reaching 1000°C , staying for 24 hours and then slowly cooled. The ingot was hot rolled to obtain a regular shape. A FENN hot roller was used for this process. The ingot (around 6.0 mm thickness) was heated up to 1000°C , and a hot roll was passed until the desired thickness was reached. In the end, a flat bar was obtained, with a thickness of approximately 3.0 mm. A solution treatment was done to optimize some of the mechanical properties of the alloy after the hot-rolling process and thus preserve the β phase crystalline structure. The samples for this

treatment were placed at a pressure of 2.8×10^{-5} Torr, kept at a temperature of 1000°C for 2 hours, and then quickly cooled using water.

The phase composition was obtained by X-ray diffraction (XRD) measurements performed on a Rigaku diffractometer model D/Max 2100/PC, with Cu-K α radiation ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). The data were collected using the powder method and fixed time mode, with a step-size of 0.02° ranging from 10° to 100° and a collection time of 3.2 s.

Microstructural characterization was performed using an Olympus BX51M model optical microscope. Scanning electron microscopy (SEM) images were obtained using a Carl Zeiss EVO LS15 model electron microscope. These microscopic techniques were used to observe the current phases and their distributions, and the grains size.

For the Young's modulus measurements, the bars were cut into small blades ($20 \times 3 \times 1 \text{ mm}^3$), and each sample was individually placed on two wires to oscillate freely. The equipment used to perform this measurement was an ACTP Sonelastic®. The measurements were made following ASTM standard E1876–01 [27].

Vickers microhardness values were obtained using a Shimadzu HMV-2 model microdurometer with a load of 0.021 kgf (0.205 N) and a dwell time of 60 seconds. Ten measurements in different places of the samples were obtained.

Results and Discussion

Figure 1 shows the X-ray diffractograms for Ti-10Mo-Zr alloy samples after all processing steps, as-cast, homogenization heat treatment, hot-rolling process, and solution heat treatment.

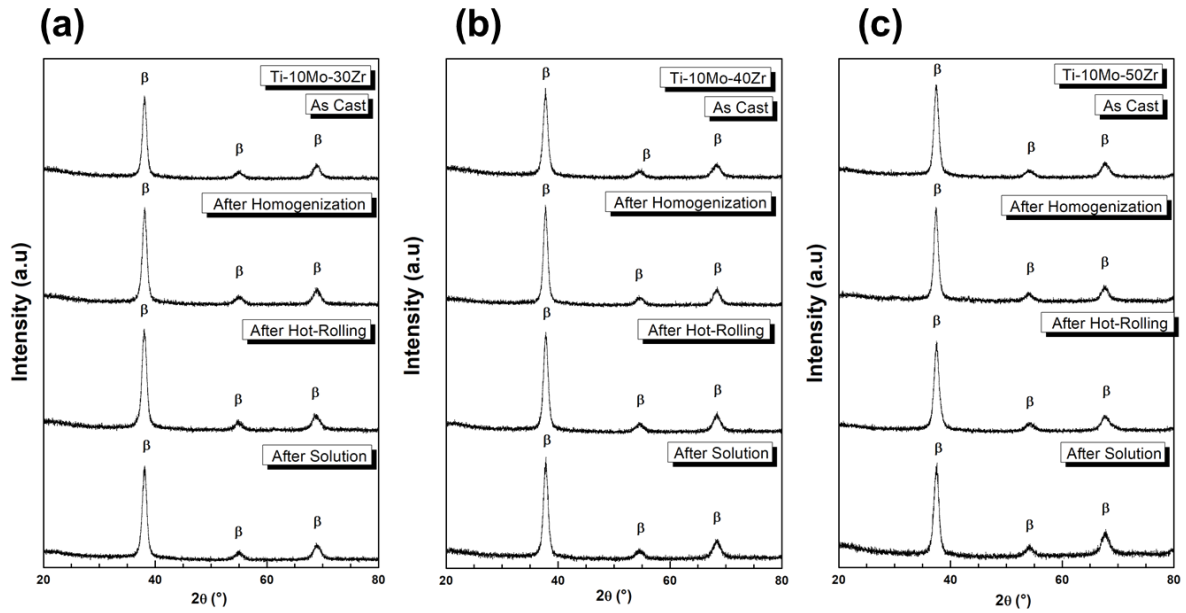


Figure 1: X-ray diffractograms of Ti-10Mo-30Zr (a), Ti-10Mo-40Zr (b), and Ti-10Mo-50Zr (c) samples on each studied condition.

The XRD results show only the presence of a single β phase. Bignon et al. [28] argued that the percentage of each element present in binary titanium alloys for β phase stabilization and molybdenum in a binary titanium alloy would be approximately 14-16% in weight. Then, with 10% in weight in molybdenum, there should be the presence of a β phase. However, under stress, other phases should appear. The XRD results do not evidence this situation, showing the β -stabilizing character for zirconium in the presence of another β -stabilizing element [4,29], confirming the theoretical previsions from Bo-Md e Al-Mo equivalent diagrams.

Fig. 2 presents the optical micrographs for Ti-10Mo-Zr alloy samples after all processing steps, as-cast, homogenization heat treatment, hot-rolling process, and solution heat treatment, and Fig. 3 presents the SEM micrographs for Ti-10Mo-Zr alloys samples, in the same conditions.

Through optical and scanning electron microscopy data, it is possible to observe that the micrographs of the Ti-10Mo-Zr samples, in their different processing, present homogeneous grains with morphological characteristics of the β phase [30]. Despite the different processing with slow (T1) or fast cooling (T2), and the hot rolling process (#1), there were no observables changes in the grain morphology, indicating the

presence of a single β phase in all different compositions and processes, corroborating the XRD results.

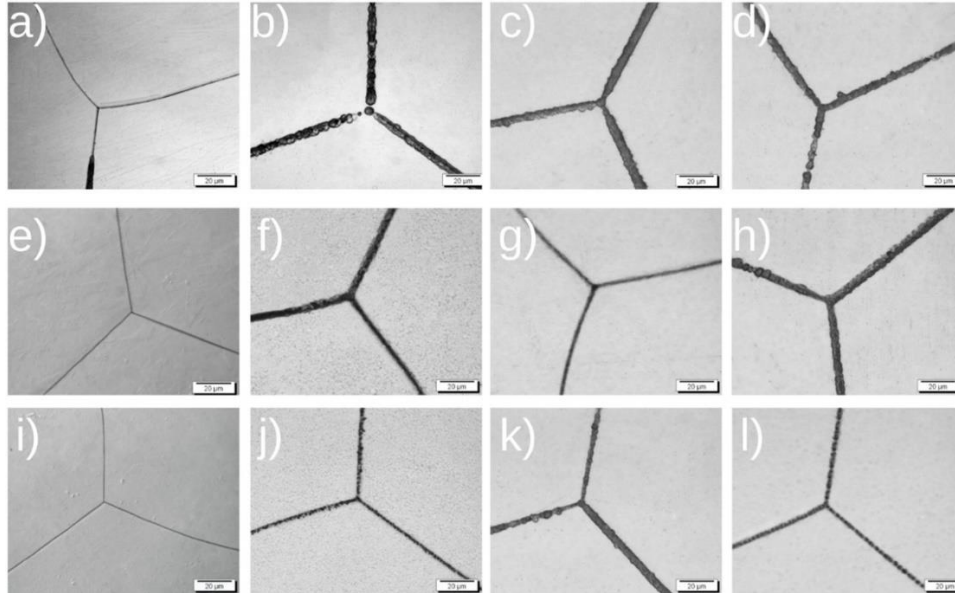


Figure 2: Optical micrographs for Ti-10Mo-Zr alloys and their conditions. Ti-10Mo-30Zr alloy: (a) as-cast (b) after homogenization heat treatment, (c) after the hot-rolling process, and (d) after solution heat treatment. Ti-10Mo-40Zr alloy: (e) as-cast (f) after homogenization heat treatment, (g) after hot-rolling process, and (h) after solution heat treatment. Ti-10Mo-50Zr alloy: (i) as-cast (j) after homogenization heat treatment, (k) after the hot-rolling process, and (l) after solution heat treatment.

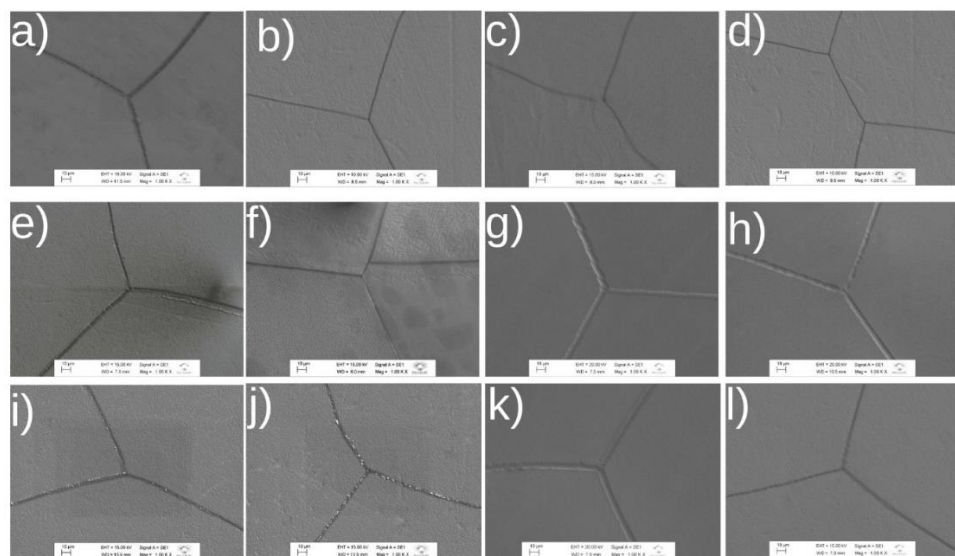


Figure 3: SEM micrographs for Ti-10Mo-Zr alloys and their conditions. Ti-10Mo-30Zr alloy: (a) as-cast (b) after homogenization heat treatment, (c) after the hot-rolling process, and (d) after solution heat treatment. Ti-10Mo-40Zr alloy: (e) as-cast (f) after homogenization heat treatment, (g) after hot-rolling process, and (h) after solution heat treatment. Ti-10Mo-50Zr alloy: (i) as-cast (j) after homogenization heat treatment, (k) after the hot-rolling process, and (l) after solution heat treatment.

It is possible to observe in all compositions that after the homogenization heat treatment (T1), there was a growth in the grain size for all samples. After the hot-rolling process, there is a decrease in the grain size for the sample with 40 wt% of zirconium. However, for the samples with 30 and 50 wt% of zirconium, there is an apparent growth of the grains. After the solution heat treatment, the new growth of the grains is evidenced by the micrographs of the samples. All micrographs show grains with an angulation close to 120° , this fact denotes that the grains are regular and are close to their thermodynamic equilibrium.

Fig. 4 presents the Vickers microhardness results for Ti-10Mo-Zr alloy samples after all processing steps, as-cast, homogenization heat treatment, hot-rolling process, and solution heat treatment.

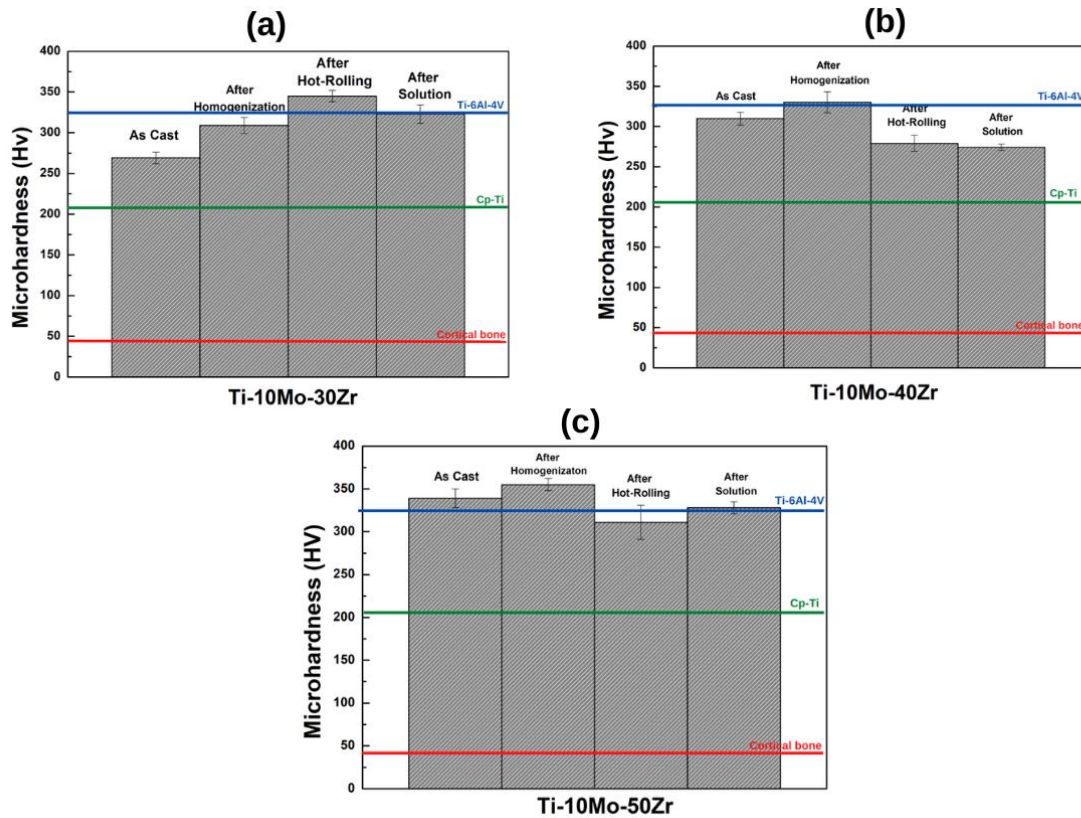


Figure 4: Vickers microhardness for samples of Ti-10Mo-30Zr (a), Ti-10Mo-40Zr (b), and Ti-10Mo-50Zr (c) alloys, as-cast, after homogenization heat treatment, after the hot-rolling process, and after solution heat treatment.

For Ti-10Mo-30Zr alloy, it can be observed that after the homogenization heat treatment (T1) and the hot-rolling process (#1), there is an increase in the hardness of the alloy and a decrease in the hardness after the solution heat treatment. In the alloy with 40 wt% of zirconium can also be observed an increase in the microhardness after the homogenization heat treatment. However, after the hot-rolling process, there is a decrease in microhardness, as well as after the solution heat treatment. These results indicate that the samples with 30 and 40 wt% of zirconium after rapid cooling (T2) have more β phase retention, because with the second heat treatment there is an expansion of the crystal lattice, after the rapid cooling, such expansion can be maintained[31]. The

samples with 50 wt% of zirconium are a zirconium alloy and not a titanium alloy. Then, it is possible to observe that from its hot-rolled and after solution processes, there is an increase in the alloy's microhardness, microhardness is important when it comes to implants, because it represents resistance that a material has to deformation, being vital for the success of an implant.[32].

Fig. 5 presents Young's modulus results for Ti-10Mo-Zr alloy samples after the hot-rolling process and solution heat treatment. To experimental limitations, the obtention of the results for the as-cast and after homogenization heat treatment samples was impossible, for the equipment used to measure Young's modulus uses the impulse excitation method, being a a non-destructive material-characterization technique to determine the elastic properties, however, requiring a regular sample format.

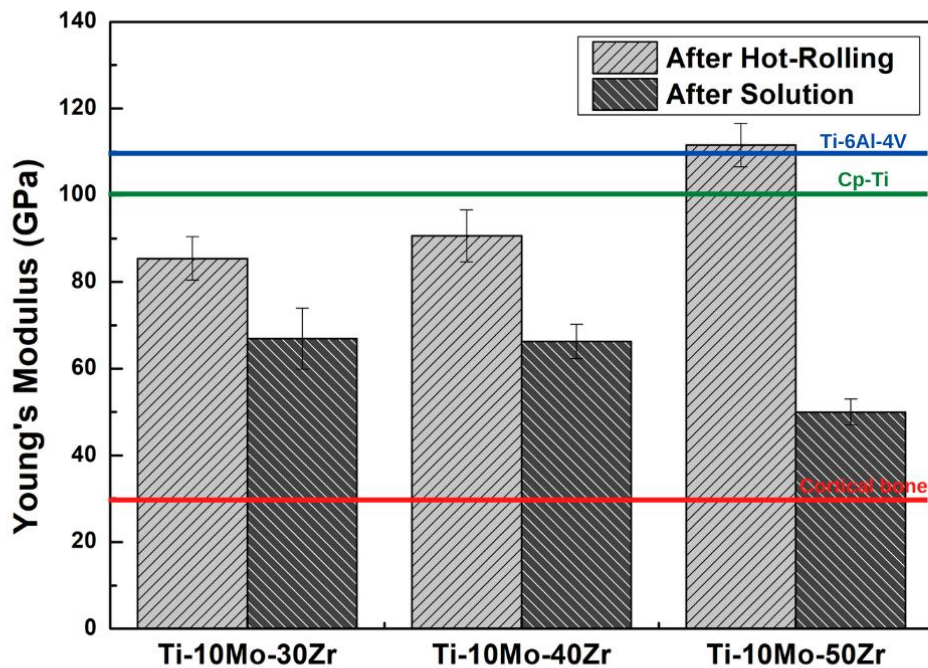


Figure 5: Young's Modulus for Ti-10Mo-30Zr, Ti-10Mo-40Zr, and Ti-10Mo-50Zr alloys, after hot-rolling process and solution heat treatment.

Young's modulus results demonstrate an increase with the increase of zirconium content after the hot-rolling process. This occurs due to internal stresses originating from the samples' mechanical processing [33]. After the solution heat treatment (T2) occurs, just the opposite, there is a decrease in the modulus with the increase of zirconium. In this case, all alloys have low modulus concerning cp-Ti and the Ti-6Al-4V alloy. However, among the proposed compositions, the alloy with 50 wt% of zirconium has the lowest modulus. This occurs because the solution heat treatment promotes higher retention of the β phase, decreasing Young's modulus of the alloys, the low modulus of elasticity reduces the effect of stress-shielding where, due to the high modulus of elasticity, there is a change in bone density due to the high modulus of the implant [34].

Among the three proposed compositions, it is possible to conclude that due to the treatments to which they were submitted, there were significant changes in properties such as hardness and Young's modulus, it is possible, therefore, to manipulate such properties with the appropriate heat treatments without changing the phase composition of the alloys, that is, by changing the thermal route of the material, we can change important properties such as Young's modulus and microhardness. However, the microstructure remains homogeneous in both compositions.

Conclusions

Ti-10Mo-Zr alloys containing 30, 40, and 50 wt% of zirconium were submitted to several thermomechanical treatments. From the obtained results, it is possible to conclude the following:

- XRD and microstructural analysis showed only β phase, with body-centered cubic crystalline structure;

- Due to a combination of mechanical working, cooling rate, and recrystallization processes, thermomechanical treatments caused variations in the Vickers microhardness and Young's modulus values of the samples;
- The solution heat treatment favored the retention of the β phase, which improved Young's modulus of the samples.

Acknowledgments

The authors would like to thank Professor Oscar Balancin and Rover Belo (UFSCar) for using hot-rolling equipment. This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Finance Code 001, FAPESP (grant #2015/50.280-5) and CNPq (grants #308.204/2017-4, #170.873/2018-8, #148.171/2109-2, #120.119/2020-0 and #120.892/2021-9).

Author Contribution

IRR is involved in the conception, investigation, data curation, and writing of – the original draft. REL is involved in methodology and investigation. MARB is involved in methodology, resources, writing – review. DRNC is involved in methodology, investigation, resources, writing – review. CRG is involved in supervision, funding acquisition, resources, writing - review & editing.

Declarations

Conflict of interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

References

1. R.C.S. Silva, A. Agrelli, A.N. Andrade, C.L. Mendes-Marques, I.R.S. Arruda, L.R.L. Santos, N.F. Vasconcelos, G. Machado, Titanium Dental Implants: An Overview of Applied Nanobiotechnology to Improve Biocompatibility and Prevent Infections, *Materials*, **15**(9), 3150 (2022)
2. S.S. Sidhu, H. Singh, M.A.-H. Gepreel, A review on alloy design, biological response, and strengthening of β -titanium alloys as biomaterials, *Materials Science and Engineering: C*, **121**, 111661 (2021)
3. D. Xu, Z. Lu, T. Wang, S. Wang, Y. Jiang, Z. Xu, Z. Bi, S. Geng, Novel Ti-based alloys prepared with different heat treatment strategies as antibacterial biomedical implants, *Materials & Design*, **205**, 109756 (2021)
4. D.R.N. Correa, F.B. Vicente, R.O. Araújo, M.L. Lourenço, P.A.B. Kuroda, M.A.R. Buzalaf, C.R. Grandini, Effect of the substitutional elements on the microstructure of the Ti-15Mo-Zr and Ti-15Zr-Mo systems alloys, *Journal of Materials Research and Technology*, **4**(2), 180-185 (2015)
5. C. Leyens, M. Peters, Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications, Wiley-VCH, 2005
6. W.-F. Ho, S.-C. Wu, S.-K. Hsu, Y.-C. Li, H.-C. Hsu, Effects of molybdenum content on the structure and mechanical properties of as-cast Ti-10Zr-based alloys for biomedical applications, *Materials Science and Engineering: C*, **32**(3), 517-522 (2012)
7. W.F. Ho, C.P. Ju, J.H. Chern Lin, Structure and properties of cast binary Ti-Mo alloys, *Biomaterials*, **20**(22), 2115-2122 (1999)
8. P. Hu, B.-l. Hu, K.-s. Wang, R. Song, F. Yang, Z.-t. Yu, J.-f. Tan, W.-c. Cao, D.-x. Liu, G. An, L. Guo, H.-l. Yu, Strengthening and elongation mechanism of Lanthanum-doped Titanium-Zirconium-Molybdenum alloy, *Materials Science and Engineering: A*, **678**, 315-319 (2016)
9. P.A.B. Kuroda, M.A.R. Buzalaf, C.R. Grandini, Effect of molybdenum on structure, microstructure and mechanical properties of biomedical Ti-20Zr-Mo alloys, *Materials Science and Engineering: C*, **67**, 511-515 (2016)
10. J.R.S. Martins Jr, C.R. Grandini, Structural characterization of Ti-15Mo alloy used as biomaterial by Rietveld method, *Journal of Applied Physics*, **111**(8), 083535-083538 (2012)
11. J.M. Cordeiro, L.P. Faverani, C.R. Grandini, E.C. Rangel, N.C. da Cruz, F.H. Nociti Junior, A.B. Almeida, F.B. Vicente, B.R.G. Morais, V.A.R. Barão, W.G. Assunção, Characterization of chemically treated Ti-Zr system alloys for dental implant application, *Materials Science and Engineering: C*, **92**, 849-861 (2018)
12. R.O.d. Araújo, M.A.R. Buzalaf, C.R. Grandini, Preparation and Characterization of Ti-10Mo-xZr Alloys for Biomedical Applications, *Materials Science Forum*, **869**, 940-945 (2016)
13. L. Wang, C. Liu, L. Xie, Editorial: Metallic Biomaterials for Medical Applications, *Frontiers in Materials*, **8**(511), (2021) (in English)
14. R. Kolli, A. Devaraj, A Review of Metastable Beta Titanium Alloys, *Metals*, **8**(7), 506 (2018)

15. Q. Chen, G.A. Thouas, Metallic implant biomaterials, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, **87**, 1-57 (2015)
16. H. Mehboob, F. Tarlochan, A. Mehboob, S.-H. Chang, S. Ramesh, W.S.W. Harun, K. Kadirgama, A novel design, analysis and 3D printing of Ti-6Al-4V alloy bio-inspired porous femoral stem, *J Mater Sci: Mater Med*, **31**(9), 78 (2020)
17. BC. Costa, C.K. Tokuhara, L.A. Rocha, R.C. Oliveira, P.N. Lisboa-Filho, J. Costa Pessoa, Vanadium ionic species from degradation of Ti-6Al-4V metallic implants: In vitro cytotoxicity and speciation evaluation, *Materials Science and Engineering: C*, **96**, 730-739 (2019)
18. D.d.C.R. Mello, J.R. de Oliveira, C.A.A. Cairo, L.S.d.B. Ramos, M.R.d.C. Vegian, L.G.O. de Vasconcellos, F.E. de Oliveira, L.D. de Oliveira, L.M.R. de Vasconcellos, Titanium alloys: in vitro biological analyzes on biofilm formation, biocompatibility, cell differentiation to induce bone formation, and immunological response, *J Mater Sci: Mater Med*, **30**(9), 108 (2019)
19. B.B. Straumal, A.S. Gornakova, A.R. Kilmametov, E. Rabkin, N.Y. Anisimova, M.V. Kiselevskiy, β -Ti-Based Alloys for Medical Applications, *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, **62**(1), 54-63 (2021)
20. S.S.S. Kumar, B. Pavithra, V. Singh, P. Ghosal, T. Raghu, Tensile anisotropy associated microstructural and microtextural evolution in a metastable beta titanium alloy, *Materials Science and Engineering: A*, **747**, 1-16 (2019)
21. L.H. Zhang, D. Rittel, S. Osovski, Thermo-mechanical characterization and dynamic failure of near α and near β titanium alloys, *Materials Science and Engineering: A*, **729**, 94-101 (2018)
22. M. Ahmed, D.G. Savvakina, O.M. Ivashin, E.V. Pereloma, The effect of thermo-mechanical processing and ageing time on microstructure and mechanical properties of powder metallurgy near β titanium alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, **714**, 610-618 (2017)
23. C.C. Xavier, D.R.N. Correa, C.R. Grandini, L.A. Rocha, Low temperature heat treatments on Ti-15Zr-xMo alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, **727**(Supplement C), 246-253 (2017)
24. S.L. Semiatin, An Overview of the Thermomechanical Processing of α/β Titanium Alloys: Current Status and Future Research Opportunities, *Metallurgical and Materials Transactions A*, **51**(6), 2593-2625 (2020)
25. I. Weiss, S.L. Semiatin, Thermomechanical processing of alpha titanium alloys—an overview, *Materials Science and Engineering: A*, **263**(2), 243-256 (1999)
26. I.R. Rodrigues, R.E.d.L. Lopes, C.R. Grandini, Development of Novel As-Cast Ti-Mo-Zr Alloys for Biomedical Applications, *Materials Research*, **24** (Suppl. 1), e20210503 (2021)
27. ASTM, "E1876–01 - Standard Test Method for Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio by Impulse Excitation of Vibration," E1876–01, ASTM International 2002
28. M. Bignon, E. Bertrand, F. Tancret, P.E. Rivera-Díaz-del-Castillo, Modelling martensitic transformation in titanium alloys: The influence of temperature and deformation, *Materialia*, **7**, 100382 (2019)

29. D.R.N. Correa, P.A.B. Kuroda, M.L. Lourenco, C.J.C. Fernandes, M.A.R. Buzalaf, W.F. Zambuzzi, C.R. Grandini, Development of Ti-15Zr-Mo alloys for applying as implantable biomedical devices, *Journal of Alloys and Compounds*, **749**, 163--171 (2018)
30. X. An, K. An, H. Zhang, X. Ou, S. Ni, M. Song, A new phase transformation route for the formation of metastable beta-Zr, *J Mater Sci*, **56**(3), 2672-2683 (2021)
31. FH Froes, Titanium Alloys: Thermal Treatment and Thermomechanical Processing, Encyclopedia of Materials: Science and Technology (Second Edition)ed., KHJB Editors-in-Chief: , W.C. Robert, C.F. Merton, I. Bernard, J.K. Edward, M. Subhash, V. Patrick, Eds., Elsevier, 2001, p 9369-9373
32. J. Jiang, Y. Zhao, X. Wang, Effects of Zr addition on the deformation behavior, microstructure and mechanical properties of dental Ti alloys, *Materials Science and Engineering: A*, **794**, 139808 (2020)
33. Q. Li, C. Cheng, J. Li, K. Zhang, K. Zhou, M. Nakai, M. Niinomi, K. Yamanaka, D. Wei, A. Chiba, T. Nakano, Low Young's Modulus and High Strength Obtained in Ti-Nb-Zr-Cr Alloys by Optimizing Zr Content, *Journal of Materials Engineering and Performance*, **29**(5), 2871-2878 (2020)
34. C.-T. Wu, P.-H. Lin, S.-Y. Huang, Y.-J. Tseng, H.-T. Chang, S.-Y. Li, H.-W. Yen, Revisiting alloy design of low-modulus biomedical β -Ti alloys using an artificial neural network, *Materialia*, **21**, 101313 (2022)

Capítulo 6

INFLUENCE OF ZIRCONIUM ELEMENT IN β -TYPE TI ALLOYS

I.R. Rodrigues¹, R.E.Lopes¹, G.S. Almeida¹, D.O.G. Corrêa³, JRS. Martins Junior³,
C.R.Grandini¹

UNESP - Universidade Estadual Paulista, Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais,
17.033-360, Bauru(SP), Brazil

³ IFSP – Federal Institute of Education, Science and Technology of São Paulo, 18095-
410 Sorocaba, SP, Brazil

Abstract

One of the most common metals utilized in the creation of orthopedic implants is titanium. Due to its good mechanical and biological characteristics, this element is appealing for use in biomedical applications. Titanium is a dimorphic element, which means that at temperatures below 862°C, it has a body-centered cubic structure, or β phase, while at temperatures beyond it, it has a compact hexagonal structure, or α phase. Molybdenum is one of a group of substances known β as stabilizers. When combined with titanium, these substances lower the temperature at which one phase transitions to another. When zirconium is added to the alloy, it becomes more corrosion resistant, and is more biocompatible. It also aids in stabilizing the β -phase when there is another β -stabilizing element present. For biomedical applications, alloys with a majority of the β phase are preferred due to their higher mechanical compatibility with bone tissue. Heat treatments attempt to increase the ductility, hardness, and corrosion resistance of materials by reducing residual stress following melting or deformations. This paper aims to analyze the influence of the element zirconium by varying its concentration in the TMZ alloy system (30, 40 and 50 wt%), with a fixed rate of 10 percent by weight of molybdenum. through measurements of structure, microstructure, Vickers hardness, Young's modulus and MTT test. In the Rietveld analysis, peaks related to the β phase of titanium were observed. Characteristic grains of the β phase were seen in optical micrographs. Vickers measurements of hardness and elasticity revealed high hardness and low young's modulus as the concentration of zirconium increased, which are advantages for the mechanical compatibility of the implant tissue and reduce the stress shielding effect. The MTT measurements revealed no cytotoxic effects.

Keywords: Titanium alloys, Zirconium, Young's Modulus.

Introduction

Biomedical titanium materials are one of the fastest expanding fields of research for today's materials scientists and engineers, as these materials have the potential to improve the quality and longevity of human life while also improving patient health care. Titanium materials for biomedical applications are currently the subject of ongoing research all around the world, with numerous serious attempts made each year to meet various desirable conditions.(1-3)

In some temperature fields, titanium manages to modify its crystalline structure. When an allotropic transformation occurs, it is referred to as a full transformation from one crystalline structure to another, and the temperature at which this occurs is referred to as the transition temperature. At low temperatures, pure titanium possesses a compact α -phase hexagonal structure. This assumes a body centered cubic structure with β phase for values higher than the temperature of 882°C transition. According to previous research, the elasticity modulus of β -phase alloys is lower than that of α -phase alloys.

Due to their unique combination of better mechanical properties, low elastic modulus, superior biocorrosion resistance, no allergic problems, and excellent biocompatibility, β -type Ti alloys containing Nb, Zr, Ta, Mo, Sn, and other elements have recently gained importance, especially for orthopedic implant applications.(4-6) Molybdenum is a strong β -stabilizer that can be found in a wide range of compositions, including those containing the α and β phases of titanium.

Because it has no effect on the α and β phase boundaries, the Zr element was called a neutral element. The Zr element in beta solid solution, on the other hand, has been found to lower the martensitic temperature and delay ω phase development. Recent research (2, 4, 6-12) has shown that Zr isn't really phase neutral to phase transformation. Considering Zr's potential to influence phase stability, it's possible to affirm that Zr also plays a part in the deformation mechanism. In this respect, Zr is no longer a neutral element, but rather serves as a β -stabilizing element in metastable Ti-alloys.(2, 7, 13, 14).

The current study aims to investigate the alloying effect of Zr on β -phase stability in Ti-Mo-Zr alloys, under a solution heat treatment, with a focus on the composition shift of the most stable β -phase alloy, with Zr content in β -type Ti alloys.

Materials and methods

Ti-10Mo alloys with Zirconium additions ranging from 30% wt percent to 40% wt percent and 50% wt percent were produced. The alloys were submitted to a 2-hour solubilization treatment, performed at 1000°C in a vacuum of 10^{-6} Torr with rapid cooling with the goal of relieving residual stresses and retaining the β -phase.

The structure of the alloys was determined using X-ray diffraction measurements on a Rigaku diffractometer model D / Max 2100 / PC with Cu-K ($\lambda = 1.5406$) radiation. The powder method and fixed time mode will be used to collect the data, with a step of 0.02° ranging from 10° to 100° and a collection time of 3.2 s. Microstructural analysis was carried out using an Olympus BX51M optical microscope. Images of scanning electron microscopy were obtained using a Carl Zeiss EVO LS15 electron microscope. These microscopic techniques were used to examine the current phases and their distributions, the quality of the structure, and the size of the grains. Rietveld's method was used in conjunction with the GSAS (General System Structure Analyzer) program and its graphical interface EXPGUI (15, 16). The refinement was carried out using crystallographic files No. 653279-ICSD (beta), No. 653280-ICSD for titanium, No. 643962-ICSD for molybdenum, and No. 9008559 for zirconium, all from the INORGANIC CRYSTAL STRUCTURE DATABASE.

Vickers microhardness and modulus of elasticity measurements were used to evaluate the mechanical properties of the alloys. Microhardness measurements were taken using a Shimadzu HMV-2 microdurometer with a 200 gf load and a 60-second indentation time. The impulse excitation technique was used with ATCP Sonelastic® equipment to measure modulus of elasticity. Both measurements were taken five times each for better results and minimize errors.

Biological tests with MTT and crystal violet were carried out to confirm cell viability and adhesion when in contact with samples of the alloys produced. The alloys were tested for cytotoxicity in cell culture for 24 hours according to the ISO 10,993 standard. After conditioning, the cell culture medium (α MEM; Sigma) was collected and

supplemented with 10% Fetal Bovine Serum (FBS) (Nutricell, Campinas, SP, Brazil) before being used to treat pre-osteoblasts for 24 hours. The pre-osteoblasts (MC3T3-E1, subclone 4) were obtained from ATCC and used in this study according to the manufacturer's recommendations. Briefly, the cells were maintained at 37°C and 95% humidity in 5% CO₂ in an incubator with a specific cell culture medium containing antibiotics (100 U/mL penicillin, 100 mg/mL streptomycin) supplemented with 10% Fetal Serum Bovine. Cells were plated in a 96-well plate 24 hours before treatment at a density of 5×10^4 cells/ml. The viability of these cells was determined using the MTT test after the specified time of exposure to the conditioned cell culture. After removing the culture medium, 1 mg/ml Thiazolyl Blue Tetrazolium Bromide salt (Sigma Aldrich #M5455-1G) was added and the result was placed in an oven for an additional 3 hours. After this time, the cell culture was removed and 0.1 ml of DMSO was added to solubilize the dye produced by the viable cells. After that, the absorbance at 570 nm was measured with a Biotek SYNERGY-HTX multi-mode microplate reader.

Pre-osteoblasts were plated with alloy-conditioned media for cell adhesion assays. Cells were seeded at a density of 5×10^4 cells/ml in 96-well plates. The medium was removed after 24 hours, and adhesion was measured by incorporating Crystal Violet. A Biotek microplate reader was used to measure absorbance at 540 nm. The results were presented as the mean standard deviation (SD). To compare all pairs of groups, they were validated using One-Way ANOVA (parametric) with Tukey post-test. In this case, $p > 0.05$ was deemed statistically significant, while $p < 0.0001$ was deemed highly significant. GraphPad Prism 7 was used as the software used for this analysis.

Results and discussion

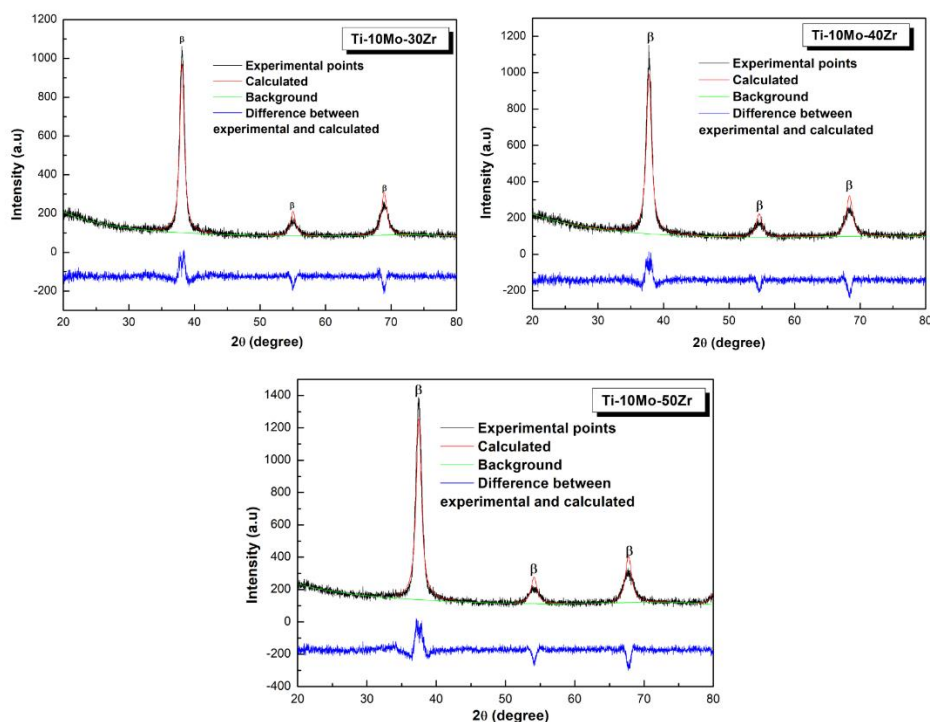


Figure 1: X-ray diffractogram of the Ti-10Mo-xZr (30,40 and 50 wt%) alloys refined by the Rietveld method.

A good fit between the diffractogram obtained experimentally and the pattern calculated by the method can be observed through the refined X-ray diffraction patterns, indicating that the refinement was carried out satisfactorily. By the position of the peak, it is possible to notice that for the three alloys there is only one crystalline phase, the β phase. Thus, these aspects corroborate the literature when 10% by weight of the Molybdenum element is added to the system.

Table 1: Statistical parameters of the Rietveld refinement.

Sample	Rexp	Rwp	χ^2
Ti-10Mo-30Zr	8,59	10,87	1,536
Ti-10Mo-30Zr	8,30	10,51	1,646
Ti-10Mo-30Zr	8,66	10,96	2,095

In table 1 we can observe the χ^2 , Rwp and Rexp factors.(15, 17, 18) In Rwp, the residue in the numerator must be minimized to reflect the refinement progress. In a perfect refinement, χ^2 must equal 1, but in practice, values less than 5 indicate an optimized

refinement. As a result, these datasets indicate that all refinements were completed successfully.(18)

Table 2: Values found for the concentrations of the phases and lattice parameters.

Sample	B phase (%)	a=b=c (Å)	α phase (%)	a=b(Å); c (Å)	c/a
Ti-10Mo-30Zr	100	3.336763	-	-	-
Ti-10Mo-30Zr	100	3.360016	-	-	-
Ti-10Mo-30Zr	100	3.387979	-	-	-

Results in table 2 The lattice parameters varied according to the addition of zirconium, which directly reflected in the mechanical properties such as hardness and elasticity. As the alloys are predominantly beta, there was no presence of alpha' or alpha" phases which could distort the network parameters successfully.(18)

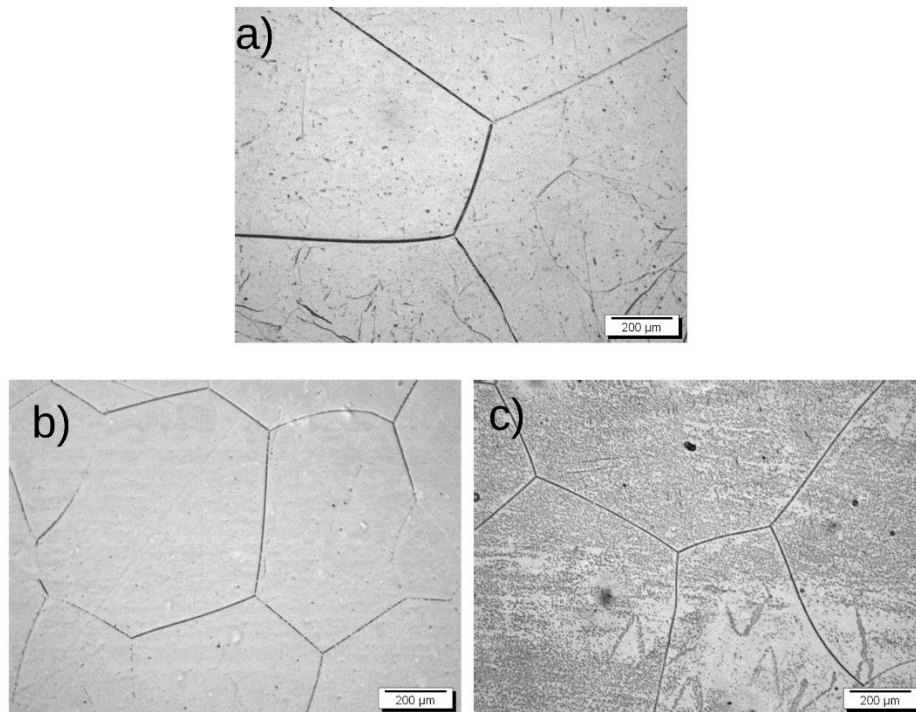


Figure 2: Optical micrographs for Ti-10Mo-Zr after solution heat treatment (a) Ti-10Mo-30Zr alloy (b) Ti-10Mo-40Zr alloy, (c) Ti-10Mo-50Zr alloy.

The figure shows micrographs of the Ti-10Mo-xZr system, which show dark regions and spots that resemble pitting corrosion.(6, 19) This type of corrosion occurs during chemical etching of polished surfaces, and is favored by internal tensions on the surface, resulting in regions where the chemical kinetics of the reaction are accelerated. The solution heat treatment led to the recrystallization of the alloy and the formation of grains, with contours forming angles of approximately 120°.(4, 8, 20-22)

A material's microhardness is an important parameter to consider for biological applications in regions prone to complex load patterns, such as dental applications. Furthermore, microhardness can be used as a parameter to define a material's mechanical properties in relation to its microstructure. (23, 24)

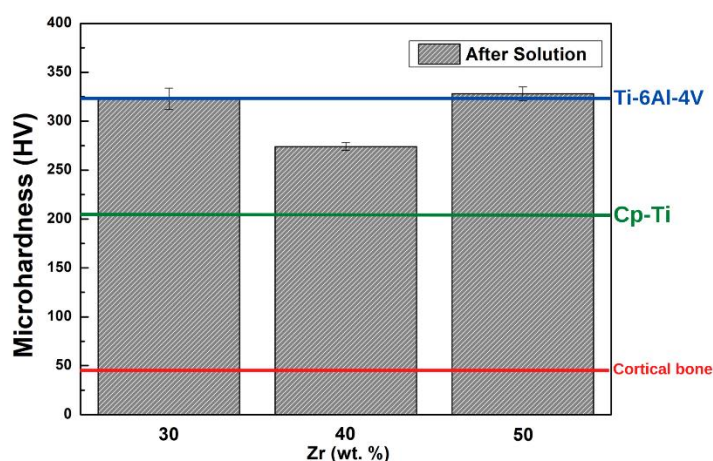


Figure 3: Vickers microhardness for samples of Ti-10Mo-30Zr, Ti-10Mo-40Zr and Ti-10Mo-50Zr after solution heat treatment

The results suggest that the microhardness of alloys is strongly influenced by structure and microstructure. There is a decrease in the microhardness of the alloy with 40Zr wt%, which can be corresponded to the presence of some unidentified phase in the micrographs and XRD. All alloys showed values greater than Ti-Cp, indicating solid solution hardening. However, the alloys also showed lower values when compared to alloys already sold as Ti-6Al-4V, since the presence of the beta phase causes the microhardness to decrease. (6, 24)

The Young's modulus values of the samples were calculated to be around 60GPa when compared as shown in figure 4. The addition of zirconium to the alloy resulted in the

reduction of the ω phase, as well as greater stabilization of the β phase, as evidenced by the increased intensity of the peaks in the XRD with the addition of zirconium.(24, 25) Considering that the zirconium content aids β -stabilization when in solid solution with molybdenum. Because molybdenum is a β -stabilizer, its addition to titanium alloys tends to reduce Young's modulus due to the formation of the β phase. (7, 20)

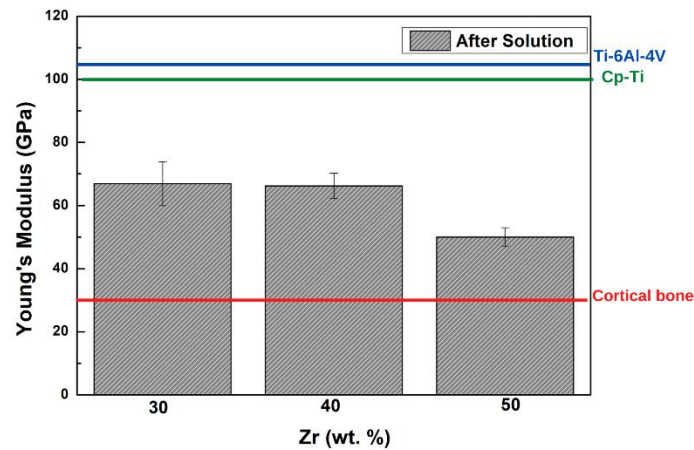


Figure 4: Young's Modulus for Ti-10Mo-30Zr, Ti-10Mo-40Zr, and Ti-10Mo-50Zr alloys, after solution heat treatment.

The highest Young's modulus values of the alloys can be verified for lower concentrations of zirconium. This behavior could indicate the presence of small amounts of ω phase, which decreases as the amount of zirconium increases, resulting in a decrease in microhardness and elastic modulus values.(6, 7)

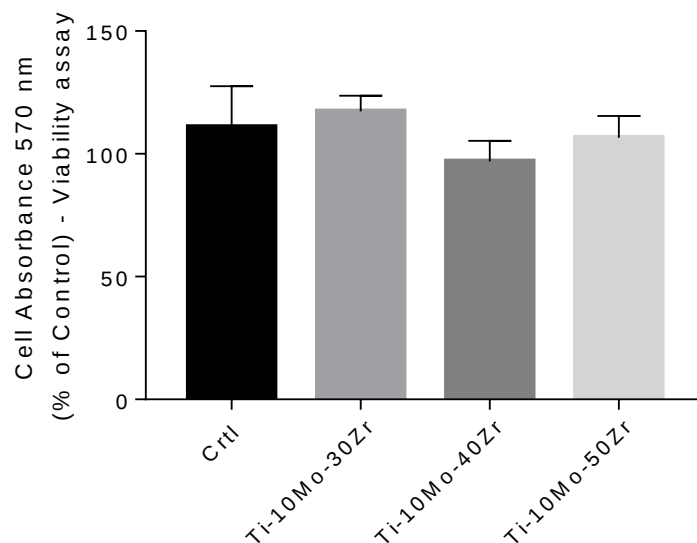


Figure 5: Cell Absorbance for viability of Ti-10Mo-30Zr, Ti-10Mo-40Zr, and Ti-10Mo-50Zr alloys.

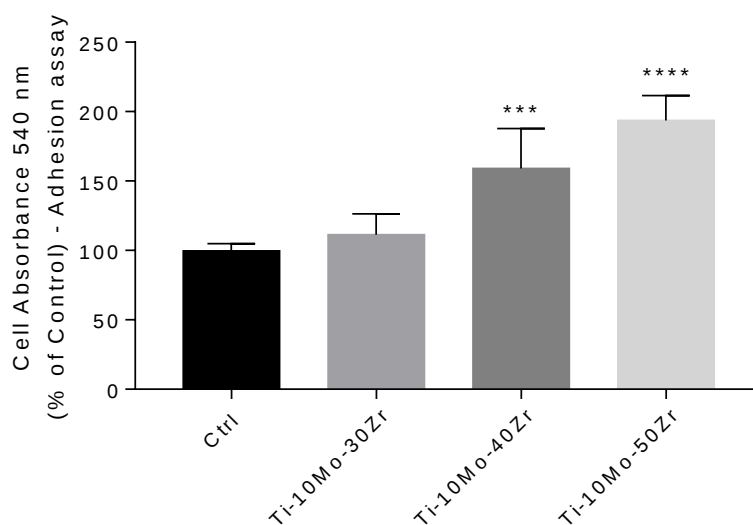


Figure 6: Cell Absorbance for adhesion of Ti-10Mo-30Zr, Ti-10Mo-40Zr, and Ti-10Mo-50Zr alloys.

The results obtained in the viability and cell adhesion tests were positive, taking into account the norms established by ISO:10993-5, which defines that a certain biomaterial will only be considered cytotoxic if its cell viability is less than 70%. Thus, none of the tested alloys showed cytotoxicity, allowing cell survival, and still showed relevant ability to adhere to the plate, even after undergoing several washings.

In the literature, few studies are found performing cytotoxicity tests on similar alloys. Araújo et al (26) performed experiments to define the cytotoxic action of Ti-10Mo-Zr and Ti-15Mo-Zr alloys, and although they did not detail which methodologies were used to carry out such studies, the results corroborate those found in this present work: this set of substances does not demonstrate cytotoxicity. Thus, it can be concluded that the set of alloys studied has primary potential to be used as a biomaterial (27).

Conclusion

It was determined that Zr, in a wide range of Zr content, acts as a β -stabilizing element in β -type TMZ alloys. Furthermore, the β -stabilizing effect of Zr was found to be closely related to the amount of β -stabilizer, Mo, in the alloy. Its effect was amplified by keeping the Mo rate in the Ti-Mo-Zr alloys at 10% by weight (28). All three alloys showed a decrease in Young's modulus, with emphasis on 50Zr, which remained below commercially used alloys while also being close to cortical bone values. Furthermore, no cytotoxic effect was observed, indicating that this system has the potential to be used as a biomaterial. Finally, the influence of zirconium was positive for the behavior of alloys containing some beta stabilizing element, because the beta phase remained stable as the concentration of zirconium increased.

Acknowledgments

The authors would like to thank Professor Oscar Balancin and Rover Belo (UFSCar) for using hot-rolling equipment. This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Finance Code 001, FAPESP (grant #2015/50.280-5) and CNPq (grants #308.204/2017-4, #170.873/2018-8, #148.171/2109-2, #120.119/2020-0 and #120.892/2021-9).

Author Contribution

IRR is involved in the conception, investigation, data curation, and writing of – the original draft. RELL is involved in methodology and investigation. MARB is involved in methodology, resources, writing – review. DRNC is involved in methodology, investigation, resources, writing – review. CRG is involved in supervision, funding acquisition, resources, writing - review & editing.

Declarations

Conflict of interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

References

1. Mohammed MT, Khan ZA, Siddiquee AN. Beta Titanium Alloys: The Lowest Elastic Modulus for Biomedical Applications: A Review. *International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering*. 2014;8:821-7.
2. Kolli RP, Devaraj A. A review of metastable beta titanium alloys. *Metals*. 2018;8(7):506.
3. Coakley J, Isheim D, Radecka A, Dye D, Stone HJ, Seidman DN. Microstructural evolution in a superelastic metastable beta-Ti alloy. *Scripta Materialia*. 2017;128:87-90.
4. Correa DRN, Kuroda PAB, Lourenco ML, Buzalaf MAR, Grandini CR. Adjustment of the microstructure and selected mechanical properties of biomedical Ti-15Zr-Mo alloys through oxygen doping. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019;775:158--67.
5. Pintão CAF, Correa DRN, Grandini CR. Torsion modulus as a tool to evaluate the role of thermo-mechanical treatment and composition of dental Ti-Zr alloys. *Journal of Materials Research and Technology*. 2019;8(5):4631-41.
6. Araújo ROD, Buzalaf MAR, Grandini CR. Preparation and Characterization of Ti-10Mo-xZr Alloys for Biomedical Applications. *Materials Science Forum*. 2016;869:940--5.
7. Zhang J, Li J, Chen G, Liu L, Chen Z, Meng Q, et al. Fabrication and characterization of a novel β metastable Ti-Mo-Zr alloy with large ductility and improved yield strength. *Materials Characterization*. 2018;139:421-7.
8. Xavier CC, Correa DRN, Grandini CR, Rocha LA. Low temperature heat treatments on Ti-15Zr-xMo alloys. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017;727(Supplement C):246-53.
9. Correa DRN, Lourenço ML, Kuroda PAB, Buzalaf MAR, Grandini CR. Effect of Some Heat Treatments on Anelastic Properties of Ti-15Zr-xMo Alloys. *Materials Science Forum*. 2016;869:907-12.
10. Mohan P, Rajak DK, Pruncu CI, Behera A, Amigó-Borrás V. Influence of β -phase stability in elemental blended Ti-Mo and Ti-Mo-Zr alloys. *Micron*. 2021;142:102992.
11. Qu W, Sun X, Yuan B, Xiong C, Li Y, Nie Y. Phase transformation and microstructure evolution of the deformed Ti-30Zr-5Nb shape memory alloy. *Materials Characterization*. 2017;126:81-5.
12. Lubas M, Kulakovska A, Gembara P. A Study of Novel Medical Alloys of the Ti – Zr System. *Metal Science and Heat Treatment*. 2016;58(7):417-20.
13. Abdel-Hady M, Fuwa H, Hinoshita K, Kimura H, Shinzato Y, Morinaga M. Phase stability change with Zr content in β -type Ti-Nb alloys. *Scripta Materialia*. 2007;57(11):1000-3.
14. Pang E, Pickering E, Baik S, Seidman D, Jones N. The effect of zirconium on the omega phase in Ti-24Nb-[0–8] Zr (at.%) alloys. *Acta Materialia*. 2018;153:62-70.

15. Toby B. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. *Journal of Applied Crystallography*. 2001;34(2):210-3.
16. Larson AC, Dreele RBV. GSAS - General Structure Analysis System. 2000. Report No.: LANSCE, MS-H805 Contract No.: LANSCE, MS-H805.
17. Toby BH. R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? *Powder Diffraction*. 2012;21(1):67-70.
18. Martins Jr JRS, Grandini CR. Structural characterization of Ti-15Mo alloy used as biomaterial by Rietveld method. *Journal of Applied Physics*. 2012;111(8):083535-8.
19. Correa DRN, Vicente FB, Araújo RO, Lourenço ML, Kuroda PAB, Buzalaf MAR, et al. Effect of the substitutional elements on the microstructure of the Ti-15Mo-Zr and Ti-15Zr-Mo systems alloys. *Journal of Materials Research and Technology*. 2015;4(2):180-5.
20. Qian B, Zhang J, Fu Y, Sun F, Wu Y, Cheng J, et al. In-situ microstructural investigations of the TRIP-to-TWIP evolution in Ti-Mo-Zr alloys as a function of Zr concentration. *Journal of Materials Science & Technology*. 2021;65:228-37.
21. Kuroda P, Lourenço M, Correa D, Grandini C. Thermomechanical treatments influence on the phase composition, microstructure, and selected mechanical properties of Ti-20Zr-Mo alloys system for biomedical applications. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020;812:152108.
22. Correa DRN, Kuroda PAB, Grandini CR. Structure, Microstructure, and Selected Mechanical Properties of Ti-Zr-Mo Alloys for Biomedical Applications. *Advanced Materials Research*. 2014;922:75--80.
23. Cordeiro JM, Faverani LP, Grandini CR, Rangel EC, da Cruz NC, Nociti Junior FH, et al. Characterization of chemically treated Ti-Zr system alloys for dental implant application. *Materials Science and Engineering: C*. 2018;92:849-61.
24. Correa DRN, Kuroda PAB, Lourenço ML, Buzalaf MAR, Mendoza ME, Archanjo BS, et al. Microstructure and selected mechanical properties of aged Ti-15Zr-based alloys for biomedical applications. *Materials Science and Engineering: C*. 2018;91:762-71.
25. Nunes ARV, Borborema S, Araújo LS, Dille J, Malet L, de Almeida LH. Production, microstructure and mechanical properties of cold-rolled Ti-Nb-Mo-Zr alloys for orthopedic applications. *Journal of Alloys and Compounds*. 2018;743:141-5.
26. de Araújo RO, Buzalaf MAR, Grandini CR. Preparation and characterization of Ti-10Mo-xZr alloys for biomedical applications. *Materials Science Forum*. 2016;869:940-5.
27. Donato TAG, de Almeida LH, Nogueira RA, Niemeyer TC, Grandini CR, Caram R, et al. Cytotoxicity study of some Ti alloys used as biomaterial. *Materials Science & Engineering C- Biomimetic and Supramolecular Systems*. 2009;29(4):1365-9.
28. Ho W-F, Wu S-C, Hsu S-K, Li Y-C, Hsu H-C. Effects of molybdenum content on the structure and mechanical properties of as-cast Ti-10Zr-based alloys for biomedical applications. *Materials Science and Engineering: C*. 2012;32(3):517-22.

Capítulo 7:

Considerações Finais

Este trabalho teve como objetivo caracterizar as ligas do sistema Ti-10Mo-Zr com as proporções em peso de 30,40 e 50% para aplicações biomédicas.

Durante os processos de preparação da liga, contidos no capítulo 4, observou-se uma presença da estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC), chamada de fase β . Com respeito a sua estequiometria, o sistema permaneceu dentro dos padrões estabelecidos para a sua confecção, uma vez que no mapeamento químico não foram observados pontos segregados, ou aglomerados de elementos os quais indicariam uma má fusão dos elementos.

Com respeito a estrutura e microestrutura, analisados por meio da difração de raios X, microscópio óptico eletrônico de varredura. Nota-se a presença forte da fase β , pois os contornos de grãos ficaram evidentes durante os processos termomecânicos aos quais o sistema passou durante a sua confecção, como exemplificados no capítulo 5. Vale a pena salientar que, os processos termomecânicos de homogenização e solução foram aqueles que apresentaram os contornos de grãos mais evidentes com suas angulações de 120° , indicando uma forte presença da estrutura cúbica de corpo centrado. Nos difratogramas e análise de Rietveld, não foram observadas fases secundárias relacionadas a α' ou α'' , fatos confirmados pelas micrografias cujas fotografias não apresentaram nenhum tipo de agulhamento, formação característica da estrutura hexagonal compacta.

As propriedades mecânicas das ligas sofreram alterações conforme os processos termomecânicos em que o sistema foi submetido, desta maneira as mudanças estruturais e microestruturais observadas nos capítulos anteriores influenciaram para uma modificação nos aspectos de dureza e elasticidade das ligas. A microdureza revelou menores valores para altas concentrações de fases β e para os tratamentos térmicos de solução. A faixa de valores ficou entre 250 HV e 350 HV. Ligas com maiores quantidades de fase β e submetidas ao tratamento de solução apresentaram os menores valores de módulo de elasticidade, os quais ficaram compreendidos entre 53 - 110 GPa.

As medidas de biocompatibilidade apresentaram uma boa adesão do sistema com relação ao grupo de controle, isto indica uma maior possibilidade de interação celular entre as ligas e às células, demonstrando não serem citotóxicos e possíveis candidatos para biomateriais.

Por fim, este trabalho, um seguimento dos estudos de Araújo (2017) com orientação do professor Carlos Roberto Grandini, propõe que uma das ligas com os melhores resultados para uma aplicação como biomaterial seria a liga Ti-10Mo-50Zr em sua condição após o tratamento de solução. Esta liga, apresentou os menores valores de módulo de elasticidade 53 GPa, uma boa adesão celular e valores consideráveis de dureza 325 HV, quando se comparados com materiais já utilizados comercialmente, como a liga Ti-6Al-4V 321 HV. Em conferência com o estudo de Araújo (2017), este sugeriu a para possíveis aplicações futuras, liga Ti-10Mo-20Zr, pois esta apresentou resultados mais otimizados quando se comparado com o conjunto analisado. Em síntese, a liga em questão apresentou valores de 369HV para dureza e 73 GPa para módulo de elasticidade.

Em contraste com este trabalho, a composição selecionada de 50% em peso de Zircônio, expôs valores menores quando se comparado ao estudo de Araújo (2017), ao revelar que uma maior porcentagem em peso de zircônio, diminuísse valores de dureza e módulo de elasticidade, como também uma maior presença da fase β .

Sugestão para trabalhos futuros

Algumas sugestões de trabalhos futuros nas ligas TMZ.

Para uma melhor compreensão dos resultados obtidos nas caracterizações mecânicas, verificar a presença da fase ω nas ligas por meio de microscopia eletrônica de transmissão.

A memória de forma pode ser um dos parâmetros a ser analisado e comparado com os resultados obtidos na caracterização mecânica.

Analisar de maneira mais profunda as relações biológicas das ligas estudadas por meio de análise de corrosão e tribocorrosão, submetendo o sistema a uma substituição de tecidos por biomateriais.

Um estudo acerca dos recobrimentos de superfícies, seria interessante pois poderia explorar a adesão celular própria da liga, transformando a região bioativa e mais propícia para o crescimento celular e adesão óssea.

Análise de outras propriedades mecânicas como fadiga, resistência à tração, limite de escoamento e alongamento, indicando dessa maneira qual região corpórea estas ligas seriam mais apropriadas.

Estudar algumas propriedades como corrosão, desgaste e biocompatibilidade das ligas relacionadas ao acréscimo de elementos aditivos como: Cobre, Prata e Ouro.

Autorização dos Co-autores para incluir Artigos na dissertação



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS



AUTORIZAÇÃO DOS CO-AUTORES PARA INCLUIR UM ARTIGO EM UMA DISSERTAÇÃO OU TESE

Para as dissertações e teses redigidas em formato de artigos, o aluno deve ter este formulário de autorização assinado por todos os co-autores do artigo.

Identificação do Discente

NOME COMPLETO: Israel Ramos Rodrigues
CPF: 437.776.858-10
RG: 35.697.727-4
ENDEREÇO: Al das Primaveras, 5-68, 17.020-000, Bauru, SP

Título da dissertação ou tese e do artigo inserido

Título da dissertação ou tese:
Desenvolvimento e caracterização de ligas do sistema Ti-10Mo-Zr para aplicações biomédicas

Título do artigo inserido (outros títulos de artigos podem ser indicados se estes foram escritos pelas mesmas pessoas):
DEVELOPMENT OF NOVEL AS-CAST Ti-Mo-Zr ALLOYS FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS

Autorização dos co-autores

Por meio deste instrumento, autorizo a inserção do(s) artigo(s) referido(s) na alínea B e eventual distribuição na dissertação ou tese do discente, de acordo com as regras da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" – Faculdade de Ciências – Bauru-SP

Data	Nome	Assinatura
------	------	------------

17/02/2023	Renan Eduardo de Lima Lopes	
------------	-----------------------------	--



Bauru, 17 de fevereiro de 2023



Israel Ramos Rodrigues
Discente

Prof. Carlos Roberto Grandini, FBSE
Orientador