

FUNCIONALIZAÇÃO SUPERFICIAL DA LIGA TI-6AL-4V COM COBERTURA DE CÁLCIO E FÓSFORO DEPOSITADA POR EDM

Júnia Bicalho Duarte Rosa

Rogério Felício dos Santos

Ezequiel de Souza Costa Júnior

Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET/MG), Av. Amazonas, 5253 – Belo Horizonte/MG
junia_bicalho@hotmail.com; rogeriodemariana@yahoo.com.br; escjr50@gmail.com

Nayara Aparecida Neres da Silva

Marcelo Araújo Câmara

Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Av. Pres. Antônio Carlos, 6627 – Belo Horizonte/MG
nayaneresgpc@yahoo.com.br; marcelocamara@demec.ufmg.br

Resumo. O objetivo deste trabalho foi incorporar cálcio e fósforo à superfície da liga de titânio Ti-6Al-4V e avaliar a influência deste tratamento superficial sobre a dureza, rugosidade e resistência ao desgaste por deslizamento, tendo em vista o emprego do material em aplicações biomédicas. Para tal, equipamento de Usinagem por Descargas Elétricas foi utilizado nas polaridades positiva e negativa, buscando comparar o tratamento nas duas condições. O fluido dielétrico empregado foi uma solução iônica à base de cálcio e fósforo. A caracterização morfológica e química das superfícies foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS). As propriedades das superfícies e sub-superfícies foram avaliadas por meio de ensaio de microdureza Vickers, ensaio de rugosidade e ensaio de pino sobre disco. As análises revelaram a efetividade da técnica como processo aditivo. Os resultados de microdureza e rugosidade mostraram maior potencial da superfície usinada em polaridade negativa para a aplicação proposta. No entanto, a resistência ao desgaste indicou que a superfície usinada em polaridade positiva terá possivelmente melhor desempenho na construção de implantes ósseos.

Palavras chave: Liga de titânio. Funcionalização superficial. Integridade superficial e subsuperficial. Resistência ao desgaste por deslizamento. Deposição por EDM.

1. INTRODUÇÃO

Devido à excelente combinação de propriedades apresentada pela liga de titânio Ti-6Al-4V, esta vem sendo amplamente utilizada na construção de implantes ósseos e, por isso, modificações superficiais têm sido exploradas no intuito de obter respostas cada vez melhores em relação à osseointegração deste material (Breme, *et al.*, 2003; Lee, *et al.*, 2016). Os fosfatos de cálcio são em geral os materiais de escolha quando se trata da melhoria das propriedades de osseointegração de superfícies metálicas. Nesse caso, o metal base suporta a carga, enquanto o osso circundante ao implante se liga fortemente aos fosfatos de cálcio presentes na superfície (Breme, *et al.*, 2003; Dee, *et al.*, 2002).

Dentre as técnicas utilizadas com o objetivo de incorporar fosfatos de cálcio às superfícies metálicas, a Usinagem por Descargas Elétricas (*Electrical Discharge Machining* - EDM) tem se mostrado eficiente (Oliveira, *et al.*, 2015; Rosa, 2018). Com esta técnica, além de se obter alterações de topografia e rugosidade pelo controle dos parâmetros elétricos do processo, é possível adicionar à superfície elementos químicos desejáveis a determinadas aplicações (Lee, *et al.*, 2016; Santos, 2013). O processo EDM é caracterizado como usinagem não-convencional, no qual o princípio de funcionamento baseia-se na ocorrência de sucessivas descargas elétricas entre os eletrodos – ferramenta e peça – submersos em fluido dielétrico. Essas descargas elétricas são responsáveis por fundir e evaporar pequenas porções de material que são posteriormente ejetados da superfície do eletrodo peça (Stevens, 1998). No entanto, nem todo material que funde é ejetado e, após o processo, a superfície conta com a presença de material fundido e ressolidificado, o que torna possível que partículas que estejam diluídas no fluido dielétrico sejam incorporadas à superfície usinada. Além disso, a ocorrência das descargas elétricas e, consequentemente do fenômeno de implantação iônica, faz com que íons presentes no fluido também possam ser adicionados ao material, atingindo certa profundidade. Dessa forma, embora o processo EDM seja a princípio um processo de remoção de material, o controle dos parâmetros e variações na utilização do fluido dielétrico permitem utilizá-lo como método de tratamento da superfície e/ou processo aditivo (Santos, *et al.*, 2013; Oliveira, *et al.*, 2015; Rosa, 2018; Raslan, *et al.*, 2014).

Além de composição química adequada, a superfície do biomaterial utilizado como implante deve apresentar propriedades mecânicas, como dureza, rugosidade e resistência ao desgaste por deslizamento, compatíveis com a aplicação (Dee, *et al.*, 2002). Em geral, maiores rugosidades propiciam maior área de contato entre o material e o ambiente

biológico, acelerando o processo de osseointegração, enquanto a avaliação da resistência ao desgaste de biomateriais oferece informações importantes sobre o tempo de vida destes quando aplicados *in vivo* (Lee, *et al.*, 2016; Hyzy, *et al.*, 2016; Dumbleton, 1978).

Nesse contexto, o objetivo deste trabalho foi incorporar cálcio e fósforo à superfície da liga de titânio Ti-6Al-4V, por meio do processo EDM, e verificar a influência deste tratamento superficial sobre a microdureza, rugosidade e resistência ao desgaste por deslizamento, tendo em vista a adequação do material para aplicações biomédicas.

2. METODOLOGIA

O material utilizado neste trabalho foi a liga de titânio Ti-6Al-4V em estado recozido e acabamento retificado. Os corpos de prova foram produzidos por torneamento mecânico com 12mm de diâmetro e 9mm de altura – dimensões adequadas para permitir a realização da usinagem e posterior caracterização. Algumas amostras foram seccionadas ao meio, no sentido da altura, antes do processo EDM, de modo a permitir a análise da seção transversal.

A usinagem foi realizada em máquina EDM por penetração convencional. Grafita foi utilizada como eletrodo ferramenta e algumas adaptações foram realizadas para permitir a funcionalização superficial da liga, como utilização de cuba auxiliar e bomba centrífuga. O fluido dielétrico empregado no processo foi uma solução aquosa mista contendo íons de cálcio (0,02-0,08mol/L) e fosfato (0,01-0,06mol/L). A usinagem foi realizada nas polaridades positiva e negativa, a fim de comparar as funcionalizações produzidas em cada condição. Após a usinagem, todas as amostras foram limpas em Ultrassom (álcool etílico absoluto) e encaminhadas para as caracterizações. As amostras previamente seccionadas foram embutidas, preparadas metalograficamente e atacadas com reagente Kroll.

As caracterizações morfológica e química das superfícies usinadas foram realizadas por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

O ensaio de microdureza Vickers foi realizado na seção transversal das amostras embutidas. Três perfis de dureza foram feitos para cada amostra, num total de 3 amostras de cada condição, de modo a se obter o valor médio de dureza para cada região típica resultante do processo EDM. A carga utilizada foi 4,9N e o tempo de indentação foi 20s.

O ensaio de rugosidade foi executado em três amostras de cada condição. O *cut-off* (comprimento de amostragem) foi ajustado para 0,8mm e o número de *cut-off* utilizado foi 5. Foram medidos os parâmetros de rugosidade em Ra e Rz em quatro posições distintas e perpendiculares entre si (0°, 90°, 180° e 270°), obtendo-se então, a média aritmética.

A resistência ao desgaste por deslizamento foi analisada por meio do ensaio de pino sobre disco. Uma amostra de cada condição foi submetida ao ensaio. As amostras foram pesadas antes e após o teste em balança analítica (0,0001g), de modo com que fosse possível analisar a perda de massa relativa ao desgaste. O contra-corpo utilizado foi de metal duro, força normal de 10N e velocidade angular de 143rpm por 4000 revoluções.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização morfológica e química

Independente da polaridade utilizada, as amostras usinadas apresentaram aspecto superficial típico do processo EDM. Os mapeamentos químicos elementares por EDS das superfícies das amostras usinadas nas polaridades positiva e negativa estão mostrados nas Fig. 1 e Fig. 2, respectivamente. Nota-se a presença de cálcio e fósforo nas duas condições, o que evidencia a efetividade do processo EDM como técnica aditiva. Com base nas análises, observa-se, semi quantitativamente, maior presença de cálcio do que fósforo na superfície usinada com polaridade positiva e o contrário na superfície usinada com polaridade negativa. Tal fato se deve a direção de aceleração dos íons para cada polaridade utilizada. Com o uso da polaridade positiva, ou seja, ferramenta positiva e peça negativa, os íons de cálcio, de carga positiva, são acelerados em direção à peça e os íons fosfato são acelerados em direção à ferramenta. No entanto, parte menor dos íons fosfato é também arrastada pelo fluxo de íons positivos em direção à peça, o que explica sua presença na superfície das amostras. O contrário ocorre quando se utiliza polaridade negativa.

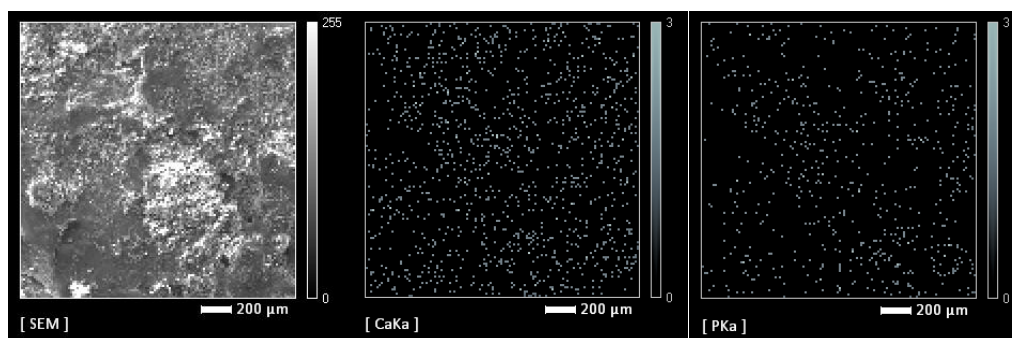


Figura 1. Mapeamento elemental por EDS da superfície de Ti-6Al-4V usinada com polaridade positiva por EDM

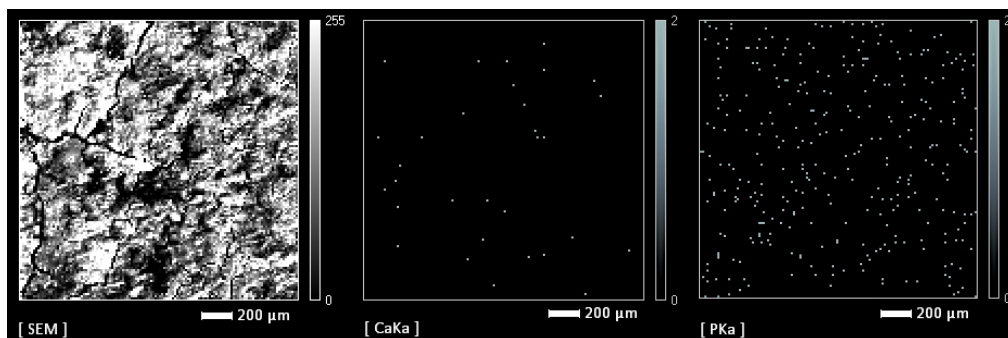


Figura 2. Mapeamento elemental por EDS da superfície de Ti-6Al-4V usinada com polaridade negativa por EDM

Os mapeamentos elementares por EDS também mostraram a presença de cálcio e fósforo na seção transversal das amostras usinadas nas duas condições. Esses elementos foram detectados de forma mais significativa na zona refundida (ZR), região mais superficial do material, de forma que a profundidade da incorporação foi considerada equivalente à espessura da ZR. Desse modo, para a polaridade positiva a profundidade verificada foi de $(100\mu\text{m} \pm 22\mu\text{m})$. Já amostras tratadas com a utilização de polaridade negativa apresentaram espessura média de $(141\mu\text{m} \pm 24\mu\text{m})$.

3.2. Análise da microdureza

Para a análise da microdureza Vickers, perfis foram traçados pela seção transversal das amostras embutidas e preparadas metalograficamente. Medidas foram obtidas para a ZR, zona termicamente afetada (ZTA) e metal base. Os resultados das medições estão mostrados na Tab. 1.

Tabela 1. Resultados dos perfis de microdureza Vickers (em HV) das amostras de Ti-6Al-4V usinadas por EDM

Regiões	Polaridade Positiva Média $\pm$ DP	Polaridade Negativa Média $\pm$ DP
ZR	797,2 $\pm$ 44,7	857,7 $\pm$ 29,0
ZTA	377,3 $\pm$ 9,3	363,4 $\pm$ 14,5
Metal base	330,2 $\pm$ 9,8	325,7 $\pm$ 8,2

Nota-se a ocorrência de discreto endurecimento na ZTA e significativo na ZR em relação ao metal base, para as duas polaridades. O aumento da dureza da ZTA e, em especial, da ZR é atribuído à têmpera provocada pelo aquecimento gerado pelas descargas elétricas seguido de resfriamento severo pela circulação do fluido dielétrico (Santos, 2013). No entanto, o aumento da dureza pode estar também relacionado à presença de óxidos, como óxidos de cálcio, na camada mais superficial das amostras (Oliveira, *et al.*, 2015).

3.3. Análise da rugosidade

As rugosidades médias – Rugosidade média aritmética R_a e Rugosidade R_z – obtidas para amostras de titânio usinadas nas polaridades positiva e negativa estão mostradas na Tab. 2.

Tabela 2. Rugosidades médias (R_a e R_z) e desvio padrão das superfícies usinadas nas polaridades positiva e negativa

Amostras	Polaridade Positiva	Polaridade Negativa
Rugosidade		
$R_a \pm \text{DP} (\mu\text{m})$	12,379 $\pm$ 1,698	17,577 $\pm$ 2,038
$R_z \pm \text{DP} (\mu\text{m})$	58,945 $\pm$ 6,463	84,775 $\pm$ 10,404

Nota-se que as amostras de titânio usinadas na polaridade negativa apresentaram valores de rugosidade R_a e R_z superiores aos encontrados para a superfície usinada em polaridade positiva. Nesse caso, a primeira provavelmente apresenta maior quantidade de poros, trincas e porções de material fundido e ressolidificado. Para a aplicação em questão, o aumento da rugosidade está relacionado à maior área superficial para interação com proteínas e maior intertravamento mecânico entre implante e tecido, o que de acordo com diversos estudos indica melhora na fixação do dispositivo utilizado (Hacking, *et al.*, 2012; Lee, *et al.*, 2016; Hyzy, *et al.*, 2016). Dessa forma, sob o ponto de vista de rugosidade superficial, a superfície usinada em polaridade negativa apresenta maior potencial para melhora do processo de osseointegração.

3.4. Análise da resistência ao desgaste por deslizamento

As curvas que relacionam coeficientes de atrito e revoluções, para as amostras usinadas nas polaridades positiva e negativa, obtidas por meio do ensaio de pino sobre disco, estão mostradas na Fig. 4. A perda de massa relativa ao desgaste por deslizamento foi verificada para cada condição. Para a amostra usinada em polaridade positiva, a perda de massa calculada foi de 0,0150g, enquanto que para a amostra usinada em polaridade negativa, a perda foi de 0,0260g.

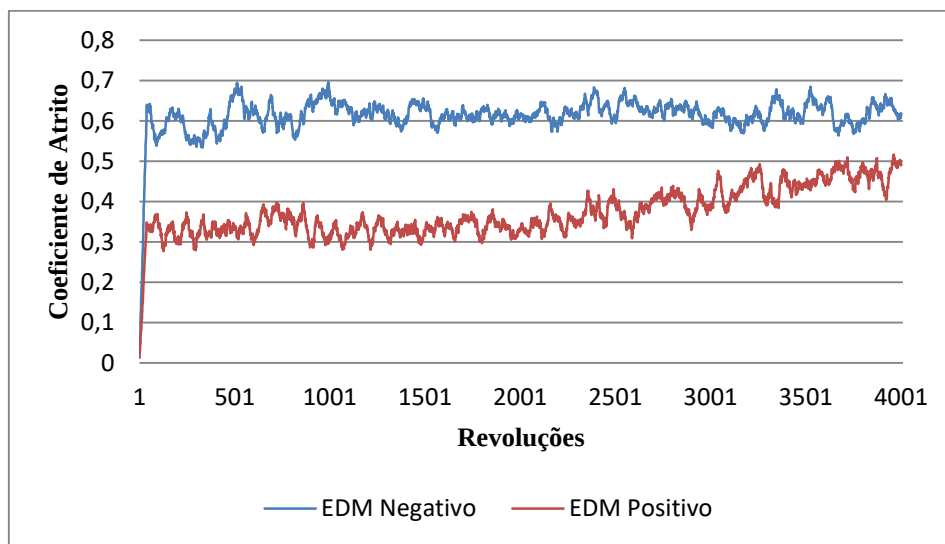


Figura 4. Resultado do ensaio de pino sobre disco para amostras usinadas nas polaridades negativa (EDM Negativo) e positiva (EDM Positivo)

Visto que as amostras apresentam a mesma composição química, pode-se dizer que o maior coeficiente de atrito verificado para a amostra usinada na polaridade negativa está relacionado à maior rugosidade superficial encontrada para esta condição. Nesse caso, mais energia é necessária para que o pino frature e/ou deforme as asperezas presentes na superfície e prossiga com o deslizamento. O maior coeficiente de atrito gerou um desgaste mais severo, verificado pela maior perda de massa nessa condição, com maior formação de debris. No entanto, enquanto que para a amostra usinada em polaridade positiva foi possível observar que o desgaste atingiu o metal base, para a amostra usinada em polaridade negativa isso não ocorre. Tal comportamento é responsável pelo coeficiente de atrito constante da amostra negativa, enquanto que para a positiva, na medida em que o pino atinge regiões mais profundas da amostra, regiões de menor dureza e sem presença de óxidos, o coeficiente de atrito aumenta. Este resultado também está possivelmente relacionado ao fato de que a amostra negativa apresenta ZR de maior espessura e dureza em relação à amostra positiva, o que provavelmente impediu que o desgaste chegasse ao metal base.

Para a aplicação proposta, a geração e acúmulo de debris podem promover reações inesperadas e prejudiciais que podem levar o implante à falha, como infecção, toxicidade e diminuição do intertravamento mecânico tecido/implante (Sargeant e Goswami, 2006). Logo, pela menor geração de debris e menor coeficiente de atrito apresentado, a superfície usinada em polaridade positiva apresenta maior potencial de utilização na construção de implantes e próteses ósseas.

4. CONCLUSÕES

Conclui-se, portanto, que a técnica EDM foi eficaz como processo aditivo, independente da polaridade utilizada. Os resultados de microdureza Vickers mostraram significativo aumento de dureza da ZR e leve aumento da ZTA em relação ao metal base, para as duas condições de usinagem. O ensaio de rugosidade mostrou que a superfície tratada na polaridade negativa apresentou maior rugosidade em relação à superfície usinada na polaridade positiva, o que pôde ser relacionado à presença de maior área superficial com potencial aumento do contato e intertravamento osso/implante. Entre as duas condições, os resultados do ensaio de pino sobre disco mostraram que a superfície usinada em polaridade positiva apresentou menor coeficiente de atrito e menor perda de massa relativa ao desgaste, fator considerado favorável em relação à aplicação estudada. Dessa forma, ensaios complementares *in vivo* devem ser realizados para que se possa determinar o peso relativo de cada propriedade no desempenho como biomaterial e, portanto, a melhor condição de tratamento superficial da liga de titânio para a construção de implantes ósseos.

5. AGRADECIMENTOS

À CAPES, FAPEMIG e CNPq pelo auxílio financeiro.

6. REFERÊNCIAS

- Breme, J., Eisenbarth, E. e Biehi, V., 2003. *Titanium and its alloys for medical applications In Titanium and titanium alloys: fundamentals and applications*. WILEY-VCH, Köln.
- Dee, K. C., Puleo, D. A. e Bízios, R., 2002. *An introduction to tissue-biomaterial interactions*. Wiley-Liss, New Jersey.
- Dumbleton, J. H., 1978. "Wear and its measurements for joint prosthesis materials". *Wear*, Vol. 49, p. 297-326.
- Hacking, S. A., Boyraz, P., Powers, B. M., Sen-Gupta, E., Kucharski, W., Brown, C. A. e Cook, E. P., 2012. "Surface roughness enhances the osseointegration of titanium headposts in non-human primates". *Journal of Neuroscience Methods*, vol. 211, p. 237-244.
- Hyzy, S. L., Cheng, A., Cohen, D. J., Yatzkaier, G., Whitehead, A. J., Clohessy, R. M., Gittens, R. A., Boyan, B. D. e Schwartz, Z., 2016. "Novel hydrophilic nanostructured microtexture on direct metal laser sintered Ti-6Al-4V surfaces enhances osteoblast response in vitro and osseointegration in a rabbit model". *Journal of Biomedical Materials Research A*, Vol. 104A, p. 2086-2098.
- Lee, B. E. J., Ho, S., Mestres, G., Ott, M. K., Koshy, P. e Granfield, K., 2016. "Dual-topography electrical discharge machining of titanium to improve biocompatibility". *Surface & Coatings Technology*, vol. 296, p.149-156.
- Oliveira, A. R., Scharf, D., Silva, L. B., Santos, R. F., Silva, E. R. e Raslan, A. A., 2015. "Enriquecimento superficial de ligas de titânio para implantes odontológicos com cálcio e fósforo pelo processo de descargas elétricas". In *Congresso Brasileiro de Engenharia de Fabricação – COBEF2015*. Salvador, Brazil.
- Raslan, A. A., Figueiredo, A. R. O., Santos, R. F., Silva, E. R. e Ruggiero, R., 2014. Método de modificação superficial de implantes de biomateriais utilizando descargas elétricas. Patente: *Privilégio de inovação*, BR 1320140041121.
- Rosa, J. B. D., 2018. *Enriquecimento superficial da liga Ti-6Al-4V com cálcio e fósforo pelo processo de usinagem por descargas elétricas*. Dissertação de mestrado, CEFET-MG, Belo Horizonte.
- Santos, R. F., 2013. *Nitreção por EDM do aço AISI 4140*. Tese de doutorado, UFU, Uberlândia.
- Sargeant, A. e Goswami, T., 2006. "Hip implants: paper v. physiological effects". *Materials & Design*, 27, p. 287-307.
- Stevens, L., 1998. *Improvement of surface quality in die-sinking EDM*. Tese de doutorado, KUL, Leuven.

7. RESPONSABILIDADE PELAS INFORMAÇÕES

Os autores são os únicos responsáveis pelas informações incluídas neste trabalho.

Surface functionalization of the Ti-6Al-4V alloy with calcium and phosphorus coverage deposited by EDM

Júnia Bicalho Duarte Rosa

Rogério Felício dos Santos

Ezequiel de Souza Costa Júnior

Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET/MG), Amazonas Avenue, 5253 – Belo Horizonte/MG
junia_bicalho@hotmail.com; rogeriodemariana@yahoo.com.br; escjr50@gmail.com

Nayara Aparecida Neres da Silva

Marcelo Araújo Câmara

Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Pres. Antônio Carlos Avenue, 6627 – Belo Horizonte/MG
nayaraneresgpc@yahoo.com.br; marcelocamara@demec.ufmg.br

Abstract: The objective of this paper was to incorporate calcium and phosphorus on the surface of Ti-6Al-4V titanium alloy and to evaluate the influence of this surface treatment on hardness, roughness and sliding wear-resistance, considering the use of the material in biomedical applications. For this, Electrical Discharge Machining equipment was used in the positive and negative polarities, seeking to compare the treatment in these two conditions. The dielectric fluid employed was an ionic solution based on calcium and phosphorus. *The morphological and chemical characterization of the surfaces was performed by SEM and EDS. The properties of the surfaces and sub-surfaces were evaluated by Vickers microhardness test, roughness test and pin-on-disk test. The analyzes revealed the effectiveness of the technique as an additive process. The microhardness and roughness results showed higher potential of the machined surface in negative polarity for the proposed application. However, wear resistance indicated that the machined surface in positive polarity will possibly have better performance in the construction of bone implants.*

Keywords: Titanium alloy. Surface functionalization. Surface and subsurface Integrity. Sliding wear-resistance. EDM deposition.

RESPONSIBILITY NOTICE

The authors are the only responsible for the printed material included in this paper.