

RESISTÊNCIA À FADIGA DA LIGA Ti-6Al-4V COM SUPERFÍCIE MODIFICADA POR TRATAMENTO QUÍMICO

Cesar Adolfo Escobar Claros*, Diego Pedreira Oliveira, Leonardo Contri Campanelli,

Paulo Sergio Carvalho Pereira da Silva, Claudemiro Bolfarini

Universidade Federal de São Carlos, Departamento De Engenharia De Materiais,
Rod. Washington Luiz km. 235, 13565-905 São Carlos, SP, Brazil

*ingcesarescobar@gmail.com

RESUMO

Este trabalho analisa a influência na resistência à fadiga das ligas de Ti-6Al-4V ELI com modificações na superfície, geradas por um tratamento ácido e um posterior tratamento alcalino. A mudança na topografia promovida pelos tratamentos químicos foi examinada com microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia confocal de varredura a LASER (CLSM). O aumento da rugosidade e da área efetiva de contato foram estudadas e comparadas com as amostras de titânio sem modificação. A resistência axial à fadiga dos corpos-de-prova polidos e modificados foi determinada pelo método escalonado de tensões e o método *staircase*. Finalmente, Imagens por MEV foram usadas para examinar a superfície de fratura dos espécimes fraturados após serem testados à fadiga. De acordo com os resultados obtidos, observou-se um comportamento semelhante no desempenho à fadiga dos corpos de prova com a superfície tratada quimicamente em comparação com os sem tratamento.

Palavras-chave: Fadiga, Ti-6Al-4V, Ataque ácido, Tratamento alcalino.

ABSTRAC

This work evaluated the influence of the surface modification using acid etching, combined with alkaline treatment on the fatigue strength of Ti-6Al-4V ELI alloy. The topography developed by chemical surface treatments was examined by scanning electron microscopy (SEM) and confocal laser scanning microscopy (CLSM). Increased roughness and the effective surface area were investigated and compared with the Ti-6Al-4V samples without modification. Surface composition was analyzed by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). Axial fatigue resistances of polished and modified surfaces were determined by stepwise load increase tests and staircase test method. Finally, SEM was employed to examine the fracture surface of the tested specimens. According to the results, it was observed a similar fatigue behavior of the chemically treated Ti-6Al-4V alloy compared to the samples without treatment.

Keywords: Fatigue, Ti-6Al-4V, Acid etching, Alkaline treatment.

INTRODUÇÃO

Materiais base titânio expostos sob condições fisiológicas normalmente apresentam uma combinação vantajosa de propriedades mecânicas e biocompatibilidade, e a sua superfície desempenham um papel muito importante na estabilidade implante-ósso, ao curto e longo prazo ⁽¹⁾. Vários estudos têm sido dirigidos com o objetivo de favorecer e acelerar os processos de bio-adesão das células ósseas sobre a superfície do titânio e suas ligas, tal como o revestimento sol-gel ^(2,3), oxidação por micro arco ⁽⁴⁾, deposição por laser pulsado ⁽⁵⁾, como também tratamentos químicos sobre a superfície ⁽⁶⁾, trabalhos anteriores têm demonstrado que o tratamento ácido e o alcalino podem ser um caminho efetivo para provocar micro, submicro e nano características sobre a superfícies do Ti-6Al-4V-ELI ⁽⁷⁾. Devido que o tratamento ácido gera micro e submicro irregularidades na superfície do material e o tratamento alcalino forma uma estrutura tipo esponja de características nanométricas ^(7,8). A rugosidade da superfície é uma caraterística importante no processo de fixação do implante ao osso, de fato, topografia nestas escalas melhora a diferenciação dos osteoblastos, a proliferação celular e a estabilidade mecânica, pela interconexão do tecido ósseo adjacente com o implante ^(9,10). Entanto, modificação devido ao aumento da rugosidade da superfície poderia alterar o

desempenho mecânico do elemento, diminuindo a integridade estrutural e reduzindo significativamente a resistência à fadiga ^(11,12). Achar um balanço entre as propriedades biológicas e mecânicas é um desafio na concepção de um dispositivo para implante submetido a carregamentos cíclicos. Adicionalmente existe uma falta de resultados ao comportamento à fadiga de titânio e suas ligas com micro para nano- características na superfície, após tratamento ácido mais o alcalino. Assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito do tratamento com ácido clorídrico (HCl) ou ácido fosfórico (H₃PO₄) mais um posterior tratamento alcalino com hidróxido de sódio (NaOH) no comportamento em fadiga da liga Ti-6Al-4V ELI como uma tentativa de apoiar o design de dispositivos para implantes com elevada vida útil.

MATERIAIS E MÉTODOS

Corpos de prova (CP) cilíndricos foram usinados a partir de barras cilíndricas de Ti-6Al-4V com as dimensões da Figura 1, e de acordo à norma ASTM E466-07 ⁽¹³⁾. Com o objetivo de eliminar as marcas de usinagem, em seguida todos os corpos-de-prova foram lixados com papel de lixa de carbeto de silício até o número 1200 e depois polidos com alumina de 3 e 1 µm. Estes corpos de prova polidos e sem tratamento químico serão chamados Ti64-P. Para os ataques ácidos foram aquecidos ácido fosfórico (H₃PO₄ conc.) a 85,0%; ou ácido clorídrico (HCl conc.) de 36,5% a 38,0%); a uma temperatura de 80°C (± 5°C) e 60 °C (± 5°C), respetivamente, com a ajuda de uma placa de aquecimento. Quando a temperatura se estabilizou os CP foram mergulhados durante 30 minutos na solução. Depois de modificar as superfícies com o ataque ácido, os CP foram tratados por imersão em uma solução de NaOH a 10 mols.L⁻¹ preparada a partir do hidróxido de sódio sólido, dentro de um recipiente de polipropileno com 45 ml desta solução, que foram alocados em uma estufa de secagem com controlador digital a uma temperatura de 60°C durante 24 horas. Igualmente, Os corpos de prova com as superfícies modificadas foram analisados morfológicamente via microscopia eletrônica de varredura (MEV), as medidas de rugosidade e área efetiva foram realizadas com ajuda de um microscópio confocal a LASER de marca Olympus LEXT OLS4100 com lentes objetivas de 100X. Os ensaios de fadiga foram realizados em uma máquina servo-hidráulica modelo MTS Bionix®. Inicialmente, foi utilizado o método escalonado de tensões para os CP modificados com ataque ácido e alcalino, a uma temperatura de 37 °C, em uma solução salina (9 g/L) com uma frequência de 10 Hz,

R= 0,1, com um aumento de tensão de 50 MPa após cada 5×10^4 ciclos, até a ruptura do material, O desempenho à fadiga vai ser analisado pela abertura de uma macrotrinca, sendo que essa informação vai ser extraída da curva de tensão - deslocamento vs o número de ciclos obtida para cada corpo-de-prova. Para determinar de forma mais precisa e com uma estatística confiável o efeito dos tratamentos químicos na superfície da liga de titânio, foi empregado o método escada ou *staircase*, segundo a norma ISO 12107 ⁽¹⁴⁾. Oito corpos de prova de cada uma das modificações foram testados, o que indica um nível de confiança de 50% e uma probabilidade de falha menor que 10%, que é característico de teste no nível exploratório ⁽¹⁴⁾. Os testes também foram realizados a uma temperatura de 37 °C, em uma solução salina (9 g/L) com uma frequência de 10Hz, R= 0,1. A variação da tensão (σ) foi de +/- 50 MPa, de acordo se o corpo de prova suporta ou não os 5×10^6 ciclos que foram definidos como a vida à fadiga para este método. Para determinar o valor da resistência à fadiga e do desvio padrão foi empregado o método estatístico de Dixon e Mood ⁽¹⁴⁾. Os CP fraturados foram observados no microscópio eletrônico de varredura a fim de se avaliar as regiões de nucleação e de propagação da trinca de fadiga.

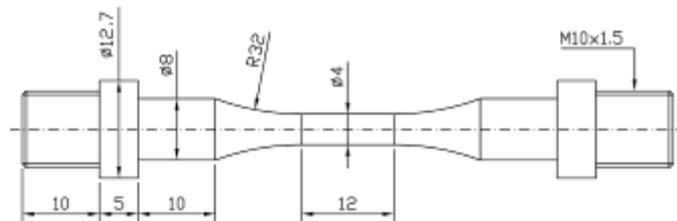


Figura 1 Dimensões corpos de prova usinados para ensaios de fadiga (mm).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

As imagens da Figura 2 se referem à amostra tratada com ácido fosfórico mais o tratamento alcalino com NaOH (Ti64-AFA); pode-se observar uma morfologia homogênea sobre toda a superfície do material, confirmando o efeito da solução de NaOH sobre a superfície do titânio. Com ajuda da imagem em maior aumento consegue-se observar estruturas em forma de esponja, formadas durante o tratamento alcalino (Figura 2b), o que gerou características submicrométricas e nanométricas na topografia do material.

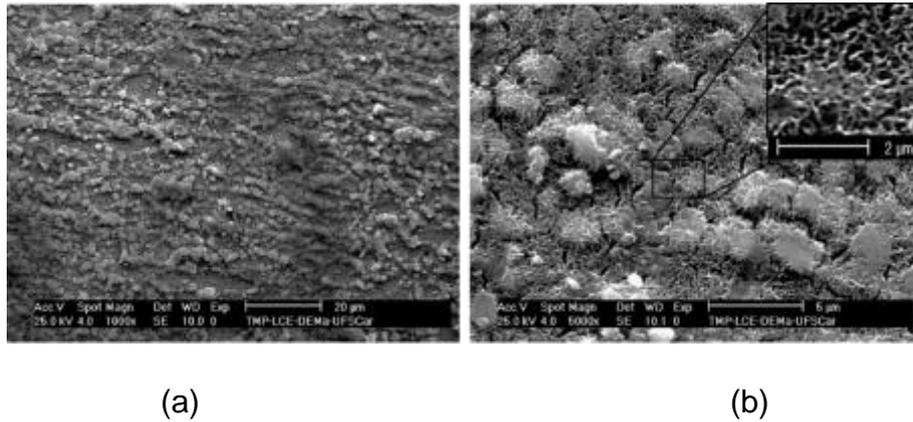


Figura 2 Micrografia MEV da superfície do Ti64-AFA: (a) 1000x; (b) 5000X.

As imagens da **Erro! Fonte de referência não encontrada.** Figura 3 se referem aos CP tratados com ácido clorídrico e posteriormente com NaOH (Ti64-ACA). Igualmente que para os CP Ti64-AFA pode-se observar o efeito do tratamento alcalino sobre a superfície da liga de titânio. Esta morfologia de esponja ou coral é característica do titanato de sódio formado durante o tratamento alcalino ⁽¹⁵⁾. Estudos biológicos realizados com ligas de titânio tratadas com NaOH mostraram o efeito positivo na formação de apatita após imersão em SBF, o que vai refletir numa maior osseointegração da superfície do metal com o osso ⁽¹⁶⁾.

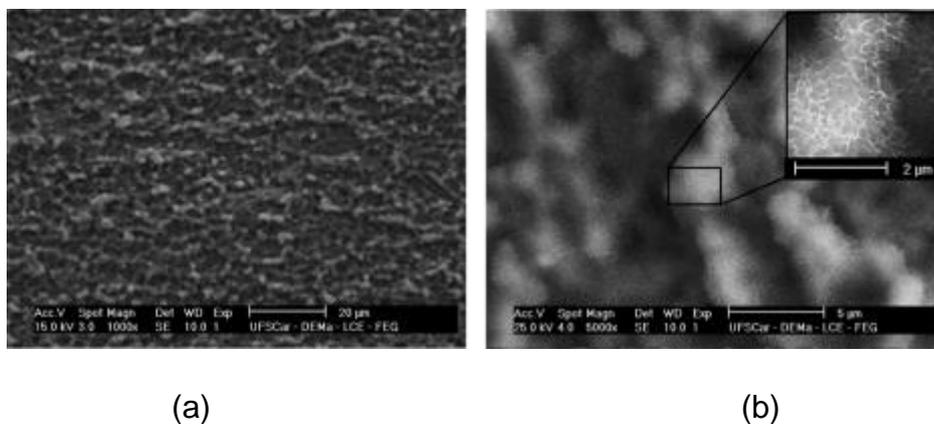


Figura 3 Micrografia MEV da superfície do Ti64-ACA: (a) 1000x; (b) 5000X.

Os tratamentos químicos sobre as superfícies do titânio produziram superfícies com formação generalizada de pites finos em uma faixa de tamanho entre 0,27 – 2,05 µm (Figura 4), após os tratamentos ácido e alcalino os CP de Ti64-AFA e os de Ti64-ACA mostraram um aumento nos valores de R_a de 0,278 µm para o Ti64-AFA e de 0,486 µm para o Ti64-ACA, comparados com o valor de $R_a < 0,100$ µm para o Ti64-P. Um comportamento similar foi observado quando foram analisados os

valores de R_z de 1,491 μm para o Ti64-AFA e de 2,040 μm para o Ti64-ACA, comparados igualmente com o Ti64-P. Nota-se igualmente, uma similaridade nos valores de R_z para os dois diferentes tratamento.

Superfícies rugosas tendem a gerar uma melhor interconexão entre o osso e o implante, melhorando a fixação óssea primária ou mecânica ⁽⁶⁾. Porém, quando a rugosidade R_a ultrapassa os 2 μm pode causar problemas de adesão biológica e química. Em contraste, as superfícies das amostras de Ti64-AFA e de Ti64-ACA, mostraram uma superfície mais suave com uma topografia na ordem micrométrica e submicrométrica, o que promove uma fixação biomecânica e melhora a adesão celular, maximizando o entrelaçamento entre o osso e a superfície do implante ⁽⁷⁾.

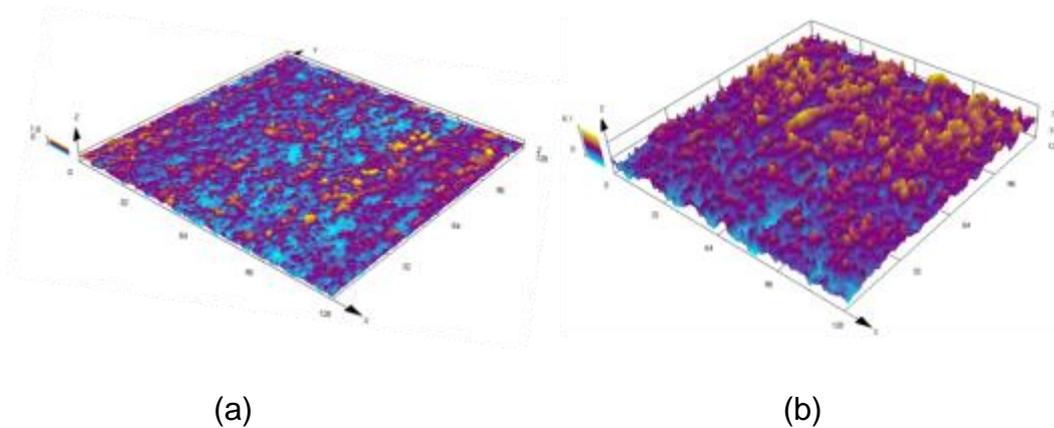


Figura 4 Imagem 3D da topografia do: (a) Ti64-AFA; (b) Ti64-ACA.

Foram realizados ensaios de resistência à fadiga dos corpos de prova tratados quimicamente com ácido (H_3PO_4 ou HCl) e o posterior tratamento alcalino. Os resultados foram comparados com os corpos de prova ensaiados nas mesmas condições, porém sem a modificação da superfície (Ti64-P); Inicialmente, foram ensaiados pelo método, aumento escalonado de tensões, com o objetivo de ter uma informação preliminar do comportamento à fadiga dos materiais. Para cada corpo-de-prova foram obtidas curvas de tensão - deslocamento vs o número de ciclos correspondentes. Os resultados podem ser observados na Figura 5.

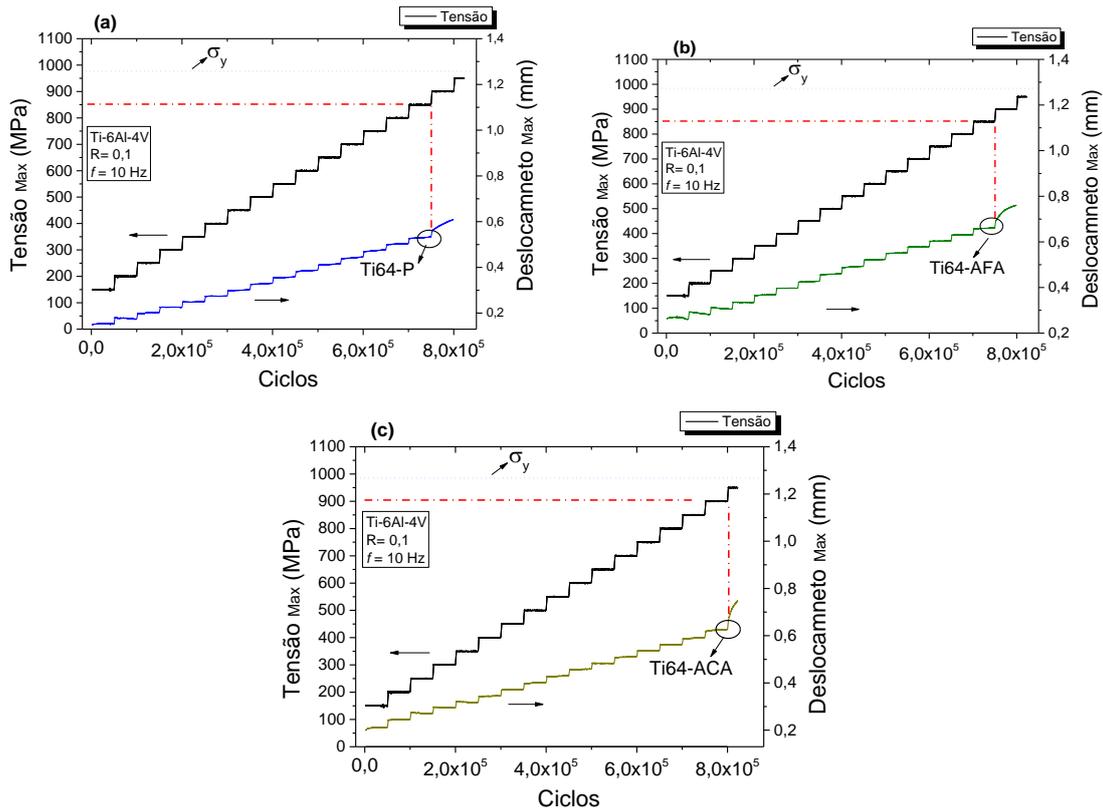


Figura 5 Tensão – deslocamento máximo vs número de ciclos tensão R=0,1; f=10Hz, para: (a) Ti64-P; (b) Ti64-AFA; (c) Ti64-ACA.

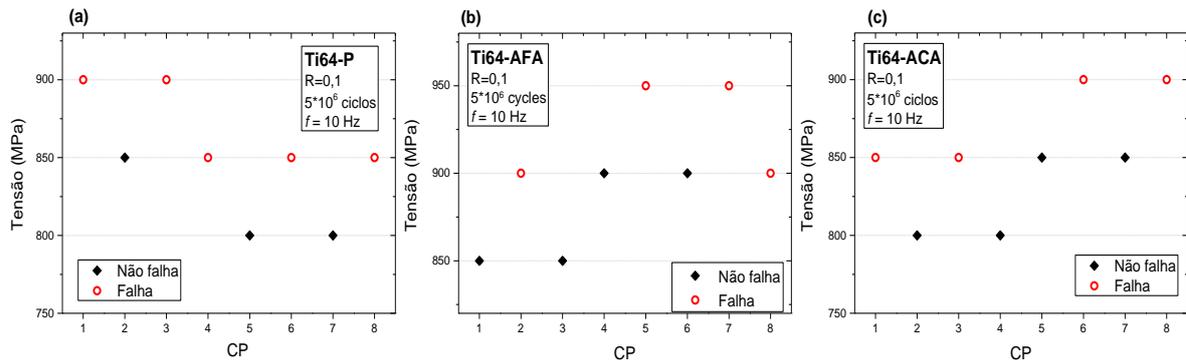
A tensão de abertura da trinca foi considerada aquela para a qual foi observado um incremento significativo do deslocamento, vide ilustração na Figura 5, o que indica a presença de uma macro trinca em estágio de propagação. Para este estudo esta informação é mais importante que a tensão de fratura, devido que está em análise o efeito ocasionado pelas modificações da superfície sobre o desempenho à fadiga dos CP tratados.

Nota-se que os valores médios de tensão de abertura da trinca para o Ti64-P, o Ti64 AFA e o Ti64-ACA foram muito próximos, 850 MPa, 900 MPa e 883 MPa respectivamente, o que indica de maneira preliminar que os tratamentos químicos realizados sobre os CP não ocasionam efeitos negativos significativos no desempenho à fadiga, já que não existe diferenças apreciáveis nos resultados.

O fato do método de incremento escalonado de tensões, não ter apresentado diferenças entre os métodos de preparação das superfícies em estudo, não significa que essas diferenças não existam e que não sejam significativas no processo de abertura da trinca de fadiga.

Os resultados do método *staircase* para os CP de Ti64-P são apresentados na Figura 6a. Uma tensão de 900 MPa foi selecionada como a inicial, com base nos resultados prévios realizados pelo nosso grupo de pesquisa para CP de Ti-6Al-4V nas mesmas condições de superfície.

Segundo os mesmos parâmetros foram realizados os ensaios pelo método *staircase* para o Ti64-AFA (Figura 6b); nesse caso, como superfícies foram modificadas, foi usada uma tensão inicial menor, 850 MPa, sendo que as outras



condições continuaram iguais.

Figura 6 Resultado do método *staircase* para: (a) Ti64-P; (b) Ti64-AFA; (c) Ti64-ACA. “run-out” de 5×10^6 ciclos.

A Figura 6c contém os dados dos CP de Ti64-ACA testados pelo método *staircase*, as condições dos ensaios foram as mesmas que para os CP de Ti64-AFA, com uma tensão inicial de 850 MPa. A Tabela 1 foi elaborada para a análise dos resultados para as três modificações Ti64-P, Ti64-AFA e Ti64-ACA

Tabela 1 Resultados da resistência média à fadiga (σ_{Fm}), do desvio padrão (μ), para Ti64-P, Ti64-AFA e Ti64-ACA.

	σ_{Fm} (MPa)	μ (MPa)
Ti64-P	841,6	26,5
Ti64-AFA	900,0	26,5
Ti64-ACA	850	26,5

Foram estudadas as superfícies de fratura dos CP do Ti64-P, Ti64-AFA e Ti64-ACA que quebraram antes de 5×10^6 ciclos no método *staircase*. Conseguiu-se observar o local de nucleação da trinca em todos os espécimes, a qual foi originada na superfície do titânio (Figura 6). Esta nucleação da macro trinca ocorre pela ruptura dos planos de deslizamento, devido que um concentrador de tensões ou defeito na superfície, provocou o aumento da tensão localizada neste ponto, atingindo o valor crítico de tensão do material, ocorrendo uma deformação plástica localizada nesta região, enquanto que o resto do material continuou se comportando elasticamente.

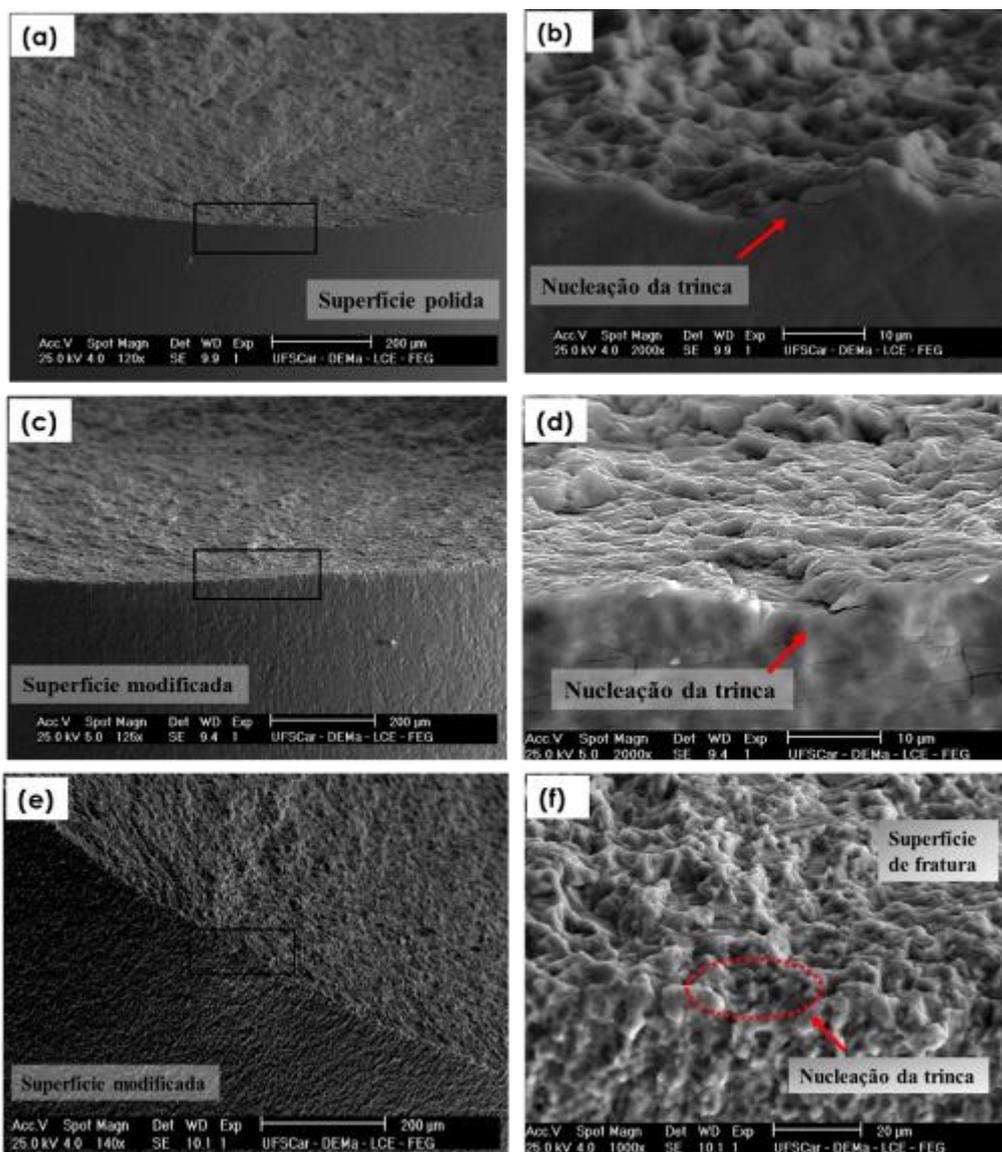


Figura 6 Superfície de fatura do: (a,b) Ti64-P; (c,d) Ti64-AFA; (e,f) Ti64-ACA, adjacente à região da nucleação da trinca, no ensaio de fadiga pelo método staircase.

Para os CP de Ti64-AFA nota-se claramente a presença de micro porosidades na superfície do titânio tratado com ácido fosfórico e um posterior tratamento alcalino (Figura 6 a,b). Como foi observada para os CP polidos, a nucleação da trinca foi na superfície; adicionalmente, pode-se observar uma superfície com micro trincas, adjacente ao sitio de nucleação da macro trinca.

Quatro dos oito CP de Ti64-ACA ensaiados pelo método “staircase”, quebraram para números de ciclos menores a 5×10^6 ciclos. Estes CP também apresentaram as mesmas características dos outros tratamentos, mostrando padrões de rio (*river patterns*), os quais ajudam a determinar o local de nucleação da trinca, além da direção de propagação da mesma (Figura 6 e,f).

Como foi visto, as observações das fraturas mostraram características de fadiga muito similares para as três condições estudadas, independentemente do método de ensaio usado, o qual dá um indicativo que as modificações feitas na superfície dos CP tratados com H_3PO_4 ou HCl e um posterior tratamento com NaOH, não geram alterações importantes que refletem no desempenho à fadiga deles.

CONCLUSÕES

A alterações micro, submicro e nanométricas sobre a superfície do Ti-6Al-4V, promovidas pelo tratamentos químicos não provocaram uma diferença significativa em termos das propriedades à fadiga em comparação com a liga de titânio não tratada, como foi evidenciado pelos resultados obtidos do método escalonado de tensões e o método *staircase*. As imagens das superfície fraturadas depois dos ensaios à fadiga mostraram características similares do fenômeno de nucleação e propagação da trinca nos materiais sem tratamento, como em aqueles tratados quimicamente.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos a FAPESP - pelo financiamento da pesquisa através do projeto TEMÁTICO-processo N. 2013/05987-8, PPGCEM / UFSCar - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (Brasil), CNPq (Conselho de Investigação do Brasil), como também, ao centro de caracterização de novos materiais (CCDM/UFSCAR) pelo uso dos equipamentos empregados no desenvolvimento deste projeto.

REFERÊNCIAS

- (1) M. Geetha, a. K. Singh, R. Asokamani, a. K. Gogia, Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants - A review, *Prog. Mater. Sci.* 54 (2009) 397–425.
- (2) W. Xu, W. Hu, M. Li, C. Wen, Sol-gel derived hydroxyapatite/titania biocoatings on titanium substrate, *Mater. Lett.* 60 (2006) 1575–1578.
- (3) C.E. Wen, W. Xu, W.Y. Hu, P.D. Hodgson, Hydroxyapatite/titania sol-gel coatings on titanium-zirconium alloy for biomedical applications, *Acta Biomater.* 3 (2007) 403–410.
- (4) W. Jing, M. Zhang, L. Jin, J. Zhao, Q. Gao, M. Ren, et al., Assessment of osteoinduction using a porous hydroxyapatite coating prepared by micro-arc oxidation on a new titanium alloy, *Int. J. Surg.* (2015).
- (5) P. Kwaśniak, J. Pura, M. Zwolińska, P. Wieciński, H. Skarżyński, L. Olszewski, et al., Laser and chemical surface modifications of titanium grade 2 for medical application, *Appl. Surf. Sci.* 336 (2015) 267–273.
- (6) L. Le Guéhennec, a. Soueidan, P. Layrolle, Y. Amouriq, Surface treatments of titanium dental implants for rapid osseointegration, *Dent. Mater.* 23 (2007) 844–854.
- (7) D.P. Oliveira, a. Palmieri, F. Carinci, C. Bolfarini, Gene expression of human osteoblasts cells on chemically treated surfaces of Ti–6Al–4V–ELI, *Mater. Sci. Eng. C.* 51 (2015) 248–255.
- (8) S. Bsati, S. Yavari, M. Munsch, E. Valstar, A. Zadpoor, Effect of Alkali-Acid-Heat Chemical Surface Treatment on Electron Beam Melted Porous Titanium and Its Apatite Forming Ability, *Materials (Basel)*. 8 (2015) 1612–1625.
- (9) S. a Hacking, P. Boyraz, B.M. Powers, E. Sen-Gupta, W. Kucharski, C. a Brown, et al., Surface roughness enhances the osseointegration of titanium headposts in non-human primates., *J. Neurosci. Methods.* 211 (2012) 237–44.
- (10) G. Mendonça, D.B.S. Mendonça, F.J.L. Aragão, L.F. Cooper, Advancing dental implant surface technology – From micron- to nanotopography, *Biomaterials.* 29 (2008) 3822–3835.

- (11) L. Pazos, P. Corengia, H. Svoboda, Effect of surface treatments on the fatigue life of titanium for biomedical applications, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 3 (2010) 416–424.
- (12) C. Leinenbach, D. Eifler, Influence of oxidation treatment on fatigue and fatigue-induced damage of commercially pure titanium, *Acta Biomater.* 5 (2009) 2810–2819.
- (13) ASTM, Standard Practice for Conducting Force Controlled Constant Amplitude Axial Fatigue Tests of Metallic Materials, *Test. 3* (2002) 4–8.
- (14) International Organization for Standardization, *Metallic materials — Fatigue testing — Statistical planning and analysis of data*, 121007:2003, (2003).
- (15) A. Heiskanen, J. Emnéus, *Applications of Electrochemistry and Nanotechnology in Biology and Medicine I*, (2011).
- (16) L. Jonášová, F. a Müller, A. Helebrant, J. Strnad, P. Greil, Hydroxyapatite formation on alkali-treated titanium with different content of Na⁺ in the surface layer, *Biomaterials.* 23 (2002) 3095–101.