

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

FADIGA DE LIGAS DE TITÂNIO COM SUPERFÍCIE MODIFICADA
COM NANOTUBOS

Carolina Catanio Bortolan

São Carlos
2016

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

**FADIGA DE LIGAS DE TITÂNIO COM SUPERFÍCIE MODIFICADA
COM NANOTUBOS**

Carolina Catanio Bortolan

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

Orientador: Dr. Claudemiro Bolfarini

Coorientador: Dr. Nilson Tadeu Camarinho de Oliveira

Agência Financiadora: CNPq

São Carlos
2016

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar
Processamento Técnico
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

B739f Bortolan, Carolina Catanio
Fadiga de ligas de titânio com superfície
modificada com nanotubos / Carolina Catanio
Bortolan. -- São Carlos : UFSCar, 2016.
88 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de
São Carlos, 2016.

1. Ligas de titânio. 2. Nanotubos de óxido de
titânio. 3. Fadiga. I. Título.

VITAE DA CANDIDATA

Engenheira de Materiais pela UFSCar (2013)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Carolina Catanio Bortolan, realizada em 29/07/2016:

Prof. Dr. Claudemiro Boffarini
UFSCar

Prof. Dr. Paulo Sérgio Carvalho Pereira da Silva
UFSCar

Prof. Dr. Omar Maluf
Fatec

AGRADECIMENTOS

A Deus, primeiramente.

Ao professor Claudemiro Bolfarini, pela grandiosa orientação, por todo o suporte, pelas oportunidades e pela confiança;

Ao meu coorientador Nilson Tadeu Camarinho de Oliveira, pela coorientação, pelo suporte e pelos valiosos ensinamentos;

Ao amigo e parceiro Leonardo Contri Campanelli, pela amizade, pelo incentivo e pela contribuição técnica;

Ao professor Paulo Sergio Carvalho Pereira da Silva, pelas sugestões e colaborações;

À minha família, pelo apoio e incentivo em todas as etapas da minha vida pessoal e profissional;

A todos os colegas da universidade pelo companheirismo ao longo da minha jornada profissional;

Aos professores do DEMa e do PPG-CEM, pelo conhecimento técnico adquirido desde a graduação;

Às instituições CNPq e FAPESP, pela concessão da bolsa de estudos e pelos recursos fornecidos, respectivamente.

RESUMO

Dentre as diversas técnicas de modificação de superfície para melhorar a fixação, a biocompatibilidade e a resistência à corrosão de implantes de ligas de titânio, uma das mais recentes e promissoras é a anodização eletroquímica em eletrólitos contendo íons flúor. Tal técnica resulta na formação de arranjos altamente ordenados de nanotubos de óxido de titânio na superfície destes materiais. Muitos pesquisadores avaliaram o desempenho biológico destes arranjos e obtiveram resultados satisfatórios, mostrando que a formação de hidroxiapatita e o desenvolvimento celular são superiores após a sua formação. Porém, não há registros de estudo do comportamento em fadiga das ligas de titânio após este tipo de tratamento de superfície; avaliação essencial uma vez que as condições superficiais dos implantes influenciam as propriedades em fadiga, principalmente a nucleação de trincas, e que implantes ortopédicos estão sujeitos a cargas cíclicas quando em serviço. Neste contexto, o objetivo deste projeto foi avaliar o efeito da formação de nanotubos de TiO_2 , através da técnica de anodização eletroquímica em solução contendo íons fluoreto, no desempenho em fadiga das ligas Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb, utilizando-se o método *staircase* para o desenvolvimento dos ensaios de fadiga e tomando-se a condição de superfície polida como referência. As técnicas MEV, AFM, DRX foram utilizadas para caracterizar as superfícies e para corroborar os resultados de fadiga. O valor de limite à fadiga para 5 milhões de ciclos, calculado através do método estatístico de Dixon-Mood, foi mantido para a liga Ti-6Al-4V ($846\text{MPa} \pm 13\text{MPa}$) após a formação de nanotubos na sua superfície e apresentou uma redução inexpressiva em termos estatísticos para a liga Ti-6Al-7Nb ($846\text{MPa} \pm 13\text{MPa}$ para a condição de superfície polida e $825\text{MPa} \pm 11\text{MPa}$ para a de superfície modificada). A manutenção das propriedades em fadiga das ligas após a anodização eletroquímica foi atribuída principalmente à pequena dimensão dos comprimentos médios dos nanotubos e à existência de uma camada compacta de óxido em contato com o substrato metálico (correspondente à parte inferior completamente fechada dos nanotubos).

FATIGUE OF TITANIUM ALLOYS WITH SURFACES MODIFIED WITH TiO₂ NANOTUBES

ABSTRACT

Among the surface modification techniques to improve the fixation, biocompatibility and corrosion resistance of titanium implants, one of the most recent and promising is the electrochemical anodization in electrolytes with fluoride ions. This technique results in the formation of highly ordered arrays of titanium oxide nanotubes on the surface of these materials. Many researchers evaluated the biological performance of these arrays and obtained satisfactory results, showing that the formation of hydroxyapatite and cellular development are higher after its formation. However, there are no records about the study of fatigue behavior of titanium alloys after this surface treatment; an essential evaluation since the surface conditions of the implants influence the fatigue properties, especially crack nucleation, and the orthopedic implants are subjected to cyclic loads when in service. In this context, the objective of this research was to evaluate the effect of the formation of TiO₂ nanotubes, through electrochemical anodization technique in a solution containing fluoride ions, on the fatigue performance of Ti-6Al-4V and Ti-6Al-7Nb alloys, using the staircase method to develop fatigue tests and taking the polished surface condition as reference. SEM, AFM and XRD techniques were applied to characterize the surfaces and to support the fatigue results. The fatigue limit for 5 million cycles, calculated by the statistical method of Dixon-Mood, was maintained for the Ti-6Al-4V alloy (846MPa \pm 13 MPa) after the formation of nanotubes on its surface and presented an insignificant reduction in statistical terms for the Ti-6Al-7Nb alloy (846 MPa \pm 13 MPa for the polished surface condition and 825MPa \pm 11 MPa for the modified surface). The maintenance of fatigue properties of the alloys after electrochemical anodization was mainly attributed to the small scale of the average lengths of the nanotubes and to the existence of a compact oxide layer in contact with the metal substrate (corresponding to the completely closed bottom of nanotubes).

PUBLICAÇÕES

BORTOLAN, C.C.; CAMPANELLI, L.C.; BOLFARINI, C.; OLIVEIRA, N.T.C. Fatigue strength of Ti-6Al-4V alloy with surface modified by TiO₂ nanotubes formation. *Materials Letters*, v. 177, p. 46-49, 2016.

BORTOLAN C, CAMPANELLI LC, OLIVEIRA NT and BOLFARINI C. Fatigue and fracture behavior of Ti-6Al-4V alloy modified with titanium dioxide nanotubes. *Front. Bioeng. Biotechnol. Conference Abstract*. In: WBC-2016: 10th World Biomaterials Congress, 2016, Montreal (Canada). doi: 10.3389/conf.FBIOE.2016.01.02107

OLIVEIRA, N. T. C. ; CAMPANELLI, L. C. ; BORTOLAN, C. C. ; BOLFARINI, C. Fatigue Performance of New Developed Biomedical Ti-15Mo Alloy with Surface Modified by TiO₂ Nanotubes Formation. In: TMS 2016 Annual Meeting & Exhibition, 2016, Nashville. TMS2016 Annual Meeting Supplemental Proceedings. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2016. p. 231-235.

OLIVEIRA, N.T.C.; CAMPANELLI, L.C.; BORTOLAN, C.C.; BOLFARINI, C. Fatigue Behavior of Ticp with Surface Modified by TiO₂ Nanotubes Formation. In: Ti-2015: The 13th World Conference on Titanium, 2015, San Diego. *Anais...* 2015.

SUMÁRIO

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
ÍNDICE DE TABELAS.....	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xv
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES.....	xix
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Objetivos.....	4
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 Biomateriais.....	5
2.2 Biomateriais Metálicos.....	7
2.3 Titânio e suas ligas utilizadas em implantes.....	8
2.3.1 Ligas α	10
2.3.2 Ligas α - β	12
2.4 Ligas α - β e comportamento em fadiga.....	14
2.5 Tratamentos de Superfície.....	18
2.5.1 Métodos mecânicos.....	19
2.5.2 Métodos Físicos.....	19
2.5.3 Métodos Químicos.....	20
2.6 Formação de arranjos altamente ordenados de nanotubos de TiO_2 ... 21	
2.7 Estudos que avaliaram o comportamento em fadiga de ligas de titânio após tratamentos superficiais.....	26
2.8 Fadiga: alguns princípios.....	31
2.8.1 Cálculo do limite de fadiga pelo Método <i>Staircase</i>	33
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	37
3.1 Caracterização das matérias primas.....	37
3.1.1 Análise química.....	38
3.1.2 Microscopia Ótica (MO) e Eletrônica de Varredura (MEV).....	38
3.1.3 Ensaio de tração.....	38

3.2	Usinagem e preparação dos corpos de prova	38
3.3	Modificação Superficial.....	39
3.4	Caracterização das superfícies modificadas	40
3.4.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) / Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS)	41
3.4.2	Difração de Raios X (DRX)	41
3.4.3	Microscopia de Força Atômica (AFM).....	42
3.5	Ensaio de Fadiga.....	42
3.5.1	Método escalonado de tensão.....	43
3.5.2	Método <i>staircase</i>	44
3.6	Análise da fratura	45
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	47
4.1	Caracterização da matéria prima	47
4.2	Caracterização das superfícies modificadas	49
4.3	Ensaio de fadiga	60
4.3.1	Método escalonado de tensão.....	60
4.3.2	Método <i>staircase</i>	62
4.4	Superfície dos corpos de prova após fadiga	65
4.5	Análise da fratura	67
5	CONCLUSÕES	75
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	79
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	81
	APÊNDICE A.....	87

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 - Propriedades mecânicas dos principais biomateriais metálicos utilizados para fabricação de implantes [1].	7
Tabela 2.2 - Elementos α e β estabilizadores das ligas de titânio [18].	9
Tabela 2.3 - Limites de impurezas para os diferentes graus de titânio comercialmente puro designados pela ASTM (% em peso) [18].	11
Tabela 2.4 - Propriedades mecânicas típicas dos graus de titânio comercialmente puro [23].	11
Tabela 2.5 - Propriedades mecânicas das ligas α - β [18].	14
Tabela 4.1 - Porcentagem em peso dos elementos de liga Al e V na matéria prima correspondente à liga Ti-6Al-4V.	47
Tabela 4.2 - Porcentagem em peso dos elementos de liga Al e Nb na matéria prima correspondente à liga Ti-6Al-7Nb.	47
Tabela 4.3 - Propriedades mecânicas da liga Ti-6Al-4V.	49
Tabela 4.4 - Propriedades mecânicas liga Ti-6Al-7Nb.	49
Tabela 4.5 - Análises de EDS das regiões com arranjos ordenados de nanotubos e das regiões de cavidades.	52
Tabela 4.6 - Dimensões dos nanotubos formados na superfície das ligas após 1h de anodização à 20V.	55
Tabela 4.7 - Rugosidades médias determinadas com o auxílio do <i>software NanoScope Analysis</i>	59

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 - Esquema dos requisitos de um biomaterial [20].	6
Figura 2.2 - Diagrama de fases tridimensional esquemático para classificar as ligas de titânio [24].	10
Figura 2.3 - Diferentes microestruturas que podem ser produzidas na liga Ti-6Al-4V: (a) lamelar e (b) equiaxial [26].	12
Figura 2.4 - Comportamento da liga Ti-6Al-4V em fadiga de alto ciclo ($R = -1$). (a) Influência da largura das lamelas α (microestrutura totalmente lamelar); (b) Influência do tamanho de grão α (microestrutura totalmente equiaxial) [24]. ...	16
Figura 2.5 - Nucleação de trincas de fadiga em Ti-6Al-4V, $\sigma_a = 775$ MPa, $R = -1$. Microestruturas (a) lamelar, (b) bimodal e (c) equiaxial [24].	17
Figura 2.6 - Imagens de MEV da camada de nanotubos de óxido de titânio formada em Ti através de anodização em eletrólitos contendo ácido fluorídrico [8].	22
Figura 2.7 - Dispositivo esquemático para a realização de experimentos de anodização eletroquímica [8].	23
Figura 2.8 - Esquema mostrando o que ocorre na anodização do Ti (a) na ausência de íons F^- e (b) na presença de íons F^- [8].	24
Figura 2.9 - Curvas tensão x número de ciclos [2].	27
Figura 2.10 - Curvas S-N para a liga Ti-6Al-4V polida e jateada com partículas de alumina (a) obtidas por ensaio axial e (b) obtidas por flexão rotativa [13]. .	28
Figura 2.11 - Curvas S-N para a liga Ti-6Al-7Nb polida, oxidada termicamente e anodicamente obtidas por ensaio de fadiga axial [13].	28
Figura 2.12 - Comportamento em fadiga das ligas sem e com recobrimento [33].	30
Figura 2.13 - Padrões de DRX das ligas e de seus recobrimentos de óxidos porosos (a) Ti-6Al-4V e (b) Ti-6Al-7Nb [33].	30

Figura 2.14 - Curvas S-N para o (a) Ti-6Al-7Nb e (b) Ti-CP. As linhas correspondem a intervalos de 97,5% de confiança para as curvas SN [14]......	31
Figura 2.15 - Curvas S-N típicas de metais ferrosos e não ferrosos [36].	32
Figura 2.16 - Representação típica de resultados obtidos pelo método Staircase [37].	34
Figura 3.1 - Fluxograma utilizado para as duas matérias primas, Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb, contendo todas as atividades desenvolvidas no trabalho.....	37
Figura 3.2 - Geometria e dimensões dos corpos de prova de fadiga.	39
Figura 3.3 - Dispositivo para oxidação anódica.	40
Figura 3.4 - Máquina MTS Bionix® utilizada para os ensaios de fadiga e aparatos desenvolvidos para circulação e controle de temperatura da solução salina.	43
Figura 4.1 - Micrografias das ligas (a) Ti-6Al-4V e (b) Ti-6Al-7Nb.	48
Figura 4.2 - Micrografias obtidas por MEV mostrando (a) a microestrutura da liga Ti-6Al-4V e (b), (c) e (d) o topo da camada nanoestruturada formada após a anodização a 20V por 1h.	51
Figura 4.3 - Micrografias obtidas por MEV mostrando (a) a microestrutura da liga Ti-6Al-7Nb e (b), (c) e (d) o topo da camada nanoestruturada formada após a anodização à 20V por 1h.	53
Figura 4.4 - Micrografias obtidas através de MEV das camadas de nanotubos formadas nas superfícies das amostras de (a) Ti-6Al-4V e (b) Ti-6Al-7Nb após 1h de anodização e após o riscamento das mesmas.	55
Figura 4.5 - Micrografia da camada destacada de nanotubos formados na superfície da liga Ti-6Al-4V após 1h de anodização, evidenciando o fechamento completo dos nanotubos em sua parte inferior.	56
Figura 4.6 - Padrões de DRX para a liga Ti-6Al-4V nas condições de (a) referência (superfície polida) e (b) superfície modificada com nanotubos.	57
Figura 4.7 - Padrões de DRX para a liga Ti-6Al-7Nb nas condições de (a) referência (superfície polida) e (b) superfície modificada com nanotubos.	58

Figura 4.8 - Imagens 3D obtidas através de AFM das superfícies (a) polida da liga Ti-6Al-4V, (b) modificada com nanotubos da liga Ti-6Al-4V, (c) polida da liga Ti-6Al-7Nb e (d) modificada com nanotubos da liga Ti-6Al-7Nb.....	59
Figura 4.9 - Gráfico explicativo sobre o método escalonado de tensão.....	61
Figura 4.10 - Tensões médias em que os corpos de prova de Ti-6Al-4V com superfície polida e com nanotubos fraturaram pelo método escalonado de tensão.	61
Figura 4.11 - Tensões médias em que os corpos de prova de Ti-6Al-7Nb com superfície polida e com nanotubos fraturaram pelo método escalonado de tensão.	62
Figura 4.12 - Método <i>staircase</i> aplicado à liga Ti-6Al-4V em condições de superfície polida e de superfície modificada com nanotubos.	64
Figura 4.13 - Método <i>staircase</i> aplicado à liga Ti-6Al-7Nb em condições de superfície polida e de superfície modificada com nanotubos.	64
Figura 4.14 - Micrografias obtidas por MEV após ensaio de fadiga pelo método <i>staircase</i> das camadas de nanotubos na superfície de corpos de prova que sobreviveram das ligas (a) Ti-6Al-4V e (b) Ti-6Al-7Nb; e na superfície de corpos de prova que fraturaram, perto da fratura, das ligas (c) Ti-6Al-4V e (d) Ti-6Al-7Nb.	66
Figura 4.15 - Micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura de um corpo da liga Ti-6Al-4V polido após ensaio de fadiga: (a) aspecto geral, (b) região de nucleação da trinca, (c) estrias de fadiga na zona de propagação estável, (d) <i>dimples</i> na zona de propagação instável.	68
Figura 4.16 - Micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura de um corpo da liga Ti-6Al-4V modificado com nanotubos após ensaio de fadiga: (a) aspecto geral, (b) região de nucleação da trinca, (c) zona de propagação estável, (d) <i>dimples</i> na zona de propagação instável.	69
Figura 4.17 - Micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura de um corpo da liga Ti-6Al-7Nb polido após ensaio de fadiga: (a) aspecto geral, (b)	

região de nucleação da trinca, (c) estrias de fadiga na zona de propagação estável, (d) *dimples* na zona de propagação instável..... 70

Figura 4.18 - Micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura de um corpo da liga Ti-6Al-7Nb modificado com nanotubos após ensaio de fadiga: (a) aspecto geral, (b) região de nucleação da trinca, (c) zona de propagação estável, (d) *dimples* na zona de propagação instável..... 71

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

AFM	<i>Atomic Force Microscopy</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BSE	<i>Back-scattered electrons</i>
CCDM	Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais
DRX	Difração de raios X
E	Módulo de elasticidade
EDS	Energy dispersive spectroscopy (espectroscopia por dispersão de energia)
ELI	<i>Extra-Low Interstitial</i>
HA	Hidroxiapatita
HFC	<i>High Fatigue Cycle</i>
ICP-OES	<i>Inductively Coupled Plasma Optic Emission Spectrometry</i>
ISO	<i>International Organization Standardization</i>
MAO	<i>Micro-arc oxidation</i>
MO	Microscopia ótica
LCE	Laboratório de Caracterização Estrutural
LFC	<i>Low Fatigue Cycle</i>
LRT	Limite de resistência à tração
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MP	Matéria prima
N_f, N	Número de ciclos até a fratura
R	Razão de cargas
S	Nível de tensão
T_β	Temperatura β transus
$\sigma_{0.2}$	Limite de escoamento
σ_{10^7}	Resistência à fadiga de alto ciclo à 10^7 ciclos
σ_a	Amplitude de tensão
σ_{sc}	Desvio padrão do limite de resistência à fadiga
μ_{sc}	Média do limite de resistência à fadiga

1 INTRODUÇÃO

Como outras partes do corpo, o osso também pode se tornar doente e fraco com o envelhecimento ou devido a acidentes e doenças, tornando necessário o uso de implantes, que podem ser constituídos de diferentes classes de biomateriais (cerâmicas, polímeros, metais, compósitos ou materiais naturais) [1].

Os implantes metálicos, por serem capazes de suportar cargas por várias décadas, são muito utilizados como endopróteses. Os biomateriais metálicos mais comuns para esta aplicação são o aço inoxidável, a liga cobalto cromo e o titânio e suas ligas [1]. Devido a sua excelente biocompatibilidade, à elevada inércia química da camada de óxido que cobre sua superfície, às suas propriedades mecânicas e físicas (boa resistência à fadiga e módulo de elasticidade mais próximo ao do osso quando comparado com os outros biomateriais metálicos) e de osseointegração, o titânio e suas ligas recebem destaque [2,1].

Sabe-se que ao inserir um implante no corpo humano, além da necessidade do material ser bionerte para não reagir com os fluidos corporais (meios corrosivos), a fixação do mesmo com o tecido ósseo deve ser estável [1]. Sabe-se também que as características superficiais, tais como a rugosidade e a composição química, são de extrema importância para a fixação, contribuindo para a redução do período de osseointegração, estimulando a regeneração do osso e melhorando a estabilidade mecânica da ligação tecido ósseo-implante [2].

Portanto, várias técnicas de modificação superficial foram desenvolvidas para o titânio e suas ligas [1,3] com o intuito de se obter uma interface favorável à fixação, de melhorar a biocompatibilidade e a resistência à corrosão dos implantes e para a obtenção de propriedades físico-químicas específicas para cada aplicação clínica, mantendo-se as propriedades do substrato [4,5].

As técnicas podem seguir dois caminhos distintos. Um deles é o recobrimento da superfície do implante metálico com outro material, sendo geralmente utilizados materiais cerâmicos bioativos, tais como a hidroxiapatita [4,6]. O outro caminho é o da modificação física e/ou química da própria

superfície do implante, em especial a criação de uma rugosidade superficial, ou seja, a formação de uma topografia que favoreça a fixação [6,7].

Os tratamentos superficiais eletroquímicos são exemplos de técnicas aplicadas ao titânio e a outros metais de transição [1]. A formação de camadas compactas de óxido de titânio por meio de anodização em eletrólitos aquosos já é conhecida a mais de cinco décadas [8]. Porém, em 1999, primeiros estudos revelaram a viabilidade de formação de uma morfologia totalmente distinta e promissora para aplicações biomédicas: arranjos altamente ordenados de nanotubos/nanoporos de óxido de titânio (TiO_2). Por se tratar de uma morfologia de tubos/poros com dimensões na escala nano, promove um aumento significativo da área superficial do dispositivo (um implante, por exemplo), melhorando, conseqüentemente, a sua interação com o meio externo. Tal morfologia é obtida através de um processo de anodização eletroquímica sob condições específicas, tais como a utilização de eletrólitos contendo íons flúor [3,8].

Muitos estudos avaliaram o desempenho biológico e a caracterização das camadas de nanotubos de TiO_2 , mostrando que a formação de hidroxiapatita é mais acelerada em superfícies de implantes recobertas com nanotubos de TiO_2 quando comparadas àquelas com camadas compactas deste óxido, facilitando a fixação do mesmo [3,9,10]. *Kunze et al.* [10] ainda mostram que a estrutura cristalográfica e a morfologia da camada de óxido formada possuem papel muito importante na formação homogênea da apatita, sendo a sua forma estável possível apenas em superfícies cristalinas. Além disso, outro fato importante é que a adesão, a proliferação e a diferenciação de células são influenciadas pelo diâmetro dos nanotubos formados [3]. *Sarraf et al.* [11], por sua vez, avaliaram a molhabilidade e a resistência ao desgaste da superfície da liga Ti-6Al-4V modificada com nanotubos de TiO_2 , concluindo que a molhabilidade aumenta após a formação de um arranjo ordenado de nanotubos de óxido de titânio, mesmo que em sua forma amorfa; enquanto que a resistência ao desgaste só aumenta após a transição dessa estrutura amorfa para uma estrutura altamente cristalina através de tratamento térmico de recozimento à 500°C por 1,5h [11].

Como muitos implantes estão sujeitos a cargas cíclicas quando em serviço, a resistência à fadiga é uma propriedade importante a ser estudada para avaliar o seu desempenho em longo prazo. Sabe-se que as condições superficiais dos implantes influenciam essas propriedades, principalmente a nucleação de trincas. Portanto, além do desempenho biológico, a avaliação do comportamento em fadiga de biomateriais modificados superficialmente também é de extrema importância [2,12].

Diversos estudos avaliaram a influência das mudanças superficiais introduzidas por tratamentos superficiais distintos no comportamento em fadiga do titânio e de suas ligas. *Pazos et al.* [2], por exemplo, avaliaram o comportamento em fadiga de titânio comercialmente puro (grau 4) modificado por ataque ácido, por jateamento com partículas de alumina e por jateamento seguido de ataque ácido. Concluíram que no primeiro caso (apenas ataque ácido) a vida em fadiga foi reduzida significativamente quando comparada com a condição sem tratamento; e que para as outras modificações, a vida em fadiga se manteve praticamente igual à condição sem tratamento [2]. *Leinenbach et al.* [13] avaliaram os comportamentos em fadiga da liga Ti-6Al-4V jateada com partículas de alumina e da liga Ti-6Al-7Nb oxidada termicamente e anodicamente. Para a liga Ti-6Al-4V observaram uma redução significativa da resistência à fadiga, quando comparada com a condição polida (referência). Para a liga Ti-6Al-7Nb oxidada termicamente o comportamento foi similar, havendo uma redução significativa da resistência à fadiga; enquanto que para a oxidação anódica verificou-se que para amplitudes de tensão menores que 650MPa, maiores números de ciclos foram observados [13].

Além destes estudos, três outros realizados por pesquisadores do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos merecem destaque. *Campanelli et al.* [14] avaliaram o comportamento em fadiga do titânio comercialmente puro e da liga Ti-6Al-7Nb modificados superficialmente pela técnica MAO (*micro-arc oxidation*), concluindo que a mesma não afeta a resistência à fadiga destes materiais. *Dos Santos* [15] avaliou outro tipo de modificação na liga Ti-6Al-4V, através de laser de femtosegundo, concluindo que tal tratamento prejudica a vida em fadiga do

material devido à geração de tensões residuais trativas na superfície. Por fim, *Potomati et al.* [12] estudaram a técnica MAO aplicada à liga Ti-6Al-4V, e assim como *Campanelli et al.* [14], concluíram que tal tratamento não afetou a resistência à fadiga do material.

Apesar de vários estudos avaliarem o desempenho biológico do titânio e suas ligas modificadas com nanotubos de TiO₂, não há registros de estudo do comportamento em fadiga para este tipo de tratamento superficial, sendo pertinente e necessário o seu desenvolvimento.

1.1 Objetivos

O objetivo principal deste trabalho foi avaliar o comportamento mecânico em fadiga das ligas comerciais Ti-6Al-4V grau cirúrgico V (ASTM F136-13 [16]) e Ti-6Al-7Nb (ASTM F1295 [17]) com superfície modificada com nanotubos de óxido de titânio. A condição de referência utilizada para comparação foi a de superfície polida. Realizou-se a caracterização da superfície modificada a fim de corroborar os resultados obtidos nos ensaios de fadiga.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Biomateriais

Biomateriais são materiais naturais ou artificiais aplicados na fabricação de componentes para a substituição de partes danificadas ou doentes do corpo humano, restaurando sua função e/ou forma iniciais. Levando em consideração a definição mais utilizada pela comunidade acadêmica, restringem-se aos materiais usados em contato direto com os tecidos vivos [18].

Devido ao envelhecimento populacional trata-se de uma área de pesquisa em rápido crescimento e que visa melhorar a qualidade de vida e a longevidade dos seres humanos [19].

Essa classe de materiais apresenta diversas peculiaridades e requisitos para serem considerados como tal. Devem ser biocompatíveis, ou seja, não tóxicos, não gerando nenhuma reação alérgica ou inflamatória quando em contato com os fluidos corporais. Devem possuir resistências elevadas à corrosão/desgaste em meio biológico além de propriedades mecânicas compatíveis com a aplicação específica. Em especial, seu módulo de elasticidade deve ser mais próximo possível ao do tecido ósseo (que varia de 4 a 30 GPa) e sua resistência à fadiga favorável para desempenho em longo prazo, uma vez que a maioria dos implantes está sujeita a solicitações cíclicas [20].

A osseointegração também é de extrema importância, ou seja, o material deve ser capaz de se integrar/fixar de forma eficaz com o tecido ósseo para que não ocorra falha, sendo a rugosidade e a topografia superficiais fatores de grande influência. Por fim, a facilidade de processamento na peça final também é necessária [20].

A Figura 2.1 fornece um esquema com os requisitos principais dos biomateriais.

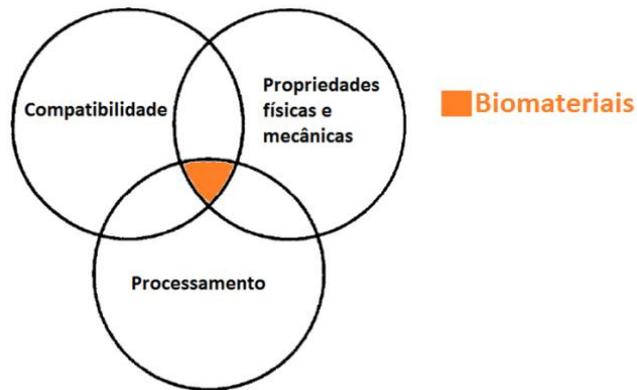


Figura 2.1 - Esquema dos requisitos de um biomaterial [20].

Tais materiais, destinados a fins biomédicos, têm evoluído através de três gerações distintas, denominadas primeira geração (bioinertes), segunda geração (bioativos e bioabsorvíveis) e terceira geração (materiais destinados a estimular respostas celulares específicas em nível molecular). É importante notar que tal classificação não deve ser considerada cronológica, mas sim conceitual, uma vez que cada geração representa uma evolução nos requisitos e nas propriedades desses materiais [21].

Os *biomateriais de primeira geração*, bioinertes, devem possuir um conjunto de propriedades físicas compatíveis com o tecido ósseo e quando inseridos no corpo gerar uma resposta imunológica mínima [21].

Por sua vez, os *biomateriais de segunda geração*, bioativos e bioabsorvíveis, devem ser capazes de interagir com o fluido corporal aumentando a resposta biológica e melhorando a ligação entre a superfície do implante e o tecido ósseo, além de se degradarem à medida que ocorre a regeneração do tecido [21].

Por fim, os *biomateriais de terceira geração* devem ser capazes de estimular respostas celulares específicas em nível molecular. Surgiram quando estruturas tridimensionais porosas para aplicação biomédica começaram a ser desenvolvidas pela engenharia de tecidos [21].

Atualmente, o campo dos biomateriais é bastante extenso abrangendo todas as classes de materiais: polímeros, metais, cerâmicas, compósitos e produtos naturais [1]. Dentre elas, destacam-se os materiais metálicos que, em

geral, possuem boas propriedades mecânicas, sendo capazes de aliar resistência, rigidez e boa ductilidade [22].

2.2 Biomateriais Metálicos

A utilização de metais para fabricação de implantes é bastante antiga (datada do século XIX), porém a maioria dos procedimentos cirúrgicos naquela época não era satisfatória. Com a implantação da técnica cirúrgica asséptica de Lister em 1860, essa classe de materiais passou a predominar em cirurgias ortopédicas, incluindo dispositivos temporários (como pinos, placas ósseas, etc) e implantes permanentes. Além da ortopedia, atualmente os metais também são aplicados em práticas odontológicas. Uma aplicação ainda mais recente é em cirurgias reconstrutivas não convencionais de tecidos duros/órgãos, tais como a aplicação de ligas NiTi com memória de forma para fabricação de *stents* vasculares [18].

Apesar do grande número de ligas metálicas existentes, apenas uma pequena fração é biocompatível e capaz de ser utilizada para fabricação de implantes. Os biomateriais metálicos podem ser classificados em quatro grupos de acordo com o elemento de liga principal: aços inoxidáveis, ligas de cobalto, ligas de titânio e outras ligas diversas (por exemplo, NiTi ou ligas de Mg e de Ta) [18]. A Tabela 2.1 fornece as propriedades mecânicas dos principais biomateriais metálicos utilizados para fabricação de implantes.

Tabela 2.1 - Propriedades mecânicas dos principais biomateriais metálicos utilizados para fabricação de implantes [1].

Material	E (GPa)	LRT (MPa)	$\sigma_{0.2}$ (MPa)
Aço inoxidável 316L	200	465-950	170-750
Co-25Cr-6Mo	200-230	600-1795	275-1585
Titânio ASTM grau 2	102	345	275
Ti-6Al-4V	110	960-970	850-900
Ti-6Al-7Nb	114	900-1050	880-950

Quando comparados com os aços inoxidáveis e com as ligas cobalto-cromo, o titânio e suas ligas recebem destaque uma vez que apresentam maior biocompatibilidade, maior resistência à corrosão, maior resistência específica (resistência mecânica/densidade) e menor módulo de elasticidade (mais próximo ao do osso) [18]. Mesmo o preço, que normalmente restringe a sua aplicação, é apenas ligeiramente superior aos das ligas Co-Cr e dos aços inoxidáveis [23]. Devido a estas excelentes propriedades, principalmente sua excelente biocompatibilidade e resistência à corrosão [23], o uso do titânio comercialmente puro e de suas ligas para fabricação de implantes está em constante crescimento [18].

2.3 Titânio e suas ligas utilizadas em implantes

Dentre as diversas áreas de aplicação do titânio e de suas ligas, uma das mais estabelecidas é a biomédica. Inicialmente, o titânio comercialmente puro e a liga Ti-6Al-4V eram os mais utilizados. Devido a suspeita de toxicidade do vanádio para o corpo humano, algumas ligas livres deste elemento foram desenvolvidas tais como a Ti-6Al-7Nb e a Ti-6Al-2.5Fe. Mais recentemente algumas ligas β vêm sendo desenvolvidas utilizando-se elementos de liga não tóxicos como Nb, Ta, Zr e Mo, as quais apresentam menor módulo de elasticidade quando comparadas com a liga Ti-6Al-4V [23].

O titânio puro apresenta uma transformação alotrópica de fase a 882°C, mudando de uma estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (fase β) em altas temperaturas para uma estrutura hexagonal compacta (fase α) em baixas temperaturas. Esta temperatura de transformação (beta transus) é fortemente influenciada por elementos intersticiais e substitucionais, e, portanto, depende da pureza do metal [23]. As adições de elementos de liga são classificadas em α estabilizadoras ou β estabilizadoras de acordo com o aumento ou diminuição da temperatura de transformação, respectivamente [18].

Dentre os elementos intersticiais α estabilizadores encontramos o oxigênio, o nitrogênio e o carbono; e entre os β estabilizadores, o hidrogênio. Por outro lado, dentre os elementos de liga substitucionais α estabilizadores

podemos citar o alumínio (Al), o gálio (Ga) e o germânio (Ge); enquanto que entre os β estabilizadores (existentes em maior número), estão o vanádio (V), molibdênio (Mo), nióbio (Nb), cromo (Cr), ferro (Fe) e silício (Si) [18].

A Tabela 2.2 fornece um resumo dos elementos α e β estabilizadores das ligas de titânio.

Tabela 2.2 - Elementos α e β estabilizadores das ligas de titânio [18].

Função	Elemento Intersticial	Elemento Substitucional
α estabilizador	O, N, C, B	Al, Ga, Ge, terras raras
β estabilizador	H	V, Mo, Nb, Cr, Fe, Si, Ta
Neutro	-	Zr, Hf, Sn

Diferentemente dos aços inoxidáveis e das ligas de cobalto, a formulação de ligas de titânio, ou seja, a adição de elementos de liga ao titânio tem como principal objetivo a melhoria de suas propriedades mecânicas e não o aumento de sua resistência à corrosão, uma vez que o titânio puro já apresenta excelente resistência à corrosão [18].

As ligas de titânio são divididas em três classes principais: ligas α , ligas α - β e ligas β . Além destas classes existem mais duas subdivisões, ligas quase- α (*near- α*) e ligas β metaestáveis [18,24]. Essa divisão está esquematicamente representada pelo diagrama de fases tridimensional da Figura 2.2, composto por dois diagramas de fases, um com um elemento α estabilizador e outro com um elemento β estabilizador.

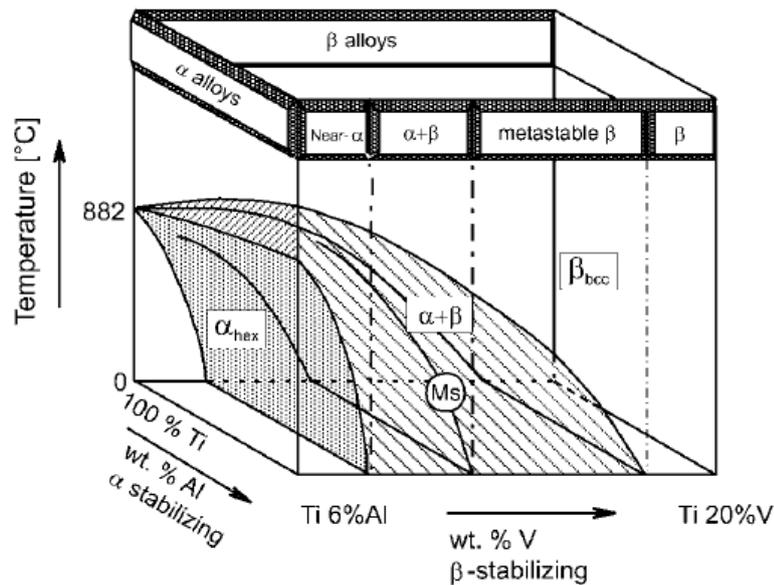


Figura 2.2 - Diagrama de fases tridimensional esquemático para classificar as ligas de titânio [24].

2.3.1 Ligas α

O grupo denominado ligas α é formado tanto pelas ligas exclusivamente ligadas com elementos α estabilizadores e/ou elementos neutros (como mostra a Figura 2.2), quanto pelos vários graus de titânio comercialmente puro (subgrupo) [23,24]. As ligas α apresentam, após recozimento em temperatura bem abaixo da temperatura beta transus (T_{β}), uma pequena quantidade de fase β (2-5 %vol) estabilizada pelo ferro. A presença da fase β é importante, pois ajuda no controle do tamanho de grão recristalizado da fase α e aumenta o limite de hidrogênio tolerado nestas ligas [23].

Todas estas ligas consistem, em baixas temperaturas, na forma alotrópica hexagonal do titânio. Podem conter elementos de liga substitucionais (Al ou Sr) ou elementos intersticiais solúveis na fase hexagonal α (carbono, oxigênio ou nitrogênio), além de uma quantidade limitada de elementos que não são solúveis na fase α tais como o Fe, V e Mo [23].

Os diferentes graus de titânio comercialmente puro são considerados como um subgrupo das ligas α pelo fato de suas resistências não serem resultantes da presença de elementos substitucionais como acontece com o

restante das ligas α [23]. Tais graus diferem-se principalmente pelos teores de oxigênio e de ferro [18] como mostra a Tabela 2.3.

Tabela 2.3 - Limites de impurezas para os diferentes graus de titânio comercialmente puro designados pela ASTM (% em peso) [18].

Material	N	C	H	Fe	O
ASTM grau 1	0.03	0.08	0.015	0.20	0.18
ASTM grau 2	0.03	0.08	0.015	0.30	0.25
ASTM grau 3	0.05	0.08	0.015	0.30	0.35
ASTM grau 4	0.05	0.08	0.015	0.50	0.40

Quanto maior é a pureza do grau, ou seja, quanto menor é a fração de elementos intersticiais, menores são a resistência, dureza e temperatura de transformação, sendo mais fácil o processamento [18]. Tal fato pode ser observado na Tabela 2.4.

Tabela 2.4 - Propriedades mecânicas típicas dos graus de titânio comercialmente puro [23].

Material	E (GPa)	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	LRT (MPa)	Alongamento (%)	σ_{10}^7 (MPa) (R= -1)	$\sigma_{10}^7/\sigma_{0.2}$
Grau 1	105	170	240	24	-	-
Grau 2	105	275	345	20	-	-
Grau 3	105	380	445	18	280	0.73
Grau 4	105	480	550	15	350	0.73

As ligas α são as que apresentam maiores resistências à corrosão, porém seu uso em aplicações biomédicas é limitado principalmente devido às suas baixas resistências mecânicas em temperatura ambiente [25].

2.3.2 Ligas α - β

As ligas α - β , por apresentarem tanto a fase α quanto a β (em frações bem maiores que nas ligas α), possuem resistências mecânicas mais elevadas quando comparadas com as ligas α (comparar Tabela 2.4 e Tabela 2.5) [23,25]. Em temperatura ambiente podem apresentar uma fração volumétrica de fase β que varia de 5 a 40% [24]. As suas propriedades dependem muito da composição, da proporção relativa das fases α/β , do histórico de tratamentos térmicos e das condições de processamentos termomecânicos [25]. Estas ligas, ao contrário das ligas α , podem ser endurecidas pela formação de solução sólida e por envelhecimento [18].

Para estas ligas três diferentes tipos de microestruturas podem ser obtidos variando-se o processamento termomecânico: uma microestrutura totalmente lamelar; uma microestrutura totalmente equiaxial, e uma microestrutura chamada bimodal (duplex), composta de uma fase α primária equiaxial em uma matriz lamelar α - β [23]. As microestruturas lamelares são obtidas através do resfriamento a partir do campo correspondente à fase β enquanto que a microestrutura equiaxial resulta de um processo de recristalização [24]. A Figura 2.3 apresenta imagens das microestruturas lamelares e equiaxiais produzidas na liga α - β Ti-6Al-4V.

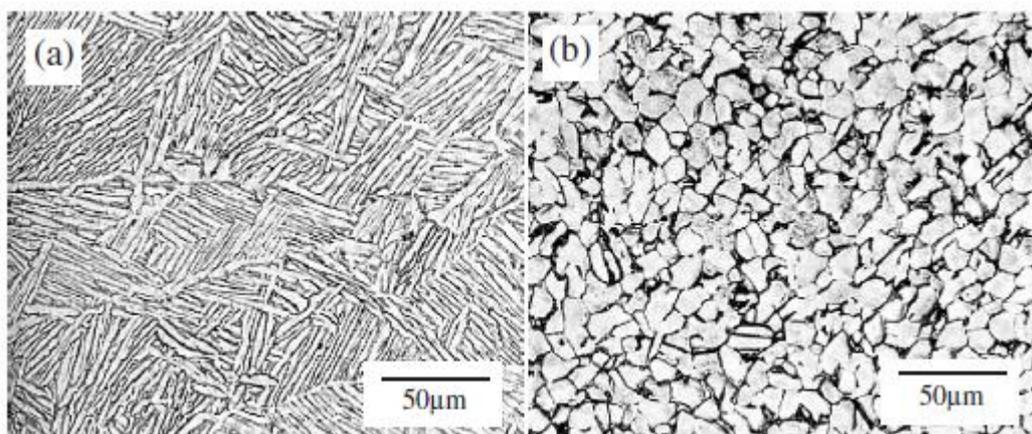


Figura 2.3 - Diferentes microestruturas que podem ser produzidas na liga Ti-6Al-4V: (a) lamelar e (b) equiaxial [26].

Tanto a forma como as fases α e β encontram-se arrançadas (equiaxial, lamelar ou bimodal) quanto o tamanho das fases influenciam as propriedades mecânicas destas ligas. Microestruturas mais refinadas aumentam a resistência mecânica e a ductilidade além de retardarem a nucleação de trincas de fadiga e serem pré-requisito para a deformação superplástica. Por outro lado, microestruturas mais grosseiras são mais resistentes à fluência e ao crescimento de trincas de fadiga. Microestruturas equiaxiais apresentam maiores ductilidade e resistência à fadiga enquanto as lamelares apresentam maiores tenacidade à fratura, resistência à fluência e ao crescimento de trincas de fadiga [24].

Dentre as principais ligas α - β utilizadas em aplicações biomédicas encontram-se as ligas Ti-6Al-4V, Ti-6Al-7Nb e Ti-5Al-2.5Fe [18]. A liga Ti-6Al-4V, desenvolvida para aplicação na indústria aeroespacial [25], foi uma das primeiras a ser aplicada na área biomédica e até hoje é a mais utilizada. Esta popularidade se deve ao seu excelente balanço de propriedades (resistência, ductilidade, desempenho em fadiga, biocompatibilidade e resistência à corrosão) e também ao fato de ser a liga de titânio mais estudada [24,23]. Pertence à classe α - β , ou seja, contém tanto a fase α quanto a fase β . O elemento de liga Al, com elevada solubilidade em ambas as fases, é adicionado para estabilizar a fase α , enquanto que o V é adicionado para estabilizar a fase β [23]. Já as ligas Ti-6Al-7Nb e Ti-5Al-2.5Fe, com propriedades similares a liga Ti-6Al-4V, foram desenvolvidas como uma alternativa a esta liga devido à suspeita de toxicidade do elemento V [25]. A Tabela 2.5 apresenta as propriedades mecânicas típicas destas ligas α - β , tais como módulo de elasticidade (E), limite de escoamento ($\sigma_{0.2}$), limite de resistência à tração (LRT) e alongamento percentual.

Tabela 2.5 - Propriedades mecânicas das ligas α - β [18].

Material	E (GPa)	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	LRT (MPa)	Alongamento (%)
Ti-6Al-4V	110	860	930	10-15
Ti-6Al-7Nb	105	795	860	10
Ti-5Al-2.5Fe	110	820	900	6
Ti-3Al-2.5V	100	585	690	15

2.4 Ligas α - β e comportamento em fadiga

Quando em serviço, os implantes estão sujeitos a um carregamento cíclico (fadiga). A vida útil destes componentes, inicialmente livres de defeitos, é influenciada pela nucleação de trincas e pela propagação das mesmas (propagação de microtrincas e de macrotrincas). Estudos do comportamento em fadiga de ligas de titânio mostraram que em condições de fadiga de baixo ciclo (LFC), ou seja, para amplitudes elevadas de tensão, o que determina a vida útil do componente é a resistência à propagação de trincas. Já para condições de fadiga de alto ciclo (HFC), ou seja, para menores amplitudes de tensão (maior quantidade de ciclos, por exemplo, 10^7 ciclos), o que determina a vida útil é a resistência à nucleação de trincas. Portanto, para as ligas de titânio (tipicamente livres de defeitos), a resistência à fadiga de alto ciclo, ou seja, a maior amplitude de tensão de fadiga que o componente suporta sem fraturar após um grande número de ciclos (por exemplo, 10^7 ciclos), pode ser considerada como uma boa medida da resistência à nucleação de trincas [24].

As propriedades mecânicas em fadiga, assim como em tração, estão intimamente relacionadas à microestrutura, que no caso das ligas Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb, pertencentes à classe α - β , pode ser totalmente lamelar, totalmente equiaxial ou bimodal (duplex). O tamanho das fases, ou seja, se a microestrutura é mais refinada ou mais grosseira, também influencia estas propriedades [24,23].

Para microestruturas totalmente lamelares, os parâmetros microestruturais importantes são o tamanho de grão β inicial, o tamanho das colônias de lamelas de α e β e a largura das lamelas α . Para microestruturas bimodais, parâmetros adicionais são o tamanho e a fração volumétrica da fase α primária. Por fim, para as microestruturas totalmente equiaxiais, o tamanho de grão α é o parâmetro que deve ser levado em consideração [24].

A Figura 2.4 apresenta os comportamentos em fadiga de alto ciclo da liga Ti-6Al-4V. A Figura 2.4 (a) mostra a influência da largura das lamelas α no comportamento em fadiga quando a microestrutura é totalmente lamelar, enquanto que a Figura 2.4 (b) mostra a influência do tamanho de grão α no comportamento em fadiga quando a microestrutura é totalmente equiaxial. Quanto menor é a largura das lamelas α (microestrutura lamelar) e quanto menor é o tamanho de grão α (microestrutura equiaxial), maior é a resistência à fadiga de alto ciclo (maior é a resistência à nucleação de trincas) [24]. Isso ocorre pelo fato da resistência à fadiga de alto ciclo depender principalmente da resistência ao deslizamento de discordâncias. Quanto mais refinada a microestrutura, maior é a área de contorno de grão, menor é o comprimento efetivo de deslizamento, maior é a resistência ao deslizamento de discordâncias, resultando em uma maior resistência à fadiga de alto ciclo [23]. Além disso, é possível observar que o desempenho em fadiga de alto ciclo da liga Ti-6Al-4V é superior para microestruturas equiaxiais quando comparadas às lamelares [23,26].

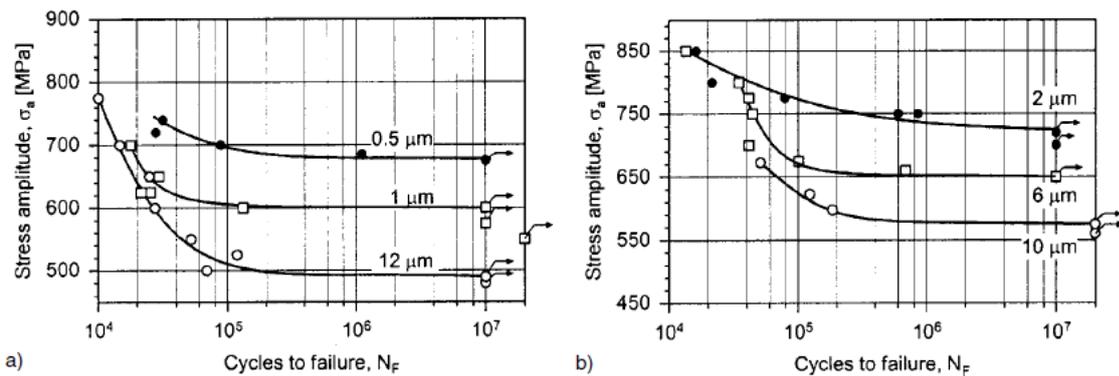


Figura 2.4 - Comportamento da liga Ti-6Al-4V em fadiga de alto ciclo ($R = -1$). (a) Influência da largura das lamelas α (microestrutura totalmente lamelar); (b) Influência do tamanho de grão α (microestrutura totalmente equiaxial) [24].

Além desta diferença, os locais preferenciais para nucleação de trincas variam de acordo com a microestrutura. Nas microestruturas lamelares, as trincas de fadiga nucleiam nas bandas de deslizamento dentro das lamelas α ou em α ao longo de antigos contornos de grão β . Já nas microestruturas equiaxiais, as trincas de fadiga nucleiam ao longo das bandas de deslizamento dentro dos grãos α . Por fim, nas microestruturas bimodais, as trincas podem nuclear tanto na matriz lamelar, quanto na interface entre a matriz lamelar e fase α primária ou na fase α primária [24]. Exemplos de nucleação de trincas de fadiga para a liga Ti-6Al-4V com diferentes microestruturas podem ser visualizadas na Figura 2.5.

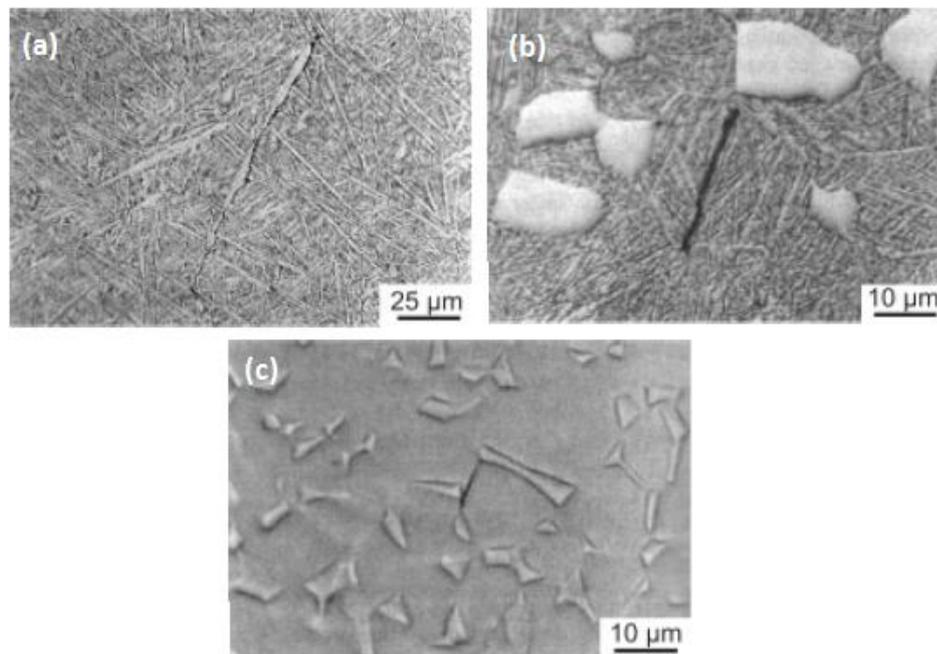


Figura 2.5 - Nucleação de trincas de fadiga em Ti-6Al-4V, $\sigma_a=775$ MPa, $R=-1$. Microestruturas (a) lamelar, (b) bimodal e (c) equiaxial [24].

Segundo as normas que especificam a fabricação de implantes de ligas α - β (dentre elas a liga Ti-6Al-4V grau cirúrgico V e a liga Ti-6Al-7Nb), as microestruturas devem apresentar uma fina dispersão das fases α e β resultante do processamento no campo α - β , e, além disso, ser essencialmente equiaxial [16,17,27]. Essa restrição a microestruturas totalmente equiaxiais é favorável em termos de vida útil dos implantes, pois como visto, tais microestruturas para as ligas α - β são as que apresentam melhor desempenho em fadiga de alto ciclo, ou seja, maior resistência à nucleação de trincas [23,24].

Porém, além da microestrutura, as condições superficiais dos implantes também influenciam o comportamento em fadiga, principalmente o estágio de nucleação de trincas. Dentre os fatores superficiais que podem afetar a vida em fadiga estão a rugosidade superficial, a presença de concentradores de tensão na superfície e a variação da condição de tensão residual da superfície [2].

A presença de defeitos na superfície e a rugosidade superficial podem influenciar negativamente o comportamento em fadiga, atuando como concentradores de tensão e acelerando a nucleação de trincas. Em

contrapartida, a introdução de tensões residuais compressivas na superfície pode aumentar a resistência à fadiga, uma vez que retarda a nucleação de trincas [2,24].

Com o objetivo de melhorar a osseointegração do Ti e suas ligas, estão sendo desenvolvidas várias técnicas de modificação de superfície [1,3]. Estes tratamentos de superfície, apesar de melhorarem a fixação, podem introduzir tensões residuais, rugosidade e defeitos na superfície dos implantes, podendo afetar a vida em fadiga destes dispositivos. Logo, a avaliação do efeito destes tratamentos superficiais no comportamento em fadiga é de extrema importância [2].

2.5 Tratamentos de Superfície

Todo ano um grande número de cirurgias reparadoras é realizado para a restauração de próteses que sofreram falha durante o uso. Dentre as causas para esta falha destacam-se a fraca adesão do implante ao tecido ósseo e a corrosão do mesmo quando em contato com fluidos corporais. Tendo em vista o elevado custo e a complexidade de uma cirurgia desse tipo, há um constante esforço e estudo com o intuito de melhorar a fixação e a biocompatibilidade dos implantes [4].

Para que haja a fixação adequada e a rápida recuperação na implantação de uma prótese é essencial que ocorra a osseointegração. Esta se dá pela formação de novas células ósseas na superfície do implante e pela sua proliferação, o que só é possível se houver o contato direto entre a prótese e o tecido ósseo. Além disso, é fortemente dependente das propriedades superficiais do implante, sendo a rugosidade e a composição química fatores fundamentais para que esse fenômeno aconteça [4,19].

Como dito anteriormente, vários métodos de modificação superficial foram desenvolvidos com o intuito de se obter uma interface favorável à fixação, de melhorar a biocompatibilidade e a resistência à corrosão dos implantes e para a obtenção de propriedades físico-químicas específicas para cada aplicação clínica, mantendo-se as propriedades do substrato [4,5].

Tais tratamentos podem seguir dois caminhos distintos. Um deles é o recobrimento da superfície do implante metálico com outro material, sendo geralmente utilizados materiais cerâmicos bioativos, tais como a hidroxiapatita (HA) [4,6]. O outro caminho é o da modificação física e/ou química da própria superfície do implante, em especial a criação de uma rugosidade superficial, ou seja, a formação de uma topografia que favoreça a fixação da prótese [6,7].

Com relação à classificação, os métodos de modificação superficial podem ser mecânicos, físicos e químicos de acordo com o mecanismo de formação da camada modificada na superfície do implante [5,6].

2.5.1 Métodos mecânicos

Os métodos mecânicos envolvem basicamente alguns tratamentos físicos e a remoção de material da superfície do implante, sendo a usinagem, a moagem, o polimento e o jateamento os exemplos mais comuns. Possuem como principais objetivos a obtenção de uma topografia e rugosidade específicas, a remoção de uma possível contaminação superficial, e/ou o aperfeiçoamento da adesão [5].

O jateamento é um dos métodos mecânicos mais utilizados para promover rugosidade na superfície de um implante de titânio e de suas ligas. Partículas de diferentes tamanhos de alumina (Al_2O_3), de óxido de titânio (TiO_2) e de hidroxiapatita correspondem a alguns dos materiais usados para criar tal rugosidade. Entretanto, esse método possui como principal desvantagem a possível incrustação de parte dessas partículas no substrato, o que induz heterogeneidades químicas na superfície do implante. Algumas etapas posteriores podem ser necessárias para remover esta contaminação, sendo o tratamento em soluções ácidas um exemplo [28].

2.5.2 Métodos Físicos

Os métodos físicos de modificação superficial não envolvem reações químicas, sendo a formação da camada superficial modificada ou do

revestimento em um implante de titânio atribuída às energias térmica, cinética e elétrica. Um dos exemplos mais usuais é a aspersão por plasma (*Plasma Spraying*) [5].

A aspersão por plasma é uma das técnicas de aspersão térmica. Consiste, primeiramente, na fusão de um material para revestimento, geralmente na forma de pó, através de sua injeção em um jato de plasma, formando gotículas líquidas desse material. Em seguida, é feita a pulverização das mesmas a uma velocidade elevada (energia cinética) sobre a superfície de interesse, ocasionando a solidificação das partículas devido ao impacto com o substrato. A realização contínua desse procedimento resulta na formação do revestimento superficial desejado [29,30]. Algumas das vantagens dessa técnica compreendem as altas taxas de deposição, o baixo custo de funcionamento e a formação de camadas relativamente espessas (podendo chegar a 5mm em alguns materiais). Além dessas vantagens, o que a torna amplamente utilizada na preparação de revestimentos em implantes ortopédicos de titânio é a obtenção de um recobrimento rugoso, o qual favorece a fixação primária do osso, facilitando a osseointegração [5].

A biocerâmica hidroxiapatita é também utilizada por essa técnica para recobrir implantes ortopédicos. Entretanto, algumas das principais desvantagens destes revestimentos compreendem a fraca adesão do mesmo ao titânio e sua degradação e/ou reabsorção quando em contato com fluidos corporais pouco tempo após a implantação da prótese, o que pode prejudicar a sua fixação [5].

2.5.3 Métodos Químicos

Os métodos químicos abrangem várias técnicas, tais como revestimentos sol-gel, deposições químicas a vapor, modificações bioquímicas e tratamentos químicos e eletroquímicos (anodização eletroquímica) [5]. O tratamento de anodização eletroquímica é o foco do projeto e encontra-se detalhado no item 2.6.

Os processos sol-gel são amplamente utilizados para a deposição de finos revestimentos cerâmicos. Nesses processos, as reações químicas não ocorrem na interface entre a superfície da amostra e uma solução ou gel, mas sim na própria solução. Comparado com os processos convencionais, permitem um melhor controle da composição química e da microestrutura do revestimento, a preparação de finos filmes homogêneos, além da utilização de equipamentos mais simples e de menores custos. Sua utilização na área médica é recente, porém alguns revestimentos tais como de óxido de titânio (TiO_2) e de fosfato de cálcio (CaP) já foram preparados por essa técnica no titânio e em suas ligas para aplicações biomédicas [5].

Os tratamentos químicos do titânio e de suas ligas consistem basicamente na ocorrência de reações químicas na interface entre a amostra e a solução. Os mais comuns são os tratamentos alcalino, ácido, H_2O_2 , térmico e de passivação [5].

2.6 Formação de arranjos altamente ordenados de nanotubos de TiO_2

O óxido de titânio (TiO_2) é o mais estudado dentre os óxidos formados por metais de transição. Nos últimos 10 anos foram mais de 40.000 publicações. Essa popularidade se deve às suas excelentes propriedades, tais como excepcional biocompatibilidade, não toxicidade, resistência à corrosão, além de propriedades eletrônicas e iônicas únicas. Algumas dessas propriedades alavancaram seu uso na área biomédica, sendo principalmente aplicado como recobrimento de implantes [3].

A formação de camadas compactas deste óxido na superfície do titânio e de suas ligas por meio de anodização em eletrólitos aquosos já é conhecida a mais de cinco décadas [8]. Porém, em 1999, primeiros estudos revelaram a viabilidade de formação de uma morfologia totalmente distinta e promissora para aplicações biomédicas: arranjos altamente ordenados de nanotubos/nanoporos de óxido de titânio (TiO_2). Por se tratar de uma morfologia de tubos/poros com dimensões na escala nano, promove um aumento significativo da área superficial do dispositivo (um implante, por

exemplo), melhorando, conseqüentemente, a sua interação com o meio externo [3].

Existem vários métodos para a formação de nanoestruturas de TiO_2 , porém a anodização eletroquímica sob condições apropriadas (tais como o uso de eletrólitos contendo íons F^-) é a única que promove a auto-organização. Tal método resulta na formação de um arranjo altamente ordenado de nanotubos de óxido de titânio alinhados perpendicularmente à superfície do substrato, com comprimento bem definido e controlável. Além disso, se mostra bastante versátil, uma vez que permite a formação destes arranjos ordenados sobre a superfície de dispositivos com qualquer geometria [3].

A Figura 2.6 contém micrografias da vista lateral, superior e inferior da camada de nanotubos de óxido de titânio formada na superfície de titânio através de anodização eletroquímica em eletrólitos contendo ácido fluorídrico.

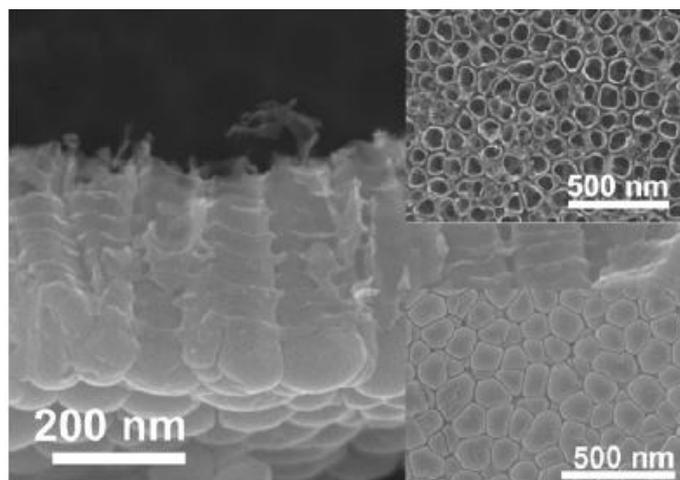


Figura 2.6 - Imagens de MEV da camada de nanotubos de óxido de titânio formada em Ti através de anodização em eletrólitos contendo ácido fluorídrico [8].

O processo de anodização eletroquímica para formação deste arranjo ordenado de nanotubos de TiO_2 consiste na utilização de um dispositivo como o ilustrado na Figura 2.7, através do qual aplica-se um potencial constante, geralmente entre 1 e 30V para eletrólitos aquosos e entre 5 e 150V para eletrólitos não aquosos. Estes eletrólitos devem conter aproximadamente entre

0,05 a 0,5M (0,1 a 1% em peso) de íons F^- para que seja formada esta estrutura de nanotubos [3].

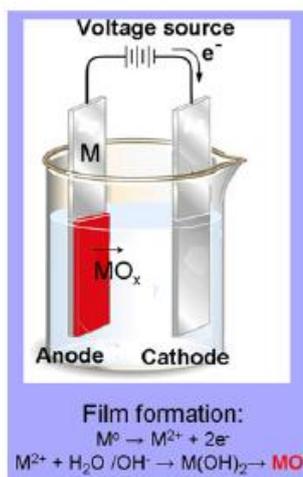


Figura 2.7 - Dispositivo esquemático para a realização de experimentos de anodização eletroquímica [8].

A presença de íons F^- bem como a sua concentração no eletrólito afetam bastante o processo de anodização e o resultado final obtido. Se a concentração destes íons for muito baixa ($\leq 0,05\%$ em peso), forma-se uma camada compacta de óxido de titânio. Neste caso, as reações que ocorrem são a de formação de íons metálicos (no caso Ti^{4+}); a reação destes íons com O^{2-} (resultantes da desprotonação da H_2O ou do OH^-), o que resulta na formação da camada de óxido; e a migração dos íons Ti^{4+} e O^{2-} através do óxido formado, a qual controla o crescimento da camada de óxido após a sua formação. Dependendo da taxa de migração, novo óxido pode se formar tanto entre a interface metal/óxido (mais comum, sendo o óxido formado mais denso), quanto na interface óxido/eletrólito (menos denso). Em outro extremo, se a concentração de íons F^- é muito alta (acima de 1% em peso), o que ocorre é o eletropolimento do metal [3].

Se a concentração de íons F^- for intermediária (entre 0,1 e 1% em peso) e, dependendo das condições eletroquímicas, ocorre a formação de óxido poroso ou de um arranjo de nanotubos de óxido. Na presença de íons F^- além das reações que levam à formação do óxido, ocorrem também a reação entre

íons F^- e íons Ti^{4+} , resultando na formação de espécies $[TiF_6]^{2-}$ solúveis em água; e o ataque químico permanente do óxido formado pelos íons F^- . Além da migração dos íons Ti^{4+} e O^{2-} através do óxido formado, ocorre também a migração de íons F^- (que por serem pequenos, competem com os íons O^{2-} , resultando na formação de uma camada rica em íons F^- na interface metal/óxido) [3,8].

A Figura 2.8 representa o que ocorre nos dois casos, na ausência e na presença de íons F^- . No estágio inicial do processo de anodização eletroquímica na presença de íons F^- ocorre a formação de uma camada compacta de óxido de titânio. Em seguida a superfície é localmente ativada e poros começam a crescer randomicamente na superfície do óxido formado. Durante o processo ocorrem simultaneamente o crescimento contínuo do óxido na interface entre o substrato metálico e o óxido formado e a dissolução química da camada de óxido na interface externa devido ao ataque químico promovido pelos íons F^- presentes no eletrólito. Quando a taxa de crescimento se iguala à taxa de dissolução, um estado estacionário é atingido e é como se a camada de nanotubos fosse “comendo” o substrato metálico sem que ocorra o espessamento desta camada [8].

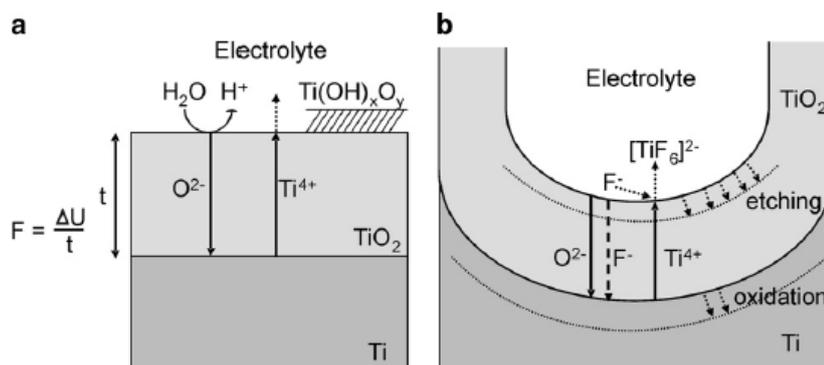


Figura 2.8 - Esquema mostrando o que ocorre na anodização do Ti (a) na ausência de íons F^- e (b) na presença de íons F^- [8].

Como dito, na presença de íons F^- , pode-se formar uma estrutura porosa ou um arranjo de nanotubos dependendo das condições eletroquímicas (concentração de íons F^- e teor de água no eletrólito). Para que ocorra a

formação dos nanotubos, deve haver um acúmulo de íons F^- nos contornos entre as células (poros). Este acúmulo promove a sensitização e a dissolução seletiva destas regiões e resulta na formação de tubos individuais (nanotubos) [3].

Os nanotubos formados em eletrólitos aquosos e não aquosos apresentam formato em V, ou seja, o diâmetro interno vai diminuindo do topo para a base dos nanotubos. O comprimento resultante dos nanotubos depende do tempo de anodização e da taxa de ataque químico, enquanto que o diâmetro está intimamente relacionado ao potencial aplicado [3].

O óxido de titânio (TiO_2) pode ser encontrado em sua forma amorfa ou cristalina (três fases cristalinas distintas: anatásio, rutilo e brookita) [3]. Geralmente os nanotubos de óxido de titânio resultantes do processo de anodização são amorfos; porém, podem ser convertidos em suas fases cristalinas através de tratamento térmico de recozimento. Para tratamentos acima de $280^\circ C$, o óxido amorfo é convertido em sua forma anatásio e para aqueles acima de $500^\circ C$, começa a formar a fase rutilo [3,8].

Muitos estudos avaliaram o desempenho biológico e a caracterização das camadas de nanotubos de TiO_2 , mostrando que a formação de hidroxiapatita é mais acelerada em superfícies de implantes recobertas com nanotubos de TiO_2 quando comparadas àquelas com camadas compactas deste óxido, facilitando a fixação do mesmo [3,9,10,8]. Estudos ainda mostraram que a formação da apatita sobre os nanotubos sofre a influência do comprimento dos nanotubos, bem como da forma do óxido (quando em suas formas cristalinas melhoram a formação da apatita) [8,10]. Com relação à resposta celular, investigações concluíram que a adesão, a proliferação e a migração de células são significativamente afetadas pelo diâmetro dos nanotubos (diâmetros entre 15 nm e 30 nm são favoráveis à resposta celular, enquanto que os acima de 50 nm promovem uma redução significativa na atividade celular) [8,31,32].

Um estudo bastante recente com a liga Ti-6Al-4V, avaliou a molhabilidade e a resistência ao desgaste da sua superfície modificada com nanotubos de TiO_2 [11]. Sarraf et al. [11] concluíram que a molhabilidade

aumenta após a formação de um arranjo ordenado de nanotubos de óxido de titânio, mesmo que em sua forma amorfa; enquanto que a resistência ao desgaste só aumenta após a transição dessa estrutura amorfa para uma estrutura altamente cristalina através de tratamento térmico de recozimento à 500°C por 1,5h.

2.7 Estudos que avaliaram o comportamento em fadiga de ligas de titânio após tratamentos superficiais

Diversos pesquisadores avaliaram os efeitos de diferentes técnicas de modificação superficial no comportamento em fadiga de ligas biomédicas de titânio [12,13,14,15,33]. Alguns fatores superficiais que são frequentemente considerados para explicar os resultados obtidos através de ensaios de fadiga são a fragilidade da camada de óxido formada [13,33], a espessura dessa camada [12,13,14,33], as tensões residuais superficiais (relacionadas à fase do óxido formada) [12,13,14,33] e a rugosidade superficial [12,14].

Pazos et al. [2], por exemplo, avaliaram o comportamento em fadiga de titânio comercialmente puro (grau 4) recozido modificado por ataque ácido, por jateamento com partículas de alumina e por jateamento seguido de ataque ácido. Os ensaios de fadiga foram realizados por flexão rotativa, em ar, à temperatura ambiente, sendo testadas 10 amostras de cada condição (incluindo a condição usinada, tomada como referência). Utilizou-se a equação de Basquin para plotar as curvas tensão x número de ciclos até a fratura (Figura 2.9). Concluíram através da análise destas curvas que no primeiro caso, apenas ataque ácido, a vida em fadiga foi reduzida significativamente quando comparada com a condição sem tratamento (usinada), atribuindo tal redução aos microfuros e à corrosão intergranular gerados pelo tratamento, os quais atuam como concentradores de tensão. Já para as outras modificações, concluíram que a vida em fadiga se manteve praticamente igual à condição sem tratamento, uma vez que o jateamento promove deformação plástica severa e tensões residuais compressivas na superfície, as quais tendem a melhorar à resistência à fadiga do material [2].

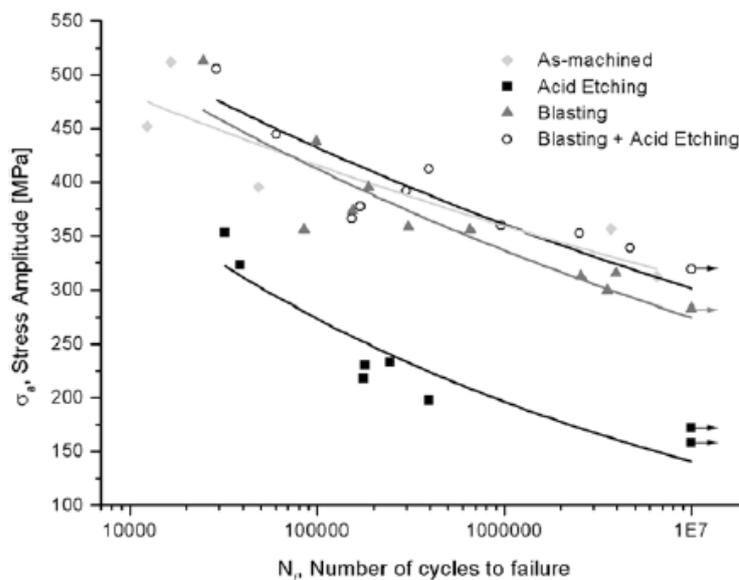


Figura 2.9 - Curvas tensão x número de ciclos [2].

Leinenbach et al. [13] avaliaram os comportamentos em fadiga da liga Ti-6Al-4V jateada com partículas de alumina e da liga Ti-6Al-7Nb oxidada termicamente e anodicamente (formação de camada superficial de óxido). Realizaram os ensaios de fadiga tanto axial quanto por flexão rotativa (ambos em solução de Ringer à 37°C), sendo os dados obtidos aproximados por regressão linear e não avaliados por métodos estatísticos. As curvas tensão x número de ciclos até a fratura (S-N) obtidas para a liga Ti-6Al-4V jateada com partículas de alumina estão apresentadas na Figura 2.10. Para esta condição observou-se uma redução significativa da resistência à fadiga, quando comparada com a condição polida (referência). Atribuíram tal redução às partículas de Al_2O_3 que ficam incrustadas na superfície após o jateamento e atuam como concentradores de tensão e ainda mostraram que não houve aumento de tensão residual compressiva após o jateamento. Para a liga Ti-6Al-7Nb oxidada termicamente o comportamento foi similar, havendo uma redução significativa da resistência à fadiga; enquanto que para a oxidação anódica verificou-se que para amplitudes de tensão menores que 650 MPa, maiores números de ciclos podem ser observados (Figura 2.11). Essa diferença foi explicada por *Leinenbach et al.* [13], que concluíram que o óxido

formado pelo processo de oxidação térmica é mais frágil que o óxido formado pelo processo de oxidação anódica.

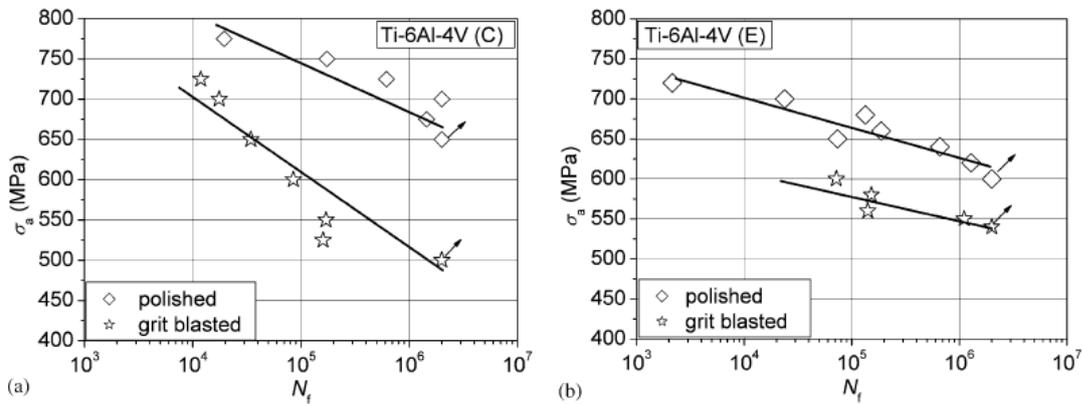


Figura 2.10 - Curvas S-N para a liga Ti-6Al-4V polida e jateada com partículas de alumina (a) obtidas por ensaio axial e (b) obtidas por flexão rotativa [13].

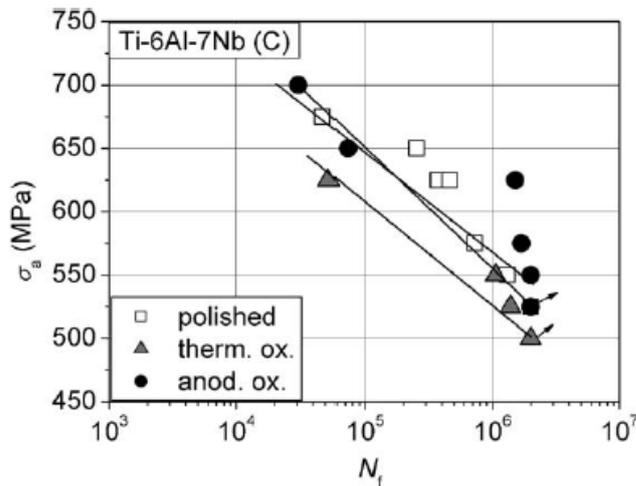


Figura 2.11 - Curvas S-N para a liga Ti-6Al-7Nb polida, oxidada termicamente e anodicamente obtidas por ensaio de fadiga axial [13].

Apachitei et al. [33] estudaram o comportamento em fadiga das ligas Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb modificadas através de oxidação eletrolítica por plasma (*plasma electrolytic oxidation*). Tal técnica promove a formação de uma camada superficial de TiO_2 , cuja espessura depende do tempo de oxidação. Neste estudo avaliaram-se duas espessuras distintas para cada liga, 8-12 μm (*thin*) e 18-22 μm (*thick*). Foram realizados ensaios de fadiga axiais em solução

de Hank à 37°C, com frequência de 25Hz e razão de cargas $R = -1$. Os resultados obtidos (Figura 2.12) mostram que ocorreu redução da resistência à fadiga para as duas ligas após a modificação, e que a magnitude desta redução depende da amplitude de tensão durante o ensaio de fadiga, da espessura do recobrimento e da liga. Quanto maior é a amplitude de tensão, maior é convergência entre as curvas, sendo o efeito negativo do recobrimento minimizado. Por outro lado, quanto maior é a espessura do recobrimento, maior é a magnitude da redução da resistência à fadiga para as duas ligas. É possível observar também que a liga Ti-6Al-7Nb oxidada apresenta maior resistência à fadiga quando comparada com a liga Ti-6Al-4V oxidada. *Apachitei et al.* [33] concluíram através dos resultados obtidos por difração de raios X (Figura 2.13) que a matriz de óxido na liga Ti-6Al-7Nb apresenta uma mistura mais balanceada das fases rutilo e anatásio quando comparada com a liga Ti-6Al-4V, na qual predomina a fase rutilo. Quando a espessura da camada é aumentada, a fase anatásio ainda está presente na estrutura do óxido da liga Ti-6Al-7Nb, porém desaparece para a liga Ti-6Al-4V. Sabe-se que a fase anatásio induz tensões residuais compressivas na superfície, enquanto que a fase rutilo induz tensões residuais trativas. A estrutura do óxido formado na liga Ti-6Al-4V por apresentar maior fração de fase rutilo (tensões residuais trativas) e uma morfologia mais porosa e com trincas faz com que esta liga apresente maior redução de resistência à fadiga quando comparada com a liga Ti-6Al-7Nb [33].

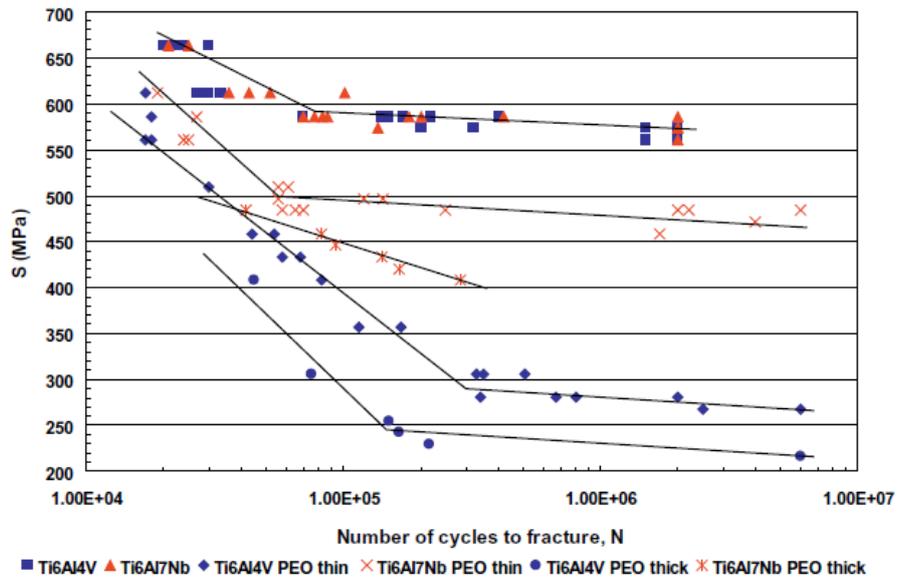


Figura 2.12 - Comportamento em fadiga das ligas sem e com recobrimento [33].

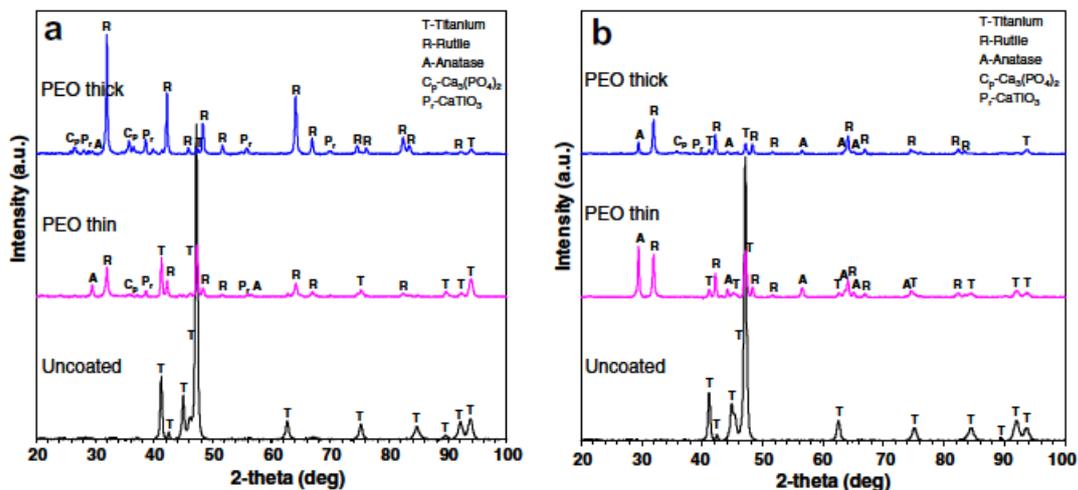


Figura 2.13 - Padrões de DRX das ligas e de seus recobrimentos de óxidos porosos (a) Ti-6Al-4V e (b) Ti-6Al-7Nb [33].

Além destes estudos, três outros realizados por pesquisadores do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos merecem destaque. *Campanelli et al.* [14] avaliaram o comportamento em fadiga do titânio comercialmente puro e da liga Ti-6Al-7Nb modificados superficialmente pela técnica MAO (*micro-arc oxidation*), concluindo que a

mesma não afeta a resistência à fadiga destes materiais, uma vez que gera uma camada superficial de óxido TiO_2 nanométrica, em sua forma anatásio (reconhecida como geradora de tensões residuais compressivas) e com uma estrutura interna livre de defeitos. Os ensaios de fadiga realizados foram axiais e as curvas S-N foram traçadas com intervalos de 97,5% de confiança como mostra a Figura 2.14. *Dos Santos* [15] avaliou outro tipo de modificação na liga Ti-6Al-4V, através de laser de femtosegundo, concluindo que tal tratamento prejudica a vida em fadiga do material devido à geração de tensões residuais trativas na superfície. Por fim, *Potomati et al.* [12] estudaram a técnica MAO na liga Ti-6Al-4V, e assim como *Campanelli et al.* [14], concluíram que tal tratamento não afetou a resistência à fadiga do material.

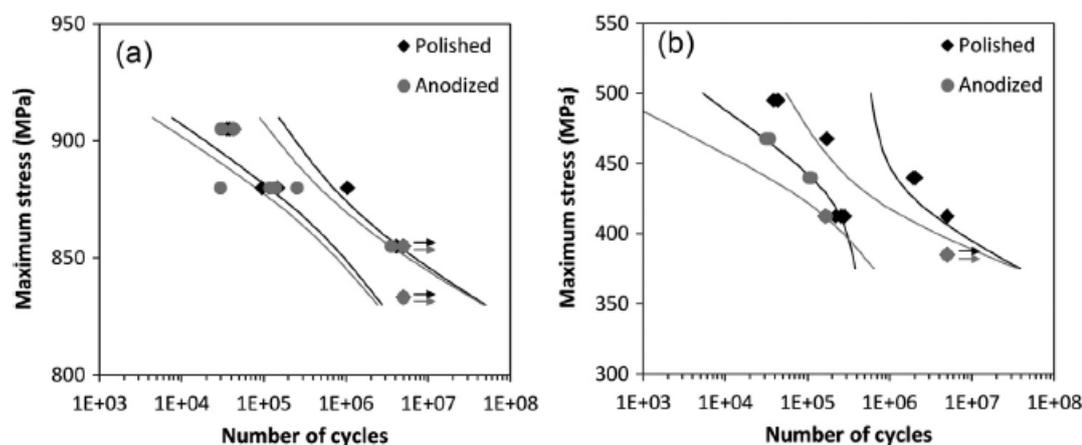


Figura 2.14 - Curvas S-N para o (a) Ti-6Al-7Nb e (b) Ti-CP. As linhas correspondem a intervalos de 97,5% de confiança para as curvas SN [14].

2.8 Fadiga: alguns princípios

Fadiga é o processo progressivo de mudança estrutural permanente e localizada que ocorre em um material submetido a condições que promovem flutuações de tensão e deformação em algum ponto ou pontos e que pode resultar em trincas ou fratura completa após um número suficiente de flutuações [34,35]. A falha por fadiga, ou seja, a falha do material submetido a

condições de carregamento cíclico ocorre a um nível de tensão inferior ao nível em que ele falharia caso submetido a um carregamento simples [36].

As propriedades de fadiga de materiais metálicos de engenharia são determinadas por meio de testes de um conjunto de amostras a vários níveis de tensão a fim de se gerar uma relação entre vida em fadiga (número de ciclos até a fratura, N) e o nível de tensão aplicado (S). Os resultados são geralmente representados por uma curva S-N (Figura 2.15), sendo os valores de N plotados na abscissa em escala logarítmica [37,36].

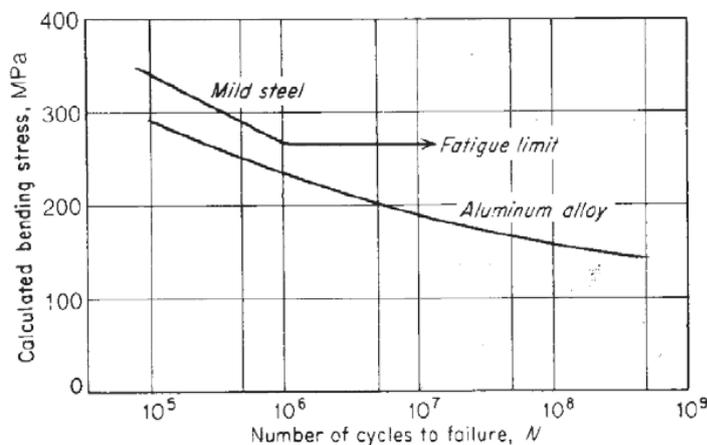


Figura 2.15 - Curvas S-N típicas de metais ferrosos e não ferrosos [36].

As curvas S-N de alguns metais de engenharia, tais como o titânio e suas ligas, tornam-se horizontais para um nível de tensão limite, a qual recebe o nome de limite de fadiga ou limite de resistência à fadiga. Quando estes metais são submetidos a tensões inferiores ao limite de fadiga, são capazes de suportar infinitos ciclos sem fraturarem [36].

Mesmo que os ensaios de fadiga sejam conduzidos de forma a minimizar erros experimentais, os resultados obtidos sempre apresentam uma dispersão significativa, resultante de variações do próprio processo de fadiga [37]. Logo, o limite de fadiga (limite de resistência à fadiga) e a vida em fadiga são considerados quantidades estatísticas, sendo esperado um desvio com relação à curva média obtida quando se testa uma pequena quantidade de amostras. Deve-se pensar, portanto, em termos de probabilidade de uma

amostra alcançar certa vida em fadiga para uma dada tensão ou de probabilidade de falha em um dado nível de tensão nas proximidades do limite de fadiga [36]. A confiabilidade dos resultados obtidos em testes de fadiga depende, portanto, do número de amostras ensaiadas. Quanto maior é este número, maior é a confiabilidade [37]. Segundo a norma ISO 12107 [37], um nível de confiança de 50% é suficiente para pesquisas exploratórias e 7 amostras devem ser ensaiadas para que a probabilidade de falha seja igual a 10%.

2.8.1 Cálculo do limite de fadiga pelo Método *Staircase*

Um método normatizado muito utilizado para a determinação do limite de fadiga de um material correspondente a um número fixo de ciclos é o método *Staircase*. Dentre as vantagens da utilização deste método quando se deseja determinar o valor médio de resistência à fadiga, uma delas é que ele concentra automaticamente todos os testes próximos à média e, portanto, aumenta a precisão do resultado obtido. Outra vantagem é que a análise estatística é bastante simples sob certas condições [38,39].

O método consiste em submeter o primeiro corpo de prova a uma tensão máxima correspondente ao valor aproximado de resistência à fadiga média da liga durante certo número de ciclos previamente determinado (*run-out*). Caso o primeiro corpo de prova não frature, deve-se ensaiar o próximo corpo de prova a uma tensão superior em um degrau de tensão (*stress step*); enquanto que se o primeiro corpo de prova não resistir, deve-se ensaiar o próximo em uma tensão inferior em um degrau de tensão. Tal procedimento prossegue até que todos os corpos de prova tenham sido ensaiados. O degrau de tensão selecionado deve ser um valor próximo ao desvio padrão da resistência à fadiga da liga [37,39].

Os resultados obtidos pelo método *Staircase* consistem de amostras que falharam e de amostras que sobreviveram após determinado número de ciclos em níveis de tensões diferentes [37,38]. A Figura 2.16 mostra a representação típica destes resultados.

Stress S_i MPa	Sequence number of specimen			
	1	5	10	15
540			X	X
520		X	O	X
500	O	X	O	X
480	O*		O	
460	O*			

X for failure
O for non-failure
* not counted

Figura 2.16 - Representação típica de resultados obtidos pelo método Staircase [37].

O método estatístico de Dixon e Mood [39] fornece fórmulas para o cálculo aproximado da média (μ_{sc}) e do desvio padrão (σ_{sc}) do limite de resistência à fadiga supondo que tal propriedade segue uma distribuição Gaussiana (normal) [38,40]. Para a determinação destas duas propriedades estatísticas utilizam-se apenas as falhas ou apenas as sobrevivências, devendo ser utilizado o evento que aparece com menor frequência. Após a identificação do evento de menor frequência (analisado), deve-se numerar os níveis de tensão de forma ascendente ($S_0 \leq S_1 \leq \dots \leq S_l$), sendo S_0 o menor nível de tensão em que ocorre o evento de menor frequência e l o número de níveis de tensão. Sendo d o degrau de tensão (*stress step*) e f_i o número de eventos (analisado) em cada nível de tensão i , têm-se as seguintes fórmulas [37,38,40,41]:

$$\mu_{sc} = S_0 + d \left(\frac{A}{C} \pm \frac{1}{2} \right) \quad (1)$$

onde o sinal + é utilizado caso o evento analisado seja sobrevivência e o sinal – utilizado caso o evento analisado seja a falha.

$$\sigma_{sc} = 1,62d(D + 0,029), \text{ se } D \geq 0,3 \quad (2)$$

ou

$$\sigma_{sc} = 0,53d, \text{ se } D < 0,3 \quad (3)$$

onde,

$$A = \sum_{i=1}^l i f_i \quad (4)$$

$$B = \sum_{i=1}^l i^2 f_i \quad (5)$$

$$C = \sum_{i=1}^l f_i \quad (6)$$

$$D = \frac{BC - A^2}{C^2} \quad (7)$$

3 MATERIAIS E MÉTODOS

A Figura 3.1 apresenta um fluxograma com todas as atividades desenvolvidas neste trabalho.

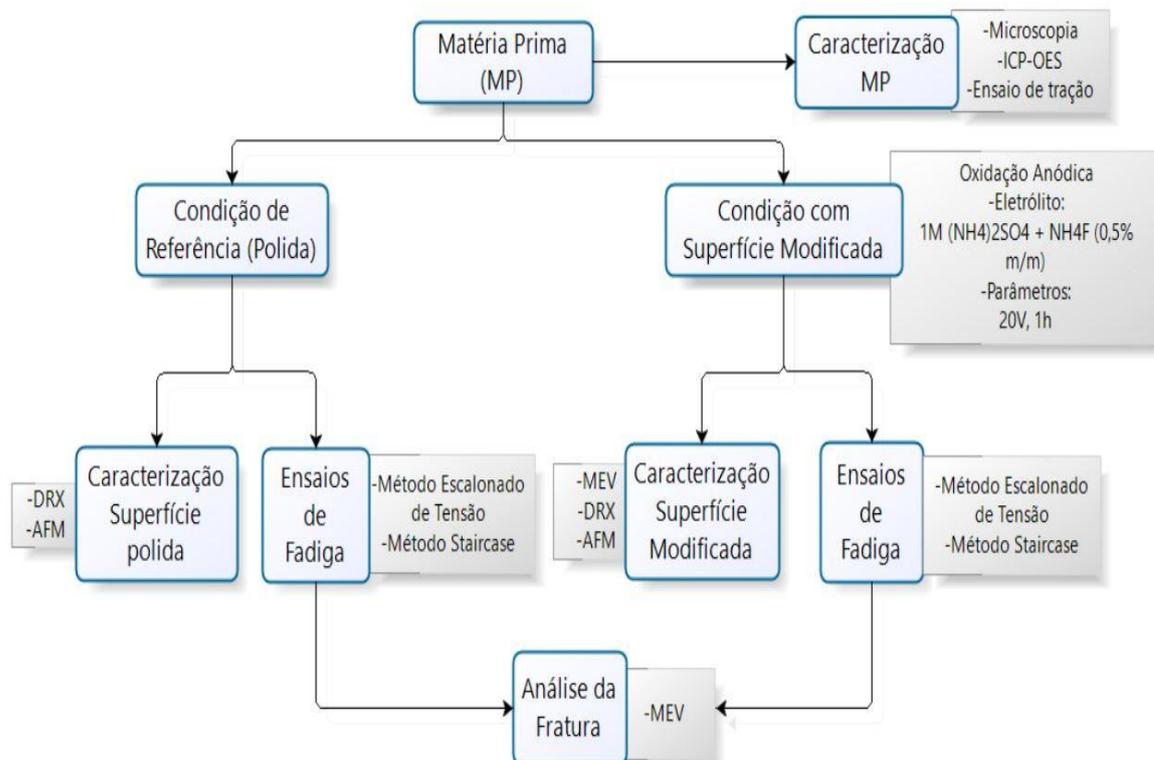


Figura 3.1 - Fluxograma utilizado para as duas matérias primas, Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb, contendo todas as atividades desenvolvidas no trabalho.

3.1 Caracterização das matérias primas

As matérias primas utilizadas no presente trabalho foram as ligas comerciais Ti-6Al-4V grau cirúrgico V (ELI) recozida (ASTM F136-13 [16]) e Ti-6Al-7Nb (ASTM F1295-11 [17]). Os resultados das técnicas de caracterização foram comparados com os requisitos estabelecidos pelas normas que especificam tais ligas.

Todas as técnicas foram aplicadas no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM) localizado no Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos.

3.1.1 Análise química

Para a determinação elementar dos constituintes metálicos presentes nas ligas foi utilizada a técnica ICP-OES, Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Acoplado Indutivamente (*Inductively Coupled Plasma Optic Emission Spectrometry*).

3.1.2 Microscopia Ótica (MO) e Eletrônica de Varredura (MEV)

Um microscópio eletrônico FEI Quanta 400 FEG foi utilizado para determinar a microestrutura das ligas Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb como recebidas.

Segundo as normas ASTM F136-13 [16] e ASTM F1295-11 [17], as microestruturas devem apresentar uma fina dispersão das fases α e β resultante do processamento no campo α - β e consistirem essencialmente de uma fase α primária equiaxial e/ou alongada em uma matriz β transformada, com nenhuma rede contínua de α em contornos de grãos primários de fase β .

3.1.3 Ensaio de tração

Para a caracterização das propriedades mecânicas (tensão de escoamento, limite de resistência à tração, alongamento percentual e redução percentual de área) foram realizados ensaios de tração de amostras removidas das próprias barras das ligas em uma máquina Instron modelo 5585H. Os parâmetros utilizados nos ensaios estavam de acordo com os estabelecidos na norma ASTM E8/E8M-15 [42].

3.2 Usinagem e preparação dos corpos de prova

Os corpos de prova para os ensaios de fadiga foram usinados a partir de barras das ligas Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb com diâmetro de 14mm, respeitando-se os requisitos estabelecidos pela norma ASTM E466 [43] para ensaios de fadiga

por tração uniaxial. A geometria cilíndrica e as dimensões dos corpos de prova estão esquematizadas na Figura 3.2.

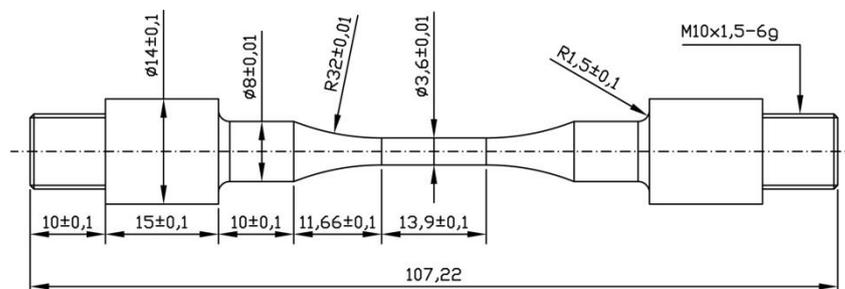


Figura 3.2 - Geometria e dimensões dos corpos de prova de fadiga.

Para a aplicação da técnica de Microscopia de Força Atômica foram usinadas amostras em formato de disco com diâmetro de 14mm.

Todos os corpos de prova passaram por processos de lixamento (da lixa 320 a 1200), polimento com pastas de diamante de 3 e 2 μm e de lavagem com água destilada/deionizada (Milli-Q®) e álcool isopropílico.

3.3 Modificação Superficial

As modificações superficiais para obtenção de arranjos altamente ordenados de nanotubos de óxido de titânio (TiO_2) foram realizadas através da técnica de oxidação anódica. Foram utilizados uma fonte de alimentação Agilent 6575A-J07DC e um sistema de dois eletrodos, com um tubo de aço inoxidável 304 atuando como contra eletrodo e o corpo de prova como eletrodo de trabalho. A Figura 3.3 mostra o dispositivo utilizado.

Foi aplicado um potencial de anodização constante de 20V por uma hora e o eletrólito de trabalho utilizado foi a solução aquosa 1M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{F}$ (0,5 % m/m). Tal eletrólito se mostrou o mais eficiente para a modificação das ligas Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb em estudos prévios desenvolvidos em nosso departamento através do projeto Jovem Pesquisador, coordenado pelo Dr. Nilson T. C. de Oliveira.

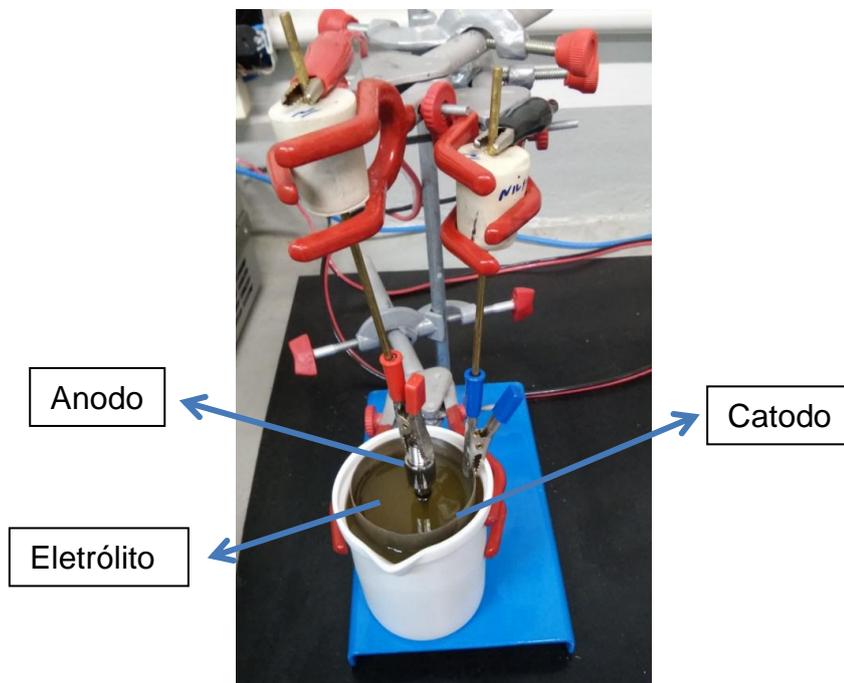


Figura 3.3 - Dispositivo para oxidação anódica.

3.4 Caracterização das superfícies modificadas

Com o objetivo de corroborar os resultados obtidos nos ensaios de fadiga foi desenvolvida a caracterização das superfícies modificadas com nanotubos, utilizando-se as técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia por dispersão de energia (EDS), difração de raios X (DRX) e microscopia de força atômica (AFM).

Todas as análises para a caracterização das superfícies modificadas foram aplicadas no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE), localizado no Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos.

3.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) / Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para a caracterização das superfícies modificadas em dois momentos distintos da pesquisa, antes e após os ensaios de fadiga. Por se tratar de uma morfologia na escala nano, para que fosse possível sua caracterização, foi necessário utilizar um microscópio eletrônico de varredura de alta resolução, um FEI Magellan 400 L, juntamente com um detector EDAX Apollo XV para a desenvolvimento de análises de EDS. As análises de EDS foram desenvolvidas para verificar a concentração de vanádio nas regiões formadas após o tratamento de anodização da liga Ti-6Al-4V.

Anteriormente aos testes de fadiga, a morfologia dos arranjos altamente ordenados de nanotubos de TiO₂ foi analisada e, a partir das micrografias obtidas e com o auxílio do software *ImageJ*, foram determinados o diâmetro interno médio e o comprimento médio dos nanotubos. Para a obtenção desta última medida foi necessário destacar parte da camada de nanotubos formada, riscando-se a superfície da amostra com um objeto cortante. O comprimento médio dos nanotubos foi determinado através do uso do *software ImageJ*, sendo realizadas 10 medidas para cada amostra e a média aritmética das mesmas. Para a determinação do diâmetro interno médio também foram realizadas 10 medidas para cada amostra e a média aritmética das mesmas.

Após os ensaios de fadiga, as superfícies dos corpos de prova modificados fraturados e não fraturados foram analisadas com o intuito de verificar se o arranjo de nanotubos permaneceu intacto após os testes e se havia a presença de trincas.

3.4.2 Difração de Raios X (DRX)

Análises de difração de raios X foram realizadas em um difratômetro D5005 Siemens com radiação CuK α e as fases foram identificadas comparando-se os difratogramas obtidos com os arquivos JCPDS.

Tal técnica foi utilizada para investigar a estrutura do óxido formado, ou seja, para determinar se ele era amorfo ou cristalino; e se cristalino quais formas estavam presentes (rutilo e/ou anatásio).

3.4.3 Microscopia de Força Atômica (AFM)

Para a determinação da rugosidade superficial e para a obtenção do perfil topográfico tanto da condição polida quanto da modificada (após o tratamento de oxidação anódica), foi aplicada a técnica de microscopia de força atômica. O instrumento utilizado foi um NanoScope IIIa.

3.5 Ensaaios de Fadiga

Ensaaios de fadiga por tração uniaxial em solução salina (9 g/L de NaCl) à 37°C, tanto dos corpos de prova polidos quanto dos modificados, foram realizados no Laboratório de Implantes do Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM) em uma máquina servo-hidráulica modelo MTS Bionix®. Uma frequência de 10Hz e uma razão de cargas $R=0,1$ foram utilizadas. Na Figura 3.4 observamos a MTS bem como os aparatos desenvolvidos para que houvesse a circulação e o controle de temperatura da solução salina.



Figura 3.4 - Máquina MTS Bionix® utilizada para os ensaios de fadiga e aparatos desenvolvidos para circulação e controle de temperatura da solução salina.

Dois métodos foram utilizados para avaliar o comportamento em fadiga, um não normatizado e outro normatizado.

3.5.1 Método escalonado de tensão

O método não normatizado, nomeado método escalonado de tensão, consistiu em iniciar o ensaio de fadiga axial a uma tensão máxima de 150 MPa e no acréscimo de 50 MPa a cada 50000 ciclos até que ocorresse a fratura do corpo de prova. Foram ensaiados 3 corpos de prova para cada condição (polida e modificada) de cada liga.

Este método foi pouco estudado e existem poucas informações disponíveis na literatura, porém há indícios de ser eficiente como método preliminar qualitativo [13]. Através dele seria possível verificar qualitativamente se certa condição de tratamento superficial prejudica ou não o comportamento em fadiga do material quando comparada com a condição de referência (no presente trabalho a condição de superfície polida).

No presente projeto foi utilizado apenas como método qualitativo para exploração inicial, para verificar se o tratamento de formação de nanotubos de TiO_2 nas ligas Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb foi prejudicial ou não ao comportamento em fadiga destas ligas. Para cada condição das ligas, polida e modificada, foram calculadas a tensão média de fratura e seu respectivo desvio padrão.

3.5.2 Método *staircase*

O número de ciclos (*run out*) avaliado neste projeto e o degrau de tensão (*stress step*) foram, respectivamente, 5 milhões e 25MPa. Este valor de *run-out* foi escolhido para que o limite à fadiga fosse calculado em regime de alto ciclo, que é justamente o regime no qual a nucleação de trincas é mais sensível às condições superficiais. Foram realizados alguns testes preliminares a níveis de tensões decrescentes (*stress step* de 25MPa) por 5 milhões de ciclos, até que um primeiro corpo de prova sobrevivesse. O primeiro corpo de prova considerado como efetivo para o cálculo de limite de resistência à fadiga foi o que falhou imediatamente antes do primeiro corpo de prova a sobreviver. Dependendo do desempenho de cada novo corpo de prova, o corpo de prova subsequente foi ensaiado em um nível de tensão máxima 25MPa maior ou menor (caso ele tenha sobrevivido ao *run-out* ou fraturado, respectivamente). Tal procedimento foi repetido até que houvesse 7 corpos de prova ensaiados, número estabelecido pela norma ISO 12107 [37] para pesquisa exploratória considerando-se uma probabilidade de falha de 10%. O método foi aplicado para as duas condições (de superfície polida e de superfície modificada com nanotubos) para cada liga.

Para calcular o limite de resistência à fadiga e o respectivo desvio padrão para as duas condições das ligas, foi utilizada a estatística de Dixon-Mood [39], uma metodologia consolidada e com fórmulas matemáticas simples quando se considera que o limite de resistência à fadiga segue uma distribuição normal.

3.6 Análise da fratura

Para a análise das superfícies de fratura dos corpos de prova ensaiados por fadiga, a fim de se determinar, por exemplo, quais são os sítios preferenciais para a nucleação das trincas, e a possível influência do tratamento superficial estudado na fratura, foi utilizada a técnica de microscopia eletrônica de varredura.

Tal análise foi realizada no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM) em um microscópio FEI Quanta 400 FEG.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização da matéria prima

Os resultados das análises químicas confirmaram que as porcentagens em massa dos elementos de liga Al e V na matéria prima estão de acordo com os requisitos estabelecidos na norma ASTM F136-13 [16] para a liga Ti-6Al-4V grau cirúrgico V (ELI), como mostra a Tabela 4.1. As porcentagens em peso dos elementos de liga Al e Nb também estão de acordo com os requisitos da norma ASTM F1295-11 [17] para a liga Ti-6Al-7Nb, como observado na Tabela 4.2.

Tabela 4.1 - Porcentagem em peso dos elementos de liga Al e V na matéria prima correspondente à liga Ti-6Al-4V.

Elemento	Composição obtida (% em peso)	Composição ASTM F136-13 (% em peso)
Al	5,52	5,5 - 6,50
V	3,75	3,5 - 4,5

Tabela 4.2 - Porcentagem em peso dos elementos de liga Al e Nb na matéria prima correspondente à liga Ti-6Al-7Nb.

Elemento	Composição obtida (% em peso)	Composição ASTM F1295-11 (% em peso)
Al	5,55	5,5 - 6,50
Nb	7,48	6,5 - 7,5

A Figura 4.1 apresenta as micrografias das matérias primas estudadas, obtidas através de um microscópio ótico. Tanto para a liga Ti-6Al-4V quanto para a liga Ti-6Al-7Nb, Figura 4.1 (a) e (b), respectivamente, observa-se uma microestrutura equiaxial com uma fina dispersão da fase β (campo escuro) em uma matriz α refinada (campo claro), estando de acordo com os requisitos estabelecidos pelas normas ASTM F136-13 [16] e ASTM F1295-11 [17]. A fase α para ambas as ligas é hexagonal compacta e rica em alumínio, enquanto que

a fase β é cúbica de corpo centrado e rica em vanádio e nióbio nas ligas Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb, respectivamente [44]. Tais microestruturas, totalmente equiaxiais e com grãos α refinados, são para estas ligas α - β de titânio as que apresentam melhor desempenho em fadiga de alto ciclo, ou seja, maior resistência à nucleação de trincas [23,24], o que as tornam favoráveis para a fabricação de implantes.

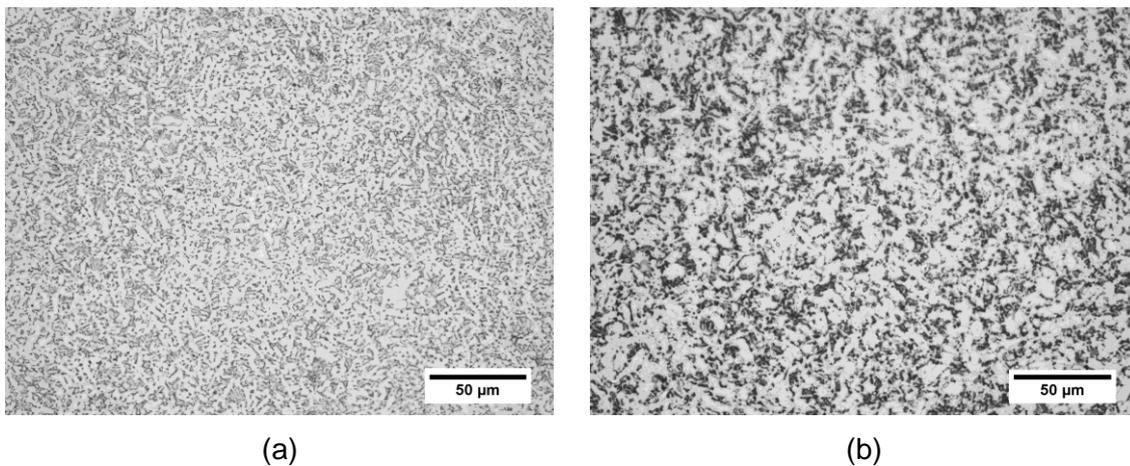


Figura 4.1 - Micrografias das ligas (a) Ti-6Al-4V e (b) Ti-6Al-7Nb.

Com relação às propriedades mecânicas, para cada liga foram ensaiados dois corpos de prova removidos da própria barra (não usinados). A Tabela 4.3 e a Tabela 4.4 apresentam os resultados de limite de resistência à tração, limite de escoamento, alongamento percentual e redução percentual de área obtidos para as ligas Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb, respectivamente, bem como os requisitos mínimos estabelecidos nas normas. É possível observar que para ambas as ligas, as propriedades mecânicas avaliadas estão acima dos limites mínimos estabelecidos pelas normas.

Tabela 4.3 - Propriedades mecânicas da liga Ti-6Al-4V.

Corpo de prova	LRT (MPa)	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	Alongamento (%)	Redução de área (%)
1	1004	952	14,4	55,87
2	1009	966	13,1	55,71
Média	1006	959	14	56
Requisitos mínimos norma ASTM F136-13	860	795	10	25

Tabela 4.4 - Propriedades mecânicas liga Ti-6Al-7Nb.

Corpo de prova	LRT (MPa)	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	Alongamento (%)	Redução de área (%)
1	1069	967	13,5	47,71
2	1071	967	12,9	47,92
Média	1070	967	13	48
Requisitos mínimos norma ASTM F1295-11	900	800	10	25

4.2 Caracterização das superfícies modificadas

Micrografias da superfície da liga Ti-6Al-4V antes e após a anodização a 20V por 1h obtidas por microscopia eletrônica de varredura estão presentes na Figura 4.2. A análise da microestrutura desenvolvida na superfície polida da liga, Figura 4.2 (a), mostra campos escuros e claros, os quais estão relacionados às fases α e β , respectivamente, segundo Macak et al. [44]. Como pode ser observado na Figura 4.2 (b), referente ao topo da camada de óxido nanoestruturada formada após a anodização, esta camada apresenta duas regiões com aspectos distintos. Em uma das regiões ocorre a formação de um arranjo altamente ordenado de nanotubos, enquanto que na outra existem descontinuidades como se fossem pequenas cavidades. Comparando-se as

Figura 4.2 (a) e (b), é possível supor que as regiões com formação de arranjos ordenados de nanotubos correspondem às regiões de fase α , e que as regiões com cavidades correspondem às regiões de fase β da liga. Análises de EDS foram desenvolvidas em cinco pontos (aleatoriamente escolhidos) de cada região para confirmação desta suposição; os resultados encontram-se na Tabela 4.5. As porcentagens médias em peso de vanádio obtidas para as regiões com arranjos ordenados de nanotubos e para as regiões de cavidades foram 4% e 8%, respectivamente, confirmando que as regiões de cavidade correspondem à fase β da liga (rica em vanádio).

Segundo *Macak et al.* [44], *Luo et al.* [45] e *Matykina et al.* [46] a existência dessas cavidades está justamente relacionada ao fato da fase β da liga Ti-6Al-4V ser rica em vanádio. Como os óxidos de vanádio apresentam elevadas taxas de corrosão, a fase β é preferencialmente atacada pelo eletrólito durante o processo de anodização [44,45,46], resultando nestas pequenas cavidades.

Macak et al. [44] afirmam que a camada de óxido nas regiões de fase β é completamente dissolvida após 4000s de anodização (à 20V e utilizando-se o mesmo eletrólito) e que o processo de ataque da fase β só termina quando a partícula inteira de fase β é dissolvida e uma partícula de fase α subjacente é atingida. Avaliando-se os resultados obtidos no presente projeto, porém, acredita-se que ocorreu a dissolução parcial da camada de óxido formada nas regiões de fase β após 1h de anodização. A porcentagem média em peso de vanádio nas regiões correspondentes às cavidades, 8%, obtida através da análise de EDS (Tabela 4.5), sugere que o óxido presente abaixo da cavidade corresponde ao óxido formado na fase β , rica em vanádio. Como pode ser visualmente observado nas Figura 4.2 (c) e (d), abaixo destas cavidades existem nanotubos com diâmetros bem menores quando comparados aos nanotubos formados nas regiões de fase α . Sugere-se neste trabalho que durante o processo de anodização, os nanotubos formados nas regiões de fase β foram parcialmente dissolvidos, restando apenas a parte inferior dos mesmos, a qual apresenta menor diâmetro uma vez que segundo alguns autores [3,8] os nanotubos apresentam formato em V (parte inferior com menor

diâmetro interno que a parte superior). Apesar de poderem ser consideradas como defeitos, as dimensões destas cavidades são pequenas e, além disso, estes defeitos se encontram apenas na camada de óxido, não atingindo o substrato metálico, uma vez que abaixo das cavidades ainda existe camada de óxido.

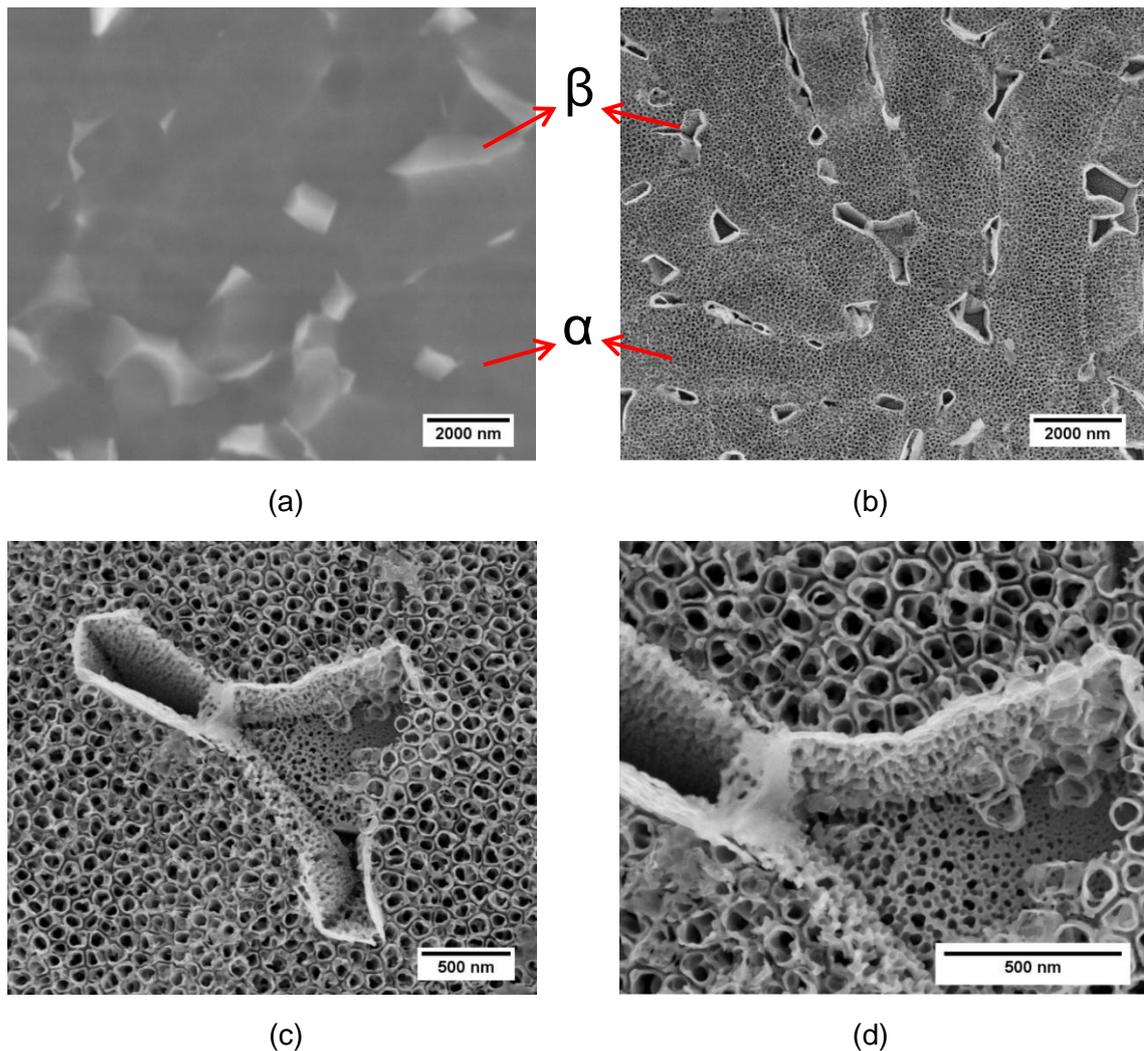


Figura 4.2 - Micrografias obtidas por MEV mostrando (a) a microestrutura da liga Ti-6Al-4V e (b), (c) e (d) o topo da camada nanoestruturada formada após a anodização a 20V por 1h.

Tabela 4.5 - Análises de EDS das regiões com arranjos ordenados de nanotubos e das regiões de cavidades.

Região	Pontos	Porcentagem de V (% em peso)
Região com arranjos ordenados de nanotubos (α)	1	4,64
	2	3,96
	3	4,45
	4	4,93
	5	4,04
	Média	4,40
Região de cavidade (β)	1	7,52
	2	5,60
	3	8,20
	4	7,95
	5	9,53
	Média	7,76

A análise da microestrutura da liga Ti-6Al-7Nb, Figura 4.3 (a), também revela a existência de campos escuros e claros, que assim como na liga Ti-6Al-4V, se referem, respectivamente, às fases α e β , segundo Macak et al. [44]. Verifica-se que após a anodização a 20V por 1h da liga Ti-6Al-7Nb (Figura 4.3 (b) à (d)), igualmente à liga Ti-6Al-4V, ocorre a formação de um arranjo altamente ordenado de nanotubos nas regiões correspondentes à fase α . Nesta liga, porém, as regiões correspondentes à fase β são parcialmente atacadas, formando-se uma camada de óxido com estrutura porosa, como pode ser observado na Figura 4.3 (d). Tal resultado está de acordo com o reportado por Macak et al. [44], diferindo-se apenas pelo fato de no presente trabalho a estrutura porosa ser menos organizada e definida que a obtida por Macak et al. [44]. Sugere-se neste trabalho que isso ocorre devido ao fato da fase β desta liga ser rica em nióbio e ao fato dos óxidos de nióbio serem mais resistentes à dissolução.

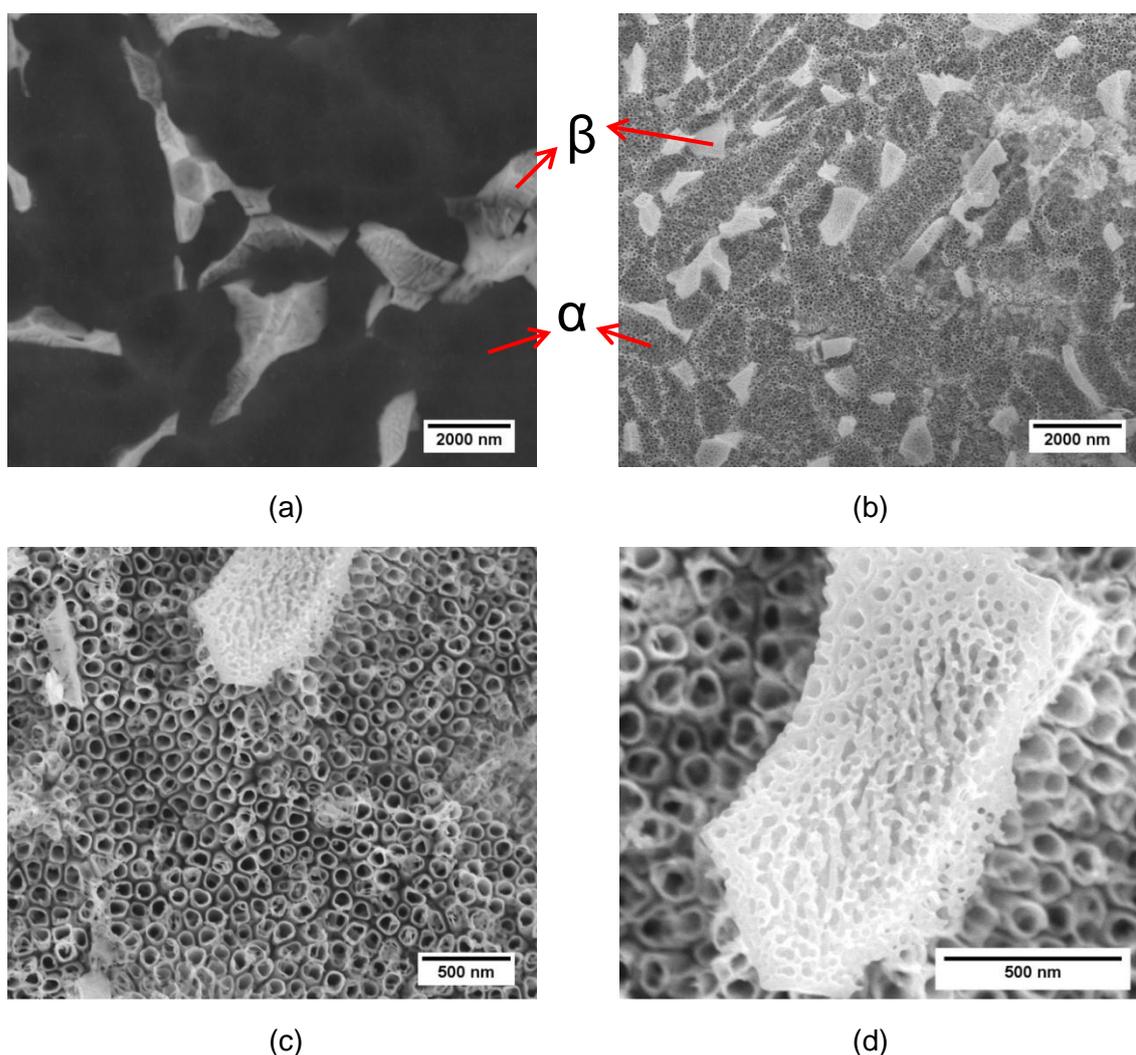


Figura 4.3 - Micrografias obtidas por MEV mostrando (a) a microestrutura da liga Ti-6Al-7Nb e (b), (c) e (d) o topo da camada nanoestruturada formada após a anodização à 20V por 1h.

As Figura 4.4 (a) e (b) apresentam as micrografias obtidas após o destacamento de parte da camada nanoestruturada formada através do processo de anodização, evidenciando o comprimento dos nanotubos nas superfícies das amostras de Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb, respectivamente. A Tabela 4.6 apresenta as dimensões médias (diâmetro e comprimento) dos nanotubos formados nas regiões de fase α de ambas as ligas.

Os diâmetros internos médios resultantes para as ligas Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb, $72 \pm 13\text{nm}$ e $83 \pm 5\text{nm}$, respectivamente, são próximos, porém um pouco menores do que os apresentados por *Macak et al.* (100nm) [44]. Sabe-

se que o diâmetro dos nanotubos é controlado linearmente pelo potencial aplicado durante a anodização [3,47], e como este parâmetro foi o mesmo para ambas as ligas (20V) assim como o eletrólito utilizado, a proximidade entre essas dimensões era esperada.

Os comprimentos médios dos nanotubos formados nas ligas Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb, $619 \pm 19\text{nm}$ e $1102 \pm 69\text{nm}$, respectivamente, são bastante distintos, porém ambos encontram-se em uma pequena escala. Nos resultados obtidos por *Macak et al.* [44], o comprimento dos nanotubos formados na liga Ti-6Al-7Nb (600nm) também era maior do que na liga Ti-6Al-4V (500nm), porém a diferença era de apenas 100nm. Como o comprimento dos nanotubos é influenciado principalmente pelo tempo de anodização [3], e como as condições do processo foram as mesmas para ambas as ligas, esperava-se obter valores mais próximos. Esta diferença, porém, pode estar associada à disponibilidade de oxigênio nas ligas. Análises químicas revelaram a presença de 0,095% em peso de oxigênio na liga Ti-6Al-4V e 0,163% em peso na liga Ti-6Al-7Nb, o que significa que nesta segunda liga a quantidade de oxigênio é aproximadamente 70% maior. Portanto, pode-se supor que a força motriz para a formação dos nanotubos é maior na fase α da liga Ti-6Al-7Nb, resultando em uma camada com maior comprimento. Outra possível explicação para o menor comprimento médio dos nanotubos encontrados na liga Ti-6Al-4V pode estar relacionada à presença de vanádio nas regiões correspondentes à fase α desta liga (4% em peso, como mostrado na Tabela 4.5). Como dito os óxidos de vanádio apresentam elevadas taxas de corrosão e, portanto, os nanotubos formados na fase α desta liga também podem ter sofrido dissolução parcial após 1h de anodização, porém esta dissolução foi menor do que nas regiões correspondentes à fase β (8% em peso de vanádio).

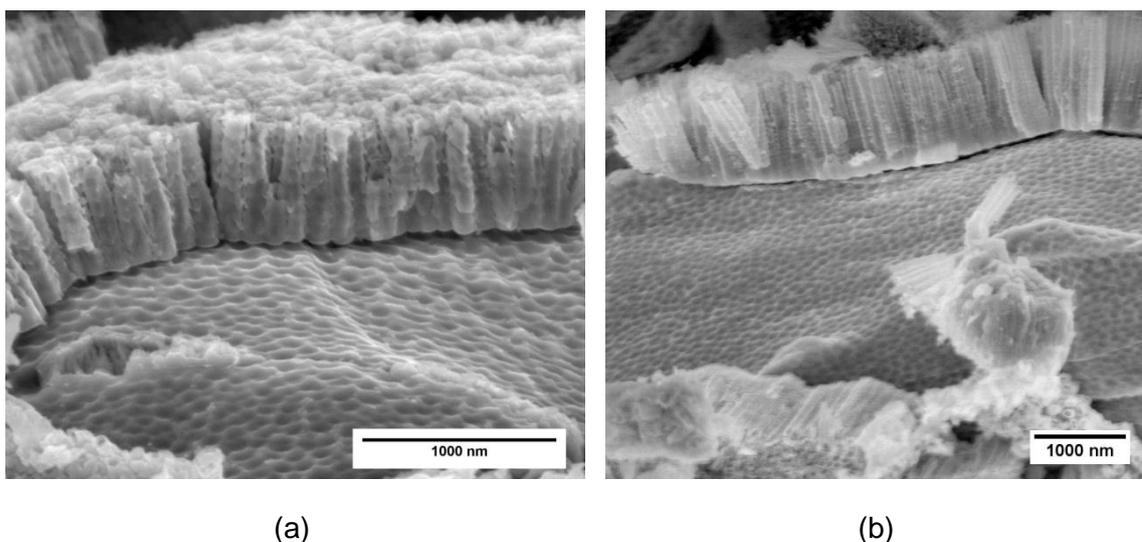


Figura 4.4 - Micrografias obtidas através de MEV das camadas de nanotubos formadas nas superfícies das amostras de (a) Ti-6Al-4V e (b) Ti-6Al-7Nb após 1h de anodização e após o riscamento das mesmas.

Tabela 4.6 - Dimensões dos nanotubos formados na superfície das ligas após 1h de anodização à 20V.

Liga	Diâmetro interno médio \pm Desvio padrão (nm)	Comprimento médio \pm Desvio padrão (nm)
Ti-6Al-4V	72 \pm 13	619 \pm 19
Ti-6Al-7Nb	83 \pm 5	1102 \pm 69

Um fator que é importante mencionar e que poderia minimizar um possível efeito negativo da camada de nanotubos e de suas descontinuidades na resposta em fadiga das ligas é o fato da parte inferior dos nanotubos ser completamente fechada por uma camada de óxido compacta, a qual se encontra em contato com o substrato metálico. Na micrografia da Figura 4.5 é possível observar que a parte inferior dos nanotubos é completamente fechada, justificando a existência dessa fina camada compacta de óxido (correspondente justamente à parte inferior dos nanotubos). Esta característica também foi observada por *Macak et al.* [44]. Com relação à fragilidade da camada de óxido, segundo *Leinenbach et al.* [48], as camadas de óxido de

titânio obtidas por oxidação anódica apresentam um comportamento de deformação mais dúctil, o que poderia minimizar um possível efeito negativo da camada nanoestruturada formada após o processo de oxidação anódica à 20V por 1h desenvolvido no presente projeto no comportamento em fadiga das ligas estudadas.

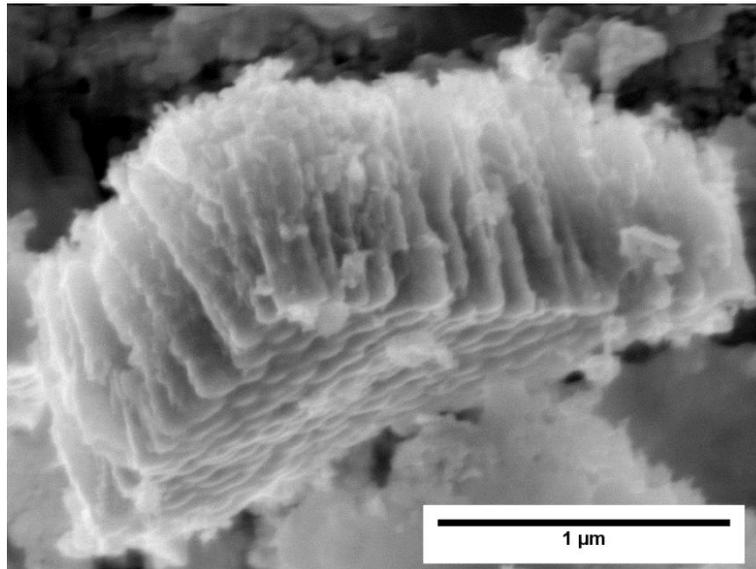


Figura 4.5 - Micrografia da camada destacada de nanotubos formados na superfície da liga Ti-6Al-4V após 1h de anodização, evidenciando o fechamento completo dos nanotubos em sua parte inferior.

Padrões de DRX das ligas Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb em suas condições de (a) superfície polida e (b) superfície modificada com nanotubos estão presentes na Figura 4.6 e na Figura 4.7, respectivamente. Todos os picos estão relacionados ao substrato metálico em sua condição de superfície polida. Quando os difratogramas referentes às superfícies polidas de ambas as ligas são comparados com os difratogramas das superfícies modificadas com nanotubos, nenhuma diferença notável é observada, indicando que a camada nanoestruturada de óxido formada é amorfa. Esse resultado já era esperado, uma vez que diversos autores afirmam que os nanotubos como formados, sem tratamento térmico posterior, são amorfos [3,49,50]. Os picos à $2\theta = 25.31^\circ$, 37.79° , 48.05° , 53.89° , 55.07° e 62.69° correspondentes aos diferentes planos cristalinos do óxido de titânio em sua forma anatásio, bem como os picos à

$2\theta = 27.43^\circ, 36.08^\circ, 39.19^\circ, 41.24^\circ, 44.04^\circ, 54.32^\circ, 56.62^\circ, 64.04^\circ, 68.99^\circ$ e 69.79° correspondentes à forma rutilo [51] não estão presentes nos difratogramas das superfícies modificadas (Figura 4.6 (b) e Figura 4.7 (b)).

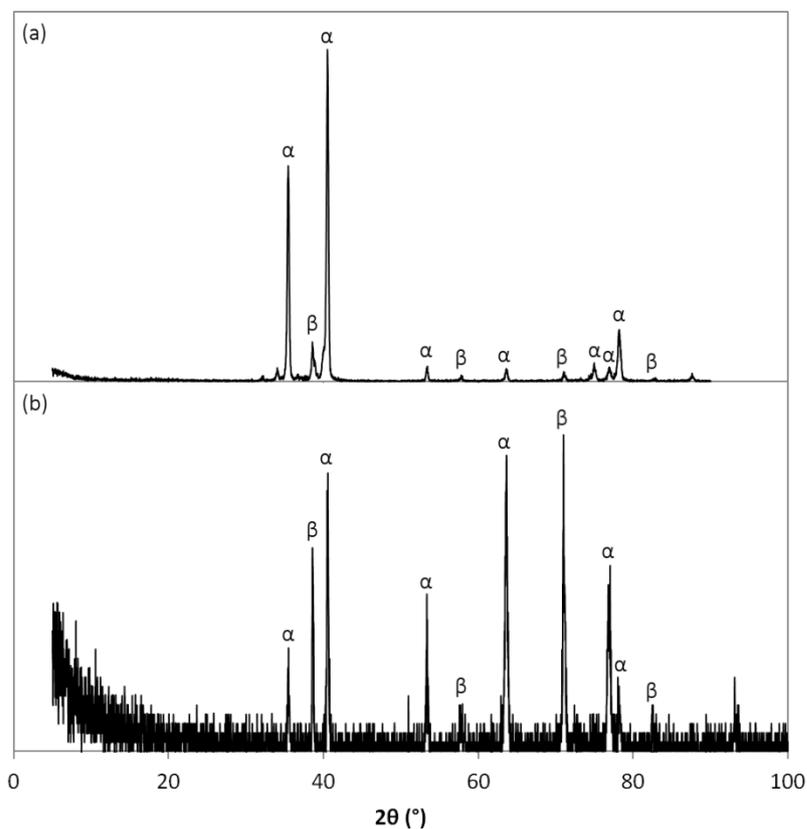


Figura 4.6 - Padrões de DRX para a liga Ti-6Al-4V nas condições de (a) referência (superfície polida) e (b) superfície modificada com nanotubos.

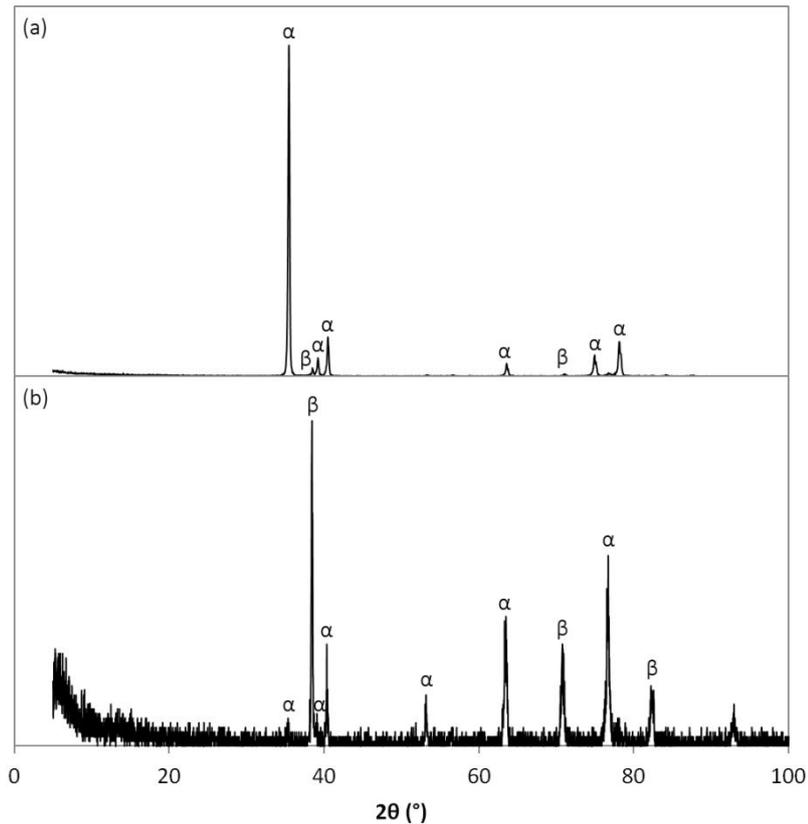


Figura 4.7 - Padrões de DRX para a liga Ti-6Al-7Nb nas condições de (a) referência (superfície polida) e (b) superfície modificada com nanotubos.

Imagens 3D obtidas através de AFM das superfícies tanto polidas quanto modificadas com nanotubos para ambas as ligas estão presentes na Figura 4.8. Uma comparação qualitativa entre as superfícies polidas e as modificadas com nanotubos de ambas as ligas obviamente indica que após a formação da camada nanoestruturada de óxido a rugosidade aumenta. A Tabela 4.7 apresenta os valores de rugosidade média aritmética (R_a) e de rugosidade média quadrática (R_q) medidas através do *software NanoScope Analysis*. Apesar do aumento da rugosidade superficial após a formação da camada de nanotubos de óxido de titânio, os valores destes dois parâmetros para ambas as ligas são pequenos, estando na escala nanométrica. Segundo *Minagar et al.* [1], dentre os parâmetros do processo de anodização que controlam a rugosidade da camada de nanotubos formada, encontram-se a concentração de íons F^- no eletrólito e o potencial aplicado; e valores típicos de rugosidade R_a para esse tipo de modificação variam de 10 a 500nm. Sabe-se

que a rugosidade superficial é um dos fatores que influenciam o desenvolvimento celular e a resposta biológica do material, sendo importante a sua avaliação [52,53,54]

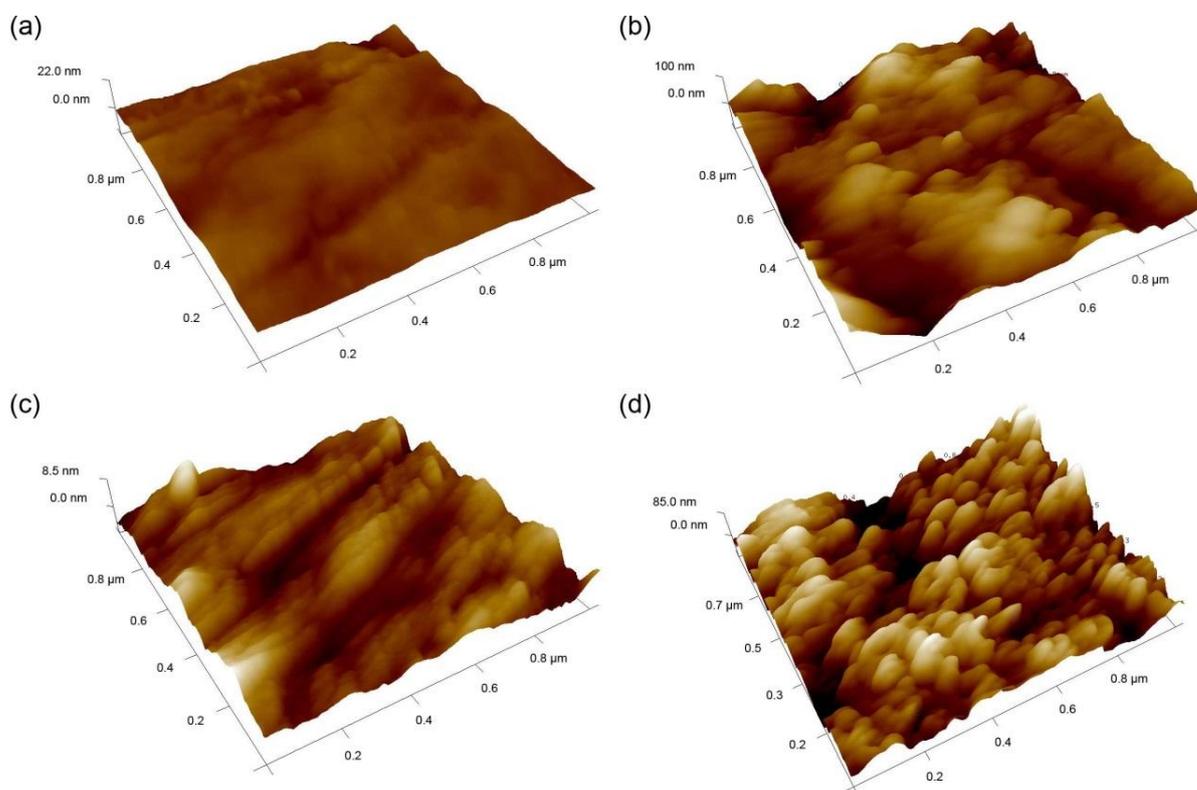


Figura 4.8 - Imagens 3D obtidas através de AFM das superfícies (a) polida da liga Ti-6Al-4V, (b) modificada com nanotubos da liga Ti-6Al-4V, (c) polida da liga Ti-6Al-7Nb e (d) modificada com nanotubos da liga Ti-6Al-7Nb.

Tabela 4.7 - Rugosidades médias determinadas com o auxílio do *software NanoScope Analysis*

Liga / Condição da superfície	R_a (nm)	R_q (nm)
Ti-6Al-4V/polida	1,4	1,7
Ti-6Al-4V/nanotubos	19,7	25,0
Ti-6Al-7Nb/polida	1,4	1,9
Ti-6Al-7Nb/nanotubos	25,1	32,1

4.3 Ensaios de fadiga

4.3.1 Método escalonado de tensão

As curvas presentes na Figura 4.9 foram construídas a partir dos dados obtidos para um corpo de prova da liga Ti-6Al-4V com superfície polida ensaiado em fadiga pelo método escalonado de tensão. A partir da curva tensão x número de ciclos (azul) é possível observar que o ensaio foi iniciado a uma tensão de 150MPa e que a cada 50000 ciclos a tensão foi aumentada em 50MPa, sendo esse processo repetido até a fratura do corpo de prova. A primeira mudança mais acentuada na inclinação da curva de deslocamento mínimo (em torno de 700000 ciclos, Figura 4.9) possivelmente está relacionada à nucleação de trincas. Já a mudança brusca na inclinação desta curva corresponde à fratura do corpo de prova. A tensão em que a curva de deslocamento mínimo intercepta a curva de tensão corresponde à tensão em que o corpo de prova fraturou, no caso do corpo de prova da Figura 4.9, 900MPa. Foram ensaiados através desse método três corpos de prova para cada condição (superfície polida e superfície com nanotubos) de cada liga, sendo calculada a tensão média de fratura bem como o desvio padrão para as duas condições de ambas as ligas. Os gráficos presentes na Figura 4.10 e na Figura 4.11 ilustram tais resultados para as ligas Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb, respectivamente.

É possível observar, comparando-se as duas condições (superfície polida e superfície com nanotubos), que, para ambas as ligas, houve uma redução inexpressiva da tensão média de fratura para a condição modificada com nanotubos, uma vez que a redução se encontra dentro do desvio padrão. A partir destes resultados podemos inferir qualitativamente que a formação da camada de nanotubos na superfície das ligas Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb após 1h de anodização à 20V não afetou o comportamento em fadiga das mesmas. Porém, pelo fato deste método não ser normatizado e ser apenas qualitativo, ele foi utilizado apenas para exploração inicial. Os resultados obtidos pelo método *staircase*, quantitativo e mais preciso que o escalonado, estão apresentados no item 4.3.2.

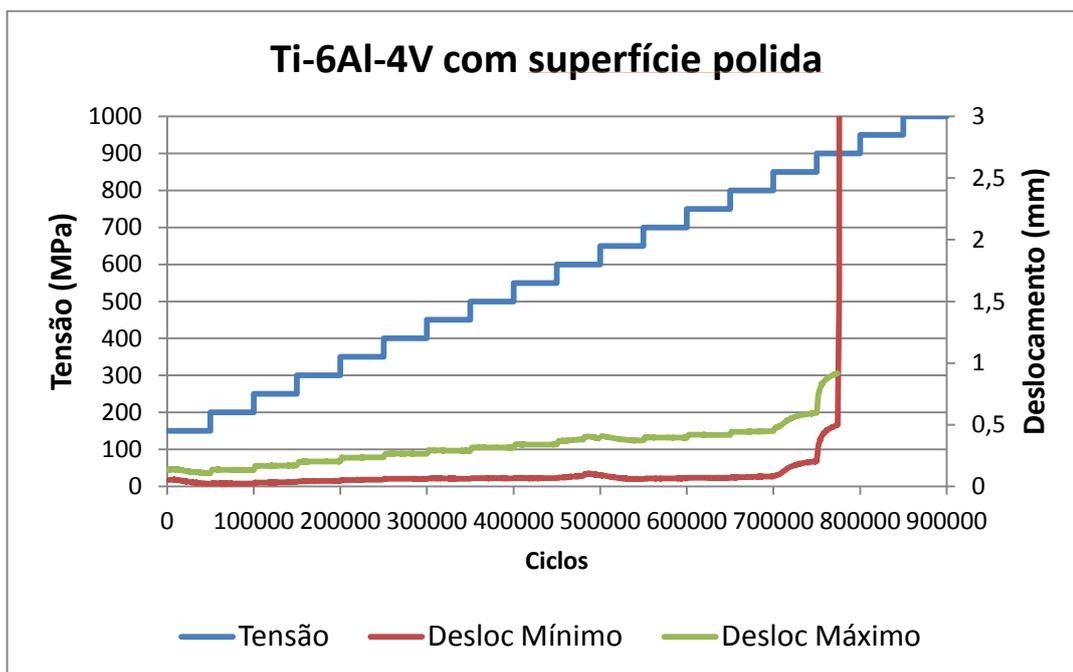


Figura 4.9 - Gráfico explicativo sobre o método escalonado de tensão.

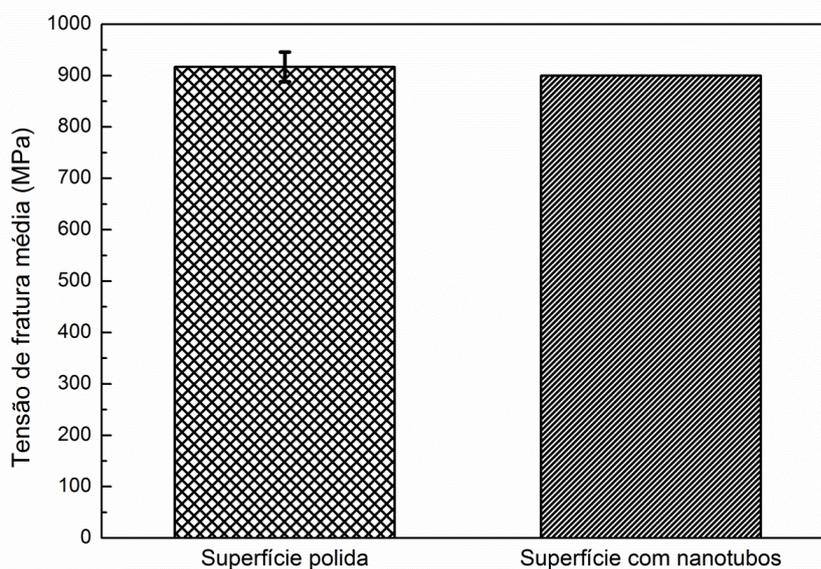


Figura 4.10 - Tensões médias em que os corpos de prova de Ti-6Al-4V com superfície polida e com nanotubos fraturaram pelo método escalonado de tensão.

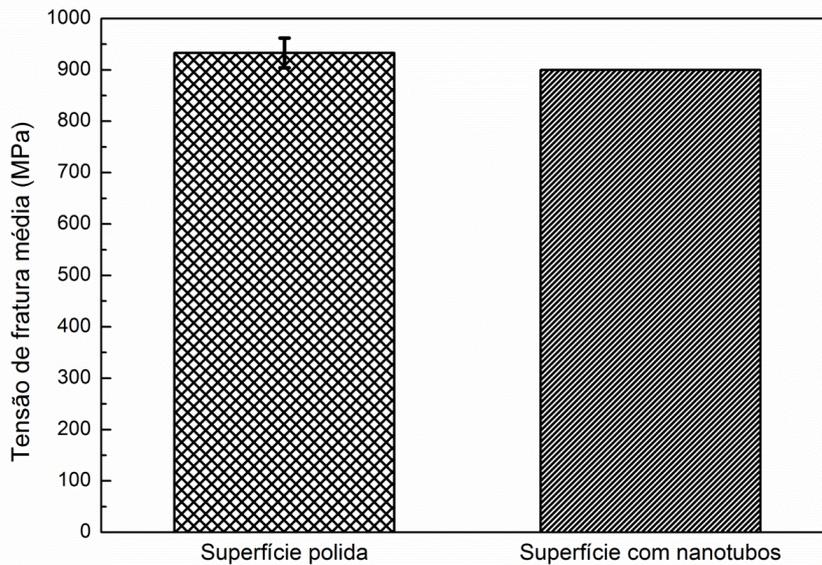


Figura 4.11 - Tensões médias em que os corpos de prova de Ti-6Al-7Nb com superfície polida e com nanotubos fraturaram pelo método escalonado de tensão.

4.3.2 Método *staircase*

Os resultados de fadiga obtidos pelo método *staircase* são tipicamente representados em diagramas nos quais a ordenada corresponde ao nível de tensão máxima no qual o corpo de prova foi ensaiado e a abscissa ao número do corpo de prova. Os diagramas construídos a partir desse método para as ligas Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb em suas condições de superfície polida e de superfície modificada com nanotubos estão presentes na Figura 4.12 e na Figura 4.13, respectivamente. Eles consistem de corpos de prova que sobreviveram ao *run-out* de 5 milhões de ciclos (representados pelo símbolo “o”) e que fraturaram antes de completar 5 milhões de ciclos (representados pelo símbolo “x”) quando ensaiados em fadiga em diferentes níveis de tensão máxima.

Para a liga Ti-6Al-4V, o limite de resistência a fadiga em termos de tensão máxima (para um *run-out* de 5 milhões de ciclos) bem como seu desvio padrão, calculados através do método estatístico de Dixon-Mood [39], foram, respectivamente, 846MPa e 13 MPa para ambas as condições de superfície.

Uma vez que o método *staircase* é preciso para a determinação do limite a fadiga de um material para um determinado número de ciclos [38,39], esse resultado comprova que a formação de nanotubos de óxido de titânio na superfície desta liga através do processo de anodização eletroquímica nas condições estudadas neste projeto não reduziu a resistência à fadiga de alto ciclo desta liga. O cálculo realizado para obtenção do limite à fadiga para a condição de superfície polida da liga Ti-6Al-4V encontra-se detalhado no apêndice A.

Para a liga Ti-6Al-7Nb, os valores de limite à fadiga e de desvio padrão calculados foram: 846 MPa e 13 MPa para a condição de superfície polida; e 825MPa e 11 MPa para a condição de superfície modificada com nanotubos. Para as condições de superfície polida das ligas Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb, a proximidade de valores de limite à fadiga e de desvio padrão era esperada, uma vez que tais ligas apresentam microestruturas e propriedades mecânicas muito similares, como anteriormente ilustrado na Figura 4.1 e nas Tabela 4.3 e Tabela 4.4. A redução de limite à fadiga da liga Ti-6Al-7Nb com superfície modificada com nanotubos quando comparada com a condição de superfície polida é atenuada pela correspondência parcial dos desvios padrões, sendo possível afirmar que essa diferença não é significativa em termos estatísticos. Portanto, assim como para a liga Ti-6Al-4V, comprovou-se que a formação de arranjos ordenados de nanotubos na superfície da liga Ti-6Al-7Nb pelo processo de anodização eletroquímica nas condições avaliadas no projeto não reduziu significativamente a resistência à fadiga desta liga em regime de alto ciclo.

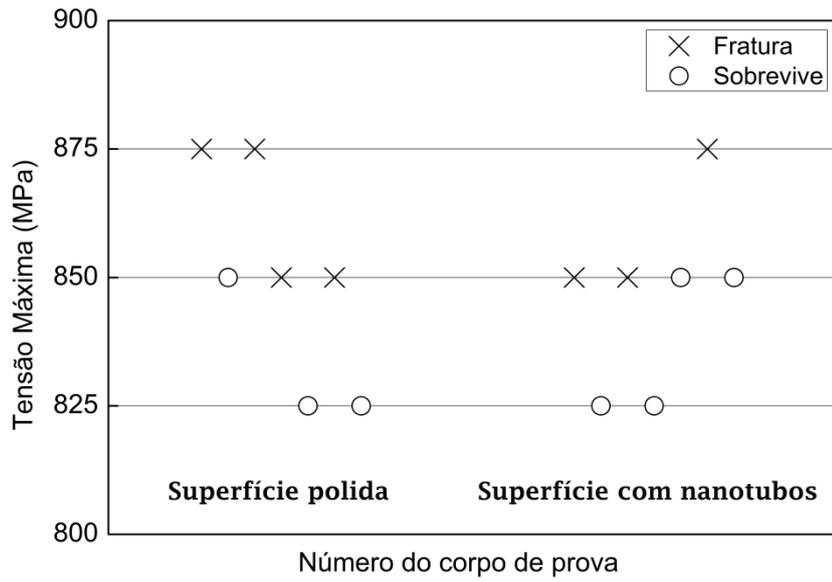


Figura 4.12 - Método *staircase* aplicado à liga Ti-6Al-4V em condições de superfície polida e de superfície modificada com nanotubos.

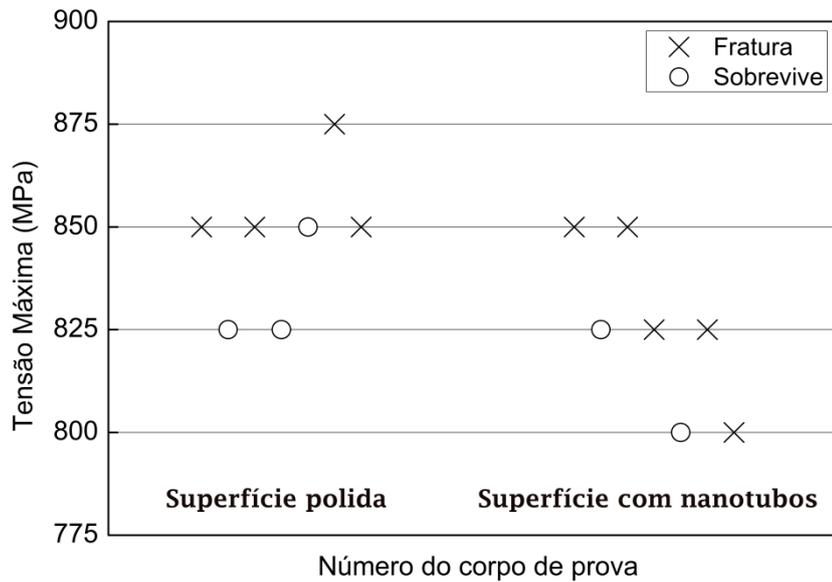


Figura 4.13 - Método *staircase* aplicado à liga Ti-6Al-7Nb em condições de superfície polida e de superfície modificada com nanotubos.

4.4 Superfície dos corpos de prova após fadiga

As superfícies de corpos de provas de ambas as ligas modificadas com nanotubos, que sobreviveram e que fraturaram após os ensaios de fadiga pelo método staircase, foram analisadas através de um MEV de alta resolução para verificar a integridade da camada de nanotubos após estes testes. A integridade de recobrimentos superficiais em implantes é crucial para o processo de osseointegração, uma vez que as propriedades físico-químicas de suas superfícies influenciam e controlam as interações dinâmicas que ocorrem na interface entre o tecido ósseo e o implante [55].

A Figura 4.14 apresenta as micrografias das superfícies modificadas: de (a) e (b) corpos de prova que sobreviveram após os 5 milhões de ciclos das ligas Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb, respectivamente; e de (c) e (d) corpos de prova que fraturaram antes dos 5 milhões de ciclos se completarem, perto da fratura, das ligas Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb, respectivamente.

Com exceção de algumas regiões deformadas que provocaram o fechamento de alguns nanotubos, nenhuma modificação considerável foi visualizada na camada nanoestruturada de óxido na superfície de corpos de provas que sobreviveram aos 5 milhões de ciclos de ambas as ligas (Figura 4.14 (a) e (b)), ou seja, a integridade do revestimento foi mantida após o carregamento axial em fadiga. Trincas foram observadas apenas em regiões muito próximas à fratura em corpos de prova de ambas as ligas que fraturaram antes dos 5 milhões de ciclos se completarem, como ilustrado nas Figura 4.14 (c) e (d). Essas trincas surgiram em consequência da deformação plástica localizada (*shear lips*).

As camadas de nanotubos, portanto, mantiveram um comportamento elástico acima do limite de fadiga, possivelmente devido à existência da camada compacta de óxido em contato com o substrato metálico (correspondente à parte inferior completamente fechada dos nanotubos), a qual possibilita uma deformação suficiente para evitar a nucleação de trincas. A manutenção da integridade destas camadas durante o ensaio de fadiga pode ter evitado o processo de corrosão por fenda, o qual poderia resultar da penetração da solução salina utilizada no ensaio através de trincas e regiões

com má formação de nanotubos e gerar sítios preferenciais para a nucleação de trincas de fadiga.

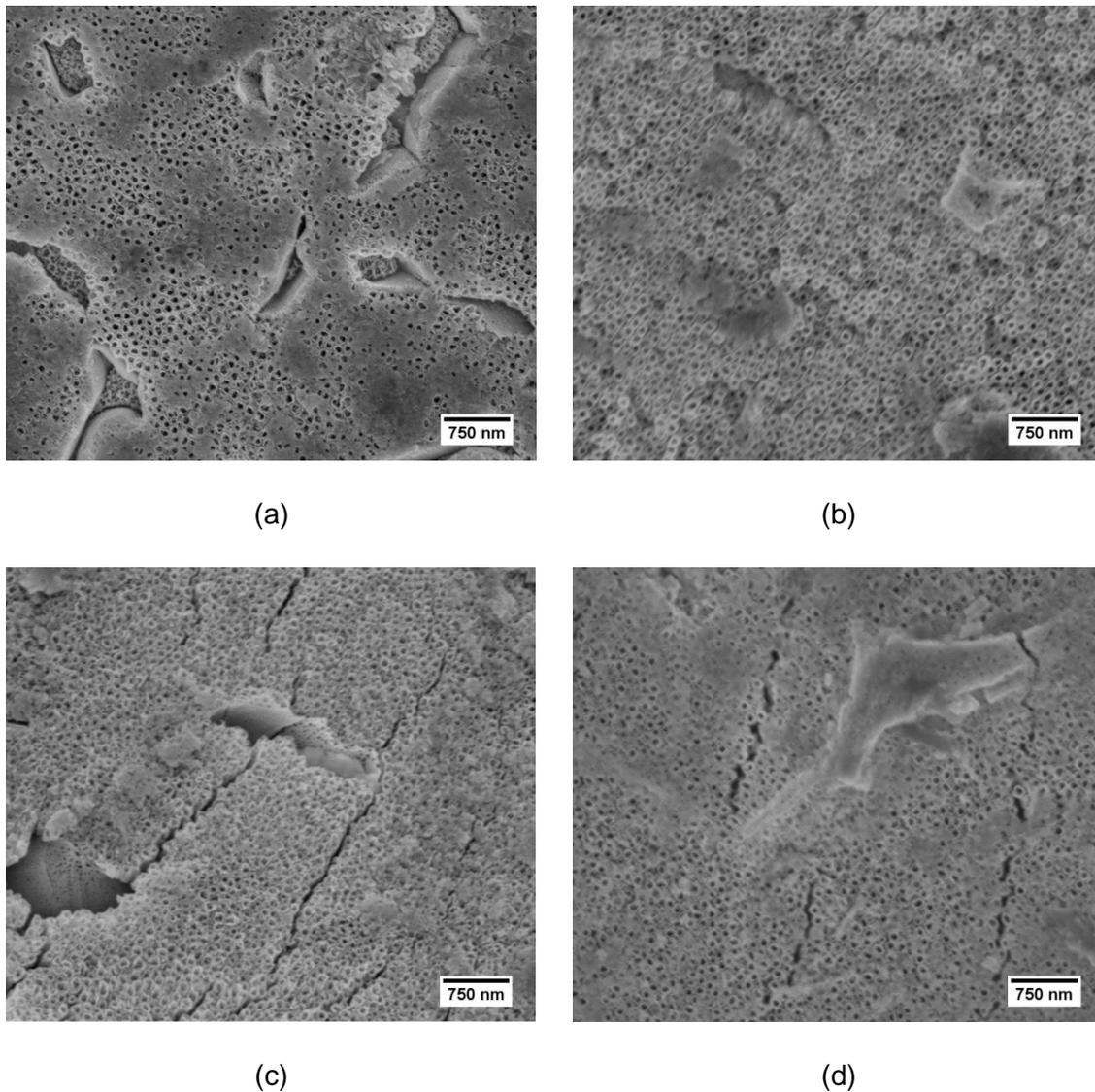


Figura 4.14 - Micrografias obtidas por MEV após ensaio de fadiga pelo método *staircase* das camadas de nanotubos na superfície de corpos de prova que sobreviveram das ligas (a) Ti-6Al-4V e (b) Ti-6Al-7Nb; e na superfície de corpos de prova que fraturaram, perto da fratura, das ligas (c) Ti-6Al-4V e (d) Ti-6Al-7Nb.

4.5 Análise da fratura

As Figuras Figura 4.15, Figura 4.16, Figura 4.17 e Figura 4.18 apresentam fractografias das superfícies de fratura de corpos de prova da liga Ti-6Al-4V, polido e modificado com nanotubos, e da liga Ti-6Al-7Nb, polido e modificado com nanotubos, respectivamente, após ensaio de fadiga. É possível observar que todas as superfícies de fraturas apresentam as mesmas características.

Os aspectos gerais das fraturas, ilustrados no item (a) de cada figura, revelam que as fraturas foram predominantemente transgranulares, sendo identificáveis três regiões distintas: (A) zona de propagação estável de trincas, ocupando aproximadamente 25% da superfície de fratura; (B) zona de fratura final (de propagação instável de trincas); e (C) *shear lips*. O item (b) de cada figura mostra que a nucleação de trincas ocorreu nas superfícies dos corpos de prova, nas quais não havia defeitos aparentes que pudessem atuar como concentradores de tensão e gerar uma potencial trinca.

A região A, zona de propagação estável de trincas, é caracterizada por estrias de fadiga bem definidas e por pequenas trincas secundárias, como ilustrado no item (c) de cada figura; enquanto que a região B, zona de propagação instável de trincas, apresenta *dimples* em um plano perpendicular ao carregamento axial (item (d) de cada figura).

Tais aspectos de fratura são característicos de microestruturas totalmente equiaxiais, o que sugere que nenhum efeito da modificação superficial estudada no presente projeto foi detectado pela análise fractográfica.

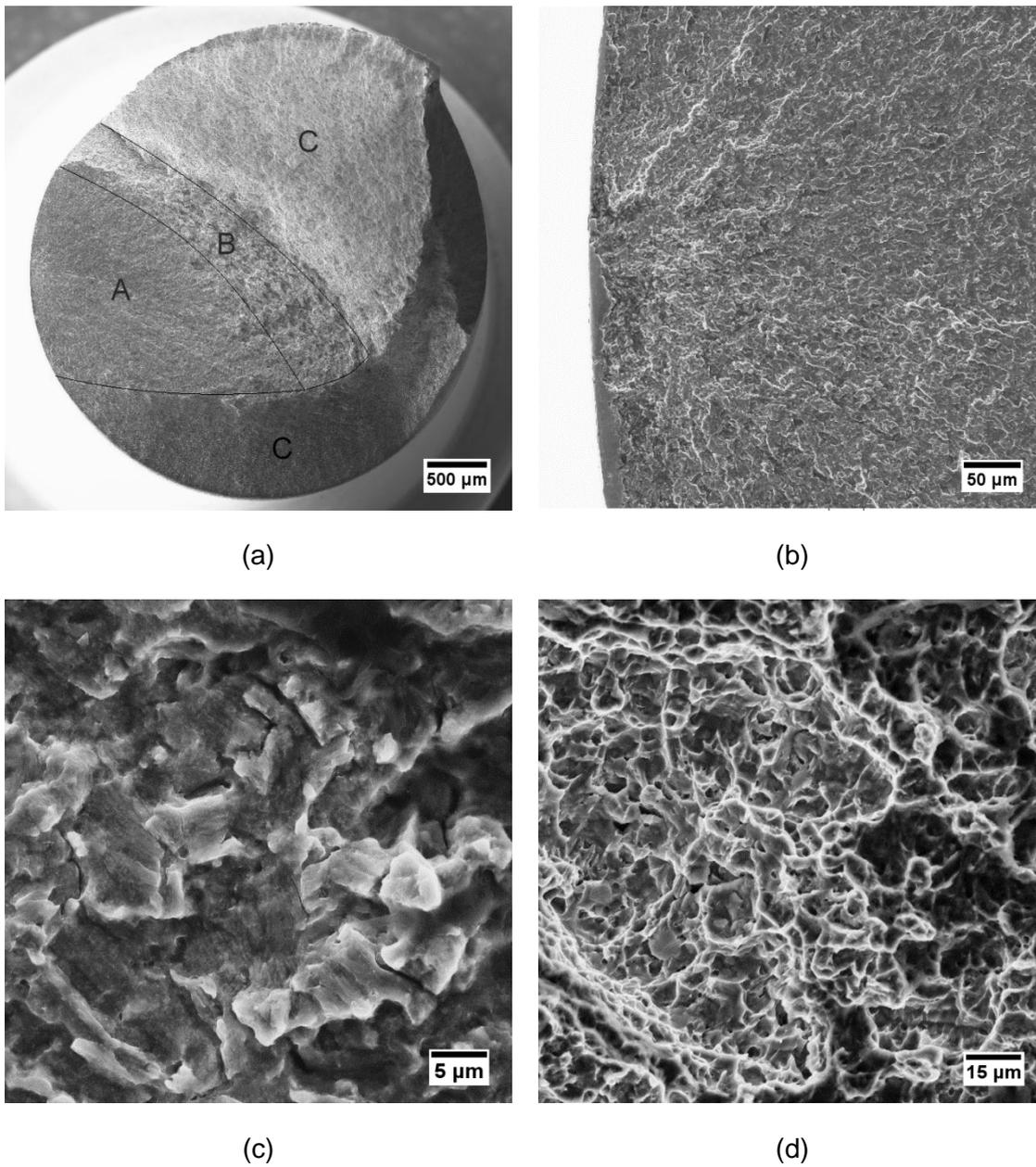


Figura 4.15 - Micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura de um corpo da liga Ti-6Al-4V polido após ensaio de fadiga: (a) aspecto geral, (b) região de nucleação da trinca, (c) estrias de fadiga na zona de propagação estável, (d) *dimples* na zona de propagação instável.

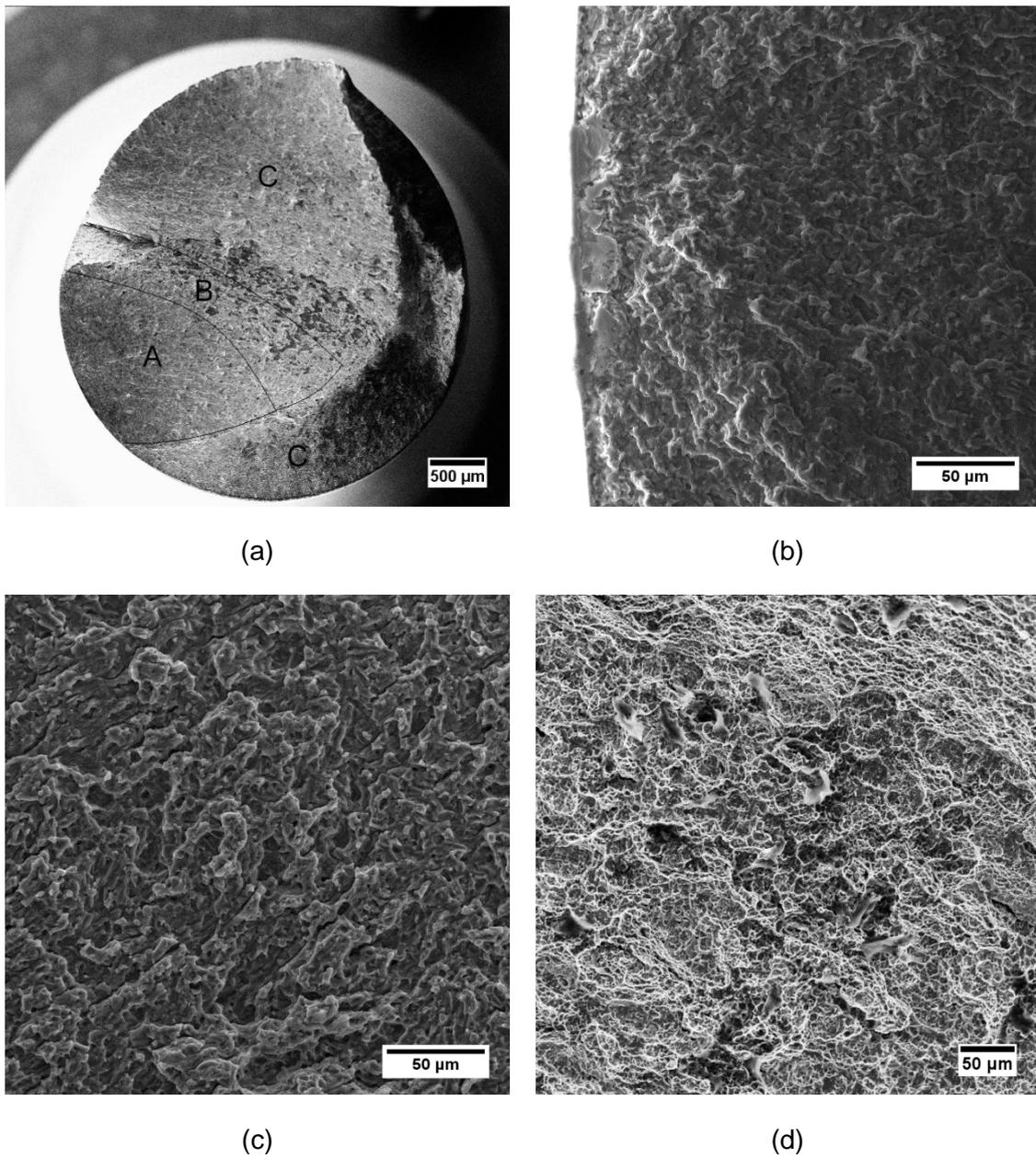


Figura 4.16 - Micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura de um corpo da liga Ti-6Al-4V modificado com nanotubos após ensaio de fadiga: (a) aspecto geral, (b) região de nucleação da trinca, (c) zona de propagação estável, (d) *dimples* na zona de propagação instável.

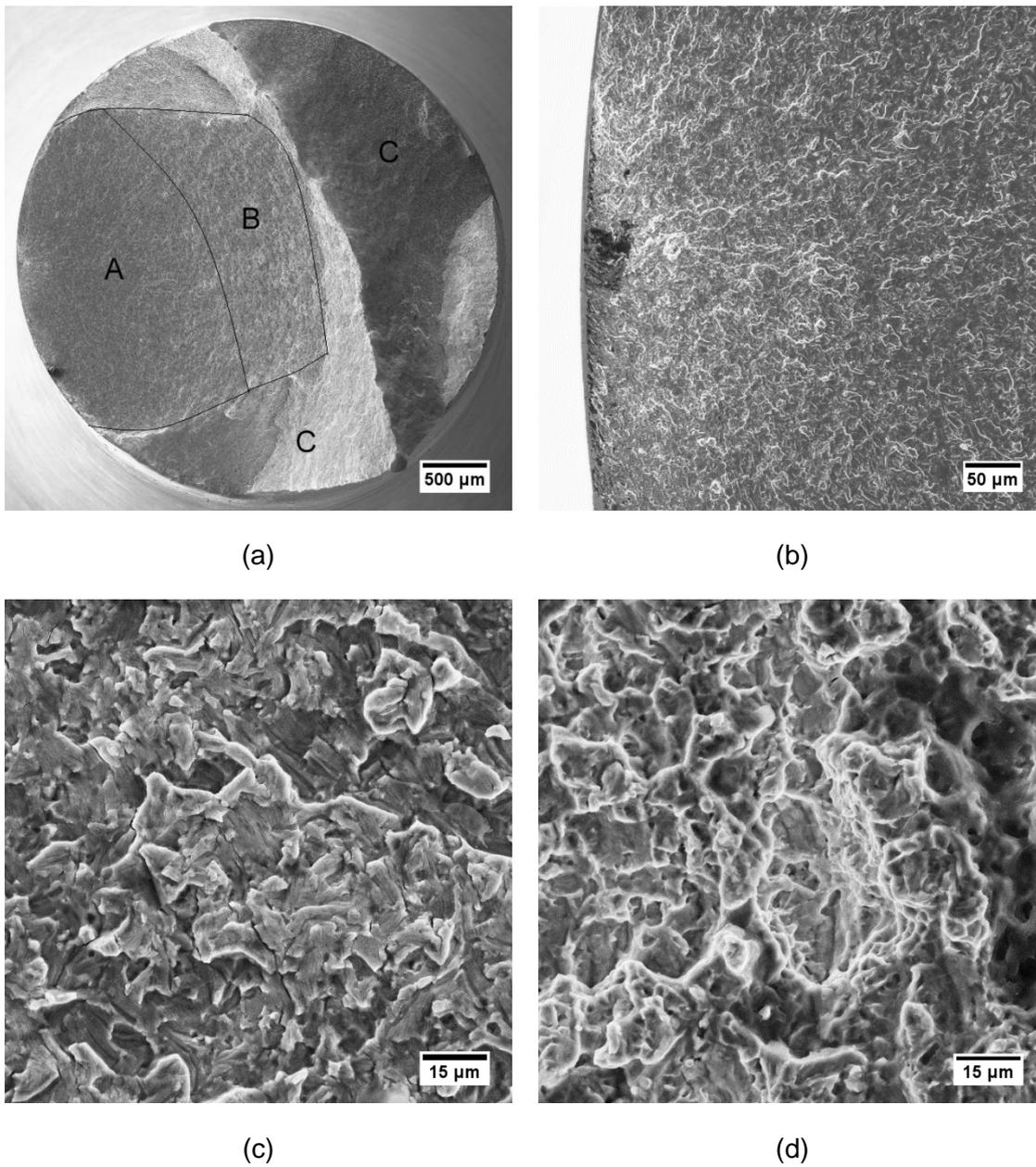


Figura 4.17 - Micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura de um corpo da liga Ti-6Al-7Nb polido após ensaio de fadiga: (a) aspecto geral, (b) região de nucleação da trinca, (c) estrias de fadiga na zona de propagação estável, (d) *dimples* na zona de propagação instável.

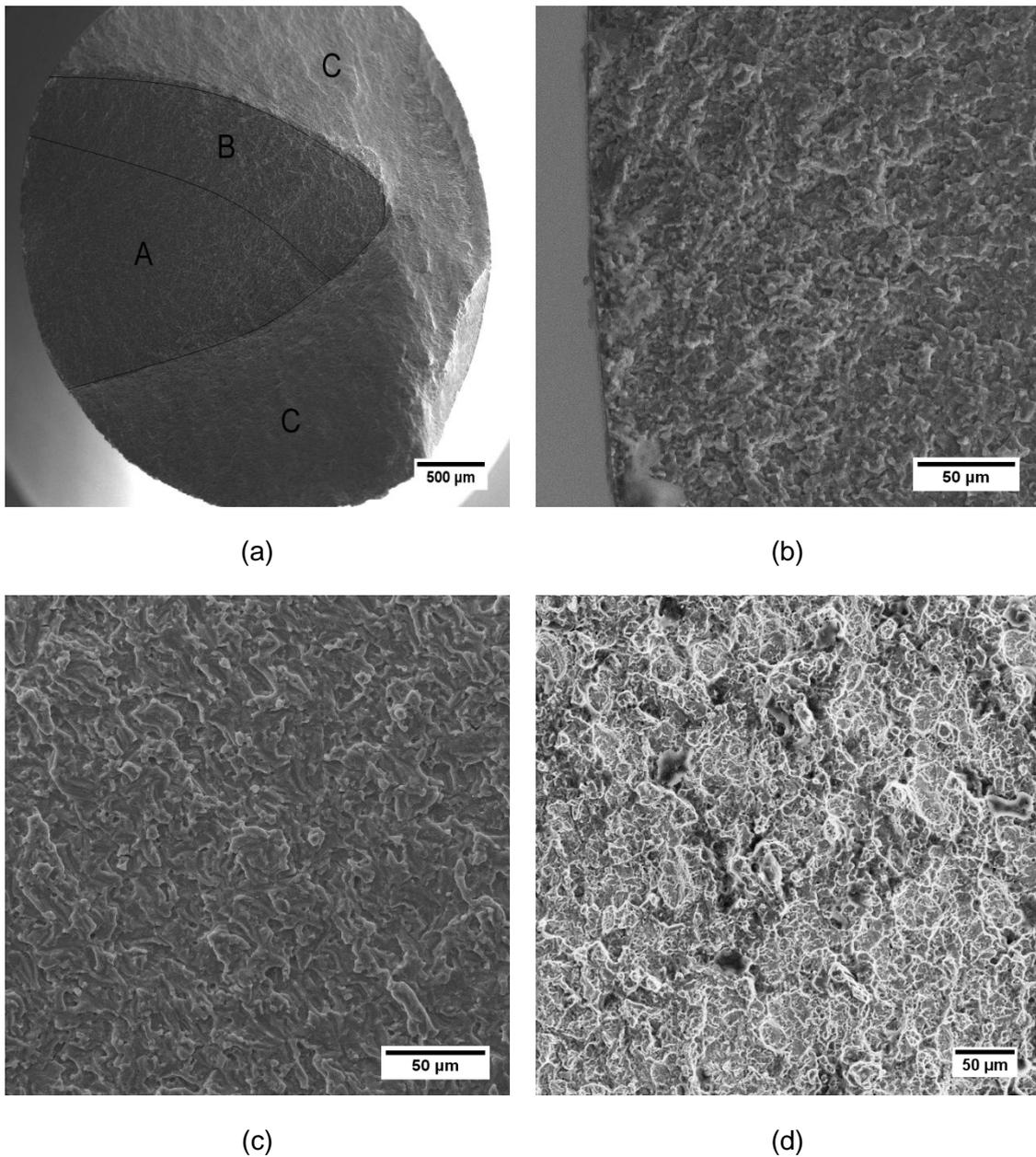


Figura 4.18 - Micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura de um corpo da liga Ti-6Al-7Nb modificado com nanotubos após ensaio de fadiga: (a) aspecto geral, (b) região de nucleação da trinca, (c) zona de propagação estável, (d) *dimples* na zona de propagação instável.

Os resultados favoráveis obtidos pelos ensaios de fadiga, ou seja, a manutenção do limite de resistência à fadiga de alto ciclo de ambas as ligas após a formação de nanotubos em suas superfícies, podem ser atribuídos a diferentes aspectos da camada nanoestruturada.

Sabe-se que um dos fatores superficiais que podem afetar o comportamento em fadiga de um material após a aplicação de uma técnica de modificação de superfície é a espessura da camada modificada, sendo, portanto, fator de avaliação frequente na literatura [12,13,14,33]. Os comprimentos médios dos nanotubos obtidos no presente projeto ($619 \pm 19\text{nm}$ e $1102 \pm 69\text{nm}$ para as ligas Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb, respectivamente) encontram-se em uma pequena escala e são muito menores do que a espessura da camada de óxido ($8\text{-}20\mu\text{m}$) citada por *Apachitei et al.* [33] como prejudicial às propriedades em fadiga, tanto em regime de baixo quanto de alto ciclo, destas ligas. No presente projeto, portanto, assim como concluído por *Campanelli et al.* [14] para a camada de óxido formada através da técnica MAO (*micro-arc oxidation*), os pequenos comprimentos dos nanotubos obtidos após 1h de anodização na superfície das ligas Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb é um dos fatores responsáveis pelo não detrimento das propriedades em fadiga destas ligas após esta modificação de superfície.

Outro fator que pode ter contribuído para a manutenção das propriedades em fadiga das ligas é a existência de uma camada compacta de óxido em contato com o substrato metálico, correspondente à parte inferior completamente fechada dos nanotubos. Tal camada possibilitou uma deformação suficiente para evitar a nucleação de trincas de fadiga.

Na liga Ti-6Al-4V, apesar das cavidades formadas nas regiões correspondentes à fase β poderem ser consideradas como defeitos, sua presença não foi prejudicial ao desempenho em fadiga da liga. Isso ocorre devido ao fato destes defeitos apresentarem pequenas dimensões e, além disso, se encontrarem apenas na camada de óxido, não atingindo o substrato metálico, uma vez que é visível a existência de nanotubos com diâmetros menores abaixo destas cavidades.

Por fim, a natureza amorfa da camada nanoestruturada de óxido formada após o processo de anodização pode ter sido favorável à manutenção das propriedades em fadiga das ligas. Estudos reportam que o óxido de titânio em sua forma anatásio induz tensões residuais compressivas na superfície do substrato, enquanto que em sua forma rutilo induz tensões residuais trativas

[14,33,56]. O campo de tensões gerado pelo anatásio é favorável ao comportamento em fadiga, sendo capaz de atenuar o efeito negativo de um recobrimento frágil de óxido, enquanto que o campo gerado pelo rutilo é desfavorável à fadiga [33]. Portanto, pelo fato da camada de nanotubos ser amorfa, possivelmente ela não induziu nenhum tipo de tensão residual na superfície das ligas, não afetando o comportamento em fadiga das mesmas.

5 CONCLUSÕES

Através do processo de anodização eletroquímica à 20V por 1h em solução aquosa 1M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{F}$ (0,5% m/m), camadas nanoestruturadas de óxido de titânio foram formadas na superfície das ligas Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb. As regiões correspondentes à fase α de ambas as ligas apresentaram comportamentos semelhantes, enquanto que as regiões correspondentes à fase β reagiram de forma distinta ao processo de anodização:

- Nas regiões de fase α de ambas as ligas, estruturas altamente ordenadas de nanotubos de TiO_2 foram obtidas. A principal diferença está relacionada ao comprimento dos nanotubos, $619 \pm 19\text{nm}$ e $1102 \pm 69\text{nm}$, respectivamente para as ligas Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb.
- Nas regiões de fase β da liga Ti-6Al-4V, foi possível observar cavidades e, na parte inferior das mesmas, resquícios de nanotubos. Nas regiões de fase β da liga Ti-6Al-7Nb, por sua vez, formou-se uma camada de óxido com estrutura porosa não tão definida. A diferença de comportamento entre as fases β das ligas está relacionada à diferença de composição química: a fase β da liga Ti-6Al-4V é rica em V, enquanto que a fase β da liga Ti-6Al-7Nb é rica em Nb. Como os óxidos de vanádio apresentam elevada solubilidade, durante o processo de anodização, a camada de óxido formada nas regiões correspondentes à fase β da liga Ti-6Al-4V é parcialmente dissolvida, resultando nas cavidades observadas. Como os óxidos de nióbio são mais resistentes à dissolução, ao invés da formação de nanotubos definidos, ocorre a formação de óxido com estrutura porosa nas regiões de fase β da liga Ti-6Al-7Nb.

Os ensaios de fadiga realizados através do método *staircase* para avaliar uma possível influência da formação dessas camadas de nanotubos de óxido de titânio no comportamento em fadiga de ambas as ligas apresentaram

resultados satisfatórios. A obtenção de nanotubos na superfície das ligas Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb não reduziu o limite à fadiga de alto ciclo destas ligas. Os valores de limite à fadiga para um *run-out* de 5 milhões de ciclos (fadiga de alto ciclo) bem como seu desvio padrão, calculados através do método estatístico de Dixon-Mood, foram: 846MPa \pm 13 MPa para ambas as condições de superfície (polida e modificada com nanotubos) da liga Ti-6Al-4V; 846 MPa \pm 13 MPa para a condição de superfície polida e 825MPa \pm 11 MPa para a condição de superfície modificada com nanotubos da liga Ti-6Al-7Nb (diferença inexpressiva em termos estatísticos). A manutenção dos valores de limite à fadiga das ligas após a formação de arranjos ordenados de nanotubos de TiO₂ em suas superfícies foi atribuído a algumas características desses arranjos, dentre elas:

- A pequena escala em que se encontram os comprimentos médios dos nanotubos, 619 \pm 19nm e 1102 \pm 69nm, para as ligas Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb, respectivamente.
- O aspecto completamente fechado dos nanotubos em sua parte inferior, resultando na existência de uma fina camada compacta de óxido de titânio em contato com o substrato metálico, que corresponde justamente à parte inferior dos nanotubos. Possivelmente, esta camada compacta possibilitou uma deformação suficiente para evitar a nucleação de trincas de fadiga e, devido a sua presença, a camada modificada com nanotubos manteve um comportamento elástico acima do limite de fadiga, permanecendo íntegra após os testes de fadiga.
- A ausência de óxido de titânio em sua forma rutilo. Tal forma promove tensões residuais superficiais trativas, o que seria prejudicial ao comportamento em fadiga.

- Na liga Ti-6Al-4V, o fato das cavidades estarem localizadas apenas na camada de óxido, não atingindo o substrato metálico, uma vez que a dissolução da camada de óxido formada nas regiões correspondentes à fase β foi parcial durante o processo de anodização eletroquímica.

Por fim, nenhum efeito da modificação superficial estudada no presente projeto foi detectado pela análise fractográfica desenvolvida após os ensaios de fadiga, sendo os aspectos de fratura característicos de microestruturas totalmente equiaxiais.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Algumas sugestões para trabalhos futuros:

- Após a anodização eletroquímica com os mesmos parâmetros utilizados no presente projeto, realizar tratamento térmico acima de 500°C a fim de converter o óxido de titânio amorfo em sua forma cristalina rutilo. Realizar ensaios de fadiga pelo método staircase e verificar se essa conversão, que supostamente introduz tensões residuais superficiais trativas, afeta as propriedades em fadiga de alto ciclo das ligas Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb.
- Para uma melhor avaliação do fator responsável pela diferença de comprimento médio dos nanotubos formados nas fases α das ligas Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb, realizar a anodização eletroquímica à 20V porém com duração de 2h (o dobro do tempo utilizado no presente projeto) e avaliar o comprimento médio dos nanotubos formados na fase α de ambas as ligas. Se o comprimento fosse mantido para a liga Ti-6Al-4V, significaria que o mesmo é um comprimento limite (razão formação/dissolução) e confirmaríamos que a dissolução do óxido (devido à presença do vanádio) é o que limita o crescimento dos nanotubos.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MINAGAR, S. et al. A review of the application of anodization for the fabrication of nanotubes on metal implant surfaces. **Acta Biomaterialia**, 8, 2 Abril 2012. 2875-2888.
- [2] PAZOS, L.; CORENGIA, P.; SVOBODA, H. Effect of surface treatments on the fatigue life of titanium for biomedical applications. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, 3, 3 Março 2010. 416-424.
- [3] ROY, ; BERGER, ; SCHMUKI,. TiO₂ Nanotubes: Synthesis and Applications. **Angewandte Chemie International Edition**, n. 50, 2011. 2904-2939.
- [4] KURELLA, A.; DAHOTRE, N. B. Review paper: Surface Modification for Bioimplants: The Role of Laser Surface Engineering. **Journal of Biomaterials Applications**, 20, n. 5, 2005.
- [5] LIU, X.; CHU, P. K.; DING, C. Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. **Materials Science and Engineering R**, 2004. 49–121.
- [6] TOSSATO, L. T. D. **Estudos do crescimento anódico de óxidos e da deposição de apatitas sobre a liga biocompatível Ti-13Nb-13Zr**. Tese de Doutorado do Programa de Pós Graduação em Química da Universidade Federal de São Carlos (PPGQ / UFSCar). São Carlos. 2009.
- [7] GUÉHENNEC, L. et al. Surface treatments of titanium dental implants for rapid osseointegration. **Dental Materials**, v. 23, p. 844 - 854, 2007. ISSN 0109-5641.
- [8] MACAK, J. et al. TiO₂ nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, 11, 2007. 3-18.
- [9] TSUCHIYA, et al. Hydroxyapatite growth on anodic TiO₂ nanotubes. **Journal of Biomedical Materials Research Part A**, 2005. 534-541.
- [10] KUNZE, et al. Time-dependent growth of biomimetic apatite on anodic TiO₂ nanotubes. **Electrochimica Acta**, 53, 2008. 6995-7003.
- [11] SARRAF, et al. Effect of microstructural evolution on wettability and

- tribological behavior of TiO₂ nanotubular arrays coated on Ti-6Al-4V. **Ceramics International**, 41, 2015. 7952–7962.
- [12] POTOMATI, et al. Fatigue Behavior and Physical Characterization of Surface-modified Ti-6Al-4V ELI Alloy by Micro-Arc Oxidation. **Materials Research**, 15, 2012. 305-311.
- [13] LEINENBACH, ; EIFLER,. Fatigue and cyclic deformation behaviour of surface-modified titanium alloys in simulated physiological media. **Biomaterials**, 27, 2006. 1200-1208.
- [14] CAMPANELLI, L. et al. Fatigue behavior of modified surface of Ti-6Al-7Nb and CP-Ti by micro-arc oxidation. **Materials and Design**, 64, 2014. 393-399.
- [15] DOS SANTOS,. **Comportamento Mecânico da liga Ti-6Al-4V com superfície modificada por laser de femtosegundo para uso biomédico**. Tese de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos. [S.l.]. 2012.
- [16] ASTM. F136: Standard Specification for Wrought Titanium-6Aluminum-4Vanadium ELI (Extra Low Interstitial) Alloy for Surgical Implant Applications (UNS R56401). **ASTM International**, 2013.
- [17] ASTM. F1295: Standard Specification for Wrought Titanium-6Aluminum-7Niobium Alloy for Surgical Implant Applications (UNS R56700). **ASTM International** , 2011.
- [18] CHEN, ; THOUAS,. Metallic implant biomaterials. **Materials Science and Engineering R**, 87, 2014. 1-57.
- [19] GEETHA, et al. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review. **Progress in Materials Science**, 54, 2009. 397-425.
- [20] HOEPPNER, W.; CHANDRASEKARAN,. Fretting in orthopaedic implants: a review. **Wear**, 173, 1993. 189-197.
- [21] NAVARRO, et al. Biomaterials in orthopaedics. **Journal of the Royal Society**, 5, 2008. 1137-1158.
- [22] CALLISTER JR., W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais Uma Introdução**. 7ª Edição. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

- [23] LUTJERING, G.; WILLIAMS, J. C. **Titanium**. 2^a. ed. [S.l.]: Springer, 2007. ISBN 1619-0181.
- [24] LEYENS , ; PETERS,. **Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications**. Weinheim: WILEY-VCH, 2003. 513 p.
- [25] LONG, ; RACK, J. Titanium alloys in total joint replacementDa materials science perspective. **Biomaterials**, 19, 1998. 1621-1639.
- [26] RACK, J.; QAZI, J.. Titanium alloys for biomedical applications. **Materials Science and Engineering C** , 26 , 2006. 1269 – 1277.
- [27] ASTM. F620: Standard Specification for Titanium Alloy Forgings for Surgical Implants in the Alpha Plus Beta Condition. **ASTM International**, West Conshohocken, 2011.
- [28] PEGUEROLES, M. et al. The influence of blasting and sterilization on static and time-related wettability and surface-energy properties of titanium surfaces. **Surface & Coatings Technology** , 202, 2008. 3470–3479.
- [29] BARTULI, C. et al. Thermal spraying to coat traditional ceramic substrates: Case studies. **Journal of the European Ceramic Society**, 2007. 1615–1622.
- [30] YIN, Z.; TAO, S.; ZHOU, X. Effect of the thickness on properties of Al₂O₃ coatings deposited by plasma spraying. **Materials Characterization**, v. 62, p. 90 – 93, 2011. ISSN 1044-5803.
- [31] BAUER, et al. Size selective behavior of mesenchymal stem cells on ZrO₂ and TiO₂ nanotube arrays. **Integrative Biology**, 1, 2009. 525–532.
- [32] PARK, et al. Nanosize and Vitality: TiO₂ Nanotube Diameter Directs Cell Fate. **Nano Letters**, 7, 2007. 1686-1691.
- [33] APACHITEI, et al. Fatigue response of porous coated titanium biomedical alloys. **Scripta Materialia**, 61 , 2009. 113–116.
- [34] ASM Handbook: Fatigue and Fracture. **ASM International**, 19, 1996.
- [35] ASTM: A Guide for Fatigue Testing and the Statistical Analysis of Fatigue Data. **American Society for Testing and Materials**, Philadelphia, 1916.
- [36] DIETER, G. E. **Mechanical Metallurgy**. New York, EUA: McGraw-Hill Book

Company, 1976.

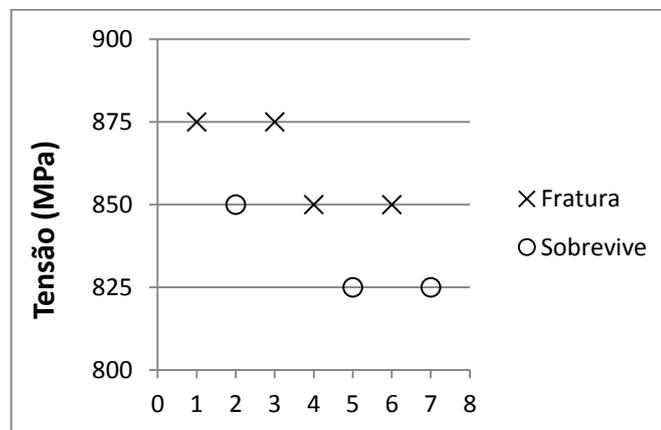
- [37] ISO 12107: Metallic materials — Fatigue testing — Statistical planning and analysis of data. **ISO**, Geneva, 2012.
- [38] MORRISSEY, ; NICHOLAS,. Staircase testing of a titanium alloy in the gigacycle regime. **International Journal of Fatigue**, 28 , 2006. 1577–1582.
- [39] DIXON, J.; MOOD,. A Method for Obtaining and Analyzing Sensitivity Data. **Journal of the American Statistical Association**, 43, n. 241, 1948. 109-126.
- [40] LIN, S.-K.; LEE, Y.-L.; LU, M.-W. Evaluation of the staircase and the accelerated test methods for fatigue limit distributions. **International Journal of Fatigue**, 23, 2001. 75–83.
- [41] ZHAO, Y. ; YANG,. Probabilistic measurements of the fatigue limit data from a small sampling up-and-down test method. **International Journal of Fatigue**, 30 , 2008. 2094–2103.
- [42] ASTM E8/E8M: Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials. **ASTM International** , 2015.
- [43] ASTM. E466: Standard Practice for Conducting Force Controlled Constant Amplitude Axial Fatigue Tests of Metallic Materials. **ASTM International**, 2015.
- [44] MACAK, J. M. et al. Self-organized nanotubular oxide layers on Ti-6Al-7Nb and Ti-6Al-4V formed by anodization in NH₄F solutions. **J Biomed Mater Res 75A**, 2005. 928–933.
- [45] LUO , B. et al. Fabrication and characterization of self-organized mixed oxide nanotube arrays by electrochemical anodization of Ti-6Al-4V alloy. **Materials Letters**, 62, 2008. 4512–4515.
- [46] MATYKINA , E. et al. Morphologies of nanostructured TiO₂ doped with F on Ti-6Al-4V alloy. **Electrochimica Acta**, 56, 2011. 2221–2229.
- [47] YASUDA, ; SCHMUKI,. Control of morphology and composition of self-organized zirconium titanate nanotubes formed in (NH₄)₂SO₄/NH₄F electrolytes. **Electrochimica Acta**, 52, 2007. 4053–4061.

- [48] LEINENBACH, C.; FLECK, C.; EIFLER, D. Characterization of mechanically induced surface damage on the implant alloy TiAl6Nb7 in quasi-physiological media. **Materialwissenschaft und Werkstofftechnik**, 33, 2002. 442-447.
- [49] OLIVEIRA , T. C.; VERDÉRIO, ; BOLFARINI,. Obtaining self-organized nanotubes on biomedical Ti–Mo alloys. **Electrochemistry Communications**, 35, 2013. 139–141.
- [50] ALBU, et al. Formation of Double-Walled TiO₂ Nanotubes and Robust Anatase Membranes. **Advanced Materials**, 20, 2008. 4135–4139.
- [51] KAVEI, ; NAKARUK, ; SORRELL,. Equilibrium State of Anatase to Rutile Transformation for Titanium Dioxide Film Prepared by Ultrasonic Spray Pyrolysis Technique. **Materials Sciences and Applications**, 2, 2011. 700-705.
- [52] NARAYANAN, R.; KWON, T.; KIM, K. TiO₂ nanotubes from stirred glycerol/NH₄F electrolyte: Roughness, wetting behavior and adhesion for implant applications. **Materials Chemistry and Physics**, 117, 2009. 460-464.
- [53] BAHARLOO, ; TEXTOR, ; BRUNETTE, D. M. Substratum roughness alters the growth, area, and focal adhesions of epithelial cells, and their proximity to titanium surfaces. **Journal of Biomedical Materials Research Part A**, 74, 2005. 12-22.
- [54] KIM, H. J. et al. Varying Ti-6Al-4V surface roughness induces different early morphologic and molecular responses in MG63 osteoblast-like cells. **Journal of Biomedical Materials Research Part A**, 74, 2005. 366-373.
- [55] BAUER, S. et al. Engineering biocompatible implant surfaces Part I: Materials and surfaces. **Progress in Materials Science**, 58, 2013. 261–326.
- [56] KHAN, R. ; YEROKHIN, A. ; MATTHEWS,. Structural characteristics and residual stresses in oxide films produced on Ti by pulsed unipolar plasma electrolytic oxidation. **Philosophical Magazine**, 88 , 2008. 795–807.

APÊNDICE A

Cálculo do limite de resistência à fadiga para a liga Ti-6Al-4V com superfície polida

O gráfico abaixo corresponde ao diagrama tensão x número do corpo de prova construído a partir dos resultados para a liga Ti-6Al-4V com superfície polida. Quatro corpos de prova falharam antes dos 5 milhões de ciclos se completarem e três corpos de prova sobreviveram ao *run-out*; ou seja, o evento de menor frequência foi a sobrevivência.



As fórmulas utilizadas para os cálculos foram as seguintes:

$$\mu_{SC} = S_0 + d \left(\frac{A}{C} \pm \frac{1}{2} \right) \quad (1)$$

Onde μ_{sc} corresponde à média do limite de resistência à fadiga. O sinal + foi utilizado neste caso, pois o evento analisado (de menor frequência) foi a sobrevivência.

$$\sigma_{sc} = 1,62d(D + 0,029), \text{ se } D \geq 0,3 \quad (2)$$

ou

$$\sigma_{sc} = 0,53d, \text{ se } D < 0,3 \quad (3)$$

onde,

$$A = \sum_{i=1}^l i f_i \quad (4)$$

$$B = \sum_{i=1}^l i^2 f_i \quad (5)$$

$$C = \sum_{i=1}^l f_i \quad (6)$$

$$D = \frac{BC - A^2}{C^2} \quad (7)$$

σ_{sc} corresponde ao desvio padrão do limite de resistência à fadiga; i corresponde ao nível de tensão, sendo igual a zero para o menor nível de tensão no qual ocorre o evento de menor frequência, neste caso 825 MPa; e f_i corresponde ao número de eventos (sobrevivência) em cada nível de tensão i . Os valores de i , f_i , $i \cdot f_i$ e $i^2 \cdot f_i$ para cada nível de tensão para o cálculo de A, B, C e D estão apresentados na tabela abaixo.

Tensão máxima (MPa)	i	f_i	$i \cdot f_i$	$i^2 \cdot f_i$
875	2	0	0	0
850	1	1	1	1
825	0	2	0	0
SOMA	3	3	1	1
		C	A	B

Os valores de A, B e C calculados foram, respectivamente, 1, 1 e 3.

O valor de D calculado foi igual a 0,22.

O limite de resistência à fadiga (μ_{sc}) calculado foi igual à 845 MPa. S_o utilizado na equação 1 foi igual à 825 (menor nível de tensão em que ocorre o evento de menor frequência), e d igual à 25 (valor do *stress step* utilizado).

Como D foi menor que 0.3, a equação utilizada para o cálculo do desvio padrão do limite de resistência à fadiga (σ_{sc}) foi a equação 3. O valor de σ_{sc} calculado foi igual a 13 MPa.