

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**COMPORTAMENTO EM FADIGA DA LIGA Ti-6Al-4V PARA USO BIOMÉDICO  
COM SUPERFÍCIES MODIFICADAS**

Fernanda Potomati

São Carlos-SP

2011



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**COMPORTAMENTO EM FADIGA DA LIGA Ti-6Al-4V PARA USO BIOMÉDICO  
COM SUPERFÍCIES MODIFICADAS**

Fernanda Potomati

Tese apresentada ao Programa de  
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia  
de Materiais como requisito parcial à  
obtenção do título de DOUTORA EM  
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Prof. Dr. Claudemiro Bolfarini

Co-orientador: Prof. Dr. Nelson Guedes de Alcântara

São Carlos-SP

2011



## DEDICATÓRIA

Aos meus amores Ivan, Tiago e André,  
e aos meus queridos pais

## VITAE DO CANDIDATO

Mestre em Engenharia de Materiais pela UFSCar (2006), Engenheira de Materiais pela UFSCar (2004).



MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE  
FERNANDA POTOMATI  
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO  
CARLOS, EM 09 DE SETEMBRO DE 2011.

BANCA EXAMINADORA:



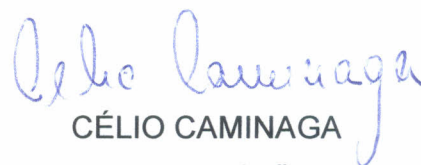
CLAUDEMIRO BOLFARINI  
ORIENTADOR

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS



WALTER JOSÉ BOTTA FILHO

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS



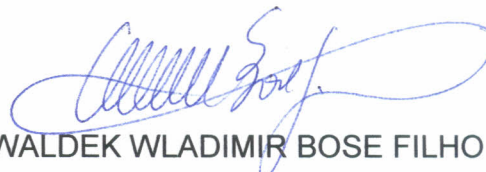
CÉLIO CAMINAGA

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE SÃO  
PAULO



RUBENS CARAM JÚNIOR

FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA – UNIVERSIDADE DE CAMPINAS



WALDEK WLADIMIR BOSE FILHO

ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS – UNIVERSIDADE DE SÃO  
PAULO





## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Claudemiro Bolfarini pela orientação, contribuindo para minha formação acadêmica e crescimento profissional.

Ao Prof. Dr. Nelson Guedes de Alcântara pela co-orientação.

Ao Eng. Dr. Enrico José Giordano, pela amizade, pela discussão no planejamento e execução dos ensaios de fadiga.

Ao Prof. Dr. Paulo Sérgio de Carvalho Pereira da Silva, pelas discussões técnicas, pela amizade, e pelo exemplo profissional e de vida.

Ao Eng. Me. Ivan Dalla Valle Epiphanyo por compartilhar sua experiência em ensaios mecânicos em implantes.

Ao IEAv-CTA, nas pessoas do Prof. Dr. Milton S. F. de Lima e Eng. Dr. José Guilherme A. B. Simões, pela viabilização e realização do processamento por laser dos corpos de prova, e ainda na pessoa do Prof. Dr. Álvaro José Damião pela realização das medidas de rugosidade.

À Dra. Laís Tossato Duarte, do Laboratório de Eletroquímica da UFSCar pelas anodizações dos corpos de prova.

Ao pessoal do Laboratório de Preparação de Amostras do CCDM da UFSCar pela ajuda na preparação dos corpos de prova, na montagem dos ensaios e aquisição das imagens por MEV.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Aos meus pais por todo o amor e apoio durante todos os desafios da vida.

Às minhas irmãs, pela torcida e carinho que sempre tiveram por mim.

Ao meu filho Tiago, por todos os momentos mágicos e por toda a doçura de seus gestos.

Ao meu filho André, por vivenciar firme e forte, bem juntinho da mamãe, as últimas fases do doutoramento.

Ao Ivan por todo apoio, paciência, dedicação e amor.



## RESUMO

Implantes com superfície modificada são usados, basicamente, para melhor promover a osseointegração, que consiste no contato direto osso/implante sem a intervenção de um tecido fibroso. As ligas de titânio, que são os materiais mais utilizados na fabricação de hastes femorais, apresentam excelente biocompatibilidade. A modificação de superfície desses materiais melhora ainda mais a osseointegração. O desenvolvimento e o estudo de novos processos de modificação de superfície são bastante dinâmicos e geralmente concentram-se em estudos biológicos, como, por exemplo, o crescimento celular sobre a superfície modificada. Os estudos de engenharia e propriedades dos implantes com superfície modificada não acompanham a rapidez com que os processos de modificação são desenvolvidos e avaliados quanto à resposta biológica. Sendo a fadiga propriedade determinante na utilização de um implante, esse trabalho tem como objetivo estudar o comportamento em fadiga da liga Ti-6Al-4V submetida a processos ainda em estudo; modificação por laser e oxidação anódica. Para tanto, foram realizados ensaios de fadiga para obtenção de curvas Tensão x Número de ciclos (curvas SxN), de corpos de prova polidos e com superfície modificada. Técnicas de microscopia eletrônica de varredura e de medidas de rugosidade foram utilizadas para caracterização das superfícies. Como resultado, a modificação por anodização, para os parâmetros utilizados, não alterou o comportamento em fadiga da liga Ti-6Al-4V. Ao contrário da oxidação anódica, a modificação da superfície por laser realizada neste trabalho diminuiu em cerca de 30% o limite de resistência à fadiga da liga.

**Palavras-chave:** Titânio; Fadiga; Modificação de Superfície; Rugosidade



## FATIGUE BEHAVIOR OF SURFACE-MODIFIED Ti-6Al-4V ALLOY FOR MEDICAL APPLICATIONS

### ABSTRACT

Surface modification in implants is used, basically, to improve osseointegration, which is defined as the intimate contact between bone and implant material, without a soft tissue layer in the bone/implant interface. Titanium alloys, which are the most commonly used materials in the fabrication of hip stem, have an excellent biocompatibility. The surface modification of these materials can lead to a better osseointegration. The developments and studies of new modification processes are very dynamic and often related to biological aspects, for example, cellular growth on the modified surface. Studies regarding engineering and properties of the implant with modified surface are not up to date with the quickness of new processes developments and evaluation of these processes on cellular response. Since fatigue is a determinant property of implants, this study aims to evaluate the fatigue behavior of Ti-6Al-4V alloy with modified surfaces by laser and anodic oxidation. Thus, axial fatigue tests were performed to obtain SxN curves (Stress x number of cycles) of cylindrical specimens, in the polished and surface treated conditions. Roughness measurements and scanning electron microscopic (SEM) were used to characterize the features of the modified surface. As a result, the modification by anodic oxidation, for the parameters used, did not affect the fatigue behavior of Ti-6Al-4V alloy. Unlike anodic oxidation, the laser surface modification performed in this work decreases by about 30% the limit of fatigue strength of the alloy.

**Keywords:** Titanium; Fatigue; Surface Modification; Roughness



## ÍNDICE DE ASSUNTOS

BANCA EXAMINADORA.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
SUMÁRIO.....	ix
ÍNDICE DE TABELAS.....	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xv
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES.....	xix
1 INTRODUÇÃO .....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	5
2.1 O titânio e suas ligas como biomateriais.....	5
2.1.1 Propriedades do titânio e suas ligas (como biomaterial) .....	6
2.1.1.1 Resistência à corrosão .....	6
2.1.1.2 Biocompatibilidade .....	7
2.1.1.3 Osseointegração (bioadesão) .....	9
2.1.1.4 Propriedades Mecânicas, Processamento e Viabilidade Econômica ..	10
2.1.2 Metalurgia da liga Ti-6Al-4V .....	11
2.1.2.1 Diagrama de fases e transformação de fases .....	11
2.1.2.2 Classificação das ligas de titânio .....	15
2.1.2.3 Processamento e microestrutura da liga Ti-6Al-4V .....	17
2.2 Propriedade de Fadiga da Liga Ti-6Al-4V.....	21
2.2.1 Influência de tratamentos superficiais na fadiga .....	23
2.3 Modificação da superfície de implantes ortopédicos .....	26
2.3.1 Modos de fixação do implante.....	26
2.3.2 Finalidade da modificação da superfície.....	27
2.3.3 Processos de modificação da superfície .....	28
2.3.3.1 Texturização.....	29
2.4 Modificação da superfície por laser.....	31

2.4.1 Interação Laser - Matéria.....	31
2.4.2 Resposta do material à radiação laser.....	32
2.4.2.1 Processos ativados termicamente.....	33
2.4.2.2 Fusão da superfície.....	33
2.4.2.3 Ablação.....	34
2.4.3 Aplicação do laser em biomateriais.....	37
2.5 Modificação da superfície por oxidação anódica (anodização) .....	38
2.5.1 Anodização do titânio por oxidação por micro-arco.....	38
2.5.2 Aplicação da anodização em biomateriais.....	40
3 MATERIAIS E MÉTODOS .....	43
3.1 Descrição das atividades desenvolvidas .....	43
3.1.1 Usinagem dos corpos-de-prova de fadiga .....	44
3.1.1.1 Caracterização da matéria prima.....	44
3.1.1.2 Usinagem.....	45
3.1.2 Polimento dos corpos-de-prova de fadiga.....	46
3.1.3 Anodização da superfície dos corpos de prova.....	47
3.1.4 Modificação por laser da superfície dos corpos de prova.....	48
3.1.5 Caracterização das superfícies.....	50
3.1.5.1 Microscopia eletrônica de varredura.....	50
3.1.5.2 Rugosidade da superfície .....	51
3.1.5 Ensaio de fadiga.....	52
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	55
4.1 Matéria-prima .....	55
4.2 Caracterização das superfícies modificadas.....	56
4.2.1 Microscopia eletrônica de varredura .....	56
4.2.1.1 Superfície anodizada.....	58
4.2.1.2 Superfície modificada por laser.....	60
4.2.2 Rugosidade .....	63
4.2.2.1 Parâmetro Ra.....	63
4.2.2.2 Parâmetros Rt, Rz, Rp e Rv.....	68



4.3 Fadiga: ensaios e análise das fraturas.....	71
5 CONCLUSÕES.....	95
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	97
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	99
APÊNDICE A.....	109



## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 – Potencial crítico de oxidação de biomateriais metálicos em solução <i>Hank</i> e repassivação em 0,9% NaCl (pH=7,4). [43].....	7
Tabela 2.2 – Constante dielétrica de produtos de corrosão primária de biomateriais metálicos [43]. .....	8
Tabela 2.3 – Propriedades mecânicas nominais de alguns biomateriais metálicos [43].....	10
Tabela 2.4 – Propriedades mecânicas das principais ligas de titânio [19].....	17
Tabela 2.5 – Parâmetros de processamento mais importantes e características microestruturais resultantes, para microestruturas totalmente equiaxiais [42] .....	20
Tabela 2.6 – Influência da propriedade superficial sobre a fadiga.....	24
Tabela 2.7 – Processos de texturização de superfície aplicados aos implantes [1].....	30
Tabela 3.1 – Parâmetros utilizados no processo de oxidação da superfície....	47
Tabela 3.2 – Parâmetros utilizados na modificação da superfície por laser.....	49
Tabela 4.1 – Resultados de análise química e tração da matéria prima.....	55
Tabela 4.2 – Resultados obtidos para o parâmetro Ra para os corpos de prova polido, anodizado e modificado por laser.....	63
Tabela 4.3 – Valores de Ra encontrados na literatura para anodização e modificação por laser do titânio e suas ligas para uso biomédico.....	67
Tabela 4.4 – Resultados obtidos para os parâmetros Rt, Rz, Rp e Rv para os corpos de prova polido, anodizado e modificado por laser.....	69
Tabela 4.5 – Resultados do ensaio de fadiga dos corpos de prova polidos, anodizados e modificados por laser.....	71
Tabela 4.6 – Resultados encontrados na literatura para o desempenho em fadiga de vários processos de modificação da superfície do titânio e suas ligas para uso biomédico.....	73

Tabela 4.7 – Síntese dos aspectos observados sobre as superfícies de fratura dos corpos de prova rompidos no ensaio de fadiga..... 86

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 – (A) Ilustração de prótese femoral implantada [40] e (B) haste femoral com superfície porosa [41].....	5
Figura 2.2 – Influência dos elementos de liga sobre o diagrama de fases das ligas de titânio (esquema ilustrativo) [42] .....	12
Figura 2.3 – Microestrutura lamelar de $\alpha + \beta$ da liga de Ti-6Al-4V lentamente resfriada a partir do campo $\beta$ : a) microscopia ótica; b) microscopia eletrônica de transmissão [42].....	14
Figura 2.4 – Secção de um pseudo-binário diagrama de fase $\beta$ -isomorfo (esquemáticamente) [42].....	15
Figura 2.5 – Esquema ilustrativo das rotas de processamento para microestruturas totalmente equiaxiais de ligas $\alpha + \beta$ : (A) resfriada lentamente da temperatura de recristalização; (B) com recristalização a baixas temperaturas [42].....	18
Figura 2.6 – Microestrutura equiaxial da liga Ti-6Al-4V obtida da recristalização a baixas temperaturas [42].....	20
Figura 2.7 – Microestrutura <i>mill-annealed</i> de uma chapa da liga Ti-6Al-4V [42].....	21
Figura 2.8 – Comportamento em fadiga de alto ciclo ( $R = -1$ ) da liga Ti-6Al-4V: a) influência da largura da lamela (microestrutura lamelar); b) influência do tamanho de grão $\alpha$ (microestrutura equiaxial); c) influência da largura da lamela (microestrutura bimodal) [48].....	22
Figura 2.9 – Representação dos eventos na interface implante/osso [50].....	27
Figura 2.10 – Processos (e suas escalas de tempo associadas) que ocorrem no alvo na absorção do pulso do laser [51].....	32
Figura 2.11 – Ilustração esquemática da formação de uma cratera após o tratamento laser [1].....	35
Figura 2.12 – Ilustração esquemática da ejeção de pluma na interação do laser com substrato [1].....	36

Figura 2.13 – Esquema ilustrativo de uma célula de oxidação anódica, com as principais reações envolvidas na anodização do titânio. Imagem modificada de < <a href="http://pt.wikipedia.org">http://pt.wikipedia.org</a> >.....	39
Figura 3.1 – Fluxograma das atividades desenvolvidas.....	43
Figura 3.2 – Corpo de prova, conforme norma ASTM E466 [52], para tratamento por laser, para ensaio de fadiga. Dimensões em mm.....	45
Figura 3.3 – Esquema, conforme norma ASTM E466 [52], dos corpos de prova polidos e para tratamento por anodização, para ensaio de fadiga. Dimensões em mm.....	45
Figura 3.4 – Foto da célula eletroquímica utilizada, com indicação do eletrodo de trabalho (amostra) e do contraeletrodo.....	48
Figura 3.5 – Foto de um dos corpos de prova após modificação da superfície por oxidação eletroquímica.....	48
Figura 3.6 – Aplicação do laser sobre um dos corpos de prova.....	50
Figura 3.7 – Corpo de prova ao final da modificação da superfície por laser..	50
Figura 3.8 – Definições gráficas dos parâmetros; a) Ra – rugosidade média; b) Rt – altura total do perfil; c) Rz – altura máxima do perfil; d) Rp – altura máxima do pico do perfil e Rv – profundidade máxima do vale do perfil [60]..	52
Figura 3.9 – a) Equipamento de fadiga utilizado; b) Detalhe do corpo de prova preso ao dispositivo.....	53
Figura 4.1 – Microestrutura da liga Ti-6Al-4V usada na confecção dos corpos de prova de fadiga: microestrutura equiaxial com fina dispersão das fases $\alpha$ e $\beta$ . a) Longitudinal. b) Transversal. Aumento nominal 500x. Ataque: Kroll.....	56
Figura 4.2 – Vista de topo, por MEV, das superfícies dos corpos de prova: a) e b) anodização; c e d) modificação por laser.....	57
Figura 4.3 – Superfície de fratura do ensaio de fadiga de um corpo de prova anodizado, na qual observa-se com bastante clareza a camada anodizada e sua espessura.....	59

Figura 4.4 – Exemplos de topografias obtidas pela modificação superficial por laser por diversos autores.....	62
Figura 4.5 – Perfil de rugosidade: a) corpo de prova polido; b) corpo de prova anodizado; c) corpo de prova modificado por laser.....	66
Figura 4.6 – Superfície modificada pelo laser vista de um corte longitudinal ao corpo de prova, relacionada ao perfil de rugosidade medido.....	68
Figura 4.7 – Curvas SxN, R = 0,1, dos corpos de prova polidos, anodizados e modificados por laser.....	72
Figura 4.8 – Superfície de fratura de corpo de prova rompido no ensaio de fadiga. CP P4 – 905,0 MPa, rompeu com 35 772 ciclos.....	75
Figura 4.9 – Alvéolos ( <i>dimples</i> ) na região de ruptura final, indicada pelo número “1” na Figura 4.8a.....	76
Figura 4.10 – Início de fadiga a) subsuperficial e b) interno dos corpos de prova polidos P8 e P9, respectivamente.....	77
Figura 4.11 – Superfície de fratura de corpo de prova rompido no ensaio de fadiga. CP P9 – 855,0 MPa, rompeu com 4 773 660 ciclos.....	78
Figura 4.12 – Fratura de fadiga em liga de Ti-6Al-4V: a) quando $\Delta K$ ainda é baixo (trinca pequena e baixas tensões) e b) quando $\Delta K$ é alto (trincas maiores e tensões mais altas) [74].....	79
Figura 4.13 – Superfície de fratura de corpo de prova rompido no ensaio de fadiga. CP A4 – 905,0 MPa, rompeu com 76 328 ciclos.....	80
Figura 4.14 – Superfície de fratura de corpo de prova rompido no ensaio de fadiga. CP A8 – 880,0 MPa, rompeu com 3 394 487 ciclos.....	81
Figura 4.15 – Superfície de fratura de corpo de prova rompido no ensaio de fadiga. Exemplos de pontos múltiplos de nucleação em corpos de prova modificados por laser.....	82
Figura 4.16 – Superfície de fratura de corpo de prova rompido no ensaio de fadiga. CP L4 (ver Tabela 4.5) – 681,5 MPa, rompeu com 68 787 ciclos.....	83

Figura 4.17 – Região de início da trinca vista a partir da superfície anodizada do corpo de prova. CP A4 (905,0 MPa; 76 328 ciclos).....	84
Figura 4.18 – Região de início da trinca vista a partir da superfície modificada por laser do corpo de prova. CP L2 (722,1 MPa; 42 453 ciclos)...	85
Figura 4.19 – Nucleação subsuperficial de uma trinca de fadiga em uma amostra de Ti-6Al-4V submetida ao tratamento de <i>shot peening</i> [42].....	88
Figura 4.20 – Imagem por MEV de corte longitudinal de um corpo de prova modificado por laser. Ataque: Kroll.....	90
Figura 4.21 – Vista de topo da superfície modificada por laser do corpo de prova L1 (tensão máxima de 681,5MPa, rompido com 68 787 ciclos). Nota-se a presença de várias trincas nucleadas ao longo do corpo de prova.....	91
Figura 4.22 – Vista de topo da superfície modificada por laser do corpo de prova L1 (tensão máxima de 681,5MPa, rompido com 68 787 ciclos). Trinca de fadiga nucleada, seguindo as “rachaduras” da camada de óxido.....	92
Figura A.1 – Área de varredura do equipamento de rugosidade: a) corpo de prova polido; b) corpo de prova anodizado; c) corpo de prova modificado por laser.....	109
Figura A.2 – Imagem 3D da área de varredura realizada pelo equipamento de rugosidade: a) corpo de prova polido; b) corpo de prova anodizado; c) corpo de prova modificado por laser.....	110



## SÍMBOLOS E ABREVIações

CCC – cúbico de corpo centrado

d – espessura final do óxido anódico

E – módulo de elasticidade

ELI – extra low interstitial

F – Fluência do laser

fs – fentossegundos

HC – hexagonal compacto

$K_f$  – fator entalhe

$K_t$  – fator de concentração de tensão

LE – limite de escoamento

lm – percurso de medição / comprimento de avaliação

LRT – limite de resistência

LSP – laser shock processing

MAO – micro arc oxidation

ns – nanossegundo

ps – picossegundo

PMMA – polimetilmetacrilato

R – razão entre força mínima e máxima de um ciclo de fadiga

Ra – rugosidade média

RMS – root mean square

Rp – altura máxima do pico do perfil de rugosidade

Rt – altura total do perfil de rugosidade

Rv – profundidade máxima do vale do perfil de rugosidade

Rz – altura máxima do perfil de rugosidade

Sa – rugosidade superficial média

ZAT – zona afetada termicamente

$t_{0,05}$  – tempo para crescimento do óxido

$t_e$  – tempo de repassivação

xx

$U$  – potencial aplicado numa célula eletrolítica

$\alpha$  – alfa

$\alpha'$  – martensita hexagonal

$\alpha_p$  – alfa prévia

$\beta$  – beta

$\Delta K$  – fator de intensidade de tensão

$\varepsilon$  – constante dielétrica

$\lambda_L$  – comprimento de onda

$\sigma_a$  – amplitude de tensão

$\sigma_f$  – limite de resistência à fadiga

$\tau_E$  – tempo de equilíbrio

$\tau_L$  – duração do pulso

$\tau_M$  – tempo de ocorrência de modificações estruturais

## 1 INTRODUÇÃO

Os biomateriais, uma vez implantados, provocam inúmeras reações no meio biológico em que estão inseridos. Poucos segundos após a implantação, água, biomoléculas, e íons dissolvidos estão ao redor do implante. O processo de pós-operatório inicia-se com a mudança na composição do fluido biológico ao redor do implante e pela adsorção de uma camada de biomoléculas. Em seguida, um desses três processos poderá ocorrer: (1) formação de novas células ósseas sobre a superfície do implante, levando à osseointegração; (2) resposta inflamatória do corpo humano, rejeitando o implante; ou (3) movimentos do implante, permitindo a formação de um tecido fibroso, ao invés da interface óssea, impedindo a osseointegração [1, 2].

A osseointegração é um ancoramento mecânico entre implante e osso, e ocorre quando há contato direto entre o osso e o implante, sem a intervenção de um tecido mole (tecido fibroso). Estudos comprovam que as características superficiais do implante, como microtextura e composição química, têm papel fundamental para que ocorra a osseointegração efetiva [1, 2].

O titânio e suas ligas sempre apresentam em suas superfícies uma camada de oxidação ( $\text{TiO}_2$ ), que além de proteger o metal da corrosão, também permite a ligação de grupos hidroxila ( $\text{HO}^-$ ) e, mais interessante, de aminoácidos, que produzem uma ligação entre o osso e o implante [3]. Porém, o titânio e os ossos são sempre separados por uma camada fina não mineral, e uma adesão real do titânio e do osso não é observada; a ligação associada à osseointegração é a interligação mecânica entre as irregularidades da superfície do titânio e os poros dos ossos [4, 5].

Assim, a modificação de superfície do titânio e suas ligas tem como propósito facilitar essa interligação mecânica, melhorando ainda mais a osseointegração e biocompatibilidade, mantendo as propriedades do material do substrato [1].

Dependendo do mecanismo de formação da camada modificada, os processos de modificação de superfície podem ser mecânicos, químicos ou físico-

químicos [4]. A modificação de superfície pode ser trabalhada de duas maneiras, a primeira é alterando a superfície, química e/ou fisicamente, do próprio implante. A outra trata da aplicação de recobrimentos na superfície do implante metálico com outro material, geralmente um cerâmico (hidroxiapatita ou *bioglass*) [1, 6].

Atualmente, os métodos empregados na fabricação de implantes com superfície modificada são a deposição de hidroxiapatita por plasma [6] e o jateamento da superfície. Os estudos relacionados a esses dois métodos são bastante numerosos e abrangem tanto a biologia (crescimento ósseo, interface implante/osso) [5, 7-13] quanto as propriedades mecânicas do implante com superfície modificada, incluindo o comportamento em fadiga [14-17].

No caso de implantes com superfície modificada, submetidos a altas solicitações de carregamento, por exemplo, as próteses de quadril e joelho, o efeito da modificação da superfície sobre a vida em fadiga torna-se um fator preocupante, que deve ser considerado [14, 18].

Foi demonstrado [14,16] que o comportamento em fadiga do material do implante pode ser fortemente influenciado pelo processo de modificação de superfície empregado.

Estudos indicam queda na resistência à fadiga de ligas de titânio submetidas a alguns processos de modificação de superfície. *Leinenbach et al.* [16] verificaram a diminuição da resistência à fadiga da liga Ti-6Al-4V, quando submetida aos tratamentos de jateamento e oxidação térmica; para oxidação anódica não houve alteração da resistência à fadiga. Outro trabalho, também para a liga Ti-6Al-4V, desta vez submetida ao tratamento *deep coating* para deposição de camada bioativa de cerâmica, registrou queda na resistência à fadiga devido ao tratamento térmico empregado no processo de deposição da camada, com posterior recuperação da propriedade quando a liga, já recoberta, foi submetida a um recozimento [14]. *Longe et al.* [19] apresentaram o efeito da preparação da superfície sobre as propriedades de fadiga de ligas de titânio  $\alpha/\beta$ ; para as mesmas condições de ensaio, pode haver reduções de 20% a 80% no limite de resistência à fadiga, dependendo das condições de modificação da superfície.

Novos processos de modificação de superfície são elaborados constantemente, de maneira dinâmica, e os processos desenvolvidos são numerosos [4]. Quanto à modificação do titânio e suas ligas pelos processos de laser e oxidação eletroquímica, podem ser encontrados atualmente, diversos estudos, principalmente em relação ao desempenho biológico [20-30] e à caracterização da camada modificada [1, 4, 22, 23, 26, 31-37]. Estes trabalhos têm demonstrado que tanto o laser quanto a oxidação eletroquímica são bastante promissores no desempenho biológico, e que obtém respostas bastante positivas quanto à melhora da osseointegração e biocompatibilidade do titânio e suas ligas. No entanto, o comportamento em fadiga desses materiais, depois de submetidos a esses processos, foi pouco estudado [16, 38, 39]. A revisão indicou que não há publicações sobre estudos de fadiga da liga Ti-6Al-4V modificada por laser, para aplicação em implantes ortopédicos.

Enquanto os estudos do ponto de vista biológico avançam para cada novo processo de modificação de superfície, com várias simulações *in vitro* e *in vivo*, os estudos de engenharia e propriedades do biomaterial não acompanham as variações das modificações superficiais.

Tendo em vista a importância em conhecer as propriedades de fadiga dos materiais empregados na fabricação dos implantes, este trabalho tem como objetivo:

*Verificar a influência dos processos de modificação de superfície por laser e por oxidação anódica sobre as propriedades de fadiga da liga de titânio Ti-6Al-4V, registrando como e o quanto as propriedades de fadiga dessa liga podem sofrer variações.*

Ainda, como objetivos específicos, tem-se:

*Demonstrar, a partir das curvas SxN, se a modificação por laser da superfície melhora ou piora a propriedade de fadiga do Ti-6Al-4V quando comparada à superfície polida;*

*Demonstrar, a partir das curvas SxN, que a oxidação anódica da superfície, com os parâmetros utilizados neste trabalho, não alteram significativamente,*

*assim como outros parâmetros utilizados na literatura, a propriedade de fadiga do Ti-6Al-4V quando comparada à superfície polida.*

A partir de então, esses dados sobre as propriedades de fadiga da liga Ti-6Al-4V com superfície modificada podem servir como orientação para a boa aplicação desses dois processos e na escolha de parâmetros, evitando procedimentos que coloquem em risco a integridade do implante durante sua utilização.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 O titânio e suas ligas como biomateriais

Os biomateriais são materiais naturais ou artificiais, usados na fabricação de implantes, para repor a perda ou a estrutura biológica doente, restaurando a forma e função. Podem ser aplicados em diferentes partes do corpo humano como válvulas artificiais do coração, *stents* em vasos sanguíneos, substituição de articulações (ombro, joelho, quadril, cotovelo), correção de traumas ósseos (fraturas), todo tipo de trauma ou disfunção da coluna e ainda nos casos de câncer ósseo [2]. A Figura 2.1 ilustra o implante que substitui a articulação do quadril.

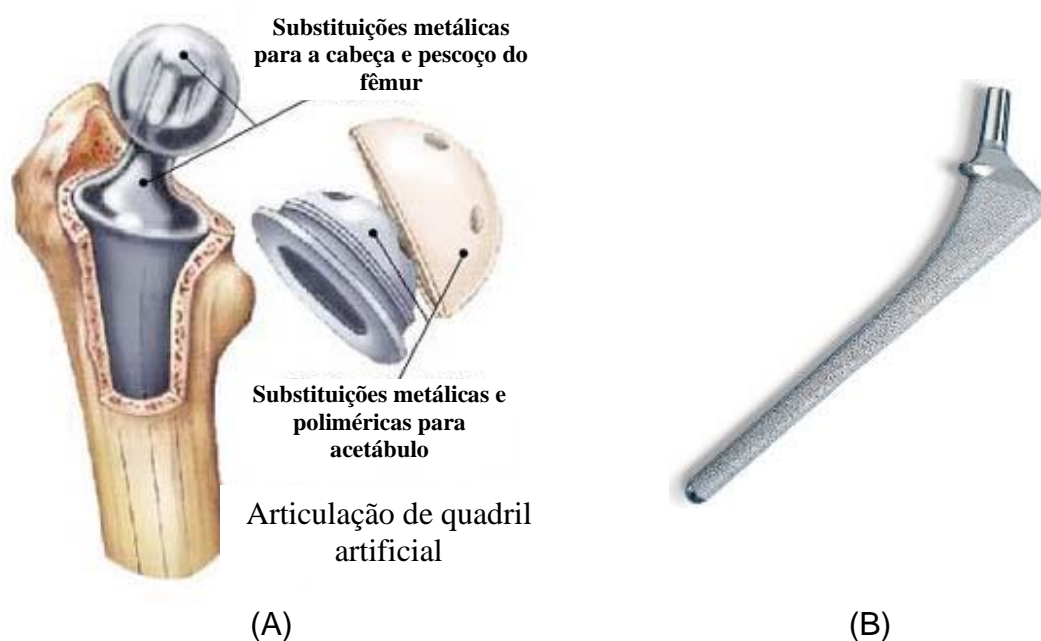


Figura 2.1 (A) Ilustração de prótese femoral implantada [40] e (B) haste femoral com superfície porosa [41].

A aplicação do titânio na área biomédica é muito bem estabelecida. O titânio e suas ligas reúnem todo o conjunto de propriedades requeridas a um biomaterial, melhor do que os demais metais (aço inoxidável, ligas CoCr, nióbio-cp e tântalo-cp) aplicados nessa área [42].

### **2.1.1 Propriedades do titânio e suas ligas (como biomaterial)**

As propriedades requeridas a um biomaterial são: resistência à corrosão, biocompatibilidade, osseointegração (bioadesão), propriedades mecânicas favoráveis (por exemplo, módulo de elasticidade próximo ao do osso e resistência à fadiga de acordo com a intenção da aplicação), processamento e viabilidade econômica [42, 43].

#### **2.1.1.1 Resistência à corrosão**

Sob condições normais, o fluido corporal humano, isto é, uma solução de 0,9% de NaCl, apresenta pH de cerca de 7,4. Mudanças no pH podem ser provocadas pela cirurgia, resultando num aumento para 7,8 seguido por uma queda para 5,5. Após alguns dias, o valor normal de 7,4 é restabelecido. A Tabela 2.1 apresenta os valores do potencial crítico de corrosão de vários biomateriais metálicos em solução de *Hank* (solução de diversos sais, podendo conter ainda aminoácidos, vitaminas, entre outros componentes, usada para crescimento celular – pH 8,0), nota-se que o titânio puro e a liga Ti-6Al-4V estão entre os metais de melhor desempenho. Além do potencial crítico de corrosão, o tempo de repassivação também é muito importante, pois a camada passivada pode sofrer dano mecânico causado por *fretting* de metal contra metal (sistema placa/parafuso) ou pelos instrumentos usados durante a cirurgia. Os valores para o tempo de repassivação,  $t_e$ , e para o crescimento do óxido,  $t_{0,05}$ , são apresentados na Tabela 2.1. Comparado aos demais materiais, o crescimento de óxido do Ti-cp e de suas ligas está entre os mais acelerados [43].



Tabela 2.1 Potencial crítico de oxidação de biomateriais metálicos em solução *Hank* e repassivação em 0,9% NaCl (pH=7,4). [43]

	Potencial de corrosão (V)	Tempo de repassivação (msec)		Tempo para crescimento do óxido (msec)	
		$t_e$		$t_{0,05}$	
		-0,5 V	+0,5V	-0,5V	+0,5V
<b>FeCrNiMo (316L)</b>	0,2-0,3	> 72 000	35,0	>> 72 000	> 6 000
<b>CoCr (bruto de fusão)</b>	+0,42	44,4	36,0	>> 6 000	> 6 000
<b>CoNiCr (trabalhado)</b>	+0,42	35,5	41,0	> 6 000	5 300
<b>Ti-6Al-4V</b>	+2,00	37,0	41,0	43,4	45,8
<b>Ti-cp</b>	+2,40	43,0	44,4	47,4	49,0
<b>Ta-cp</b>	+2,25	41,0	40,0	43,0	45,0
<b>Nb-cp</b>	+2,50	47,6	43,1	47,0	85,0

Com o objetivo de evitar o dano mecânico da camada de passivação, é recomendado obter uma superfície com camadas mais duras. Exemplos desses casos é obter uma camada de TiN por implantação iônica (*íon implantation*) ou aumentar o teor de oxigênio da superfície por oxidação térmica ou anódica, sem perder as propriedades de corrosão e de resistência à fadiga do titânio [43].

### 2.1.1.2 Biocompatibilidade

No sistema corpo / implante várias interações e reações podem levar aos seguintes agravantes [43]:

- Produção, pelo processo de corrosão, de um fluxo de elétrons no metal do implante e um fluxo de íons no tecido ao redor. Este fluxo de íons no tecido pode causar um distúrbio no movimento fisiológico de íons das células nervosas;
- Reação inorgânica do implante, ou especialmente dos produtos de corrosão primária, com dissolução de íons metálicos no fluido corpóreo e transporte desses íons para vários órgãos, onde eles se concentram, podendo haver produção sistêmica ou efeitos de hipersensibilidade, se o limite de toxicidade de um determinado metal for excedido;

- Reação orgânica direta do implante ou dos produtos de corrosão primária com proteínas do tecido causando alergia ou inflamação;
- Produção de  $H_2O_2$  por células inflamatórias e decomposição de  $H_2O_2$  com a formação do radical hidroxila causando dano ao sistema biológico.

A ocorrência, ou não, dessas interações depende das propriedades físicas, químicas e termodinâmicas da liga em questão. O titânio e suas ligas são reportados como biocompatíveis porque formam camadas superficiais protetoras de óxidos semi- ou não-condutivos. Devido ao seu efeito isolante, esses óxidos são capazes de prevenir uma grande extensão de fluxos de íons. Esse efeito isolante é demonstrado pela constante dielétrica ( $\epsilon$ ) de vários óxidos metálicos [43]. A Tabela 2.2 apresenta esses valores. Enquanto  $TiO_2$  (rutilo),  $Fe_2O_3$  e  $Nb_2O_5$  tem constantes ainda maiores do que a da água,  $Al_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$  e  $Ta_2O_5$  têm um efeito isolante mais baixo e portanto, maior condutividade [43].

Tabela 2.2 Constante dielétrica de produtos de corrosão primária de biomateriais metálicos [43].

<b>Produto de corrosão primária</b>	<b>Constante Dielétrica <math>\epsilon</math></b>	<b>Produto de corrosão primária</b>	<b>Constante Dielétrica <math>\epsilon</math></b>
$Al_2O_3$	5-10	$Ta_2O_5$	12
$Cr_2O_3$	12	$TiO_2$ (anatásio)	48
$Fe_2O_3$	100	$TiO_2$ (brookita)	78
$Fe(OH)_2$	30-38	$TiO_2$ (rutilo)	110
$Nb_2O_5$	280	$H_2O$	78

Devido ao efeito isolante de uma camada de óxido com uma constante dielétrica similar a da água, os implantes de titânio não são reconhecidos, pelo osso ou tecidos, como corpos estranhos [43].

O óxido de titânio,  $TiO_2$ , fornece uma interface estável, onde a matriz óssea mineralizada pode ser depositada. A espessura da camada passivada varia de 50-100 Å [44]. No momento da instalação do implante, essa camada torna-se recoberta por proteínas plasmáticas derivadas do sangue. É devido a não reatividade biológica da superfície oxidada que os implantes apresentam sua

importante propriedade de biocompatibilidade, que basicamente, é um processo em que o corpo não responde à presença do metal, mas reconhece-o imunologicamente como sendo do seu próprio ambiente [44].

Quando a camada de óxido do titânio puro ou das ligas de titânio (Ti-6Al-4V) é inicialmente exposta ao sangue fisiológico, forma-se espontaneamente na superfície do óxido, um complexo de fosfato de titânio e de grupos hidroxila, contendo cálcio, indicando que o titânio reage com a água, com íons minerais e com os fluidos do plasma desde o momento de sua implantação [44].

### 2.1.1.3 Osseointegração (bioadesão)

Nas décadas de 1950 e 1960, na Suécia, o médico Professor *Per-Ingvar Brånemark* e sua equipe descobriram, acidentalmente, a osseointegração [44].

*Brånemark* estudava microcirculação do osso e problemas na cicatrização de lesões. A técnica experimental consistia em utilizar um dispositivo ótico implantável, alojado em metal e instalado cirurgicamente no osso do animal do experimento [44]. Esta câmara de observação permitia que as mudanças na circulação sanguínea e celulares pudessem ser observadas no tecido vivo. Esta técnica não era nova. Câmaras semelhantes para observação já haviam sido utilizadas por outros pesquisadores [44]. O metal utilizado na câmara de *Brånemark* foi o titânio e o dispositivo foi introduzido no osso com uma técnica cirúrgica delicada. O que se observou após a implantação foi que o osso aderiu ao metal, apresentando uma resistência significativa ao tentar ser removido do osso após o final do experimento [44].

A estrutura metálica tornou-se incorporada ao osso vital de uma forma que inicialmente acreditava-se ser impossível. *Brånemark* percebeu a importância desta forma nova de mecanismo de ancoragem, tanto para implantes ortopédicos quanto para dentários, e denominou-a osseointegração [44].

Osseointegração é uma ancoragem mecânica, na qual ocorre a incorporação dentro do osso vital de um componente inanimado (metálico) [44],

em outras palavras, refere-se ao contato direto entre o osso e um implante sem a intervenção de um tecido mole (cápsula fibrosa) [1].

#### 2.1.1.4 Propriedades Mecânicas, Processamento e Viabilidade Econômica

A Tabela 2.3 mostra valores típicos das propriedades mecânicas de alguns dos biomateriais metálicos [43].

Tabela 2.3 Propriedades mecânicas nominais de alguns biomateriais metálicos [43].

	<b>E (GPa)</b>	<b>LE (MPa)</b>	<b><math>\sigma_f</math> (MPa)</b>	<b>Alongamento (%)</b>
<b>FeCrNiMo (316L)</b>	210	450	250	40
<b>CoCr (bruto de fusão)</b>	200	500	300	8
<b>CoNiCr (trabalhado)</b>	220	850	500	20
<b>Ti-6Al-4V</b>	105	900	550	13
<b>Ti-5Al-2,5Fe</b>	105	900	550	15
<b>Ti-cp</b>	100	300	200	40
<b>Ta-cp</b>	200	300	200	40
<b>Nb-cp</b>	120	250	150	70

Além de apresentar módulo de *Young* similar ao do osso (10-30 GPa), as propriedades mecânicas requeridas a um biomaterial metálico são resistência à fadiga e alongamento adequados. O titânio e suas ligas tem um módulo elástico entre 100-105 GPa. Em relação as ligas comercialmente utilizadas, este valor está entre os mais próximos do módulo elástico do osso [43]. Algumas ligas recém desenvolvidas de titânio, do tipo  $\beta$ , podem chegar a um módulo de elasticidade entre 80 e 50 GPa [2]. Quanto mais baixo o módulo elástico, melhor a carga funcional sobre o implante que pode ser transmitida para o osso, estimulando a formação e crescimento de novo tecido ósseo para o processo de cura da fratura [43].

Na resistência à fadiga, as ligas de titânio têm propriedade superior a outros metais e suas ligas. A aplicação em implantes ortopédicos que mais demanda alta resistência à fadiga é a haste (Figura 2.1b) de um implante de quadril [42]. A liga

de titânio mais comum utilizada para a haste do implante de quadril é a liga Ti-6Al-4V. As hastes são usualmente forjadas no campo  $\alpha + \beta$ , e submetidas a um tratamento de alívio de tensões, dessa forma a microestrutura pode ser tanto totalmente equiaxial como *mill-annealed* (esses dois tipos de microestrutura serão mais bem definidos no item 2.1.2.2 desse trabalho), dependendo dos detalhes da rota de processamento [42]. A norma ASTM F620 [45] define para implantes forjados de titânio que a microestrutura final deve ser uma fina dispersão das fases  $\alpha$  e  $\beta$  resultante do processamento no campo  $\alpha + \beta$ . Não deve haver uma rede contínua de fase  $\alpha$  primária no contorno de grão de  $\beta$ , bem como plaquetas grosseiras e alongadas de  $\alpha$ . Esse tipo de microestrutura resultante apresenta resistência à fadiga, à R= -1, de 400 MPa [42].

Quanto ao processamento do titânio e suas ligas para fabricação de implantes ortopédicos, além do forjamento, os implantes são fabricados também por usinagem, como no caso das placas e parafusos ósseos.

Quanto ao preço do titânio, que normalmente é o inconveniente para sua aplicação, é apenas um pouco maior quando comparado às ligas de Co-Cr e aos tipos de aço inoxidável utilizados [42]. Quanto ao preço por volume ( $\$/m^3$ ) ele pode ser mais barato do que as ligas de Co-Cr [43].

## **2.1.2 Metalurgia da liga Ti-6Al-4V**

### 2.1.2.1 Diagrama de fases e transformação de fases

O titânio puro apresenta uma transformação alotrópica a temperatura de 882°C ( $\beta$ -*transus*), passando da estrutura CCC - cúbica de corpo centrado (fase  $\beta$ ), estável a altas temperaturas, para a estrutura HC - hexagonal compacta (fase  $\alpha$ ), estável a temperaturas mais baixas.

Elementos de liga adicionados ao titânio são usualmente classificados como neutros, estabilizadores de  $\alpha$  ou estabilizadores de  $\beta$ , dependendo do efeito deles sobre a temperatura  $\beta$ -*transus*, do titânio puro [43]. Os estabilizadores de  $\alpha$  elevam o campo de  $\alpha$  a temperaturas mais altas, enquanto que os elementos

estabilizadores de  $\beta$ , diminuem a temperatura  $\beta$ -transus, trazendo o campo de  $\beta$  para temperaturas mais baixas. Os elementos neutros tem pouca influencia sobre a temperatura de transição [43].

A Figura 2.2 apresenta um esquema da influência dos elementos de liga sobre o diagrama de fases das ligas de titânio.

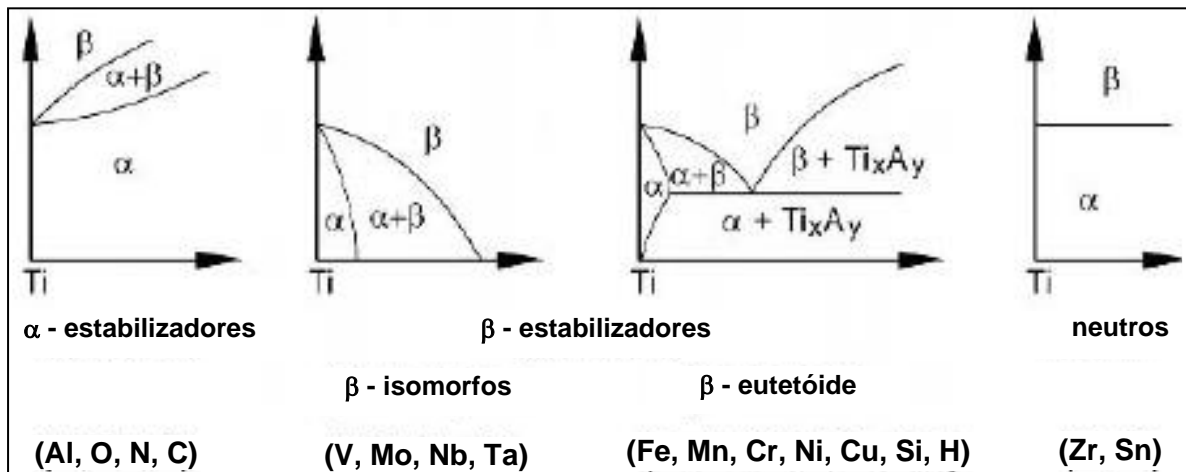


Figura 2.2 Influência dos elementos de liga sobre o diagrama de fases das ligas de titânio (esquema ilustrativo) [42].

Entre os  $\alpha$ -estabilizadores, o alumínio substitucional é o mais importante elemento de liga do titânio, devido à alta solubilidade em ambas as fases,  $\alpha$  e  $\beta$ . Os elementos intersticiais oxigênio, nitrogênio e carbono também pertencem a essa categoria. Entre os intersticiais, o oxigênio é o elemento utilizado para elevar a resistência da liga de titânio ao nível desejado. Além de estender o campo da fase  $\alpha$  até altas temperaturas, os  $\alpha$ -estabilizadores desenvolvem um campo bifásico de  $\alpha + \beta$ . Os elementos  $\beta$ -estabilizadores são subdivididos em  $\beta$ -isomorfos e  $\beta$ -eutéticos. Desses, os  $\beta$ -isomorfos, por exemplo, Mo, V e Ta são mais importantes devido à alta solubilidade no titânio. Por outro lado, mesmo frações volumétricas muito baixas dos elementos  $\beta$ -eutéticos, Fe, Mn, Cr, Co, Ni, Cu, Si e H, podem levar a formação de intermetálicos. Sn e Zr são considerados elementos neutros, por não apresentarem influência significativa sobre a transformação  $\alpha/\beta$ .

Quanto ao aumento da resistência mecânica, os mesmos não são considerados neutros, uma vez que aumentam a resistência da fase  $\alpha$  [42,43].

A transformação da fase  $\beta$  (CCC) para fase  $\alpha$  (HC) no titânio puro e em suas ligas pode ocorrer por transformação martensítica ou por nucleação e crescimento, dependendo da taxa de resfriamento e da composição da liga [42].

A transformação martensítica envolve o movimento cooperativo de átomos por um processo de cisalhamento resultando em uma transformação microscopicamente homogênea do cristal CCC para o cristal HC em um dado volume. A martensita hexagonal resultante é designada como  $\alpha'$  e é observada em duas morfologias: martensita em ripa ou maciça e martensita acicular. As ripas de martensita ocorrem apenas no titânio puro, em ligas muito diluídas e em ligas com uma temperatura de transformação martensítica alta. A martensita acicular ocorre em ligas com alto teor de soluto (temperatura de transformação martensítica baixa). A martensita em ripas consiste de uma grande região irregular (cerca de 50-100  $\mu\text{m}$ ) sem característica interna clara visível por microscopia ótica, mas que apresenta grupos de ou ripas pequenas (0,5-1  $\mu\text{m}$ ), quase paralelas da fase  $\alpha$ . A martensita acicular consiste de uma mistura íntima de placas individuais de  $\alpha$ . Geralmente, essas placas contêm alta densidade de discordância e às vezes, maclas [42].

A martensita hexagonal  $\alpha'$  é supersaturada de  $\beta$ -estabilizadores e, quando submetida a recozimento no campo  $\alpha + \beta$ , se decompõe para  $\alpha + \beta$  por precipitação de partículas incoerentes de  $\beta$  nas discordâncias, ou de camadas de fase  $\beta$  nos contornos das placas [42].

Quando as ligas de titânio são resfriadas a taxas suficientemente baixas, a partir do campo  $\beta$  para o campo  $\alpha + \beta$ , a fase  $\alpha$ , que é incoerente em relação à fase  $\beta$ , nucleia preferencialmente nos contornos de grão  $\beta$ , formando uma camada de  $\alpha$ , razoavelmente contínua, ao longo dos contornos de  $\beta$ . Durante o resfriamento contínuo, placas de  $\alpha$  nucleiam tanto na interface da camada contínua de  $\alpha$  quanto ao longo dos contornos de grão  $\beta$ , e crescem para o interior

do grão  $\beta$  como placas paralelas (chamadas de colônias de  $\alpha$ ). Estas continuam crescendo para o interior do grão até encontrar outras colônias de  $\alpha$  nucleadas sobre outras áreas do contorno de grão  $\beta$ . Este processo é comumente chamado de nucleação e crescimento. As placas individuais de  $\alpha$  são separadas dentro da colônia de  $\alpha$  pela matriz da fase  $\beta$  retida, que é comum, mas incorretamente, chamada de placas de  $\beta$ . As placas de  $\alpha$  e  $\beta$  também são chamadas frequentemente, de lamelas de  $\alpha$  e  $\beta$ , e a microestrutura resultante é designada como lamelar. A Figura 2.3 mostra a microestrutura obtida do resfriamento lento a partir do campo  $\beta$ , para a liga Ti-6Al-4V. Para materiais resfriados lentamente, o tamanho das colônias de  $\alpha$  podem ser tão grande quanto à metade de um grão de  $\beta$  [42].

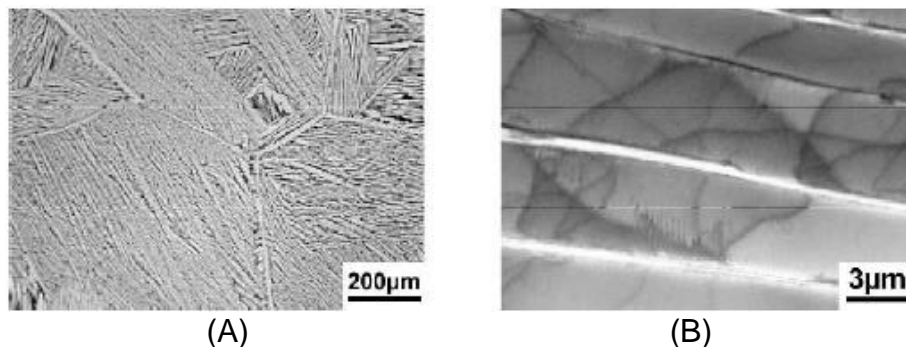


Figura 2.3 Microestrutura lamelar de  $\alpha + \beta$  da liga de Ti-6Al-4V lentamente resfriada a partir do campo  $\beta$ : a) microscopia ótica; b) microscopia eletrônica de transmissão [42].

Com o aumento da taxa de resfriamento, o tamanho das colônias de  $\alpha$ , bem como a espessura das placas individuais de  $\alpha$  tornam-se menores. Colônias nucleadas nos contornos de grão  $\beta$  não conseguem mais preencher totalmente o interior do grão e colônias começam a nuclear também sobre os contornos de outras colônias. Para minimizar toda a deformação elástica global, as novas placas de  $\alpha$  nucleiam por “ponto” de contato sobre a ampla face de uma placa de  $\alpha$  já existente. A nova placa tende a crescer perpendicular a placa já existente.



Este mecanismo de nucleação e crescimento em combinação com o pequeno número de placas de  $\alpha$  dentro da colônia, leva a uma microestrutura característica chamada estrutura *Widmanstätten* [42].

### 2.1.2.2 Classificação das ligas de titânio

As ligas comerciais do titânio são classificadas convencionalmente em três categorias, ligas  $\alpha$ ,  $\alpha + \beta$  e  $\beta$ , de acordo com sua posição em uma secção de um pseudo-binário diagrama de fase  $\beta$ -isomorfo, apresentado na Figura 2.4.

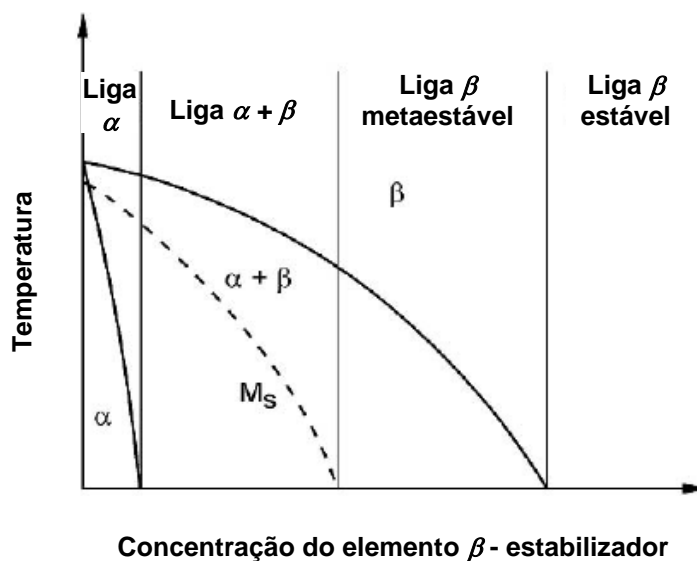


Figura 2.4 Secção de um pseudo-binário diagrama de fase  $\beta$ -isomorfo (esquemáticamente) [42].

As ligas  $\alpha$  consistem de vários graus de titânio-cp (titânio comercialmente puro) e de ligas  $\alpha$  que, sob recozimento, logo abaixo da temperatura  $\beta$ -transus, apresentam pequenas quantidades de fase  $\beta$  (2-5 %vol.) estabilizada pelo ferro. A classificação do titânio pela composição ( $\alpha$ ,  $\alpha + \beta$  e  $\beta$ ) é conveniente, mas pode ser enganosa. Por exemplo, essencialmente, ligas  $\alpha$  contêm uma pequena quantidade de fase  $\beta$ . Um critério mais adequado para definição das ligas  $\alpha$  pode ser a falta de resposta dessas ligas ao tratamento térmico [42].

O grupo das ligas  $\alpha + \beta$  compreende uma faixa do diagrama (Figura 2.4) da fronteira entre  $\alpha$  e  $\alpha + \beta$  até a linha  $M_s$ , na temperatura ambiente. Ligas que contém em equilíbrio, apenas uma pequena fração em volume de fase  $\beta$  (menos do que cerca de 10% em volume) também são frequentemente chamadas de ligas pró- $\alpha$  [42].

As ligas do grupo  $\beta$  são na verdade ligas  $\beta$  metaestáveis, e se localizam na região de equilíbrio de fase ( $\alpha + \beta$ ) do diagrama (Figura 2.4). Uma vez que as ligas  $\beta$  estáveis, localizadas no campo da fase  $\beta$ , não existem como materiais comerciais, a expressão “ligas  $\beta$ ” é comumente usada para as ligas  $\beta$  metaestáveis [42].

A primeira liga de titânio utilizada como biomaterial foi a liga Ti-6Al-4V ( $\alpha + \beta$ ), inicialmente empregada na indústria aeronáutica [19]. Essa liga contém, em equilíbrio, a 800°C, cerca de 15% em volume de fase  $\beta$ . A liga Ti-6Al-4V tem um equilíbrio excepcionalmente bom de resistência, ductilidade, fadiga e propriedades de mecânica da fratura. A versão ELI (do inglês: Extra Low Interstitial, ou seja, extra-baixos teores de elementos intersticiais) da liga tem tenacidade à fratura alta, e excelentes propriedades de tolerância ao dano [42]. *Niinomi* [46] cita em seu artigo de revisão que para um mesmo valor de  $K_t$  (fator de concentração de tensão) para o Ti-6Al-4V e para o aço inox 304, o fator de entalhe  $K_f$  (razão entre o limite de fadiga e o limite de fadiga com entalhe) do aço inox 304 ( $K_f = 1,7$ ) é maior do que para o Ti-6Al-4V ( $K_f = 1,5$ ), ou seja, a liga Ti-6Al-4V apresenta melhor resistência ao entalhe do que o aço inox 304.

A primeira geração de ligas desenvolvidas para uso ortopédico inclui Ti-6Al-7Nb e Ti-5Al-2,5Fe, similares a Ti-6Al-4V, porém com substituição do vanádio por nióbio e ferro, devido a preocupação quanto à potencial citotoxicidade do elemento vanádio [19]. Com o desenvolvimento da segunda geração de ligas, foram obtidos melhor biocompatibilidade e menor módulo de elasticidade. Neste caso incluem-se as ligas: Ti-12Mo-6Zr-2Fe “TMZF”, Ti-15Mo-5Zr-3Al, Ti-15Mo-3Nb-0,3O, Ti-15Zr-4Nb-2Ta-0,2Pd e Ti-15Sn-4Nb-2Ta-0,2Pd. Destacam-se a liga

Ti-13Nb-13Zr, pela completa biocompatibilidade, e as ligas TNZT pelo mínimo valor de módulo de elasticidade alcançado, Ti-Nb-Ta-Zr e Ti-35Nb-5Ta-7Zr [19]. A Tabela 2.4 apresenta o módulo de elasticidade (E), o limite de escoamento (LE) e o limite de resistência à tração (LRT) das ligas de titânio, da liga cobalto-cromo-molibdênio, do aço inoxidável 316L e do osso [19].

Tabela 2.4 Propriedades mecânicas das principais ligas de titânio [19].

Liga/ Tipo de Liga		E (GPa)	LE (MPa)	LRT (MPa)
Ti cp	$\alpha$	105	300	785
Ti-6Al-4V	$\alpha/\beta$	110	850-900	960-970
Ti-6Al-7Nb	$\alpha/\beta$	105	921	1024
Ti-5Al-2,5Fe	$\alpha/\beta$	110	914	1033
Ti-12Mo-6Zr-2Fe	$\beta$	74-85	1000-1060	1060-1100
Ti-15Mo-5Zr-3Al	$\beta$	75	870-968	882-975
	$\beta+\alpha$	88-113	1087-1284	1099-1312
Ti-0,2Zr-0,2Sn-4,8Nb-2,4Ta+(Pd,N,O)	$\alpha/\beta$	**	726-990	750-1200
Ti-13Nb-13Zr	$\alpha'/\beta$	79	900	1030
Ti-15Mo-3Nb-0,3O	$\beta + \text{silicatos}$	82	1020	1020
Ti-35Nb-5Ta-7Zr	$\beta$	55	530	590
CoCrMo	<i>Austenita (cfc) +(hc)</i>	200-230	275-1585	600-1795
Inox 316L	<i>austenita</i>	200	170-750	465-950
Osso	<i>Compósito viscoelástico</i>	10-40	-	90-140

Apesar de ser importante que a liga apresente um módulo de elasticidade baixo para ser utilizada como biomaterial, é importante saber que no caso de hastes de quadril com módulo similar ao do osso há ocorrência de grandes quantidades de movimentos cisalhantes entre a haste e o osso, levando a formação de tecido fibroso e fratura [46].

### 2.1.2.3 Processamento e microestrutura da liga Ti-6Al-4V

As ligas  $\alpha + \beta$  podem apresentar três microestruturas típicas, dependendo da rota de processamento: (1) Totalmente lamelar; (2) Bi-Modal (ou duplex); (3) totalmente equiaxial [42].

As normas que definem a fabricação de implantes ortopédicos recomendam a microestrutura, tanto da matéria-prima (liga Ti-6Al-4V) como do implante forjado, como sendo uma fina dispersão das fases  $\alpha$  e  $\beta$  resultantes do processamento no campo  $\alpha + \beta$  [45, 47]. Essa descrição corresponde à microestrutura totalmente equiaxial.

Há dois modos possíveis de se obter a microestrutura equiaxial. A Figura 2.5 apresenta esquematicamente as duas formas de processamento.

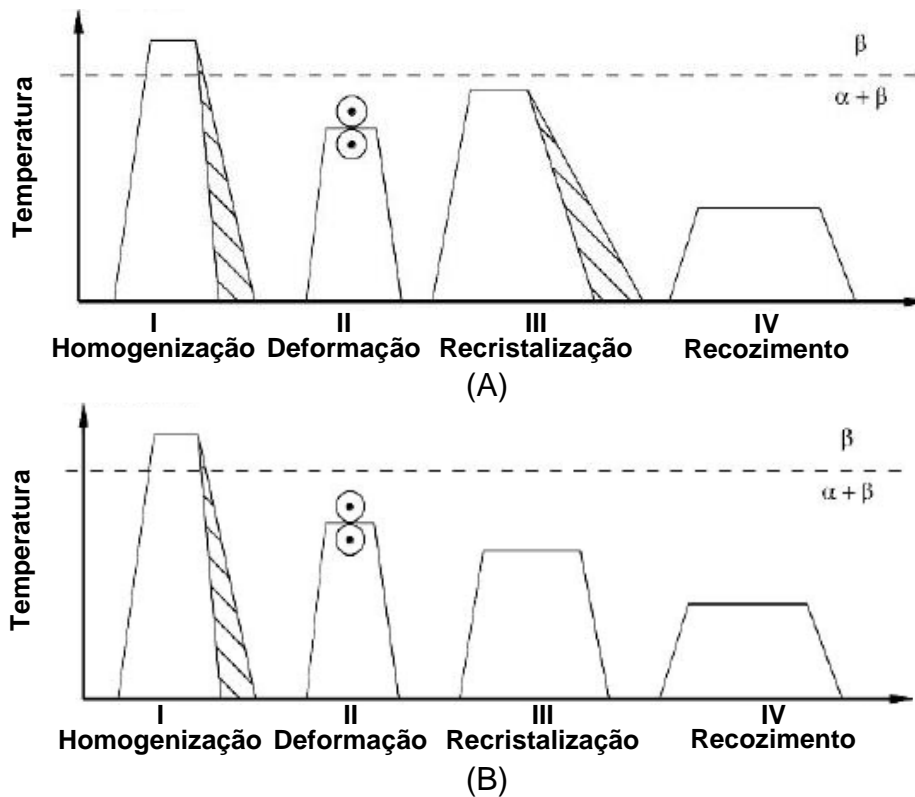


Figura 2.5 Esquema ilustrativo das rotas de processamento para microestruturas totalmente equiaxiais de ligas  $\alpha + \beta$ : (A) resfriada lentamente da temperatura de recristalização; (B) com recristalização a baixas temperaturas [42].

No primeiro caso, que está apresentado esquematicamente na Figura 2.5a, o processo é dividido em quatro etapas: homogenização no campo  $\beta$  (I),

deformação no campo  $\alpha + \beta$  (II), recristalização no campo  $\alpha + \beta$  (III), e envelhecimento final e/ou tratamento de alívio de tensões (IV) [42].

Na etapa I, o parâmetro crítico do processamento é a taxa de resfriamento a partir da temperatura de homogenização no campo  $\beta$ , sendo que essa taxa define a espessura das lamelas de  $\alpha$ . Em seguida, essas lamelas são deformadas na etapa II e sofrem recristalização na etapa III. A taxa de resfriamento (etapa III) a partir da temperatura de recristalização precisa ser suficientemente baixa para que apenas os grãos de  $\alpha_p$  ( $\alpha$  prévia formada na etapa I) cresçam durante o processo de resfriamento e que não haja formação de lamelas de  $\alpha$  dentro do grão  $\beta$ . O resultado é uma microestrutura totalmente equiaxial com a fase  $\beta$  localizada nos pontos triplos dos grãos de  $\alpha$  [42].

No segundo modo de obter a microestrutura equiaxial (Figura 2.5b), a recristalização, na etapa III da rota de processamento, ocorre a uma temperatura suficientemente baixa, para que a fração volumétrica de equilíbrio da fase  $\alpha$  a essa determinada temperatura, seja alta o bastante para formar, durante o processo de recristalização, a microestrutura totalmente equiaxial diretamente da estrutura lamelar deformada. O mecanismo que modifica a estrutura de partida (lamelas de  $\alpha$  deformadas) em grãos equiaxiais pode ser descrito da seguinte maneira: a fase  $\alpha$  penetra ao longo dos contornos de grão  $\beta/\beta$  dentro das lamelas de  $\beta$  recristalizadas causando a separação dos grãos de  $\beta$  na microestrutura final [42]. Usando essa segunda rota de processamento, ou seja, com baixa temperatura de recozimento de recristalização, (para o Ti-6Al-4V entre 800-850°C) pode-se obter grãos de  $\alpha$  menores quando comparados ao primeiro método descrito. Para a liga Ti-6Al-4V, por exemplo, usando uma temperatura de recozimento de recristalização de 800°C, é possível obter, em escala laboratorial, microestrutura totalmente equiaxial com tamanho de grão de  $\alpha$  de cerca de 2  $\mu\text{m}$  [42].

A Figura 2.6 apresenta microestrutura totalmente equiaxial obtida pela última rota de processamento apresentada.

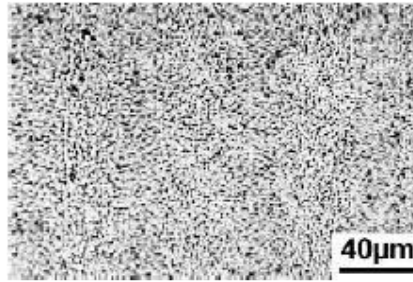


Figura 2.6 Microestrutura equiaxial da liga Ti-6Al-4V obtida da recristalização a baixas temperaturas [42].

Os parâmetros de processamento mais importantes e as características microestruturais resultantes para ambas as rotas de processamento, para obtenção da microestrutura equiaxial, estão resumidas na Tabela 2.5 [42].

Tabela 2.5 Parâmetros de processamento mais importantes e características microestruturais resultantes, para microestruturas totalmente equiaxiais [42].

<b>Etapas (Fig. 2.5a e b)</b>	<b>Parâmetro(s) mais importante de cada etapa</b>	<b>Características microestruturais resultantes</b>
I	Taxa de resfriamento	Largura da lamela de $\alpha$ (tamanho de grão $\alpha$ )
II	Temperatura de deformação Grau de deformação Modo de deformação	Tipo de textura - Intensidade da textura - Densidade de discordâncias Simetria da textura
III	Baixa taxa de resfriamento (Fig. 2.5a) Baixa temperatura de recozimento (Fig. 2.5b)	Estrutura totalmente equiaxial Estrutura totalmente equiaxial
IV	Temperatura de recozimento	-Ti <sub>3</sub> Al em $\alpha$ - $\alpha$ secundário em $\beta$

Um processamento muito comum, porém com detalhes de processamento não muito bem definidos, leva à microestrutura chamada de *mill-annealed* (trabalhada mecanicamente e recozida). Neste caso, a recristalização da etapa III é completamente omitida [42]. Conseqüentemente, os detalhes do procedimento

de deformação da etapa II (um ou dois aquecimentos, tempo de pré-aquecimento, taxa de resfriamento após deformação, etc), determinam os detalhes da microestrutura resultante, especialmente o grau de recristalização. Na maioria dos casos, os detalhes do procedimento de deformação estão além do controle do usuário ou consumidor final, e podem variar entre os produtores ou até mesmo entre diferentes lotes. A microestrutura *mill-annealed* não é uma microestrutura muito bem definida. A Figura 2.7 mostra a microestrutura da liga Ti-6Al-4V na condição *mill-annealed*. Neste caso, a microestrutura parece bem recristalizada contendo apenas algumas poucas estrias com aparência lamelar, não recristalizada [42].

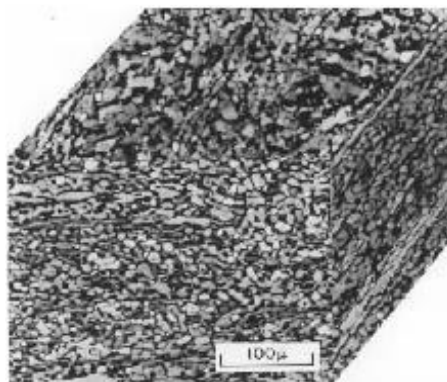


Figura 2.7 – Microestrutura *mill-annealed* de uma chapa da liga Ti-6Al-4V [42].

## 2.2 Propriedade de Fadiga da Liga Ti-6Al-4V

O comportamento em fadiga de um material é caracterizado por uma condição sob carregamento cíclico. O acúmulo de dano é usualmente subdividido nas fases de nucleação e de propagação da trinca de fadiga. Geralmente a nucleação da trinca de fadiga para as ligas de titânio ocorre mais facilmente em microestruturas mais grosseiras. Isto é, microestrutura equiaxial refinada tem resistência à fadiga mais alta do que microestrutura lamelar grosseira. Em geral, nas ligas de titânio, microestruturas com alta resistência à nucleação da trinca de fadiga, tendem a apresentar propagação rápida da trinca, e vice versa [48].

A Figura 2.8 mostra curvas tensão x número de ciclos das possíveis microestruturas das ligas de titânio.

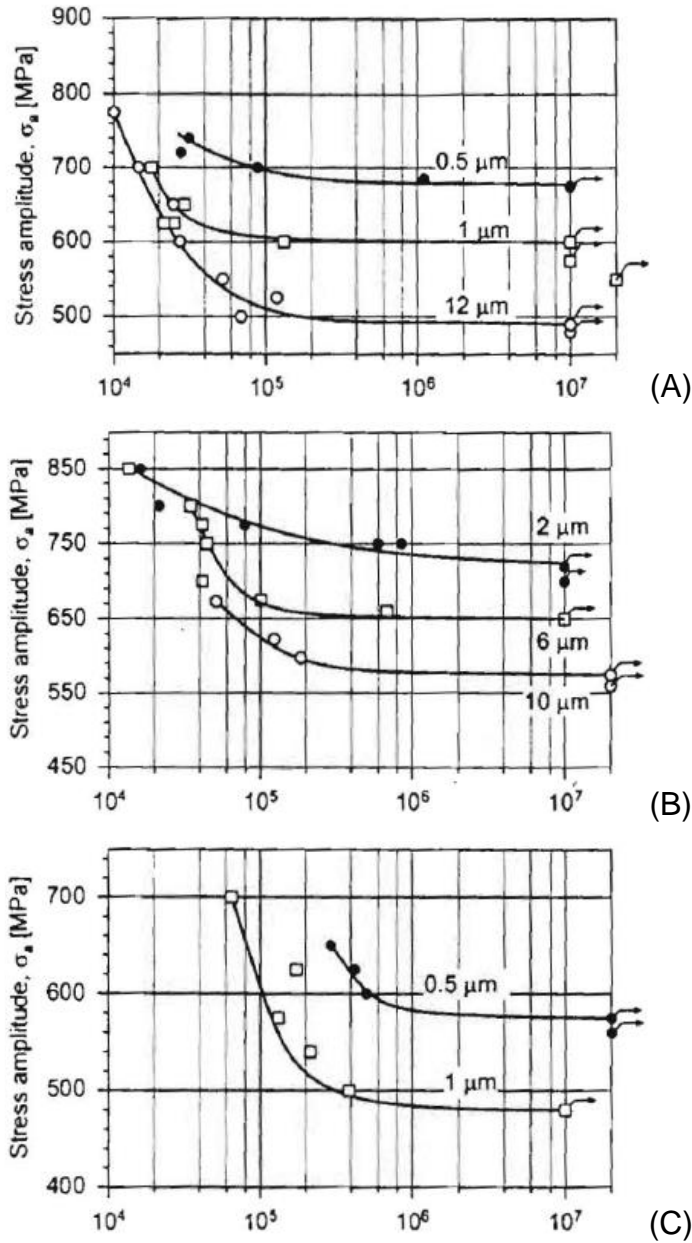


Figura 2.8 Comportamento em fadiga de alto ciclo ( $R = -1$ ) da liga Ti-6Al-4V: a) influência da largura da lamela (microestrutura lamelar); b) influência do tamanho de grão  $\alpha$  (microestrutura equiaxial); c) influência da largura da lamela (microestrutura bimodal) [48].



Na microestrutura lamelar, reduzindo a espessura da lamela de  $\alpha$  de 10 para 0,5  $\mu\text{m}$ , a resistência à fadiga aumenta de 480 para 675 MPa (Figura 2.8a). A trinca de fadiga inicia nas bandas de escorregamento dentro da lamela de  $\alpha$  ou ao longo dos contornos de grão de  $\beta$  prévia. Uma vez que a resistência ao movimento das discordâncias, bem como da iniciação da trinca de fadiga depende da espessura da lamela de  $\alpha$ , há uma correlação entre a resistência à fadiga e à tensão de escoamento [48].

Na microestrutura equiaxial, uma diminuição do tamanho de grão de 12 para 2  $\mu\text{m}$  aumenta a resistência à fadiga de 560 para 720 MPa (Figura 2.8b). A trinca de fadiga nucleia ao longo das bandas de escorregamento dentro dos grãos de  $\alpha$ . Assim, a resistência à fadiga se correlaciona diretamente à dependência do limite de escoamento com o tamanho de grão  $\alpha$  [48].

Na microestrutura duplex, a redução da espessura da lamela de  $\alpha$ , numa matriz lamelar leva a um aumento na resistência à fadiga de 480 para 575 MPa (Figura 2.8c). A trinca de fadiga pode iniciar tanto na matriz lamelar quanto na interface entre a matriz e a fase  $\alpha$  primária. O local preciso de nucleação da trinca depende da taxa de resfriamento, da fração volumétrica e tamanho da fase  $\alpha$  primária [48].

### **2.2.1 Influência de tratamentos superficiais na fadiga**

Tratamentos mecânicos de superfície como *shot peening*, polimento mecânico, ou laminação profunda (*deep rolling*) podem ser utilizados para melhorar a vida em fadiga das ligas de titânio. Na maioria dos casos três propriedades superficiais são modificadas: rugosidades da superfície, quantidade de trabalho a frio ou densidade de discordâncias e tensões residuais [48].

Uma vez que a vida em fadiga é simplesmente a soma do número de ciclos para nucleação e propagação da trinca, a modificação das propriedades da superfície usando esses tratamentos pode ter efeitos contraditórios na vida em fadiga [48].

A rugosidade da superfície determina se a resistência à fadiga é controlada principalmente pela nucleação da trinca (superfície lisa) ou pela propagação da trinca (superfície rugosa). Para superfícies lisas, uma camada superficial endurecida leva a retardação da nucleação da trinca devido ao aumento da resistência. Para superfícies rugosas, pode até não haver nenhuma nucleação de trinca e a camada de superfície endurecida é uma desvantagem para propagação da trinca devido à ductilidade residual baixa. Tensões residuais de compressão na camada superficial são muito favoráveis uma vez que elas retardam fortemente a propagação de microtrincas se há trincas presentes [48]. Porém, podem ser reduzidas pela fadiga (isto é, pelas cargas impostas sobre componentes em serviço). A Tabela 2.6 resume a influência de cada propriedade superficial sobre a nucleação e propagação da fadiga.

Tabela 2.6 Influência da propriedade superficial sobre a fadiga.

Propriedade superficial	Nucleação da trinca	Propagação da microtrinca
Rugosidade	Acelera	-
Trabalho a frio	Retarda	Acelera
Tensões residuais	Pequena influência	Retarda

A microestrutura próxima à superfície de ligas de titânio pode ser especificamente modificada para aumentar a resistência à nucleação de trinca na superfície, deixando a microestrutura inicial sem mudanças, para atender aos vários requisitos que o material precisa cumprir. Uma vantagem da modificação da microestrutura próxima à superfície é que essas modificações são mais estáveis do que aquelas induzidas por tratamentos superficiais mecânicos [77].

O propósito da modificação da superfície em implantes ortopédicos (seja por laser ou por processo eletroquímico), como será apresentado nos próximos capítulos, tem como objetivo melhorar a interação entre as células ósseas e o implante. A melhora das propriedades mecânicas do implante não é o objetivo primeiro desse tipo de tratamento. Porém, pode-se apresentar alguns exemplos de

tratamentos superficiais aplicados em outras áreas da engenharia, para melhor contextualizar a modificação de superfície dos implantes ortopédicos.

O processo conhecido por *Laser Shock Processing* (LSP) tem como objetivo introduzir tensões compressivas na superfície de um material. Mais comumente referenciado como *laser shot peening*, por analogia ao tratamento mecânico *shot peening*, esta técnica usa um laser de alta energia, pulsado, para criar uma pressão localizada na superfície do material. Esta pressão excede a tensão de escoamento e cria uma tensão residual compressiva [42].

O processo LSP utiliza um laser de neodímio-vidro (comprimento de onda de 1,06  $\mu\text{m}$ ) com um pulso de 15 a 30 nanosegundos e uma energia por pulso de 50 joules ou mais. Um tamanho típico da impressão deixada pelo laser é de 6 a 9 mm e depende do sistema ótico e de outros detalhes do equipamento. A camada de tensões residuais compressivas produzidas pelo LSP é mais profunda do que a obtida pelo processo mecânico de *shot peening*, mas apresenta um nível de tensão compressiva máximo mais baixo. O ensaio de fadiga de uma amostra sem o processamento por laser apresenta uma vida de apenas alguns milhares de ciclos mais baixa [42]. Um exemplo de aplicação desse processo é sobre a superfície do propulsor compressor do motor de aeronaves [42].

Outro processo, conhecido por *chemical milling*, é uma alternativa para remover seletivamente material da superfície de um componente e criar características variadas de superfície. Um exemplo de aplicação deste processo é na camisa do compressor de motor de aeronaves. O tratamento utiliza uma mistura de dois ácidos, fluorídrico (HF) e nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), em solução aquosa. O HF remove da superfície o óxido de titânio, permitindo que o metal seja dissolvido. O  $\text{HNO}_3$  é um ácido oxidante e repassa a superfície do titânio, permitindo um melhor controle da taxa de remoção do material durante o processo. Um fator importante nesse processamento é o controle da razão  $\text{HNO}_3/\text{HF} \geq 5$ , caso contrário pode haver liberação excessiva de hidrogênio e absorção do mesmo pelo titânio, podendo causar fragilização por hidrogênio, o que é indesejável. Em ligas como o Ti-6Al-4V, a concentração de hidrogênio em excesso (cerca de 100

ppm) pode causar a falha por fragilização instantaneamente ou trincamento tardio. O segundo ocorre quando há tensão residual no componente oriunda da operação de fabricação anterior, ou se há um gradiente microestrutural ou de tensão [42].

## **2.3 Modificação da superfície de implantes ortopédicos**

### **2.3.1 Modos de fixação do implante**

O tempo de vida de uma prótese de substituição de juntas pode ser dividido em duas partes: os meses iniciais, durante os quais o implante deve tornar-se rigidamente fixo, e o tempo remanescente da vida do implante, durante o qual a fixação pode tanto ser mantida quanto perdida [49].

Atualmente são usados três métodos para alcançar a fixação inicial: 1) cimentação do implante no osso usando PMMA – polimetilmetacrilato; 2) criação de uma superfície porosa do implante, dentro da qual o osso possa crescer; e 3) estimulação do crescimento ósseo pelo recobrimento da superfície do implante por uma substância bioativa, como a hidroxiapatita –  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  [49].

Desta forma, as próteses podem ser classificadas quanto ao método de fixação: próteses cimentadas (método 1) e não-cimentadas (métodos 2 e 3) [4].

Em 1958, Charnley revolucionou a artroplastia usando PMMA para fixar a haste femoral de uma prótese de quadril dentro do canal femoral. Na artroplastia com uso de cimento ósseo, o componente femoral é composto de um núcleo rígido e de uma camada externa um pouco mais flexível (o cimento) que se interliga com o osso ao redor, promovendo a fixação [49].

Para auxiliar na fixação inicial, foram desenvolvidos implantes com superfícies porosas / rugosas, sem uso de cimento, com a intenção de promover o crescimento ósseo, e implantes com camadas bioativas para estimular o crescimento ósseo e promover a fixação [49].

A fixação com cimento e sem cimento tem diferentes vantagens e são consideradas igualmente válidas, com taxas de sucesso semelhantes. O uso de próteses não-cimentadas cresceu na década de 1980. Atualmente, pacientes mais jovens que requerem cirurgia de reposição são tratados com próteses não-

cimentadas, enquanto que pacientes idosos são frequentemente tratados com próteses cimentadas [4].

### 2.3.2 Finalidade da modificação da superfície

O propósito da modificação de superfície é aproveitar as propriedades-chaves do material do substrato, modificando a superfície para melhorar a biocompatibilidade. Tipicamente, as modificações podem alterar átomos, compostos, ou moléculas existentes na superfície, tanto química quanto fisicamente, ou recobrir a superfície existente com um material diferente do substrato [1]. A Figura 2.9 ilustra esse processo [50].

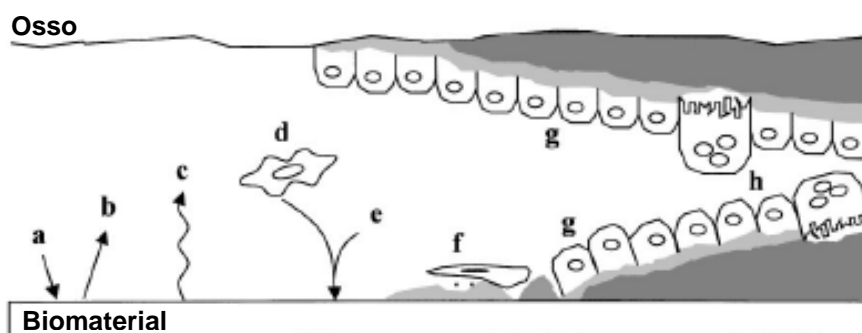


Figura 2.9 Representação dos eventos na interface implante/osso.

As etapas indicadas na Figura 2.9 são descritas da seguinte maneira: a) adsorção de proteína do sangue e fluidos do tecido; b) dessorção de proteínas; c) mudanças superficiais e liberação de material; d) células do tecido conjuntivo e inflamatórias se aproximam do implante; e) possível liberação direcionada de proteínas da matriz e adsorção de proteínas; f) formação de uma zona interfacial afibrilar e células osteogênicas (formam osteoblastos que, por sua vez, produzirão matriz óssea); g) osso exposto e superfície do implante; h) remodelamento do novo osso formado [50].

Estudos mostram que, para osseointegração efetiva, a microtextura da superfície e sua composição química têm papel fundamental. As características

físicas de textura da superfície em níveis atômicos, moleculares e maiores atuam como áreas de contato para unidades biológicas como proteínas, células, tecidos e etc. Os diferentes tipos de ligação associados a cada uma dessas unidades biológicas influenciam a interação hierárquica de uma superfície em seu ambiente de ligação. Ao mesmo tempo, é importante compreender que a atividade química da superfície do implante também exerce influência na resposta das biomoléculas [1].

### **2.3.3 Processos de modificação da superfície**

Os processos de modificação de superfície podem ser divididos em três categorias:

- ✓ Processos mecânicos: usinagem, lixamento, polimento. Permitem obter superfícies com topografias específicas e rugosas, removem contaminações superficiais e/ou prepara a superfície para subsequentes processos de modificação [4].
- ✓ Processos químicos: tratamento químico (oxidação ácida), tratamento eletroquímico (anodização), sol-gel (para deposição de hidroxiapatita, entre outras camadas), deposição por vapor químico (CVD – chemical vapor deposition) e modificação bioquímica. A partir desses processos podem ser obtidas melhores propriedades de biocompatibilidade, bioatividade, resistência à corrosão e resistência ao desgaste [4].
- ✓ Processos físicos: aspersão térmica (por chama ou plasma, usado para deposição de hidroxiapatita), deposição física de vapor, sinterização de malhas de fios de titânio [18] e laser. A formação de filmes ou camadas modificadas do titânio e suas ligas são atribuídas à energia térmica, cinética e elétrica. Produzem camadas com características topográficas específicas e bioativas [4].

### 2.3.3.1 Texturização

Texturização (*Texturing*) é um tipo de modificação física das propriedades funcionais da superfície de um objeto, por engenharia de superfície. As propriedades da superfície de um biomaterial, tribológica, mecânica e química, influenciam na biocompatibilidade e funcionalidade do implante [1].

A interação entre as células e a superfície ocorre em vários níveis, desde nanoescala, microescala, até macroescala. As interações das moléculas de proteínas associadas aos sinais celulares ocorrem na nanoescala, que regula a adesão celular, proliferação e diferenciação. As interações entre as características microtopográficas da superfície (por exemplo estrias – *grooves*) e as células acontecem na microescala. Finalmente, as interações entre tecidos e a porosidade ocorre na macroescala [1].

Materiais com textura nas escalas micro e nano têm mostrado uma melhora, mas uma superfície ideal ainda está longe de ser estabelecida. A maioria dos estudos está voltada para a caracterização da adesão de células ou proteínas na superfície, de um ponto de vista biológico. Um ponto de interesse seria a energia de superfície e carga, características hidrofílicas/hidrofóbicas. Diferentes características como estrias, serrilhados, depressões, pontos, picos, caroços, e malhas já foram experimentadas. O fenômeno pelo qual a topografia do substrato influencia o comportamento celular é conhecido como uma “guia de contato”. Para substratos com estrias, a profundidade das estrias é mais importante para a guia de contato do que a largura das estrias. Por outro lado, a química da superfície influencia o sinal celular e o caminho de resposta dos receptores na superfície celular. Uma vez que o sinal da superfície celular tenha sido estabelecido, a célula tenta se orientar, alcançando um alinhamento de equilíbrio biomecânico fornecido pela guia de contato da topografia [1].

Ao longo dos anos, muitos esforços foram dedicados para estudo desse fenômeno usando vários tipos de sistemas celulares como fibroblastos, células epiteliais, neurônios, etc. Apesar de esses estudos serem bastante variados, desde características superficiais (topografia e composição química) até os tipos

de célula, os resultados mostram claramente que topografias mais finas ( $\leq 2 \mu\text{m}$ ) têm efeito de orientação tanto em elementos citoesqueléticos quanto no corpo celular [1].

A texturização da superfície é geralmente realizada com o objetivo de melhorar a osseointegração. No caso de substituição de tecidos duros com implantes metálicos é necessário que haja três características cruciais: limpeza, camada de óxido estável, e morfologia microscópica [1].

A contaminação da superfície pode originar do material do implante, mas geralmente ocorre durante a engenharia de superfície do implante. A morfologia microscópica ou a textura da superfície influencia no crescimento ósseo. Estudos em vivo, em coelhos, mostram que o torque para retirada de parafusos do osso, é maior para parafusos com superfície jateada ou modificada por laser, quando comparadas a amostras com superfície polida. Isto pode ser atribuído ao crescimento ósseo para dentro das características topográficas em micro escala da superfície, e estabelecendo uma retenção micromecânica [1].

Originalmente, o aumento da osseointegração era obtido utilizando-se superfície jateadas, com topografia aleatória e irregular. Contudo, essas superfícies de topografia aleatória dificultavam o estudo da textura sobre a osseointegração, assim novas técnicas foram desenvolvidas [1]. A Tabela 2.7 mostra algumas técnicas de texturização de superfície [1].

Tabela 2.7 Processos de texturização de superfície aplicados aos implantes [1].

<b>Processo</b>	<b>Características</b>
Jateamento de areia	Textura da superfície aleatória; dificuldade em controlar a profundidade e a regularidade das características; processo não limpo.
Feixe de elétrons	Controle preciso, características em nano escala; processo requer vácuo.
Fotolitografia	Bom controle das características; limitações pelo equipamento <i>spin coater</i> , necessidade de material fotoresistente e solventes orgânicos
Feixe iônico	Íons acelerados bombardeiam a superfície resultando na textura. Requer vácuo.
Arco elétrico	Para materiais condutores. Menor controle sobre o processo.
Laser/microusinagem	Controle preciso de características complexas. Sem contato, processo rápido e limpo.



Os processos com utilização de feixe de elétrons ou de íons são limitados pela necessidade de câmaras de vácuo, o que acaba restringindo o tamanho e forma do componente a ser processado. Além disso, essas técnicas só podem produzir por batelada e a um custo alto. A fotolitografia, apesar de não necessitar de câmara de vácuo, é um processo de várias etapas, muito demorado. O processamento por laser pode ser conduzido ao ar, em altas velocidades de processamento e alta precisão e reprodutibilidade [1].

## **2.4 Modificação da superfície por laser**

### **2.4.1 Interação Laser - Matéria**

A natureza do fenômeno induzido pelo feixe de laser é determinada, geralmente, por uma combinação dos parâmetros do laser (duração do pulso -  $\tau_L$ , comprimento de onda -  $\lambda_L$  e energia por unidade de área – fluência -  $F$ ) com as propriedades, óticas, térmicas e mecânicas do material alvo [51].

Em síntese, fótons de entrada são absorvidos pelos graus de liberdade eletrônicos do alvo, levando a formação de um gás de elétrons ou pares de elétron-lacuna, que eventualmente, transferem sua energia para os íons através de repetidas emissões de fônons; graus de liberdade eletrônicos e iônicos atingem o equilíbrio numa escala de tempo ( $\tau_E$ ) de cerca de  $10^{-12} - 10^{-11}$  s [51].

Esta escala de tempo é importante na definição da fronteira entre rotas estritamente térmicas e possíveis rotas não-térmicas, e uma separação entre pulsos “longos” e “curtos”: se  $\tau_L \gg \tau_E$ , o equilíbrio entre elétrons e fônons prevalece durante toda a fase de aquecimento e mudanças de fase podem ser consideradas como processos térmicos lentos envolvendo termodinâmica de quase-equilíbrio.

Em contraste, para pulsos ultracurtos ( $\tau_L \leq 10^{-12}$  s), o material é dirigido a um alto estado de não-equilíbrio. Neste caso, o tempo no qual as modificações estruturais ocorrem ( $\tau_M$ ), determina se os mecanismos térmicos estarão envolvidos ( $\tau_M \gg \tau_E$ ) ou não ( $\tau_M < \tau_E$ ) [57]. A Figura 2.10 resume os processos mais

importantes envolvidos na absorção da energia do laser, sua redistribuição e transporte através do alvo, e as consequências térmicas e estruturais resultantes, junto com suas escalas típicas de tempo.

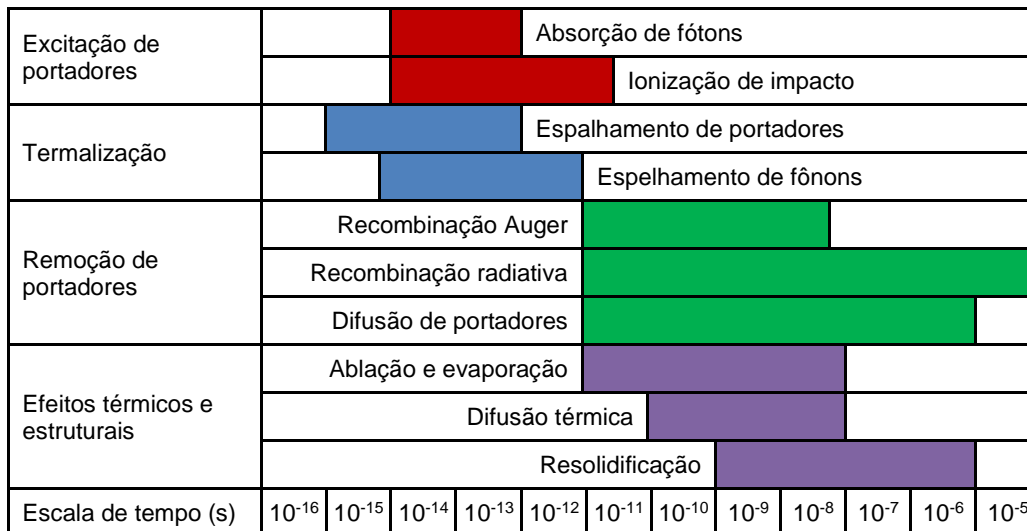


Figura 2.10 Processos (e suas escalas de tempo associadas) que ocorrem no alvo na absorção do pulso do laser [51].

A ablação, tipicamente, inicia numa escala de tempo de picossegundo – *ps* e termina numa escala de nanossegundo – *ns*.

#### 2.4.2 Resposta do material à radiação laser

A resposta do material irá depender das características particulares do material e das condições de processamento do laser. Se o laser induz taxas de excitação abaixo do tempo de termalização (equilíbrio térmico de nêutrons), então o processo é denominado como fototérmico, e pode-se considerar a energia do laser absorvida como sendo convertida diretamente em calor. Neste caso, a resposta do material será uma função do aquecimento local do material e das taxas de resfriamento, das máximas temperaturas atingidas e dos gradientes de temperatura [52].

No caso das taxas de aquecimento do material serem extremas, alcançando algo em torno de  $10^9$  K/s para pulsos de laser de nanossegundos (*ns*), e até mais altas para pulsos de fentossegundos (*fs*), mudanças significativas no material podem ocorrer, como as descritas a seguir [52].

#### 2.4.2.1 Processos ativados termicamente

O aquecimento a laser com fluências ( $F$  – energia/unidade de área) abaixo do valor crítico para fusão pode ativar uma série de processos dependentes de temperatura dentro do material sólido. As altas temperaturas geradas podem aumentar as taxas de difusão promovendo dopagem de impurezas, reorganização da estrutura cristalina e sinterização de materiais porosos. Potenciais de reações químicas podem ser transpassados assim como, o aumento da cinética dessas reações podem ficar bem acima das taxas normais a temperatura ambiente. Rápidas transformações para fases cristalinas de altas temperaturas podem ocorrer. Os altos gradientes de temperatura atingidos devido ao aquecimento localizado do laser podem levar a uma rápida auto-têmpera do material, resultando estruturas de não-equilíbrio. Além disso, a rápida geração de altos gradientes de temperatura pode induzir a tensões térmicas. Estas tensões podem contribuir para a resposta mecânica do material como endurecimento por trabalho a frio, empenamento, ou fratura [52].

#### 2.4.2.2 Fusão da superfície

Valores de fluência acima de um valor crítico para que ocorra a fusão do substrato podem levar à formação de poças transitórias de material fundido na superfície. O material fundido apresenta mobilidade atômica e solubilidades muito mais altas do que na fase sólida, resultando numa rápida homogeneização do material. Altas taxas de auto-tempera, com velocidades de frentes de solidificação acima de vários m/s, podem ser atingidas pela rápida dissipação de calor para o material adjacente mais frio. Essa têmpera rápida pode congelar defeitos e solutos

supersaturados, bem como a formação de fases metaestáveis do material. Taxas de resolidificação mais baixas podem permitir a recristalização de grãos maiores do que os do material original [52].

Sob temperaturas bem acima da temperatura de fusão, o movimento hidrodinâmico pode remodelar e redistribuir o material. Gradientes de temperatura radiais da ordem de  $10^2 - 10^4$  K/mm podem ser encontrados dentro da poça de fusão, causando fluxos convectivos para circulação do material. Para a maioria dos materiais, a tensão superficial da fase líquida diminui com o aumento da temperatura e o líquido é puxado das regiões mais quentes para as mais frias. Forças convectivas e de termocapilaridade podem causar deformações significativas que congelam durante a solidificação [52].

#### 2.4.2.3 Ablação

Ablação por laser é a remoção de material de um substrato pela absorção direta da energia do laser. A ablação é usualmente discutida em termos de lasers do tipo pulsado, mas também é possível com radiações intensas contínuas (tipo CW, do inglês: *continuous wave*) [52].

O início da ablação ocorre abaixo de um valor limite de fluência, que depende do mecanismo de absorção, propriedades particulares do material, microestrutura, morfologia, presença de defeitos, e dos parâmetros do laser como comprimento de onda e duração do pulso. Valores limites típicos de fluência para metais estão entre 1 e 10 J/cm<sup>2</sup>, para isolantes inorgânicos entre 0,5 e 2 J/cm<sup>2</sup>, e para materiais orgânicos entre 0,1 e 1 J/cm<sup>2</sup>. Com múltiplos pulsos, os valores limites para ablação podem diminuir devido ao acúmulo de defeitos de um pulso para outro. Acima dos valores limites para ablação, a espessura ou o volume de material removido por pulso mostra um aumento logarítmico com a fluência [52].

Existe uma variedade de mecanismos pelos quais a ablação ocorre. Para baixos valores de fluência, os mecanismos fototérmicos de ablação incluem evaporação e sublimação de material. Para sistemas de vários compostos, a concentração das espécies mais voláteis podem diminuir mais rapidamente,

modificando a composição química do material remanescente. Para valores de fluência mais altos, a nucleação heterogênea de bolhas de vapor leva a uma ebulição normal. Se o aquecimento do material é suficientemente rápido para o material alcançar sua temperatura crítica termodinâmica, a rápida nucleação homogênea e a expansão das bolhas de vapor levam a uma ebulição explosiva carregando fragmentos sólidos e líquidos do material [52]. A Figura 2.11 apresenta uma ilustração esquemática do fenômeno.

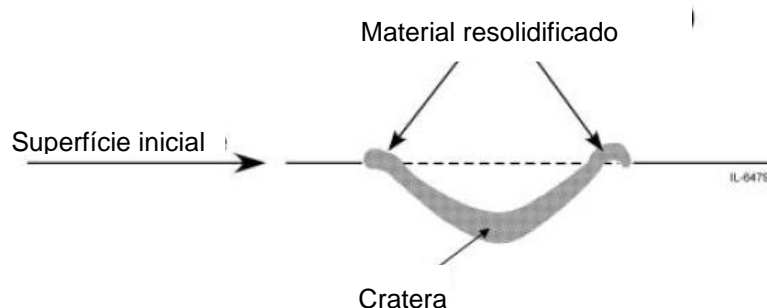


Figura 2.11 Ilustração esquemática da formação de uma cratera após o tratamento laser [1].

Quando o tempo de excitação é mais curto do que o tempo de termalização do material, o mecanismo de ablação não-térmica, fotoquímico, pode ocorrer. Por exemplo, com pulsos ultra-rápidos, a ionização direta e a formação de plasma pode levar a transformações de fases não-térmicas, quebras de ligações diretas e desintegração explosiva de redes cristalinas através da repulsão eletrônica. Para alguns não metais como os polímeros e materiais biológicos, com tempos de termalização relativamente longos, a ablação fotoquímica ainda pode ocorrer com comprimentos de onda curtos de laser *ns*, produzindo regiões de ablação bem definidas e com pequenas ZAT – zona afetada termicamente [52].

Em todos os casos, a remoção do material é acompanhada por uma ejeção altamente direcionada de pluma a partir da zona de radiação. O denso vapor de pluma pode conter *clusters* sólidos e líquidos do material. Para altas intensidades, uma fração significativa de espécies pode tornar-se ionizada, produzindo plasma. Além disso, para pulsos mais longos do que *ps*, a interação da luz do laser com a

pluma pode ser significativa. A pluma pode absorver e dispersar radiação, mudando o fluxo recebido pela superfície. Um recuo a partir da pluma pode gerar ondas de choque no material, causando deformação plástica e endurecimento mecânico, bem como pode intensificar a expulsão de qualquer material fundido remanescente. A resolidificação do líquido expelido e a condensação do material da pluma em filmes finos e *clusters* de nanopartículas podem alterar a topografia na borda e nas áreas ao redor da região de ablação [52]. A Figura 2.12 é uma ilustração esquemática de formação da pluma.

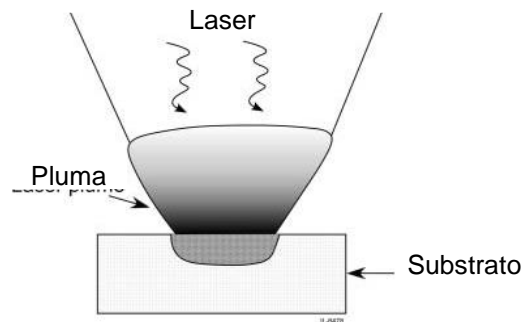


Figura 2.12 Ilustração esquemática da ejeção de pluma na interação do laser com substrato [1].

O tempo de pulso do laser tem um efeito significativo na dinâmica do processo de ablação. Em geral, quanto mais curto o comprimento do pulso, a energia é mais rapidamente depositada no material, levando a uma ejeção mais rápida do material. O volume de material que é diretamente excitado pelo laser tem menos tempo para transferir energia para o material ao redor, antes de ser expelido. Dessa forma, o volume de ablação se torna mais precisamente definido pelo perfil espacial do feixe de laser e pela penetração óptica profunda, e o material remanescente tem menos energia residual, que reduz a ZAT [52].

O efeito de pulsos curtos (*fs* a *ps*) é mais aparente na ablação de metais, que devido as suas altas difusividades térmicas e baixas temperaturas de fusão exibem grandes zonas afetadas termicamente e regiões fundidas na ablação promovida por laser com pulsos *ns* [52].

O valor limite da fluência para ablação de um material reduz para comprimentos de pulsos mais curtos e torna-se mais bem definidas. Contudo, mesmo para estes pulsos ultracurtos, há um excesso de energia remanescente no material que ainda pode causar efeitos térmicos no material adjacente após o término do pulso.

Outra distinção de ablação de lasers com pulsos  $fs$  e  $ps$  é que a interação laser-matéria ocorre em tempo separado da reposita do material e sua ejeção. Durante a ablação de lasers  $ns$ , o escudo formado pela pluma ejetada da ablação pode reduzir a quantidade de energia absorvida pelo material [52].

A resposta do material sempre envolve uma combinação de ablação, fusão da superfície e processos ativados termicamente, que podem levar a mudanças acumulativas na textura, morfologia e química da superfície do material. Esse conjunto de efeitos pode resultar em uma complexa modificação em várias escalas do material, que pode ser utilizada por várias aplicações de processamentos de material por laser.

### **2.4.3 Aplicação do laser em biomateriais**

A aplicação de laser em biomateriais tem seguido duas frentes, uma é a aplicação de um revestimento sobre a superfície do material do implante. Tipicamente hidroxiapatita, zircônia e outros biovidros são depositados sobre substratos, como, por exemplo, ligas de titânio. Durante a radiação do laser, o objetivo é induzir a formação de uma nova espécie química, que por sua vez pode melhorar as interações entre o meio biológico e a superfície [1].

Outra área de interesse é a texturização da superfície por laser (*laser surface texturing*) de superfícies de biomateriais para criar superfícies com características padronizadas [1]. A microusinagem por laser para obter estruturas 3-D nas escalas micrométricas e submicrométricas tem se mostrado uma boa alternativa em relação ao processo de fotolitografia. Quando o material do substrato é de difícil remoção, ou quando a geometria da superfície é complexa, o laser tem se mostrado a solução ideal [1].

O laser para modificação de superfície apresenta algumas vantagens: rapidez e limpeza; modificação seletiva da superfície; pode criar superfícies com características bastante complexas; a ablação a laser pode ser usada para várias superfícies [1].

A desvantagem comum a outras técnicas convencionais, tais como, anodização, ataque químico, e processamento mecânico, é que essas técnicas são incapazes de selecionar apenas uma região do componente a ser processado e não apresentam um bom controle da rugosidade resultante [1], diferente do que acontece no processamento por laser.

## **2.5 Modificação da superfície por oxidação anódica (anodização)**

### ***2.5.1 Anodização do titânio por oxidação por micro-arco***

A anodização engloba as reações dos eletrodos em combinação com o campo elétrico formado pela difusão dos íons metálicos e de oxigênio, levando a formação de um filme óxido sobre a superfície do anodo.

Trata-se de um método bem estabelecido para obtenção de diferentes tipos de filmes óxidos, protetores, sobre os metais. Várias soluções ácidas ( $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ , ácido acético e outros) podem ser usadas como eletrólitos no processo [4].

Na indústria aeroespacial, a anodização do titânio apresenta uma vantagem tecnológica muito útil, que é a melhora da adesão e colagem. Além disso, a oxidação anódica do titânio também pode ser usada para aumentar a espessura do filme óxido objetivando aumento na proteção contra corrosão e diminuição da liberação de íons, coloração e obtenção de camada porosa [4].

As propriedades químicas e estruturais dos óxidos anódicos podem ser variadas dentro de uma gama bastante extensa de possibilidades, variando os parâmetros de processo, como potencial anódico, composição do eletrólito, temperatura e corrente.

A Figura 2.13 é uma ilustração esquemática de uma célula de oxidação anódica, indicando as principais reações envolvidas no processo.



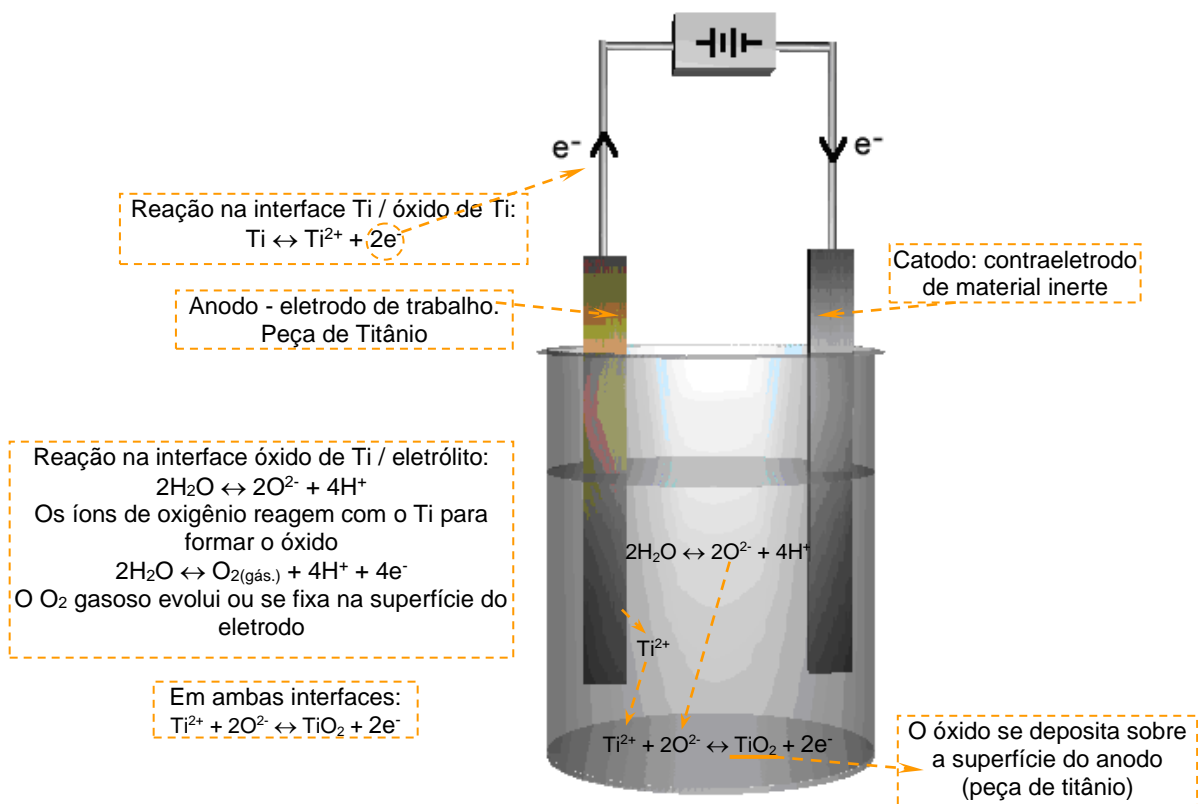


Figura 2.13 Esquema ilustrativo de uma célula de oxidação anódica, com as principais reações envolvidas na anodização do titânio. Imagem modificada de <<http://pt.wikipedia.org>>.

Os íons de titânio e oxigênio formados nestas reações de oxi-redução são dirigidos através do óxido pelo campo elétrico aplicado externamente, resultando na formação de um filme óxido. Óxidos anódicos de titânio têm alta resistividade relativa ao eletrólito às partes metálicas do circuito elétrico [4].

Neste processo a queda da voltagem aplicada ocorre principalmente através do filme óxido do anodo, e enquanto o campo elétrico for alto o bastante para dirigir os íons através do óxido, a corrente fluirá e o óxido continuará crescendo. A espessura final do óxido,  $d$ , é aproximadamente linearmente dependente da voltagem aplicada  $U$  que traz a relação  $d = \alpha U$ , onde  $\alpha$  é uma constante que geralmente está dentro da faixa de  $1,5 - 3 \text{ nm V}^{-1}$  [4]. Se o processo de anodização for continuado a voltagens acima do potencial de ruptura, o óxido não terá mais uma resistividade suficientemente alta para impedir o fluxo de

corrente [4]. Nessas altas voltagens, o processo levará a um aumento da evolução gasosa e frequentemente de centelhas (descargas elétricas). Esse tipo de anodização é muitas vezes referenciada como anodização por centelha (do inglês: *spark anodizing*) que tipicamente resulta em um filme óxido menos uniforme e mais poroso [4].

A oxidação anódica por centelha é também chamada de oxidação por microarco (MAO – sigla do inglês: *micro-arc oxidation*) ou oxidação eletrolítica por plasma. Trata-se de uma nova técnica de oxidação anódica para deposição de camadas cerâmicas sobre a superfície de metais como Al, Ti, Mg, Ta, Zn, e suas ligas. Estes metais, em seu estado natural são protegidos por um fino, repassivador e fortemente aderente, filme de óxido dielétrico, que resiste à passagem de corrente na direção anódica [4].

No processo MAO, o anodo de metal é imerso numa solução aquosa, e uma voltagem alternada é aplicada entre o anodo e o catodo. Na metade anódica da célula, a voltagem fica geralmente na faixa de 150 – 1000V, enquanto que na metade catódica, a voltagem fica na faixa de 0 – 100V [4].

O processo MAO é tipicamente caracterizado pelo fenômeno de descarga elétrica sobre o anodo na solução aquosa. Os canais de descarga apresentam temperatura acima de 10.000 K e uma pressão local de várias centenas de bars [4].

Essa técnica permite a obtenção de camadas de alta qualidade, com alta microdureza, adesão, resistência mecânica e resistência ao desgaste. A qualidade da camada obtida pelo processo MAO é determinada por parâmetros como, a composição do eletrólito, temperatura do eletrólito, composição da liga, voltagem, densidade de corrente, tempo, entre outros. Camadas de alta qualidade podem ser obtidas usando parâmetros de deposição apropriadamente selecionados.

### **2.5.2 Aplicação da anodização em biomateriais**

Superfícies anodizadas resultam numa melhor resposta óssea, com melhores resultados biomecânicos quando comparadas às superfícies usinadas. A

taxa de sucesso clínico dos implantes anodizados é mais alta do que dos implantes torneados. O interligamento mecânico através do crescimento de osso dentro dos poros e a ligação bioquímica são dois mecanismos propostos para explicação da osseointegração promovida pela anodização [53].

Topografias na escala nanométrica têm sido usadas para promoção da adsorção de proteínas, adesão de células de osteoblastos e da melhora na taxa de cura do tecido ósseo na região adjacente ao implante [53].

A anodização do titânio têm se mostrado um método efetivo para preparação de titânio bioativo. As variações nos parâmetros da anodização buscam a obtenção de uma camada de óxido tridimensional e poroso, nas fases rutilo e/ou anatase. Essas fases cristalinas, com essas características, têm se mostrado eficazes na indução da formação de apatita sobre sua superfície. Superfícies contendo cálcio e fósforo induzem mais facilmente a formação de novo tecido ósseo, tornando a superfície bioativa. [4].

Superfícies com nano ou micro poros podem ser produzidas por anodização potenciostática (potencial constante) ou galvanostática (corrente constante) do titânio em ácidos fortes ( $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ ,  $HNO_3$ , HF) a altas densidades de correntes ( $200 A/m^2$ ) e potenciais (100V).

Camadas a base de titânia tem sido sintetizadas sobre o titânio pelo processo MAO com soluções eletrolíticas variadas (solução de  $H_2SO_4$ , carbonato de sódio, fosfato de sódio, acetato monohidratado e  $\beta$ -glicerofosfato di-sódio pentahidratado), utilizando voltagem pulsada entre 200 – 500V. As camadas obtidas são porosas e nanocristalinas e não exibem uma interface aparente entre o substrato de titânio e o óxido. Aumentando a voltagem aplicada, o tamanho do poro aumenta, bem como a mudança da fase predominante de anatásia para rutilo [4].

A anodização mostra-se um método simples e efetivo para modificar a superfície do titânio e suas ligas para obtenção de melhor biocompatibilidade e bioatividade. A camada de óxido anódico exibe uma variedade de propriedades

que dependem da composição do material e dos parâmetros de processamento, como potencial do anodo, composição do eletrólito, temperatura e corrente.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Descrição das atividades desenvolvidas

A Figura 3.1 apresenta as etapas desenvolvidas durante o trabalho.

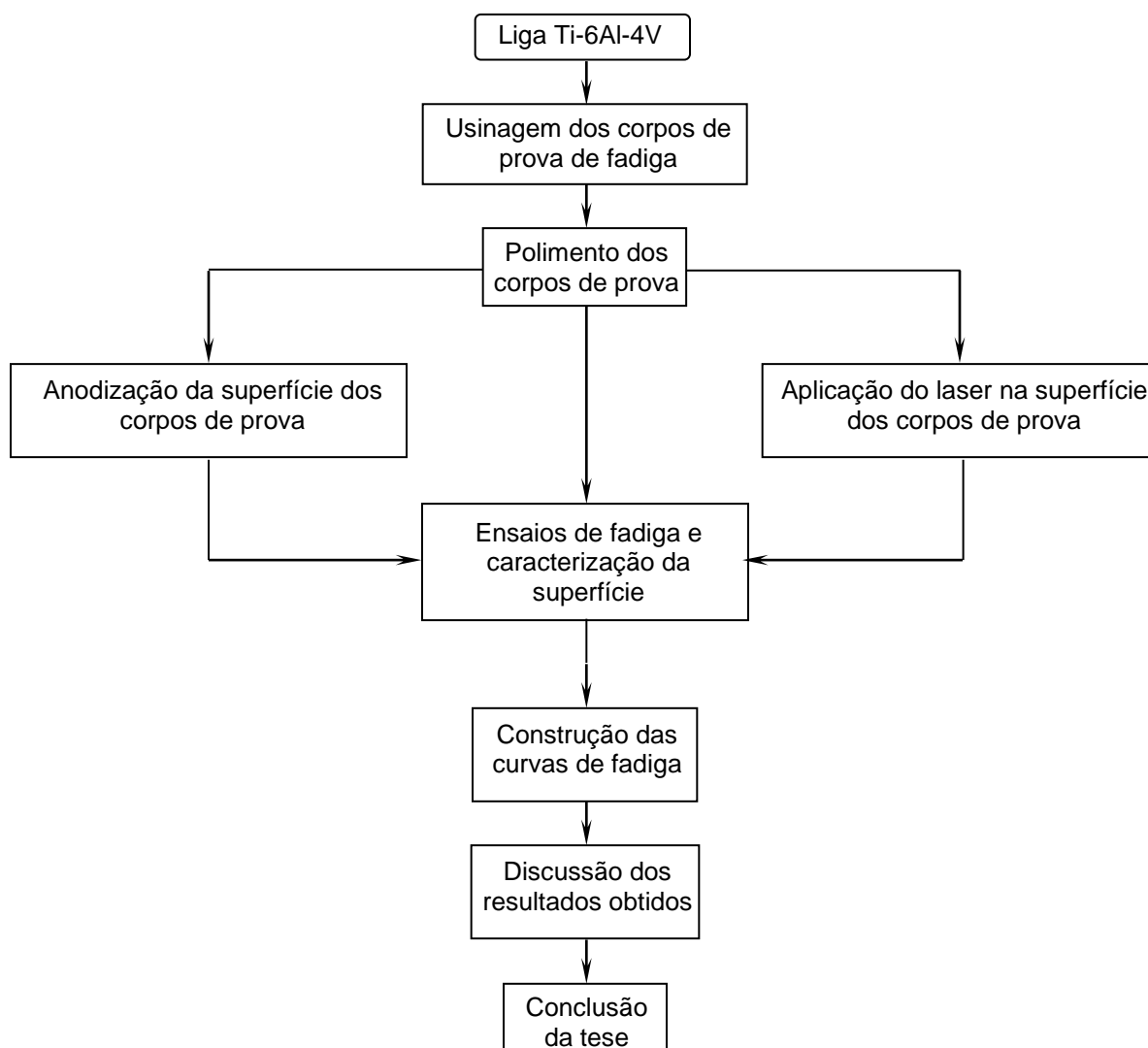


Figura 3.1 Fluxograma das atividades desenvolvidas.

### **3.1.1 Usinagem dos corpos de prova de fadiga**

#### **3.1.1.1 Caracterização da matéria prima**

Para realização deste trabalho foram utilizadas barras de  $\frac{9}{16}$ " de diâmetro da liga Ti-6Al-4V – ELI, com composição e propriedades nominais conforme norma ASTM F136 [47].

A análise química da barra de Ti-6Al-4V, para confirmação da composição química, foi realizada no Laboratório de Análise Química do CCDM – Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar. O método de análise utilizado foi o ICP-OES (*Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry* – Espectrometria de emissão ótica com plasma induzido) para determinação dos elementos metálicos. O carbono foi determinado por combustão direta em equipamento LECO. Os elementos oxigênio e nitrogênio foram determinados, respectivamente, por absorção de radiação infravermelho e por diferença de termocondutividade, utilizando equipamento LECO. O teor de hidrogênio foi determinado por diferença de termocondutividade em equipamento LECO.

O ensaio de tração para determinação do limite de escoamento e de resistência foi realizado no Laboratório de Caracterização de Metais do CCDM, bem como a metalografia. O ensaio de tração foi realizado a temperatura ambiente, de acordo com a norma ASTM E8 [54], na máquina universal de ensaios INSTRON - 5585H.

A amostra metalográfica da matéria prima foi preparada de acordo com os procedimentos padrão de corte (longitudinal e transversal), embutimento, lixamento, seguindo a sequência de granulometria das lixas 320, 400, 600 e 1200, e polimento, com pasta de diamante de 6, 3 e 1  $\mu\text{m}$ . O ataque químico utilizado foi o Kroll (10 ml – HF; 30ml – HNO<sub>3</sub>; 50ml – H<sub>2</sub>O).

### 3.1.1.2 Usinagem

A Figura 3.2 apresenta o esquema, sem escala, dos corpos de prova de fadiga. Os corpos de prova, de comprimento útil paralelo, estão de acordo com a norma ASTM E466 [55], exceto pelo diâmetro da secção útil, que está um pouco menor do que o recomendado devido à capacidade máxima dos equipamentos de fadiga disponíveis.

Os corpos de prova para modificação por laser foram usinados com diâmetro de 4mm na secção paralela, conforme Figura 3.2. Os corpos de prova para a condição polidos e para o tratamento de anodização foram usinados com diâmetro de 3,6mm na secção paralela, conforme Figura 3.3.

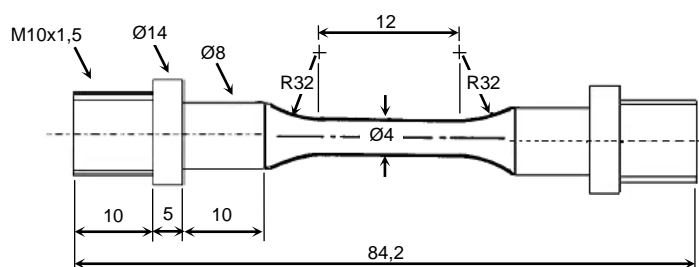


Figura 3.2 Corpo de prova, conforme norma ASTM E466 [52], para tratamento por laser, para ensaio de fadiga. Dimensões em mm.

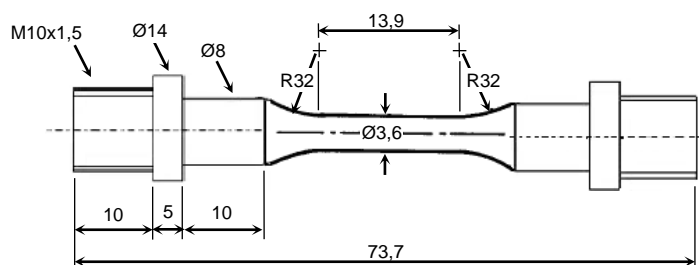


Figura 3.3 Esquema, conforme norma ASTM E466 [52], dos corpos de prova polidos e para tratamento por anodização, para ensaio de fadiga. Dimensões em mm.

A usinagem foi realizada em torno CNC seguindo as recomendações da norma ASTM E466 [55], para o acabamento nos passes finais da usinagem.

A diferença nas dimensões dos corpos de prova utilizados foi um artifício durante a execução dos experimentos, para que pudesse ser utilizado o mesmo equipamento para obtenção de todas as curvas. As forças dos ensaios de fadiga para os corpos de prova polido e anodizado estavam um pouco acima da capacidade do equipamento utilizado. Como a curva de fadiga dos corpos de prova de 4mm, tratados a laser, já havia sido obtida nesse equipamento, optou-se por usinar novos corpos de prova com diâmetro útil menor (redução para 3,6mm), para que as forças dos ensaios dos corpos de prova polidos e anodizados ficassem dentro da capacidade do equipamento.

A área superficial da secção útil (secção paralela) dos corpos de prova é de 150,8 e 157,2mm<sup>2</sup>, para os corpos de prova de diâmetro útil de 4 e 3,6mm, respectivamente. Apesar das diferenças dimensionais, houve uma preocupação em manter bem próximas, as áreas superficiais das seções úteis dos corpos de prova, tendo em vista que a fadiga é um fenômeno baseado em probabilidade de ocorrência de defeitos e geralmente de nucleação superficial.

### ***3.1.2 Polimento dos corpos de prova de fadiga***

Após usinagem, a superfície útil de todos os corpos de prova foi preparada seguindo uma sequência de lixamento e polimento para remoção dos riscos de usinagem. O critério de acabamento seguido foi aquele previsto na norma ASTM E466 [55]; após polimento, todas as marcas de lixamento e de polimento remanescentes devem ser longitudinais. Marcas de usinagem circunferenciais não devem ser observadas sob aumentos de até 20x.

Os corpos de prova foram presos numa furadeira de bancada, na rotação mais baixa. O lixamento e polimento foram realizados à mão com movimentos ascendentes e descendentes. Para o lixamento foram utilizadas as lixas de granulometria 600, 800 e 1200, nessa ordem. O polimento foi realizado com feltro, utilizando pastas de diamante de 6 e 3  $\mu\text{m}$ , nessa ordem, finalizando com solução de sílica coloidal de 0,3  $\mu\text{m}$ .



### 3.1.3 Anodização da superfície dos corpos de prova

O objetivo da anodização neste trabalho é obter uma camada de óxido com características intermediárias àquelas obtidas por outros autores que buscam acelerar o crescimento celular.

Os parâmetros da oxidação anódica realizada nesse trabalho foram baseados no trabalho de doutorado da Dra. Laís T. D. Tossato, realizado no Laboratório de Eletroquímica do Departamento de Química da UFSCar [56].

A anodização dos corpos de prova foi realizada, após adaptações dos parâmetros para a liga Ti-6Al-4V, sempre objetivando a obtenção de camadas com características topográficas semelhantes aos estudos atuais de anodização de titânio para uso biomédico, ou seja, camada de óxido poroso, de 100 a 1000nm de espessura.

Dos corpos de prova que passaram pelo polimento, 20 deles foram submetidos à modificação por oxidação anódica. A Tabela 3.1 apresenta os parâmetros utilizados no processo de anodização da superfície. A Figura 3.4 mostra a célula eletroquímica utilizada, indicando os componentes que a constitui.

Tabela 3.1 Parâmetros utilizados no processo de oxidação da superfície.

<b>Parâmetros</b>	<b>Valores</b>
Potencial	290 V
Tempo	5 minutos
Contraeletrodo	Formato cilíndrico de aço inoxidável
Solução	Solução* tampão de ácido fosfórico (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ) - pH 5.

\*Solução de ácido fosfórico e seus sais de sódio (NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> e Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>), com agitação.

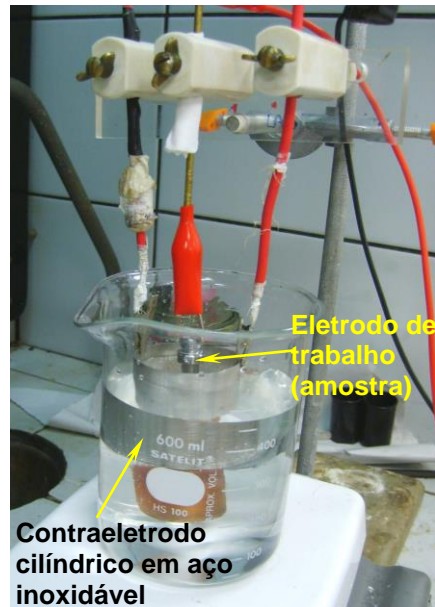


Figura 3.4 Foto da célula eletroquímica utilizada, com indicação do eletrodo de trabalho (amostra) e do contraeletrodo.

A técnica para crescimento do óxido rugoso e espesso foi a de oxidação por micro-arco, já descrita no item 2.5.1, que consiste, basicamente, em aplicar um potencial acima do potencial de ruptura da camada de óxido. Para aplicação do potencial foi utilizada uma fonte de tensão estabilizada Tectrol 300V dc/1A. A Figura 3.5 mostra um corpo de prova após modificação por oxidação química.



Figura 3.5 Foto de um dos corpos de prova após modificação da superfície por oxidação eletroquímica.

### ***3.1.4 Modificação por laser da superfície dos corpos de prova***

As características de superfícies modificadas por laser para estudos em implantes são bastante variadas [1, 12, 21, 31, 35, 57 e 58]. Para as amostras

desse trabalho procurou-se obter uma superfície com um padrão de linhas aproximadamente circunferenciais ao redor do corpo de prova de fadiga, que teoricamente, pode ser uma condição mais crítica para a propriedade de fadiga.

A modificação por laser foi realizada no laboratório DedALO - Laboratório de desenvolvimento de Aplicações de Óptica e Lasers do IEAv – Instituto de Estudos Avançados, do DCTA – Departamento de Ciência e Tecnologia Aeroespacial.

Para alcançar características intermediárias àquelas observadas nas publicações da área, foram realizadas algumas tentativas para definir parâmetros que resultassem numa superfície com topografia intermediária a outros trabalhos já publicados. A montagem do equipamento e a realização dos testes para definição dos parâmetros foi guiada pelo Eng. Dr. José Guilherme Alvarenga Batista Simões.

Dos corpos de prova polidos, 20 foram submetidos à modificação por laser de Nd:YAG. O laser de Nd:YAG utilizado foi o laser Corona (*Coherent*) de alta potência, operando em regime *Q-Switched*. A Tabela 3.2 apresenta os parâmetros utilizados. As Figuras 3.6 e 3.7 mostram, respectivamente, o sistema montado para aplicação do laser e um dos corpos de prova após modificação por laser. Para aplicação do laser, o corpo de prova é preso num sistema que rotaciona o corpo de prova, numa determinada velocidade de rotação, enquanto que o feixe de laser varre o corpo de prova longitudinalmente numa determinada velocidade de translação. O resultado (Figura 3.7) são marcas helicoidais ao redor do comprimento útil do corpo de prova.

Tabela 3.2 Parâmetros utilizados na modificação da superfície por laser.

<b>Parâmetros</b>	<b>Valores</b>	<b>Parâmetros</b>	<b>Valores</b>
Potência	22,5 W	Frequência	5 kHz
Tempo	104 ns	Diâmetro de marca	40 $\mu\text{m}$
Intensidade	$3,44 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$	Velocidade de rotação	600 rpm
Fluência	$358 \text{ J/cm}^2$	Lente	Focal de 250 mm
Velocidade de varredura	0,4 cm/s	Meio	argônio

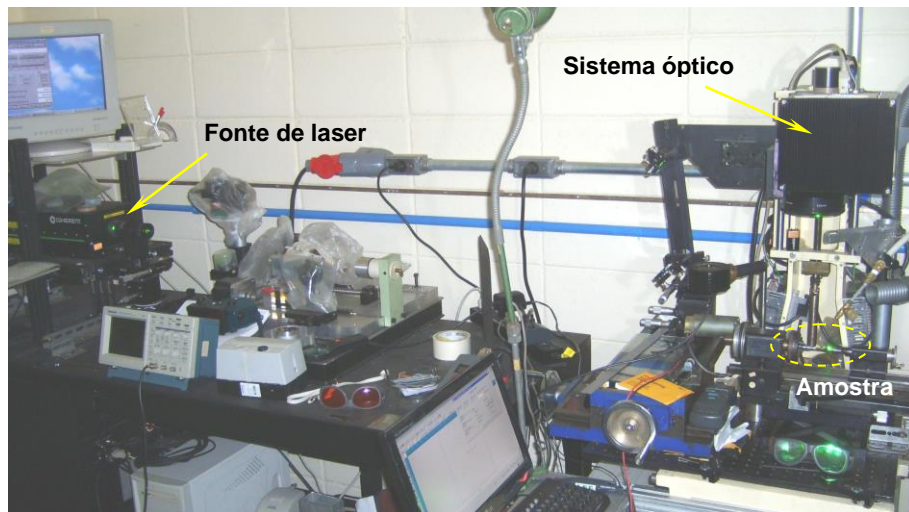


Figura 3.6 Aplicação do laser sobre um dos corpos de prova.

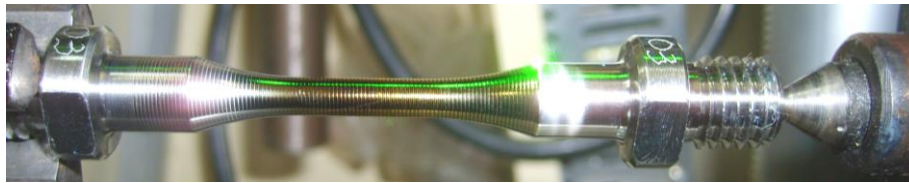


Figura 3.7 Corpo de prova ao final da modificação da superfície por laser.

### **3.1.5 Caracterização das superfícies**

#### **3.1.5.1 Microscopia eletrônica de varredura**

As amostras com superfície modificada foram observadas via microscopia eletrônica de varredura (MEV). A análise foi realizada no CCDM – Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais, no Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar. O equipamento utilizado foi o FEI – Quanta 400.

As observações por MEV foram realizadas após preparação das superfícies por laser e por anodização, tanto de topo como por corte metalográfico longitudinal ao eixo do corpo de prova.

O MEV também foi utilizado após os ensaios de fadiga para observação da superfície de fratura e da região de nucleação.

### 3.1.5.2 Rugosidade da superfície

As medidas de rugosidade de superfície foram realizadas no LMSO - Laboratório de Medição de Superfícies Ópticas do IEAv – Instituto de Estudos Avançados, do DCTA – Departamento de Ciência e Tecnologia Aeroespacial. O equipamento utilizado foi Taylor Hobson – ultra PGI 1000.

A metodologia adotada para as medições foi o sistema de medida da linha média, definido pela norma NBR ISO 4287:2002 [59].

Foram realizadas medidas em três corpos de prova de cada tipo. Em cada corpo de prova, a agulha do equipamento fez uma varredura que compreendeu uma área retangular de 6 x 1 mm. Os parâmetros de rugosidade escolhidos para essa caracterização foram Ra (rugosidade média), Rp (altura máxima do pico do perfil), Rv (profundidade máxima do vale do perfil), Rz (altura máxima do perfil) e Rt (altura total do perfil). O primeiro é um parâmetro bastante encontrado na literatura em questão e os demais são parâmetros empregados, entre outros casos, à caracterização de superfícies submetidas à solicitações cíclicas.

A rugosidade média (Ra) é definida como a média aritmética dos valores absolutos das ordenadas de afastamento ( $y_i$ ), dos pontos do perfil de rugosidade em relação à linha média, dentro do percurso de medição ( $l_m$ ). A rugosidade total (Rt) corresponde à distância vertical entre o pico mais alto e o vale mais profundo no comprimento de avaliação ( $l_m$ ), independentemente dos valores de rugosidade parcial ( $Z_i$ ) [60]. O parâmetro Rz é a máxima distância pico-vale dentro de um comprimento de amostragem. A Figura 3.8 ilustra as definições dos parâmetros escolhidos.

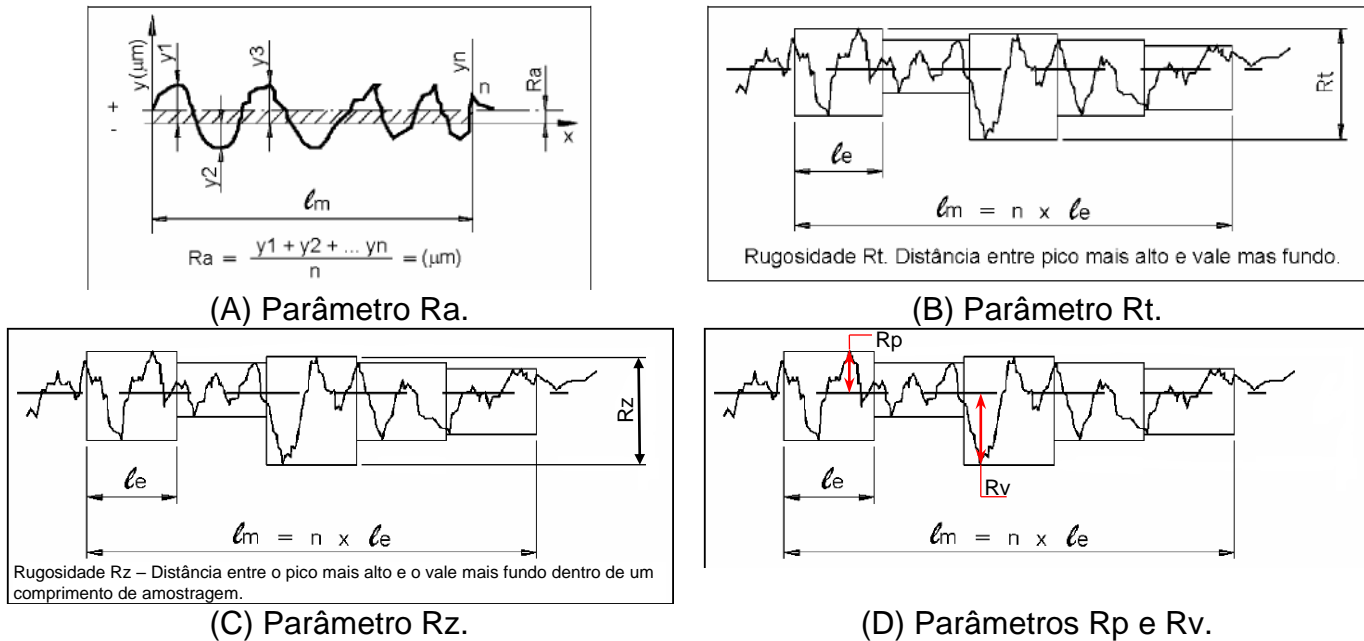


Figura 3.8 Definições gráficas dos parâmetros; a) Ra – rugosidade média; b) Rt – altura total do perfil; c) Rz – altura máxima do perfil; d) Rp – altura máxima do pico do perfil e Rv – profundidade máxima do vale do perfil [60].

### 3.1.5 Ensaios de fadiga

Os ensaios de fadiga foram realizados no Laboratório de Implantes do CCDM – Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar.

O equipamento de fadiga utilizado é servohidráulico, do tipo axial, com capacidade máxima de 1,5 Tf, *Instron* - modelo 8872.

Para fixação dos corpos de prova foi confeccionado um dispositivo multiaxial, que previne o desalinhamento dos corpos de prova em relação ao eixo de aplicação da carga, evitando que o corpo de prova seja submetido a solicitações diferentes da axial. As Figuras 3.9a e 3.9b mostram, respectivamente, o equipamento utilizado e o dispositivo com a amostra montados no equipamento.

Para obtenção das curvas SxN foram ensaiados de 4 a 5 níveis de carga, com pelo menos dois corpos de prova por nível, com  $R = 0,1$  ( $R = \text{força}$

mínima/força máxima), a uma frequência de 10Hz, curva senoidal, limite (*run out*) de 5 milhões de ciclos, nas condições ambiente.



(A)



(B)

Figura 3.9 a) Equipamento de fadiga utilizado; b) Detalhe do corpo de prova preso ao dispositivo.





## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

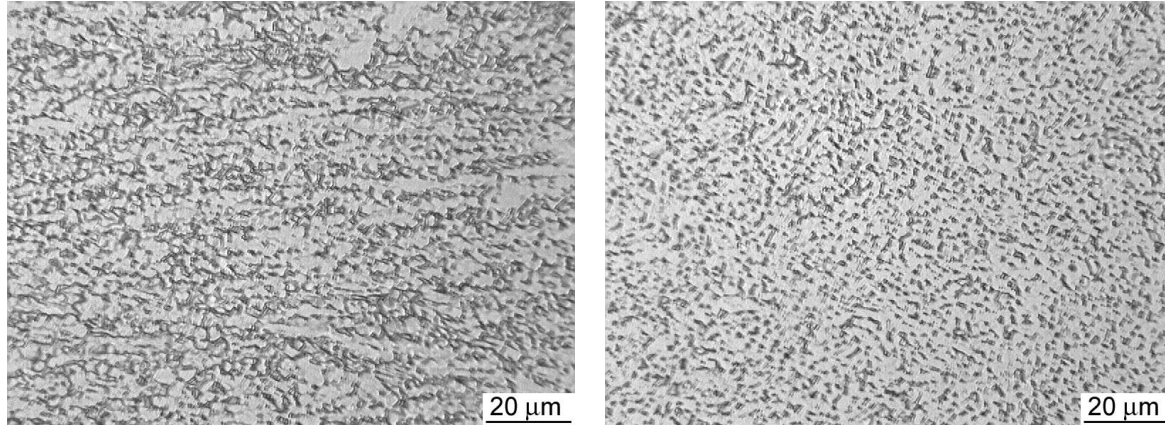
### 4.1 Matéria-prima

A Tabela 4.1 apresenta os resultados da análise química e do ensaio de tração da barra de Ti-6Al-4V usada na confecção dos corpos de prova de fadiga, bem como os valores nominais da norma ASTM F 136 [47]. Nota-se que o material utilizado está conforme norma.

Tabela 4.1 Resultados de análise química e tração da matéria prima.

Propriedades		Resultado obtido	Valor Nominal ASTM F136 [47]
Composição química (% em massa)	N	0,009 ± 0,005	0,05 máx.
	C	0,025 ± 0,007	0,08 máx.
	H	0,0077 ± 0,0013	0,012 máx.
	Fe	0,08 ± 0,01	0,25 máx.
	O	0,094 ± 0,019	0,13 máx.
	Al	6,26 ± 0,13	5,5 – 6,5
	V	4,30 ± 0,07	3,5 – 4,5
	Ti	balanço	balanço
Propriedades de tração	Limite de resistência	1 006,4 MPa	860 MPa mín.
	Limite de Escoamento	926,6 MPa	795 MPa mín.
	Alongamento	16%	10% mín.

A Figura 4.1 mostra a microestrutura da matéria prima nas secções longitudinal e transversal. Esta microestrutura está em conformidade com a norma ASTM F136 [47], que define a microestrutura para a liga Ti-6Al-4V para uso em implantes, como uma fina dispersão das fases  $\alpha$  e  $\beta$ , resultante do processamento no campo  $\alpha + \beta$ . Não deve estar presente uma rede contínua de  $\alpha$  sobre os contornos de grão de  $\beta$ . Não devem estar presentes plaquetas alongadas e grosseiras de  $\alpha$ .



(A) Longitudinal.

(B) Transversal.

Figura 4.1 Microestrutura da liga Ti-6Al-4V usada na confecção dos corpos de prova de fadiga: microestrutura equiaxial com fina dispersão das fases  $\alpha$  e  $\beta$ . a) Longitudinal. b) Transversal. Aumento nominal 500x. Ataque: Kroll.

## 4.2 Caracterização das superfícies modificadas

### 4.2.1 Microscopia eletrônica de varredura

A Figura 4.2 mostra as imagens obtidas via MEV dos corpos de prova com superfície modificada por oxidação anódica (Figura 4.2 a e b) e por laser (Figura 4.2 c e d).

Nota-se que o óxido obtido na anodização é rugoso e apresenta porosidade. A superfície modificada por laser está recoberta por uma camada de óxido, inerente ao processo, apesar do argônio soprado sobre a amostra durante o tratamento. A camada oxidada prejudica a visualização em grandes aumentos para observação mais detalhada da topografia da superfície. Apesar disso, é possível observar o padrão repetitivo deixado pela impressão do feixe laser.

A marcação deixada pelo laser é resultante dos movimentos de rotação do corpo de prova cilíndrico e de avanço do feixe laser. Esses movimentos resultaram em uma linha helicoidal ao redor do corpo de prova cilíndrico. O “caminho” do feixe laser é marcado pela fusão e ablação do material que modificaram a topografia (Figura 4.2c). A combinação das velocidades de rotação e avanço

resultou numa região entre as “espiras”, na qual não houve passagem do feixe laser.

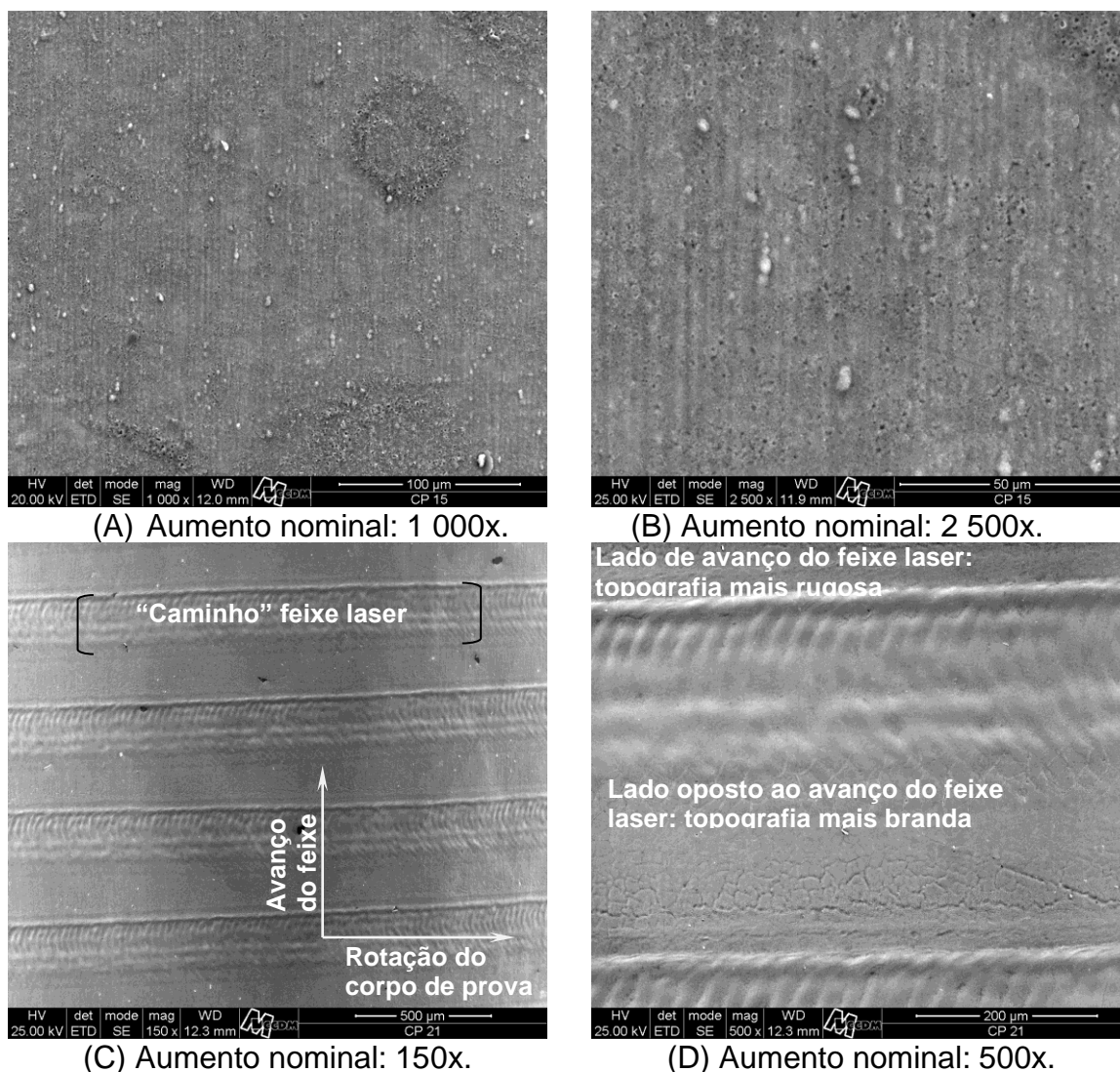


Figura 4.2 Vista de topo, por MEV, das superfícies dos corpos de prova: a) e b) anodização; c e d) modificação por laser.

Dentro da linha da marcação deixada pelo laser (“caminho” do feixe laser) nota-se uma assimetria (Figura 4.2d). Uma lateral da marcação laser sofreu mais com o fenômeno de ablação, é mais “marcada”, mais rugosa, a outra lateral tem uma topografia mais branda. Essa característica é confirmada pelo perfil de

rugosidade a ser apresentado no próximo item. A diferença do fenômeno da ablação entre as laterais da marcação deixada pelo laser também é resultado das velocidades dos movimentos de rotação do corpo de prova e de avanço do feixe laser. O lado em que a ablação é mais efetiva indica o sentido de avanço do feixe, ou seja, nas imagens das Figuras 4.2c e d, o sentido de avanço, no plano das imagens é para cima. Já o sentido de rotação é percebido pelas várias impressões em formato de meia-luas deixadas pelo laser. Essa caracterização e a definição do chamado “lado de avanço do feixe” serão utilizadas a posterior na discussão dos resultados de fadiga.

#### 4.2.1.1 Superfície anodizada

Estudos realizados por Marino [61], mostraram que o crescimento do óxido sobre a superfície do titânio se dá a uma taxa de 2 nm/V. Considerando essa medida, pode-se afirmar que, conforme o potencial aplicado na anodização das amostras desse trabalho (290V), a camada de óxido obtida apresenta espessura da ordem de 580nm, teoricamente.

A Figura 4.3 é a imagem por MEV de um dos corpos de prova anodizados rompido no ensaio de fadiga, a imagem permite a observação da espessura da camada anodizada obtida. A partir de imagens como essa foi possível determinar a espessura da camada anodizada entre 480 – 750 nm, com valor médio em torno de 570 nm. A questão da superfície de fratura será abordada nos próximos capítulos.

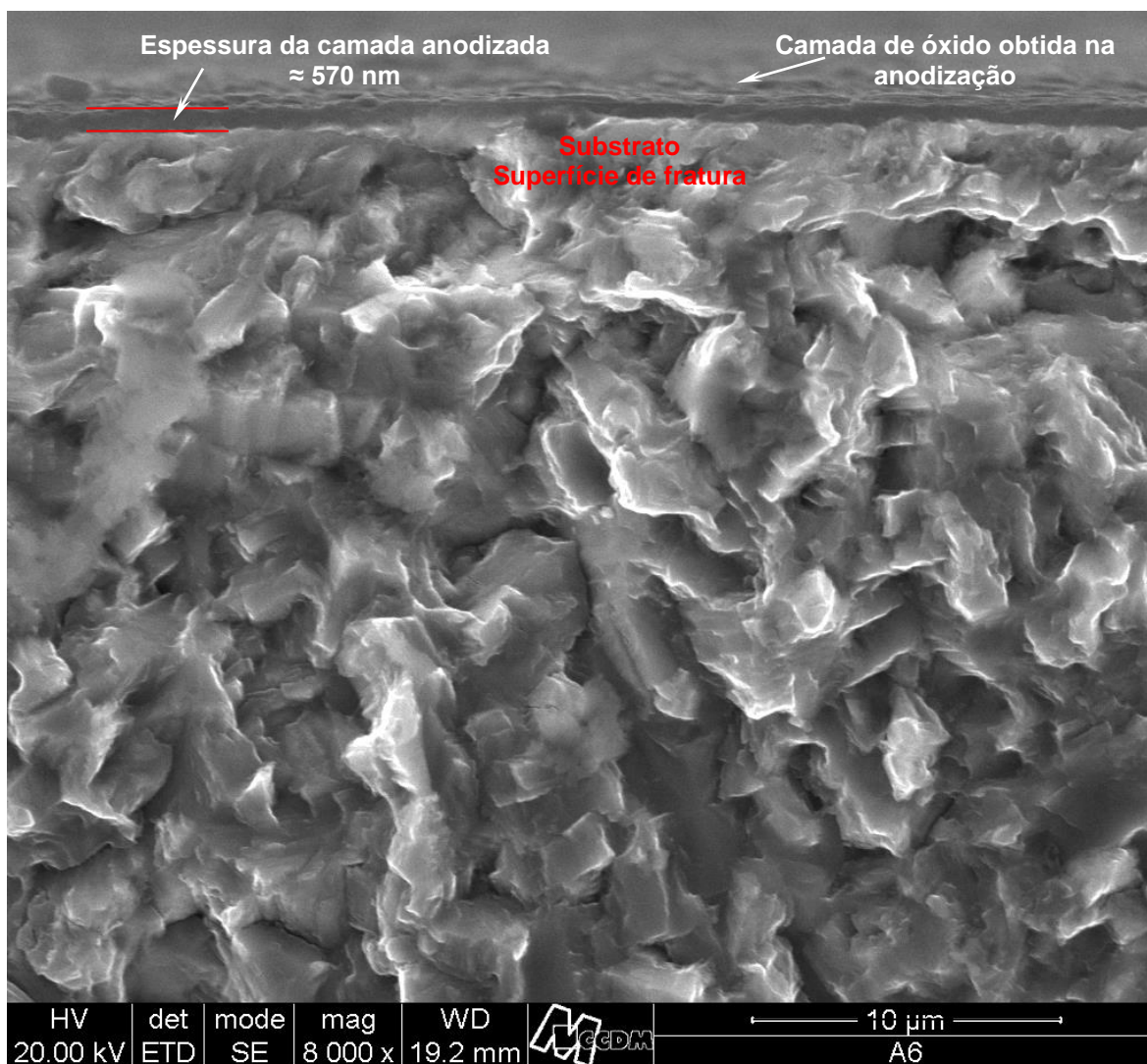


Figura 4.3 Superfície de fratura do ensaio de fadiga de um corpo de prova anodizado, na qual observa-se com bastante clareza a camada anodizada e sua espessura.

No caso do processo de anodização, *Liu et al.* [4] comentam que na oxidação anódica aplicada a implantes, podem ser obtidas camadas de 10nm a 40μm. *Leinenbach et al.* [38 e 16] trabalharam com camadas anodizadas de 90 a 100nm para estudos de fadiga. *Krupa et al.* [62] usaram camada de 30 μm. *Kuromoto et al.* [63] obtiveram espessura de 331 nm, trabalhando com 200V e

eletrólito de solução de  $H_3PO_4$  em titânio puro. Todos aqui citados, além de outros [64], obtiveram camadas porosas.

Os corpos de prova anodizados apresentaram diâmetro do poro entre 1 e  $0,5 \mu m$ , como pode ser observado na Figura 4.2b. A camada de óxido obtida é típica do processo de oxidação anódica do titânio e suas ligas, quando comparada aos resultados de outros autores [63, 65-66] que utilizaram o mesmo processo. *Gao et al.* [67] obtiveram camada de óxido com poros de diâmetro entre 1 e  $5 \mu m$ , trabalhando com solução de acetato de cálcio como eletrólito e potencial de 225V. *Cheng et al.* [68] obtiveram, para um potencial de 400V e solução de  $Ca(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$  como eletrólito, camada de óxido com poros com diâmetros de cerca de  $0,5$  a  $1,0 \mu m$ .

Dessa forma, os parâmetros utilizados na anodização dos corpos de prova de fadiga deste trabalho podem ser considerados satisfatórios, uma vez que através deles foi possível reproduzir as características topográficas, comumente obtidas por autores que estudam crescimento celular.

#### 4.2.1.2 Superfície modificada por laser

Diferente dos trabalhos sobre anodização, que geralmente resultam em camadas superficiais com características semelhantes, apesar da variação dos parâmetros, as características topográficas das superfícies modificadas por laser variam significativamente de autor para autor.

*Kurella et al.* [1] apresentam em seu artigo uma revisão sobre o tema, no qual são mostrados resultados de diferentes autores, que incluem superfícies com padrões topográficos diferentes: áreas circulares de maior rugosidade [22], furos distribuídos numa rede sequencial repetitiva [25], micro ondulações (microgrooves) [21, 26 e 31], crateras sem padrão de repetição [24] e trilhas ou sulcos paralelos [39, 57, 69]. Nesses casos, o objetivo final da texturização por laser nos diferentes estudos é obter uma topografia bioativa com estrutura organizada e características controladas, tanto na escala nano quanto na escala micro [1]. Em outros casos, alguns estudos objetivam a oxidação da superfície

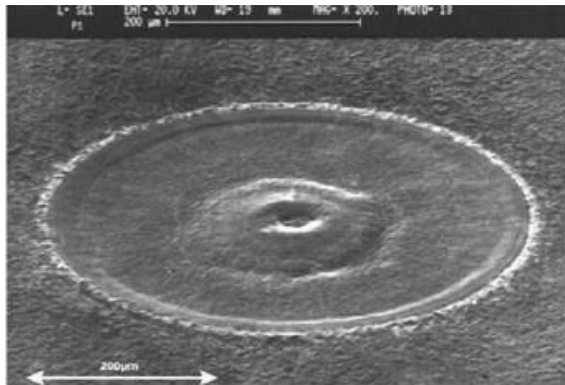
pela aplicação do laser, ou seja, obter uma camada de óxido, sem modificar a topografia do substrato [33, 34 e 35].

A Figura 4.4 mostra imagens por MEV de vários autores para melhor ilustrar os tipos de topografias que normalmente são obtidas na modificação do titânio por laser, para aplicação biomédica, com alteração da topografia. Com exceção da Figura 4.4e, cujo substrato é Ti-cp, as demais são Ti-6Al-4V. Apenas a Figura 4.4f usa laser de picosegundo, os demais são lasers de nanosegundo.

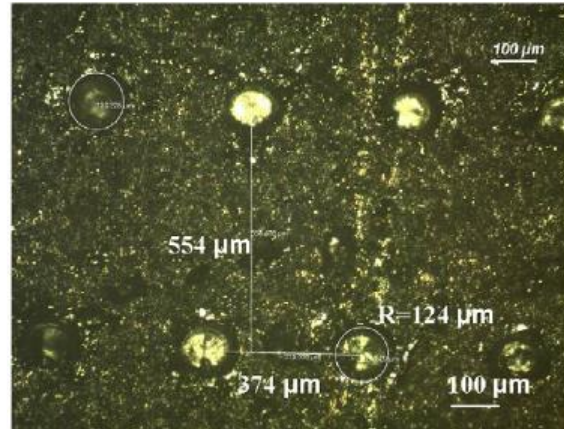
O fato de haver uma diversidade nos padrões encontrados na literatura levou à escolha de se obter uma topografia com características intermediárias.

Comparando as imagens da Figura 4.4 com o padrão topográfico obtido neste trabalho (ver Figura 4.2c e d), pode-se afirmar que a topografia obtida foi intermediária entre os diversos padrões encontrados na literatura. Ou seja, obteve-se uma topografia de linhas helicoidais ao redor do corpo de prova cilíndrico de fadiga, não tão grosseira como na Figura 4.4c e nem tão branda quanto na Figura 4.4f.

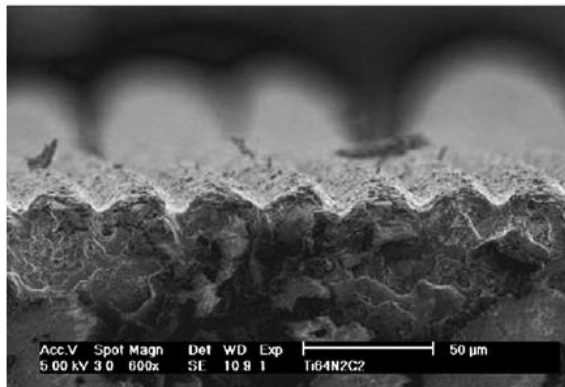




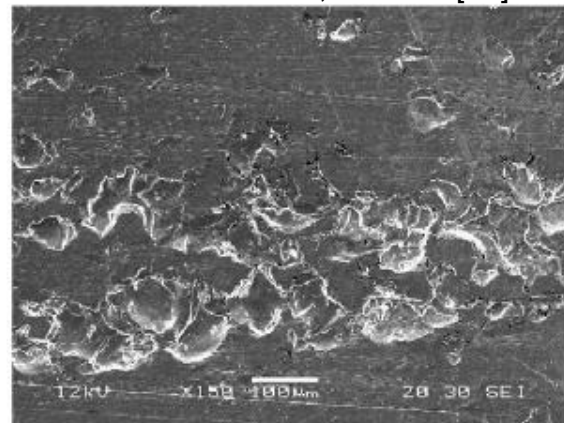
(A) Áreas circulares. Nd:YAG. Autor: Khosroshahi, M.E. *et al.* [22].



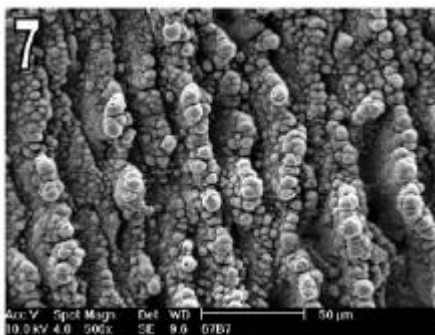
(B) Padrão repetitivo de furos. Nd:YAG. Autor: Mirhosseini, N. *et al.* [25].



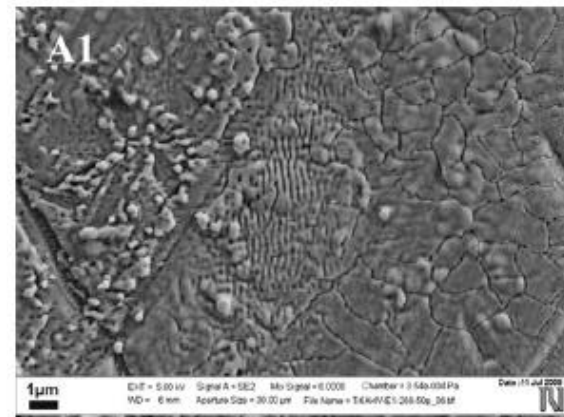
(C) Micro ondulações. Nd:YVO<sub>4</sub>. Autor: Fasasi, A.Y. *et al.* [31].



(D) Crateras sem padrão de repetição. Nd:YAC. Autor: Lawrence, J. *et al.* [24].



(E) Trilhas (sulcos) paralelas. Nd:YVO<sub>4</sub>. Autor: Braga F. J. C. *et al.* [57].



(F) Trilhas (sulcos) paralelas. Nd:YAG. Autor: Milovanović, D. S. *et al.* [69].

Figura 4.4 Exemplos de topografias obtidas pela modificação superficial por laser por diversos autores.



### 4.2.2 Rugosidade

A caracterização das camadas pelo perfil de rugosidade tem, neste trabalho, duas abordagens: 1) Contextualizar as topografias obtidas, ou seja, se são mais brandas, mais grosseiras ou intermediárias às obtidas por outros autores; 2) Indicar uma medida do dano causado na superfície, em termos de propriedade de fadiga, em outras palavras, uma medida do “entalhe” (ou falta dele) provocado por cada método de preparação de superfície utilizado.

Para a abordagem 1, será apresentado o parâmetro Ra, que é o parâmetro mais utilizado nos estudos de biomateriais e indica a rugosidade média da superfície.

Para a abordagem 2, serão apresentados os parâmetros Rp (altura máxima do pico do perfil), Rv (profundidade máxima do vale do perfil), Rz (altura máxima do perfil), Rt (altura total do perfil). Esses parâmetros são importantes na avaliação de superfícies submetidas a solicitações cíclicas.

#### 4.2.2.1 Parâmetro Ra

A Tabela 4.2 apresenta os resultados obtidos para o parâmetro Ra dos corpos de prova polido, anodizado e modificado por laser.

Tabela 4.2 Resultados obtidos para o parâmetro Ra para os corpos de prova polido, anodizado e modificado por laser.

		Ra ( $\mu\text{m}$ )			
		Média	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo
<b>POLIDO</b>	CP1	0,0222	0,0044	0,0148	0,0412
	CP2	0,0306	0,00577	0,0207	0,0442
	CP3	0,0254	0,00499	0,0181	0,0384
<b>ANODIZADO</b>	CP1	0,0446	0,00837	0,0306	0,0715
	CP2	0,0411	0,00743	0,0286	0,0613
	CP3	0,0361	0,00571	0,0279	0,0511
<b>LASER</b>	CP1	0,131	0,00688	0,117	0,147
	CP2	0,141	0,00779	0,128	0,162
	CP3	0,133	0,00709	0,115	0,152

Conforme Tabela 4.2, o parâmetro Ra obtido para cada tratamento foi em torno de:

- ✓ **Polido – Ra = 0,025  $\mu\text{m}$**  aproximadamente;
- ✓ **Anodizado – Ra = 0,040  $\mu\text{m}$**  aproximadamente;
- ✓ **Laser – Ra = 0,135  $\mu\text{m}$**  aproximadamente.

Polimentos industriais costumam apresentar Ra em torno de 0,4 – 0,2 $\mu\text{m}$ . Polimentos manuais, mais bem cuidados, chegam a uma faixa de Ra = 0,1 – 0,025 $\mu\text{m}$  [60]. Considerando que na última etapa de polimento foi utilizada sílica coloidal de 0,3 $\mu\text{m}$ , o valor de Ra obtido para os corpos de prova polidos foi bastante razoável. *Leinenbach et al.* [16] obtiveram Ra = 0,03  $\mu\text{m}$  para superfície polida com sílica coloidal de 0,25  $\mu\text{m}$ .

Para o corpo de prova anodizado, a variação do parâmetro Ra foi de 0,025  $\mu\text{m}$  do polido para 0,040  $\mu\text{m}$  do anodizado. Conforme indicado no parágrafo anterior, os dois resultados estão dentro de uma mesma categoria de acabamento superficial (polimento manual 0,1 – 0,025  $\mu\text{m}$ ). Dessa forma pode-se afirmar que a variação obtida é pequena.

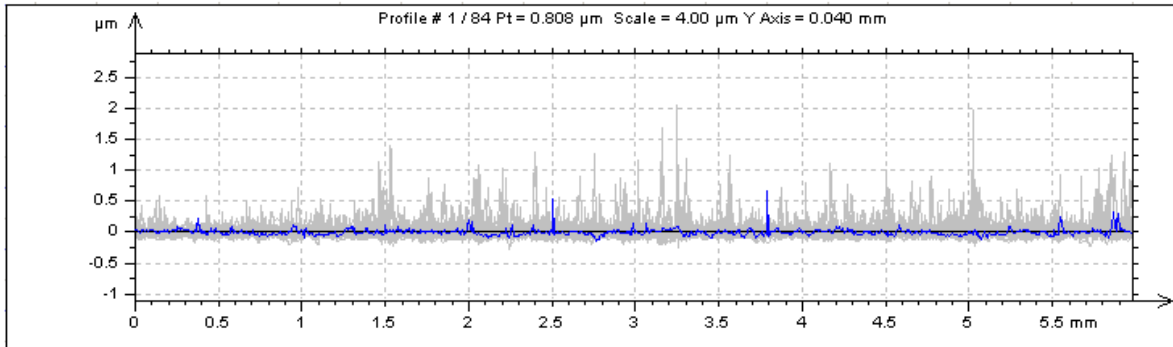
Os resultados anteriores indicam que os parâmetros adotados na anodização pouco influenciaram na rugosidade. A anodização acompanhou as características topográficas do substrato. Resultado semelhante foi obtido no trabalho de *Gao et al.* [67], que obtiveram Ra = 0,246  $\mu\text{m}$  para o polido e Ra = 0,460  $\mu\text{m}$  para o anodizado, estes valores encontram-se dentro de uma mesma categoria de acabamento superficial.

Em termos de aplicação (objetivando osseointegração), é difícil afirmar se esse tipo de variação observada do polido para as amostras anodizadas e tratadas por laser é significativo, pois, como visto, a variação da rugosidade obtida nos estudos para melhoria da osseointegração é grande e as diferenças nos resultados obtidos são pequenas [1, 70]. Alguns autores comentam que as diferenças ainda não foram apontadas por que os ensaios *in vitro* comumente realizados não são sensíveis o suficiente para indicar os diferentes desempenhos,

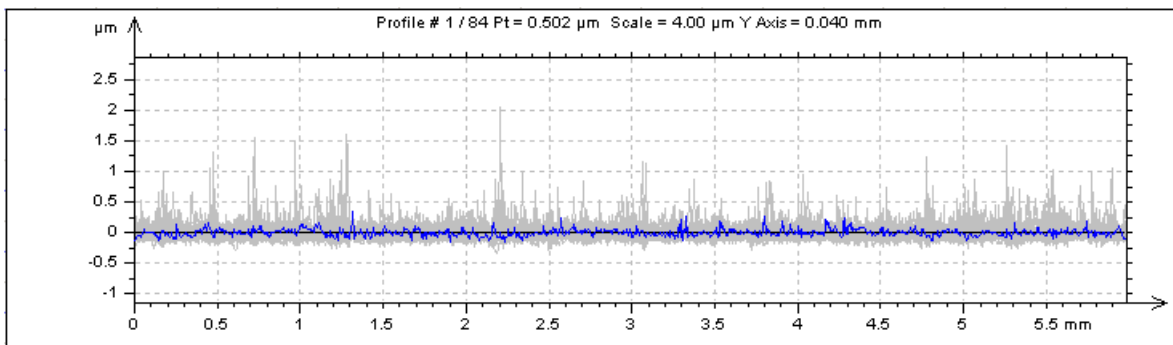
e que mais ensaios clínicos *in vivo* deveriam ser feitos para determinar realmente quais são as potenciais características que levam a uma melhor osseointegração [70]. Apesar disso, alguns autores apontam que superfícies com fissuras e cavidades da ordem de 1,5 a 5,0  $\mu\text{m}$  [44], ou com valor  $S_a = 1,0 - 2,0 \mu\text{m}$  [70] poderiam ser as mais próximas do ideal. Apenas para esclarecimento,  $S_a$  é uma média aritmética de rugosidade espacial-3D, enquanto que  $R_a$  é uma rugosidade média linear – 2D.

No caso dos corpos de prova modificados por laser, a mudança no parâmetro  $R_a$  foi um pouco mais significativa, quando comparado ao corpo de prova polido. Além disso, diferentemente do acabamento polido e do anodizado, o laser deixa um padrão repetitivo à topografia da superfície, como já pôde ser observado nas imagens da Figura 4.2c e d.

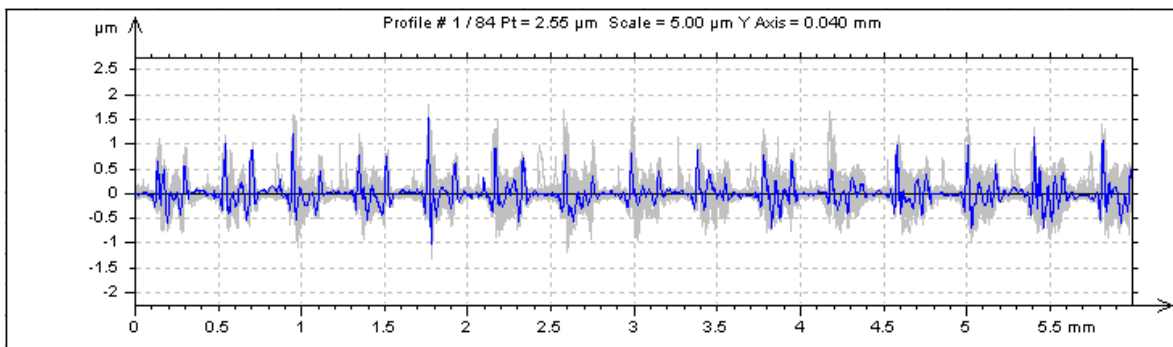
Os perfis de rugosidade obtidos estão apresentados na Figura 4.5 e ilustram adequadamente a diferença entre a topografia obtida por laser e a topografia do polido e anodizado.



(A) Perfil de rugosidade: corpo de prova polido.  $R_a \approx 0,025\mu\text{m}$ .



(B) Perfil de rugosidade: corpo de prova anodizado.  $R_a \approx 0,040\mu\text{m}$ .



(C) Perfil de rugosidade: corpo de prova modificado por laser.  $R_a \approx 0,135\mu\text{m}$ .

Figura 4.5 Perfil de rugosidade: a) corpo de prova polido; b) corpo de prova anodizado; c) corpo de prova modificado por laser.

A Tabela 4.3 apresenta valores de  $R_a$  encontrados na literatura para os tratamentos de anodização e modificação por laser usados para o titânio e suas ligas para uso biomédico.

Tabela 4.3 Valores de Ra encontrados na literatura para anodização e modificação por laser do titânio e suas ligas para uso biomédico.

<b>Método de modificação</b>	<b>Autor</b>	<b>Ra (<math>\mu\text{m}</math>) Valores obtidos**</b>
<b>Anodizado</b>	<i>Ungersbrock et al. [64]</i> Ti- cp	2,88 / 5,73 / 6,65
	<i>Gao et al. [67]</i> Ti-24Nb-4Zr-7,9Sn	0,460
	<i>Song et al. [65]</i> Ti-cp	0,312 / 0,630 / 0,776
	<i>Souza et al. [71]</i> Ti-cp	0,37 e 0,82
<b>Laser</b> padrão de furos (Figura 4.4b)	<i>Mirhosseini et al. [25]</i> Ti-6Al-4V	5,21 / 6,50 / 13,54
<b>Laser</b> padrão microondulações (Figura 4.4c)	<i>Chen et al. [21]</i> Ti-6Al-4V	RMS** 0,38 / 0,299
<b>Laser</b> padrão de área circunferencial (Figura 4.3a)	<i>Khosroshahi et al. [22]</i> Ti-6Al-4V	7,0 / 14,2
<b>Laser</b> crateras sem padrão de repetição (ver Figura 4.4d)	<i>Lawrence et al. [24]</i> Ti-6Al-4V	0,45

\* Valores obtidos de acordo com as variáveis de processo estudadas em cada trabalho

\*\*RMS – Root Mean Square ( $\mu\text{m}$ ), nome usado em países de língua inglesa para o parâmetro Rq (desvio médio quadrático, que é correspondente ao Ra,  $Rq \approx 1,11$  a  $1,25Ra$ ).

Os valores da Tabela 4.3 indicam uma variação significativa na literatura para o parâmetro Ra, tanto para os estudos de anodização (Ra = 0,37 a 6,65  $\mu\text{m}$ ) quanto para os estudos de modificação por laser (Ra = 0,45 a 14,2 $\mu\text{m}$ ).

Comparando os resultados obtidos neste trabalho, pode-se afirmar que tanto para a anodização quanto para o laser, a rugosidade obtida é mais branda do que aquelas obtidas nos estudos de osseointegração.

#### 4.2.2.2 Parâmetros Rt, Rz, Rp e Rv

Para discussão dos resultados de fadiga, os parâmetros Rt, Rz, Rp e Rv são mais adequados, pois indicam medidas dos pontos mais altos e mais profundos do perfil. É bem estabelecido que alturas significativas entre pico e vale podem se tornar pontos potenciais de nucleação e propagação de trincas.

A modificação por laser resultou em um perfil de rugosidade (Figura 4.5c) com picos e vales mais bem pronunciados do que no perfil obtido por anodização (Figura 4.5b). A Figura 4.6 mostra uma imagem por MEV de um corpo de prova modificado por laser, na qual é possível observar o perfil de rugosidade obtido.

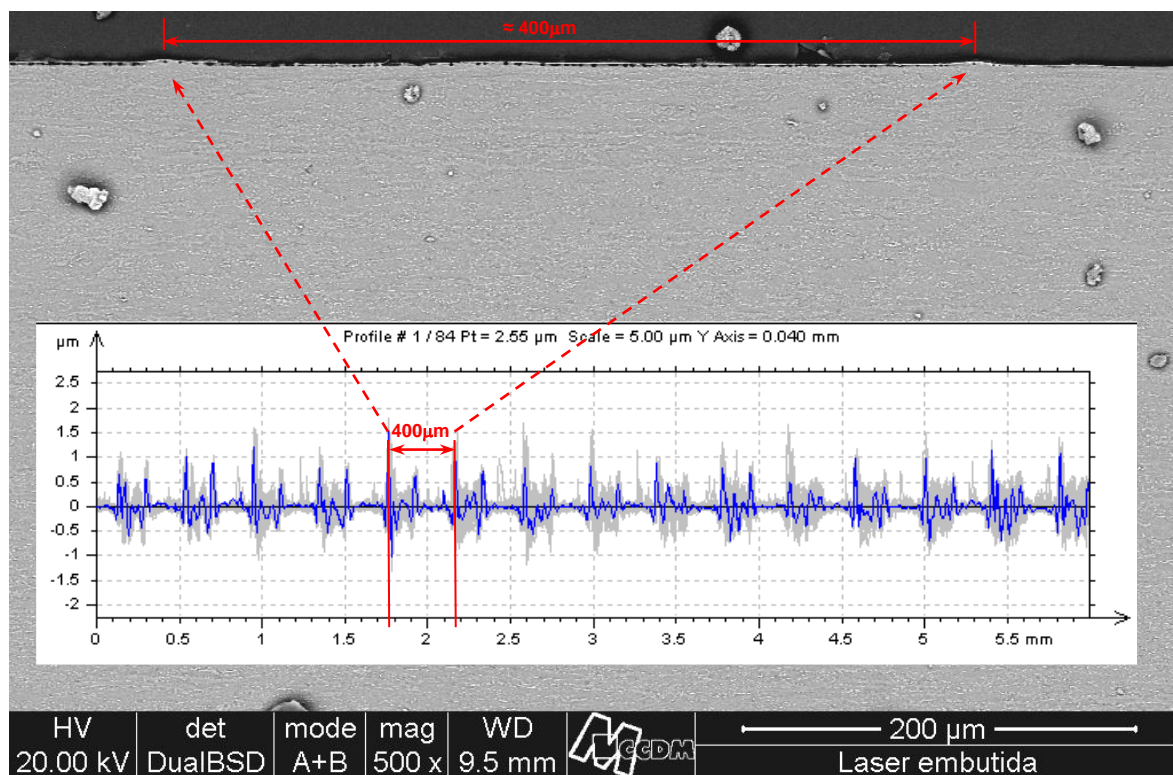


Figura 4.6 Superfície modificada pelo laser vista de um corte longitudinal ao corpo de prova, relacionada ao perfil de rugosidade medido.

A Tabela 4.4 apresenta os resultados obtidos para os parâmetros Rt, Rz, Rp e Rv dos corpos de prova polido, anodizado e modificado por laser.

Tabela 4.4 Resultados obtidos para os parâmetros Rt, Rz, Rp e Rv para os corpos de prova polido, anodizado e modificado por laser.

		Rt ( $\mu\text{m}$ )			
		Média	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo
POLIDO	CP1	0,544	0,348	0,211	2,39
	CP2	0,661	0,313	0,246	1,79
	CP3	0,511	0,228	0,179	1,14
ANODIZADO	CP1	0,706	0,261	0,320	1,55
	CP2	0,679	0,277	0,253	1,68
	CP3	0,650	0,272	0,271	1,42
LASER	CP1	2,02	0,196	1,65	2,56
	CP2	1,98	0,249	1,57	2,93
	CP3	1,79	0,196	1,42	2,52
		Rz ( $\mu\text{m}$ )			
		Média	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo
POLIDO	CP1	0,273	0,101	0,137	0,741
	CP2	0,332	0,105	0,176	0,712
	CP3	0,269	0,0874	0,129	0,475
ANODIZADO	CP1	0,406	0,0996	0,241	0,763
	CP2	0,365	0,0891	0,207	0,636
	CP3	0,343	0,0817	0,197	0,556
LASER	CP1	1,54	0,102	1,33	1,78
	CP2	1,52	0,104	1,26	1,78
	CP3	1,41	0,100	1,20	1,67
		Rp ( $\mu\text{m}$ )			
		Média	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo
POLIDO	CP1	0,210	0,0914	0,0904	0,635
	CP2	0,248	0,0953	0,113	0,598
	CP3	0,197	0,0783	0,0739	0,388
ANODIZADO	CP1	0,276	0,0845	0,145	0,574
	CP2	0,243	0,0747	0,123	0,483
	CP3	0,232	0,0713	0,102	0,417
LASER	CP1	0,985	0,0595	0,828	1,15
	CP2	0,935	0,0632	0,822	1,17
	CP3	0,901	0,0752	0,770	1,08
		Rv ( $\mu\text{m}$ )			
		Média	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo
POLIDO	CP1	0,0632	0,014	0,0434	0,107
	CP2	0,084	0,0158	0,056	0,128
	CP3	0,0713	0,0126	0,0506	0,115
ANODIZADO	CP1	0,130	0,0235	0,0879	0,190
	CP2	0,122	0,0228	0,0816	0,197
	CP3	0,110	0,017	0,0827	0,166
LASER	CP1	0,559	0,0617	0,419	0,746
	CP2	0,585	0,065	0,435	0,771
	CP3	0,508	0,0491	0,409	0,614

Sendo o valor de  $R_t$  a altura entre o pico mais alto e o vale mais profundo de todo o comprimento de avaliação, pode-se pensar no valor de  $R_t$  como uma espessura máxima da camada topográfica medida. Dessa forma, a partir dos resultados da Tabela 4.4, para cada tipo de acabamento superficial, a espessura máxima da camada topográfica é em torno de:

- ✓ **Polido** –  $R_t = 0,57 \mu\text{m}$  aproximadamente;
- ✓ **Anodizado** –  $R_t = 0,68 \mu\text{m}$  aproximadamente;
- ✓ **Laser** –  $R_t = 1,93 \mu\text{m}$  aproximadamente.

A diferença entre o polido e o anodizado é de  $0,1 \mu\text{m}$ , o que confirma que a anodização praticamente acompanha o perfil do substrato.

Já a interação com o laser criou uma camada de alterações na topografia com espessura máxima de quase  $2 \mu\text{m}$ .

O parâmetro  $R_z$  é semelhante ao  $R_t$ , porém para um comprimento de amostragem, ou seja, um comprimento contido dentro do comprimento total de avaliação.

O parâmetro  $R_p$  indica os picos mais altos e o de  $R_v$  os vales mais profundos. Para os corpos de prova polido e anodizado, esses valores são bastante baixos em relação aos corpos de prova modificados por laser. Para todos os tipos de acabamento,  $R_p > R_v$ .

No caso do laser, a altura dos picos é quase o dobro da profundidade dos vales, o que pode ser explicado pelo fenômeno da ablação, que expõe material do substrato, que virá a se resolidificar sobre a superfície.

Em termos de fadiga, o parâmetro  $R_v$  poderia ser visto como uma medida do “entalhe” provocado na superfície. Apesar disso, a altura entre pico e vale pode ser mais danosa, do que apenas a profundidade do “entalhe”. Esses aspectos serão mais bem discutidos nos resultados de fadiga.

Para efeito de ilustração, as Figuras A.1 e A.2 do Apêndice A, apresentam imagens em três eixos (x, y e z) dos perfis de rugosidade obtidos para cada tipo de acabamento superficial.



### 4.3 Fadiga: ensaios e análise das fraturas

Os resultados de fadiga obtidos para os corpos de prova polido, anodizado e modificado por laser estão apresentados na Tabela 4.5 e nas curvas S x N (Tensão máxima x Número de ciclos) da Figura 4.7.

Tabela 4.5 Resultados do ensaio de fadiga dos corpos de prova polidos, anodizados e modificados por laser.

LASER			POLIDO			ANODIZADO		
CP	Tensão (MPa)	Nº Ciclos	CP	Tensão (MPa)	Nº Ciclos	CP	Tensão (MPa)	Nº Ciclos
L1	757,0	34 973	P1	930,0	25 816	A1	930,0	21 580
L2	722,1	42 453	P2	930,0	25 856	A2	930,0	26 864
L3	681,5	65 967	P3	905,0	42 346	A3	905,0	68 128
L4	681,5	68 787	P4	905,0	35 772	A4	905,0	76 328
L5	613,4	119 020	P5	880,0	421 161	A5	880,0	74 986
L6	613,4	174 782	P6	880,0	293 124	A6	880,0	53 773
L7	585,5	921 505	P7	880,0	66 298	A7	880,0	50 820
L8	585,5	78 496	P8	855,0	4 999 592	A8	880,0	3 394 487
L9	552,0	5 000 000	P9	855,0	4 773 660	A9	855,0	1 065 514
L10	552,0	5 000 000	P10	830,0	5 000 000	A10	830,0	73 005
	---	---	P11	830,0	5 000 000	A11	855,0	5 000 000
	---	---		---	---	A12	830,0	5 000 000
	---	---		---	---	A13	830,0	5 000 000

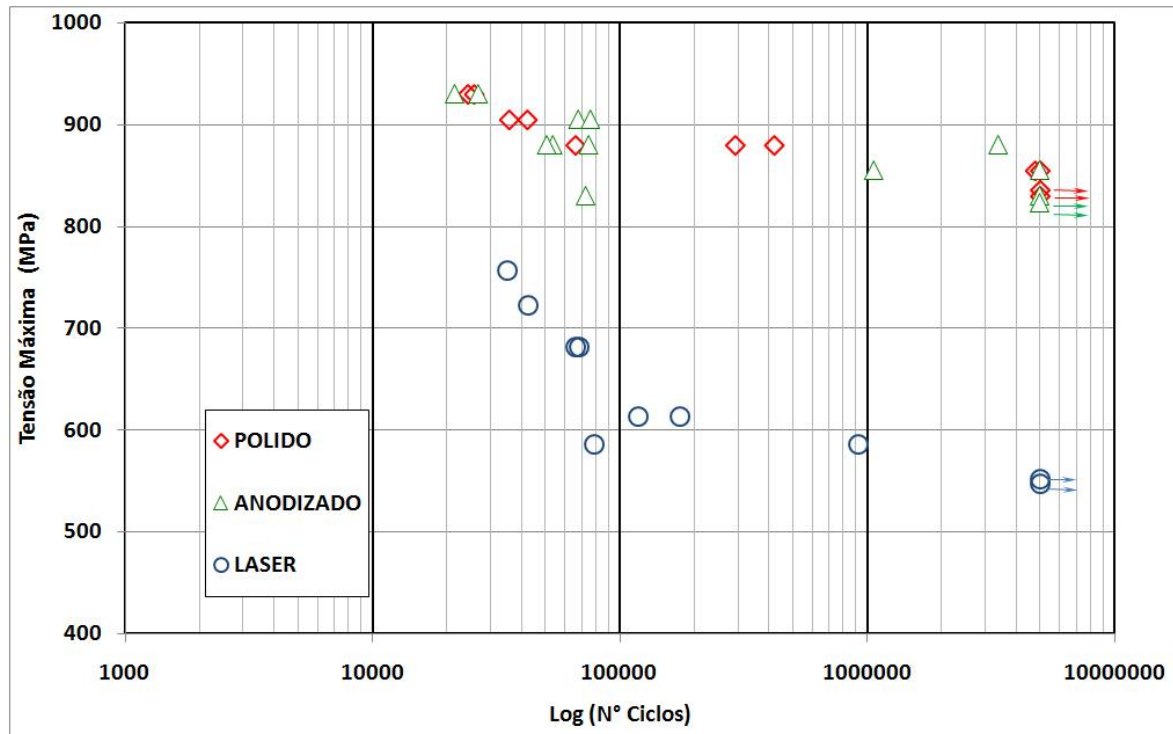


Figura 4.7 Curvas SxN, R = 0,1, dos corpos de prova polidos, anodizados e modificados por laser.

A partir das curvas da Figura 4.7 pode-se afirmar:

1. Resistência à fadiga do **polido** = resistência à fadiga do **anodizado** = **830 MPa**;
2. A resistência à fadiga do polido e do anodizado é relativamente alta (89,6% do limite de escoamento da matéria prima);
3. Resistência à fadiga do **modificado por laser** = **552 MPa** (59,6% do limite de escoamento da matéria prima);
4. **Diminuição da propriedade de fadiga do polido para o laser em 33,5%**;

A Tabela 4.6 apresenta resultados de fadiga obtidos por outros autores, para vários processos de modificação de superfície do titânio e suas ligas, objetivando a melhora da osseointegração.

Tabela 4.6 Resultados encontrados na literatura para o desempenho em fadiga de vários processos de modificação da superfície do titânio e suas ligas para uso biomédico.

<b>Autor</b>	<b>Método de modificação</b>	<b>Material / característica superficial / R (razão entre carregamentos)</b>	<b>Diminuição (-) ou melhora (+) na propriedade de fadiga</b>
<i>Pazos et al.</i> [72]	Jateamento (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Ti-cp/ Ra=4,28/ R=-1	<b>-13,8%</b> em relação a cp usinado (Ra= 0,79 μm)
	Ataque ácido	Ti-cp/ Ra=3,30/ R=-1	<b>-44,6%</b> em relação a cp usinado (Ra= 0,79 μm)
	Jateamento (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) seguido de ataque ácido	Ti-cp/ Ra=4,42/ R=-1	Não houve alteração da propriedade
<i>Strasky et al.</i> [73]	EDM*	Ti-6Al-4V/ Ra=11,6/ R=-1	<b>- 81%</b> em relação ao cp polido
<i>Apachitei et al.</i> [75]	Anodização (MAO)	Ti-6Al-4V / óxido com espessura entre 8-12 μm/ R=-1	<b>-53%</b> em relação ao cp polido (Ra=0,2 μm)
		Ti-6Al-4V / óxido com espessura entre 18-22 μm/ R=-1	<b>-61%</b> em relação ao cp polido (Ra=0,2 μm)
		Ti-6Al-7Nb / óxido com espessura entre 8-12 μm/ R=-1	<b>-17%</b> em relação ao cp polido (Ra=0,2 μm)
		Ti-6Al-7Nb / óxido com espessura entre 18-22μm/ R=-1	<b>-30%</b> em relação ao cp polido (Ra=0,2 μm)
<i>Leinenbach et al.</i> [16]	Jateamento (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Ti-6Al-4V / Ra=4-6μm / R=-1	<b>-23%</b> em relação ao cp polido (Ra=0,03 μm)
	Anodização	Ti-6Al-7Nb / espessura do óxido entre 80-100nm / R=-1	<b>-3,6%</b> em relação ao cp polido (Ra=0,03 μm)
	Oxidação térmica	Ti-6Al-7Nb / espessura do óxido entre 80-100nm / R=-1	<b>-9%</b> em relação ao cp polido (Ra=0,03 μm)

\**Electric Discharge Machining*: usa eletrodo de grafite e óleo hidrocarboneto como meio líquido dielétrico, 29A de pico de corrente.

Os estudos apresentados na Tabela 4.6 mostram que para o tratamento comercialmente utilizado, o jateamento, os valores obtidos entre diferentes autores variam entre uma diminuição da propriedade de fadiga de 13 a 23%.

No caso da anodização, as camadas com espessura na escala micro obtidas por *Apachitei et al.* [75] diminuíram a propriedade em fadiga significativamente, enquanto que para a camada em escala nano obtida por *Leinenbach et al.* [16] a diminuição foi pouco significativa.

Comparando o resultado obtido neste trabalho para o processamento laser, com os resultados da Tabela 4.6, nota-se que o laser apresentou um desempenho em fadiga melhor do que os processos de ataque ácido [72], *Electric Discharge Machining* [73] e anodização (para camadas espessas de óxido – escala micro) [75]; e desempenho menos satisfatório quando comparado aos processos de jateamento [16 e 72], oxidação térmica [16] e anodização (para obtenção de filmes finos de óxido – escala nano) [16].

Para auxiliar na discussão dos quatro pontos levantados a partir dos resultados de fadiga, estão apresentadas nas Figuras de 4.8 a 4.15, fractografias de alguns dos corpos de prova fraturados no ensaio de fadiga, representantes de cada tipo de acabamento superficial.

Foram observadas no MEV a superfície de fratura de todos os corpos de prova das três curvas SxN apresentadas na Figura 4.7.

No caso dos corpos de prova polidos, a maioria apresentou as mesmas características fractográficas em todas as regiões da fratura. No entanto, dois deles diferiram dos demais, apresentando nucleação subsuperficial.

A Figura 4.8 mostra o CP P4 (Tabela 4.5) com nucleação na superfície e representa todos os demais corpos de prova polidos com esse tipo de nucleação.

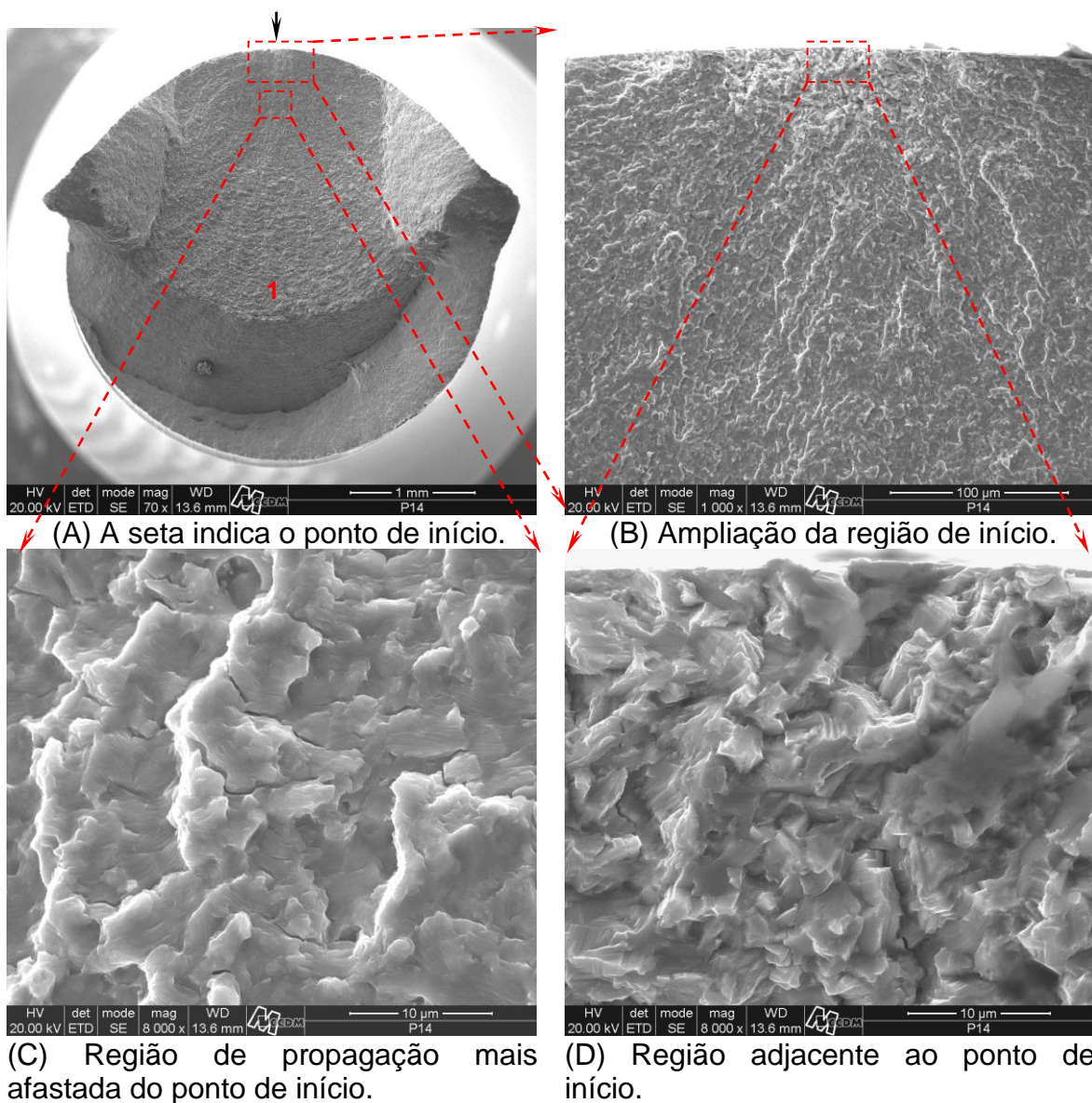


Figura 4.8 Superfície de fratura de corpo de prova rompido no ensaio de fadiga.  
CP P4 – 905,0 MPa, rompeu com 35 772 ciclos.

A Figura 4.9 mostra a região alveolar de ruptura final. Todos os corpos de prova analisados, independente do acabamento superficial, apresentaram essa característica na região de ruptura final.

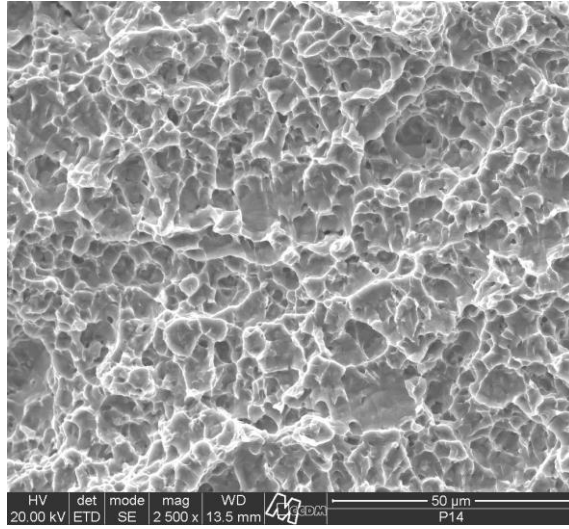
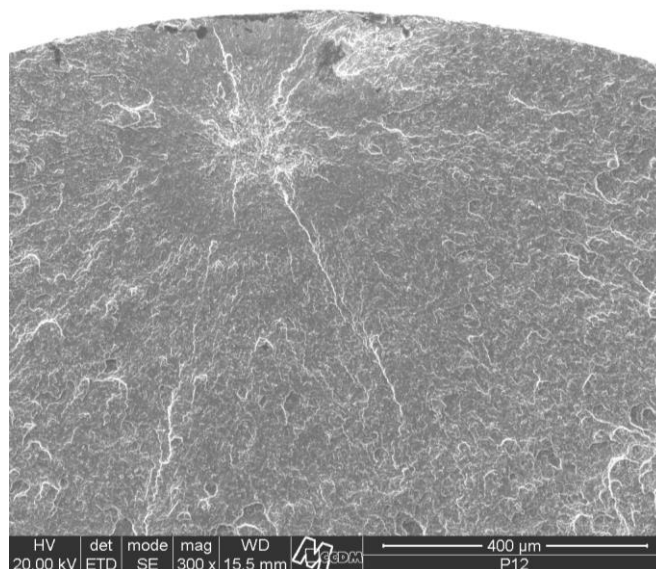


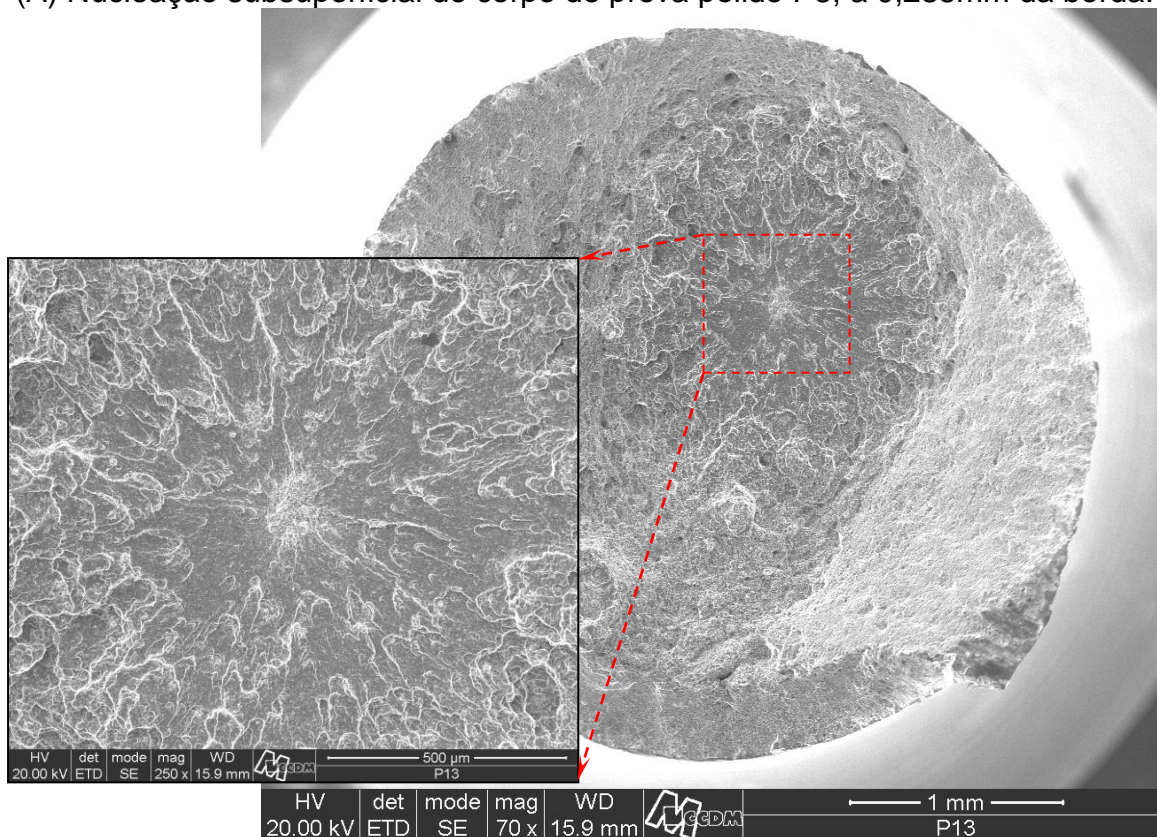
Figura 4.9 Alvéolos (*dimples*) na região de ruptura final, indicada pelo número “1” na Figura 4.8a.

Os dois corpos de prova polidos que apresentaram nucleação subsuperficial foram o P8 e o P9, ambos ensaiados a uma tensão máxima de 855 MPa, que é a menor tensão na qual ainda ocorreu rompimento. A distância do ponto de nucleação para a borda do corpo de prova foi de 0,235 e 1,24 mm, para o P8 e P9, respectivamente. A Figura 4.10 mostra o ponto de início desses dois corpos de prova.





(A) Nucleação subsuperficial do corpo de prova polido P8, a 0,235mm da borda.



(B) Nucleação interna do corpo de prova polido P9, a 1,24 mm da borda.

Figura 4.10 Início de fadiga a) subsuperficial e b) interno dos corpos de prova polidos P8 e P9, respectivamente.

As regiões da superfície de fratura do P8 e do P9 apresentam as mesmas características quando comparadas entre si, e inclusive quando comparadas aos outros corpos de prova polidos que apresentaram nucleação na superfície. A Figura 4.11 mostra com maior aumento as regiões da trinca do corpo de prova P9. Comparando as imagens das Figuras 4.11c e d com as Figuras 4.8c e d nota-se que as características são as mesmas.

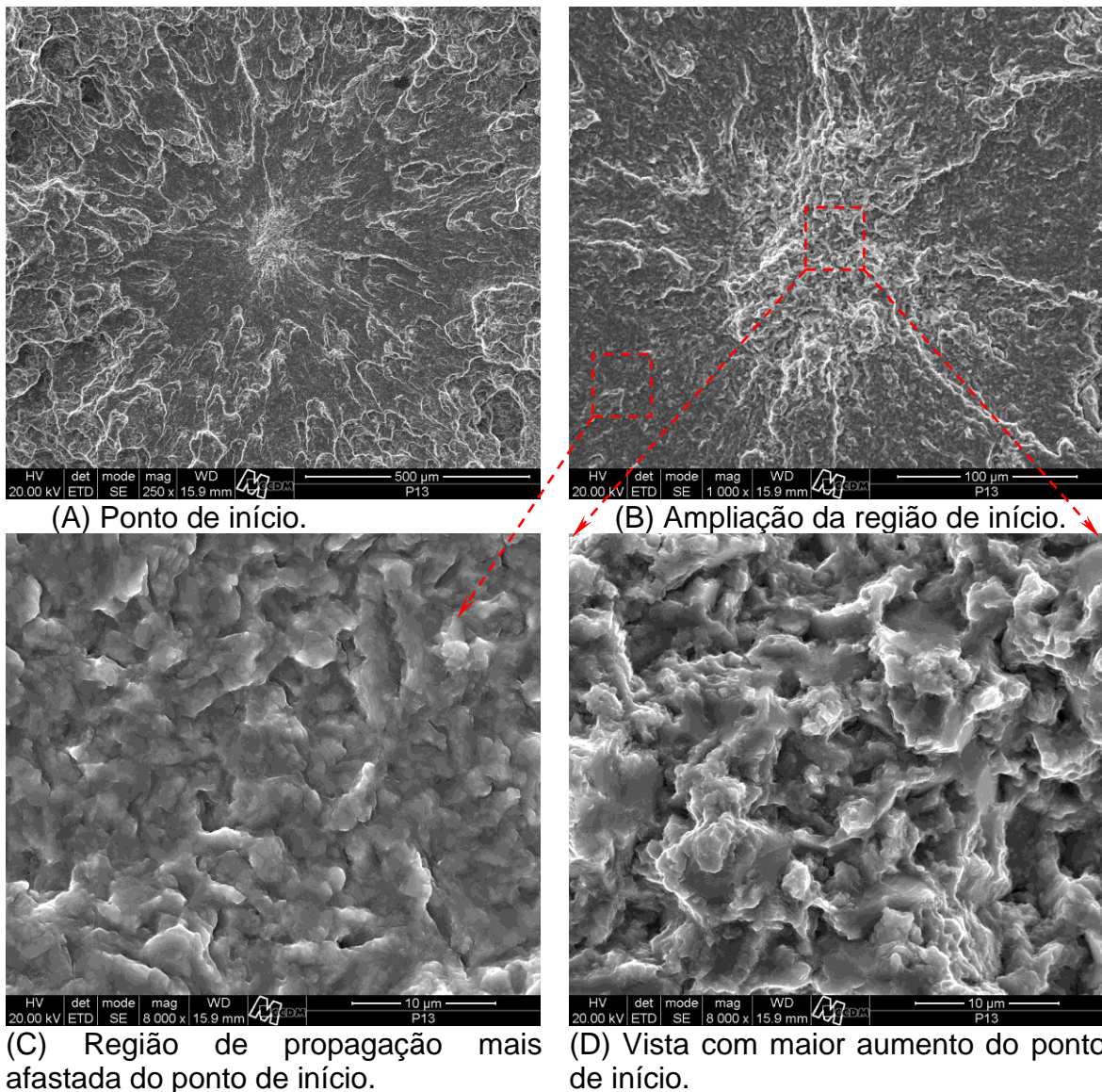


Figura 4.11 Superfície de fratura de corpo de prova rompido no ensaio de fadiga.

CP P9 – 855,0 MPa, rompeu com 4 773 660 ciclos.



A característica fractográfica observada próxima à região de início (Figuras 4.8c e 4.8d) da fratura de fadiga é bastante característica, apresentando um aspecto poligonal. Esse aspecto poligonal, como poderá ser visto nas próximas imagens é comum à todos os corpos de prova rompidos no ensaio de fadiga, independente do acabamento superficial.

As fraturas de fadiga do titânio e suas ligas, frequentemente, mostram uma aparência microscópica bastante divergente do padrão usual de estrias de fadiga [72]. A topografia da superfície de fadiga é caracterizada pelo crescimento da trinca de fadiga ao longo das orientações cristalográficas. As baixas faixas de tensão do fator de intensidade de tensão,  $\Delta K$  promove esse tipo de extensão da trinca. Esses elementos estruturais característicos de fraturas do tipo clivagem, são portanto, restritos à área de origem da trinca, após a qual essa característica é substituída pelas estrias de fadiga. Em muitos casos a fratura orientada cristalograficamente se estende sobre uma grande parte da região da fratura. Como a trinca de fadiga progride principalmente perpendicular à máxima tensão de tração, é mais apropriado designar essa região como uma região de crescimento de trinca orientado cristalograficamente, ao invés de uma extensão do estágio I de crescimento de trinca [74]. As imagens da Figura 4.12 ilustram esses aspectos.

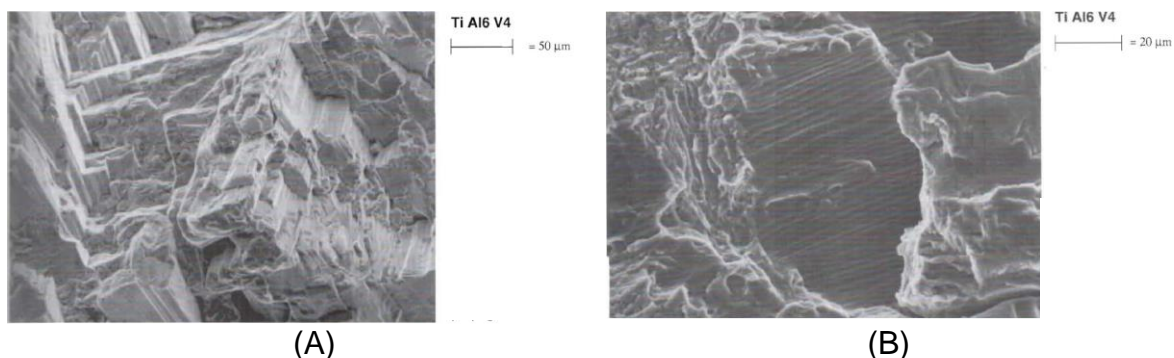


Figura 4.12 Fratura de fadiga em liga de Ti-6Al-4V: a) quando  $\Delta K$  ainda é baixo (trinca pequena e baixas tensões) e b) quando  $\Delta K$  é alto (trincas maiores e tensões mais altas) [74].

As Figuras 4.13 e 4.14 mostram o aspecto da superfície de fratura dos corpos de prova anodizados A4 e A8. As características de cada região de propagação são as mesmas já observadas no polido. O corpo de prova A4 (Figura 4.13) apresentou nucleação de duas trincas, sendo o único caso, pois todos os demais corpos de prova anodizados apresentaram apenas uma nucleação.

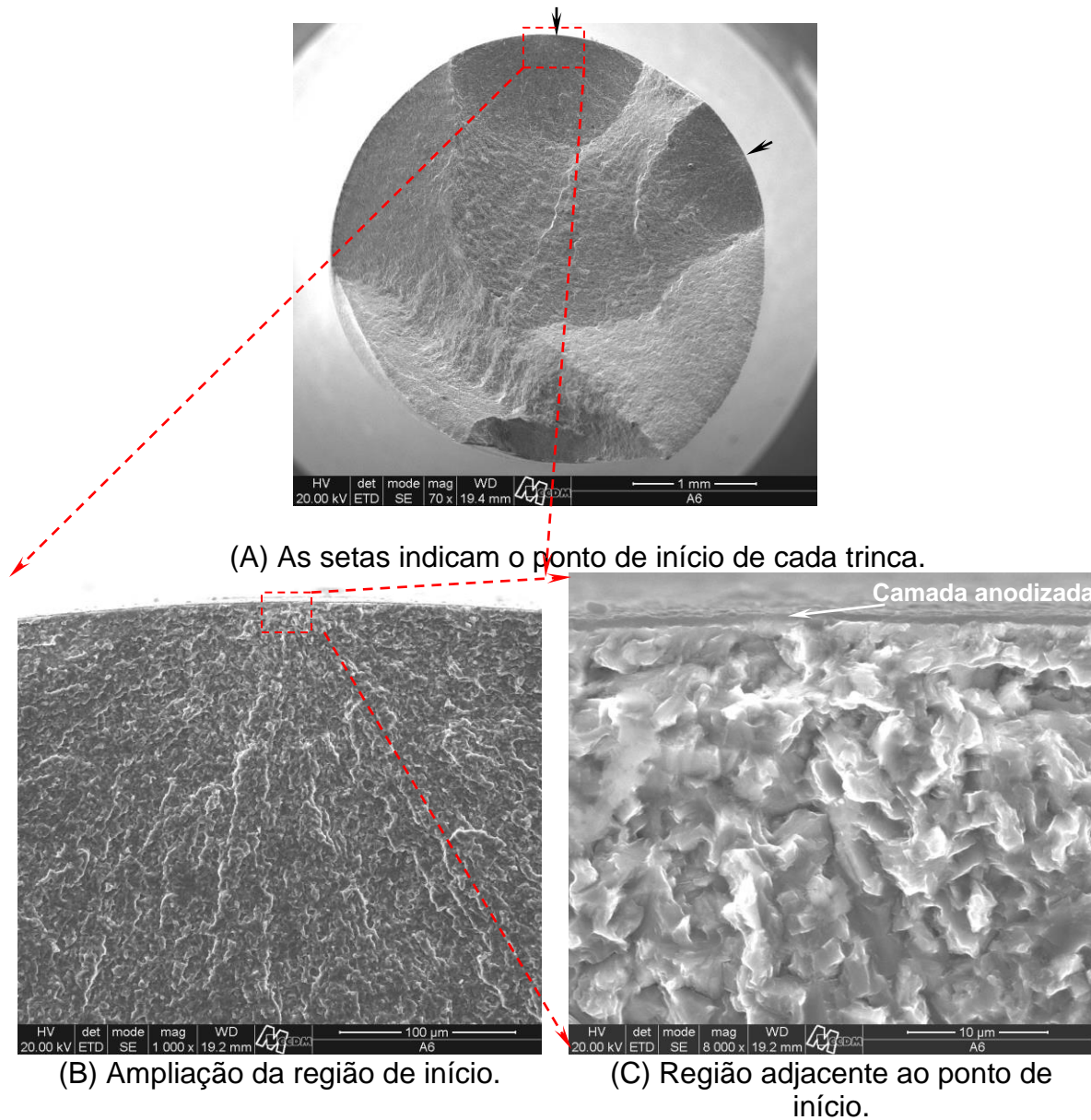
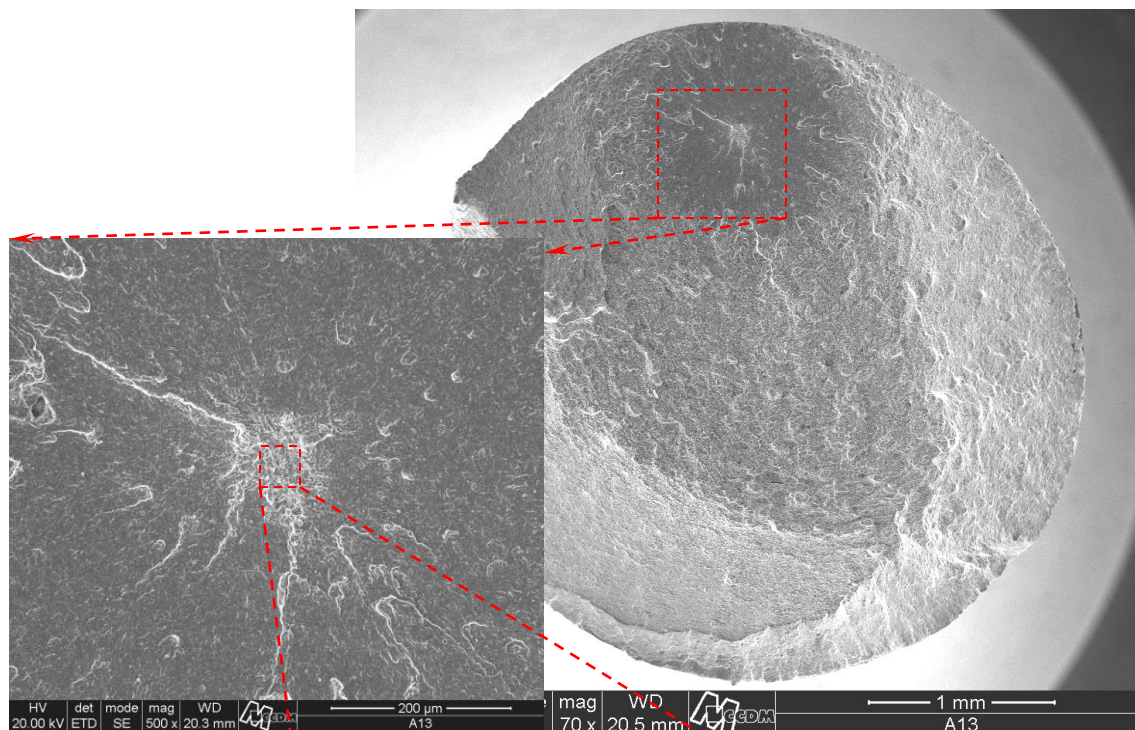
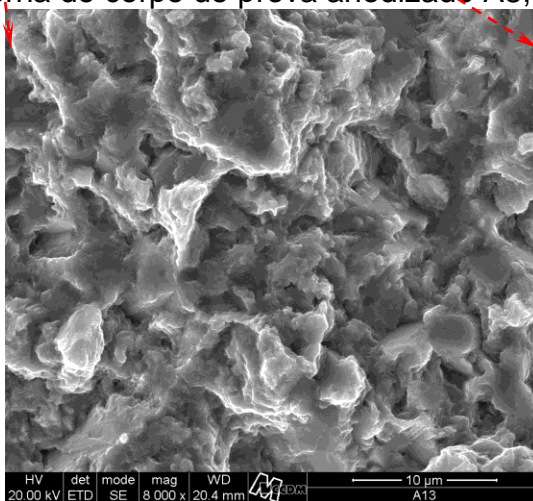


Figura 4.13 – Superfície de fratura de corpo de prova rompido no ensaio de fadiga. CP A4 – 905,0 MPa, rompeu com 76 328 ciclos.

No corpo de prova A8 (Figura 4.14), houve início interno (subsuperficial), a uma distância de 0,606 mm da borda, sendo o único corpo de prova anodizado com essa característica.



(A) Nucleação interna do corpo de prova anodizado A8, a 0,606 mm da borda.

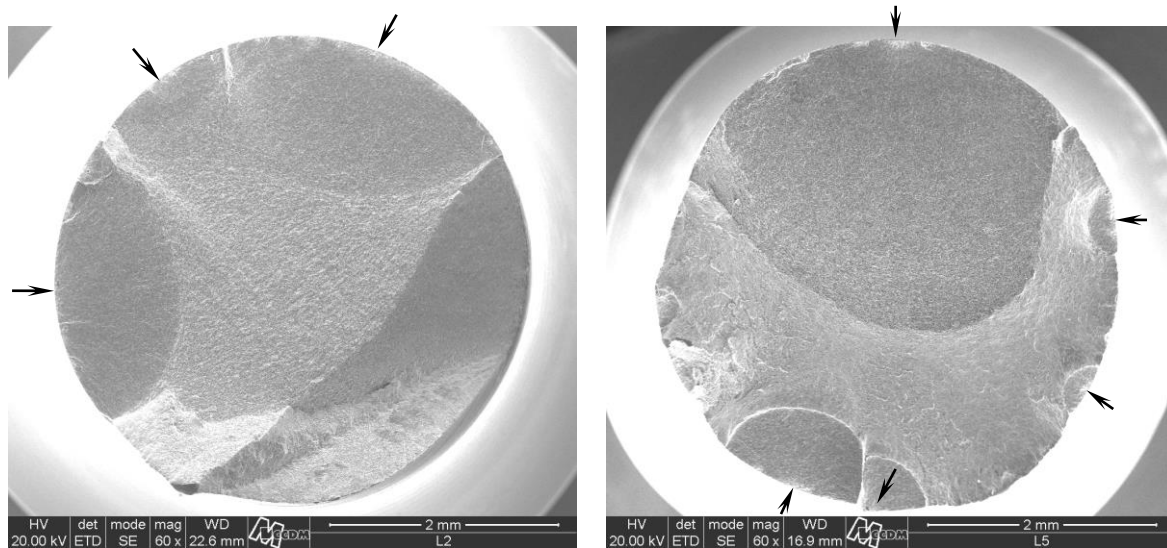


(B) Ampliação da região de início.

Figura 4.14 Superfície de fratura de corpo de prova rompido no ensaio de fadiga.

CP A8 – 880,0 MPa, rompeu com 3 394 487 ciclos.

Quanto aos corpos de prova modificados por laser, uma peculiaridade foi a multinucleação, com corpos de prova apresentando até cinco pontos de nucleação. A Figura 4.15 ilustra esse aspecto.



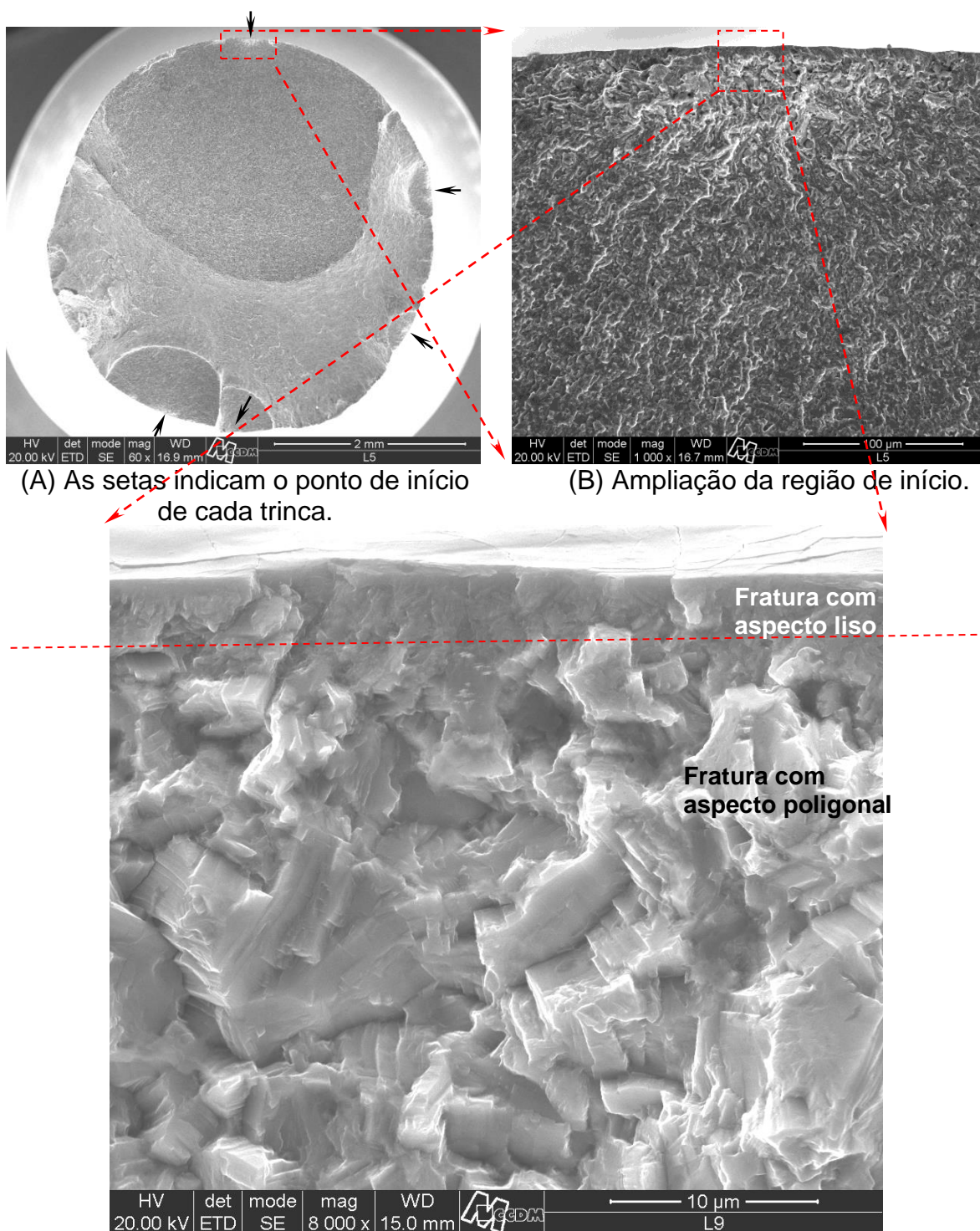
(A) Corpo de prova L3 (681,5 MPa; 65 967 ciclos). Três pontos de nucleação. (B) Corpo de prova L4 (681,5 MPa; 68 787. Cinco pontos de nucleação.

Figura 4.15 Superfície de fratura de corpo de prova rompido no ensaio de fadiga.

Exemplos de pontos múltiplos de nucleação em corpos de prova modificados por laser.

Outra diferença observada foi que a superfície de fratura logo no início da propagação, chegando a uma distância de 500 a 700 nm da borda, apresenta um aspecto liso, muito diferente do aspecto poligonal observado na região adjacente ao início da trinca para os corpos de prova polidos e anodizados. A Figura 4.16 mostra em detalhe essa diferença.





(C) Início da propagação com aspecto liso da borda até uma distância entre 500 – 700 nm, seguido de aspecto poligonal.

Figura 4.16 Superfície de fratura de corpo de prova rompido no ensaio de fadiga. CP L4 (ver Tabela 4.5) – 681,5 MPa, rompeu com 68 787 ciclos.

Além das observações da vista de topo das superfícies de fratura, também foi observado o ponto de início visto a partir da superfície dos corpos de prova. No caso dos corpos de prova anodizados, não foram observados nenhum dano, ou qualquer característica peculiar da superfície que tenha se mostrado preferencial para início da trinca. Já no caso do laser, todas as trincas de fadiga nuclearam a partir do mesmo ponto da marca deixada pelo laser. Esses aspectos estão apresentados nas Figuras 4.17 e 4.18 para os corpos de prova anodizado e laser, respectivamente.

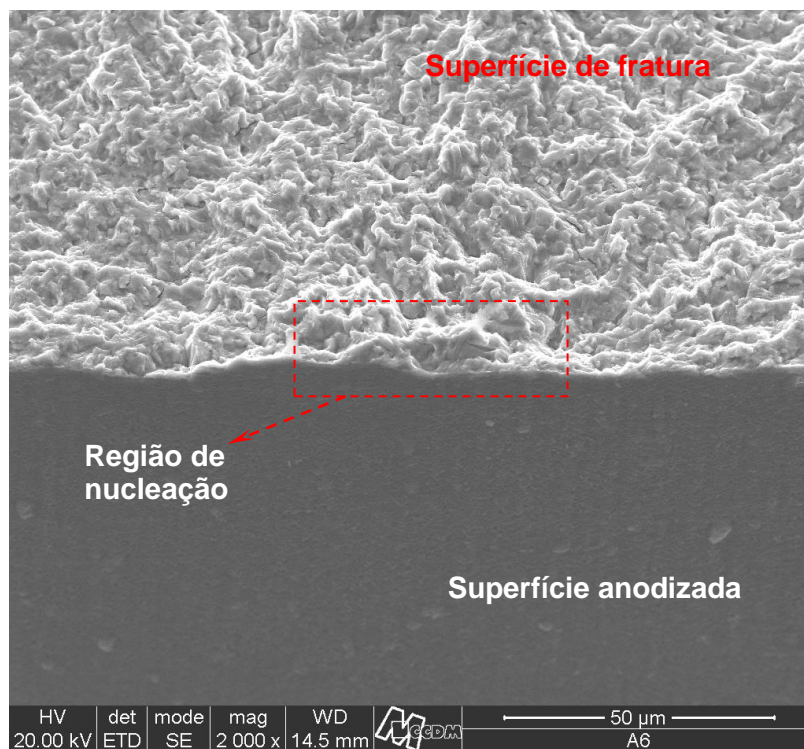
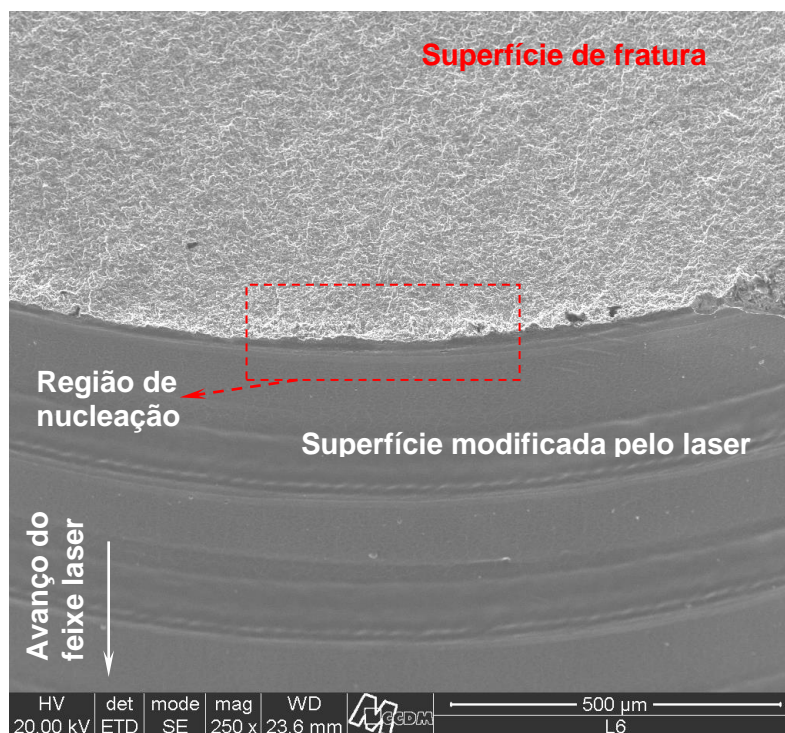
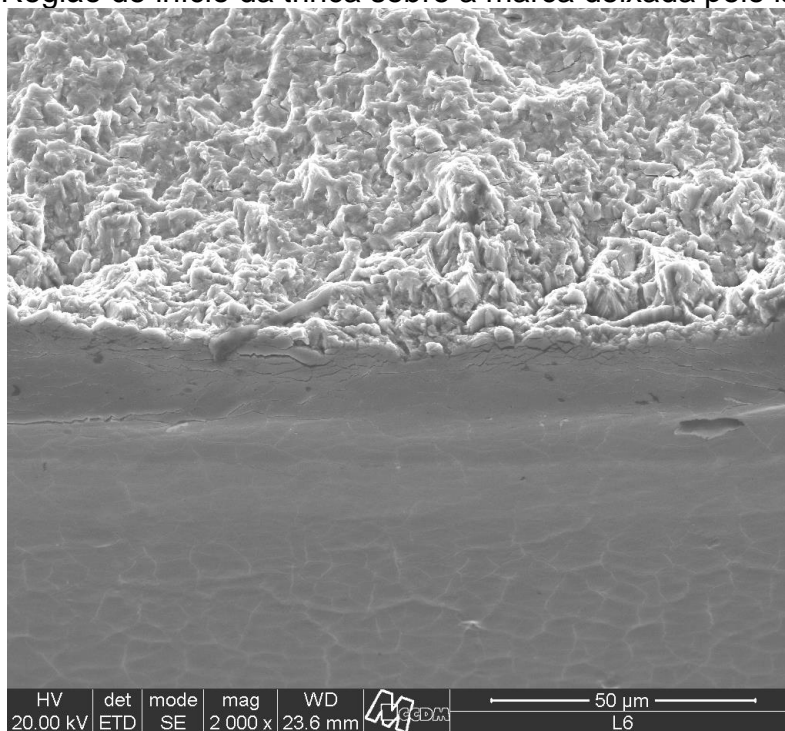


Figura 4.17 Região de início da trinca vista a partir da superfície anodizada do corpo de prova. CP A4 (905,0 MPa; 76 328 ciclos).



(A) Região de início da trinca sobre a marca deixada pelo laser.



(B) Detalhe da região de início da trinca.

Figura 4.18 – Região de início da trinca vista a partir da superfície modificada por laser do corpo de prova. CP L2 (722,1 MPa; 42 453 ciclos).

Como visto, as observações das fraturas mostraram vários aspectos, alguns deles comuns aos três tipos de superfície, outros mais peculiares. A Tabela 4.7 resume esses aspectos.

Tabela 4.7 Síntese dos aspectos observados sobre as superfícies de fratura dos corpos de prova rompidos no ensaio de fadiga.

<b>Objeto da observação</b>	<b>Acabamento superficial</b>	<b>Descrição das características observadas</b>
<b>Região adjacente à nucleação</b>	Polido	Aspecto poligonal
	Anodizado	
	Laser	Aspecto liso até uma distância de 500 -700nm da borda, depois poligonal.
<b>Região afastada da nucleação</b>	Polido	Aspecto menos poligonal com estrias.
	Anodizado	
	Laser	
<b>Nucleação subsuperficial</b>	Polido	Em dois, dos nove cp rompidos. Ambos na mesma tensão, a menor, 855 MPa .
	Anodizado	Em um, dos dez cp rompidos. Em uma tensão média de 880 MPa
	Laser	Não apresenta.
<b>Multinucleação</b>	Polido	Não apresenta.
	Anodizado	Um cp com duas nucleações, na tensão mais alta. (905 MPa)
	Laser	Dos 8 cp's rompidos, para os cinco níveis de tensão com ruptura de cp's: - um na tensão mais alta, 757 MPa; - um na segunda tensão mais alta, 722 MPa; - dois na terceira tensão mais alta, 681,5 MPa;
<b>Ponto preferencial de nucleação</b>	Polido	Não apresenta.
	Anodizado	Não apresenta.
	Laser	Todos os cp apresentaram início da trinca numa mesma linha deixada pela impressão do laser.

Tendo sido expostos os resultados do ensaio de fadiga e as observações feitas sobre as superfícies dos corpos de prova rompidos nos ensaios, é possível discutir as afirmações oriundas das curvas SxN da Figura 4.7.



A primeira delas aponta para o fato de que a resistência à fadiga (tensão máxima – 830MPa), bem como o formato da curva são iguais para o polido e para o anodizado. *Leinenbach et al.* [16], trabalhando com a liga Ti-6Al-7Nb, para fadiga a  $R=-1$ , em solução fisiológica de *Ringer* (solução de cloretos de sódio, potássio e cálcio), também obtiveram uma diferença pouco significativa entre os acabamentos polido e anodizado, cerca de 550 MPa e 530 MPa, respectivamente, em amplitude de tensão.

O fato de o comportamento em fadiga das amostras polidas e anodizadas serem tão próximos confirma que o pequeno aumento na rugosidade do anodizado ( $R_a=0,04 \mu\text{m}$ ) para o polido ( $R_a=0,025 \mu\text{m}$ ) não foi significativo em termos da propriedade de fadiga. Além disso, a nucleação de trinca de fadiga subsuperficial observada para dois dos corpos de prova polidos (Figura 4.10), também foi observada para um dos corpos de prova anodizados (Figura 4.14). Dessa forma, a anodização não modificou a superfície do substrato, bem como as características do óxido formado, como espessura e tamanho de poros não influenciaram no desempenho em fadiga do substrato.

Em alguns casos, camadas cerâmicas depositadas [15] e camadas de óxidos [75] com espessura da ordem de dezenas de micra, geralmente contendo trincas, podem influenciar negativamente a vida em fadiga, pois as trincas de fadiga nucleiam no substrato, a partir das trincas pré-existentes na camada superficial. Esse tipo de comportamento não foi observado.

Não foram observados pontos preferenciais de nucleação na visualização do início da trinca (Figura 4.17) dos corpos de prova anodizados rompidos no ensaio, o que também é uma evidência de que a anodização não adicionou elementos concentradores de tensão à superfície dos corpos de prova.

Sobre a ocorrência de nucleação subsuperficial de alguns corpos de prova polidos e anodizados, esse tipo de comportamento é comum à liga Ti-6Al-4V quando submetida ao tratamento de *shot peening* [42]. A Figura 4.19 mostra a nucleação subsuperficial de uma trinca de fadiga de uma amostra de Ti-6Al-4V tratada por *shot peening*.

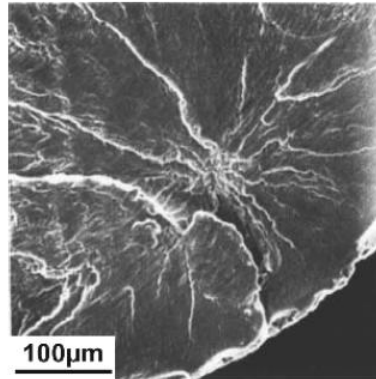


Figura 4.19 Nucleação subsuperficial de uma trinca de fadiga em uma amostra de Ti-6Al-4V submetida ao tratamento de *shot peening* [42].

Nesses casos, a nucleação subsuperficial é explicada devido às tensões residuais de compressão deixadas pelo processo de *shot peening*.

No caso do polimento realizado nos corpos de prova na condição polido e anterior a anodização dos corpos de prova, sua contribuição para aumentar a resistência à fadiga pode ser atribuída à diminuição da rugosidade da superfície [48]. Por outro lado, *Leinenbach et al.* [16] encontraram tensão residual de compressão (-406 MPa) em amostras polidas ( $R_a=0,03 \mu\text{m}$ ). Dessa forma, ambos os fatores (baixa rugosidade e tensões residuais de compressão) podem ter contribuído para a ocorrência das nucleações subsuperficiais nos corpos de prova polido e anodizado.

O alto valor encontrado para o limite de resistência a fadiga das amostras polidas e anodizadas (próximo de 90% do limite de escoamento) também pode ser explicado pela baixa rugosidade e pela provável presença de tensões residuais de compressão.

Além disso, é importante ressaltar que a condição de fadiga com  $R=0,1$ , utilizada neste trabalho, é menos severa do que a condição  $R=-1$ . Portanto, já era esperado que o valor obtido para a resistência à fadiga seria mais alto do que muitos valores encontrados na literatura [14, 16, 48 e 73] que usam  $R=-1$ , como por exemplo, os das curvas apresentadas na Figura 2.8, do capítulo de revisão bibliográfica.

*Costa et al.* [76] trabalharam com Ti-6Al-4V aeronáutico, polido industrialmente ( $R_a=0,46\mu\text{m}$ ). Em seus ensaios de fadiga, com  $R=0,1$ , obteve resistência à fadiga de 900 MPa, ainda mais alta do que o resultado obtido neste trabalho para as amostras polidas e anodizadas.

O comportamento em fadiga dos corpos de prova modificados por laser foi inferior ao dos corpos de prova polidos (e anodizados), conforme resultado apresentado nas curvas da Figura 4.7. Houve uma queda na resistência à fadiga de 33,5% em relação ao polido, de 830 MPa para 552 MPa.

A redução na propriedade de fadiga está relacionada à presença de uma ZAT (zona afetada termicamente), evidenciada pelo aspecto fractográfico diferenciado próximo à borda do corpo de prova (Figura 4.16c), e pelo efeito de entalhe causado pelo fenômeno de ablação durante a interação laser-substrato. A Figura 4.20 apresenta um corte longitudinal ao eixo do corpo de prova modificado por laser, na qual nota-se o dano causado à superfície pelo laser. Na imagem de maior aumento da Figura 4.20 é possível observar em detalhe microcavidades, com cerca de 1,5 a 2,0  $\mu\text{m}$  de profundidade. Sobre as microcavidades observa-se ainda uma fina camada de óxido, resultante do processo de aplicação do laser, apesar de ter sido feito com sopro de argônio.

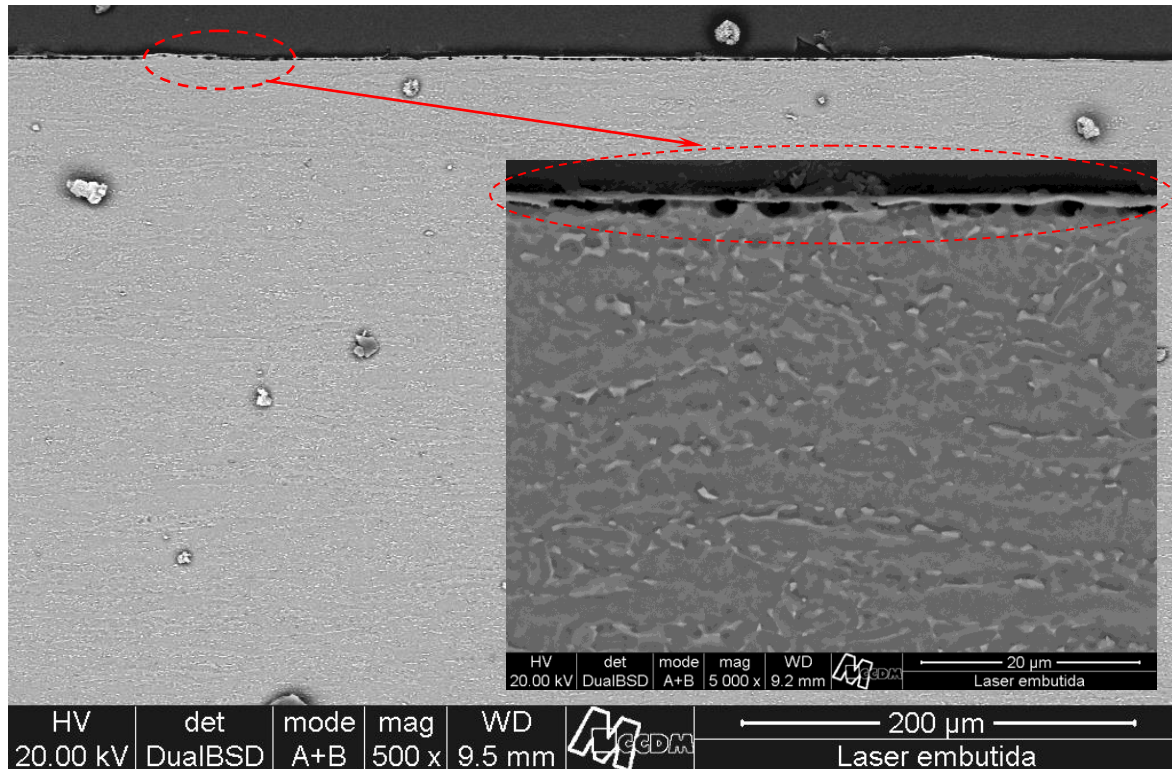


Figura 4.20 Imagem por MEV de corte longitudinal de um corpo de prova modificado por laser. Ataque: Kroll.

A Figura 4.21 é uma vista de topo da superfície modificada por laser do corpo de prova L2 (Tensão máxima: 722,1 MPa / 42 453 ciclos), relacionada a um perfil de rugosidade. As relações entre a imagem MEV e o perfil de rugosidade são aproximadas e não correspondem às posições exatas entre a imagem e o perfil.

O corpo de prova L2 apresentou em sua superfície de fratura múltiplas nucleações, similar à Figura 4.15a, do corpo de prova L3. A vista de topo da Figura 4.21 do corpo de prova L2 mostra que além da múltipla nucleação na superfície de fratura, houve um grande número de trincas nucleadas ao longo de todo o corpo de prova, que não chegaram à ruptura final.

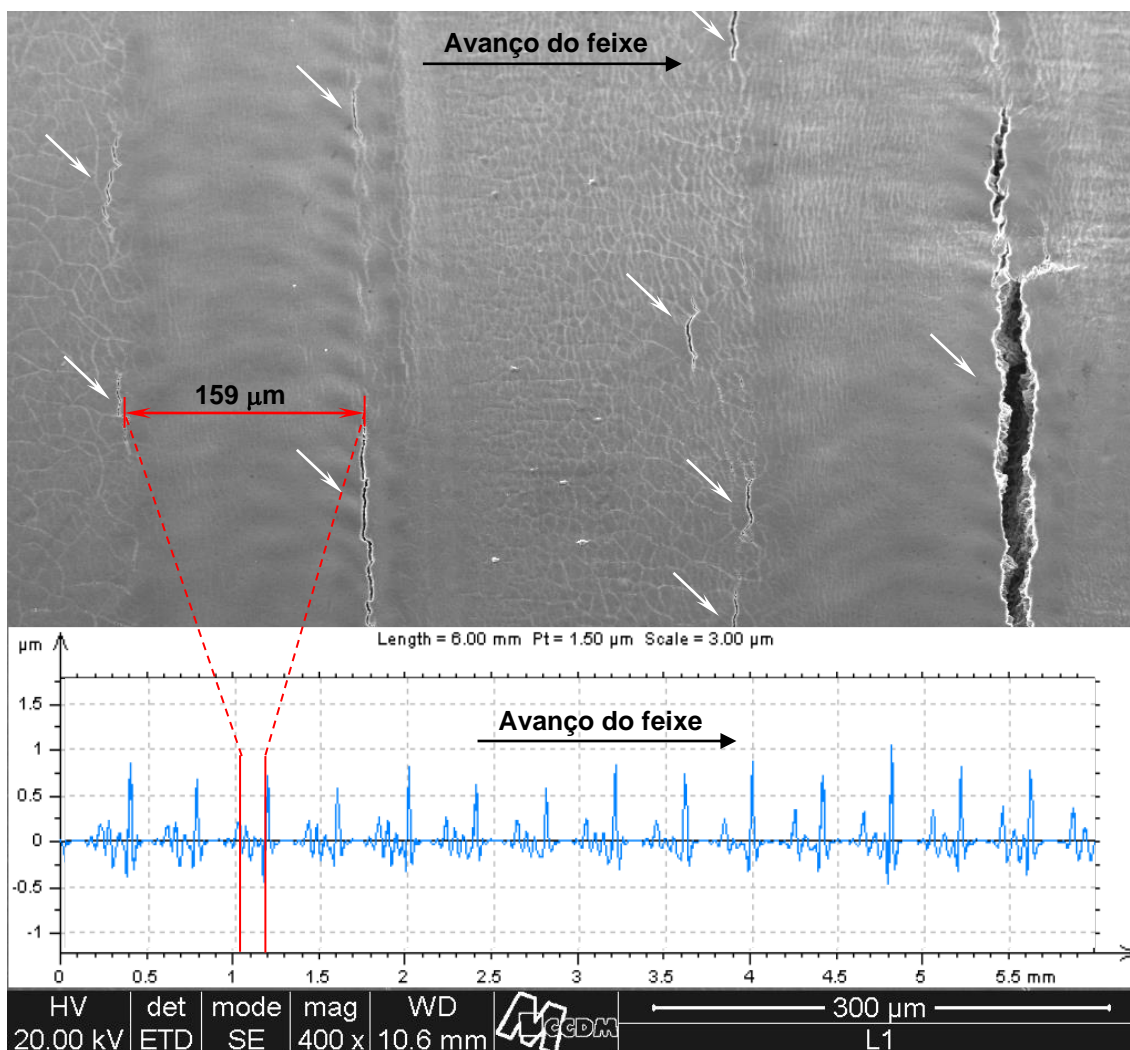


Figura 4.21 Vista de topo da superfície modificada por laser do corpo de prova L1 (tensão máxima de 681,5MPa, rompido com 68 787 ciclos). Nota-se a presença de várias trincas nucleadas ao longo do corpo de prova.

A Figura 4.22 mostra em maior aumento uma dessas trincas nucleadas.

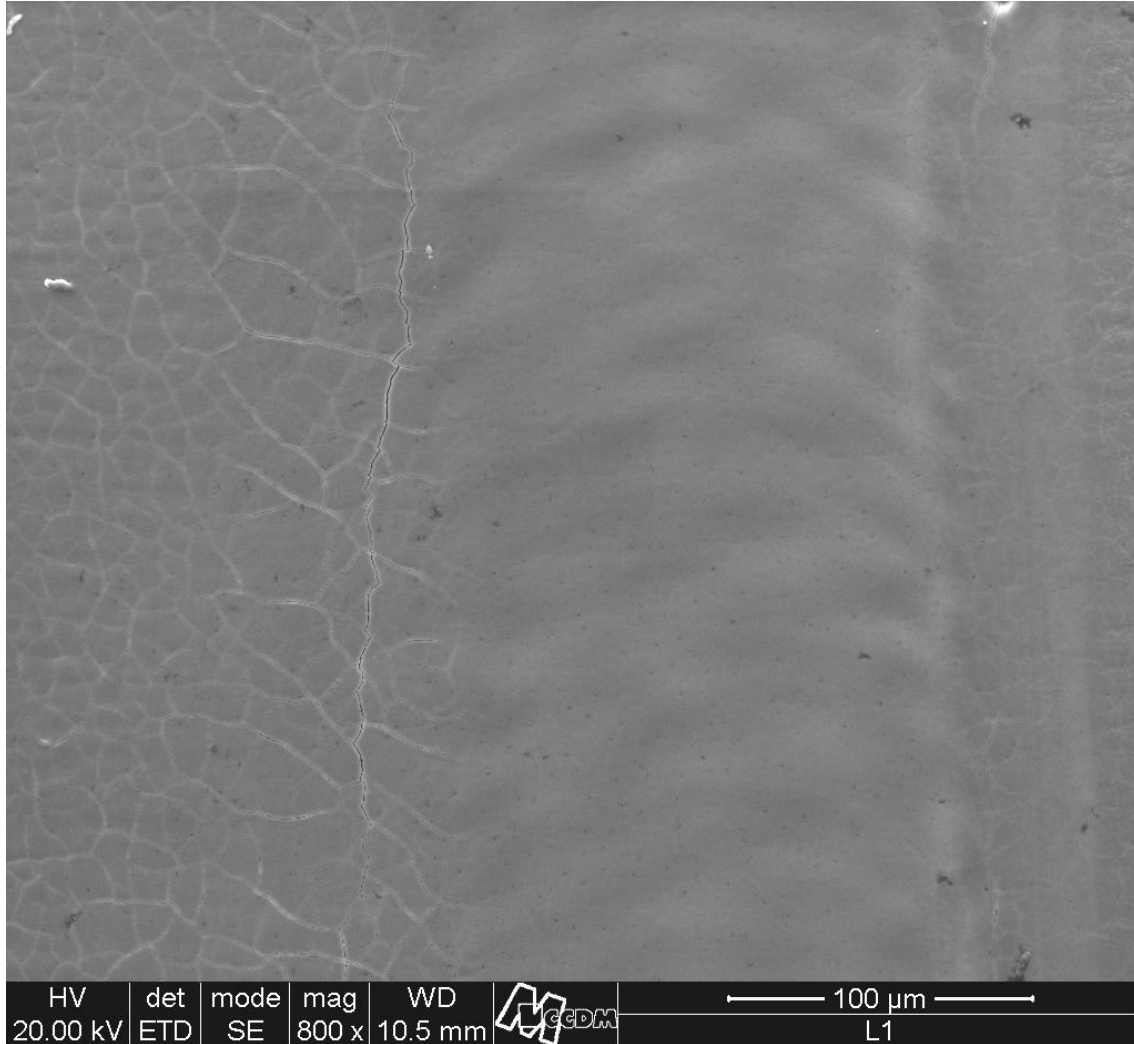


Figura 4.22 Vista de topo da superfície modificada por laser do corpo de prova L1 (tensão máxima de 681,5MPa, rompido com 68 787 ciclos). Trinca de fadiga nucleada, seguindo as “rachaduras” da camada de óxido.

As Figuras 4.21 e 4.22 mostram, respectivamente, duas evidências: a) que todas as trincas nucleiam numa posição preferencial, nas laterais da marcação laser. Em outras palavras, não há nucleação de trincas na superfície por onde o feixe não passou, entre as espiras, nem no centro da marcação laser (ou centro do “caminho” do laser; e b) as trincas de fadiga, uma vez nucleadas, acompanham o aspecto gretado do óxido formado durante o tratamento laser.

Sobre a evidência “b”, o aspecto gretado do óxido não é causa da nucleação. Se assim fosse, ocorreriam nucleações em qualquer ponto entre as espiras formadas pelo laser, já que toda essa faixa encontra-se recoberta por esse óxido. Uma vez nucleada, nas laterais da marcação, a trinca acompanha as “rachaduras” do óxido, o que é razoável e esperado. Isso também pode ser observado na Figura 4.16c.

Quanto à evidência “a”, as imagens MEV e os perfis de rugosidade mostraram que o lado chamado de “lado de avanço do feixe” apresenta “entalhes” mais pronunciados, do que o lado oposto ao lado de avanço (Figura 4.21). O fato de haver trincas nucleadas tanto do lado com entalhes mais brandos quanto do lado com entalhes mais severos, indica que a ZAT contribui mais efetivamente para a nucleação do que o efeito do entalhe. Porém, nas análises da superfície de fratura de todos os corpos de prova rompidos, foi observado que todas as trincas de fadiga que se propagaram até a ruptura final tiveram sua nucleação no lado de avanço, ou seja, no lado em que os entalhes são mais pronunciados (Figura 4.18). Esse fato demonstra que os entalhes mais pronunciados geram uma distribuição de tensões para o interior do corpo de prova propícia à propagação das trincas nucleadas. Já o lado oposto ao avanço, com entalhes mais brandos, não apresenta essa distribuição de tensões, e a trinca ali nucleada, tem uma propagação finita, não chegando à ruptura final.

Dessa forma, pode-se afirmar que, a ZAT contribui para a nucleação, e o efeito de entalhe para a propagação. Por esse motivo, apenas as trincas nucleadas nos pontos de maior entalhe propagaram até a ruptura final.

Portanto, a diminuição da vida em fadiga se deve a uma combinação dos efeitos térmico e de entalhe provocados pelo tratamento laser.





## 5 CONCLUSÕES

- ✓ O processo de modificação da superfície por laser da liga Ti-6Al-4V para uso biomédico diminuiu a resistência à fadiga do material em 33,5%, obtendo-se um valor de 550 MPa para essa propriedade, em relação ao corpo de prova com acabamento polido;
- ✓ O processo de modificação da superfície por oxidação anódica (anodização) da liga Ti-6Al-4V para uso biomédico não alterou a resistência à fadiga do material, apresentando um valor de 830 MPa para essa propriedade, em relação ao corpo de prova com acabamento polido;
- ✓ Dentre as diferentes metodologias de estudo de fadiga, a escolha por determinar as curvas SxN (Tensão x Número de ciclos), possibilitou uma comparação precisa entre os diferentes acabamentos superficiais estudados;
- ✓ Os parâmetros definidos para o processamento a laser (358 J/cm<sup>2</sup> / 22,5 W / 104 ns) e para a anodização (290 V / 5 minutos / solução H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) foram satisfatórios na obtenção de características superficiais intermediárias àquelas encontradas na literatura sobre estudos de crescimento celular;
- ✓ A utilização de parâmetros como R<sub>p</sub>, R<sub>v</sub> e R<sub>z</sub> das medidas e dos perfis de rugosidade se mostrou bastante eficiente na discussão do comportamento em fadiga;
- ✓ O aumento na rugosidade do polido (R<sub>a</sub>=0,025 μm) para o anodizado (R<sub>a</sub>=0,040 μm) não foi significativo em termos de propriedade de fadiga, bem como as características do óxido obtido na anodização, espessura (≈570 nm) e porosidade (diâmetro de poro entre 0,5 e 1,0 μm), não influenciaram a nucleação das trincas de fadiga no substrato;



## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUTROS

- ✓ Estudar o comportamento em fadiga, variando o padrão das linhas de laser. Por exemplo, linhas paralelas ao eixo do corpo de prova de fadiga e, conseqüentemente, ao eixo de aplicação da carga de ensaio, entre outras configurações;
- ✓ Estudar o comportamento em fadiga, variando os parâmetros do laser para obter topografias mais grosseiras, mais próximas das utilizadas em estudos de crescimento celular;
- ✓ Estudar o comportamento em fadiga do Ti-6Al-4V modificado por laser em meio de solução fisiológica;
- ✓ Nas amostras modificadas por laser e por anodização, induzir o crescimento de hidroxiapatita e estudar a fadiga após deposição dessa nova camada.
- ✓ Estudar a diminuição da propriedade de fadiga provocada pelo tratamento laser, investigando a influência da combinação do efeito térmico (ZAT), e do entalhe resultante da ablação, que podem ter contribuído para a nucleação e propagação, respectivamente.



## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. KURELLA, A.; DAHOTRE, N.B. Review paper: Surface modification for bioimplants: the role of laser surface engineering. **Journal of Biomaterials Application**, v. 20, n. 5, p. 5-50, jul. 2005.
2. GEETHA, M. et al. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – a review. **Progress in Materials Science**, v. 54, p. 397-425, 2009.
3. CHOIFI, M.; KÖBERLE, G.; dos REIS, F.B. Prótese metal/metal: uma tendência – revisão. **Revista Brasileira de Ortopedia**, v. 32, n.10, p. 760-766, out. 1997.
4. LIU, X.; CHU, P.K.; DING, C. Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. **Materials Science and Engineering R**, v. 47, p. 49-121, 2004.
5. BOYAN, B.D. et al. Mechanisms involved in osteoblast response to implant surface morphology. **Annual Review of Materials Research**, v. 31, p. 357-371, 2001.
6. NAVARRO, M. et al. Review – Biomaterials in orthopaedics. **Journal of the Royal Society Interface**, v. 5, p. 1137-1158, 2008.
7. ANSELME, K. et al. The relative influence of the topography and chemistry of TiAl6V4 surfaces on osteoblastic cell behavior. **Biomaterials**, v. 21, p. 1567-1577, 2000.
8. ANSELME, K.; BIGERELLE, M. Statistical demonstration of the relative effect of surface chemistry and roughness on human osteoblast short-term adhesion. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 17, p. 471-479, 2006.
9. COOPER L.F. et al. Fluoride modification effects on osteoblast behavior and bone formation at TiO<sub>2</sub> grit-blasted c.p. titanium endosseous implants. **Biomaterials**, v. 27, p. 926-936, 2006.

10. de AZA, P.N.; FERNÁNDEZ-PRADAS, J.M.; SERRA, P. *In vitro* bioactivity of laser ablation pseudowollastonite coating. **Biomaterials**, v. 25, p. 1983-1990, 2004.
11. LUTHEN, F. et al. The influence of surface roughness of titanium on  $\beta$ 1- and  $\beta$ 3-integrin adhesion and the organization of fibronectin in human osteoblastic cells. **Biomaterials**, v. 26, p. 2423-2440, 2005.
12. MIRHOSSEINI, N. et al. Combined laser/sol-gel synthesis of calcium silicate coating on Ti-6Al-4V substrates for improved cell integration. **Applied Surface Science**, v. 253, p.7998-8002, 2007.
13. SANDRINI, E. et al. Apatite formation and cellular response of a novel bioactive titanium. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 18, p. 1225-1237, 2007.
14. NIINOMI, M. Fatigue Characteristics of metallic biomaterials. **International Journal of Fatigue**, v. 29, p. 992-1000, 2007.
15. LYNN, A.K.; DuQUESNAY, D.L. Hydroxyapatite-coated Ti-6Al-4V – Part 1: the effect of coating thickness on mechanical fatigue behaviour. **Biomaterials**, v. 23, p. 1937-1946, 2002.
16. LEINENBACH, C.; EIFLER, D. Fatigue and cyclic deformation behaviour of surface-modified titanium alloys in simulated physiological media. **Biomaterials**, v. 27, p. 1200-1208, 2006.
17. SPRIANO, S. et al. Characterization of surface modified Ti-6Al-7Nb alloy. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 16, p. 301-312, 2005.
18. RYAN, G.; PANDIT, A.; APATSIDIS, D.P. Fabrication methods of porous metals for use in orthopaedic applications. **Biomaterials**, v.27, p.2651-2670, 2006.
19. LONG, M.; RACK, H.J. Review: titanium alloys in total joint replacement – a materials science perspective. **Biomaterials**, v. 19, p.1621-1639, 1998.

20. BALL, M.D. et al. Comparison of cell interactions with laser machined micron- and nanoscale features in polymer. **Experimental and Molecular Pathology**, v. 82, p. 130-134, 2007.
21. CHEN, J.; ULERICH, J. P.; ABELEV, E.; FASASI, A.; ARNOLD, C. B.; SOBOYEJO, W. O. An investigation of the initial attachment and orientation of osteoblast-like cells on laser grooved Ti-6Al-4V surfaces. **Materials Science and Engineering: C**, v. 29, n. 4, p. 1442-1452, 2009.
22. KHOSROSHAHI, M.E.; MAHMOODI, M.; TAVAKOLI, J. Characterization of Ti6Al4V implant surface treated by Nd:YAG laser and emery paper for orthopaedic applications. **Applied Surface Science**, v. 253, p. 8772-8781, 2007.
23. KHOSROSHAHI, M.E. et al. Evaluation of mechanical and electrochemical properties of laser surface modified Ti-6Al-4V for biomedical applications: *in vitro* study. **Surface Engineering**, v. 27, n. 3, p. 209-218, 2008.
24. LAWRENCE, J.; HAO, L.; CHEW, H.R. On the correlation between Nd:YAG laser-induced wettability characteristics modification and osteoblast cell bioactivity on a titanium alloy. **Surface and Coating Technology**, n. 200, p. 5581-5589, 2006.
25. MIRHOSSEINI, N. et al. Laser surface micro-texturing of Ti-6Al-4V substrates for improved cell integration. **Applied Surface Science**, v. 253, p. 7738-7743, 2007.
26. SOBOYEJO, W.O. et al. Multi-Scale Microstructural Characterization of Micro-Textured Ti-6Al-4V Surfaces. **Key Engineering Materials**, Switzerland, v. 198-199, p. 203-230, 2001.
27. de OLIVEIRA, P.T.; NANJI, A. Nanotexturing of titanium-based surfaces upregulates expression of bone sialoprotein and osteopontin by cultured osteogenic cells. **Biomaterials**, v. 25, p. 403-413, 2004.

28. KRUPA, D. et al. Influence of anodic oxidation on the bioactivity and corrosion resistance of phosphorus-ion implanted titanium. **Vacuum**, n. 70, p. 109-113, 2003.
29. SETZER, B. et al. The gene-expression and phenotypic response of hFOB 1.19 osteoblasts to surface-modified titanium and zirconia. **Biomaterial**, v. 30, p. 979-990, 2009.
30. VANZILLOTTA, S. et al. Improvement of in vitro titanium bioactivity by three different surface treatments. **Dental Materials**, v.22, p.275-282, 2006.
31. FASASI, A.Y. et al. Nano-second UV laser processed micro-grooves on Ti6Al4V for biomedical applications. **Materials Science and Engineering C**, v. 29, p. 5-13, 2009.
32. LANGLADE, C. et al. Surface modification and tribological behaviour of titanium and titanium. **Surface and Coatings Technology**, v. 100-101, p. 383-387, 1998.
33. LAVISSE, L. et al. Growth of titanium oxynitride layers by short pulsed Nd:YAG laser treatment of Ti plates: Influence of the cumulated laser fluence. **Applied Surface Science**, v. 255, p. 5515-5518, 2009.
34. del PINO, A. P.; SERRA, P.; MORENZA, J.R. Oxidation of titanium through Nd:YAG laser irradiation. **Applied Surface Science**, v. 197-198, p. 887-890, 2002.
35. SHUPYK, I. et al. Study of surface layers and ejected powder formed by oxidation of titanium substrates with a pulsed Nd:YAG laser beam. **Applied Surface Science**, v. 255, p. 5574-5578, 2009.
36. SITTIG, C. et al. Surface characterization of implant materials c.p. Ti, Ti-6Al-7Nb and Ti-6Al-4V with different pretreatments. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v.10, p.35-46, 1999.
37. YANG, B. et al. Preparation of bioactive titanium metal via anodic oxidation treatment. **Biomaterials**, v. 25, p. 1003-1010, 2004.



38. LEINENBACH, C.; EIFLER, D. Influence of oxidation treatment on fatigue and fatigue-induced damage of commercially pure titanium. **Acta Biomaterialia**, v. 5, n. 7, p. 2810-2819, 2009.
39. SINGH, R.; KURELLA, A.; DAHOTRE, N. B. Laser surface modification of Ti-6Al-4V: wear and corrosion characterization in simulated biofluid. **Journal of Biomaterials Application**, v. 21, n. 1, p. 49-73, jul. 2006.
40. Disponível em: <www.hughston.com>. Acesso em 13 Fev. 2008.
41. Disponível em: <www.biomet.com>. Acesso em 13 Fev. 2008.
42. LUTJERING, G.; WILLIAMS, J.C. Engineering Materials and Processes - Titanium. 2. ed. New York: Springer, 2007.
43. BREME, J; EISENBARTH, E.; BIEHL, V. Titanium and its Alloys for Medical Applications. In: LEYENS, C.; PETERS, M. **Titanium and Titanium Alloys** – Fundamentals and Applications. Weinheim: Wiley-VCH GmbH & Co. KGaA, 2005. p. 423-451.
44. WORTHINGTON, P.; LANG, B. R.; RUBENSTEIN, J.E. **Osseointegração na Odontologia**: uma Visão Geral. Tradução: Ferreira, C. F. São Paulo: Quintessence Editora Ltda, 2005.
45. ASTM INTERNATIONAL. **ASTM F620** Standard Specification for Alpha Plus Beta Titanium Alloy Forgings for Surgical Implants. West Conshohocken, 2006. 3 p .
46. NIINOMI, M. Mechanical biocompatibilities of titanium alloys for biomedical applications. **Journal of the mechanical behavior of biomedical materials I**, 30-42, 2008.
47. ASTM INTERNATIONAL. **ASTM F136** Standard Specification for Wrought Titanium-6 Aluminum-4 Vanadium ELI (Extra Low Interstitial) Alloy for Surgical Implant Applications (UNS R56401). West Conshohocken, 2002. 4 p .
48. WAGNER, L.; BIGONEY, J.K. Fatigue of Titanium Alloys. In: LEYENS, C.; PETERS, M. **Titanium and Titanium Alloys** – Fundamentals and

- Applications. Weinheim: Wiley-VCH GmbH & Co. KGaA, 2005. p. 153-185.
49. BAUER, T. W.; SCHILS, J. The pathology of total joint arthroplasty – I Mechanisms of implant fixation. **Skeletal Radiol.** n. 28, p 423-432. 1999.
50. PULEO, D.A.; NANCI, A. Understanding and controlling the bone/implante interface. **Biomaterials**, n. 20, p. 2311 – 2321, 1999.
51. LEWIS, L. J.; PEREZ, D. Theory and simulation of laser ablation – from basic mechanisms to application. In: SUGIOKA, K.; MEUNIER, M.; PIQUÉ, A. **Laser precision microfabrication**. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010. p. 35-61.
52. BROWN, M. S.; ARNOLD, C. B. Fundamentals of laser-material interaction and application to multiscale surface modification. In: SUGIOKA, K.; MEUNIER, M.; PIQUÉ, A. **Laser precision microfabrication**. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010. p. 35-61.
53. Le GUÉHENNEC, L.; SOUEIDAN, A.; LAYROLLE, P.; AMOURIQ, Y. Surface treatments of titanium dental implants for rapid osseointegration. **Dental Materials**, n.23, p. 844-854, 2007.
54. ASTM INTERNATIONAL. **ASTM E8/E8M** Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials. West Conshohocken, 2009. 27 p.
55. ASTM INTERNATIONAL. **ASTM E466** Standard Practice for Conducting Force Controlled Constant Amplitude Axial Fatigue Tests of Metallic Materials. West Conshohocken, 2007. 5 p.
56. TOSSATO, L. T. D. **Estudos do crescimento anódico de óxidos e da deposição de apatitas sobre a liga biocompatível Ti-13Nb-13Zr**. 2009. 200 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.
57. BRAGA, F. J. C.; MARQUES, R. F. C, FILHO, E. A, GUASTALDI, A. C. Surface modification of Ti dental implants by Nd:YVO4 laser irradiation. **Applied Surface Science**, n. 253, p. 9203–9208, 2007.

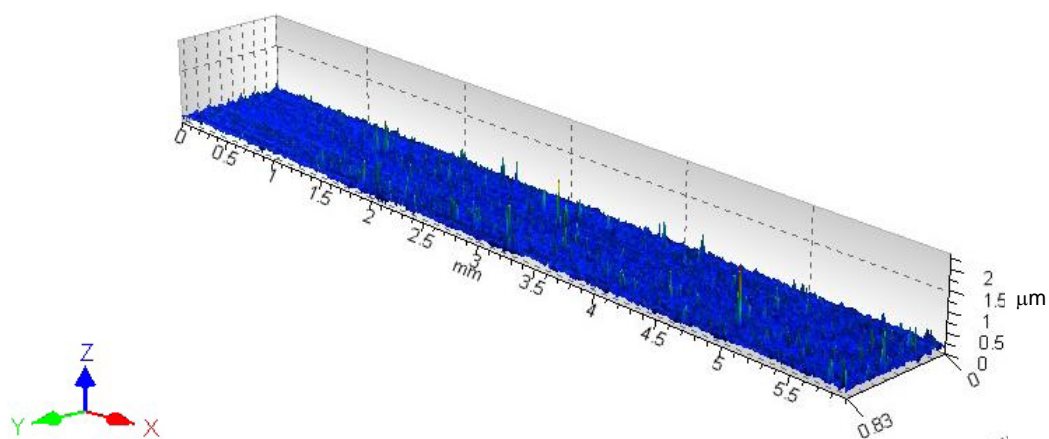
58. PAITAL, S. R.; DAHOTRE, N. B. Calcium phosphate coatings for bio-implant applications: Materials, performance factors, and methodologies. **Materials Science and Engineering R**, n.66, p. 1–70, 2009.
59. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR ISO 4287** Especificações geométricas do produto (GPS) - Rugosidade: Método do perfil - Termos, definições e parâmetros da rugosidade. São Paulo, 2002. 18 p.
60. ROSA L. C. **Acabamento de superfícies**: rugosidade superficial. Sorocaba: UNESP/Engenharia de Controle e Automação. 14 p. Apostila.2005
61. MARINO, C. E. B. **Óxidos anódicos de titânio**: um estudo do crescimento e estabilidade em meio ácido. 1997. 135 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1997.
62. KRUPA, D.; BASZKIEWICZ, J.; KOZUBOWSKI, J. A.; MIZERA, J.; BARCZ, A.; SOBCZAK, J. W.; BILIŃSKI, A.; RAJCHEL, B. Corrosion resistance and bioactivity of titanium after surface treatment by three different methods: ion implantation, alkaline treatment and anodic oxidation. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, n. 381, p. 617-625, 2005.
63. KUROMOTO, N. K.; SIMÃO, R. A.; SOARES, G. A. Titanium oxide films produced on commercially pure titanium by anodic oxidation with different voltages. **Materials Characterization**, n. 58, p 114-121, 2007.
64. UNGERSBRÖCK, A.; POHLER, O. E. M.; PERRENT, S. M. Evaluation of soft tissue reactions at the interface of titanium limited contact dynamic compression plate implants with different surfacetreatments: an experimental sheep study. **Biomaterials**, n. 17, p. 797-806, 1996.
65. SONG, H. J.; PARK, S. H.; JEONG, S. H.; PARK, Y. J. Surface characteristics and bioactivity of oxide films formed by anodic spark oxidation on titanium in different electrolytes. **Journal of Materials Processing Technology**, n. 209, p. 864-870

66. CUI, X.; KIM, H. –M.; KAWASHITA, M.; WANG, L. XIONG, T.; KOKUBO, T.; NAKAMURA, T. Preparation of bioactive titania films on titanium metal via anodic oxidation. **Dental Materials**, n. 25, p. 80-86, 2009.
67. GAO, Y.; GAO, B.; WANG, R.; WU, J.; ZHANG, L. J.; HAO, Y. L., TAO, X.J. Improved biological performance of low modulus Ti-24Nb-4Zr-7.9Sn implants due to surface modification by anodic oxidation. **Applied Surface Science**, n. 255, p. 5009-5015, 2009.
68. CHENG, S.; WEI, D.; ZHOU, Y.; GUO, H. Preparation, cell response and apatite –forming ability of microarc oxidized coatings containing Si, Ca, and Na on titanium. **Ceramics International**, n. 37, p. 2505-2512, 2011.
69. MILOVANOVIĆ, D. S.; RADAK, B. B.; GAKOVIĆ, B. M.; BATANI, D.; MOMČILOVIĆ, M. D.; TRTICA, M. Surface morphology modifications of titanium based implant induced by 40 picosecond laser pulses at 266nm. **Journal of Alloys and Compounds**, n. 501, p. 89-92, 2010.
70. BRANEMARK, R.; EMANUELSSON, L.; PALMQUIST, A.; THOMSEN, P. 2011. Bone response to laser-induced micro- and nano-size titanium surface features. **Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine**, n.7, p.220-227, 2011
71. SOUZA, G. B.; LIMA, G. G.; KUROMOTO, N. K.; SOARES, P.; LEPIENSKI, C. M.; FOERSTER, C. E.; MIKOWSKI, A. Tribo-mechanical characterization of rough, porous and bioactive Ti anodic layers. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, n. 4, p. 796-808, 2011.
72. PAZOS, L.; CORENGIA, P.; SVOBODA, H. Effect of surface treatments on the fatigue life of titanium for biomedical application. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, n. 3, p. 416-424, 2010.
73. STRÁSKÝ, J.; JANEČEK, M.; HARCUBA, P.; BUKOVINA, M.; WAGNER, L. The effect of microstructure on fatigue performance of Ti-6Al-4V alloy after EDM surface treatment for application in orthopaedics. **Journal of**

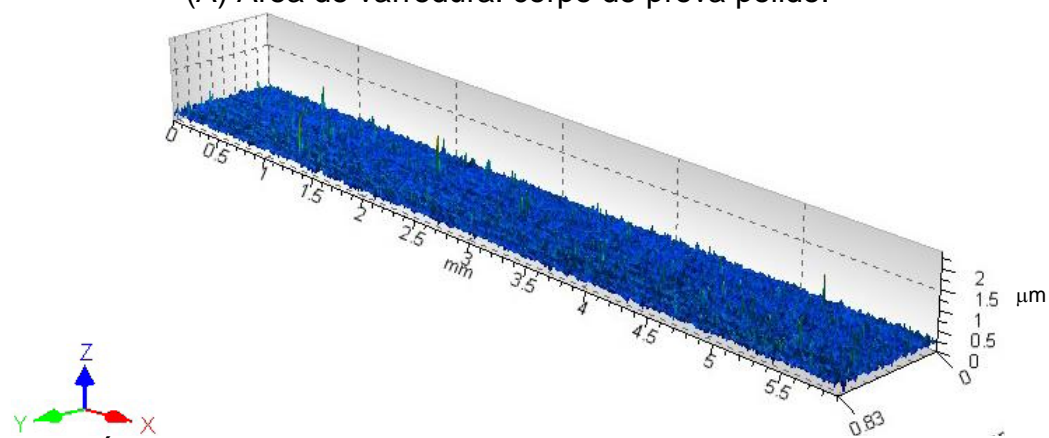
- the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, n. 4, p. 1955-1962, 2011.
74. FLUGGE, J. **The appearance of cracks and fractures in metallic materials**. Dusseldorf: Verlag Stahleisen GmbH, 1997.
75. APACHITEI, I.; LONYUK, B.; F-APACHITEI, L. E.; ZHOU, J.; DUSZCZYK, J. Fatigue response of porous coated titanium biomedical alloys. **Scripta Materialia**, n. 61, p. 113-116, 2009.
76. COSTA, M. Y. P.; VENDITTI, M. L. R.; VOORWALD, H. J. C.; CIOFFI, M. O. H.; CRUZ, T. G. Effect of WC-10%Co – 4%Cr coating on the Ti-6Al-4V alloy fatigue strength. **Materials Science and Engineering: A**, n. 507, p. 29-36, 2009.
77. WAGNER, L. Fatigue and Fracture Properties of Titanium Alloys – Fatigue Life Behavior. In: **ASM HANDBOOK**. Fatigue and Fracture. 2<sup>a</sup> ed, ASM International, 1997, v.19, p. 2158-2164.



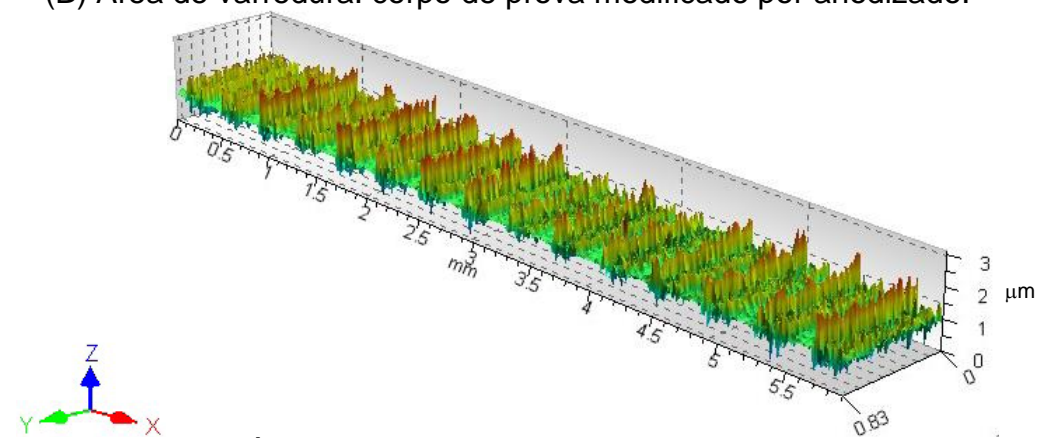
## APÊNDICE A



(A) Área de varredura: corpo de prova polido.

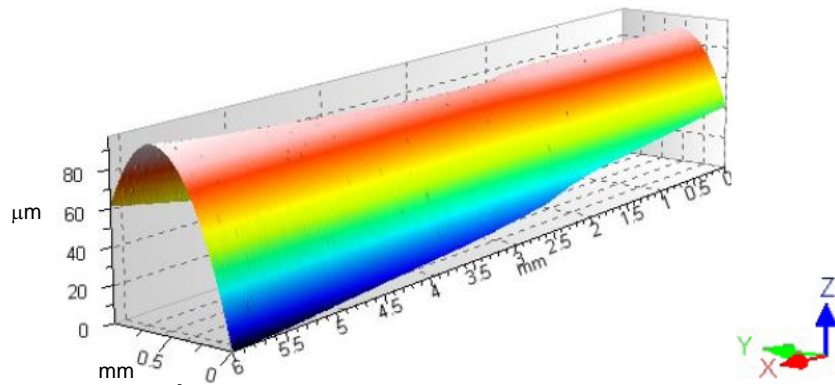


(B) Área de varredura: corpo de prova modificado por anodizado.

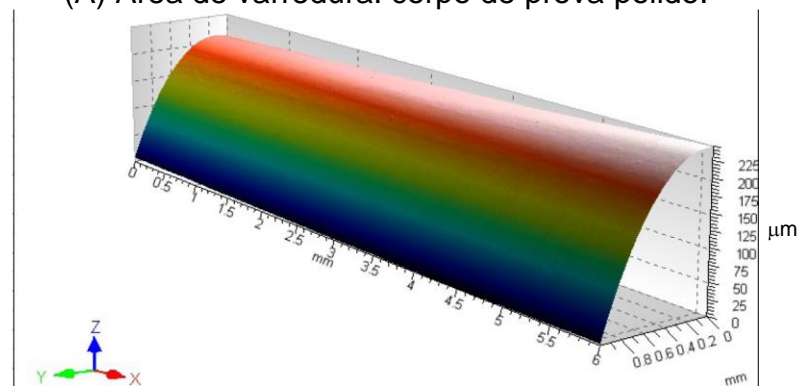


(C) Área de varredura: corpo de prova laser.

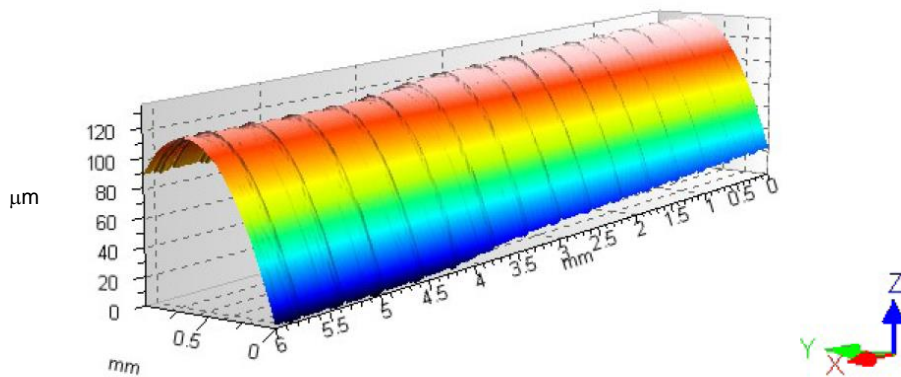
Figura A.1 Área de varredura do equipamento de rugosidade: a) corpo de prova polido; b) corpo de prova anodizado; c) corpo de prova modificado por laser.



(A) Área de varredura: corpo de prova polido.



(B) Área de varredura: corpo de prova modificado por anodizado.



(C) Área de varredura: corpo de prova laser.

Figura A.2 Imagem 3D da área de varredura realizada pelo equipamento de rugosidade: a) corpo de prova polido; b) corpo de prova anodizado; c) corpo de prova modificado por laser.