

INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE CÁLCIO E FÓSFORO NO ENRIQUECIMENTO POR EDM DE LIGA DE TITÂNIO PARA IMPLANTES DENTÁRIOS

Hélio Reis Guimarães, heliorguimaraes@hotmail.com¹

Lucas Barcelos da Silva, lukas10barcelos@hotmail.com¹

Matthias Juge, juge.matthias@gmail.com¹

Luciano José Arantes, ljarantes@femec.ufu.br¹

¹Universidade Federal de Uberlândia, Av. João Naves de Ávila, 2121 - Santa Mônica, Uberlândia - MG, 38408-100

Resumo: O processo não tradicional de usinagem por Descargas Elétricas tem sido muito estudado e utilizado pela indústria há várias décadas. Uma das características principais desse processo de usinagem é a possibilidade de usinar materiais de elevada dureza e confeccionar peças com geometrias complexas. O titânio é um ótimo exemplo de material de elevada dureza que pode ser usinado pelo processo EDM. Esse material também é utilizado largamente na fabricação de implantes dentários. Para a indústria de implantes, uma grande preocupação reside em uma característica denominada de osteointegração. A Nitretação por EDM é um processo pelo qual íons de nitrogênio são inseridos na rede cristalina do material, sendo usinado a fim de criar uma camada superficial e subsuperficial de nitretos para aumentar dureza e resistência à fadiga do material usinado. O objetivo principal deste trabalho é o estudo da influência da concentração de cálcio e fósforo no enriquecimento de uma liga de Ti6Al4V utilizando um processo semelhante ao da Nitretação por Descargas Elétricas, mas substituindo o fluido dielétrico contendo nitrogênio por uma solução contendo íons de cálcio e fósforo. Muito pouco se sabe sobre tal tipo de enriquecimento, por isso foi utilizado três tipos diferentes de soluções e um eletrodo-ferramenta de grafite. Análises no microscópio eletrônico de varredura, ensaios de microdureza e análises de difração de raio x foram os principais testes realizados nas amostras de titânio enriquecido com cálcio e fósforo através do processo EDM. Verificou-se que há deposição superficial de cálcio e fósforo. Notou-se também que o tipo de fluido dielétrico usado tem influência sobre a deposição subsuperficial de cálcio e fósforo na peça usinada.

Palavras-chave: enriquecimento com cálcio e fósforo, usinagem por descargas elétricas, titânio Ti6Al4V, fluidos dielétricos, osteointegração.

1. INTRODUÇÃO

A deposição de cálcio e fósforo utilizando descargas elétricas produzidas no processo EDM (Electrical Discharge Machining), apresenta-se como uma promessa no que se refere à implantação de material biocompatível em uma superfície metálica. Atualmente, os implantes odontológicos, baseiam-se em travamentos mecânicos no processo de osteointegração. Este trabalho aborda a implantação de cálcio e fósforo na superfície das ligas de titânio, que por sua vez, podem facilitar o processo de osteointegração através de afinidade química do material biológico e a prótese cuja superfície possui uma camada rica em cálcio e fósforo. A nitretação por EDM é um processo pelo qual íons de nitrogênio são inseridos na rede cristalina do material, sendo usinado a fim de criar uma camada superficial e subsuperficial de nitretos para aumentar dureza e resistência à fadiga do material usinado (Yan et al, 2005; Santos, 2012).

O objetivo principal deste trabalho é avaliar a influência das proporções de soluções de cálcio e fósforo dentro do fluido dielétrico no enriquecimento superficial por cálcio e fósforo de liga de titânio. Usando um fluido dielétrico composto de cálcio e fósforo em proporções diferentes, os resultados deverão mostrar se há enriquecimento de cálcio e fósforo na superfície e/ou na subsuperfície do titânio Ti6Al4V e também mostrar qual das proporções utilizadas apresentou melhor desempenho.

2. ENRIQUECIMENTO DE CÁLCIO E FÓSFORO ATRAVÉS DO PROCESSO EDM

Implantes dentários usam como principal material o titânio por ser um elemento biologicamente neutro. A principal característica desses implantes é a osteointegração, isto é, a integração do implante no osso. O objetivo principal em relação a esses implantes de titânio é de minimizar as rejeições e alergias possíveis reforçando ao mesmo tempo a fixação do implante no osso maxilar. Os ossos dos nossos corpos são compostos em grande parte por hidroxiapatita (HA). A fórmula química dessa substância é a seguinte: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$.

A Figura 1 apresenta os dois tipos de implantes dentários principais, o cilíndrico e o cônico.



Figura 1. Implantes dentários cilíndricos (usinados).

Oliveira et al (2015) apresenta resultados de microdureza e Acabamento Superficial sobre enriquecimento com cálcio e fósforo de amostra de Ti6Al4V. A Figura 2 apresenta o procedimento e as marcas produzidas pelas indentações do ensaio Knoop da amostra de liga de titânio enriquecida com cálcio. O ensaio foi realizado com carga de 10gf (98.07mN).

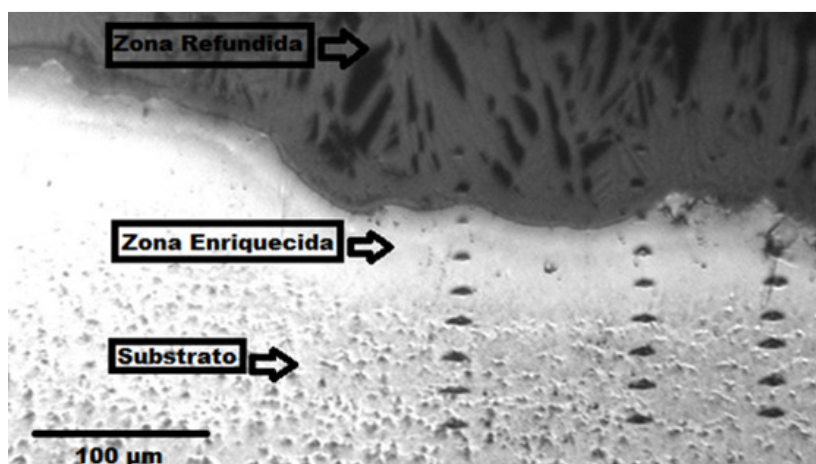


Figura 2. Microdureza Knoop da amostra de Ti6Al4V enriquecida com cálcio (Oliveira et al, 2015).

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1. Materiais dos Eletrodos Peça e Ferramenta

Durante os experimentos foi utilizado um eletrodo ferramenta de grafite, pois além do carbono já apresentar na composição da liga de titânio utilizada o mesmo é compatível com o organismo humano. O eletrodo ferramenta foi confeccionado em formato cilíndrico com o objetivo de facilitar a sua fixação no equipamento de EDM e sua fabricação, visto que a usinagem do grafite é considerada de alta dificuldade devido a sua fragilidade. Na Figura 3 é apresentado o eletrodo ferramenta utilizado durante os experimentos.

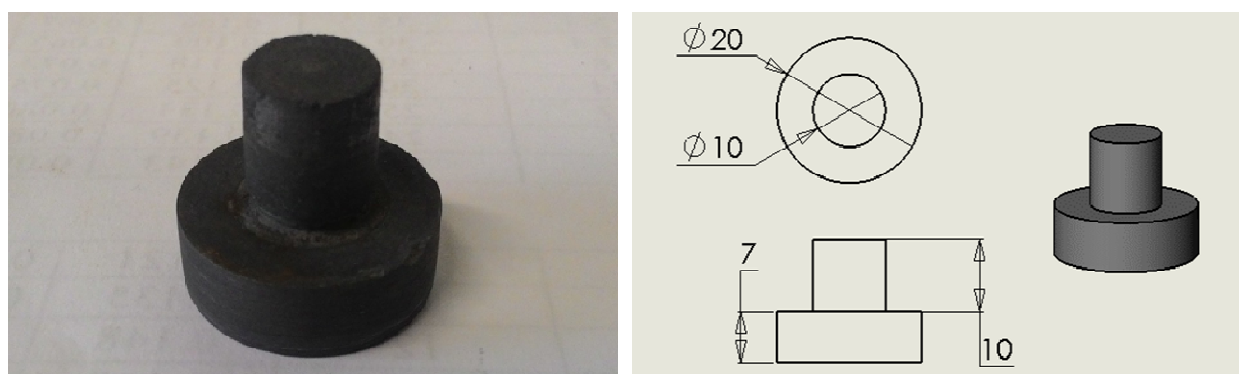


Figura 3. Eletrodo ferramenta de grafite e suas dimensões.

Já para o eletrodo peça devido a necessidade de um material que apresentasse biocompatibilidade com o organismo humano, foi utilizado uma liga de titânio ASTM F67 Gr2 por possuir uma quantidade pequena de elementos de liga.

As amostras foram fabricadas a partir de uma barra de 5 mm de diâmetro cortada em pedaços de 15 mm de comprimento, por processos de usinagem convencional. O diâmetro da amostra é menor do que o diâmetro da ferramenta devido à excessiva fragilidade do material da ferramenta no processo de fabricação de peças de pequenas dimensões. Esta característica não influencia no desempenho do processo.

3.2. Fluidos Dielétricos

Como o objetivo do experimento é encontrar a melhor proporção entre fósforo e cálcio de modo a se obter um melhor enriquecimento, foram utilizadas soluções de Ácido Fosfórico (H_3PO_4) e de Cloreto de Cálcio ($CaCl_2$) a 1 molar diluídos em água deionizada até se atingir uma solução de 0,1 molar.

A água deionizada foi obtida a partir da água potável, por meio de um aparelho deionizador. Os experimentos foram realizados com 3 concentrações distintas, sendo elas as apresentadas na Tab. (1).

Tabela 1. Soluções utilizadas durante os ensaios.

Soluções	% em volume	
	H_3PO_4	$CaCl_2$
01	90	10
02	70	30
03	50	50

Como o tamanho do íon de Ca^{3+} (0,099nm) é superior ao do íon de P^{5+} (0,038nm) em aproximadamente 160% o mesmo terá uma maior dificuldade em penetrar no material, logo não foram realizados experimentos com uma concentração de Ca superior a concentração de P.

3.3. Parâmetros de Usinagem

A escolha do regime de trabalho foi feita a fim de possibilitar a utilização dos mesmos parâmetros de EDM nos experimentos das três soluções. Para a determinação das variáveis utilizou-se o manual da ENGEMAQ 440NC, após realizar alguns testes preliminares verificou-se que o parâmetro que melhor se adequa a função foi o de desbaste médio de acordo com os ajustes da corrente possibilitados pela máquina de EDM.

A qualidade da superfície sofre uma forte influência da corrente elétrica de descarga utilizada, logo, uma melhor qualidade de superfície necessita de uma baixa corrente, pouca quantidade de material removido e com tempo de usinagem maior. Na máquina utilizada nos experimentos, o valor da corrente depende do parâmetro Transistor Standard (TS), de modo que a corrente vale 3 vezes TS.

A Tabela 2 apresenta de maneira detalhada os valores dos parâmetros utilizados para realizar os experimentos.

Tabela 2 - Parâmetros utilizados nos experimentos.

Parâmetros		Unidade
Polaridade do eletrodo ferramenta	Positiva	-
Tensão	Variável	V
Corrente	21	A
TS	7	s
Ton	200	µs
DT	92	%
Tempo de erosão	5	s
Afastamento periódico da ferramenta	2	mm
Intervalo entre tempo de erosão e afastamento periódico	0	s

3.4. Caracterização

Análises no microscópio eletrônico de varredura, ensaios de microdureza e análises de difração de raio x foram os testes realizados nas amostras de titânio enriquecido com cálcio e fósforo através do processo EDM.

Os ensaios de microdureza Vickers foram executados no microdurometro do fabricante REICHERTER-STIEFELMAYER, modelo KL-4, com cargas de 50gf (490.4mN) e 100gf (980.7mN). As indentações feitas na matriz, próximo ao centro das zonas refundidas e zonas afetadas pelo calor.

O instrumento utilizado para o projeto experimental deste trabalho é um difratômetro SHIMADZU XRD no qual a captação do feixe difratado é feita por meio de um detector de acordo com um arranjo geométrico denominado de geometria Bragg-Brentano. Com essa geometria um feixe de radiação monocromática incide em uma amostra, rotacionada de um ângulo θ , enquanto os dados são coletados por um detector que se move de 2θ . As especificações técnicas do difratômetro e os parâmetros de varredura estão descritos na Tab. (3).

Tabela 3 - Especificações técnicas e parâmetros usados na DRX 0-20.

Parâmetros		Unidade
Radiação	Cu	
Voltagem do tubo	40	kV
Corrente	30	mA
Modo de varredura	Tempo fixo	
Espaçamento	0,02°	Graus
Velocidade de varredura	2	Graus/min
Tempo de varredura por ponto	0,60	s
Ângulo inicial	40°	Graus
Ângulo final	140°	Graus

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 4 apresenta os resultados obtidos por EDX da amostra de Ti6Al4V enriquecida com cálcio e fósforo. Nota-se a presença de cálcio e fósforo como desejado. Porém, o espectro EDX apresenta um pico de cálcio bem maior do que o pico de fósforo enquanto o fluido dielétrico utilizado comporta cálcio e fósforo na proporção de 10% Ca – 90% P. A Figura 5 apresenta valor de 2,536% em peso de cálcio e 1,800% em peso de fósforo porem estes valores são localizadas no ponto de medição e não pode ser afirmado que a proporção seja essa em toda a amostra. Isso tende a mostrar a influência maior do cálcio no processo. Alumínio não foi detectado pelo fato de estar disperso e ter percentual em peso muito pequeno.

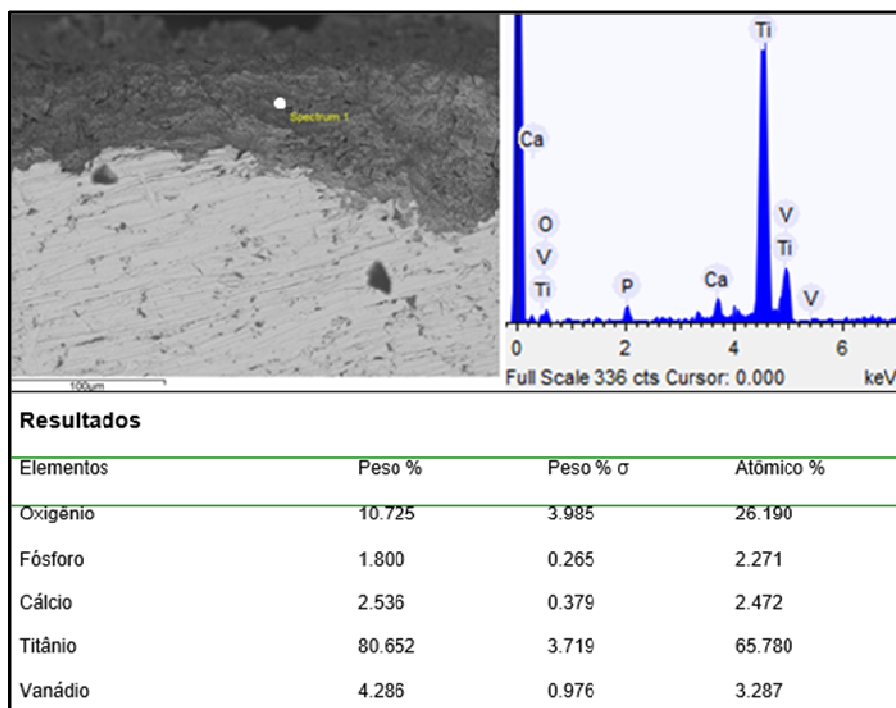


Figura 4. Imagem MEV e espectro EDX pontual na Zona Refundida da amostra de Ti6Al4V enriquecida com cálcio e fósforo (lixamento lateral).

As Figuras 5, 6 e 7 apresentam os perfis de microdureza Vickers da amostra de Ti6Al4V usinada por EDM respectivamente com os fluidos dielétrico 1 (90%P-10%Ca), 2 (70%P-30%Ca) e 3 (20%P-50%Ca).

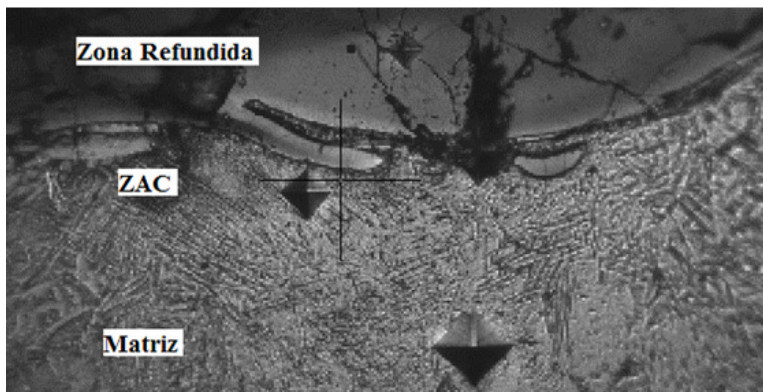


Figura 5. Perfil de microdureza Vickers (100gf, 10s) da amostra EDM de Ti6Al4V usinada com fluido dielétrico 1 (90%P-10%Ca).

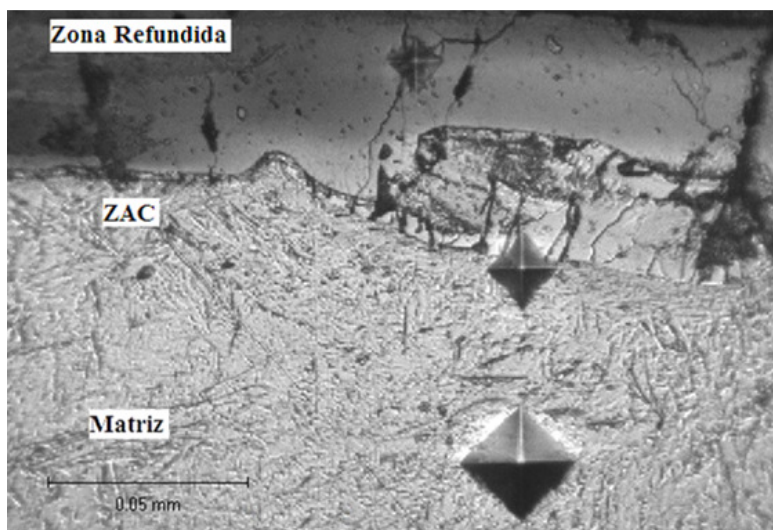


Figura 6. Perfil de microdureza Vickers (100gf, 10s) da amostra EDM de Ti6Al4V usinada com fluido dielétrico 2 (70%P-30%Ca).

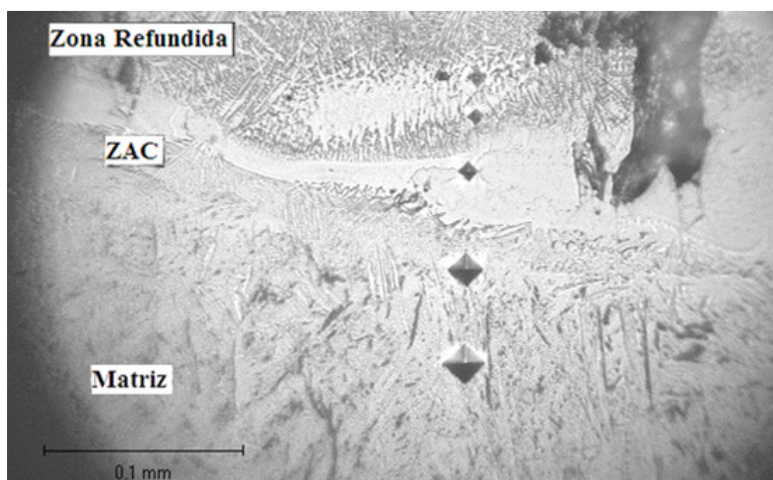


Figura 7. Perfil de microdureza Vickers (100gf, 10s) da amostra EDM de Ti6Al4V usinada com fluido dielétrico 3 (50%P-50%Ca).

A Tabela 4 mostra os resultados, em HV, dos perfis de microdureza Vickers realizados nas amostras enriquecidas via o processo de EDM com os três tipos de fluidos dielétrico, respectivamente, 90%P-10%Ca, 70%P-30%Ca e 50%P-50%Ca. Pode-se notar um ganho relativo de dureza da ZAC em relação a matriz de 232%, e um ganho relativo de dureza da Zona Refundida em relação a matriz de 695%. Esse aumento de dureza na Zona Refundida e na ZAC é similar aos resultados obtidos por Santos et al (2013) e Oliveira et al (2015). Porém, os valores de ganho relativo obtidos são maiores.

Tabela 4 - Resultados dos perfis de microdureza Vickers em amostra Ti6Al4V.

Região	Fluido 0 (Água deionizada)	Fluido 1 (90%P-10%Ca)	Fluido 2 (70%P-30%Ca)	Fluido 3 (50%P-50%Ca)
Zona Refundida	1591 ± 27,7	1655,7 ± 82,6	1587 ± 37,5	1832 ± 82
ZAC	529,6 ± 42,5	599,2 ± 66,5	501,2 ± 11,8	598,8 ± 8,9
Matriz	257,7 ± 6,5	245 ± 11,3	222,8 ± 18,7	237,3 ± 6,8

A Figura 8 ilustra o difratograma da amostra de Ti6Al4V usinada pelo processo EDM com cada um dos três fluidos dielétricos. Esse difratograma foi realizado no equipamento usando o método θ - 2θ . Foi possível analisar de 40° até 140°. Nesse intervalo, encontra-se picos da fase α do titânio. Porém, não foi possível achar picos distintos de óxidos de cálcio ou de fósforo.

Nota-se nesse difratograma que os três fluidos dielétricos apresentaram quase o mesmo espectro que a referência, Ti6Al4V usinada por EDM com água deionizada. Porém, existe duas diferenças ilustradas na Fig. (9).

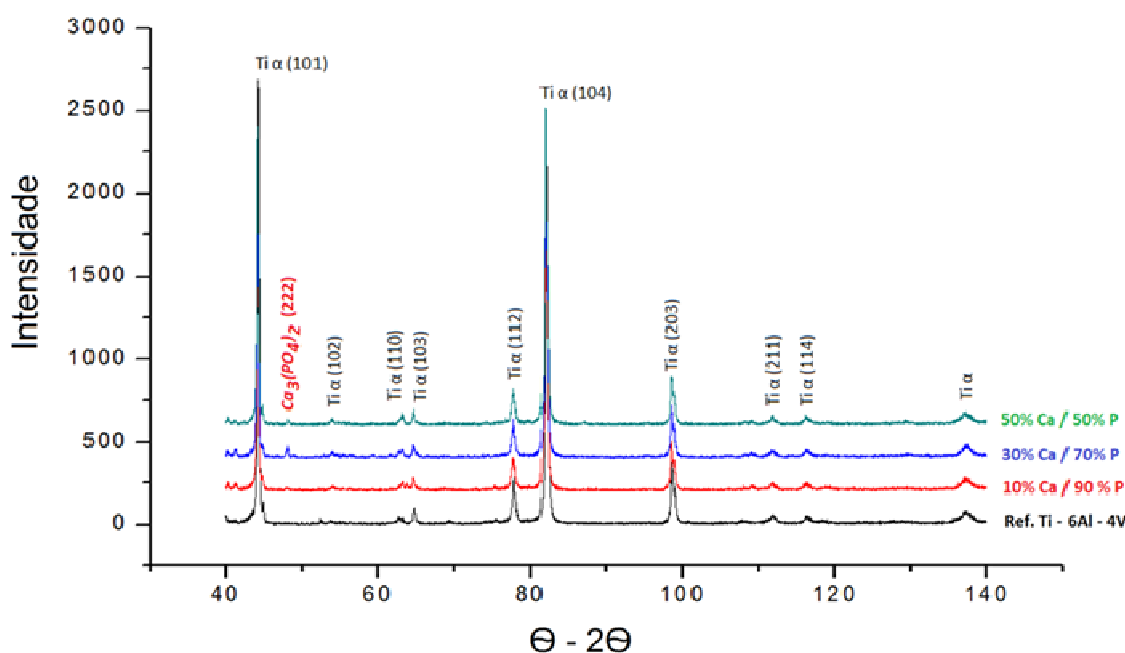


Figura 8. Difratograma da amostra de Ti6Al4V usinada por EDM com quatro diferentes tipos de fluidos dielétricos.

A primeira diferença é o desvio dos três picos de Ti α (101) usinado com cálcio e fósforo em relação ao pico de Ti α (101) de referência ilustrado na Fig. (9). Isso indica uma mudança microestrutural devido aos íons de cálcio e fósforo. De fato, fluidos dielétricos ricos em cálcio e fósforo utilizados no processo de EDM para usinar a liga de Ti6Al4V proporcionam a formação de estruturas que não aparecem no processo de EDM tradicional. Além da largura maior dos picos, nota-se a intensidade menor desses três picos em relação a referência. Isso também sugere uma modificação da rede cristalina do material de base, pois quanto maior a intensidade, mais planos estão refletindo naquela direção. Consequentemente, a intensidade do pico de referência é maior pois mais planos estão refletindo.

A segunda diferença é a presença de um pico de fosfato de cálcio de fórmula $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. O fosfato de cálcio é um dos principais componentes do osso. Nota-se que esse pico é maior no espectro da amostra de Ti6Al4V que foi usinado com o fluido dielétrico 2 (30%Ca-70%P).

Isso pode ser uma primeira indicação sobre a melhor proporção necessária para obter uma melhor osteointegração. Esse pico também mostra que os íons de cálcio e fósforo se combinam segundo o modelo RASLAN (Oliveira et al, 2015) após serem aprisionados no canal de plasma.

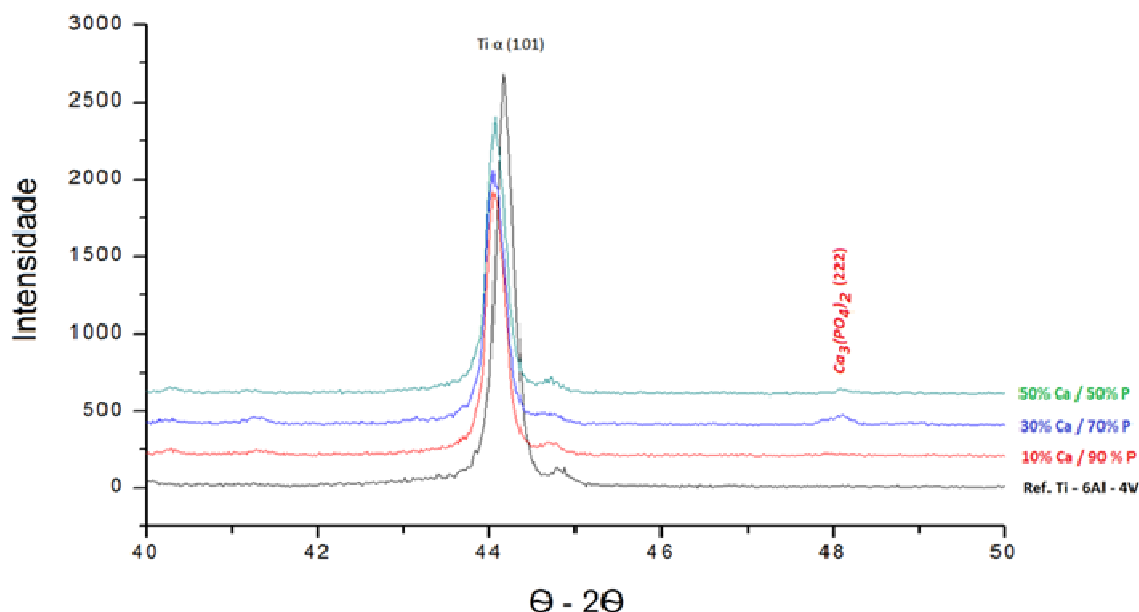


Figura 9. Ampliação dos picos de $Ti\alpha$ (101) e de fosfato de cálcio.

5. CONCLUSÕES

Com base nos ensaios realizados neste trabalho, pode-se concluir sobre o processo de enriquecimento por cálcio e fósforo por meio do EDM o seguinte:

- As descargas elétricas geradas pelo processo EDM, aplicadas sobre a superfície das amostras de titânio Ti6Al4V apresentaram um enriquecimento superficial com óxidos de cálcio e fósforo;
- A zona refundida e ZAC das amostras analisadas, demonstram possuir uma espessura de aproximadamente 40µm;
- A partir do processo realizado obteve um ganho de microdureza em relação a matriz da ordem de 232% na ZAC e de aproximadamente 695% na zona refundida.
- Nas amostras avaliadas constatou-se a formação superficial de fosfato de cálcio $Ca_3(PO_4)_2$;
- O fluido dielétrico que apresentou um melhor desempenho na formação de fosfatos de cálcio é o da solução 2 que contém 70% de Ácido Fosfórico (H_3PO_4) com 30% de Cloreto de Cálcio ($CaCl_2$).

6. REFERÊNCIAS

- Oliveira, A. R.; Scharz, D.; Silva, L. B.; Raslan, A. A.; Santos, R. F.; Silva, E. R., 2005. “Enriquecimento Superficial de Ligas de Titânio para Implantes Odontológicos com Cálcio e Fósforo pelo Processo de Descargas Elétricas”. 8º COBEF – Congresso Brasileiro de Engenharia de Fabricação. Salvador, Brasil.
- Santos, R. F. Nitretação por EDM do aço AISI 4140, 2012. 139 f. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Uberlândia.
- Santos, R. F., Silva, E. R.; Costa, H. L.; Oliveria, A. R.; Raslan, A. A., 2013. Nitriding of AISI 4140 Steel by EDM. World Tribology Congress. Torino, Italy.
- Yan, B.H., Tsai, H.C., Huang, F.Y., 2005. The Effect in EDM of a Dielectric of a Urea Solutions in Water on Modifying the surface of Titanium. International Journal of Machining Tools and Manufacture, 45 (2005) 194-200.

7. DIREITOS AUTORAIS

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo do material impresso incluído no seu trabalho.

Os trabalhos escritos em português ou espanhol devem incluir (após direitos autorais) título, os nomes dos autores e afiliações, o resumo e as palavras chave, traduzidos para o inglês e a declaração a seguir, devidamente adaptada para o número de autores.

CALCIUM AND PHOSPHORUS CONCENTRATION INFLUENCE ON ENRICHMENT OF TITANIUM ALLOY IMPLANTS BY EDM

Hélio Reis Guimarães, heliorguimaraes@hotmail.com¹
Lucas Barcelos da Silva, lukas10barcelos@hotmail.com¹
Matthias Juge, juge.matthias@gmail.com¹
Luciano José Arantes, ljarantes@femec.ufu.br¹

¹Federal University of Uberlândia, Av. João Naves de Ávila, 2121 - Santa Mônica, Uberlândia - MG, 38408-100

Abstract: *The non-traditional Electrical Discharge Machining process has been studied and used by the industry for several decades. A very important characteristic of this process is the possibility to work with high-hardness materials and produce workpiece with very complex forms. Titanium is a great example of hard material which is machined by EDM. This material is also used at a world scale to manufacture dental implants. For the dental implant industry, one of the most serious issues is the characteristic called “bone integration”. EDM process nitriding is a process used to insert ions of nitrogen inside the crystalline structure of the workpiece material in order to create superficial and subsuperficial layers of nitrides to rise hardness and fatigue resistance of the processed material. The main objective of this work is to study a Titanium alloy enrichment using the nitriding process but replacing the dielectric fluid containing nitrogen with a solution which contains ions of calcium and phosphorus. Tests with different calcium and phosphorus solution proportions were carried out using a graphite tool. Analysis in a scanning electron microscope, hardness tests and x-ray diffraction analysis were the main tests performed on the samples of titanium enriched with calcium and phosphorus through the Electrical Discharge Machining. It was found that superficial deposition of calcium and phosphorus happens. It was also noted that the type of dielectric fluid used had influence on the deposition of calcium and phosphorus in the subsurface of the workpiece.*

Key-words: *Calcium and Phosphorus Enrichment, Electrical Discharge Machining, Titanium Ti6Al4V, Dielectric fluids, bone integration.*