

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

AVALIAÇÃO DO EFEITO COMBINADO DE TRATAMENTO SUPERFICIAL À  
LASER E PASSIVAÇÃO NO LIMITE DE FADIGA EM FLEXÃO DA LIGA  
COMERCIAL TI-6AL-4V ELI

Eduardo Henrique Silva Wolf

São Carlos-SP  
2025

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

**AVALIAÇÃO DO EFEITO COMBINADO DE TRATAMENTO SUPERFICIAL À  
LASER E PASSIVAÇÃO NO LIMITE DE FADIGA EM FLEXÃO DA LIGA  
COMERCIAL TI-6AL-4V ELI**

Eduardo Henrique Silva Wolf

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

Orientador: Dr. Carlos Alberto Della Rovere

Coorientadora: Dra. Danielle Cristina Camilo Magalhães

São Carlos-SP

2025

VITAE

Bacharel em Engenharia Mecânica pela Escola de Engenharia de Piracicaba  
(2015).



# 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

---

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Eduardo Henrique Silva Wolf, realizada em 22/05/2025.

### Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Carlos Alberto Della Rovere (UFSCar)

Prof. Dr. José Eduardo Spinelli (UFSCar)

Prof. Dr. Anibal de Andrade Mendes Filho (UFABC)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, primeiramente.

Ao professor Carlos Alberto Della Rovere, pela orientação, suporte e principalmente pela confiança.

A minha coorientadora Danielle Cristina Camilo Magalhães, pela coorientação, suporte, paciência e pelos valiosos ensinamentos durante as práticas laboratoriais.

Ao professor José Eduardo Spinelli, pelos ensinamentos durante a avaliação na banca de qualificação.

À minha família, pelo apoio e incentivo durante as etapas da minha vida acadêmica.

À minha esposa Aline Tais Duarte Wolf, pelo companheirismo e suporte em todas as etapas da minha vida acadêmica.

Aos professores do DEMa e do PPGCEM, pelo conhecimento compartilhado durante as aulas.

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

## RESUMO

A irradiação a laser é uma tecnologia amplamente utilizada para a modificação da superfície de implantes de ligas de titânio, permitindo sua identificação e rastreabilidade. Este processo aquece localmente a superfície da liga, gerando uma camada escura de óxido. A passivação subsequente com ácido nítrico é comumente aplicada para reduzir a reatividade e aumentar a resistência à corrosão. No entanto, a combinação desses tratamentos representa um desafio significativo na indústria, devido à variedade de parâmetros que afetam a topografia e microestrutura das superfícies. Neste contexto, o objetivo deste projeto foi avaliar o efeito combinado de um tratamento de superfície por irradiação com laser Nd:YAG e passivação com ácido nítrico no limite de fadiga da liga Ti-6Al-4V ELI. Foram utilizados ensaios de fadiga por flexão em 4 pontos, aplicando o valor de limite à fadiga em 1 milhão de ciclos, definido conforme norma ASTM F382:17. A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para caracterizar as superfícies irradiadas e fraturadas para estabelecer uma correlação entre a modificação superficial e o limite de fadiga. Os resultados mostraram que o limite de fadiga de 615 MPa para a condição polida e passivada foi mantido em comparação com a condição polida. Após a irradiação, observou-se uma redução de 58,5% no limite de fadiga, atingindo 255 MPa. Por fim, a passivação após a irradiação resultou em um aumento de 47,1% em relação à condição irradiada 375 MPa. O aumento do limite de fadiga de 255 para 375 MPa após a passivação pode ser atribuído a redução da rugosidade superficial ( $R_a$  e  $R_z$ ), reduzindo a concentração de tensões e retardando a propagação de trincas. A importância desses resultados reside na otimização de tratamentos superficiais para implantes de titânio, visando melhorar sua durabilidade e desempenho em aplicações biomédicas.

**Palavras-chave:** Irradiação a laser Nd:YAG; Liga Ti-6Al-4V ELI; Modificação de superfície; Resistência à fadiga; Ensaios de fadiga; Caracterização superficial; Propagação de trincas

## ABSTRACT

### ASSESSMENT OF THE COMBINED EFFECT OF LASER SURFACE TREATMENT AND PASSIVATION ON THE FATIGUE LIMIT UNDER FLEXURE OF THE COMMERCIAL ALLOY TI-6AL-4V ELI

Laser irradiation is a widely used technology for the surface modification of titanium alloy implants, enabling their identification and traceability. This process locally heats the alloy surface, generating a dark oxide layer. Subsequent passivation with nitric acid is commonly applied to reduce reactivity and enhance corrosion resistance. However, the combination of these treatments represents a significant challenge in the industry due to the variety of parameters affecting surface topography and microstructure. In this context, the objective of this project was to evaluate the combined effect of a surface treatment using Nd:YAG laser irradiation and nitric acid passivation on the fatigue limit of Ti-6Al-4V ELI alloy. The four-point bending fatigue tests was employed, applying the fatigue limit value at 1 million cycles defined according to ASTM F382:17 standard. Scanning electron microscopy (SEM) was used to characterize the irradiated and fractured surfaces to establish a correlation between surface modification and fatigue limit. The results showed that the fatigue limit of 615 MPa for the polished and passivated condition was maintained compared to the polished condition. After irradiation, a 58,5% reduction in the fatigue limit was observed, reaching 255 MPa. Finally, passivation after irradiation resulted in a 47,1% increase compared to the irradiated condition, reaching 375 MPa. The increase in fatigue limit from 255 to 375 MPa after passivation can be attributed to the reduction in surface roughness (Ra and Rz), reducing stress concentration and delaying crack propagation. The significance of these results lies in the optimization of surface treatments for titanium implants, aiming to improve their durability and performance in biomedical applications.

**Keywords:** Nd:YAG laser irradiation; Ti-6Al-4V ELI alloy; Surface modification; Fatigue resistance; Fatigue tests; Surface characterization; Crack propagation

## ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS .....	ii
RESUMO.....	iii
ABSTRACT .....	iv
ÍNDICE DE ASSUNTOS .....	v
ÍNDICE DE TABELAS .....	vii
ÍNDICE DE FIGURAS .....	ix
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xiii
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Objetivos.....	3
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	5
2.1 Implantes Ortopédicos Fabricados em Ligas de Titânio .....	5
2.1.1 Ligas de Titânio Alfa ( $\alpha$ ).....	5
2.1.2 Ligas de Titânio Beta ( $\beta$ ).....	7
2.1.3 Ligas de Titânio Alfa-Beta ( $\alpha$ - $\beta$ ).....	8
2.1.4 Propriedades Mecânicas das Ligas de Titânio .....	11
2.1.5 Biocompatibilidade das Ligas de Titânio.....	15
2.2 Tratamento por irradiação em Ligas de Titânio .....	16
2.2.1 Rugosidade Superficial da Liga de Titânio após a Irradiação a Laser ..	23
2.2.2 Morfologia e Composição Superficial da Liga de Titânio após a Irradiação a Laser .....	26
2.2.3 Tensão Residual Superficial da Liga de Titânio após a Irradiação a Laser .....	28
2.3 Passivação em Ligas de Titânio .....	29
2.4 Fadiga em Ligas de Titânio.....	35
2.4.1 Princípios Fundamentais de Fadiga em Metais e Ligas.....	35
2.4.2 Influência da Rugosidade Superficial de Ligas de Titânio na Resistência à Fadiga .....	38
3 MATERIAIS E MÉTODOS .....	48
3.1 Matéria-prima.....	49

3.2	Preparação das Amostras .....	50
3.2.1	Usinagem.....	50
3.2.2	Polimento.....	52
3.3	Irradiação a Laser das amostras .....	54
3.4	Passivação das amostras .....	57
3.5	Caracterização das Superfícies modificadas .....	58
3.5.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	58
3.5.2	Medição da Rugosidade Superficial (Rugosímetro).....	59
3.6	Caracterização da Matéria-Prima .....	59
3.6.1	Ensaio de Tração.....	59
3.7	Ensaio de Fadiga.....	60
3.8	Análise da Fratura .....	63
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	64
4.1	Caracterização microestrutural e mecânica da liga Ti-6Al-4V ELI .....	64
4.2	Caracterização das Superfícies Modificadas .....	65
4.3	Ensaio de Fadiga por Flexão 4 pontos.....	73
4.4	Análise da Fratura .....	77
5	CONCLUSÕES.....	83
6	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	85
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	86

## ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
<b>Tabela 2.1:</b> Elementos estabilizadores de $\alpha$ e $\beta$ das ligas de titânio [13] .....	9
<b>Tabela 2.2:</b> Propriedades mecânicas de ligas de titânio para aplicações biomédicas [4,16,17] .....	12
<b>Tabela 2.3:</b> Dados de resistência à fadiga de ligas de titânio, aços inoxidáveis e ligas de Co-Cr para aplicações biomédicas, obtidos por testes de fadiga uniaxiais [19] .....	14
<b>Tabela 2.4:</b> Classificação de biomateriais com base em sua interação com o tecido adjacente [4] .....	15
<b>Tabela 2.5:</b> Tipo de ensaio versus número mínimo de amostras [35] .....	37
<b>Tabela 2.6:</b> Tipo de ensaio versus número mínimo de amostras [9] .....	38
<b>Tabela 2.7:</b> Resultados de Rugosidade no estudo de Potomati et al. [36] .....	42
<b>Tabela 2.8:</b> Resultados de Rugosidade no estudo de Claros et al. [37]. .....	44
<b>Tabela 3.1:</b> Propriedades mecânicas e composição química no certificado de conformidade da matéria-prima (chapa Ti-6Al-4V ELI). .....	49
<b>Tabela 3.2:</b> Parâmetros de processo para polimento no tamboreador rotativo. ....	53
<b>Tabela 3.3:</b> Parâmetros para Irradiação a Laser das amostras .....	56
<b>Tabela 3.4:</b> Valores de momento e tensão aplicados nas amostras.....	62
<b>Tabela 4.1:</b> Propriedades mecânicas da liga Ti-6Al-4V ELI com superfície tratada. ....	65
<b>Tabela 4.2:</b> Porcentagem média em peso de cada elemento da análise da linha de varredura EDS (percentual em peso %m/m).....	71
<b>Tabela 4.3:</b> Resultados dos parâmetros de rugosidade .....	73
<b>Tabela 4.4:</b> Resultados do Ensaio de Fadiga por Flexão em 4 pontos das amostras do grupo #1 .....	74
<b>Tabela 4.5:</b> Resultados do Ensaio de Fadiga por Flexão em 4 pontos das amostras do grupo #2 .....	74
<b>Tabela 4.6:</b> Resultados do Ensaio de Fadiga por Flexão em 4 pontos das amostras do grupo #3 .....	74

<b>Tabela 4.7:</b> Resultados dos parâmetros de rugosidade versus limite de resistência à fadiga das amostras para $1 \times 10^6$ ciclos.....	75
--	----

## ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
<b>Figura 2.1:</b> Diagrama de fases tridimensional esquemático para classificar as ligas de titânio [12] .....	10
<b>Figura 2.2:</b> Diferentes microestruturas que podem ser produzidas na liga Ti-6Al-4V: (a) lamelar e (b) equiaxial [12] .....	11
<b>Figura 2.3:</b> Relação entre as microestruturas da superfície de MgO-PSZ não tratada e tratada com laser de CO <sub>2</sub> em várias densidades de potência, apresentando a adesão celular relativa, o ângulo de contato do glicerol, a rugosidade superficial, o teor de O <sub>2</sub> e a energia superficial ( $\gamma$ ) [4]. .....	18
<b>Figura 2.4:</b> Micrografias eletrônicas de varredura das morfologias induzidas por laser obtidas com uma energia de pulso de 7,8 mJ e uma distância alvo-lente de: (a) 91; (b) 94; (c) 96; (d) 98; (e) 100; e (f) a 100 mm com uma energia de pulso de laser de 5,7 mJ [18] .....	21
<b>Figura 2.5:</b> Perfis de superfície de morfologias induzidas por laser em uma energia de pulso de 7,8 mJ e uma distância alvo-lente de: (a) 91; (b) 96; (c) 98; (d) 100; (e) a 100 mm com uma energia de pulso de laser de 5,7 mJ; e (f) 9,0 mJ [18] .....	21
<b>Figura 2.6:</b> A cineforma divide o feixe de laser em uma matriz de 290 pontos [26]. .....	22
<b>Figura 2.7:</b> Micrografia eletrônica de varredura do implante em forma de parafuso e (b) micropadrão gerado nos flancos do parafuso usando a técnica de padronização a laser baseada em cineforma [26].....	23
<b>Figura 2.8:</b> Variação de rugosidade com densidade de energia por pulso [27]	24
<b>Figura 2.9:</b> Durante o processo de irradiação a laser, uma pluma se forma sobre a superfície. Essa pluma compreende moléculas de substrato, íons e gás ambiente e protege o substrato do feixe de laser recebido. Em intensidades de laser mais altas, essa pluma explode e ondulações são formadas na superfície. [27] .....	24
<b>Figura 2.10:</b> Micrografia eletrônica de varredura da seção transversal de um sulco, ilustrando a presença de microestruturas refinadas [5].....	25

<b>Figura 2.11:</b> Espectro de difração de raios X (DRX) das amostras de titânio irradiadas em diferentes condições [5].....	27
<b>Figura 2.12:</b> Micrografias da seção transversal da camada de óxido de titânio (Amostra A2) e análise EDS em diferentes zonas amostrais [5].....	28
<b>Figura 2.13:</b> Vista da superfície MEV da amostra laminada, polida e depois passivada (solução de HNO <sub>3</sub> -HF (20% em volume), 20°C, 200s) mostrando pites (indicados por setas) e fase beta (regiões claras) [8].....	31
<b>Figura 2.14:</b> Mapeamento de superfície SPM e perfil de amostra polida e depois decapada (solução de HNO <sub>3</sub> -HF (20% em volume), 20 °C, 200 s) mostrando um pite [8].....	32
<b>Figura 2.15:</b> Micrografias por MEV mostrando a rugosidade superficial do material Ti-6Al-4V: (a) como discos usinados; (b) discos jateados com óxido de alumínio; (c) discos jateados após passivação com óxido nítrico. Ampliação original: 500x, 1000x e 1000x, respectivamente [31].....	34
<b>Figura 2.16:</b> Amplitude de tensão (S) em função do logaritmo do número de ciclos até a falha por fadiga (N) para (a) um material que exibe limite de resistência à fadiga e (b) um material que não exibe limite de resistência à fadiga [32].....	36
<b>Figura 2.17:</b> Dados S-N de amostras de Ti6Al4V testadas em fadiga, testadas com diferentes conjuntos de parâmetros de marcação a laser (# 1–4) e sem marcação a laser [9].....	40
<b>Figura 2.18:</b> Micrografias MEV de CP-Ti fraturado após marcação a laser com conjunto de parâmetros #4 e ensaio de fadiga a 420 MPa [9].....	41
<b>Figura 2.19:</b> Curvas S-N para o polido e a superfície modificada pelo tratamento a laser [36].....	42
<b>Figura 2.20:</b> Micrografias MEV da superfície de fratura após testes de fadiga: amostra tratada a laser na imagem da esquerda e amostra polida na imagem da direita. Cada seta indica um local de nucleação de trinca [36].....	43
<b>Figura 2.21:</b> Gráfico dos resultados dos ensaios de fadiga aplicando o método de Dixon e Mood para: (a) Ti64-P; (b) Ti64-AEAT [37]. .....	45
<b>Figura 2.22:</b> Superfície de fratura adjacente à região de nucleação de trinca de um corpo de prova polido após ensaio de fadiga em escada: vista da superfície	

fraturada (a); região da nucleação da trinca (b); visualização da superfície fraturada e superfície polida, evidenciando a região da nucleação da trinca (c) [37] .....	46
<b>Figura 2.23:</b> Superfície de fratura adjacente ao ponto de nucleação da trinca de uma amostra tratada após ensaio de fadiga em escada: vista da superfície fraturada (a); região da nucleação da trinca (b); visualização da superfície fraturada, evidenciando a região da nucleação da trinca (c) [37] .....	47
<b>Figura 3.1:</b> Fluxograma utilizado para superfície polida e gravada a laser do Ti-6Al-4V, contendo todas as atividades desenvolvidas no trabalho .....	48
<b>Figura 3.2:</b> Usinagem dos corpos de prova no equipamento CNC. ....	51
<b>Figura 3.3:</b> Geometria e dimensões dos corpos de prova usinados para ensaio de tração uniaxial (dimensões em milímetros). ....	51
<b>Figura 3.4:</b> Geometria e dimensões dos corpos de prova para o ensaio de fadiga por flexão em 4 pontos (dimensões em milímetros). ....	52
<b>Figura 3.5:</b> Polimento mecânico das amostras no tamboreador rotativo.....	53
<b>Figura 3.6:</b> Região da Superfície que foi irradiada a laser (dimensões em milímetros).....	54
<b>Figura 3.7:</b> Irradiação a Laser das amostras de Ti-6Al-4V ELI.....	55
<b>Figura 3.8:</b> Varredura utilizada no processo de irradiação a laser .....	55
<b>Figura 3.9:</b> Passivação das amostras em solução de ácido nítrico com titulação de 20% durante 30 minutos.....	57
<b>Figura 3.10:</b> Direções das medições de rugosidade nas superfícies das amostras.....	59
<b>Figura 3.11:</b> Ensaio de tração para caracterização na máquina Instron modelo 5585H.....	60
<b>Figura 3.12:</b> Configuração do ensaio de fadiga em flexão em 4 pontos (dimensões em milímetros). ....	61
<b>Figura 4.1:</b> Micrografia da liga Ti-6Al-4V .....	64
<b>Figura 4.2:</b> Micrografias MEV, com detector de Elétrons Retroespalhados (BSED) na superfície modificada de: (a) Amostra do grupo #1, (b) Amostra do grupo #2 e (c) Amostra do grupo #3.....	66

<b>Figura 4.3:</b> Micrografia de superfície modificada e seções transversais obtidas por MEV, com detector de Elétrons Retroespalhados (BSED) de: a) Amostra do grupo #2 a) Amostra do grupo #3, obtidas sem ataque químico.....	68
<b>Figura 4.4:</b> Perfil de intensidade dos elementos ao longo da linha de varredura (MEV-EDS) de: a) Amostra do grupo #2 e b) Amostra do grupo #3.....	70
<b>Figura 4.5:</b> Gráfico do comportamento em fadiga com indicação de run-out para Amostras dos grupos #1, #2 e #3 .....	75
<b>Figura 4.6:</b> Micrografias MEV da superfície de fratura do grupo #1 após ensaio de fadiga a 735 MPa: (a) aparência geral, (b) região de nucleação de trinca e (c) defeito iniciador de nucleação de trinca. ....	79
<b>Figura 4.7:</b> Micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura do grupo #2 após ensaio de fadiga a 735 MPa: (a) aspecto geral, (b) região de nucleação de trinca, (c) zona de fratura final (de propagação de trinca instável) e lábios de cisalhamento, (d) defeito iniciador de nucleação de trinca.....	80
<b>Figura 4.8:</b> Micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura do grupo #3 após ensaio de fadiga a 735 MPa: (a) aparência geral, (b) região de nucleação de trincas, (c) estrias de fadiga na zona de propagação estável e defeitos iniciadores de nucleação de trincas na extremidade esquerda, e (d) estrias de fadiga na zona de propagação estável e defeitos iniciadores de nucleação de trincas na extremidade direita. ....	81

## SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

<b>AFM</b>	Atomic Force Microscopy
<b>ASTM</b>	American Standard for Testing of Materials
$\alpha$	Alfa
$\beta$	Beta
<b>DRX</b>	Difração de raios X
<b>BSED</b>	Detector de Elétrons Retroespalhados (Backscattered Electron Detector)
<b>E</b>	Módulo de elasticidade
<b>EDS</b>	Energy dispersive spectroscopy (espectroscopia por dispersão de energia)
<b>ELI</b>	Extra-Low Interstitial
<b>ISO</b>	International Organization Standardization
<b>MO</b>	Microscopia óptica
<b>LCE</b>	Laboratório de Caracterização Estrutural
<b>LFC</b>	Low Fatigue Cycle
<b>LRT</b>	Limite de resistência à tração
<b>MEV</b>	Microscopia eletrônica de varredura
<b>MP</b>	Matéria prima
<b>Nf</b>	Número de ciclos até a fratura
$\Delta\sigma$	Incremento de tensão (stress step)
$\sigma_{0.2}$	Limite de escoamento
$\sigma_{Fmin}$	Tensão mínima atingida no ensaio, na qual nenhuma amostra se rompeu
$\sigma_{Fm}$	Resistência à fadiga de alto ciclo à $10^6$ ciclos
<b>wt%</b>	Percentual em peso (weight percent)
$\Delta$	delta
$\mu$	micron
<b>HC</b>	Hexagonal compacta
<b>CCC</b>	Cúbica de corpo centrado
<b>NO</b>	Óxido Nítrico
<b>min</b>	Minutos
<b>Ra</b>	Rugosidade Média Aritmética (Valor médio aritmético das variações da altura do perfil em relação à linha média em uma extensão de amostragem)
<b>Rz</b>	Altura Máxima do Perfil (Média aritmética das cinco maiores distâncias entre os picos e vales consecutivos ao longo do comprimento de avaliação)
<b>#1</b>	Grupo de Amostras Polidas e Passivadas
<b>#2</b>	Grupo de Amostras Polidas e Irradiadas a Laser
<b>#3</b>	Grupo de Amostras Polidas, Irradiadas a Laser e Passivadas
<b>UDI</b>	Identificação única do dispositivo

## 1 INTRODUÇÃO

O campo dos biomateriais emergiu significativamente desde a primeira reunião dedicada ao tema na *Clemson University*, na Carolina do Sul, nos Estados Unidos da América, em 1969, consolidando-se como uma disciplina na intersecção entre Ciência dos Materiais, Medicina e Engenharia. Biomateriais são definidos como materiais artificiais ou naturais usados na fabricação de implantes, com o principal propósito de substituir estruturas biológicas perdidas ou comprometidas, visando à restauração da forma e função [1].

Na concepção de Long et al. [2], o aprofundamento no tema de biomateriais se faz necessário, especialmente no contexto dos implantes ortopédicos, que demandam materiais com propriedades específicas. Materiais como aço inoxidável 316L, ligas de cromo-cobalto e ligas à base de titânio são comumente utilizados, embora apresentem desafios relacionados ao alto módulo de elasticidade em comparação aos ossos e biocompatibilidade reduzida [2]. Essas limitações podem resultar em falhas após uso prolongado, indicando a necessidade constante de aprimoramento nos biomateriais e suas características superficiais [2,3].

Sob o ponto de vista nos estudos de Wang [3] e Kurella et al. [4], uma abordagem para melhorar as propriedades dos biomateriais concentra-se na engenharia de superfície. A superfície de um material, que está sujeita a vários estímulos externos, tem um papel importante em seu desempenho. Corrosão, oxidação, desgaste e fadiga são fenômenos de degradação que começam na superfície, levando a operações de revisão de implantes frequentes [3]. O afrouxamento do implante, vazamento de íons e corrosão são razões atribuídas a essas falhas, tornando a engenharia de superfície uma abordagem promissora para melhorar a funcionalidade e biocompatibilidade dos implantes [4].

A aplicação de tecnologias avançadas, como a irradiação a laser, destaca-se como uma ferramenta fundamental na engenharia de superfície de biomateriais. A irradiação a laser oferece alta densidade de potência, permitindo modificações precisas na micro- e nanoescala. Operações de processamento a laser, como a texturização de superfície, mostram potencial

para melhorar as interações entre o meio biológico e a superfície do biomaterial [9,10]. A utilização do processo de irradiação a laser na microusinagem e na obtenção de estruturas 3D em escalas micrométricas também se apresenta como uma alternativa promissora em relação aos processos de usinagem tradicionais [4].

Estudos anteriores focaram individualmente no tratamento superficial por irradiação a laser e na passivação em ligas de titânio. Moura et al. [5], por exemplo, avaliaram a superfície topográfica e morfológica de amostras da liga de titânio Ti-6Al-4V, modificada por irradiação a laser Nd:YAG com comprimento de onda de 1064 nm e densidade máxima de potência de 6 W. Concluíram que, para se obter uma baixa densidade de micropartículas ou nanopartículas re-solidificadas, os melhores parâmetros de processamento do laser eram: velocidades intermediárias de varredura de 64 a 128 mm/s, alta potência do laser de 1,5 W e o número máximo de passagens do laser ( $n = 16$ ). Em relação à camada de óxido formada, foram formados óxidos de Ti e fase  $\alpha$ -Ti, com espessura da camada de óxido de Ti/ $\alpha$ -Ti de cerca de 1,5  $\mu\text{m}$  [5].

De acordo com Masmoudi et al. [6], o titânio comercialmente puro e suas ligas apresentam uma considerável resistência à corrosão, bem como elevada resistência específica e biocompatibilidade. A excelente resistência à corrosão se deve ao filme passivo estável (espessura de 1 a 4 nm) que se forma espontaneamente na superfície durante o processo de passivação com ácido nítrico, criando uma barreira entre o meio fisiológico (tecidos e sangue) e o substrato da liga. Além da resistência à corrosão, outro efeito da passivação utilizando ácido nítrico na camada superficial do Ti-6Al-4V é a alteração topográfica da superfície em microescala, contribuindo diretamente com a vida em fadiga do implante durante seu uso [6-8].

Nessa mesma direção, Vermesse et al. [8] afirma que a passivação com ácido nítrico pode aumentar significativamente a vida útil do material em condições de carregamento mecânico, pois a rugosidade superficial é diminuída. Não foram observadas mudanças significativas na microestrutura formada por grãos equiaxiais, entre o núcleo e a superfície da amostra. Além disso, a fase Ti- $\alpha$  apresentou dissolução química preferencial. Os resultados

obtidos para as características de rugosidade (tais como Ra, Rz e o fator Kt local) mostraram ainda maiores modificações, embora AFM MEV revelassem padrões aleatórios de superfície local, isto é, poços com cerca de 400 nm de profundidade [8].

Henriksen et al. [9] apresentaram resultados de limite de fadiga para a liga de titânio Ti-6Al-4V após o processo de irradiação a laser. A topografia também foi avaliada para cada parâmetro de densidade de potência do laser utilizado no estudo. Concluiu-se que a oxidação e a formação de trincas e, portanto, a redução da resistência à fadiga, podem ser afetadas pelos parâmetros do laser. Entretanto, a energia do laser somado com a fusão localizada, provavelmente resultaram em trincas superficiais mais profundas e, portanto, em uma redução mais acentuada no limite de fadiga [9].

No que diz respeito às tensões residuais geradas pelos processos de irradiação a laser, Jądzewska et al. [10] realizaram medições de tensão residual de titânio grau IV e ligas de titânio Ti-6Al-4V e Ti-13Nb-13Zr, após o processo de tratamento superficial por irradiação a laser. Os resultados mostraram aumentos de tensões residuais após o tratamento por irradiação a laser das amostras, o maior valor foi encontrado para a liga Ti-6Al-4V em 6,7 GPa e o menor para o titânio puro grau IV em 3,7 GPa [10].

Contudo, a combinação de diferentes modificações superficiais e sua influência no comportamento de fadiga sob flexão em quatro pontos da liga Ti-6Al-4V ainda apresentam lacunas na literatura.

## **1.1 Objetivos**

O objetivo principal deste trabalho foi avaliar o comportamento de fadiga por flexão em 4 pontos da liga comercial Ti-6Al-4V ELI (ASTM F136-13), com superfície modificada por irradiação a laser combinada com a passivação em ácido nítrico. Foi avaliado o impacto da modificação da superfície da liga de titânio pelo processo de irradiação a laser combinado à passivação com ácido nítrico na rugosidade e resistência à fadiga. Realizou-se o estudo das características nas superfícies modificadas. Foram analisadas as superfícies de fratura dos corpos de prova que foram submetidos a ensaios de fadiga.

Estabeleceu-se correlações entre os processos de modificação superficial e o limite de resistência à fadiga.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Implantes Ortopédicos Fabricados em Ligas de Titânio

Os avanços na área de implantes ortopédicos têm sido impulsionados pela constante busca por materiais que ofereçam uma combinação adequada de durabilidade, resistência mecânica e biocompatibilidade. Nesse contexto, as ligas de titânio têm se destacado como uma escolha proeminente, especialmente quando são consideradas as propriedades químicas e mecânicas das ligas de titânio alfa e alfa-beta [1].

A resistência mecânica das ligas de titânio alfa e alfa-beta é fundamental para garantir a integridade estrutural, a segurança e a eficácia dos implantes ortopédicos. Essas ligas apresentam excelentes propriedades mecânicas, incluindo elevada resistência à tração, moderada a alta ductilidade e alta tenacidade, características que têm como objetivo suportar as demandas físicas impostas pelos ossos e articulações. Além disso, a biocompatibilidade dessas ligas é um dos requisitos essenciais e de segurança mais importantes para garantir a aceitação pelo organismo. A seleção criteriosa de biomateriais é essencial para evitar rejeições e as ligas de titânio alfa e alfa-beta têm demonstrado compatíveis com o ambiente biológico [1,11-15].

#### 2.1.1 Ligas de Titânio Alfa ( $\alpha$ )

As ligas de titânio alfa, também chamadas de ligas alfa ( $\alpha$ ), são um grupo diversificado de materiais que vão desde ligas contendo elementos estabilizadores da fase  $\alpha$  até diferentes graus de titânio comercialmente puro. Essas ligas exibem uma estrutura cristalina hexagonal compactada (HC) em baixas temperaturas, estável até 882 °C, podendo ter uma pequena fração volumétrica de fase  $\beta$  estabilizada com ferro após o recozimento. Conforme relatado por Lutjering et al. [11], a presença da fase  $\beta$  é necessária para controlar o tamanho de grão recristalizado da fase alfa  $\alpha$ .

Estas ligas alfa podem conter elementos de substituição, como Al e Sr, bem como elementos intersticiais solúveis na fase  $\alpha$ , como C, O ou N. Elementos insolúveis no Ti, tais como Fe, V e Mo, também podem estar

presentes em quantidades limitadas na fase  $\alpha$ . É interessante notar que este tipo de liga de titânio é tecnicamente pura, porque é composta principalmente por titânio, com quantidades muito pequenas de outros elementos que estão presentes como impurezas ou adições controladas. Esses elementos são incorporados em quantidades limitadas e não alteram significativamente a estrutura cristalina HC da fase alfa ( $\alpha$ ) do titânio. Embora sejam consideradas um subgrupo de ligas  $\alpha$ , elas diferem principalmente no conteúdo de O e Fe. Classes mais puras tendem a ter menor resistência, dureza e temperatura de processamento, facilitando o processamento [12].

A análise das propriedades mecânicas de vários graus de titânio comercialmente puro, conforme mostrado na Tabela 2.1 na seção 3.1.4, revela diferenças na resistência mecânica, módulo de elasticidade e ductilidade dessas ligas. Conforme Lutjering et al. [11], embora as ligas  $\alpha$  tenham alta resistência à corrosão, seu uso para fins biomédicos é restringido devido à sua baixa resistência mecânica nessas condições.

Leyens et al. [12], por outro lado, observaram que os vários graus de titânio comercialmente puro se diferem principalmente no teor de oxigênio, então essas ligas não sofrem alterações nas propriedades mecânicas quando passam por tratamentos térmicos. Como elemento de liga intersticial, o oxigênio aumenta drasticamente a resistência com uma redução simultânea na ductilidade. Para atingir os níveis de resistência exigidos dos graus de titânio comercialmente puros, apenas o oxigênio é adicionado intencionalmente, enquanto elementos como carbono e ferro são considerados impurezas incorporadas na liga no processo de fabricação [12].

Leyens et al. [12] também afirmaram que os quatro graus de titânio comercialmente puros, de 1 a 4, apresentam resistência à tração em temperatura ambiente que varia de 240 a 740 MPa. Destes, o grau 2, com níveis de resistência à tração entre 390 e 540 MPa, é o grau de titânio comercialmente puro mais popular, por isso tem sido amplamente utilizado em aplicações biomédicas [12].

As ligas  $\alpha$  possuem excelente resistência à corrosão, mas sua aplicação na área biomédica é restrita, principalmente por apresentarem baixa resistência mecânica em temperaturas ambiente [11,12].

### 2.1.2 Ligas de Titânio Beta ( $\beta$ )

As ligas de titânio beta representam uma categoria importante entre os biomateriais, compreendendo ligas compostas principalmente pelos elementos estabilizadores da fase beta em temperatura ambiente, tais como Mo, V, Cr e Nb. O termo beta refere-se à estrutura cristalina presente nessas ligas que é do tipo cúbica de corpo centrado (CCC) [12-15].

Segundo o estudo de Wang et al. [3], a fase beta em ligas de titânio permite uma combinação de baixo módulo de elasticidade em comparação com as ligas alfa, elevada resistência mecânica e adequada tenacidade. Essas propriedades fazem das ligas de titânio beta uma escolha atraente em setores que demandam materiais leves e de alta resistência, como aeroespacial e biomédica [3].

A adição controlada de elementos de liga permite ajustar as propriedades da fase beta. Conforme destacado Leyens et al. [12], a escolha estratégica de elementos estabilizadores da fase beta é essencial para otimizar as propriedades mecânicas e funcionais das ligas em condições específicas de serviço, tais como ambientes corrosivos e carregamentos cíclicos aplicados em implantes biomédicos [2,3,12-15].

A resistência à corrosão das ligas de titânio beta é um requisito fundamental, especialmente em um ambiente biológico complexo. Kurella et al. [4] destacam a importância dessa propriedade para garantir a durabilidade dos implantes biomédicos. A formação de uma camada de óxido protetora na superfície das ligas contribui para a estabilidade química, permitindo que esses materiais resistam às condições corrosivas presentes no meio fisiológico [4].

Devido à sua biocompatibilidade, resistência à corrosão e propriedades mecânicas, essas ligas, especialmente as ligas betas Ti-12Mo-6Zr-2Fe e Ti-15Mo-5Zr-3Al, são frequentemente escolhidas para a fabricação de próteses ortopédicas, como por exemplo implantes de joelho e quadril. Como expõe

Long et al. [2], a combinação de baixo módulo de elasticidade, alta tenacidade, excelente resistência à fadiga e propriedades biológicas favoráveis dessas ligas as tornam ideais para interações sustentáveis com o corpo humano [2-4].

A capacidade de modificar as propriedades superficiais das ligas de titânio beta é explorada para aprimorar ainda mais sua aplicabilidade na indústria biomédica. Técnicas como a modificação por plasma e a deposição de revestimentos biocompatíveis, como hidroxiapatita ou óxidos de titânio nanotubulares, têm sido empregadas para melhorar a aderência celular, a osseointegração e a resistência à fadiga. Wang et al. [3] demonstraram que a modificação superficial pode aumentar a rugosidade superficial de 0,2  $\mu\text{m}$  para 1,5  $\mu\text{m}$ , o que promove uma resposta biológica favorável, com taxas de osseointegração até 40% maiores em comparação com superfícies não tratadas. Além disso, essas técnicas podem elevar a resistência à fadiga dos implantes em até 25%, garantindo maior durabilidade em condições fisiológicas [3,4].

### **2.1.3 Ligas de Titânio Alfa-Beta ( $\alpha$ - $\beta$ )**

As ligas de titânio alfa-beta ( $\alpha$ - $\beta$ ) constituem um grupo de materiais que apresentam tanto a fase  $\alpha$  quanto a fase  $\beta$  em suas estruturas, o que resulta em propriedades mecânicas superiores em comparação com as ligas de titânio alfa. Sob o ponto de vista de Long et al. [2], essa combinação de fases resulta em resistências mecânicas mais elevadas, sendo essa diferença destacada ao comparar as Tabelas 2.1 e 2.2 no item 3.1.4. Em temperaturas ambiente, as ligas  $\alpha$ - $\beta$  podem conter uma fração volumétrica de fase  $\beta$  variando de 5% a 40%. Suas propriedades são altamente dependentes da composição, da proporção relativa das fases  $\alpha/\beta$ , dos tratamentos térmicos e das condições de processamento termomecânico. Diferentemente das ligas alfa, as ligas  $\alpha$ - $\beta$  podem ser endurecidas tanto por solução sólida quanto por envelhecimento [2,12].

Conforme destacado por Long et al. [2], essas ligas são preferidas em próteses de quadril e joelho, onde a capacidade de suportar cargas cíclicas e a compatibilidade com tecidos biológicos são críticas. No entanto, seu módulo de

elasticidade ainda é superior ao do osso, o que pode levar ao efeito de "blindagem de tensão" (stress shielding) e à reabsorção óssea. Além disso, embora apresentem desempenho satisfatório em termos de fadiga, sua resistência ao desgaste é inferior quando comparada a ligas de cobalto-cromo, limitando sua aplicação em componentes articulares. Pesquisas recentes têm focado no desenvolvimento de novas ligas  $\alpha$ - $\beta$  com menor módulo de elasticidade e maior resistência ao desgaste, como a Ti-6Al-7Nb e a Ti-5Al-2.5Fe, que substituem o vanádio por elementos mais biocompatíveis, como nióbio e ferro, respectivamente [2].

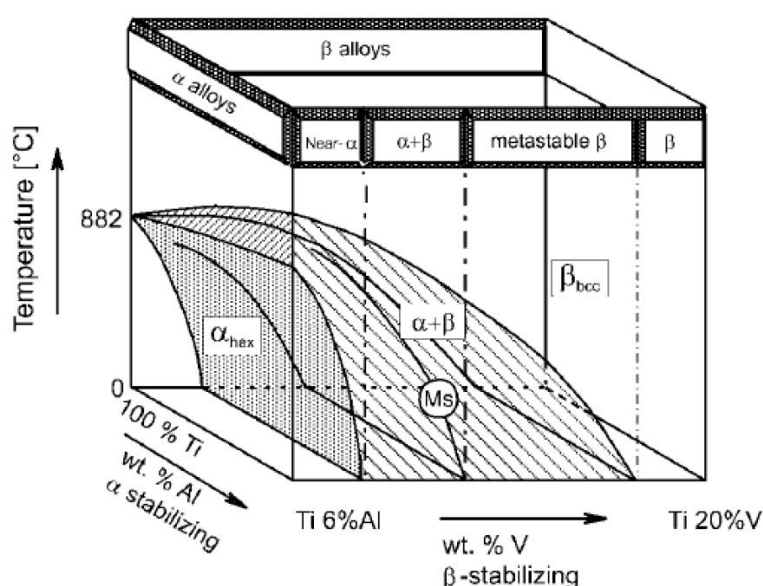
A engenharia de ligas de titânio é intrinsecamente relacionada à adição de elementos de liga, desempenhando um papel crítico na modificação das propriedades desses materiais. Na concepção de Chen et al. [13], a classificação desses elementos como estabilizadores de  $\alpha$  ou estabilizadores de  $\beta$  é fundamental para entender como estes elementos afetam a temperatura de transformação das ligas. Elementos que formam solução sólida intersticial com o titânio, como oxigênio, nitrogênio e carbono, são reconhecidos como estabilizadores de  $\alpha$ , influenciando a formação da fase alfa nas ligas de titânio. Elementos que formam solução sólida substitucional com o titânio, como alumínio (Al), gálio (Ga) e germânio (Ge), também são estabilizadores de  $\alpha$  e desempenham um papel fundamental na estabilização da fase alfa dessas ligas, conferindo-lhes propriedades específicas. Dentre os elementos de liga estabilizadores da fase  $\beta$ , destacam-se o vanádio (V), molibdênio (Mo), nióbio (Nb), cromo (Cr), ferro (Fe) e silício (Si) [13].

A Tabela 2.1 fornece um resumo dos elementos estabilizadores das fases  $\alpha$  e  $\beta$  das ligas de titânio.

**Tabela 2.1:** Elementos estabilizadores de  $\alpha$  e  $\beta$  das ligas de titânio [13]

<b>Função</b>	<b>Elemento Intersticial</b>	<b>Elemento Substitucional</b>
$\alpha$ estabilizador	O, N, C, B	Al, Ga, Ge, terras raras
$\beta$ estabilizador	H	V, Mo, Nb, Cr, Fe, Si, Ta
Neutro	--	Zr, Hf, Sn

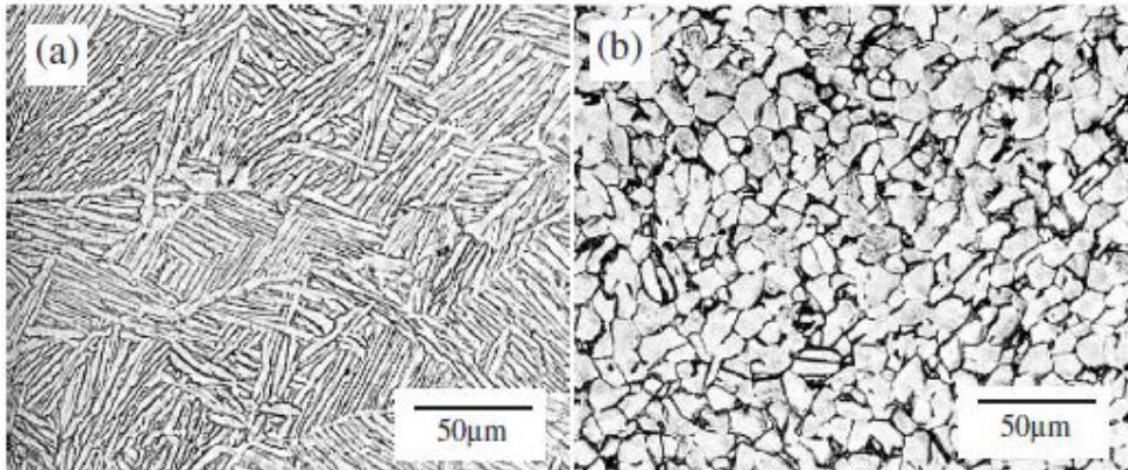
Essa complexa classificação é esquematicamente representada pelo diagrama de fases tridimensional apresentado na Figura 2.1. Este diagrama é composto por dois componentes distintos, cada um demonstrando a influência de um elemento estabilizador, seja  $\alpha$  ou  $\beta$ , na fase das ligas de titânio. Essa classificação detalhada é essencial para a compreensão das propriedades específicas e comportamento térmico dessas ligas, permitindo a seleção adequada para diversas aplicações na indústria biomédica [12].



**Figura 2.1:** Diagrama de fases tridimensional esquemático para classificar as ligas de titânio [12]

No que diz respeito à microestrutura, as ligas  $\alpha$ - $\beta$  apresentam variações significativas com base no processamento termomecânico, resultando em três tipos principais morfologias: lamelar, equiaxial e bimodal. As microestruturas lamelares surgem do resfriamento na região da fase  $\beta$ , enquanto as equiaxiais são obtidas por meio de recristalização [11]. A Figura 2.2 ilustra microestruturas lamelares e equiaxiais na liga Ti-6Al-4V. A disposição e o tamanho das fases  $\alpha$  e  $\beta$  têm um impacto direto nas propriedades mecânicas dessas ligas. Microestruturas mais refinadas resultam em maior resistência mecânica, ductilidade e retardamento da nucleação de

trincas de fadiga, enquanto microestruturas mais grosseiras são mais resistentes à fluência e ao crescimento de trincas de fadiga [2,11,12].



**Figura 2.2:** Diferentes microestruturas que podem ser produzidas na liga Ti-6Al-4V: (a) lamelar e (b) equiaxial [12]

No contexto biomédico, algumas das principais ligas  $\alpha$ - $\beta$  incluem Ti-6Al-4V, Ti-6Al-7Nb e Ti-5Al-2.5Fe. A liga Ti-6Al-4V, inicialmente desenvolvida para a indústria aeroespacial, se destacou como uma das primeiras a ser aplicada em aplicações biomédicas. Essa popularidade é atribuída ao seu balanço entre propriedades como resistência, ductilidade, limite de fadiga, biocompatibilidade e resistência à corrosão, bem como ao fato de ser amplamente estudada. Outras ligas, como Ti-6Al-7Nb e Ti-5Al-2.5Fe, foram desenvolvidas como alternativas à Ti-6Al-4V devido a preocupações sobre a toxicidade do elemento V. A Tabela 2.2 apresenta propriedades mecânicas típicas dessas ligas  $\alpha$ - $\beta$ , incluindo módulo de elasticidade, limite de escoamento, limite de resistência à tração e alongamento percentual [2,12-15].

#### 2.1.4 Propriedades Mecânicas das Ligas de Titânio

A seleção de materiais para aplicações biomédicas é um processo crítico de tomada de decisão e as propriedades mecânicas representam uma boa parte deste esforço. Dentre essas propriedades, fatores como dureza, resistência à tração, módulo, resistência ao escoamento e alongamento são de

extrema importância. A resposta do material às cargas ou deformações cíclicas repetidas é determinada pela sua resistência à fadiga, uma outra propriedade importante para o sucesso a longo prazo de implantes submetidos a carga cíclica [3,14].

A incompatibilidade biomecânica, que pode levar à fratura do implante durante sua utilização, devido a resistência inadequada ou incompatibilidade nas propriedades mecânicas entre o osso e o implante, é um desafio a ser evitado para os fabricantes e engenheiros desenvolvedores de implantes ortopédicos [2,3,14,14].

O limite de escoamento das ligas biomédicas de titânio varia entre 500 e 1000 MPa, enquanto o titânio grau 2 apresenta limite de escoamento de 275 MPa ligeiramente inferior à das ligas estruturais. O alongamento das ligas biomédicas de titânio é entre 10 e 20%, destacando a importância dessas características na aplicação clínica desses materiais [4,16-18].

O módulo de elasticidade dos ossos humanos, que pode variar de 4 a 30 GPa, deve ser considerado durante o desenvolvimento do implante e tipo de biomaterial escolhido, para evitar incompatibilidades biomecânicas. Essa consideração destaca a importância de ajustar as propriedades mecânicas dos implantes para que estejam em sintonia com as características do osso circundante [3,4,16-18].

A Tabela 2.2 resume as principais propriedades de tração de algumas ligas de titânio, utilizadas para fabricação de implantes, destacando a diversidade dessas ligas e suas propriedades específicas [3,4,14,16-18].

**Tabela 2.2:** Propriedades mecânicas de ligas de titânio para aplicações biomédicas [4,16,17]

<b>Tipo</b>	<b>Resistência à Tração [MPa]</b>	<b>Tensão de Escoamento [MPa]</b>	<b>Alongamento [%]</b>	<b>Módulo de Elasticidade [GPa]</b>
Titânio Puro Gr. I	240	170	24	102,7
Titânio Puro	345	275	20	102,7

Gr. II				
Titânio Puro Gr. III	450	380	18	103,4
Titânio Puro Gr. IV	550	485	15	104,1
Ti-6Al-4V Recozido	895-930	825-869	6-10	110-114
Ti-6Al-7Nb	900-1050	880-950	8.1-15	114
Ti-5Al-2,5Fe	1020	895	15	112
Ti-5Al-1,5B	925-1080	820-930	15-17	110

O titânio puro e ligas de titânio, como o Ti-6Al-4V, são líderes nesse campo, mas a compreensão detalhada de suas propriedades, incluindo resistência à fadiga, limite de elasticidade e alongamento, é essencial para garantir o sucesso a longo prazo desses implantes [4,16,17].

Niimomi et al. [19] indicam que o módulo de elasticidade de outros biomateriais metálicos como aço inoxidável e ligas Co-Cr são em torno de 206 e 240 GPa, respectivamente, sendo muito maiores do que o módulo de elasticidade dos ossos, que geralmente está entre 4 e 30 GPa. Os módulos de elasticidade das ligas biomédicas de titânio são muito menores do que os de outros biomateriais metálicos, como apresentado na Tabela 2.2, e por esse motivo sua utilização tem sido mais frequente [14,19].

No que diz respeito a resistência à fadiga, os resultados do estudo de Niimomi et al. [19] demonstraram que o limite de fadiga em ensaio sob flexão rotativa do Ti-6Al-4V ELI ao ar e na solução de Ringer são equivalentes. Por outro lado, o limite de fadiga do AISI 316L é reduzido na solução de Ringer em um número relativamente maior de ciclos até a falha em comparação com a do ar. Além disso, o limite de fadiga da liga Ti-6Al-4V não foi reduzido em estudos *in vivo*, em que a concentração de oxigênio pode ser considerada bastante pequena em comparação com a do ar [19].

A resistência à fadiga da liga de titânio biomédica em  $10^7$  ciclos é mostrada na Tabela 2.3, juntamente com outros materiais biomédicos

metálicos, como aços inoxidáveis(AISI 316 LVM e SUS 316L) e ligas de cobalto, como Co-Cr, Co-Cr-Mo e Co-Ni-Cr-Mo [19].

**Tabela 2.3:** Dados de resistência à fadiga de ligas de titânio, aços inoxidáveis e ligas de Co-Cr para aplicações biomédicas, obtidos por testes de fadiga uniaxiais [19]

<b>Tipo</b>	<b>Resistência a Fadiga 10<sup>7</sup> ciclos [MPa]</b>
Ti-6Al-4V Recozido	598-816
Ti-6Al-7Nb	580-710
Ti-5Al-2,5Fe Recozido	580-620
Ti-5Al-1,5B	580-620
Ti-15Mo Recozido	300-400
AISI 316 Recozido	241-276
AISI 316 Trabalho a Frio	310-448
Co-Cr-Mo Forjado	496-896
Co-Cr-Mo Fundido e Recozido	207-310
Co-Ni-Cr-Mo Recozido	325-350

Essas diferentes tendências se deram a partir da diferença nas diferentes amplitudes de tensões aplicadas e diferentes tipos de ensaio de fadiga. O Ti-5Al-2.5Fe foi testado sob condições de flexão rotativa, enquanto o Ti-6Al-4V foi testado sob condições de tração-tração [19].

Também preocupados com a taxa de propagação da trinca por fadiga das ligas de titânio, Niimomi et al. [19] e Williams et al. [20] elucidaram que a taxa de propagação da trinca é aparentemente afetada pelo ambiente corporal simulado. Já a taxa de propagação da trinca por fadiga do titânio puro em solução de NaCl a 0,9% é maior do que em ar seco. A mesma tendência foi relatada para a direção T-L da placa laminada de Ti-6Al-4V em solução de NaCl a 3% [19-22].

### 2.1.5 Biocompatibilidade das Ligas de Titânio

Espera-se que os materiais utilizados como implantes sejam altamente atóxicos e não devam causar reações inflamatórias ou alérgicas no corpo humano. O sucesso dos biomateriais depende principalmente da reação do corpo humano ao implante, medido pela biocompatibilidade de um material. Os dois principais fatores que influenciam a biocompatibilidade de um material são a resposta do hospedeiro induzida pelo material e a degradação do material no ambiente corporal. A classificação dos biomateriais com base na resposta do corpo humano é apresentada na Tabela 2.4 [20-23].

**Tabela 2.4:** Classificação de biomateriais com base em sua interação com o tecido adjacente [4]

Classificação	Resposta	Exemplos	Efeito
Materiais biotolerantes	Formação de finas cápsulas de tecido conjuntivo (0,1–10 $\mu\text{m}$ ) e o a cápsula não adere à superfície do implante	Polímero-poli tetrafluoretileno (PTFE), polimetilmetacralito (PMMA), Ti, Co–Cr, etc.	Rejeição do implante levando à falha do implante
Materiais bioativos	Formação de tecido ósseo ao redor do material do implante e fortemente integrado à superfície do implante	Biovidro, fosfato de cálcio sintético incluindo hidroxilapatita (HAP)	Aceitação do implante levando ao sucesso da implantação
Materiais biorreabsorvíveis	Substituído pelo tecido autólogo	Ácido polilático e polímeros poliglicólicos e enxertos ósseos	Aceitação do implante levando ao sucesso da

		processados, compostos de todos os extratos de tecido ou proteínas e sistema de suporte estrutural	implantação
--	--	---	-------------

Os materiais bioativos são altamente preferidos, pois dão origem a uma alta integração com o osso circundante. No entanto, os implantes biotolerantes também são aceitos para a fabricação de implantes. Quando os implantes são expostos aos tecidos e fluidos humanos, várias reações ocorrem entre o hospedeiro e o material do implante e essas reações determinam a aceitabilidade desses materiais pelo organismo. As questões relacionadas à biocompatibilidade são: (1) a trombose, que envolve a coagulação do sangue e a adesão das plaquetas sanguíneas à superfície do biomaterial; (2) o encapsulamento do tecido fibroso dos biomateriais que são implantados nos tecidos moles; (3) a liberação de íons metálicos, especialmente de alumínio e vanádio, que podem induzir respostas inflamatórias crônicas ou efeitos citotóxicos locais; (4) a suscetibilidade a reações imunológicas adversas, como a ativação de macrófagos e células T; e (5) a formação de biofilmes bacterianos, que representa um risco significativo para infecções peri-implantares. Dessa forma, a biocompatibilidade de ligas metálicas como, por exemplo a Ti-6Al-4V depende não apenas de suas propriedades químicas e estruturais, mas também de tratamentos de superfície que visem melhorar a resposta celular e minimizar eventos adversos [20-24].

## 2.2 Tratamento por irradiação em Ligas de Titânio

Lasers têm mostrado um grande potencial para modificar as características de superfície de biomateriais. As vantagens do processamento a laser de biomateriais são evidentes. Eles podem efetivamente modificar a superfície do implante da topografia de tamanho macro para nano sem contato direto (evitando contaminação indesejável). Além disso, o processamento a

laser é rápido, limpo, facilmente automatizado e sendo possível tratar peças com geometrias complexas [22-24].

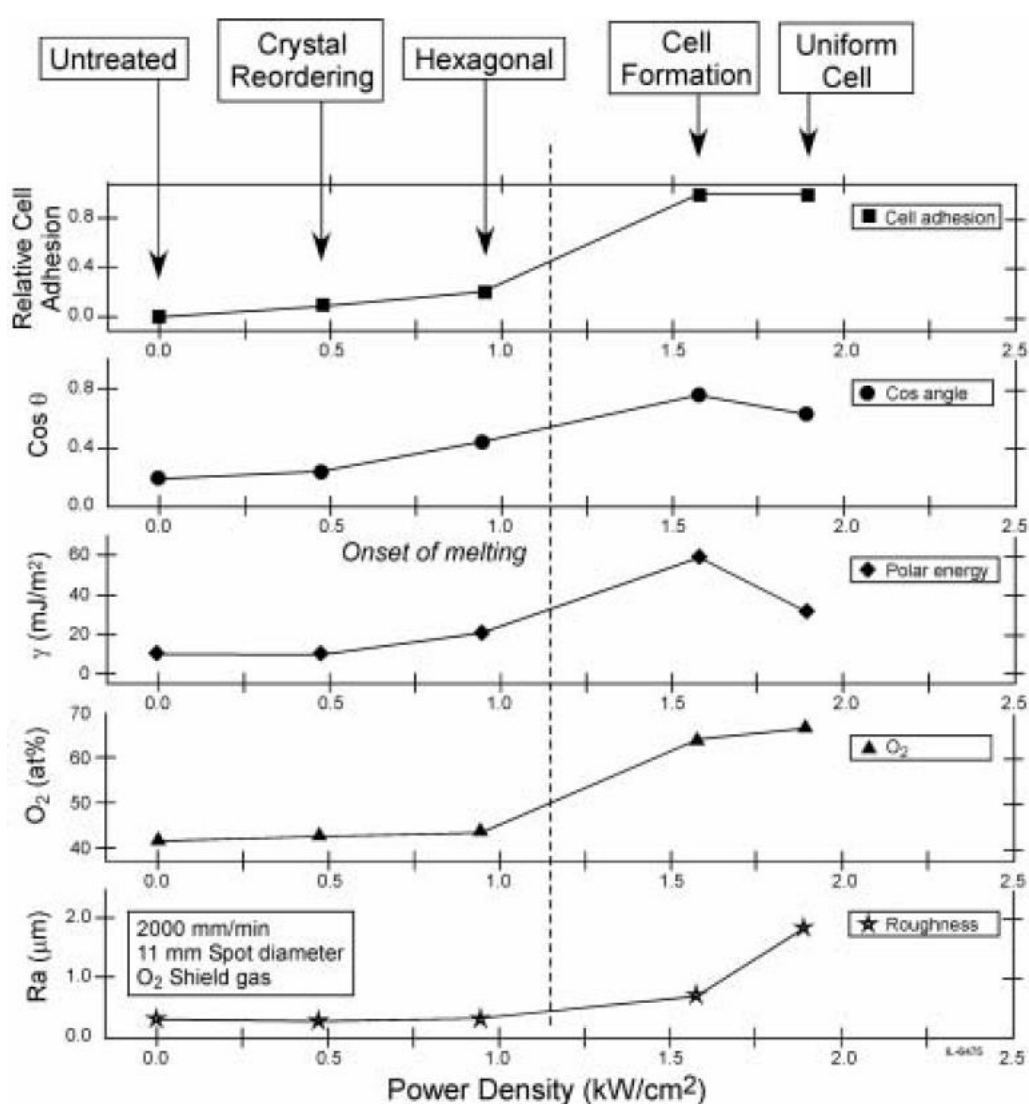
Em geral, a interação de um feixe de laser com uma amostra sólida resulta na formação de crateras na superfície da amostra. Em seguida, a topografia pode ser adaptada em macro escala, realizando uma matriz de crateras individuais na amostra de superfície. Diferentes topografias podem ser obtidas usando diferentes padrões ou diferentes dimensões de crateras. Em ambos os casos, é necessário inicialmente o conhecimento das dimensões da cratera. Estes são determinados pelo diâmetro do ponto do laser e pelas interações do feixe de laser com a amostra e o plasma [22,25].

A maioria dos trabalhos que estudaram a irradiação e texturização a laser em ligas de titânio para aplicações biomédicas, utilizaram lasers de pulso curto, pois essas fontes de laser são muito eficientes para modificar superfícies em micro ou nanoescala. No entanto, a modificação da topografia em macroescala requer tempos de processamento mais longos em comparação com o processamento assistido por pulsos de laser de milissegundos [22-26].

Como expõe Kurella et al. [4], dependendo da liga e dos parâmetros do processo, pode ocorrer modificação da microestrutura, refinamento de grão, transformações de fase, liga e mistura de vários materiais, e mistura e formação de um sistema composto na superfície. A entrada de energia focalizada e de curta duração do laser em uma pequena região estabelece gradientes térmicos acentuados entre a poça de líquido e o substrato relativamente, que atua como um dissipador de calor [4]. O gradiente térmico de grande magnitude associado ao modo de condução de transferência de calor pode estabelecer uma taxa de resfriamento de até  $10^{11}$  K/s. Devido à sua alta taxa de resfriamento (quase sempre  $> 10^3$  K/s), equilíbrio é esperado que a solidificação ocorra fora das condições de equilíbrio [4,17].

Ainda sob o ponto de vista de Kurella et al. [4], a irradiação utilizando laser Nd:YAG varia para aplicações de texturização desde superfícies de discos rígidos até superfícies de implantes de biomateriais. A taxa de repetição de pulso do laser Nd:YAG pode ser controlada eletronicamente e, portanto, padrões pré-determinados podem ser produzidos com precisão. Um laser Q

comutado Nd:YAG foi usado para tais operações de texturização, em que a relação entre as microestruturas da superfície de MgO-PSZ não tratada e tratada com laser de CO<sub>2</sub> em várias densidades de potência, apresentou curvas para adesão celular, o ângulo de contato do glicerol, rugosidade superficial, teor de O<sub>2</sub> e variação da energia superficial ( $\gamma$ ) versus a densidade de potência, como mostrado na Figura 2.3. A comutação Q resulta na geração contínua de ondas devido à reflexão do feixe de laser em uma cavidade de laser [4,17,18].



**Figura 2.3:** Relação entre as microestruturas da superfície de MgO-PSZ não tratada e tratada com laser de CO<sub>2</sub> em várias densidades de potência,

apresentando a adesão celular relativa, o ângulo de contato do glicerol, a rugosidade superficial, o teor de O<sub>2</sub> e a energia superficial ( $\gamma$ ) [4].

Pode-se verificar na Figura 2.3 que os valores da adesão celular relativa, que afeta diretamente a osseointegração, aumentam à medida que a densidade de potência aumenta, até atingir um platô a partir de uma densidade de potência com valor aproximado de 1,6 kW/cm<sup>2</sup>. O valor do ângulo de contato do glicerol (cosseno  $\theta$ ), assim como a energia superficial também aumentam quando a densidade de potência aumenta. Entretanto, ao atingir o pico com a densidade de potência com valor aproximado de 1,6 kW/cm<sup>2</sup>, estes parâmetros reduzem O valor do ângulo de contato do glicerol afeta a molhabilidade superficial, portanto, quanto maior o valor do cosseno  $\theta$  maior a capacidade de molhabilidade da superfície, já o valor de energia superficial afeta a resistência a corrosão, assim como a geração de tensões residuais após o processo de irradiação a laser [4,17,18,26].

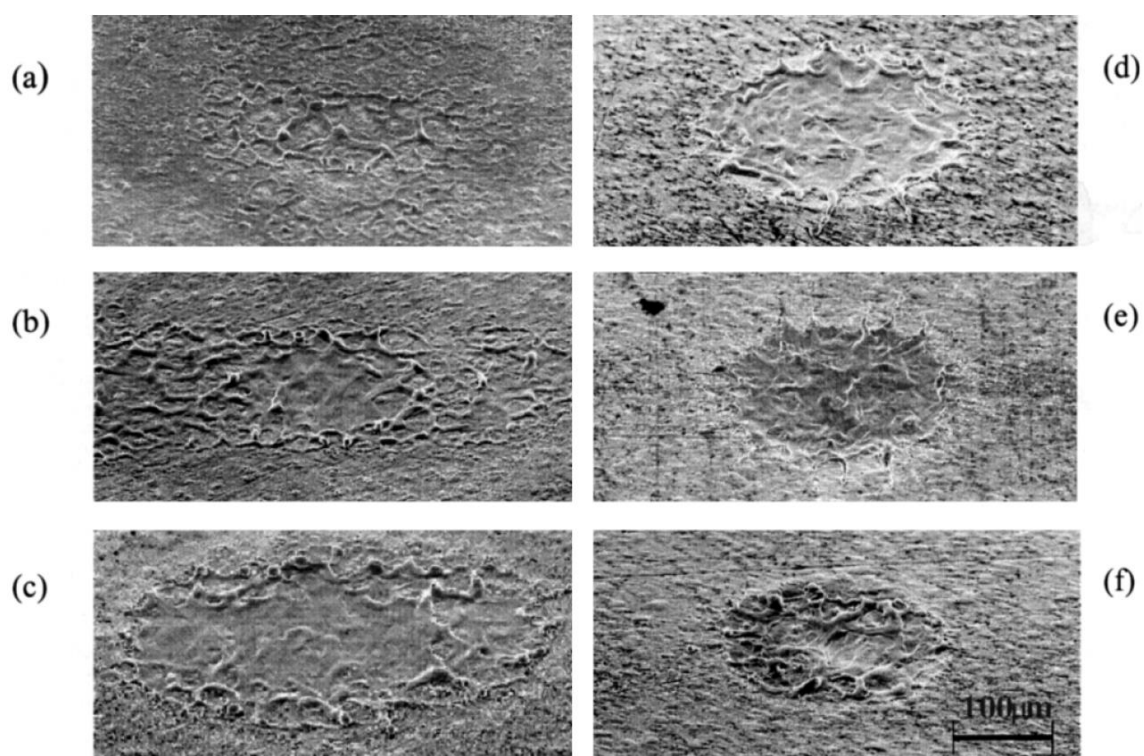
Os valores de porcentagem de oxigênio e rugosidade superficiais continuam aumentando à medida que a densidade de potência também é aumentada. Tais parâmetros influenciam diretamente a resistência a corrosão superficial e resistência a fadiga, respectivamente [4,17,18,26].

Enquanto o feixe é transladado, ocorre uma fusão contínua da superfície. Uma topografia consistindo em crateras sobrepostas em trilhas de fusão pode ser produzida com a aplicação de pulsos em um fundo de onda contínua. O feixe de um laser Nd:YAG pode ser focado em um tamanho de ponto menor devido ao comprimento de onda mais curto quando comparado a um laser de CO<sub>2</sub>. O efeito de lente térmica é compensado pelo cristal retangular do laser Nd:YAG. A remoção de material baseada na evaporação devido ao pulso curto com alta intensidade de feixe é vista na texturização Nd:YAG. A ação dos lasers de CO<sub>2</sub> e Nd:YAG é geralmente um processo térmico, em que a óptica de foco direciona uma densidade de energia pré-determinada para um ponto focado na peça de trabalho [4,17].

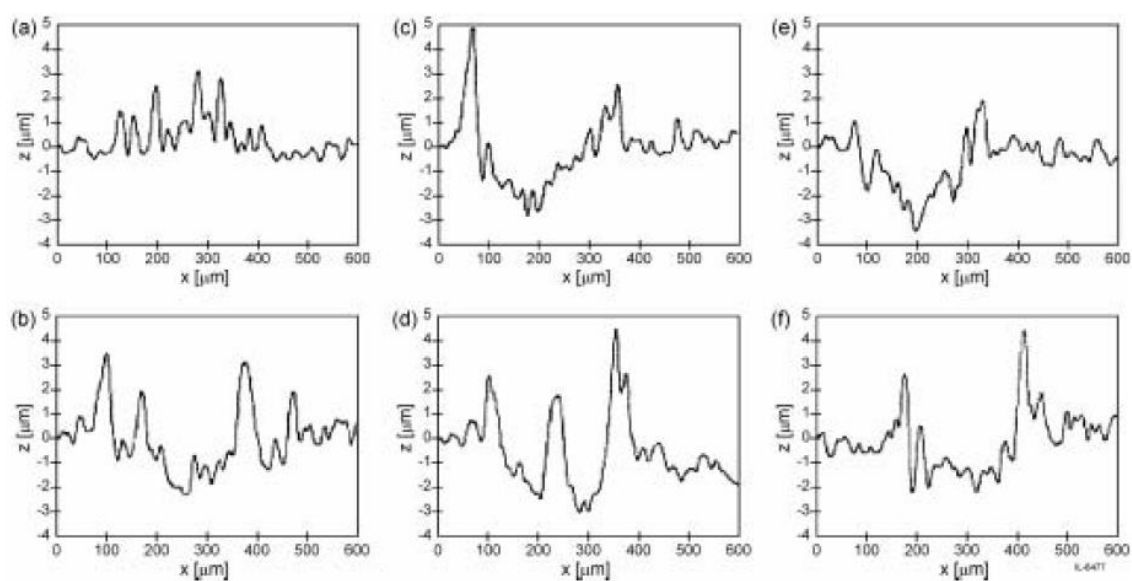
Na mesma direção, Hao et al. [17] apresentaram que, antes da irradiação de um material, a absorção de radiação na superfície aumenta sua

temperatura, e isso resulta em fusão da superfície. À medida que a temperatura continua subindo, ocorre a vaporização do material e, finalmente, ele se solidifica quando a temperatura diminui. Assim, a fusão, o movimento de material na poção de fusão, a evaporação e a solidificação são as principais etapas envolvidas na geração de uma nova topografia e padrão de rugosidade quando um feixe de laser focalizado interage com a superfície do material. Processos competitivos como ejeção do material fundido e evaporação determinam a remoção de material e a criação final da cratera [17].

György et al. [18] investigaram a influência da intensidade do laser na morfologia da superfície da liga de titânio Ti-6AL-4V. A microscopia eletrônica de varredura e a análise perfilométrica, mostradas nas Figuras 2.4 e 2.5, foram realizadas para estudar a interação entre a irradiação laser Nd:YAG ( $\lambda = 1064$  nm) e a superfície do Ti. Todas as micrografias eletrônicas de varredura mostradas na Figura 2.4 foram registradas com uma inclinação de amostra de  $50^\circ$  e com a mesma ampliação. Próximo de uma densidade de energia de  $1 \times 10^8$  W/cm<sup>2</sup>, ocorre a fusão da camada superficial sem vaporização e grandes deslocamentos de líquido ao longo das bordas. O aumento dos deslocamentos de líquido devido à pressão de recuo do plasma vaporizado e à quebra do ar resulta em maior rugosidade da superfície da ordem de vários micrômetros em intensidades de laser mais altas [18,22].



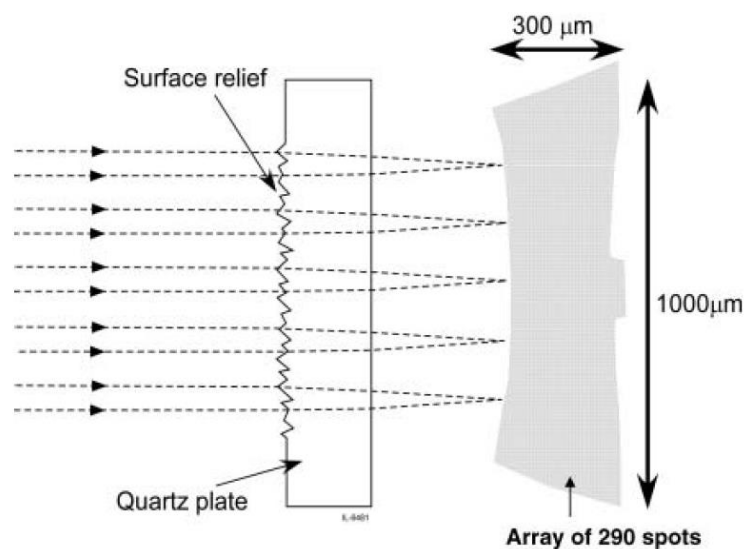
**Figura 2.4:** Micrografias eletrônicas de varredura das morfologias induzidas por laser obtidas com uma energia de pulso de 7,8 mJ e uma distância alvo-lente de: (a) 91; (b) 94; (c) 96; (d) 98; (e) 100; e (f) a 100 mm com uma energia de pulso de laser de 5,7 mJ [18]



**Figura 2.5:** Perfis de superfície de morfologias induzidas por laser em uma energia de pulso de 7,8 mJ e uma distância alvo-lente de: (a) 91; (b) 96; (c) 98;

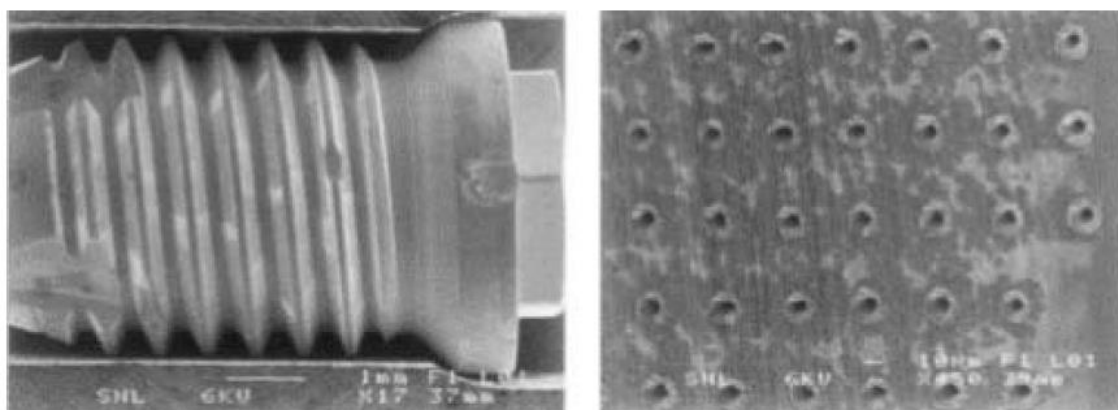
(d) 100; (e) a 100 mm com uma energia de pulso de laser de 5,7 mJ; e (f) 9,0 mJ [18]

Hallgren et al. [26] irradiaram implantes de Ti padronizados usando um laser Nd:YAG ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ ). A padronização foi feita dividindo o feixe usando uma cineforma, conforme mostrado na Figura 2.6 [26].



**Figura 2.6:** A cineforma divide o feixe de laser em uma matriz de 290 pontos [26].

A Figura 2.7 mostra o implante em forma de parafuso cujos flancos foram padronizados usando a técnica de cineforma. Esses implantes de parafusos padronizados em testes in vivo mostraram forças de remoção de torque mais altas e, portanto, exibiram melhor fixação no osso [26].

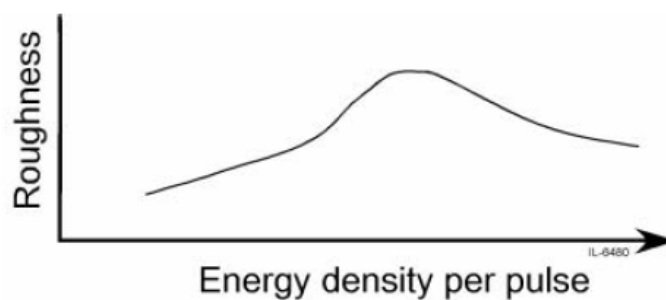


**Figura 2.7:** Micrografia eletrônica de varredura do implante em forma de parafuso e (b) micropadrão gerado nos flancos do parafuso usando a técnica de padronização a laser baseada em cineforma [26]

Hallgren et al. [26] concluíram então que, o padrão produzido foi controlado em relação à topografia superficial, ficando bem posicionado nos flancos. Os implantes com este padrão gerado pelo processo de irradiação a laser permitiram uma fixação mais eficiente no leito ósseo em comparação com as amostras sem irradiação, indicando a importância da topografia e dimensão espacial e da altura da superfície para a fixação e compatibilidade do implante no osso [26].

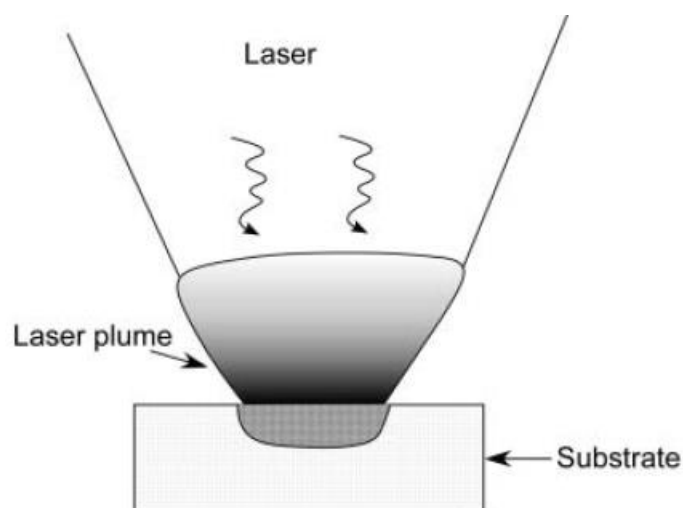
### 2.2.1 Rugosidade Superficial da Liga de Titânio após a Irradiação a Laser

Semak et al. [27] relataram que a rugosidade da superfície aumentava durante o processo de irradiação e variava segundo a tendência mostrada na Figura 2.8. Além disso, foram observados baixos efeitos térmicos durante a irradiação, ou seja, acima de uma fluência crítica de irradiação, a superfície do substrato começava a fundir. Então, um rápido processo de solidificação ocorria após a fusão e uma estrutura refinada era observada. Nesta faixa de irradiação, materiais nanocristalinos com boa resistência ao desgaste e à corrosão podem ser sintetizados [27].



**Figura 2.8:** Variação de rugosidade com densidade de energia por pulso [27]

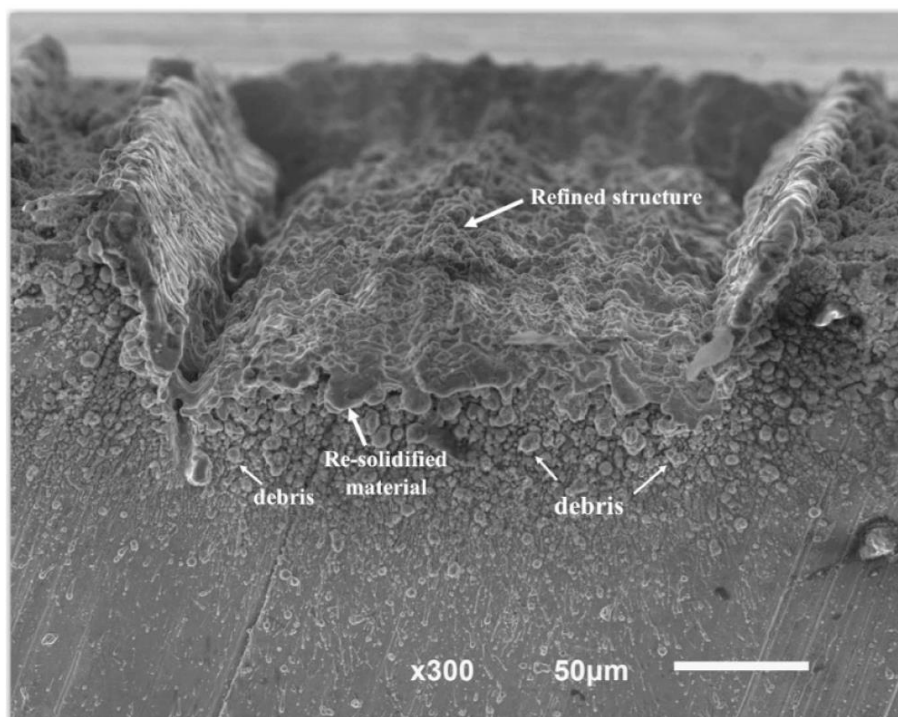
Eles também observaram que com o aumento da intensidade do laser, uma pluma de vapor, conforme mostrado na Figura 2.9, se forma sobre o substrato e as interações do vapor do laser resultam na formação de uma zona ionizada composta por íons, átomos, moléculas e elétrons. À medida que a intensidade do laser aumenta, o plasma se forma e começa a absorver a irradiação do laser. Em intensidades muito mais altas, a pluma de plasma torna-se instável e gera uma onda de choque. Isso resultaria na formação de topografia ondulada. Então, durante uma exposição repetida subsequente da mesma área, a texturização/padronização a laser pode ser obtida [27].



**Figura 2.9:** Durante o processo de irradiação a laser, uma pluma se forma sobre a superfície. Essa pluma compreende moléculas de substrato, íons e gás ambiente e protege o substrato do feixe de laser recebido. Em intensidades de laser mais altas, essa pluma explode e ondulações são formadas na superfície. [27]

Sob o ponto de vista de Venkatakrishnan et al. [28], desenvolvimentos recentes em lasers pulsados de estado sólido com bomba de diodo disponíveis em 1064 nm, mas capazes de atingir comprimentos de onda muito mais baixos, oferecem uma alternativa interessante aos lasers. Recursos como um design compacto de estado sólido suportado pelo feixe podem torná-lo ideal para aplicações [27,28]. A formação da fase de fusão seguida de sublimação pode ser suprimida em maior extensão usando esses pulsos ultracurtos [28].

Como expõem Moura et al. [5], durante a análise da microestrutura das áreas texturizadas também fica evidente a presença de estruturas finamente detalhadas, conforme mostrado na Figura 2.10, o que pode ser atribuído tanto à deposição de espécies fundidas quanto ao refinamento da estrutura do grão devido ao rápido resfriamento durante o processamento a laser, que é comum no processo de irradiação a laser. Além disso, a superfície torna-se mais rugosa devido principalmente à fase líquida formada durante a varredura a laser, conforme observado por outros autores [5].

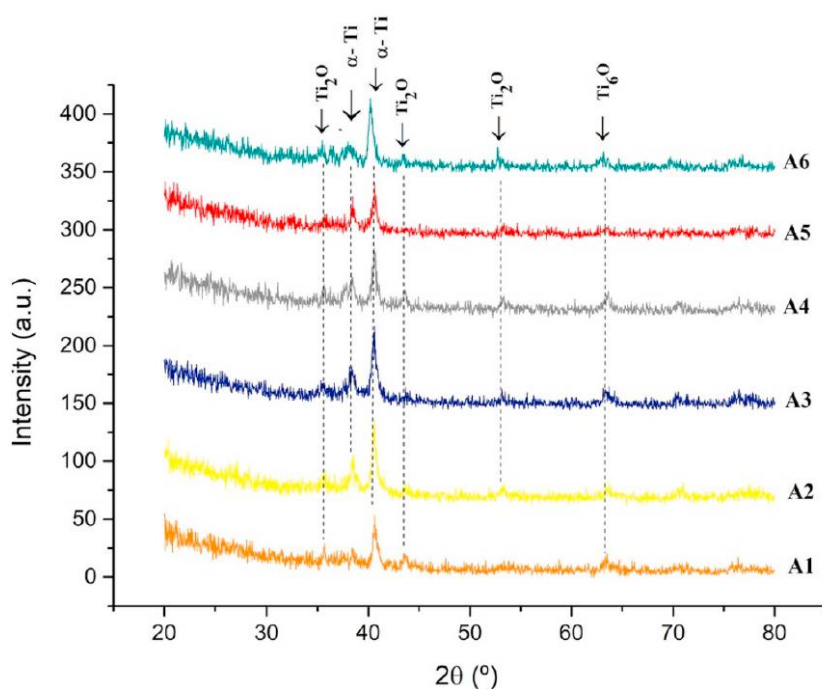


**Figura 2.10:** Micrografia eletrônica de varredura da seção transversal de um sulco, ilustrando a presença de microestruturas refinadas [5].

Durante o processamento a laser, quando são atingidas temperaturas acima do ponto de fusão, o movimento hidrodinâmico pode remodelar e redistribuir o material. Moura et al. [5] explicam esse fenômeno pelo efeito Marangoni, em que o líquido é transferido da zona mais quente para a zona mais fria devido às correntes de convecção causadas pelas diferenças de temperatura [5].

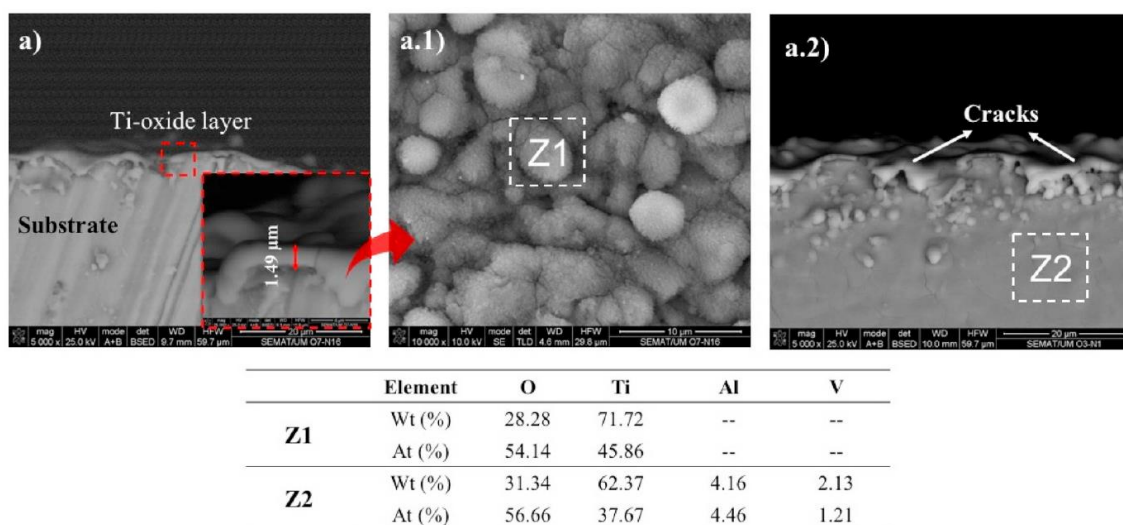
### **2.2.2 Morfologia e Composição Superficial da Liga de Titânio após a Irradiação a Laser**

A morfologia e composição superficial de ligas de titânio após a irradiação a laser apresentam aspectos significativos, especialmente quando se considera a formação da camada de óxido. A irradiação a laser é uma técnica que induz a fusão superficial, promovendo a difusão de oxigênio no material fundido e resultando na oxidação da liga de titânio irradiada. Ao variar os parâmetros da irradiação a laser, é possível obter diferentes níveis e estados de oxidação. As seis condições de texturização a laser analisadas no estudo de Moura et al. [24] revelaram, por meio de espectros de difração de raios X, apresentados na Figura 2.11, a presença das fases  $\alpha$ -Ti e  $Ti_2O$  em todas as amostras, sendo a  $\alpha$ -Ti a fase principal formada. A formação da fase  $\alpha$ -Ti como uma camada superficial é conhecida na literatura como "alfa case" e ocorre devido à alta concentração de oxigênio (estabilizador de alfa) em temperaturas superiores a 600 °C [5,28].



**Figura 2.11:** Espectro de difração de raios X (DRX) das amostras de titânio irradiadas em diferentes condições [5]

Essa camada espessa de alfa na superfície (“alfa case”) é responsável pela fragilização, devido à concentração elevada de oxigênio de aproximadamente 33% e nitrogênio com aproximadamente 23%, localizados nas posições intersticiais da rede. A presença desse oxigênio contribui para a dureza da camada, mas também pode causar a formação de óxidos, especialmente se a camada for espessa. Moura et al. [5] realizaram análises químicas semi-quantitativas por EDS, apresentadas na Figura 2.12, em duas zonas, referentes à camada de óxido na superfície e à zona do substrato, mostrando a presença de oxigênio em ambas as zonas e indicando um estado oxidado da superfície [5,9,28].



**Figura 2.12:** Micrografias da seção transversal da camada de óxido de titânio (Amostra A2) e análise EDS em diferentes zonas amostrais [5]

A espessura da camada de óxido de titânio, conforme evidenciado nas imagens MEV na Figura 2.12, apresentou valores em torno de 1,5  $\mu\text{m}$ . A seção transversal apresentou um filme denso e rugoso de óxido, sem poros na superfície. Na análise EDS foi destacado um pequeno aumento na porcentagem de oxigênio na camada de óxido em comparação com a zona do substrato, sugerindo o surgimento de uma cama de óxido na superfície. Esse resultado ressalta a eficácia da texturização a laser na formação da camada de óxido na superfície de ligas de titânio, enfatizando a importância da compreensão da morfologia e composição após a irradiação a laser para aplicações específicas [5,9].

### 2.2.3 Tensão Residual Superficial da Liga de Titânio após a Irradiação a Laser

A avaliação das tensões residuais após o processo de irradiação superficial a laser na liga de titânio Ti-6Al-4V tem se mostrado um assunto importante a ser estudado, principalmente para utilização dessa liga como biomaterial. Gil et al. [29] utilizaram amostras de Ti-6Al-4V irradiadas a laser com parâmetros de 1064 nm, pulso de 3 ms, potência de 2,5 W e uma espessura de irradiação de 1 mm, para medir as tensões residuais geradas

pelo processo. Eles mediram as tensões residuais com o uso de um difratômetro de raios X, incorporando uma configuração de Bragg-Bentano [29]. Foram estimados valores significativamente diferentes para tensões residuais de tração induzidas pelo tratamento a laser em comparação com as amostras não tratadas. Para as amostras tratadas foram encontrados valores de +10,3 MPa e +7,1 MPa para o titânio comercialmente puro e o Ti-6Al-4V, respectivamente. Assim, a liga de titânio Ti-6Al-4V submetida ao processo de irradiação a laser apresentou um aumento de tensão residual tratativa na superfície tratada, aumentando a possibilidade de nucleação de microtrincas, o que poderia levar à uma diminuição da vida em fadiga [29].

Jázdowska et al. [10] realizaram medições de tensão residual de titânio grau IV e ligas de titânio Ti-6Al-4V e Ti-13Nb-13Zr, após o processo de tratamento superficial por irradiação a laser. Foram usadas amostras polidas em comparação com amostras irradiadas a laser com potência média de 25 W, frequência de 25 Hz e velocidade de varredura de 60 mm/s [10]. A varredura utilizada no estudo foi do tipo zigue-zague, em que primeiramente moveu-se o feixe de laser linearmente ao longo do eixo X da amostra e, após uma parada, moveu-se por uma curta distância ao longo do eixo Y da amostra (para cima). Por fim, o laser foi transladado linearmente em uma direção coincidente com o eixo X da amostra, continuando assim até o final do ciclo [10].

Após o processo de irradiação a laser Jázdowska et al. [10] encontraram os valores de tensão residual de 6,7 GPa para liga Ti-6Al-4V e 3,7 GPa para titânio grau IV. Portanto, a realização de um tratamento térmico de alívio de tensões após o processo de irradiação a laser pode resultar em uma redução das tensões residuais [10].

### **2.3 Passivação em Ligas de Titânio**

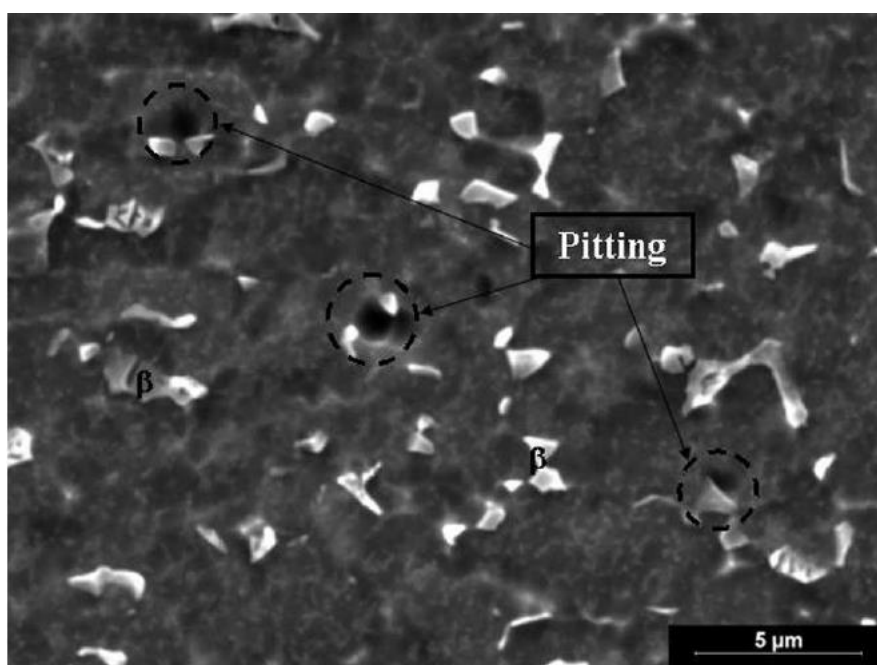
A passivação com ácido nítrico na superfície da liga de titânio Ti-6Al-4V é um processo muito importante para materiais utilizados em aplicações biomédicas. Tal processo de passivação promove a formação de uma camada de óxido protetora na superfície do titânio, aumentando a resistência à corrosão e melhorando as características mecânicas. Essa camada de óxido não apenas

protege o material contra a degradação química, mas também aumenta sua resistência ao desgaste, à fadiga e à propagação de trincas, aspectos essenciais para aplicações que exigem durabilidade e confiabilidade. Além disso, a superfície passivada pode facilitar a adesão de revestimentos bioativos, como a hidroxiapatita, ampliando ainda mais a funcionalidade e a biocompatibilidade do material em implantes e dispositivos médicos [6].

A escolha do ácido nítrico como agente de passivação é motivada pela sua eficácia na remoção de impurezas e na promoção da formação de uma camada de óxido uniforme. O ácido nítrico, ao interagir com a superfície do Ti-6Al-4V, favorece a oxidação controlada, resultando em uma camada de óxido estável e aderente. Como destacado por Masmoudi et al. [6], essa camada passivada contribui para a resistência à corrosão, melhorando a durabilidade do material em ambientes agressivos, uma alta estabilidade e resistência ao pite nas soluções de Ringer, com a finalidade de criar uma solução isotônica relativa aos fluidos corporais de um animal. A solução de Ringer utilizada, continha cloreto de sódio, cloreto de potássio, cloreto de cálcio e bicarbonato de sódio, sendo este último usado para equilibrar o pH. Nesse estudo foram observadas, amostras de titânio comercialmente puro Ti e Ti-6Al-4V, em que as amostras foram imersas em nessas soluções de Ringer por 60 dias. O número de amostras foram três para ambos os materiais [6].

O processo de passivação com ácido nítrico envolve etapas específicas. Inicialmente, a liga de titânio é submetida a uma preparação cuidadosa, removendo-se contaminantes da superfície. Em seguida, o tratamento com ácido nítrico é realizado sob condições controladas de temperatura e concentração, promovendo a formação da camada de óxido. A norma ASTM F86 - *Standard Practice for Surface Preparation and Marking of Metallic Surgical Implants* [7], fornece exemplos de tratamentos de superfície, imergir a amostra em uma solução de ácido nítrico com 20 a 45% em volume, em uma faixa de temperatura de 20 a 30 °C, por no mínimo 30 min, para passivar as superfícies da amostra e garantir uma passivação eficaz e uniforme [7].

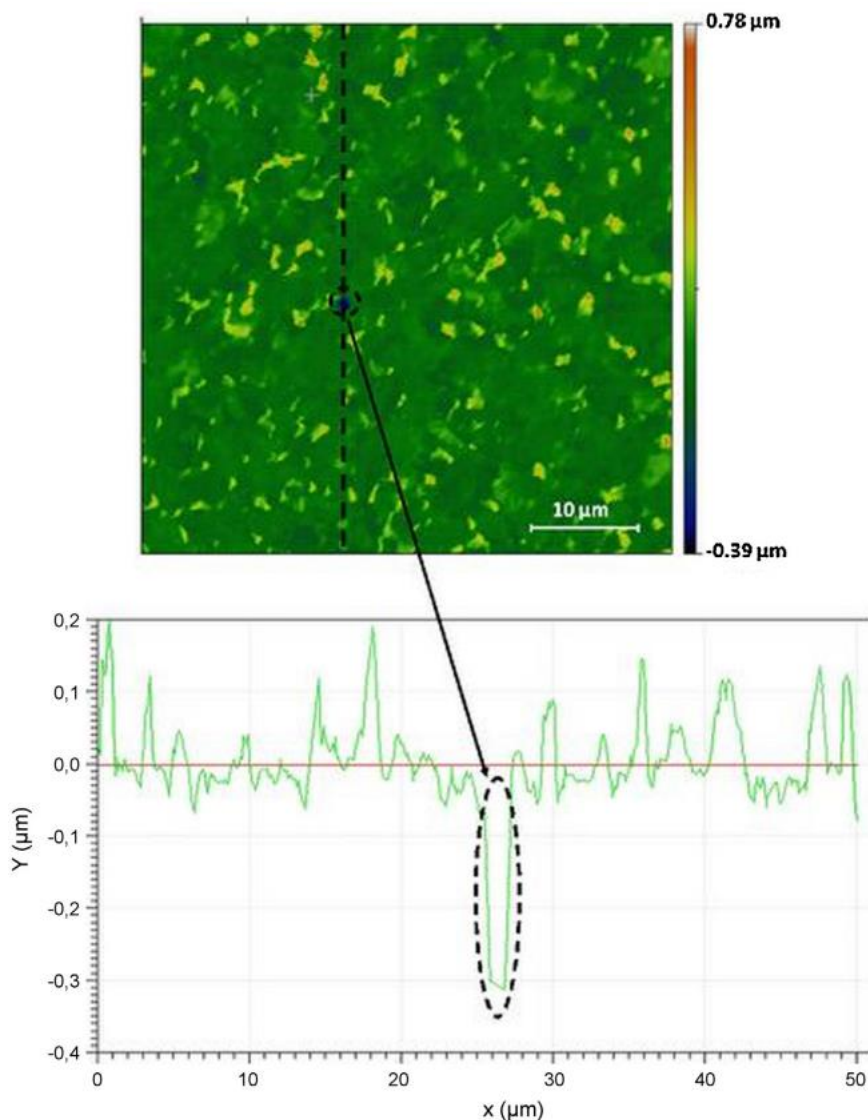
Além de conferir resistência à corrosão, essa camada tem demonstrado aumentar a resistência à fadiga e à abrasão. Estudos de Vermesse et al. [8] indicaram que a passivação com ácido nítrico pode promover um aumento significativo na vida útil do material em condições de carregamento mecânico, devido a diminuição nos valores da rugosidade superficial e, portanto, na redução de pontos concentradores de tensão na superfície. Também houve dissolução química preferencial da fase alfa, conforme indicado na análise por MEV na Figura 2.13, em que os grãos da fase alfa foram parcialmente dissolvidos, enquanto os da fase beta permaneceram estáveis [8].



**Figura 2.13:** Vista da superfície MEV da amostra laminada, polida e depois passivada (solução de HNO<sub>3</sub>-HF (20% em volume), 20°C, 200s) mostrando pites (indicados por setas) e fase beta (regiões claras) [8]

Esta dissolução química preferencial poderia ser explicada considerando as respectivas composições químicas das fases alfa e beta. E que, na verdade, a fase beta tem maior concentração de vanádio e a fase alfa contém mais alumínio e vanádio, respectivamente. Assim, a fase beta pode ser considerada mais nobre que a fase alfa [8].

Os resultados obtidos no estudo de Vermesse et al. [8] para rugosidade ( $R_a$  e  $R_z$ ), mostraram apenas pequenas modificações, embora AFM e MEV revelassem certos padrões aleatórios de superfície local, isto é, poços com cerca de 400 nm de profundidade, conforme demonstração do dimensionamento do pite na Figura 2.14.

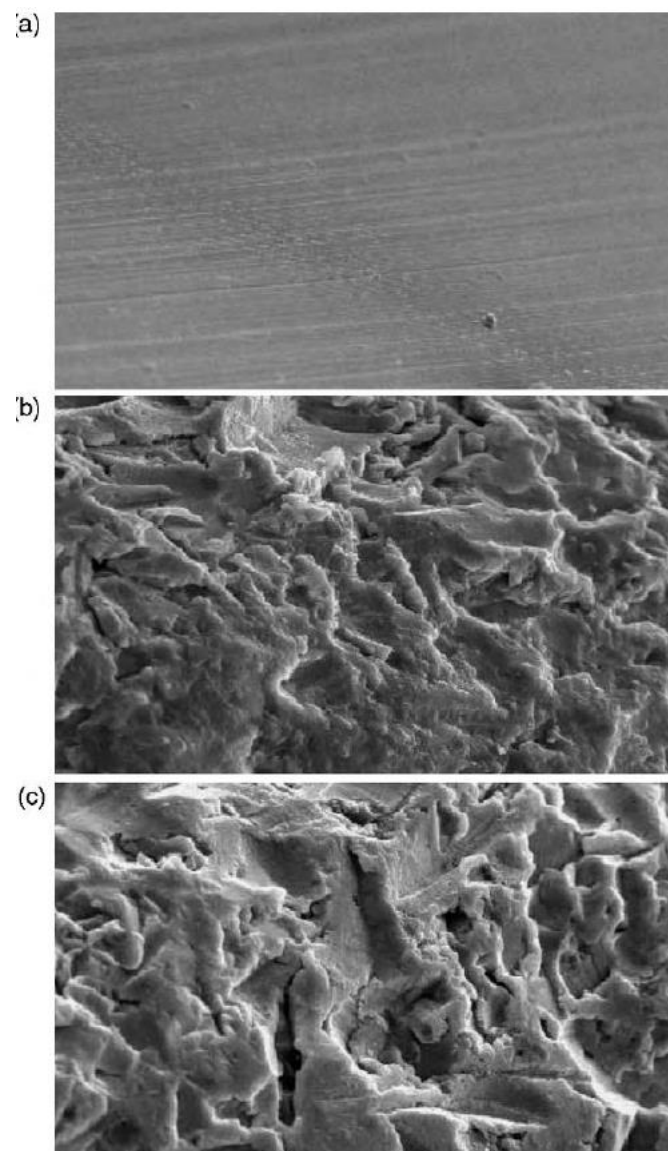


**Figura 2.14:** Mapeamento de superfície SPM e perfil de amostra polida e depois decapada (solução de  $\text{HNO}_3\text{-HF}$  (20% em volume), 20 °C, 200 s) mostrando um pite [8]

Finalmente, a avaliação das tensões residuais por DRX indicou que houve uma diminuição significativa das tensões residuais Ti compressivas, melhorando potencialmente a resistência à fadiga [8].

Outro aspecto importante a ser considerado durante o processo de passivação é a espessura da camada de óxido formada. A investigação realizada por Lin et al. [30], que passivou as superfícies das amostras com ácido nítrico a 20% por 30 min em temperatura ambiente, destaca a influência da espessura na resistência à corrosão. Uma camada mais espessa pode fornecer uma proteção mais eficaz em determinados ambientes corrosivos, pois os produtos de corrosão gerados nos testes de 3 dias foram baixos em concentrações e não alteraram significativamente a viabilidade celular, a morfologia, as concentrações intracelulares da molécula de adenosina trifosfato (ATP), que é fundamental para os processos bioquímicos em células vivas, atuando como a principal fonte de energia para a maioria das reações celulares e a liberação de óxido nítrico (NO). Então, foi concluído que não houve alteração da viabilidade celular e biocorrosão *in vitro* da liga de implante Ti-6Al-4V [30].

A passivação com ácido nítrico na liga de titânio Ti-6Al-4V também demonstrou melhorar as propriedades de biocompatibilidade do material. De acordo com estudos de Velasco-Ortega et al. [31], que avaliaram liga de titânio Ti-6Al-4V com as superfícies passivadas com ácido nítrico a 20% por 30 min em temperatura ambiente, este procedimento criou um material com rugosidade superficial média de  $1,73 \pm 0,16 \mu\text{m}$ , conforme demonstrado na Figura 2.15. Os resultados mostraram que o processo de passivação na liga de titânio Ti-6Al-4V não foi citotóxico nem genotóxico em nenhum dos ensaios de biocompatibilidade realizados [30,31].



**Figura 2.15:** Micrografias por MEV mostrando a rugosidade superficial do material Ti-6Al-4V: (a) como discos usinados; (b) discos jateados com óxido de alumínio; (c) discos jateados após passivação com óxido nítrico. Ampliação original: 500x, 1000x e 1000x, respectivamente [31]

Assim, a liga de titânio Ti-6Al-4V com as características de rugosidade especificadas apresenta boa biocompatibilidade após a passivação e que a camada de óxido formada favorece a interação entre o titânio e tecidos biológicos, sendo, portanto, ideal para aplicações biomédicas, como implantes ortopédicos [31].

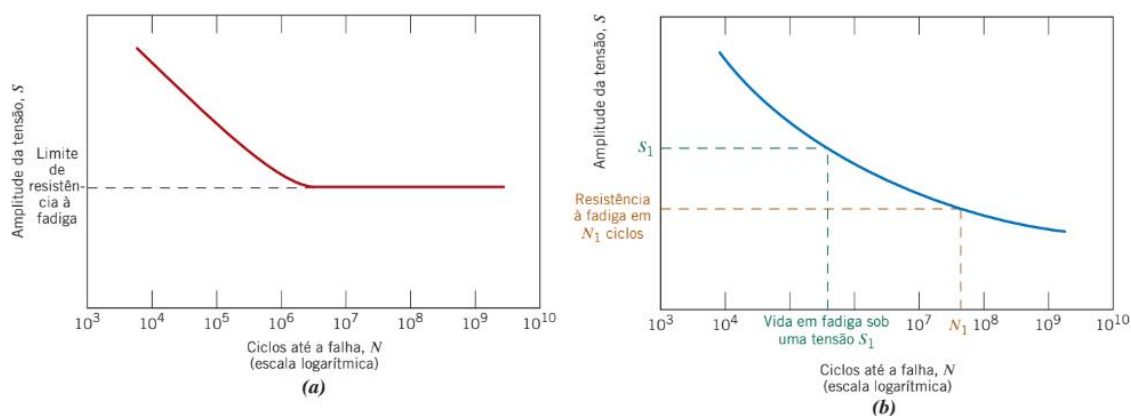
É essencial ressaltar que a passivação com ácido nítrico na liga de titânio não é isenta de desafios. Diferentes condições de processo podem influenciar a qualidade da camada de óxido, exigindo uma abordagem cuidadosa para garantir resultados consistentes [6-8,30,31].

## **2.4 Fadiga em Ligas de Titânio**

### **2.4.1 Princípios Fundamentais de Fadiga em Metais e Ligas**

A fadiga é uma das formas de falhas mais comum em estruturas sujeitas a tensões dinâmicas e variáveis, como pontes, aeronaves, componentes de máquinas e implantes ortopédicos. Diferentemente das falhas em cargas estáticas, a fadiga ocorre em níveis de tensão significativamente inferiores ao limite de resistência à tração ou ao limite de escoamento. A ocorrência dessa falha é frequentemente associada a longos períodos sob tensões cíclicas ou ciclos de deformação. Estatísticas revelam que aproximadamente 50 a 90% de todas as falhas em metais e ligas podem ser atribuídas à fadiga. Essa característica deve ser considerada em estruturas sujeitas a variações de carregamento ao longo do tempo, demandando uma compreensão aprofundada sobre os princípios da fadiga em metais e ligas [32,33].

As propriedades de fadiga em materiais metálicos de engenharia são rotineiramente determinadas por meio de ensaios em corpos de prova padronizados submetidos a diferentes níveis de tensão cíclica. Esses ensaios visam estabelecer uma relação fundamental entre a vida em fadiga (representada pelo número de ciclos até a fratura,  $N$ ) e o nível de tensão aplicado ( $S$ ). Os resultados são frequentemente representados por curvas S-N, conforme ilustrado na Figura 2.16, nas quais os valores de  $N$  são plotados em uma escala logarítmica [32,33].



**Figura 2.16:** Amplitude de tensão (S) em função do logaritmo do número de ciclos até a falha por fadiga (N) para (a) um material que exibe limite de resistência à fadiga e (b) um material que não exibe limite de resistência à fadiga [32]

Algumas ligas de engenharia, como as ligas de titânio, exibem curvas S-N que se tornam horizontais para um determinado nível de tensão, denominado limite de resistência à fadiga. Essas ligas, quando submetidas a tensões inferiores à esse limite, demonstram capacidade de suportar ciclos infinitos sem fraturar, desde que não ocorram sobrecargas inesperadas, variação de temperatura e/ou interações com o meio [33].

A falha por fadiga é um processo progressivo e localizado que ocorre sob carregamento cíclico, caracterizado por duas etapas principais: nucleação da trinca e propagação da trinca até a fratura final. Na fase inicial, micro trincas nucleiam em descontinuidades superficiais, como inclusões, poros ou marcas deixadas por processos de usinagem ou irradiação a laser, especialmente em ligas metálicas como o Ti-6Al-4V [9,24,29]. Com a continuidade dos ciclos de carga, essas trincas se propagam lentamente até atingirem um tamanho crítico, quando então a fratura ocorre de forma súbita. A Figura 2.16(a) mostra o conceito de limite de fadiga para materiais como aços e titânio comercialmente puro, que podem suportar amplitudes de tensão abaixo de um determinado valor indefinidamente. Já a Figura 2.16(b) representa o comportamento de ligas metálicas sem limite de fadiga definido, como muitas ligas de alumínio, nas

quais sempre haverá falha em algum número de ciclos, mesmo sob baixas tensões.

Essa diferença está diretamente relacionada à estrutura cristalina e à composição química dos materiais. Ligas de titânio com estrutura predominantemente alfa (hexagonal compacta), como o Ti-6Al-4V, tendem a apresentar maior resistência à fadiga devido à sua menor mobilidade de discordâncias [1,11,12]. No entanto, o processamento térmico, o histórico de deformação plástica e a presença de fases metastáveis, como nas ligas  $\beta$  ou  $\alpha+\beta$ , podem reduzir esse desempenho [19,25]. Superfícies modificadas por tratamentos como ataque ácido, anodização ou texturização a laser também influenciam diretamente o comportamento em fadiga, ao alterar a rugosidade, as tensões residuais e a integridade superficial [5,6,8,22]. Além disso, os ensaios de fadiga podem variar consideravelmente conforme o tipo de carregamento imposto, por exemplo, axial, flexão rotativa, torção, entre outros, o que torna essencial especificar as condições do ensaio ao interpretar a vida em fadiga de um biomaterial [33].

A confiabilidade dos resultados obtidos em ensaios de fadiga está intrinsecamente ligada ao número de amostras ensaiadas. Conforme indicado pela norma ISO 12107 [34], um nível de confiança de 50% é considerado suficiente para pesquisas exploratórias. No entanto, para atingir uma probabilidade de falha de 10%, recomenda-se ensaiar pelo menos sete amostras [32-34].

A norma técnica ASTM E739-23 [35] cobre as relações S-N e  $\epsilon$ -N, que podem ser razoavelmente aproximadas por uma linha reta (em coordenadas apropriadas) para um intervalo específico de tensão ou deformação. Essa norma apresenta procedimentos que atualmente refletem boas práticas em modelagem e análise. A Tabela 2.5 apresenta um resumo do número mínimo de amostras, dependendo do tipo de ensaio selecionado [35].

**Tabela 2.5:** Tipo de ensaio versus número mínimo de amostras [35]

Tipo de ensaio	Número mínimo de amostras
----------------	---------------------------

Preliminar e exploratório (testes exploratórios de pesquisa e desenvolvimento)	6 a 12
Testes de pesquisa e desenvolvimento de componentes e amostras	6 a 12
Dados permitidos de projeto	12 a 24
Dados de confiabilidade	12 a 24

Em convergência com as duas referências ISO 12107 e ASTM E739-23, utilizando um número de amostras mínimo igual a sete, consegue-se atingir a faixa de testes de pesquisa e desenvolvimento, com um percentual de replicação de até 50% [34,35].

#### **2.4.2 Influência da Rugosidade Superficial de Ligas de Titânio na Resistência à Fadiga**

A rugosidade superficial é um dos fatores microestruturais que influenciam a resistência à fadiga de ligas de titânio. Irregularidades superficiais, como micro entalhes e descontinuidades geradas por tratamentos térmicos, mecânicos ou por irradiação a laser, atuam como concentradores de tensão e potenciais sítios de nucleação de trincas de fadiga [9,24,29]. Diversos estudos destacam que modificações topográficas causadas por processos como a irradiação a laser e tratamentos químicos ácidos/alcalinos podem reduzir significativamente a vida em fadiga do Ti-6Al-4V [5,9,36,37]. Isso se deve não apenas à criação de entalhes na superfície, mas também à possível introdução de tensões residuais trativas e micro trincas associadas ao processo de modificação [6,11].

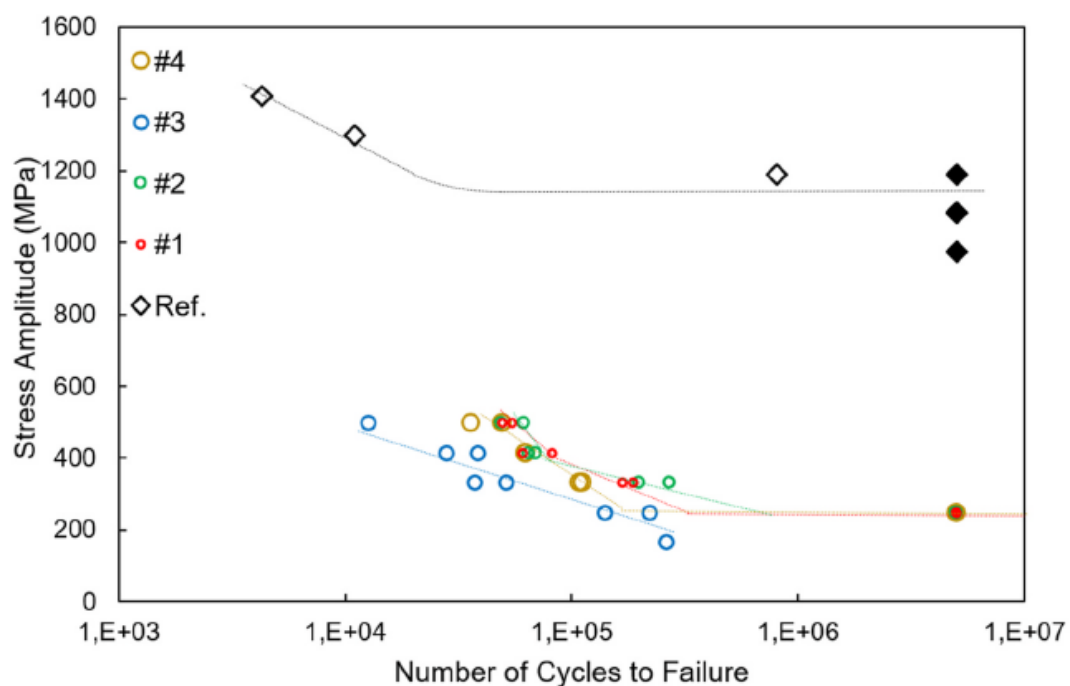
Henriksen et al. [9] apresentaram resultados de resistência à fadiga para a liga de titânio Ti-6Al-4V após o processo de irradiação a laser. Foi avaliada a topografia e a microestrutura variando os parâmetros do processo, conforme apresentado na Tabela 2.6.

**Tabela 2.6:** Tipo de ensaio versus número mínimo de amostras [9]

<b>Parâmetro</b>	<b>Potência</b>	<b>Comprimento</b>	<b>Velocidade</b>	<b>Densidade</b>	<b>Entrada</b>
------------------	-----------------	--------------------	-------------------	------------------	----------------

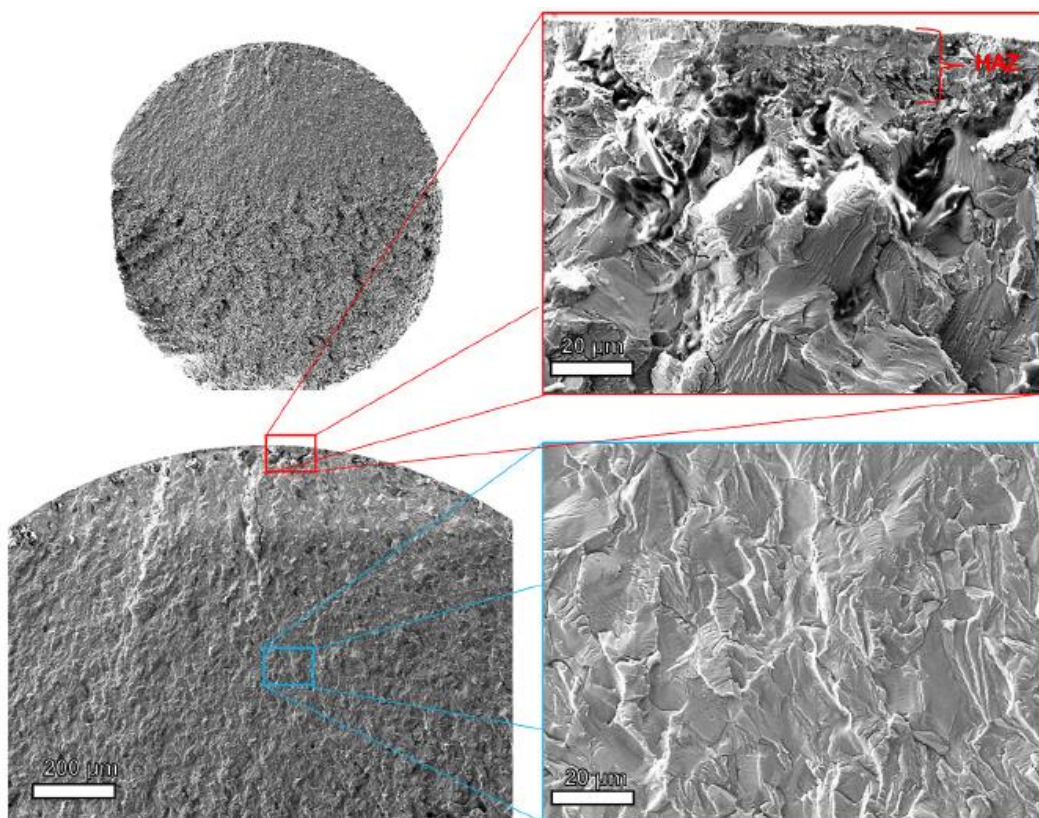
	<b>média P (W)</b>	<b>do pulso tp (ns)</b>	<b>de varredura v (mm/s)</b>	<b>da Potência Pp (W/m<sup>2</sup>)</b>	<b>de calor Es (J/m<sup>2</sup>)</b>
#1	6	100	70	4,2x10 <sup>11</sup>	8,6x10 <sup>6</sup>
#2	6	200	70	2,1x10 <sup>11</sup>	8,6x10 <sup>6</sup>
#3	12	200	70	4,2x10 <sup>11</sup>	1,7x10 <sup>7</sup>
#4	6	200	35	2,1x10 <sup>11</sup>	1,7x10 <sup>7</sup>

Após o processo de irradiação a laser, as amostras foram ensaiadas, realizando uma flexão engastada a uma inclinação de 30°. Os testes foram interrompidos em 5x10<sup>6</sup> ciclos, caso a amostra não tivesse falhado. Os corpos de prova foram carregados para atingir diferentes amplitudes de carga na faixa de 40 N a 260 N. A análise de fadiga mostrou uma redução severa no limite de resistência para todos os parâmetros e materiais investigados de até 80%, conforme demonstrado na Figura 2.17 [9].



**Figura 2.17:** Dados S-N de amostras de Ti6Al4V testadas em fadiga, testadas com diferentes conjuntos de parâmetros de marcação a laser (# 1–4) e sem marcação a laser [9]

Esta redução do limite de fadiga pode ser atribuída ao efeito de entalhe resultante da formação de microtrincas durante a marcação a laser. As superfícies fraturadas foram investigadas e mostraram uma clara propagação de trincas em toda a superfície irradiada a laser, como apresentado na Figura 2.18.

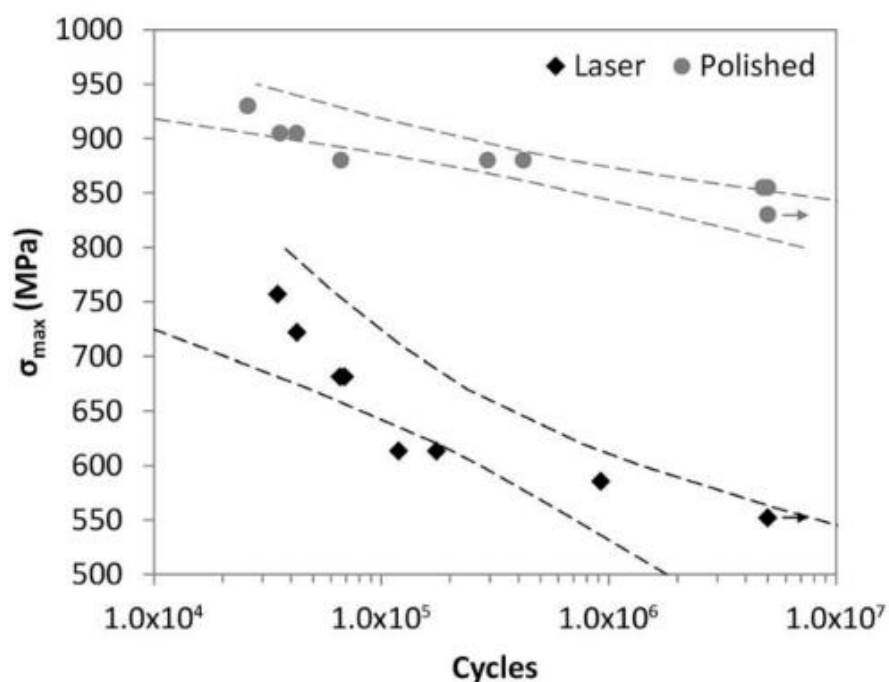


**Figura 2.18:** Micrografias MEV de CP-Ti fraturado após marcação a laser com conjunto de parâmetros #4 e ensaio de fadiga a 420 MPa [9]

A oxidação e a formação de microtrincas e, portanto, a redução da resistência à fadiga, podem até certo ponto ser afetadas pelos parâmetros do laser. Entretanto, a energia do laser e a fusão, provavelmente, resultaram em microtrincas mais profundas e, portanto, em uma redução mais acentuada na resistência à fadiga [9].

Potomati et al. [36] avaliaram o efeito de um tratamento superficial por irradiação laser Nd:YAG no comportamento à fadiga do Ti-6Al-4V ELI. Foram construídas curvas S-N realizando ensaios de fadiga axiais, com parâmetros de frequência de 10 Hz, razão de tensões  $R = 0,1$  e  $5 \times 10^6$  ciclos (run-out), em amostras lixadas e polidas até um abrasivo de diamante de  $1 \mu\text{m}$ . As amostras polidas foram irradiadas com pulsos de laser de 104 nanossegundos gerados por um laser Nd:YAG Q-switched (Corona Coherent), em alta potência, operando com tamanho de ponto de  $40 \mu\text{m}$  e comprimento de onda de 1064 nm. Os corpos de prova com superfícies irradiadas a laser apresentaram uma

resistência à fadiga para  $5 \times 10^6$  ciclos em torno de 550 MPa. Já os corpos de prova polidos apresentaram uma resistência à fadiga em torno de 840 MPa, concluindo-se que houve uma considerável redução, de aproximadamente 35%, conforme demonstrado na Figura 2.19 [36].



**Figura 2.19:** Curvas S-N para o polido e a superfície modificada pelo tratamento a laser [36]

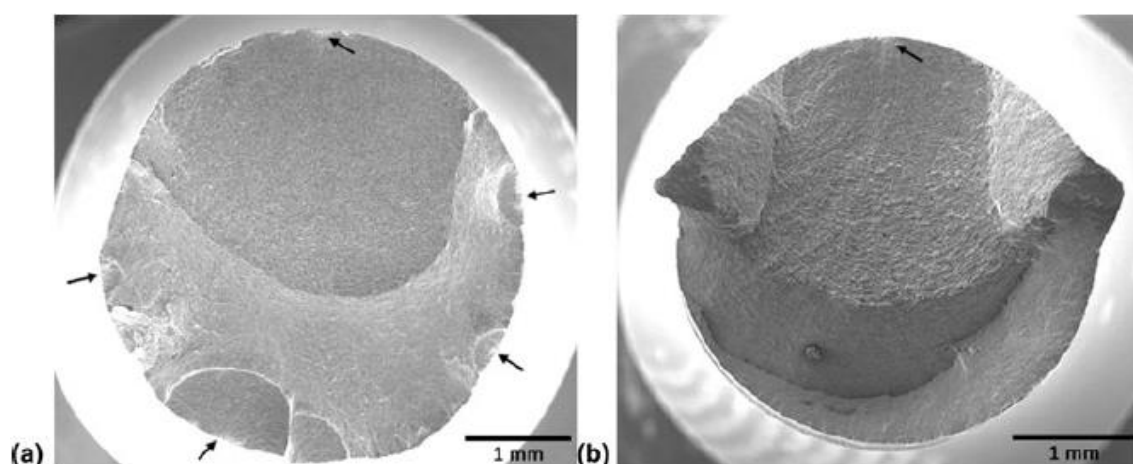
A caracterização das superfícies dos corpos de prova que passaram pelo processo de irradiação a laser apresentou os resultados de rugosidades identificados na Tabela 2.7 [36].

**Tabela 2.7:** Resultados de Rugosidade no estudo de Potomati et al. [36]

Superfície	Ra (μm)	Rz (μm)
Polida	<0,1	<0,1
Tratada a Laser	1,9 ± 0,8	12,9 ± 2,7

Então, conclui-se que após a modificação pelo laser, Ra e Rz foram aumentados, respectivamente, para 2 e 13 μm, o que pode sugerir a criação de

irregularidades como micro-entalhes (notches), concentrando tensões e reduzindo à resistência a fadiga, causado pelo fenômeno de irradiação a laser durante a interação substrato-laser, que pode ser responsável pela diminuição da resistência à fadiga. Conforme evidenciado na Figura 2.20, foi possível observar vários sítios de iniciação de trinca na liga irradiada Ti-6Al-4V ELI (setas pretas), em contraste com a fratura convencional decorrente da nucleação de trincas a partir de um único sítio na liga não tratada [36].



**Figura 2.20:** Micrografias MEV da superfície de fratura após testes de fadiga: amostra tratada a laser na imagem da esquerda e amostra polida na imagem da direita. Cada seta indica um local de nucleação de trinca [36]

Claros et al. [37] avaliaram o comportamento à fadiga da liga Ti-6Al-4V em solução salina com a superfície modificada em micro e nanoescala por tratamento químico. Foram utilizados corpos de prova cilíndricos da liga de titânio Ti-6Al-4V, que sofreram modificação superficial em duas etapas: inicialmente com HCl e, posteriormente, com NaOH. Para o ataque ácido foi utilizada uma placa aquecida a 60 °C durante 30 minutos e uma solução de HCl  $6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Os tratamentos alcalinos foram realizados utilizando um recipiente de polietileno contendo 45 mL de NaOH  $10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de solução para cada amostra e um forno com controlador digital foi utilizado para manter o meio alcalino a 60 °C por 24 h. O pH das soluções ácida e alcalina foi  $\text{pH} < 2$  e  $\text{pH} > 13$ , respectivamente. Após a modificação química, os corpos de prova

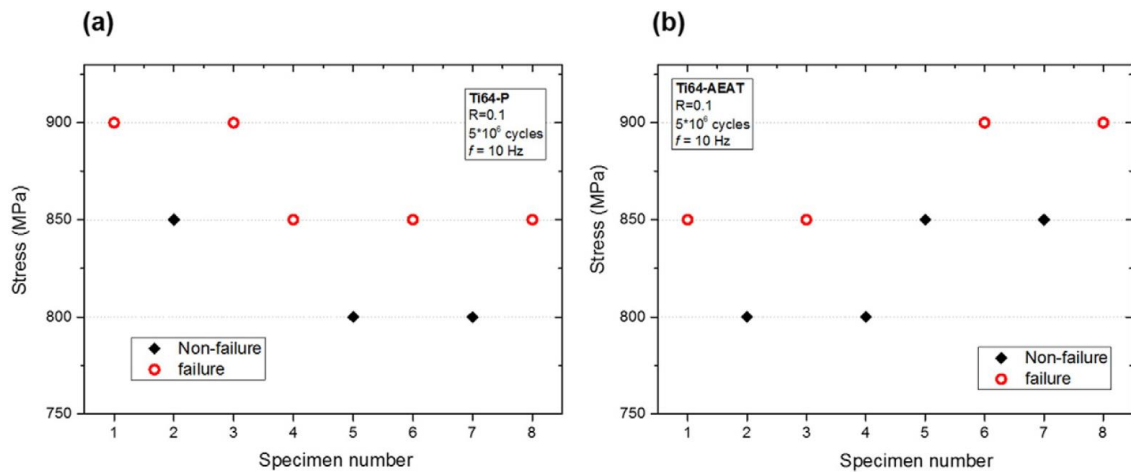
foram imersos em água deionizada e procedida uma limpeza ultrassônica durante 10 min, seguido de 10 min em acetona [37].

Foram aplicados, preliminarmente, ensaios de aumento de carga gradual, com corpos de prova imersos em solução salina (9 g/L), em que tensão foi aumentada repentinamente em  $5 \times 10^4$  ciclos em 50 MPa até a falha, com uma frequência de 10 Hz e uma razão de tensões de  $R = 0,1$ . Este método foi utilizado como uma abordagem rápida para avaliação preliminar do efeito da modificação da superfície na resposta à fadiga. Conseqüentemente, nos ensaios foram utilizados oito corpos de prova, mantendo os parâmetros de frequência e razão de tensão nominal e com imersão na solução salina, iguais aos aplicados no ensaio preliminar. Um novo corpo de prova foi testado em cada etapa de ampliação de tensão ( $\Delta s$ ) de 50 MPa, e uma vida de fadiga padrão ( $N_c$ ) de  $5 \times 10^6$  ciclos foi selecionada. Foi empregado o método Dixon e Mood para determinar o valor médio e o desvio-padrão do limite de fadiga. Um resumo dos resultados para as características topográficas como rugosidade superficial das amostras é apresentado na Tabela 2.8 [37].

**Tabela 2.8:** Resultados de Rugosidade no estudo de Claros et al. [37].

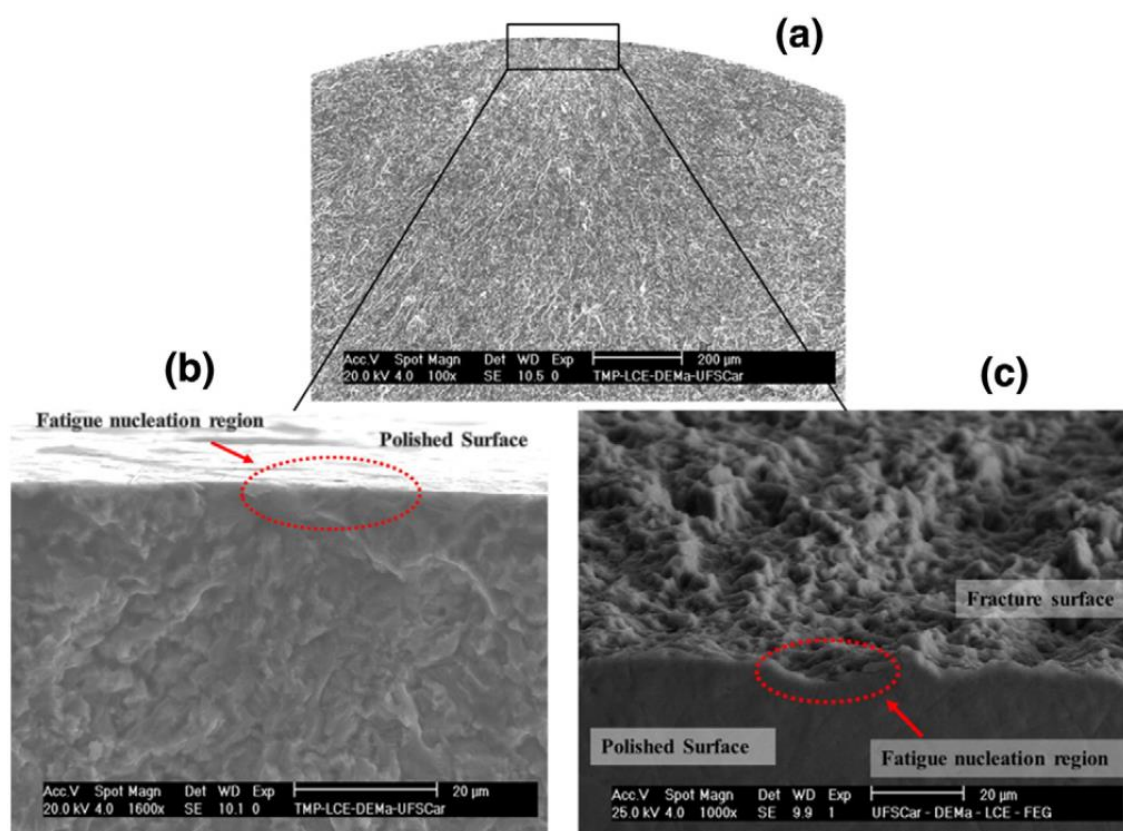
<b>Amostra</b>	<b>Ra (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Rz (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
Ti-6Al-4V-P	<0,100	<0,100
Ti-6Al-4V-AE	$0,450 \pm 0,080$	$1,790 \pm 0,190$
Ti-6Al-4V-AEAT	$1,9 \pm 0,8$	$12,9 \pm 2,7$

Então, foi construído um gráfico dos resultados obtidos, contendo os valores de tensão (MPa) versus o corpo de prova, assim como os parâmetros utilizados, apresentados na Figura 2.21, com resultados de resistência à fadiga média de 841,6 MPa e desvio-padrão de 26,5 MPa para amostras polidas e 850,0 MPa e desvio-padrão de 26,5 MPa para amostras que foram modificadas com ácido HCl seguido de tratamento alcalino com NaOH [37].

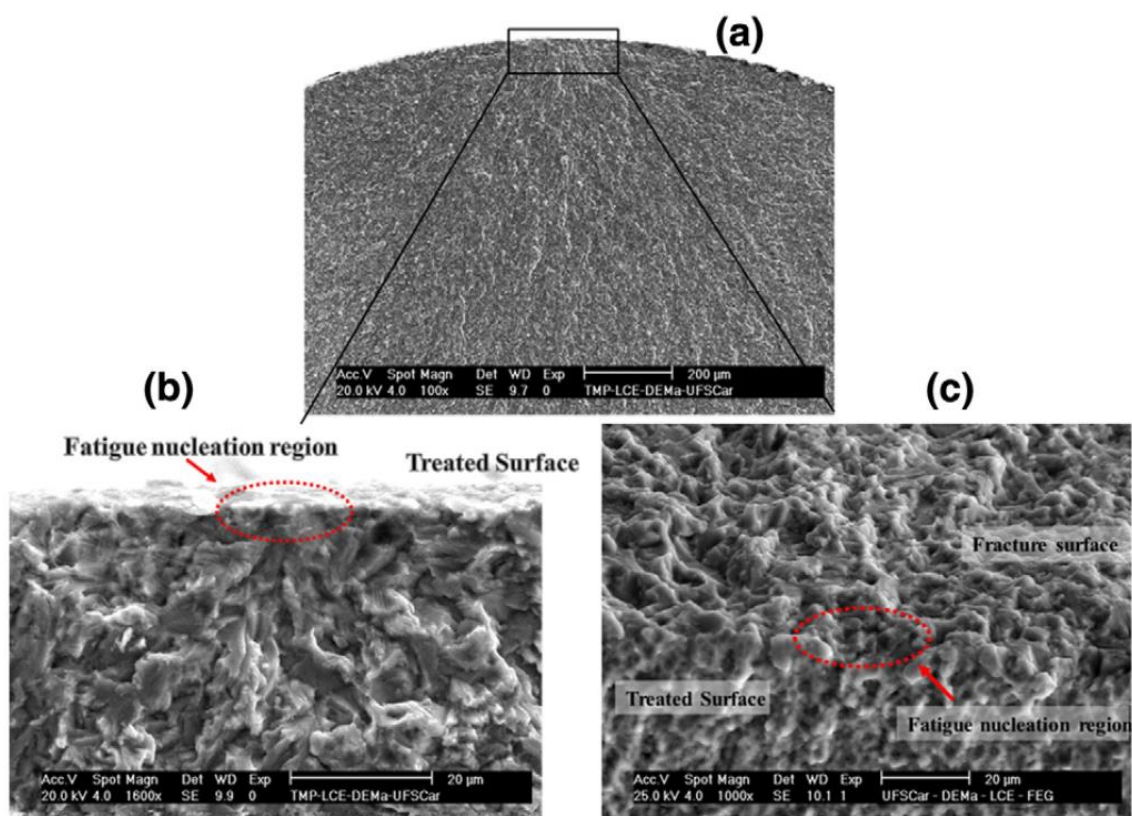


**Figura 2.21:** Gráfico dos resultados dos ensaios de fadiga aplicando o método de Dixon e Mood para: (a) Ti64-P; (b) Ti64-AEAT [37].

As superfícies fraturadas das amostras Ti64-P e Ti64-AEAT após o ensaio de fadiga foram avaliadas por MEV, como apresentado nas Figuras 2.22 e 2.23, respectivamente.



**Figura 2.22:** Superfície de fratura adjacente à região de nucleação de trinca de um corpo de prova polido após ensaio de fadiga em escada: vista da superfície fraturada (a); região da nucleação da trinca (b); visualização da superfície fraturada e superfície polida, evidenciando a região da nucleação da trinca (c) [37]

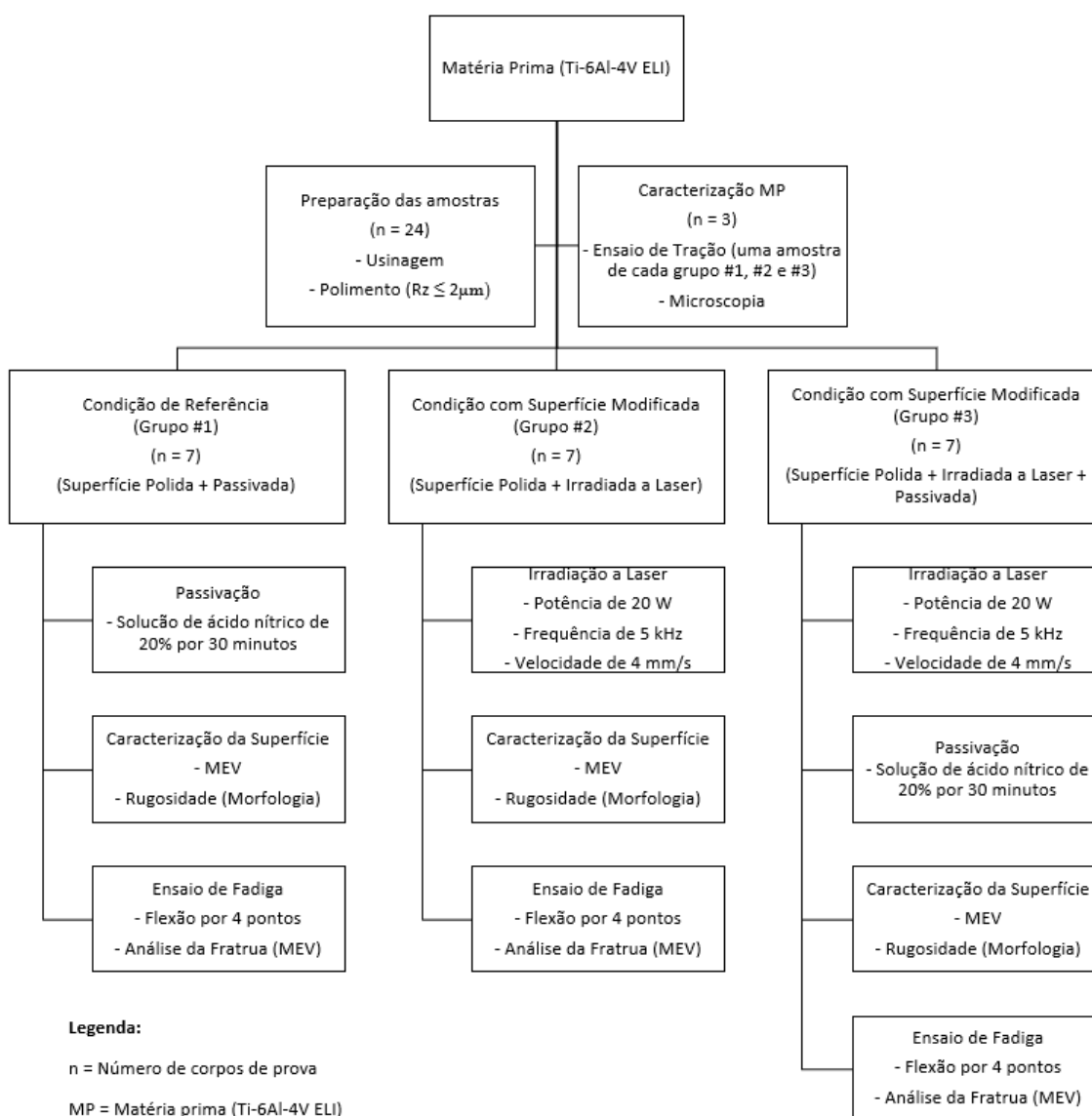


**Figura 2.23:** Superfície de fratura adjacente ao ponto de nucleação da trinca de uma amostra tratada após ensaio de fadiga em escada: vista da superfície fraturada (a); região da nucleação da trinca (b); visualização da superfície fraturada, evidenciando a região da nucleação da trinca (c) [37]

Independentemente da condição da superfície, todos os corpos de prova apresentaram semelhanças fractográficas em todas as regiões da fratura, mostrando padrões que determinam a nucleação da trinca na superfície e a direção de propagação da trinca. Além disso, a investigação demonstrou que esta nucleação de trinca ocorreu por trincamento no plano de deslizamento devido ao carregamento de reversões cíclicas dos sistemas de deslizamento ativos na liga de titânio [37].

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

A Figura 3.1 apresenta o fluxograma com todas as atividades realizadas neste trabalho. As amostras foram divididas em 3 grupos (#1 Superfície Polida e Passivada, #2 Superfície Polida e irradiada a laser e #3 Superfície Polida, irradiada a laser e passivada). Cada grupo representa um tipo de tratamento superficial aplicado.



**Figura 3.1:** Fluxograma utilizado para superfície polida e gravada a laser do Ti-6Al-4V, contendo todas as atividades desenvolvidas no trabalho

Esse fluxograma foi elaborado para mapear os ensaios necessários em cada etapa do método, para posterior apresentação de seus resultados.

### 3.1 Matéria-prima

A matéria-prima utilizada na fabricação das amostras no presente trabalho foi uma chapa de liga de titânio Ti-6Al-4V ELI, com espessura de 4,76 mm, fornecida pela empresa TechImport (fabricante de implantes ortopédicos, localizada em Rio Claro/SP), que adquiriu essa chapa da ACNIS do Brasil (Sorocaba/SP), fornecendo o certificado de conformidade, com as propriedades químicas e mecânicas descritas na Tabela 3.1.

**Tabela 3.1:** Propriedades mecânicas e composição química no certificado de conformidade da matéria-prima (chapa Ti-6Al-4V ELI).

<b>Propriedades Mecânicas</b>	<b>Valor no Certificado do fornecedor</b>	<b>Requisitos mínimos na norma ASTM F136-13 [38]</b>
Limite de Resistência a Tração (MPa)	990	860
Limite de Escoamento (MPa)	965	795
Alongamento total (%)	17,4	10
<b>Elementos</b>	<b>Composição química no Certificado do fornecedor (% em peso)</b>	<b>Requisitos de composição química na norma ASTM F136-13 [38] (% em peso)</b>
Titânio	Balanço	Balanço
Alumínio	6,05	5,50 a 6,50
Vanádio	3,92	3,50 a 4,50
Ferro	0,19	0,25 (máximo)
Carbono	0,06	0,08 (máximo)
Nitrogênio	0,03	0,05 (máximo)
Boro	0,010	0,0125 (máximo)
Oxigênio	0,13	0,20 (máximo)

O certificado de conformidade fornecido juntamente com a chapa indicou que os requisitos para propriedades mecânicas e químicas da ASTM F136 [38] estavam atendidos, conforme avaliado na Tabela 3.1.

## **3.2 Preparação das Amostras**

### **3.2.1 Usinagem**

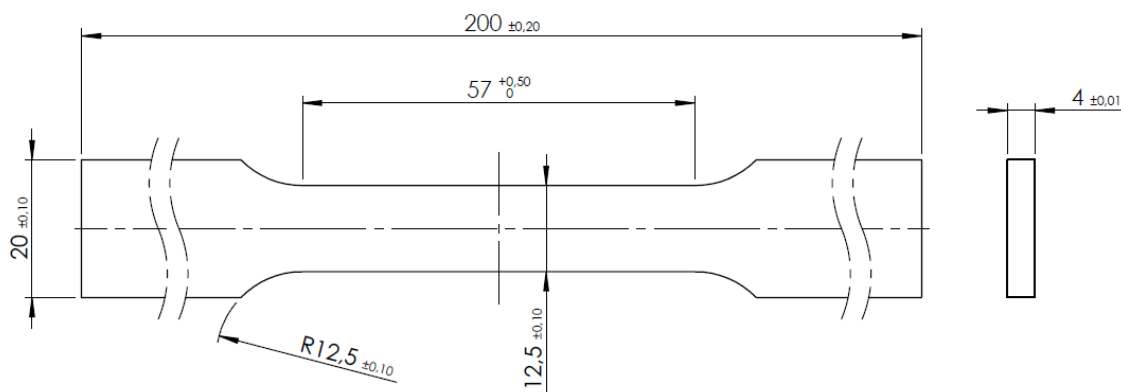
As amostras foram usinadas a partir de uma chapa de liga de titânio Ti-6Al-4V ELI. Um total de 24 corpos de prova foram usinados, sendo 3 para ensaio de tração e 21 para ensaios de fadiga, respeitando os requisitos estabelecidos pelas normas ASTM E8/E8M-15 [39] e ASTM F1160 [40], respectivamente.

Para manter a uniformidade e padronização das superfícies das amostras que passaram pelo processo de usinagem, foi utilizada a usinagem controlada por comando numérico (CNC), realizada na Empresa TechImport, no equipamento da marca Brother, modelo Speedio M140X1 com 5 eixos simultâneos e sistema de refrigeração, conforme apresentado na Figura 3.2.



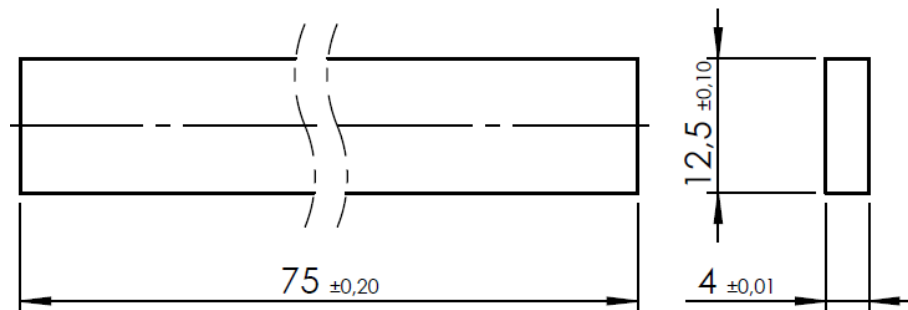
**Figura 3.2:** Usinagem dos corpos de prova no equipamento CNC.

A geometria com o perfil do tipo chapa e as dimensões, assim como a rugosidade da superfície das amostras, que foram usinadas até um Rz de 16  $\mu\text{m}$ , estão esquematizados nas Figuras 3.3 e 3.4.



**Figura 3.3:** Geometria e dimensões dos corpos de prova usinados para ensaio de tração uniaxial (dimensões em milímetros).

A geometria dos 21 corpos de prova preparados para o ensaio de fadiga por flexão em 4 pontos está esquematizado na Figura 3.4.



**Figura 3.4:** Geometria e dimensões dos corpos de prova para o ensaio de fadiga por flexão em 4 pontos (dimensões em milímetros).

### 3.2.2 Polimento

Todos os corpos de prova para os ensaios de tração e de fadiga foram polidos após o processo de usinagem. Para manter a uniformidade e padronização, foi utilizado o processo de polimento mecânico (tamboreador rotativo), realizado na Empresa TechImport (fabricante de implantes ortopédicos, localizada em Rio Claro/SP), no equipamento da marca VibroChips com capacidade de 50 kg e potência de 2HP, com sistema de refrigeração, conforme apresentado na Figura 3.5.



**Figura 3.5:** Polimento mecânico das amostras no tamboreador rotativo

Tal processo de polimento mecânico, realizado do tamboreador rotativo, resultou na rugosidade ( $R_z$  de  $0,12 \mu\text{m}$ ) máxima superficial das amostras. A medição da rugosidade ( $R_z$ ) foi realizada utilizando o Rugosímetro SV-2100W4 de Laboratório com Processador Dedicado, da marca Mitutoyo, na empresa TechImport. Esse valor de  $0,12 \mu\text{m}$  para  $R_z$  é classificado como polimento fino, obtido através de um processo de polimento controlado conforme a ISO 21920-1 [41].

Os parâmetros de processo utilizados para o polimento no tamboreador rotativo estão descritos na Tabela 3.2.

**Tabela 3.2:** Parâmetros de processo para polimento no tamboreador rotativo.

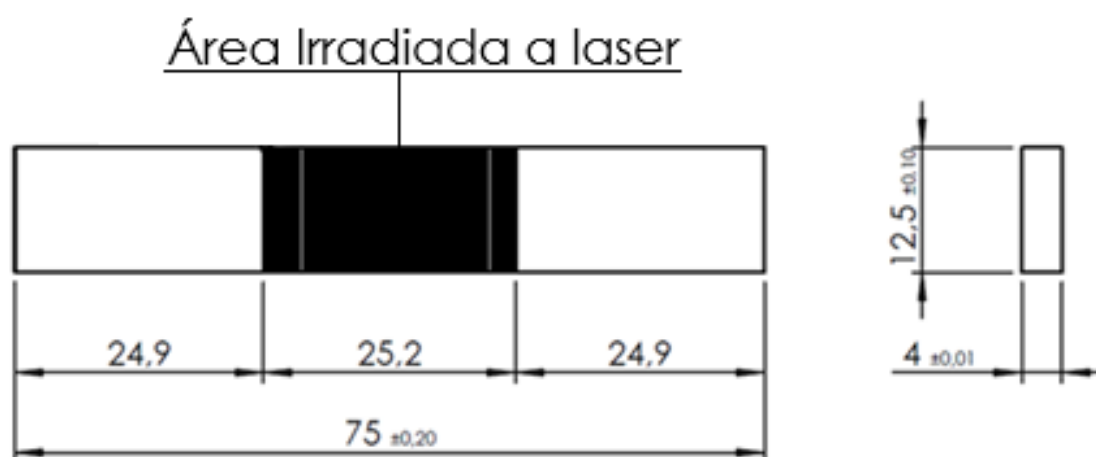
Tipo	RPM	Tipo de Abrasivo	Tempo (min)
Úmido	200	Cerâmica + Água purificada	120
Úmido	260	Cerâmica + Água purificada	90

Úmido	260	Porcelana com PU + Água purificada	90
Úmido	240	Porcelana + Água purificada	90

Todos os corpos de prova foram polidos com os mesmos parâmetros e em conjunto no tamboreador rotativo, representando um mesmo lote de polimento.

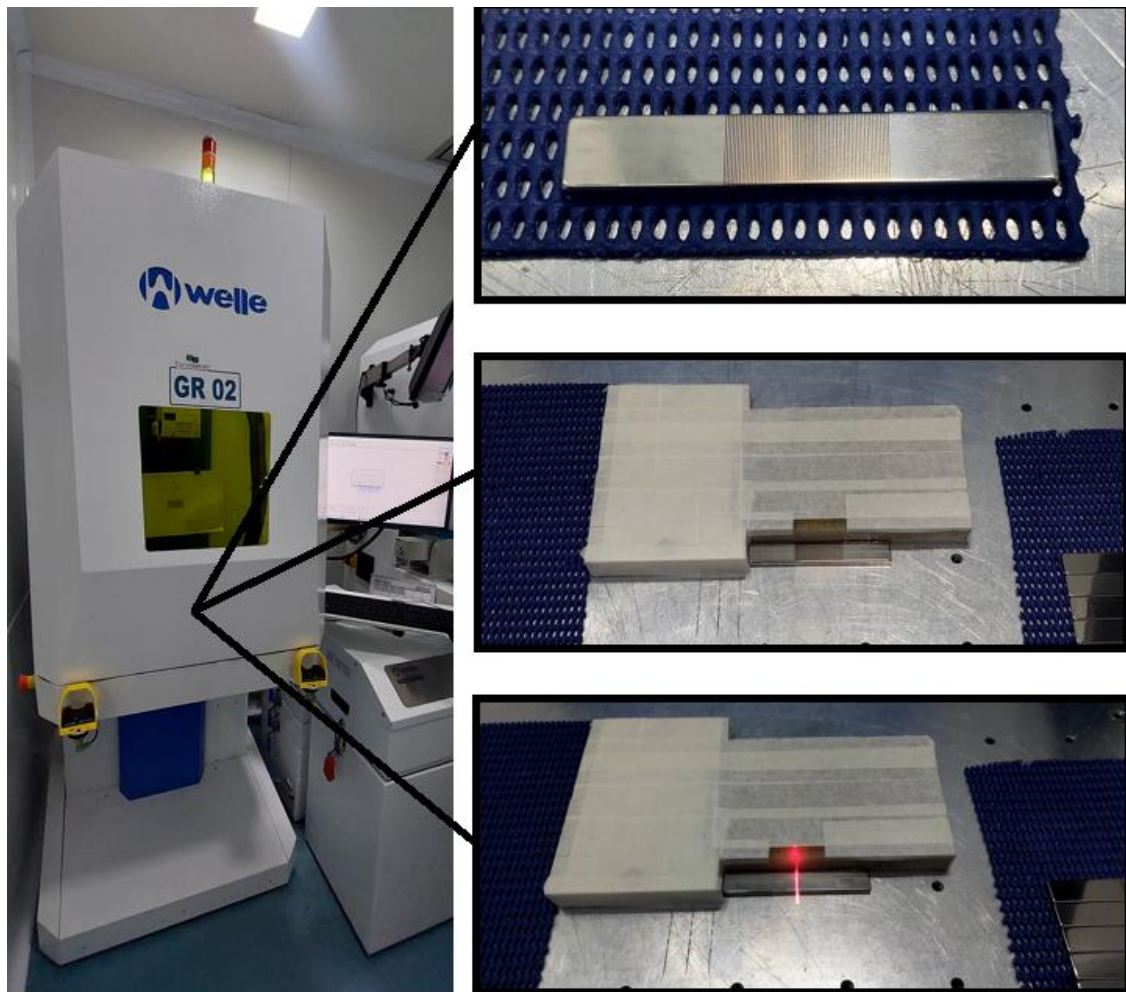
### 3.3 Irradiação a Laser das amostras

A Irradiação a Laser nas amostras, foi realizada com a técnica *Nd:YAG Laser Texturing*. A área foi irradiada conforme indicado na Figura 3.6.



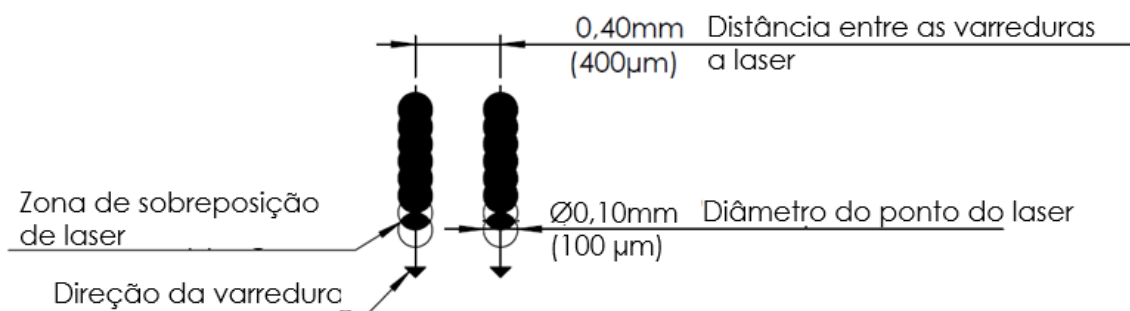
**Figura 3.6:** Região da Superfície que foi irradiada a laser (dimensões em milímetros)

As amostras foram irradiadas na Empresa TechImport (fabricante de implantes ortopédicos, localizada em Rio Claro/SP), no equipamento da marca Welle modelo LS300 com comprimento de onda de 1064 nm, laser do tipo pulsado, potência nominal de 20W e frequência máxima de até 60 kHz, como apresentado na Figura 3.7.



**Figura 3.7:** Irradiação a Laser das amostras de Ti-6Al-4V ELI.

O tipo de varredura do laser utilizado foi de sentido único, conforme esquematizado na Figura 3.8. O diâmetro do feixe de laser foi de  $100\ \mu\text{m}$  e o espaçamento entre as varreduras de  $400\ \mu\text{m}$ . Os estudos de Moura et al. [24] e Potomati et al. [37] subsidiaram a escolha por esses parâmetros.



**Figura 3.8:** Varredura utilizada no processo de irradiação a laser

Os parâmetros para irradiação a laser das amostras estão apresentados na Tabela 3.3.

**Tabela 3.3:** Parâmetros para Irradiação a Laser das amostras

Potência	Frequência	Velocidade de Movimentação	Comprimento de Onda	Densidade de Potência
20 W	5 kHz	4 mm/s	1064 nm	5 kW/cm <sup>2</sup>

A partir dos parâmetros de potência, velocidade de movimentação e diâmetro do ponto do laser, a densidade de potência (kW/área) pode ser calculada a partir da Equação 1 [9].

$$Dp = \frac{P}{v.d} \quad (1)$$

Onde,

Dp = Densidade de Potência (kW/cm<sup>2</sup>)

v = Velocidade de Movimentação (cm/s);

d = Diâmetro do ponto do Laser (cm);

Tais parâmetros foram definidos a partir do estudo de Potomati et al. [36], em que foi usada uma potência de 22,5 W, frequência de 5 kHz, comprimento de onda de 1064 nm, velocidade do feixe do laser de 4mm/s e densidade de potência de  $1,4 \times 10^4$  kW/cm<sup>2</sup>. Já Henriksen et al. [9] utilizou potências que variaram de 6 a 12 W, comprimento de onda de 1064nm e velocidade do feixe do laser que variam de 35 a 70 mm/s, com densidades de potências que variam de 285,7 kW/cm<sup>2</sup> até 571 kW/cm<sup>2</sup>. De outro modo Moura et al. [5] utilizou potências que variaram de 3 a 6 W, comprimento de onda de 1064 nm e velocidade do feixe do laser que variam de 64 a 400 mm/s, com densidades de potência que variam de 500 kW/cm<sup>2</sup> até 781,25 kW/cm<sup>2</sup>.

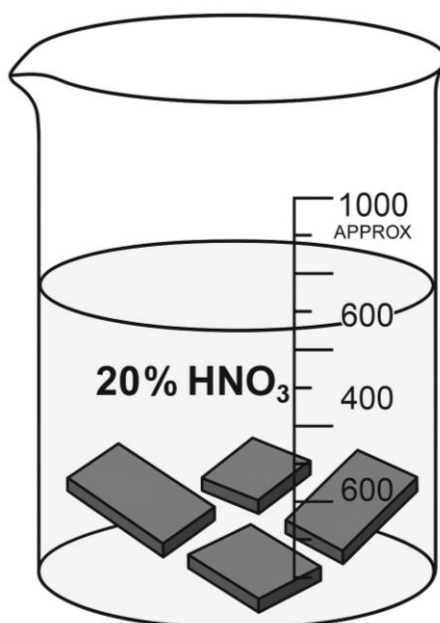
Não foram irradiadas um total de 7 amostras do grupo #1 com superfície polida e passivada, que serviram como superfície de referência para comparação dos resultados com as amostras que foram irradiadas.

### 3.4 Passivação das amostras

O tratamento superficial de passivação das amostras foi realizado no Laboratório de Corrosão do DEMa/UFSCar. A fundamentação teórica deste processo de passivação está embasada em autores como Masmoudi et al. [6], Vermesse et al. [8] e Lin et al. [30], segundo a norma ASTM F86 [7], para definição dos parâmetros de passivação.

A norma técnica ASTM F86 [7] fornece alguns métodos de passivação de superfícies, onde um deles é imergir a amostra em uma solução de ácido nítrico com 20 a 45% em volume, em uma faixa de temperatura de 20 a 30 °C, por no mínimo 30 min, para garantir uma passivação eficaz e uniforme.

As amostras foram imersas em um recipiente com uma solução com ácido nítrico com 20% em volume durante 30 minutos, conforme esquematizado na Figura 3.9. Após esse processo, as amostras foram limpas em água corrente e secas no forno, com temperatura de 60 °C, durante 30 minutos.



**Figura 3.9:** Passivação das amostras em solução de ácido nítrico com titulação de 20% durante 30 minutos.

Tais parâmetros são iguais aos utilizados por Lin et al. [30], que avaliaram a biocorrosão *in vitro* da liga Ti-6Al-4V. Já Masmoudi et al. [6] avaliaram a camada passiva das amostras utilizando testes de polarização cíclica, utilizando uma solução de ácido nítrico com 30% de volume a uma temperatura de 45 °C, imergindo as amostras por um período de 30 minutos.

### **3.5 Caracterização das Superfícies modificadas**

Com o objetivo de corroborar os resultados obtidos nos ensaios de fadiga foi desenvolvida a caracterização das superfícies modificadas por irradiação a laser e passivação, utilizando-se as técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e um Rugosímetro SV-2100W4 de Laboratório com Processador Dedicado, da marca Mitutoyo.

As análises para a caracterização das superfícies modificadas, utilizando as técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram aplicadas no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE), localizado no Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos. Já a medição da rugosidade superficial das superfícies modificadas, foram realizadas no Laboratório de Inspeção da Empresa Techimport Tecnologia em Implantes Ortopédicos, localizado na cidade de Rio Claro em São Paulo.

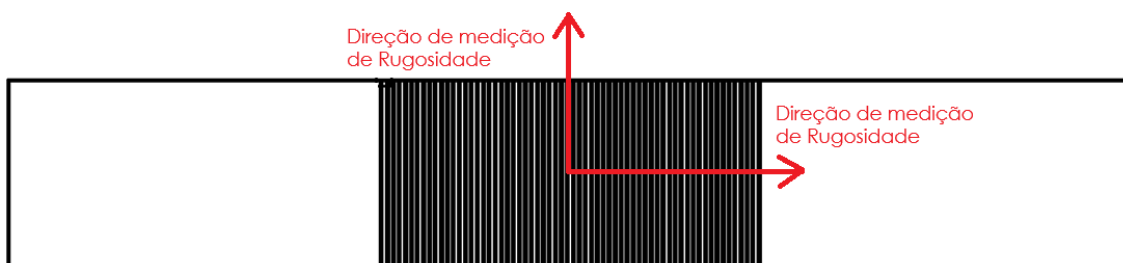
#### **3.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

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. A morfologia da superfície e a microestrutura da seção transversal foram analisadas por microscópio eletrônico de varredura (MEV) utilizando um microscópio FEI Inspect S50, acoplado a um sistema de espectroscopia de energia dispersiva (EDS), permitindo análises qualitativas e semiquantitativas da composição elementar das regiões de interesse. Antes desta análise, todas as amostras foram preparadas seguindo o procedimento metalográfico convencional.

### 3.5.2 Medição da Rugosidade Superficial (Rugosímetro)

A medição da rugosidade superficial foi realizada utilizando o Rugosímetro SV-2100W4 de Laboratório com Processador Dedicado, da marca Mitutoyo, para medição das superfícies modificadas antes dos ensaios de fadiga.

Foram realizadas as medições em duas direções na superfície da amostra, uma na longitudinal e outra na transversal (na varredura da irradiação a laser), conforme demonstrado na Figura 3.10.



**Figura 3.10:** Direções das medições de rugosidade nas superfícies das amostras

Os parâmetros utilizados de cutoff 2,5 mm, velocidade de medição de 0,2 mm/s e resolução do rugosímetro de 0,01  $\mu\text{m}$ , permitiram encontrar valores de rugosidade média  $R_a$  ( $\mu\text{m}$ ) e a rugosidade média máxima  $R_z$  ( $\mu\text{m}$ ), que é a diferença entre a altura do pico mais alto e a profundidade do vale mais profundo, durante a medição da superfície modificada por irradiação.

## 3.6 Caracterização da Matéria-Prima

### 3.6.1 Ensaio de Tração

Para caracterização das propriedades mecânicas (tensão de escoamento, limite de resistência à tração e alongamento percentual), foram realizados ensaios de tração uniaxial com um corpo de prova para cada condição: uma amostra do grupo #1, uma amostra do grupo #2 e por fim uma amostra do grupo #3. Para os ensaios de tração, foi utilizada a máquina Instron modelo 5500R, conforme demonstrado na Figura 3.11. Os parâmetros utilizados nos ensaios estavam de acordo com os estabelecidos na norma

ASTM E8/E8M-15 [39], com taxa de deformação de  $0,017s^{-1}$ , calculada dividindo-se a velocidade da cruzeta (1/mm/min) pelo comprimento do corpo de prova (57mm, conforme Figura 3.3) [39].



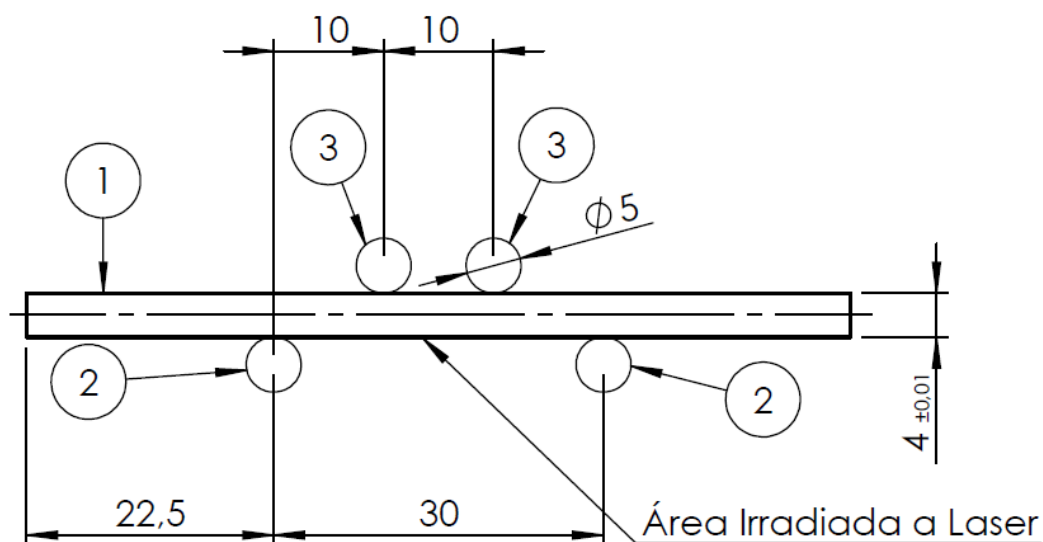
**Figura 3.11:** Ensaio de tração para caracterização na máquina Instron modelo 5585H

O extensômetro utilizado foi o mecânico de contato com alavancas (extensômetro de lâminas). Ele mede a deformação na região útil do corpo de prova por meio do movimento relativo entre duas ponteiros fixadas na superfície do corpo de prova, oferecendo boa precisão para a medição do alongamento. A fixação do corpo de prova foi feita utilizando garras mecânicas, com faces recartilhadas.

### 3.7 Ensaio de Fadiga

Os ensaios de fadiga em flexão em 4 pontos foram realizados em temperatura ambiente (25 °C), no laboratório CENIC, em São Carlos/SP, no

equipamento hidráulico CENIC 096, com célula de carga para até 5000 N, conforme ilustrado esquematicamente na Figura 3.12.



- ① Corpo de Prova
- ② Rolete de Apoio
- ③ Rolete de Aplicação da Força

**Figura 3.12:** Configuração do ensaio de fadiga em flexão em 4 pontos (dimensões em milímetros).

A configuração do ensaio foi desenvolvida respeitando os requisitos estabelecidos pelas normas ASTM F1160 [40] e ASTM F382 [42], para ensaio de flexão em 4 pontos.

Uma frequência de 10 Hz foi utilizada também respeitando os requisitos estabelecidos pelas normas ASTM F1160 [40] e ASTM F382 [42], que estabelece o limite máximo de 30 Hz para ensaios de fadiga sob flexão, a razão de tensões ( $R$ ) utilizada nos ensaios foi de 0,1. Todas as amostras foram ensaiadas seguindo mesmo procedimento e configuração de ensaio.

O número de ciclos (*run-out*) e estágios de tensão avaliados neste projeto foi de 1 milhões de ciclos e 120 MPa, respectivamente. Este valor de *run-out* foi escolhido para que o limite de fadiga possa ser calculado em um regime de ciclo alto, em convergência com a ASTM F382 [42], que é

justamente o regime em que a nucleação de trincas é mais sensível às condições superficiais. Os ensaios foram realizados em níveis decrescentes de tensão, iniciando em 975 MPa que foi o valor médio da tensão de escoamento, encontrado durante o ensaio de tração das amostras com as superfícies modificadas, valor semelhante aos estudos de Potomati et al. [36]. Tal procedimento foi repetido até que 7 amostras de cada grupo (#1, #2 e #3) sejam ensaiadas, número estabelecido pela norma ISO 12107 [34] para pesquisa exploratória considerando-se uma probabilidade de falha de 10%.

A Tabela 3.4 mostra os valores decrescentes de momento e tensão, com estágio de 120 MPa, que as amostras foram submetidas durante o ensaio de flexão por quatro pontos.

O momento fletor foi calculado conforme Equação 2, adaptada da equação da norma ASTM F382 [42].

$$M = \frac{\sigma \cdot I}{y} \quad (2)$$

Onde,

M = Momento fletor aplicado no ensaio de flexão (Nmm)

$\sigma$  = Tensão de flexão (MPa);

I = Momento de inércia da seção (mm<sup>4</sup>);

y = distância do ponto analisado à linha neutra da seção transversal (mm).

Para esse estudo, o valor do momento de inércia da seção transversal, considerando a amostra com 4,0mm de espessura e 12,5mm de largura, conforme Figura 3.6, foi de 66,67 mm<sup>4</sup>, e o valor da distância do ponto analisado à linha neutra da seção transversal (y) foi de 2,0 mm.

**Tabela 3.4:** Valores de momento e tensão aplicados nas amostras

Amostra	Momento (Nm)	Tensão (MPa)
1	32,5	975
2	28,5	855
3	24,5	735
4	20,5	615

5	16,5	495
6	12,5	375
7	8,5	255

Utilizando esse método para os três grupos foi possível realizar a comparação dos resultados para o ensaio de fadiga, verificando exatamente o efeito de cada modificação na resistência à fadiga por flexão.

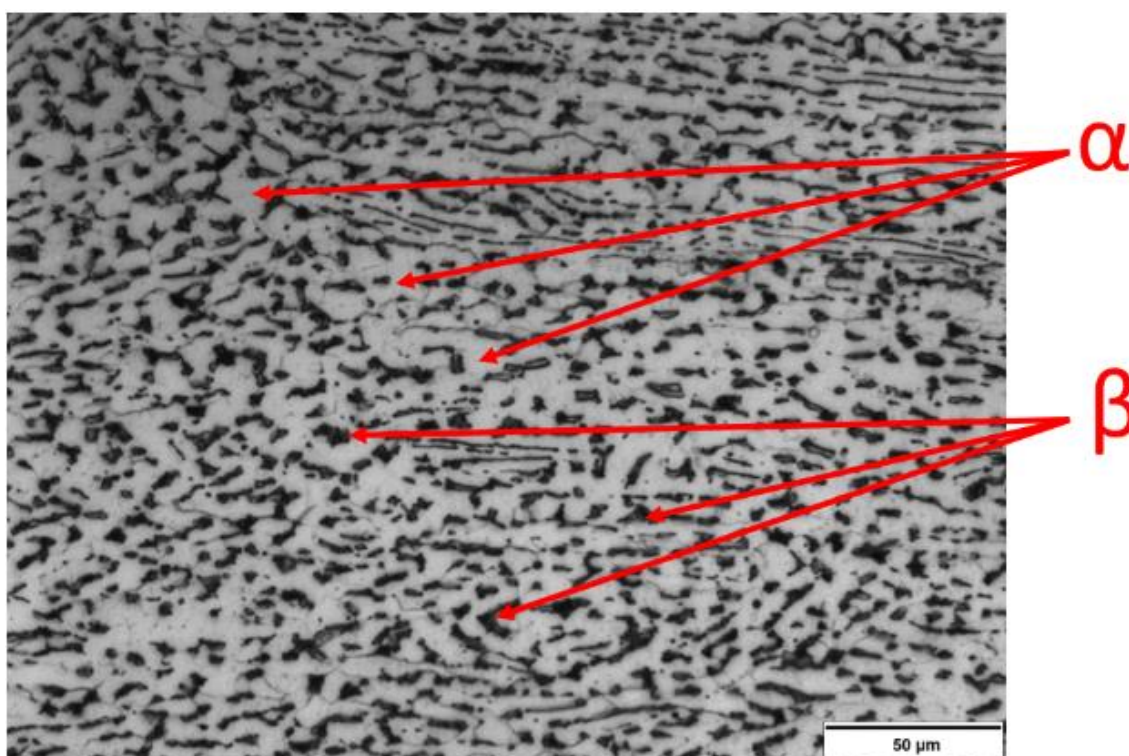
### **3.8 Análise da Fratura**

Para a análise das superfícies de fratura das amostras 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 realizada a caracterização da superfície no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do DEMa/UFSCar, no microscópio eletrônico de varredura (MEV), da marca FEI emodelo Inspect S50.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Caracterização microestrutural e mecânica da liga Ti-6Al-4V ELI

A microestrutura da liga Ti-6Al-4V ELI no estado inicial é apresentada na Figura 4.1. Observa-se uma microestrutura equiaxial da matriz alfa  $\alpha$  (áreas claras), com uma fina dispersão da fase beta  $\beta$  (áreas escuras), estando em conformidade com os requisitos estabelecidos pela norma ASTM F136-13 [38].



**Figura 4.1:** Micrografia da liga Ti-6Al-4V

Na liga Ti-6Al-4V, a fase  $\alpha$  apresenta estrutura HC e elevada concentração de alumínio, enquanto a fase  $\beta$  possui estrutura CCC sendo enriquecida com vanádio [3,9,11]. Microestruturas equiaxiais, caracterizadas por grãos  $\alpha$  refinados, são consideradas ideais para essas ligas  $\alpha$ - $\beta$  de titânio, pois conferem excelente desempenho em fadiga de alto ciclo, com maior resistência à nucleação de trincas [11,12]. Essas propriedades tornam tais ligas particularmente adequadas para aplicações em implantes ortopédicos [12].

Com relação às propriedades mecânicas, foram ensaiados três amostras, uma amostra para cada condição, 1 amostra com superfície polida e

passivada (grupo #1), 1 amostra com superfície polida e irradiada a laser (grupo #2) e por fim 1 amostra com superfície polida, irradiada a laser e passivada (grupo #3), a Tabela 4.1 apresenta os resultados de limite de resistência a tração, limite de escoamento, alongamento percentual e redução percentual de área obtido para liga Ti-6Al-4V ELI, e os requisitos mínimos estabelecido na norma ASTM F136-13. [38].

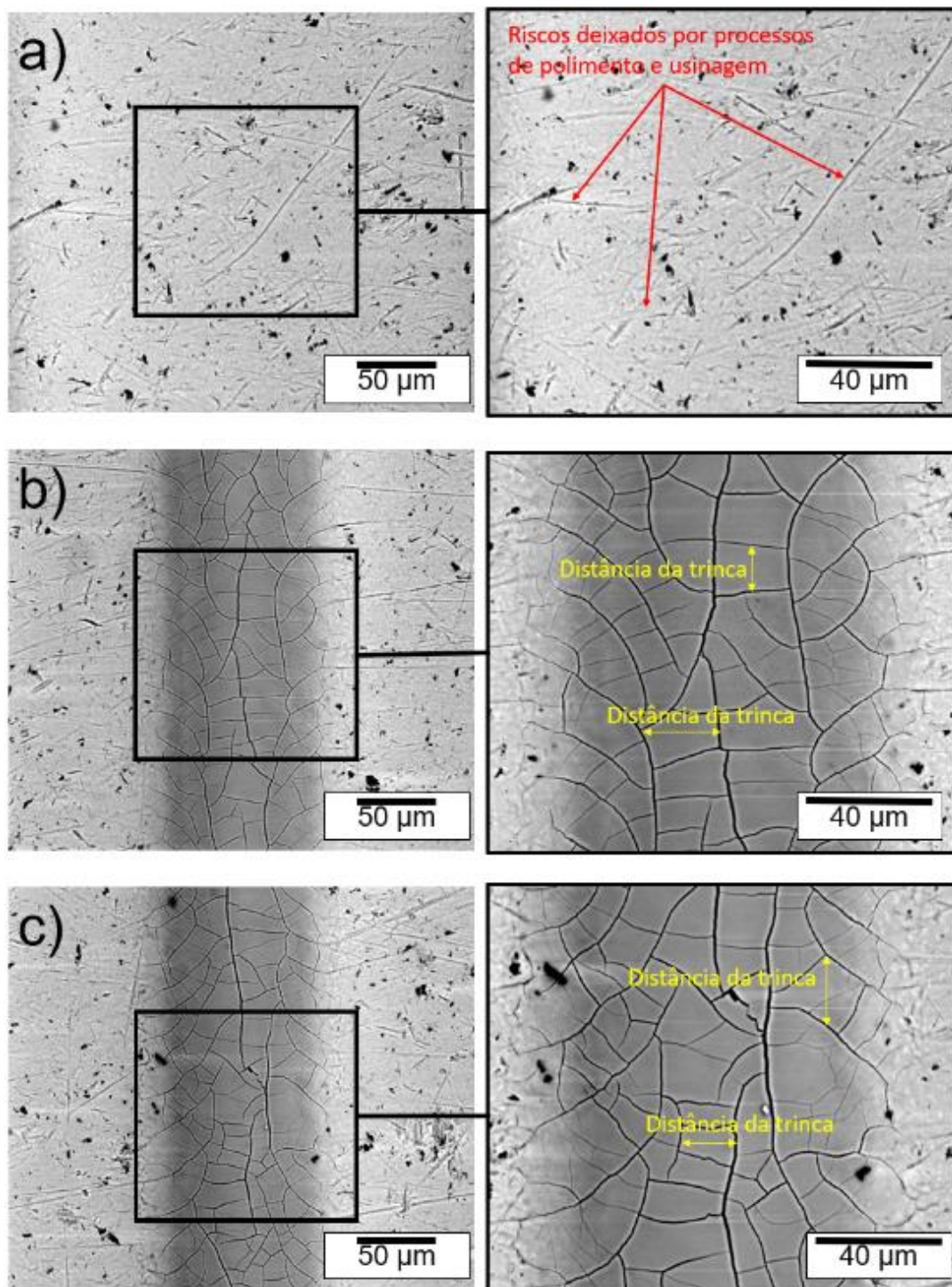
**Tabela 4.1:** Propriedades mecânicas da liga Ti-6Al-4V ELI com superfície tratada.

<b>Grupo das Amostras</b>	<b>Resistência a Tração (MPa)</b>	<b>Tensão de Escoamento (MPa)</b>	<b>Alongamento total (%)</b>
#1	992	972	17,6
#2	993	969	17,5
#3	997	981	17,5
Requisitos mínimos norma ASTM F136-13 [13]	860	795	10

É possível observar que as propriedades mecânicas avaliadas estão acima dos limites mínimos estabelecidos pela norma. Além disso, os tratamentos de superfície não afetaram os resultados do ensaio de tração, quando comparados aos resultados das amostras com superfície tratada (grupos #2 e #3) versus as amostras com superfície polida e passivada (grupo #1).

## 4.2 Caracterização das Superfícies Modificadas

A Figura 4 apresenta micrografias de MEV das superfícies de Ti-6Al-4V sob diferentes condições de tratamento. Na Figura 4.2 (a), correspondente a uma amostra do grupo #1, que foi submetida apenas a polimento mecânico seguido de passivação química. A superfície é homogênea, com riscos finos atribuídos aos processos de usinagem e/ou polimento em tamboreador rotativo. Não são observadas características relacionadas à fusão, solidificação ou trincas. As Figuras 4.2 (b) e (c) mostram as superfícies de uma amostra do grupo #2 e uma amostra do grupo #3, respectivamente, após irradiação a laser.

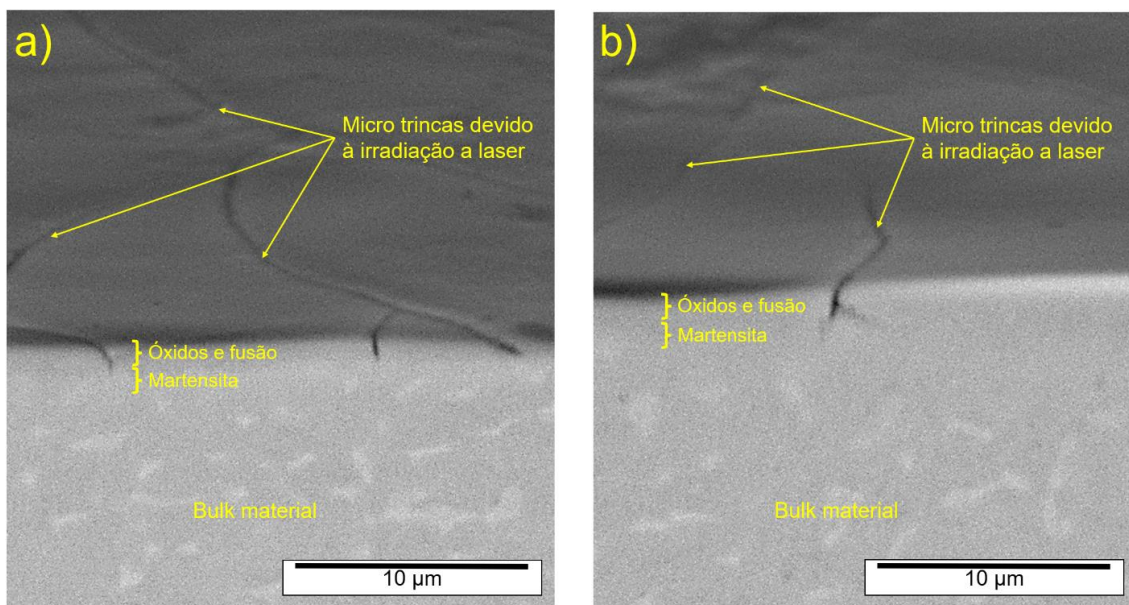


**Figura 4.2:** Micrografias MEV, com detector de Elétrons Retroespalhados (BSED) na superfície modificada de: (a) Amostra do grupo #1, (b) Amostra do grupo #2 e (c) Amostra do grupo #3.

Nos casos de irradiação, a formação de microtrincas na camada de óxido é resultante da fusão localizada e da resolidificação induzidas pelo processamento a laser. Além disso, microtrincas distribuídas ao longo das regiões irradiadas foram observadas, com espaçamentos de trincas variando de aproximadamente 5  $\mu\text{m}$  a 30  $\mu\text{m}$ .

Segundo Henriksen et al. [9], essas trincas se formaram durante o resfriamento das varreduras do laser e altas tensões residuais podem se formar durante a irradiação a laser em ligas de titânio. Diversos mecanismos contribuem para o desenvolvimento de tensões residuais na camada superior. Como apenas a superfície é aquecida durante a irradiação a laser, enquanto o restante (bulk do material) permanece a temperatura ambiente, a retração térmica durante o resfriamento, bem como as mudanças de volume associadas às transformações de fase líquido→sólido e  $\beta\rightarrow\alpha$ , são as fontes óbvias de tensões compressivas residuais durante o resfriamento [9].

Zonas termicamente afetadas (ZTA) identificadas nas amostras dos grupos #2 e #3 exibem duas regiões microestruturais distintas antes de atingir o material não afetado (bulk do material), conforme revelado pelas micrografias MEV na Figura 4.3 (a) e (b). A profundidade da trinca também é de aproximadamente 2  $\mu\text{m}$ , conforme mostrado na Figura 4.3, semelhante aos valores de profundidade de trinca de 2-10  $\mu\text{m}$  encontrados por Henriksen et al. [9].



**Figura 4.3:** Micrografia de superfície modificada e seções transversais obtidas por MEV, com detector de Elétrons Retroespalhados (BSED) de: a) Amostra do grupo #2 a) Amostra do grupo #3, obtidas sem ataque químico.

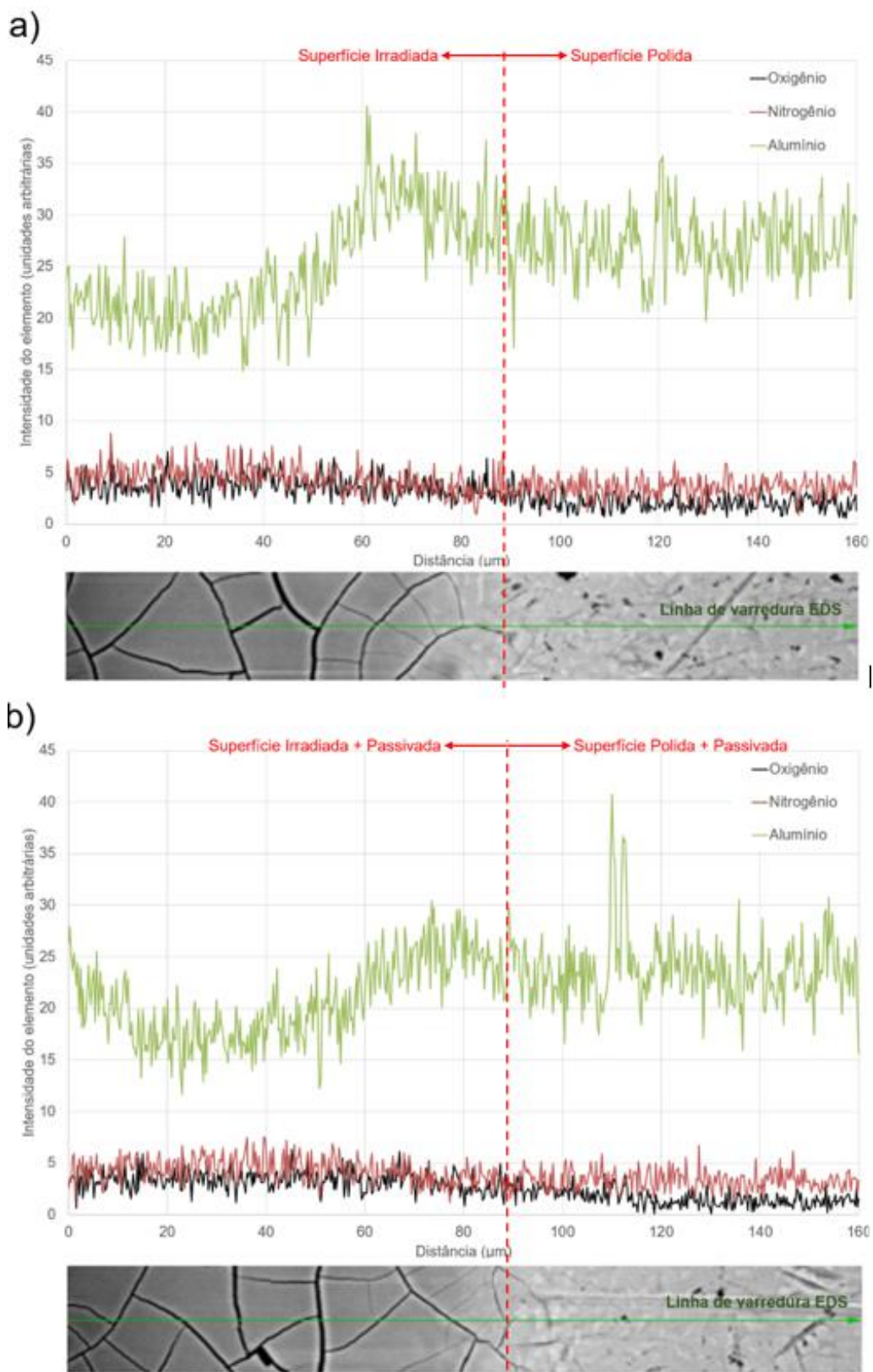
A aparência escurecida das superfícies processadas a laser, previamente ilustrada na Figura 4.2, está associada à fusão da superfície e à subsequente formação da camada de óxido. Essa primeira camada de óxido está associada às altas temperaturas superficiais geradas pelo pulso de laser e à exposição ao oxigênio no ar ambiente. Isso ocorre porque o titânio, que tem alta afinidade pelo oxigênio, oxida rapidamente. Isso resulta em uma camada fina e contínua de  $\text{TiO}_2$  sobre a martensita  $\alpha'$ , contribuindo para a resistência à corrosão [9,43]. Pequenas quantidades de óxidos mistos envolvendo Alumínio (Al) e Vanádio (V) podem estar presentes nessa camada [43].

A espessura da camada de óxidos, gerada pelo processo de irradiação a laser, é demonstrada na imagem de MEV mostrada na Figura 4.3. Essa camada de óxido tem uma espessura de cerca de  $1,5 \mu\text{m}$ , um valor também encontrado no estudo de Moura et al. [5].

Posicionada entre a camada superficial oxidada e o *bulk* do material, observa-se uma camada martensítica, conforme demonstrado na Figura 4.3 (a) e (b), sugerindo que, quando um laser incide sobre a superfície da liga Ti-6Al-4V, ele aquece rapidamente a área a temperaturas muito altas, acima da

temperatura de transformação da fase  $\beta$ , que é de cerca de 995 °C para esta liga, transformando-a na fase  $\beta$  [43]. Como o resfriamento subsequente é extremamente rápido, a taxas da ordem de  $10^2$  a  $10^3$  K/s [46], não há tempo suficiente para a difusão atômica necessária para transformar para a fase alfa, ou misturas  $\alpha+\beta$  [46]. Em vez disso, o que se forma é uma martensita  $\alpha'$ , que é uma fase metaestável [9,43]. A martensita  $\alpha'$  formada em Ti-6Al-4V após irradiação a laser pode ser supersaturada com V e Al, porque, devido ao resfriamento ultrarrápido, os átomos não têm tempo suficiente para se difundir e formar as fases de equilíbrio ( $\alpha + \beta$ ) como fariam no resfriamento lento [43].

Foram realizadas análises de EDS, permitindo a análise qualitativa e semiquantitativa da intensidade de Alumínio, Nitrogênio e Oxigênio, em uma linha de varredura de EDS, posicionada transversalmente, coletando a intensidade na superfície irradiada e na superfície sem irradiação do laser das duas amostras. A Figura 4.4 (a) e (b) mostram a linha de varredura de EDS (em verde) e seu respectivo gráfico, em que o eixo y representa a intensidade dos elementos (unidades arbitrárias) e o eixo x representa a distância em  $\mu\text{m}$ . A Figura 4.4 (a) corresponde à amostra do grupo #2, enquanto a Figura 4.4 (b) corresponde à amostra do grupo #3.



**Figura 4.4:** Perfil de intensidade dos elementos ao longo da linha de varredura (MEV-EDS) de: a) Amostra do grupo #2 e b) Amostra do grupo #3

A Tabela 4.2 resume o valor médio da intensidade de cada elemento nos comprimentos de linha de varredura EDS, considerando que a irradiação do laser começou no comprimento 0 e foi até 90  $\mu\text{m}$ , e depois o comprimento da superfície das amostras sem irradiação do laser de 90 a 160  $\mu\text{m}$ . Em seguida, foi calculada a porcentagem em peso (%) de cada elemento. Para fins comparativos entre as diferentes superfícies analisadas (amostra do grupo #2 versus amostra do grupo #3), os dados de EDS foram normalizados considerando apenas os mesmos elementos em ambas as amostras (Ti, Al, N e O), excluindo elementos irrelevantes ou contaminantes. Assim, embora os valores absolutos não reflitam a composição total da liga, a comparação relativa entre as amostras dos dois grupos permanece válida e consistente.

**Tabela 4.2:** Porcentagem média em peso de cada elemento da análise da linha de varredura EDS (percentual em peso %m/m).

<b>Amostra do grupo #2</b>				
<b>Distância na linha de varredura EDS</b>	<b>Média dos Elementos (%)</b>			
	<b>O</b>	<b>Ti</b>	<b>N</b>	<b>Al</b>
0 até 90 $\mu\text{m}$	0,56 $\pm$ 0,17	80,48 $\pm$ 4,42	0,67 $\pm$ 0,20	3,82 $\pm$ 0,81
90 até 160 $\mu\text{m}$	0,34 $\pm$ 0,16	80,09 $\pm$ 3,32	0,60 $\pm$ 0,20	4,49 $\pm$ 0,66
<b>Amostra do grupo #3</b>				
<b>Distância na linha de varredura EDS</b>	<b>Média dos Elementos (%)</b>			
	<b>O</b>	<b>Ti</b>	<b>N</b>	<b>Al</b>
0 até 90 $\mu\text{m}$	0,55 $\pm$ 0,13	81,07 $\pm$ 2,00	0,76 $\pm$ 0,17	3,62 $\pm$ 0,51
90 até 160 $\mu\text{m}$	0,29 $\pm$ 0,15	80,73 $\pm$ 2,10	0,62 $\pm$ 0,18	4,46 $\pm$ 0,64

Para as amostras do grupo #2 e grupo #3, na Figura 4.4 (a) e Tabela 4.2, observou-se uma redução da intensidade de alumínio (Al) na região de 0 a 90  $\mu\text{m}$ , correspondente à área irradiada a laser, sugerindo uma redistribuição superficial provocada pelo resfriamento rápido e à competição com o titânio na formação da camada de óxidos. Esses efeitos, combinados, resultam em menor concentração superficial de Al detectada por EDS após o tratamento de irradiação a laser [43]. Já a intensidade e o percentual de peso do oxigênio (O) aumentou significativamente na região irradiada a laser de 0 a 90  $\mu\text{m}$ , confirmando que, o processo de irradiação a laser inseriu a camada de óxidos,

que está associada à fusão da superfície [9,43]. O nitrogênio (N) permaneceu praticamente constante ao longo de toda a distância analisada.

Na amostra do grupo #3 na Figura 4.4 (b) e Tabela 4.1, foi identificado uma similaridade no sinal de oxigênio (O) e no percentual em peso em comparação à amostra não passivada (amostra do grupo #2), enquanto a concentração de alumínio (Al) apresentou um aumento um pouco menos pronunciado. A concentração de nitrogênio (N) permaneceu praticamente estável, sem alterações significativas ao longo da distância avaliada.

De acordo com Masmoudi et. Al [6] com a passivação das amostras em uma solução de HNO<sub>3</sub> a 20% vol., ocorrem as seguintes reações químicas: o Ti metálico reage com o ácido nítrico concentrado, formando uma camada de óxido de titânio (TiO<sub>2</sub>), que é o principal responsável pela passividade:  $Ti(s) + 2HNO_3(aq) \rightarrow TiO_2(s) + 2NO_2(g) + H_2O(l)$ , onde, em soluções menos concentradas ou em temperaturas mais baixas, Ti<sup>4+</sup> e outros subprodutos podem ser formados em solução [6]. A análise dos espectros de EDS obtidos ao longo da superfície irradiada a laser da liga Ti6Al4V revelou uma redução na porcentagem em peso (% em peso) do sinal de oxigênio (O) após a passivação com solução de HNO<sub>3</sub>, conforme mostrado na Figura 4.4 e na Tabela 4.2, em comparação com a amostra não passivada. Essa diminuição pode ser preliminarmente interpretada devido à remoção parcial de óxidos superficiais instáveis ou a uma reestruturação da camada de óxido previamente formada pela irradiação a laser [6]. A passivação com HNO<sub>3</sub> é conhecida por aumentar a formação de uma camada de óxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) mais fina, contínua e estável [6]. Portanto, observa-se homogeneidade quando a diferença entre os picos e vales da curva de intensidade na Figura 4.4 diminui após o processo de passivação, sugerindo que a camada de TiO<sub>2</sub> gerada parece ser mais homogênea, contínua e estável em toda a superfície da amostra, após a passivação, incluindo na área que foi irradiada. A redução observada na intensidade de O sugere que o processo de passivação modificou quimicamente a composição de óxido da superfície da liga [6].

A Tabela 4.3 apresenta os resultados da rugosidade da superfície. Após a modificação por laser, Ra e Rz foram aumentados de 0,15 µm (grupo #1)

para 14  $\mu\text{m}$  (grupo #2) e 12  $\mu\text{m}$  (grupo #3), respectivamente para direção de medição transversal das amostras e foram aumentados de 0,16  $\mu\text{m}$  (grupo #1) para 2,9  $\mu\text{m}$  (grupo #2) e 2,5  $\mu\text{m}$  (grupo #3), respectivamente para direção de medição longitudinal das amostras.

**Tabela 4.3:** Resultados dos parâmetros de rugosidade

Grupo das Amostras	Direção de medição Transversal		Direção de medição Longitudinal	
	Ra ( $\mu\text{m}$ )	Rz ( $\mu\text{m}$ )	Ra ( $\mu\text{m}$ )	Rz ( $\mu\text{m}$ )
#1	0,12 $\pm$ 0,04	0,15 $\pm$ 0,06	0,13 $\pm$ 0,05	0,16 $\pm$ 0,05
#2	3 $\pm$ 0,7	14 $\pm$ 1,8	0,7 $\pm$ 0,06	2,9 $\pm$ 0,09
#3	1,7 $\pm$ 0,8	12 $\pm$ 1,9	0,44 $\pm$ 0,07	2,5 $\pm$ 0,08

Sugerindo que o processo de passivação com a passivação das amostras em solução de ácido nítrico com 20% de volume durante 30 minutos, reduziu a rugosidade média máxima Rz ( $\mu\text{m}$ ), que é a diferença entre a altura do pico mais alto e a profundidade do vale mais profundo.

Os resultados encontrados de Ra e Rz, após modificação pelo processo de irradiação a laser, para as amostras do grupo #2, foram semelhantes aos encontrados por Potomati et al. [36], em que os valores de Ra e Rz foram aumentados respectivamente para 2 e 13  $\mu\text{m}$ .

### 4.3 Ensaios de Fadiga por Flexão 4 pontos

A definição da tensão inicial para primeira amostra foi baseada na tensão limite de escoamento obtida nos resultados dos ensaios de tração uniaxial de caracterização da matéria-prima, listados na Tabela 4.1 (seção 4.1), com o valor médio de 975 MPa. Os valores de tensão e número de ciclos das amostras de cada grupo estão listados nas Tabelas 4.4, 4.5 e 4.6.

**Tabela 4.4:** Resultados do Ensaio de Fadiga por Flexão em 4 pontos das amostras do grupo #1

<b>Amostra</b>	<b>Momento (Nm)</b>	<b>Tensão (MPa)</b>	<b>Número de Ciclos</b>
1	32,5	975,0	41032
2	28,5	855,0	201311
3	24,5	735,0	467510
4	20,5	615,0	1000000
5	16,5	495,0	1000000
6	12,5	375,0	1000000
7	8,5	255,0	1000000

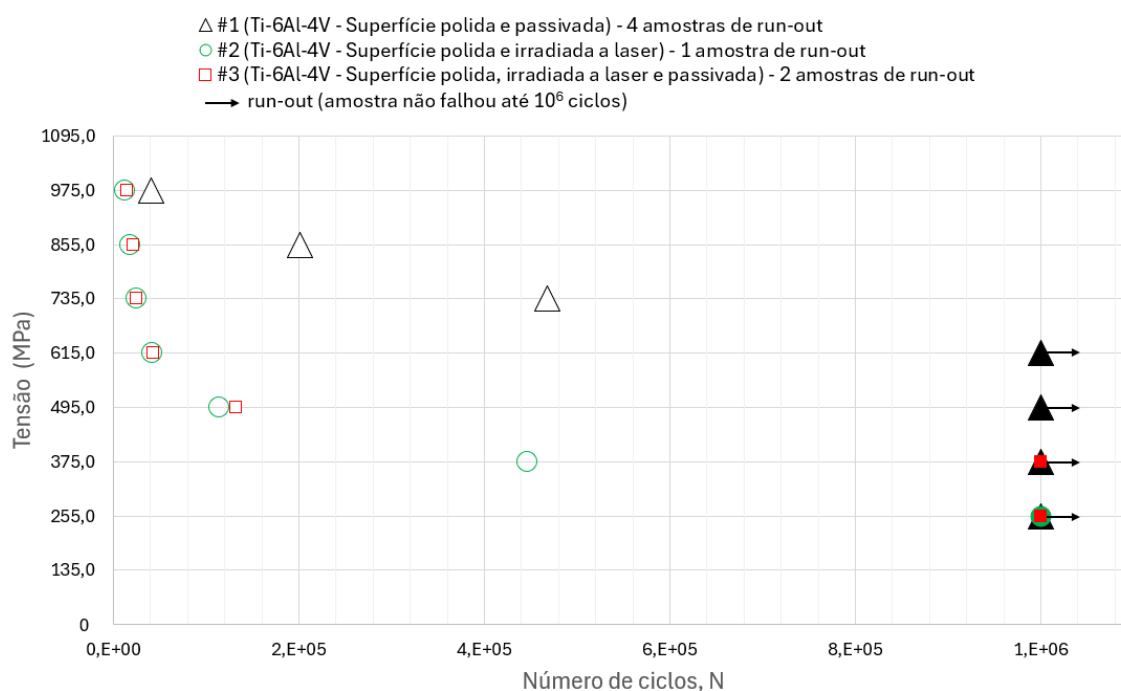
**Tabela 4.5:** Resultados do Ensaio de Fadiga por Flexão em 4 pontos das amostras do grupo #2

<b>Amostra</b>	<b>Momento (Nm)</b>	<b>Tensão (MPa)</b>	<b>Número de Ciclos</b>
1	32,5	975,0	12451
2	28,5	855,0	18063
3	24,5	735,0	25182
4	20,5	615,0	42275
5	16,5	495,0	113962
6	12,5	375,0	446877
7	8,5	255,0	1000000

**Tabela 4.6:** Resultados do Ensaio de Fadiga por Flexão em 4 pontos das amostras do grupo #3

<b>Amostra</b>	<b>Momento (Nm)</b>	<b>Tensão (MPa)</b>	<b>Número de Ciclos</b>
1	32,5	975,0	14447
2	28,5	855,0	21352
3	24,5	735,0	24726
4	20,5	615,0	43035
5	16,5	495,0	132128
6	12,5	375,0	1000000
7	8,5	255,0	1000000

A utilização de sete corpos de prova para cada condição, permitiu a elaboração de um gráfico, representado na Figura 4.5, demonstrando os níveis de tensão e o número de ciclos, identificando o nível de tensão e número de ciclos em que cada amostra falhou, ou que sobreviveu até  $1 \times 10^6$  ciclos.



**Figura 4.5:** Gráfico do comportamento em fadiga com indicação de run-out para Amostras dos grupos #1, #2 e #3

A Tabela 4.7 apresenta os resultados da rugosidade superficial versus o limite de resistência à fadiga das amostras,  $1 \times 10^6$  ciclos.

**Tabela 4.7:** Resultados dos parâmetros de rugosidade versus limite de resistência à fadiga das amostras para  $1 \times 10^6$  ciclos.

Grupo das Amostras	Direção de medição Transversal		Direção de medição Longitudinal		Limite de Resistência a fadiga ( $\sigma_{Fm}$ ) para $1 \times 10^6$ ciclos (MPa)
	Ra ( $\mu\text{m}$ )	Rz ( $\mu\text{m}$ )	Ra ( $\mu\text{m}$ )	Rz ( $\mu\text{m}$ )	
#1	0,12±0,04	0,15±0,06	0,13±0,05	0,16±0,05	615
#2	3±0,7	14±1,8	0,7±0,06	2,9±0,09	255
#3	1,7±0,8	12±1,9	0,44±0,07	2,5±0,08	375

Quando submetido a testes de fadiga à flexão, o grupo #2 apresentou uma resistência à fadiga de cerca de 255. Comparado ao grupo #1, que apresentou uma resistência à fadiga de cerca de 615 MPa, uma redução considerável de aproximadamente 58,5% foi observada após a irradiação a laser. O grupo #3 apresentou uma resistência à fadiga de cerca de 375 MPa,

com uma redução de aproximadamente 39% em comparação com as amostras do grupo #1.

Isso sugere que um efeito de entalhe causado pelo fenômeno de ablação, que removeu o material da superfície durante a interação substrato-laser pode ser responsável pela diminuição da resistência à fadiga [9,36]. Isso também sugere que o processo de passivação, ou seja, a modificação da superfície pelo processo de passivação, reduziu ligeiramente a rugosidade média máxima  $R_z$  ( $\mu\text{m}$ ), aumentando a resistência à fadiga de 255 MPa para 375 MPa. Pode-se concluir que quanto menor o valor da rugosidade média máxima  $R_z$ , maior a resistência à fadiga do corpo de prova.

Esses resultados já eram esperados e corroboram com os resultados do estudo de Henriksen et al. [9], que utilizou o mesmo método de escalonamento para avaliar o impacto da marcação a laser na microestrutura e na vida em fadiga do titânio de grau médico, realizando ensaios de fadiga por flexão engastada. Os resultados foram semelhantes aos encontrados nesse trabalho, estimando uma resistência à fadiga em  $1 \times 10^6$  de ciclos de 750 MPa e 420 MPa, para o corpo de prova com superfície polida e corpo de prova com superfície polida e gravada, respectivamente. A diferença entre os resultados do estudo em relação a esse trabalho, estão relacionados às potências e velocidades de varredura utilizadas. Apesar das potências com valores de 6 a 12 W, estarem próximas a potência de 20 W, a velocidade de varredura de 70 mm/s e o tipo de varredura, com perfil circular, gerou acúmulo de tensões, uma vez que houve resolidificação e transformação de fase, em uma área única e maior.

Esperava-se uma similaridade entre os resultados desse trabalho em relação aos resultados obtidos por Potomati et Al. [36] que descreveram que, quando submetido a testes de fadiga axial, o material modificado a laser apresentou uma resistência à fadiga para  $5 \times 10^6$  ciclos em torno de 550 MPa. A diferença deveria estar relacionada com a diferença de potência de 22 W, contra 20 W no presente estudo. Entretanto, o que efetivamente contribuiu para a diferença foram a geometria do corpo de prova e tipo de carregamento no ensaio, além de uma possível contribuição da microestrutura. O que também

contribuiu para essa diferença foi que nesse estudo foi empregado o ensaio de fadiga por flexão por quatro pontos, enquanto no estudo de Potomati et Al. [36], eles empregaram o ensaio de fadiga axial.

No estudo de Santos et Al, [44], a influência de uma modificação da superfície do laser de femtosegundo no comportamento de fadiga da liga Ti-6Al-4V ELI foi avaliado, utilizando ensaios de fadiga por flexão engastada, em que o material não tratado apresentou resistência à fadiga aproximada de 725 MPa, enquanto o material tratado a laser apresentou resistência à fadiga em torno de 650 MPa, para  $5 \times 10^6$  ciclos.

Os resultados obtidos nesse trabalho também estão convergentes com o estudo de revisão de Niimomi et al. [19], que relataram valores de resistência à fadiga para  $1 \times 10^7$  na faixa de 598~816 MPa. Tais resultados também evidenciam que as modificações superficiais realizadas no material, especificamente a combinação de polimento, irradiação a laser e passivação, tiveram um impacto significativo na resistência à fadiga.

Além disso, a comparação entre os diferentes tratamentos superficiais revelou que a passivação, embora essencial para melhorar a resistência à corrosão, não foi suficiente para compensar os efeitos da irradiação a laser na superfície das amostras, em relação a resistência à fadiga. Esses achados reforçam a importância de se considerar não apenas as propriedades superficiais, mas também as características microestruturais do material ao se projetar tratamentos superficiais para aplicações críticas. Portanto, os resultados deste trabalho destacam a necessidade de um equilíbrio entre as propriedades mecânicas e de superfície, especialmente em materiais submetidos a cargas cíclicas, como no caso de implantes médicos.

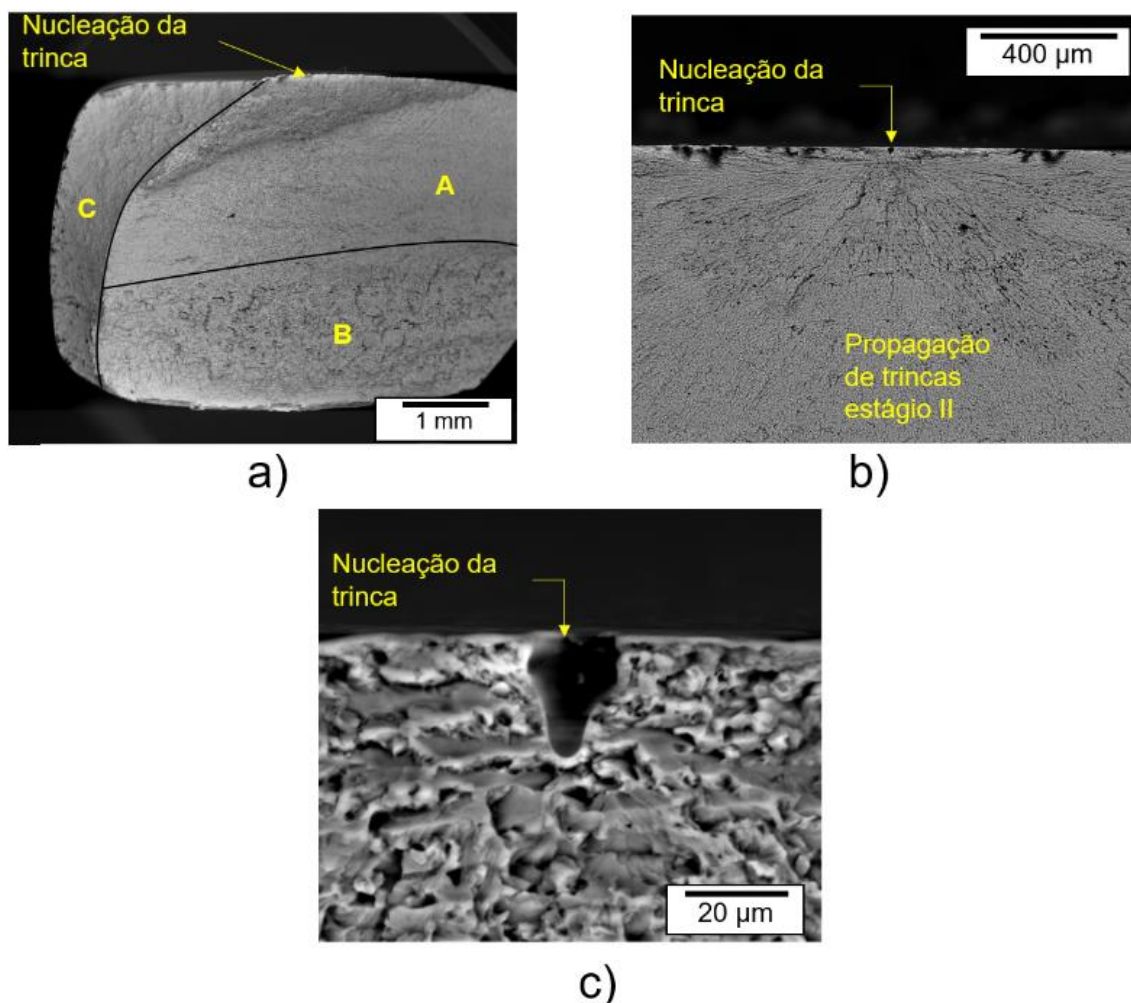
#### **4.4 Análise da Fratura**

As Figuras 4.6, 4.7 e 4.8 mostram a morfologia das superfícies fraturadas após ensaio de fadiga por flexão em 4 pontos das amostras da liga Ti-6Al-4V dos grupos #1, #2 e #3, respectivamente, padronizando a tensão de ruptura em 735 MPa. A escolha de uma tensão fixa permite eliminar a influência das variações no nível de carregamento nos mecanismos de fratura

observados, focando exclusivamente no efeito das modificações superficiais. O valor de 735 MPa foi selecionado por representar uma tensão intermediária, comum aos três grupos, o que permitiu a ocorrência de fratura em todas as condições testadas, mantendo a relevância dos fenômenos de nucleação e propagação de trincas típicos do regime de fadiga. Essa padronização é essencial para garantir que as diferenças observadas entre as superfícies fraturadas sejam atribuídas exclusivamente às alterações promovidas pelos tratamentos superficiais, e não às diferenças no nível de tensão aplicado.

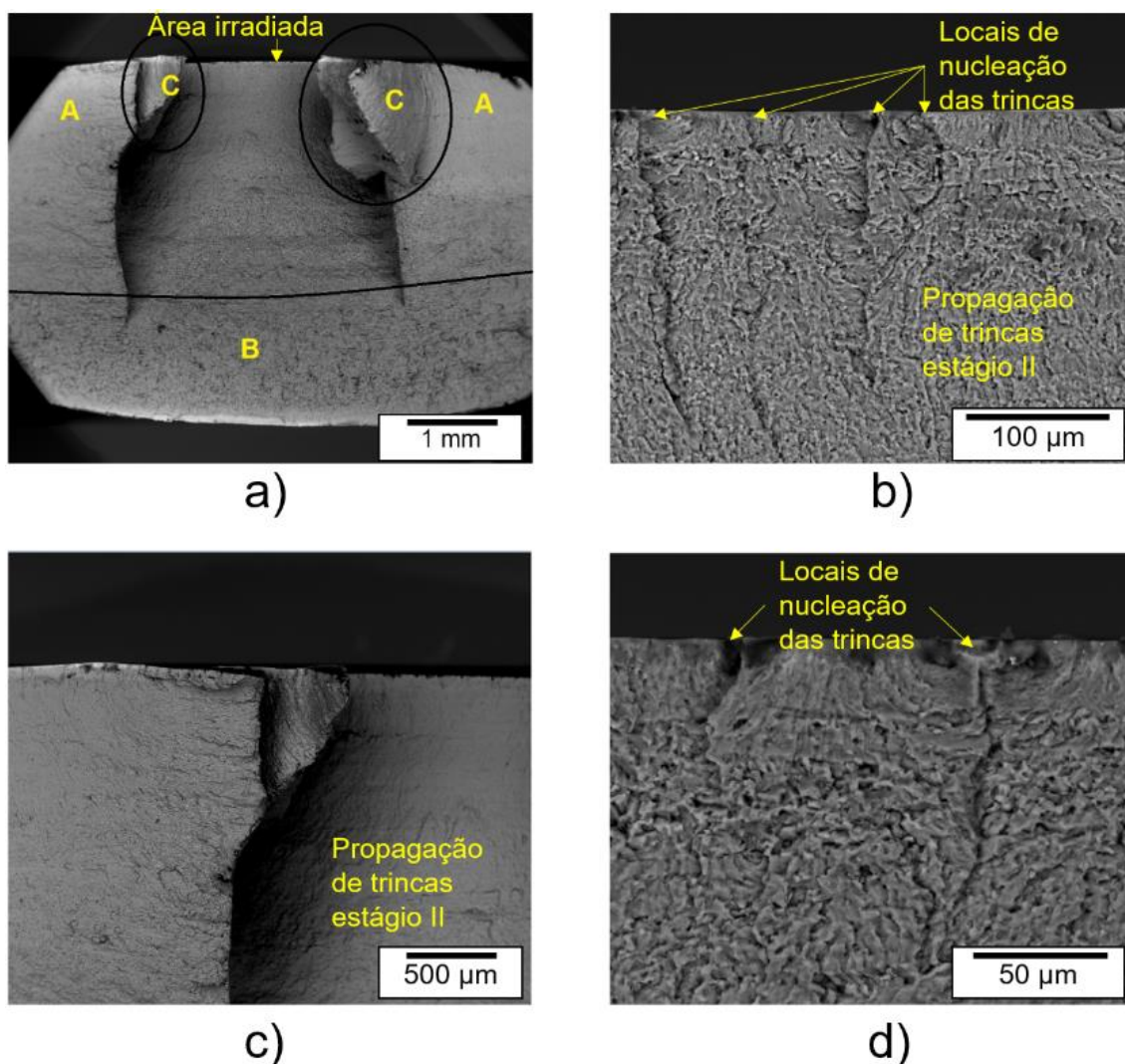
Os aspectos gerais das fraturas são apresentados nas Figuras 4.6 (a), 4.7 (a) e 4.8 (a) e revelam que as fraturas eram predominantemente transgranulares, sendo identificáveis três regiões distintas: (A) zona de propagação de trinca estável, ocupando aproximadamente 35% da superfície de fratura; (B) zona de fratura final (de propagação de trinca instável); e (C) lábios de cisalhamento (*shear lips*). As Figuras 4.7 (b), 4.8 (b) e 4.9 (b) mostram que a nucleação de trinca ocorreu nas superfícies das amostras, conforme esperado em fadiga, nas quais não havia defeitos aparentes que pudessem atuar como concentradores de tensões e nuclear uma potencial trinca.

A nucleação de trinca para o grupo de amostras #1, após ensaio de fadiga por flexão em quatro pontos a 735 MPa, ocorreu na superfície inferior do corpo de prova, onde a superfície é submetida à tração durante o ensaio de flexão. A Figura 4.6 mostra a fractografia da superfície com nucleação de trinca em um defeito pontual, que pode ser resultado dos processos de usinagem e polimento.



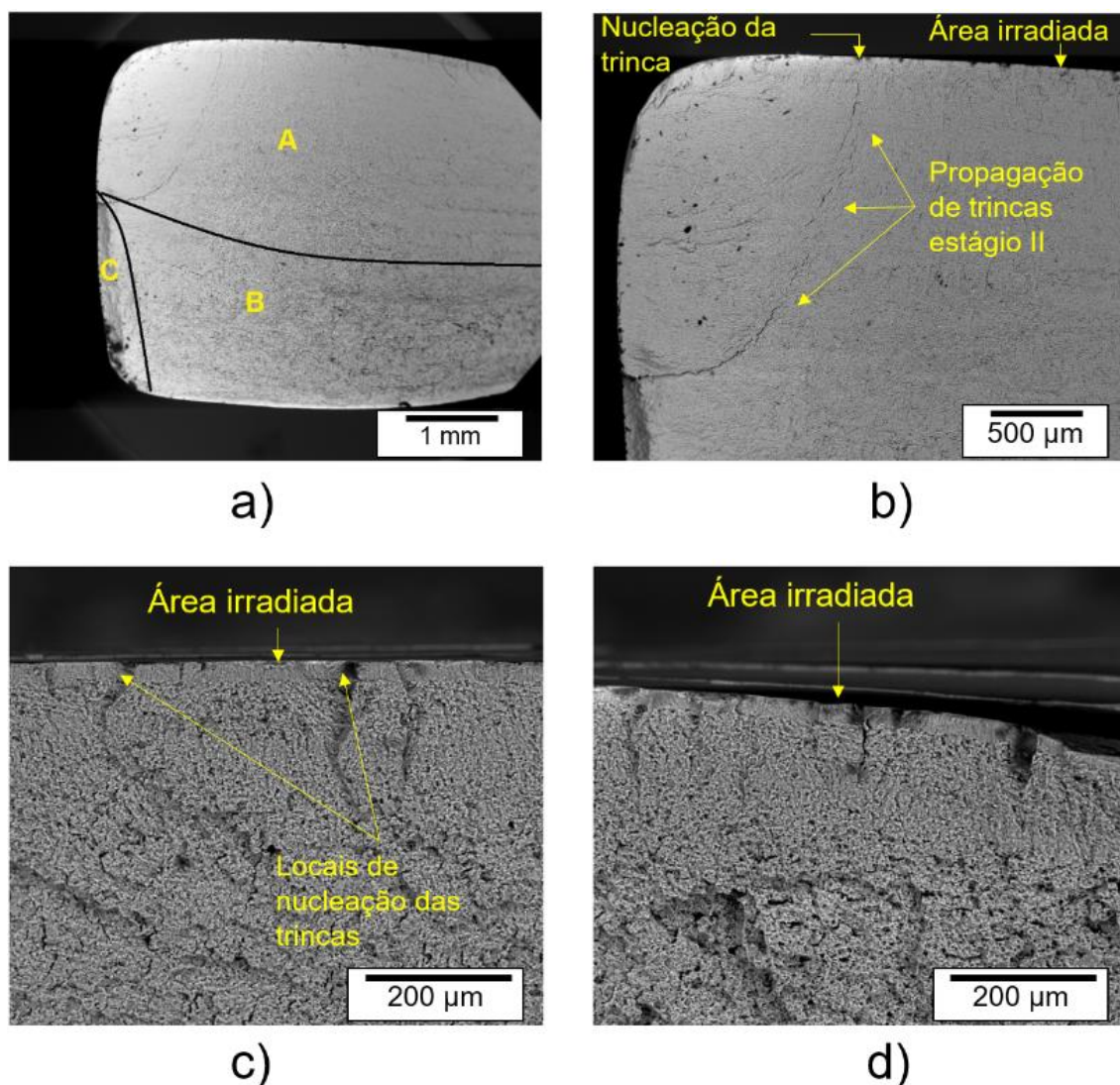
**Figura 4.6:** Micrografias MEV da superfície de fratura do grupo #1 após ensaio de fadiga a 735 MPa: (a) aparência geral, (b) região de nucleação de trinca e (c) defeito iniciador de nucleação de trinca.

A amostra do grupo #2 apresentou um comportamento diferente, com a iniciação de trincas ocorrendo em múltiplos locais na superfície irradiada a laser, após ensaio de fadiga por flexão em quatro pontos a 735 MPa, conforme observado na Figura 4.7, ocorreram na superfície inferior (irradiada) do corpo de prova, onde a superfície é submetida à tração durante o ensaio de flexão.



**Figura 4.7:** Micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura do grupo #2 após ensaio de fadiga a 735 MPa: (a) aspecto geral, (b) região de nucleação de trinca, (c) zona de fratura final (de propagação de trinca instável) e lábios de cisalhamento, (d) defeito iniciador de nucleação de trinca

A nucleação de trincas do grupo #3 ocorreu na superfície inferior da amostra (irradiada), onde a superfície é submetida à tração durante o ensaio de flexão. A Figura 4.8 mostra a fractografia da superfície, mostrando que ocorreram vários pontos de nucleação de trincas, iniciados pelas trincas geradas pelo processo de irradiação a laser.



**Figura 4.8:** Micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura do grupo #3 após ensaio de fadiga a 735 MPa: (a) aparência geral, (b) região de nucleação de trincas, (c) estrias de fadiga na zona de propagação estável e defeitos iniciadores de nucleação de trincas na extremidade esquerda, e (d) estrias de fadiga na zona de propagação estável e defeitos iniciadores de nucleação de trincas na extremidade direita.

Os resultados não favoráveis obtidos pelos ensaios de fadiga por flexão, ou seja, a manutenção da resistência a fadiga de alto ciclo da liga Ti-6Al-4V após o tratamento superficial pelo processo de irradiação a laser não foi mantida, tais diminuições do limite de resistência a fadiga, podem ser atribuídos a diferentes aspectos da superfície.

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 rugosidade e defeitos superficiais, sendo, portanto, fator de avaliação frequente na literatura [5,9,36,37].

As trilhas de trincas deixadas na superfície modificada das amostras, geradas pelo processo de irradiação a laser apresentaram valores entre 20-50  $\mu\text{m}$  de separação de trincas, largura da trinca de vários microns e valores entre 30-60  $\mu\text{m}$ , alinhados com valores encontrados no estudo de Henriksen et al. [9], que descreve como prejudicial às propriedades em fadiga, tanto em regime de baixo quanto de alto ciclo, destas ligas, as trilhas de trincas e defeitos gerados pelo processo de irradiação a laser.

Um fator que pode ter contribuído para uma pequena manutenção das propriedades em fadiga das ligas é a regularização da superfície que foi realizada pelo processo de passivação, onde a rugosidade superficial foi alterada, onde os valores de rugosidade superficial média após a modificação por passivação foram de aproximadamente 1,8  $\mu\text{m}$ , alinhado com o estudo de Velasco-Ortega et al. [31], que avaliou amostras da liga de titânio com as superfícies passivadas com ácido nítrico a 20% por 30 min em temperatura ambiente, este procedimento modificou a superfície, com rugosidade superficial média de  $1,73 \pm 0,16 \mu\text{m}$ . Essa alteração da rugosidade diminuiu as irregularidades das trincas superficiais geradas pelo processo de irradiação a laser, dificultando assim, as iniciações de trincas durante o ensaio de flexão das amostras.

## 5 CONCLUSÕES

A irradiação a laser para formar UDI em implantes ortopédicos fabricados de Ti-6Al-4V modifica tanto a topografia como a microestrutura superficial, criando condições propícias à iniciação de trincas. O aumento na rugosidade e a formação de uma camada de óxido trincada levam a uma redução no limite de fadiga da liga para 255 MPa, evidenciando o impacto negativo da técnica irradiação isoladamente. Portanto, a UDI deve ser evitada em locais críticos onde cargas alternadas são aplicadas.

A passivação subsequente melhora resistência à fadiga em comparação com a condição irradiada isoladamente. O limite de fadiga alcançado foi de 375 MPa, após a passivação, indicando que o processo de passivação contribui para mitigar os efeitos prejudiciais da rugosidade superficial. O grupo de condições de referência #1 (superfície polida e passivada) apresentou o maior limite de resistência à fadiga (615 MPa). Isso confirma que, apesar das melhorias proporcionadas pela passivação pós-irradiação, a rugosidade introduzida pelo processo de irradiação a laser diminui o desempenho em fadiga do material estudado.

A interação entre a microestrutura refinada e a oxidação da superfície, causada pela irradiação a laser, destaca a necessidade de otimizar os parâmetros do processo. A seleção cuidadosa das condições de irradiação e passivação é essencial para minimizar defeitos e maximizar a vida em fadiga do material.

Embora a combinação de tratamentos tenha demonstrado benefícios parciais, melhorias adicionais são necessárias para que a técnica seja totalmente aplicável a implantes biomédicos. Estratégias como tratamentos térmicos pós-irradiação (em atmosfera controlada) podem ser exploradas para reduzir tensões residuais e aumentar a vida útil do material em fadiga.

As análises fractográficas realizadas após os ensaios de fadiga indicam que as regiões irradiadas a laser atuam como concentradores de tensões, favorecendo a iniciação precoce de trincas. Como consequência, observou-se uma redução significativa no limite de resistência à fadiga da liga Ti-6Al-4V

irradiada, embora a microestrutura do *bulk* metálico não sofra alterações e permaneça predominantemente equiaxial.

## 6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Algumas sugestões para trabalhos futuros:

- Avaliar o desempenho de ligas de titânio submetidas à fadiga cíclica em ambientes corrosivos que simulem fluidos corporais, visando compreender os mecanismos de degradação e a interação entre corrosão e fadiga em condições representativas de aplicação biomédica.
- Investigar o efeito de outros tratamentos superficiais, como anodização ou tratamentos baseados em plasma, no desempenho em fadiga de ligas de titânio.
- Analisar em maior detalhe as regiões da liga de titânio modificadas por irradiação a laser, utilizando espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e espectroscopia Raman, com o objetivo de caracterizar a composição química da superfície, os estados de oxidação das espécies e possíveis mudanças estruturais induzidas pelo tratamento.
- Avaliar diferentes combinações de parâmetros de irradiação a laser (potência, frequência e sobreposição) para otimizar tanto propriedades mecânicas como resistência à corrosão.
- Desenvolver modelos computacionais capazes de simular os efeitos dos tratamentos superficiais nas propriedades mecânicas de ligas de titânio, com foco especial na resistência à fadiga e iniciação de trincas.
- Expandir os estudos de fadiga de ligas de titânio para outros modos de carregamento, como tração-compressão e torsão.
- Avaliação do desempenho em ambientes corrosivos sob fadiga cíclica.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] GEETHA, M. et al. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review. *Progress in Materials Science*, v. 54, n. 3, p. 397–425, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2008.06.004>. Acesso em: 15 maio 2025.
- [2] LONG, M.; RACK, H. Titanium alloys in total joint replacement—a materials science perspective. *Biomaterials*, v. 19, n. 18, p. 1621–1639, 1998. DOI: 10.1016/s0142-9612(97)00146-4.
- [3] WANG, K. The use and properties of titanium and titanium alloys for medical applications in the USA. *Materials Science and Engineering A*, v. 213, p. 134–137, 1996.
- [4] KURELLA, A.; DAHOTRE, N. B. Surface modification for bioimplants: the role of laser surface engineering. *Journal of Biomaterials Applications*, v. 20, n. 1, p. 5–50, 2005. DOI: 10.1177/0885328205052974.
- [5] MOURA, C. G. et al. Laser surface texturing of Ti-6Al-4V by nanosecond laser: surface characterization, Ti-oxide layer analysis and its electrical insulation performance. *Materials Science and Engineering C*, v. 104, p. 109901, 2019. DOI: 10.1016/j.msec.2019.109901.
- [6] MASMOUDI, M. et al. Application of surface response analysis to the optimisation of nitric passivation of cp titanium and Ti6Al4V. *Surface and Coatings Technology*, v. 200, n. 24, p. 6651–6658, 2006. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2005.09.034.
- [7] ASTM INTERNATIONAL. ASTM F86-21: Standard Practice for Surface Preparation and Marking of Metallic Surgical Implants. West Conshohocken, PA, 2021.
- [8] VERMESSE, E. et al. Surface integrity after pickling and anodization of Ti–6Al–4V titanium alloy. *Applied Surface Science*, v. 285, pt. B, p. 629–637, 2013. DOI: 10.1016/j.apsusc.2013.08.103.

- [9] HENRIKSEN, N. G. et al. Impact of laser marking on microstructure and fatigue life of medical grade titanium. *Materials Science and Engineering A*, v. 873, p. 145020, 2023. DOI: 10.1016/j.msea.2023.145020.
- [10] JAZDZEWSKA, M. et al. Mechanical properties and residual stress measurements of Grade IV titanium and Ti-6Al-4V and Ti 13Nb-13Zr titanium alloys after laser treatment. *Materials*, v. 14, n. 21, p. 6316, 2021. DOI: 10.3390/ma14216316.
- [11] LÜTJERING, G.; WILLIAMS, J. C. *Titanium*. 2. ed. [S.l.]: Springer, 2007. ISBN 1619-0181.
- [12] LEYENS, C.; PETERS, M. *Titanium and titanium alloys: fundamentals and applications*. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.
- [13] CHEN, Q.; THOUAS, G. A. Metallic implant biomaterials. *Materials Science and Engineering R*, v. 87, p. 1–57, 2014.
- [14] SUMNER, D. R. et al. Functional adaptation and ingrowth of bone vary as a function of hip implant stiffness. *Journal of Biomechanics*, v. 31, n. 10, p. 909–917, 1998. DOI: 10.1016/s0021-9290(98)00096-7.
- [15] PARK, J. B.; BRONZINO, J. D. (Orgs.). *Biomaterials: principles and applications*. Boca Raton, FL: CRC Press, 2003.
- [16] LIU, X.; CHU, P. K.; DING, C. Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. *Materials Science and Engineering R*, v. 47, n. 3–4, p. 49–121, 2004.
- [17] HAO, L.; LAWRENCE, J. Effects of CO<sub>2</sub> laser irradiation on the wettability and human skin fibroblast cell response of magnesia partially stabilised zirconia. *Materials Science and Engineering C*, v. 23, n. 5, p. 627–639, 2003. DOI: 10.1016/S0928-4931(03)00056-0.
- [18] GYÖRGY, E. et al. Single pulse Nd:YAG laser irradiation of titanium: influence of laser intensity on surface morphology. *Surface and Coatings*

*Technology*, v. 154, n. 1, p. 63–67, 2002. DOI: 10.1016/S0257-8972(01)01699-1.

- [19] NIINOMI, M. Mechanical properties of biomedical titanium alloys. *Materials Science and Engineering A*, v. 243, n. 1–2, p. 231–236, 1998. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(97\)00806-X](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(97)00806-X).
- [20] WILLIAMS, D. F. On the mechanisms of biocompatibility. *Biomaterials*, v. 29, n. 20, p. 2941–2953, 2008. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2008.04.023.
- [21] FERNANDES, D. J.; MARQUES, R. G.; ELIAS, C. N. Influence of acid treatment on surface properties and in vivo performance of Ti6Al4V alloy for biomedical applications. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, v. 28, n. 10, p. 164, 2017. DOI: 10.1007/s10856-017-5977-5.
- [22] POU, P. et al. Laser surface texturing of Titanium for bioengineering applications. *Procedia Manufacturing*, v. 13, p. 694–701, 2017. DOI: 10.1016/j.promfg.2017.09.102.
- [23] LEE, B. E. J.; EXIR, H.; WECK, A.; GRANDFIELD, K. Characterization and evaluation of femtosecond laser-induced sub-micron periodic structures generated on titanium to improve osseointegration of implants. *Applied Surface Science*, v. 441, p. 1034–1042, 2018
- [24] SHIVARAM, A.; BAKER, E.; EWING, M.; NAMBU, S. Effects of laser marking on fatigue strength of titanium alloys. *Materials Performance and Characterization*, v. 8, n. 6, e20180124, jun. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1520/MPC20180124>
- [25] FEI, Y. et al. Influence of cooling rate on phase transformation of a  $\alpha+\beta$  titanium alloy. *Materials Science Forum*, v. 849, p. 327–331, mar. 2016. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.849.327>.
- [26] HALLGREN, C. et al. An in vivo study of bone response to implants topographically modified by laser micromachining. *Biomaterials*, v. 24, n. 5, p. 701–710, 2003. DOI: 10.1016/s0142-9612(02)00266-1.

- [27] SEMAK, V. V.; DAHOTRE, N. B. Laser surface texturing. In: DAHOTRE, N. B. (Ed.). *Lasers in surface engineering*. Materials Park, OH: ASM International, 1998. p. 35–67.
- [28] VENKATAKRISHNAN, K.; TAN, B.; SIVAKUMAR, N. R. Sub-micron ablation of metallic thin film by femtosecond pulse laser. *Optics & Laser Technology*, v. 34, n. 7, p. 575–578, 2002. DOI: 10.1016/S0030-3992(02)00074-9.
- [29] GIL, F. J. et al. Corrosion and corrosion-fatigue behavior of cp-Ti and Ti–6Al–4V laser-marked biomaterials. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, v. 23, n. 4, p. 885–890, 2012. DOI: 10.1007/s10856-012-4572-z.
- [30] LIN, H. Y.; BUMGARDNER, J. D. In vitro biocorrosion of Ti-6Al-4V implant alloy by a mouse macrophage cell line. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, v. 68, n. 4, p. 717–724, 2004. DOI: 10.1002/jbm.a.20092.
- [31] VELASCO-ORTEGA, E. et al. In vitro evaluation of cytotoxicity and genotoxicity of a commercial titanium alloy for dental implantology. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, v. 702, n. 1, p. 17–23, 2010. DOI: 10.1016/j.mrgentox.2010.06.013.
- [32] CALLISTER JUNIOR, W. D.; RETHWISCH, D. G. *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*. 9. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016.
- [33] DIETER, G. E. *Mechanical metallurgy*. New York: McGraw-Hill, 1976.
- [34] INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. ISO 12107:2012: Metallic materials – Fatigue testing – Statistical planning and analysis of data. Geneva: ISO, 2012.
- [35] ASTM INTERNATIONAL. ASTM E739-23: Standard Guide for Statistical Analysis of Linear or Linearized Stress-Life (S-N) and Strain-Life ( $\epsilon$ -N) Fatigue Data. West Conshohocken, PA, 2023.

- [36] POTOMATI, F. et al. Assessment of the fatigue behavior of Ti-6Al-4V ELI alloy with surface treated by Nd:YAG laser irradiation. *Materials Research*, v. 22, n. 4, e20190016, 2019. DOI: 10.1590/1980-5373-MR-2019-0016.
- [37] CLAROS, C. A. E. et al. Fatigue behavior of Ti-6Al-4V alloy in saline solution with the surface modified at a micro- and nanoscale by chemical treatment. *Materials Science and Engineering C: Materials for Biological Applications*, v. 67, p. 425–432, 2016. DOI: 10.1016/j.msec.2016.04.099.
- [38] ASTM INTERNATIONAL. ASTM F136-13(2021): Standard Specification for Wrought Titanium 6Aluminum-4Vanadium ELI (Extra Low Interstitial) Alloy for Surgical Implant Applications (UNS R56401). West Conshohocken, PA, 2021.
- [39] ASTM INTERNATIONAL. ASTM E8/E8M-15: Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials. West Conshohocken, PA, 2015.
- [40] ASTM INTERNATIONAL. ASTM F1160-14(2017)e1: Standard Test Method for Shear and Bending Fatigue Testing of Calcium Phosphate and Metallic Medical and Composite Calcium Phosphate/Metallic Coatings. West Conshohocken, PA, 2017.
- [41] INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. ISO 21920-1:2021 – Geometrical product specifications (GPS) – Surface texture: profile – Part 1: Indication of surface texture. Geneva: ISO, 2021.
- [42] ASTM INTERNATIONAL. ASTM F382-17(2017): Standard Specification and Test Method for Metallic Bone Plates. West Conshohocken, PA, 2017.
- [43] GHORBANI, H. et al. Liquid phase surface treatment of Ti-6Al-4V titanium alloy by pulsed Nd:YAG laser. *Journal of Materials Engineering and Performance*, v. 24, p. 3634–3642, 2015. DOI: 10.1007/s11665-015-1615-x.

[44] SANTOS, A. dos et al. Influence of a femtosecond laser surface modification on the fatigue behavior of Ti-6Al-4V ELI alloy. *Materials Research*, v. 22, n. 4, e20190118, 2019. DOI: 10.1590/1980-5373-MR-2019-0118.