

UMA NOVA ABORDAGEM PARA A MANUFATURA AVANÇADA DE LIGAS BIOMÉDICAS DE TITÂNIO COM FOCO NA INDÚSTRIA 4.0

Fabio Batista Marques¹, Emily Kaori Uehara Soares², Maria Eduarda Silva Gomes³, Diego Rafael Nespeque Correa⁴

RESUMO: Este artigo resume algumas tendências recentes para o design de ligas de titânio para a área biomédica desenvolvidas na última década, que apresentam aderência para a manufatura avançada pela Indústria 4.0. As principais abordagens teóricas (conceito Al-Mo equivalente, teoria do orbital molecular, razão elétron-átomo e diferença de raio atômico médio) foram analisadas no contexto do desenvolvimento de ligas de titânio, com uma comparação inovadora de resultados experimentais obtidos nos últimos anos no Brasil. Neste contexto, o presente trabalho agrupou de um acervo de 155 artigos, cerca de 36 trabalhos relacionados com ligas ternárias de titânio e 30 de ligas binárias. Após a inserção dos pontos experimentais nos diagramas teóricos, observou-se a possibilidade de expansão das delimitações teóricas referentes à estabilização das fases α e β , precipitação de fases metaestáveis, além do módulo de elasticidade e mecanismos de deformação mecânica (deslizamento ou maclagem). Como um efeito, este resultado por ser útil para atualizar a base de dados de ferramentas computacionais de design ab initio e fornecer novos indícios para a tomada de decisão em linhas de produção metalúrgicas baseadas em indústria 4.0.

PALAVRAS-CHAVE: Ligas de titânio; Biomateriais; Design ab initio; Composição de fase; Indústria 4.0.

A NOVEL APPROACH TO THE ADVANCED MANUFACTURING OF BIOMEDICAL TITANIUM ALLOYS TARGETED FOR INDUSTRY 4.0

ABSTRACT: This article summarizes some recent trends for the design of titanium alloys for the biomedical area developed in the last decade, which present adherence to manufacturing advanced by Industry 4.0. The main theoretical approaches (equivalent Al-Mo concept, molecular orbital theory, electron-atom ratio and mean atomic radius difference) were analyzed in the context of the development of titanium alloys, with an innovative comparison of experimental results obtained in recent years in Brazil. In this context, the present work is grouped from a collection of 155 articles, about 36 studies related to ternary titanium alloys and 30 related to binary alloys. After the insertion of the experimental points in the theoretical diagrams, the possibility of expanding the theoretical boundaries referring to the stabilization of α and β phases, precipitation of metastable phases, addition to the modulus of elasticity, and mechanical deformation mechanisms (sliding or twinning). As an effect, this result can help update the ab initio design computational tools database and provide new clues for decision-making in metallurgical production lines based on Industry 4.0.

KEYWORDS: Titanium alloys; Biomaterials; Ab initio design; Phase composition; Industry 4.0.

INTRODUÇÃO

Biomateriais são definidos como qualquer tipo de material ou substância, natural ou sintética, usada para aumentar ou substituir órgão ou tecido do corpo. Apesar de serem utilizados desde a antiguidade por povos antigos, o desenvolvimento tecnológico trouxe a possibilidade de produção de novos materiais, com propriedades adaptadas para as diferentes partes do corpo. Atualmente, os biomateriais abrangem todas as classes de materiais, como os metais, cerâmicas, polímeros e compósitos, se estabelecendo como um fator crucial para a qualidade de vida e tratamento da saúde da população mundial (PRASAD et al., 2017; MARIN, BOSCHETTO e PEZZOTTI, 2020).

Devido as suas propriedades únicas, os metais encontram grandes aplicações no corpo humano, principalmente na substituição de tecidos duros. Dentre os biomateriais metálicos, o titânio e suas ligas

¹IFSP – Campus Sorocaba, Estudante, Especialização em Indústria 4.0, batista.marques@aluno.ifsp.edu.br

²IFSP – Campus Sorocaba, Estudante, Técnico em Eletroeletrônica Integrado, emily.k@aluno.ifsp.edu.br

³IFSP – Campus Sorocaba, Estudante, Técnico em Administração Integrado, gomes.eduarda@aluno.ifsp.edu.br

⁴IFSP – Campus Sorocaba, Orientador, Professor EBTT, diego.correa@ifsp.edu.br

apresentam um destaque especial devido às suas excelentes propriedades mecânicas, boa resistência à corrosão e reconhecida biocompatibilidade. As principais aplicações envolvem implantes ortopédicos, odontológicos e cardiovasculares, além de dispositivos de fixação óssea. As propriedades do titânio são diretamente afetadas pela sua composição de fase, uma vez que o elemento possui uma transformação alotrópica em altas temperaturas, passando de uma fase α (hexagonal compacta) para β (cúbica de corpo centrado). Nas últimas décadas, muito esforço tem sido devotado em pesquisas envolvendo novas ligas de titânio, com o intuito de desenvolver ligas do tipo β , que possuem melhor compatibilidade mecânica com o corpo, com a adição de elementos não tóxicos, principalmente por Mo, Nb, Ta e Zr (CORDEIRO; BARÃO, 2017; CORREA et al., 2020). Neste cenário, o Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais da UNESP – Campus Bauru, tem se destacado no Brasil, desenvolvendo estudos com ligas binárias e ternárias de titânio por mais de 20 anos. Como um resultado, o grupo possui um acervo bibliográfico considerável de publicações envolvendo novos biomateriais metálicos.

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Nas últimas décadas, a comunidade científica tem proposto diferentes modelos de *design ab initio* para a formação de ligas metálicas, com o intuito de evitar uma metodologia de “tentativa e erro” na formação de novas ligas, acelerar o tempo necessário para desenvolvimento de materiais com melhores propriedades, e otimizar os resultados laboratoriais por intermédio de previsões teóricas. Esta metodologia tem encontrado aplicações recentes na indústria 4.0, onde pode acelerar e aperfeiçoar a linha de produção fabril. Neste cenário, alguns modelos teóricos têm sido utilizados recentemente para as ligas de titânio, como os conceitos de Al_{eq} - Mo_{eq} , Bo-Md e a razão elétron-átomo (e/a). Estes modelos têm o objetivo de prever a composição de fase e as propriedades mecânicas das ligas de titânio, baseando-se em aspectos termodinâmicos e químicos (PRASAD et al., 2017; BAHL, SUWAS e CHATTERJEE, 2020).

O conceito de Al_{eq} - Mo_{eq} utiliza a concentração atômica da liga para prever o teor dos elementos de liga [Al] e [Mo], o que permite prever a composição de fase da liga. O cálculo é obtido a partir das equações (1) e (2) (BAHL, SUWAS e CHATTERJEE, 2020).

$$[Al]_{eq} = [Al] + \frac{1}{6}[Zr] + \frac{1}{3}[Sn] + 10[O + C + 2N] \quad (1)$$

$$[Mo]_{eq} = [Mo] + 0,22[Ta] + 0,28[Nb] + 0,44[W] + 0,67[V] + 1,6[Cr] + 1,25[Ni] + 1,7[Mn] + 1,7[Co] + 2,9[Fe] - 1,0[Al] \quad (2)$$

O conceito Bo-Md é obtido a partir da teoria do orbital molecular, tendo o parâmetro Bo relação com a força de ligação entre os átomos e Md com a eletronegatividade e raio atômico. Os valores médios da liga são obtidos a partir da média ponderada de cada elemento de liga (Tabela 1), e calculados conforme mostrado nas equações (3) e (4), sendo x_i a fração atômica do i -ésimo elemento de liga (BAHL, SUWAS e CHATTERJEE, 2020).

Tabela 1 – Exemplo de valores Bo e Md de alguns metais.

Elemento	Camada de valência	Bo	Md (eV)
Ti	3d	2,790	2,447
Zr	4d	3,086	2,934
Nb	4d	3,099	2,424
Mo	4d	3,063	1,961
Ta	5d	3,144	2,531

$$\underline{Bo} = \sum_i^n x_i(Bo)_i \quad (3)$$

$$\underline{Md} = \sum_i^n x_i(Md)_i \quad (4)$$

E por fim, o conceito da razão elétron/átomo envolve o efeito da quantidade de elétrons da camada de valência para a formação de estruturas cristalinas compactas e na estabilização de fases. O cálculo é realizado de acordo com a equação (5), que leva em consideração a posição do metal na tabela periódica e a configuração eletrônica dos orbitais s e d. Aliado a isso, comumente se compara este resultado com o raio médio indicado pela equação (6) (BAHL, SUWAS e CHATTERJEE, 2020).

$$\frac{e}{a} = \frac{\sum_i^n x_i n(s + d)_i}{\sum_i^n x_i} \quad (5)$$

$$\underline{\Delta r} = \sum_i^n x_i(r - r_{Ti})_i \quad (4)$$

Considerando estes modelos, uma comparação dos resultados experimentais obtidos pelo grupo com os modelos teóricos atualmente propostos pode fornecer uma contribuição interessante para a solidificação das técnicas de *design ab initio* e uma compreensão mais profunda sobre os aspectos de transformação de fase. Com isso, o objetivo do presente trabalho é levantar um conjunto de dados obtidos experimentalmente para ligas de titânio pelo grupo e aplicar nos respectivos diagramas teóricos de design, de forma a delimitar novas fronteiras para a coexistência de fases, de forma a auxiliar sua aplicabilidade na indústria 4.0.

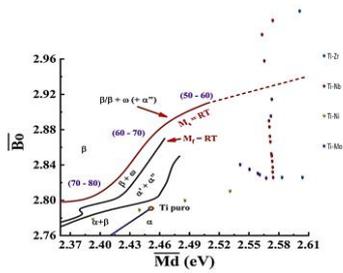
METODOLOGIA DA PESQUISA

Foi realizada uma revisão bibliográfica dos artigos científicos publicados em periódicos indexados pelo Laboratório de Anelasticidade e Biomateriais até janeiro de 2022. Ao todo, foram reunidos um total de 155 artigos científicos, que foram submetidos a dois fatores de delimitação: 1) material e 2) caracterização. O primeiro fator de delimitação se refere a limitar os trabalhos envolvendo apenas ligas de titânio, excluindo trabalhos com enfoque em materiais poliméricos, cerâmicos e supercondutores. O segundo se refere a limitar trabalhos que envolvam análise da estrutura cristalina, composição de fase, propriedades mecânicas e biocompatibilidade, excluindo estudos que enfoquem apenas nas propriedades de corrosão e de superfície. A partir disso, obteve-se um agrupamento de 36 artigos científicos com foco em ligas ternárias (Ti-X-Y) e 30 em ligas binárias (Ti-Y), tendo a maioria dos trabalhos publicados em periódicos com classificação A1 pelo Qualis da Capes (2016 – 2013). Os materiais apresentados nos artigos foram então categorizados em termos dos parâmetros de design descritos anteriormente.

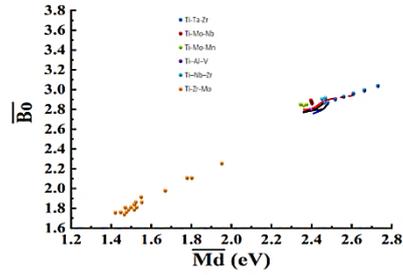
RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta um resumo dos diferentes diagramas de design de ligas de titânio com os respectivos valores pontuais obtidos a partir da revisão bibliográfica realizada. De forma geral, a maioria dos pontos seguiram as previsões teóricas propostas pelos diagramas, contudo, alguns pontos se localizaram fora da região de análise, requerendo uma versão estendida do diagrama. Como os pontos indicados representam resultados obtidos experimentalmente, é possível de inferir novas regiões precipitação das fases α e β , assim como novas previsões sobre fases metaestáveis, módulo de elasticidade e mecanismos de deformação (deslizamento ou maclagem).

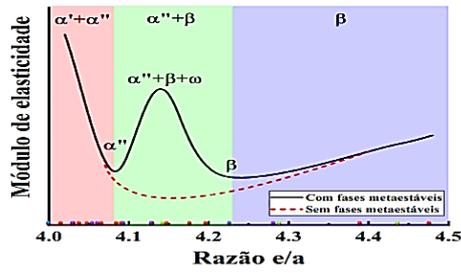
Figura 1 – Diagramas de design das ligas de titânio: Bo-Md normal (a) e expandido (b); Razão e/a normal (c) e expandido (d); Raio médio normal (e) e expandido (f); Al-Mo equivalente (g).



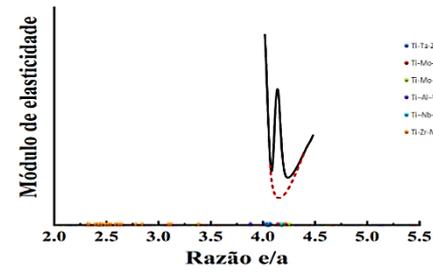
(a)



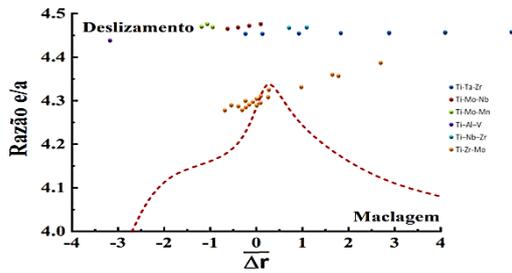
(b)



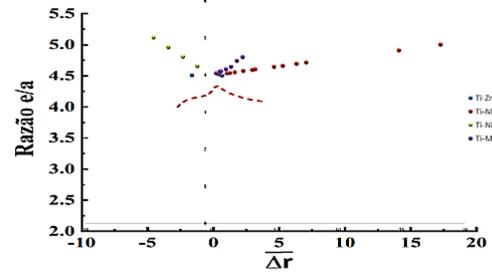
(c)



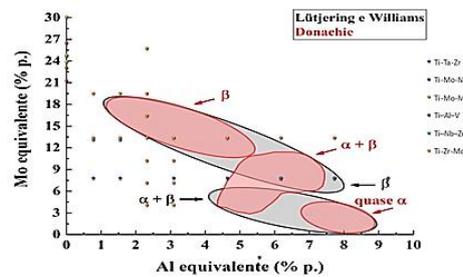
(d)



(e)



(f)



(g)

CONCLUSÕES

A obtenção de novos dados experimentais aplicados nos diagramas teóricos de design de ligas de titânio torna possível estabelecer novos limites para as fases alotrópicas do titânio e uma atualização das respectivas propriedades mecânicas. Como um resultado, o trabalho pode fornecer novas informações para a composição de um banco de dados para processamento em nuvem para tomadas de decisão com auxílio de uma inteligência artificial, que poderá ser usado por ferramentas computacionais, para produção baseados em manufatura aditiva na indústria 4.0 para a tomada de decisões na linha de produção metalúrgica.

REFERÊNCIAS

BAHL, S.; SUWAS, S.; CHATTERJEE, K. Comprehensive review on alloy design, processing, and performance of β Titanium alloys as biomedical materials. **International Materials Reviews**, p. 1–26, 2020.

CORDEIRO, J. M.; BARÃO, V. A. R. Is there scientific evidence favoring the substitution of commercially pure titanium with titanium alloys for the manufacture of dental implants? **Materials Science and Engineering C**, v. 71, p. 1201–1215, 2017.

CORREA, D. R. N. et al. On the mechanical biocompatibility of Ti-15Zr-based alloys for potential use as load-bearing implants. **Journal of Materials Research & Technology**, v. 9, n. 2, p. 10, 2020.

MARIN, E.; BOSCHETTO, F.; PEZZOTTI, G. Biomaterials and biocompatibility: An historical overview. **Journal of Biomedical Materials Research - Part A**, v. 108, n. 8, p. 1617–1633, 2020.

PRASAD, K. et al. Metallic biomaterials: Current challenges and opportunities. **Materials**, v. 10, n. 8, 2017.