

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

**ESTUDO DA RESISTÊNCIA À FADIGA DA LIGA Ti-6Al-4V COM SUPERFÍCIE
MODIFICADA POR TRATAMENTO QUÍMICO**

Cesar Adolfo Escobar Claros

São Carlos

2016

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

**ESTUDO DA RESISTÊNCIA À FADIGA DA LIGA Ti-6Al-4V COM SUPERFÍCIE
MODIFICADA POR TRATAMENTO QUÍMICO**

Cesar Adolfo Escobar Claros

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. Claudemiro Bolfarini

Coorientador: Dr. Diego Pedreira de Oliveira

Agencia Financiadora: CAPES

São Carlos

2016

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

C591er Claros, Cesar Adolfo Escobar
Estudo da resistência à fadiga da liga Ti-6Al-4V
com superfície modificada por tratamento químico /
Cesar Adolfo Escobar Claros. -- São Carlos : UFSCar,
2016.
83 p.

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

1. Titânio. 2. Fadiga. 3. Tratamento químico. 4.
Tratamento da superfície. 5. Biomateriais. I. Título.

DEDICATÓRIA

A minha mãe, Maria Eugenia e aos meus avós Juan e Fanny, que têm sido minha inspiração sempre.

Aos meus irmãos, Isabel, Sandra e Carlos com imenso carinho e admiração.

A Daniela com todo meu amor.

VITAE DO CANDIDATO

Graduado em Engenharia de Materiais pela Universidad del Valle (Univalle) em Cali Colômbia (2011).

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**

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

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Cesar Adolfo Escobar Claros, realizada em 22/03/2016:

Prof. Dr. Claudemiro Bolfarini
UFSCar

Prof. Dr. Paulo Sergio Carvalho Pereira da Silva
UFSCar

Prof. Dr. Waldek Wladimir Bose Filho
USP

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador professor Dr. Claudemiro Bolfarini e meu co-orientador Dr. Diego Pedreira de Oliveira, pela disponibilidade, ajuda, orientação e confiança depositada em mim durante estes anos.

Ao professor Dr. Paulo Sérgio Pereira da Silva, pelos conselhos, discussões técnicas e por tudo o ensinado.

Ao Leonardo Campanelli e a Carolina Bortolan pela ajuda e conselhos durante os ensaios.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM) da Universidade Federal de São Carlos e a todo corpo docente, pelo conhecimento passado os quais contribuíram na minha formação como Mestre.

A todo o pessoal do CCDM (DEMA-UFSCar), pelo auxílio na realização dos ensaios.

A minha família e Daniela pelo amor, compreensão e apoio.

A meus familiares e amigos

RESUMO

Tratamentos químicos sobre a superfície dos implantes intra-ósseos são usados para aumentar a área de contato do par implante-osso, diminuindo o período de osseointegração e favorecendo a capacidade de ligação entre o implante e o osso. No entanto, modificações de superfície podem afetar a resistência à fadiga destes materiais, especialmente quanto a nucleação de trinca por fadiga. Por estas razões, este trabalho avaliou e analisou a influência na resistência à fadiga das ligas de Ti-6Al-4V ELI com modificações na superfície, geradas por tratamentos ácidos e um posterior tratamento alcalino. A mudança na topografia promovida pelos tratamentos químicos foi examinada com microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia confocal de varredura a LASER (CLSM). O aumento da rugosidade e da área efetiva de contato foram estudadas e comparadas com as amostras de Ti-6Al-4V sem modificação. A composição química da superfície foi analisada por espectroscopia com energia dispersiva de raios-X (EDS). A resistência axial à fadiga dos corpos-de-prova polidos e modificados foi determinada pelo método escalonado de tensões e o método "staircase". Finalmente, Imagens por MEV foram usadas para examinar a superfície de fratura dos espécimes fraturados após serem testados à fadiga. De acordo com os resultados obtidos, observou-se um comportamento semelhante no desempenho à fadiga do material com a superfície tratada quimicamente com H_3PO_4 ou HCl e posteriormente com NaOH, em comparação com o sem tratamento.

FATIGUE BEHAVIOR OF Ti-6Al-4V ALLOY WITH SURFACE MODIFIED BY CHEMICAL TREATMENT

ABSTRACT

Chemical surface treatments (CST) in cementless and endosseous implants are used to increase the implant-bone contact area, reducing the period of osseointegration and favouring bonding ability between implants and bone. However, surface modifications can affect the fatigue strength of these materials, especially the fatigue crack nucleation. For these reasons, this work evaluated the influence of the surface modification using acid etching, combined with alkaline treatment on the fatigue strength of Ti-6Al-4V ELI alloy. The topography developed by chemical surface treatments was examined by scanning electron microscopy (SEM) and confocal laser scanning microscopy (CLSM). Increased roughness and the effective surface area were investigated and compared with the Ti-6Al-4V samples without modification. Surface composition was analyzed by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). Axial fatigue resistances of polished and modified surfaces were determined by stepwise load increase tests and staircase test method. Finally, SEM was employed to examine the fracture surface of the tested specimens. According to the results, it was observed a similar fatigue behavior of the chemically treated Ti-6Al-4V alloy compared to the samples without treatment.

PUBLICAÇÕES

Cesar Adolfo Escobar Claros, Diego Pedreira Oliveira, Leonardo Contri Campanelli, Paulo Sergio Carvalho Pereira da Silva, Claudemiro Bolfarini. Fatigue behaviour of Ti-6Al-4V alloy in saline solution with the surface modified at a micro and nanoscale by chemical treatment. Mater. Sci. Eng. C. vol. 67. pp. 425–432, 2016.

SUMÁRIO

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO	xi
ÍNDICE DE FIGURAS	xiii
ÍNDICE DE TABELAS.....	xvii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	3
3 REVISÃO DA LITERATURA.....	5
3.1 Biomateriais metálicos.....	5
3.2 Titânio e suas ligas.....	8
3.3 Fixação dos implantes.....	9
3.4 Modificação da superfície de implantes médicos.	11
3.5 Tratamento químico da superfície do titânio.....	13
3.5.1 Tratamento ácido.....	13
3.5.2 Tratamento alcalino	155
3.6 Fadiga	18
3.6.1 Ensaio de fadiga de aumento escalonado de tensões	20
3.6.2 Ensaio de fadiga “staircase” ou escada.....	21
3.6.3 A fratura de fadiga	24
3.6.4 Análise de falha de fadiga dos biomateriais	26
3.6.5 Influência da modificação de superfícies na resistência a fadiga	27
4 MATERIAIS E MÉTODOS	37

4.1	Obtenção dos corpos-de-prova	37
4.2	Modificação de superfície	38
4.2.1	Procedimento para o tratamento ácido	38
4.2.2	Procedimento tratamento alcalino.....	39
4.3	Caracterização das superfícies das amostras	39
4.3.1	Medidas de Rugosidade e área efetiva.....	40
4.4	Absorção de hidrogênio	40
4.5	Tensão limite de fadiga.....	41
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
5.1	Conformidade da matéria prima	43
5.2	Características das superfícies modificadas.....	44
5.2.1	Morfologia da superfície.....	44
5.2.2	Composição química.....	48
5.2.3	Rugosidade.....	49
5.3	Fadiga: ensaios e análise das fraturas	52
6	CONCLUSÕES	73
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUTROS	75
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	77

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1 Biomateriais metálicos para aplicações ortopédicas e dentais (fotos proporcionadas por Nakashima Medical Co. Ltd Japan and Japan Medical Materials (JMM) Co. Ltd, Japan) [8].	7
Figura 3.2 Ilustração esquemática da estrutura cristalina das principais ligas de Ti para implantes. a) Cubica de corpo centrado (α -Ti) e b) Hexagonal compacta β -Ti.	9
Figura 3.3 Uma visão artística da interface titânio/osso dividida em cinco regiões. O óxido de titânio é coberto com uma camada extremamente fina de peróxido de titânio, que está em contato com o osso em recuperação (extraída e modificada de [20]).	12
Figura 3.4 Representação dos eventos na interface implante/osso: a) Adsorção de proteína do sangue e fluidos do tecido; b) Dessorção de proteínas; c) Mudanças superficiais e liberação de material; d) Células do tecido conjuntivo e inflamatórias se aproximam do implante; e) Possível liberação direcionada de proteínas da matriz e adsorção de proteínas; f) Formação de uma zona interfacial afibrilar e células osteogênicas (formam osteoblastos que, por sua vez, produzirão matriz óssea); g) Osso exposto e superfície do implante; h) Remodelamento do novo osso formado [21].	13
Figura 3.5 Micrografia por MEV de superfícies Ti-CP: a) antes do ataque alcalino, b) depois do ataque alcalino [31], c) seção transversal depois do ataque alcalino [32].	15
Figura 3.6 Representação esquemática da mudança estrutural na superfície do Ti metálico: (a) sem tratamento; (b) depois do processo ácido e (c) depois do tratamento alcalino (Extraída e modificadas de [33]).	17
Figura 3.7 Representação esquemática da mudança estrutural na superfície do Ti metálico depois do processo alcalino e posterior formação de apatita na superfície tratada com SBF. (Extraída e modificadas de [18]).	17
Figura 3.8 Exemplo de ciclo senoidal: a) Tensão alternada ideal, b) tensão flutuante. (Extraída de [40]).	19

Figura 3.9 Ensaio aumento escalonado de tensões: a) Amplitude de deformação plástica vs número de ciclos de tensão (Extraída de [38]), b) deslocamento máximo vs número de ciclos tensão.....	20
Figura 3.10 Ensaio “staircase”: amplitude de tensão vs número de ciclos (Extraída e modificada de [47]).	23
Figura 3.11 Etapas da fadiga (Extraída de [49]).	24
Figura 3.12 Elementos de nucleação de trinca, a) por defeitos superficiais, b) por inclusões ou poros, c) por bandas de deslizamento. (Extraídas de [40]).	25
Figura 3.13 Esboço da formação de estrias na propagação de trinca em fadiga. 25	
Figura 3.14 Representação esquemática do processo de corrosão fadiga em biomateriais. (extraída e modificada de [2]).	27
Figura 3.15. Diferentes fases da vida à fadiga.	27
Figura 3.16 Trinca pré-existente na camada de oxido de uma amostra termo-oxidada. (Extraída de [49]).	29
Figura 3.17 Curvas SxN, R=-1 para: a) Ti-6Al-4V com jateamento de partículas de Al ₂ O ₃ ; b) Ti-6Al-7Nb com oxidação térmica e anódica; C) Ti-CP com oxidação térmica e anódica [38].	31
Figura 3.18 Curvas SxN, para Ti-6Al-7Nb e Ti-6Al-4V tratados por oxidação eletrolítica por plasma (PEO) [59].	32
Figura 3.19 Curvas SxN, paraTi-CP com jateamento de partículas de Al ₂ O ₃ e ataque ácido [60].	33
Figura 3.20 Curvas SxN, R= 0.1 para ligas de titânio modificadas pelo método de oxidação por micro-arco: a) Ti-6Al-7Nb [62]; b) Ti-CP [62]; C) Ti-6Al-4V [63].	34
Figura 3.21 Curvas SxN, R= 0,1 para ligas de Ti-6Al-4V modificadas por: a) laser coerente de Nd:YAG [56]; b) laser de femtosegundo [7].	35
Figura 4.1 Fluxograma procedimento experimental.	37
Figura 4.2 Dimensões corpos de prova usinados para ensaios de fadiga (mm). .	38
Figura 4.3 a) Corpos de prova numa solução de de NaOH a 10 mols.L ⁻¹ , b) estufa de secagem.	39

Figura 4.4 Analisador de elementos Leco ONH836, para determinar a quantidade do hidrogênio.	40
Figura 4.5 Máquina servo-hidráulica modelo MTS Bionix®, para a realização dos ensaios à fadiga.	42
Figura 5.1 Micrografia ótica do Ti-6Al-4V ELI.....	44
Figura 5.2 Micrografia MEV da superfície dos corpos-de-prova polidos: (a) 1000x; (b) 5000X.	45
Figura 5.3 Micrografia MEV da superfície do Ti64-AF: (a) 1000x; (b) 10000X.....	46
Figura 5.4 Micrografia MEV da superfície do Ti64-AC: (a) 1000x; (b) 10000X.	46
Figura 5.5 Micrografia MEV da superfície do Ti64-AFA: (a) 1000x; (b) 5000X.	47
Figura 5.6 Micrografia MEV da superfície do Ti64-ACA: (a) 1000x; (b) 5000X.....	48
Figura 5.7 Imagem da topografia do Ti64-P.....	50
Figura 5.8 Imagem 3D da topografia do: (a) Ti64-AFA; (b) Ti64-ACA.	52
Figura 5.9 Tensão – deslocamento máximo vs número de ciclos tensão R=0,1; f=10Hz, para: (a) Ti64-P; (b) Ti64-AFA; (c) Ti64-ACA.....	53
Figura 5.10 Resultado do método “staircase” para o Ti64-P, “run-out” de 5×10^6 ciclos.	55
Figura 5.11 Resultado do método “staircase” para o Ti64-AFA, “run-out” de 5×10^6 ciclos.	57
Figura 5.12 Resultado do método “staircase” para o Ti64-ACA, “run-out” de 5×10^6 ciclos.	58
Figura 5.13 Superfície de fratura de corpo de prova polido, no ensaio de fadiga pelo método escalonado de tensões.....	64
Figura 5.14 Superfície de fatura do Ti64-P, no ensaio de fadiga pelo método escalonado de tensões. (a,b) Nucleação da trinca; (c) Propagação da trinca; (d) ruptura final.	65
Figura 5.15 Superfície de fatura do CP de Ti64-AFA, no ensaio de fadiga pelo método escalonado de tensões.	66
Figura 5.16 Superfície de fatura do Ti64-AFA, no ensaio de fadiga pelo método escalonado de tensões. (a) Propagação da trinca; (b) Nucleação da trinca.	67

Figura 5.17 Superfície de fatura do CP de Ti64-ACA, no ensaio de fadiga pelo método escalonado de tensões.....	67
Figura 5.18 Superfície de fatura do Ti64-ACA, no ensaio de fadiga pelo método escalonado de tensões. (a) Propagação da trinca; (b) Nucleação da trinca.	68
Figura 5.19 Superfície de fatura do Ti64-P, adjacente à região da nucleação da trinca, no ensaio de fadiga pelo método “staircase”.	69
Figura 5.20 Superfície de fatura do Ti64-AFA, adjacente à região da nucleação da trinca, no ensaio de fadiga pelo método “staircase”. (CP 7; 950 MPa; 28979 ciclos).	70
Figura 5.21 Superfície de fatura do Ti64-ACA, adjacente à região da nucleação da trinca, no ensaio de fadiga pelo método “staircase”. (CP 3; 850 MPa; 1.056.595 ciclos).	71

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 Efeitos sobre o período de iniciação e o crescimento das trincas. (Extraída e modificada de [55]).	28
Tabela 5.1 Composição química das amostras de Ti-6Al-4V ELI.	43
Tabela 5.2 Propriedades mecânicas das amostras de Ti-6Al-4V ELI.	44
Tabela 5.3 Composição química da superfície do Ti-6Al-4V antes e depois dos tratamentos químicos.	49
Tabela 5.4 Medidas topográficas do Ti-6Al-4V antes e depois dos tratamentos químicos.	51
Tabela 5.5 Ensaio de fadiga método escalonado de tensões para o Ti64-P, Ti64 AFA e o Ti64-ACA.	54
Tabela 5.6 Análise dos dados do método “staircase” para o Ti64-P.	56
Tabela 5.7 Análise dos dados do método “staircase” para o Ti64-AFA.	57
Tabela 5.8 Análise dos dados do método “staircase” para o Ti64-ACA.	58
Tabela 5.9 Resultados da resistência média à fadiga (σ_{Fm}), do desvio padrão (μ), e do desvio padrão corrigido (μ_c) para Ti64-P, Ti64-AFA e Ti64-ACA.	59
Tabela 5.10 Resultados do teor de hidrogênio para: o Ti64-P, o Ti64-AFA e o Ti64-ACA.	61
Tabela 5.11 Resultados à fadiga de diferentes tratamentos na superfície de ligas de titânio.	62

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ASTM	American Society for Testing Materials
EDS	Espectroscopia com energia dispersiva de raios-X
H ₃ PO ₄	Ácido fosfórico
HCF	Fadiga de Alto ciclo (High cycle fatigue)
HCl	Ácido clorídrico
ISO	International Organization for Standardization
LCF	Fadiga de baixo ciclo (low cycle fatigue)
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
N	Número de ciclos
NaOH	Hidróxido de sódio
PMMA	Polimetilmetacrilato
R	Razão entre cargas
R _a	Rugosidade média dos valores absolutos
R _t	Rugosidade total
R _z	Rugosidade média dos pontos de maior afastamento, acima e abaixo da linha média
SBF	Fluido corporal simulado (Simulated body fluid)
Ti64-AC	Ti-6Al-4V tratado com ácido clorídrico
Ti64-ACA	Ti-6Al-4V tratado com ácido clorídrico mais o tratamento alcalino
Ti64-AF	Ti-6Al-4V tratado com ácido fosfórico
Ti64-AFA	Ti-6Al-4V tratado com ácido fosfórico mais o tratamento alcalino
Ti64-PTi-6Al-4V	polido
α	Alfa
β	Beta
d	Degrau ou o intervalo de aumento ou diminuição da tensão aplicada
$\Delta\sigma$	Delta de tensão
μ	Desvio padrão
μ_c	Correção do desvio padrão
σ_a	Amplitude de tensão

XX

σ_{Fm}	Resistência média à fadiga
σ_m	Tensão média
$\sigma_{m\acute{a}x}$	Tensão máxima
$\sigma_{m\acute{i}n}$	Tensão mínima

1 INTRODUÇÃO

Artroplastia total de quadril é um procedimento cirúrgico que busca restabelecer a articulação danificada por algum trauma, perda ou fatores congênitos e com isso proporcionar uma melhoria da qualidade de vida aos pacientes. Nas últimas décadas, devido às taxas de sucesso dos resultados obtidos em pacientes idosos, tem havido uma expansão gradual desses procedimentos em pacientes mais jovens e ativos. Ou seja, não se espera uma deterioração completa da situação clínica do paciente para a realização da cirurgia, o que ocorria no passado. Com isso e devido ao aumento da expectativa de vida da população em geral existe uma demanda por implantes mais resistentes ao tempo de uso, estando a vida em fadiga como um dos principais requisitos no projeto de um implante.

Um dos fatores que mais influencia na vida útil dos implantes é o processo de fixação do mesmo ao osso. Existem dois métodos principais de fixação, cimentada e não cimentada. O primeiro consiste em adicionar polimetacrilato de metila, um cimento acrílico utilizado para favorecer a fixação mecânica entre o implante e o osso hospedeiro. O segundo consiste na utilização de superfícies modificadas que promovem o crescimento de osso do paciente para o interior dos poros na superfície da prótese.

Os implantes cimentados apresentam problemas de reação adversa provocadas principalmente pelo calor liberado durante o processo de cura do cimento e também pela ausência de interação biológica de fixação entre o implante e o osso. Uma das soluções para esses problemas é a fixação direta sem cimento, mediante a modificação das superfícies dos implantes de modo a produzir um substrato adequado para o crescimento celular ósseo, o que, adicionalmente, confere menor tempo de recuperação e uma qualidade de vida melhor para os pacientes.

As ligas de titânio empregadas como biomateriais apresentam excelente resistência à corrosão, baixo módulo de elasticidade, ausência de reações

alérgicas e uma ótima biocompatibilidade em comparação as ligas metálicas convencionais. Mas para aumentar sua interação com os tecidos vivos é necessária a modificação de suas superfícies; porém, quando isso é feito pode-se gerar uma diminuição da vida à fadiga dos implantes, o que pode levar a falhas prematuras e necessidade de cirurgias de revisão.

Portanto, neste trabalho se propõe estudar a vida em fadiga da liga Ti-6Al-4V com a superfície modificada com ácido fosfórico (H_3PO_4) e ácido clorídrico (HCl), separadamente. Adicionalmente, cada uma das superfícies será atacada alcalinamente com hidróxido de sódio (NaOH). Dentro do escopo da tese de doutoramento de Oliveira, D. P. (2013) [1] já foi estudado o comportamento de osseointegração destes materiais, sob as condições de modificação já mencionadas, obtendo resultados que corroboram a aceleração da osseointegração.

Deste modo os corpos de prova com superfícies modificadas serão ensaiados para avaliar seu comportamento em fadiga mecânica. Esses resultados serão comparados com os dos corpos de prova ensaiados nas mesmas condições, mas sem a modificação na superfície. Pretende-se com isso verificar o nível de diminuição, se existente, da vida à fadiga desses materiais após o tratamento de modificação.

2 OBJETIVOS

O objetivo principal do trabalho é avaliar e analisar a influência na resposta à fadiga das superfícies do Ti-6Al-4V-ELI, tratadas quimicamente com H_3PO_4 ou HCl e, posteriormente, com NaOH.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Biomateriais metálicos

O desenvolvimento dos biomateriais tornou-se essencial com o aprimoramento da medicina e da longevidade da vida humana. Pesquisas que produzam o desenvolvimento de produtos neste campo promovem uma melhor qualidade de vida aos seres humanos, por reestabelecerem a função de um determinado tecido do corpo-humano que foi danificado por trauma, perda ou fator congênito, por exemplo [2].

O número de artroplastias totais de joelho e de quadril vem aumentando consideravelmente na última década, mais de 800.000 procedimentos são realizados no Estados Unidos por ano [3, 4]. Estima-se que para o ano 2030 o aumento destes procedimentos vai ser aproximadamente de 673% para artroplastias totais de joelho e de 174% para artroplastias totais de quadril [5]. Com isso a demanda de novos implantes de longa duração, tanto para pacientes novos quanto idosos podem requerer emprego de novos materiais e tecnologias. Desta maneira, o estudo a respeito de problemas e defeitos provenientes de modificações de superfícies podem ser efetivos para contribuir no conhecimento e na melhoria do comportamento mecânico destes materiais o que pode favorecer o desempenho e diminuir o risco de falhas destes componentes

Os biomateriais podem ser produzidos com metais, cerâmicas, polímeros ou materiais compósitos. Dependendo da aplicação, uma determinada classe deve ser selecionada com base nas propriedades requeridas.

Na fabricação de implantes submetidos a carregamento mecânico elevado, como, por exemplo, articulações de quadril, joelho, cotovelo e implantes dentários são utilizadas ligas metálicas que suportam o carregamento após a intervenção cirúrgica e que tenham uma resistência à fadiga adequada durante as atividades diárias do paciente, por um longo período.

Por sua função no corpo humano os implantes ortopédicos podem ser categorizados resultando em dois grupos principais: os implantes temporários destinados à fixação de fraturas e os destinados à substituição de articulações. O primeiro grupo desempenha papel estrutural em um segmento de osso fraturado até este se consolidar, podendo ser removido cirurgicamente após o final do processo. O segundo grupo demanda propriedades mecânicas adicionais devido ao implante estar submetido às solicitações cíclicas oriundas do movimento do corpo humano e à transmissão de cargas, como por exemplo, implantes dentários, de quadril, de joelho, etc. [6, 7], vide exemplos na Figura 3.1. Este trabalho concentrar-se neste segundo grupo.

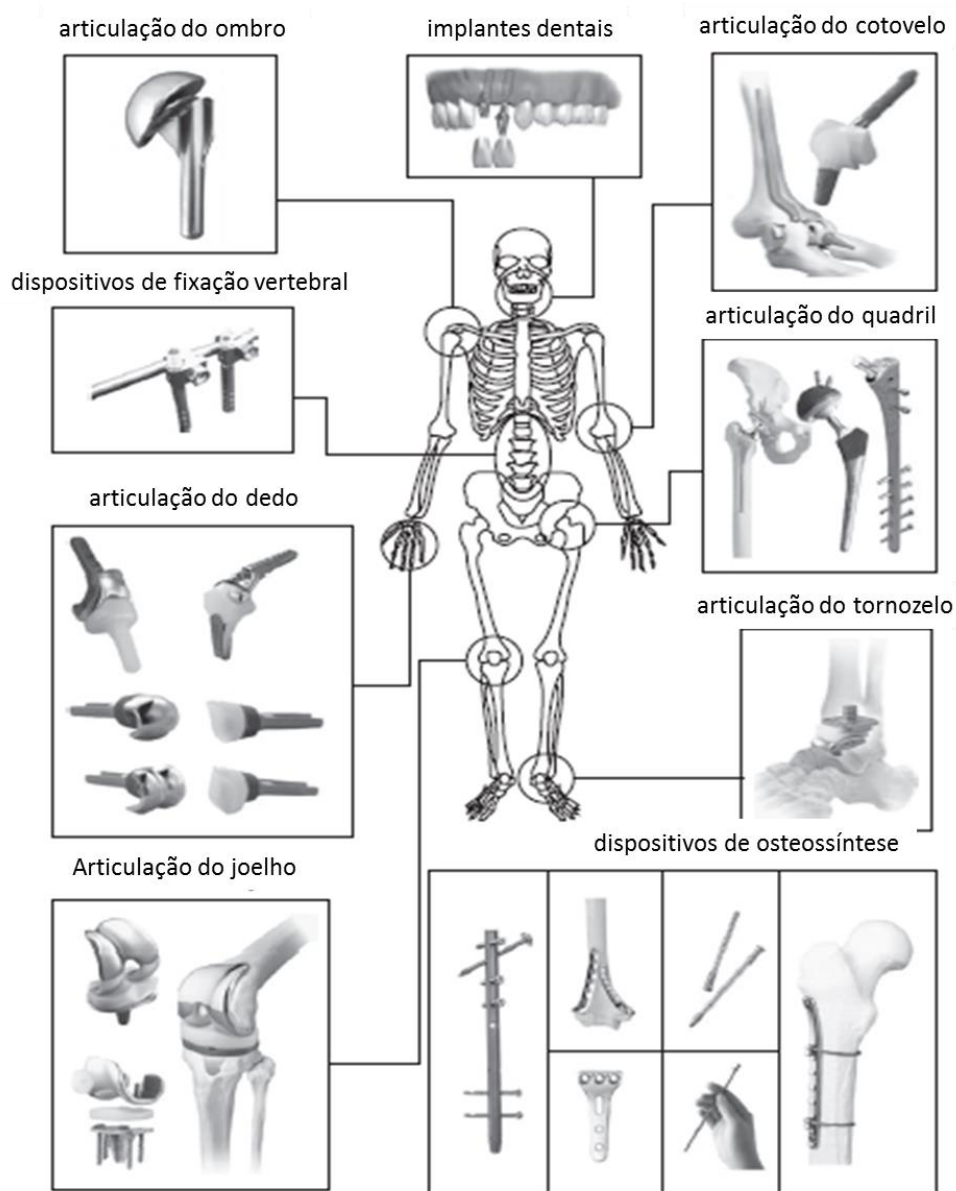


Figura 3.1 Biomateriais metálicos para aplicações ortopédicas e dentais (fotos proporcionadas por Nakashima Medical Co. Ltd Japan and Japan Medical Materials (JMM) Co. Ltd, Japan) [8].

Nos anos de 1940 o titânio e suas ligas surgiram comercialmente, desenvolvidos para aplicações aeroespaciais; porém, em 1963 começaram a ser utilizados como biomateriais devido à excelente combinação de propriedades desejadas para este fim. Branemark e colaboradores (1964), foram os primeiros a

avaliar com sucesso o fenômeno do osso humano desenvolver-se sobre a superfície do titânio, processo denominado por eles como osseointegração [9].

Titânio e suas ligas têm uma alta capacidade de tornar-se integrado ao osso. Esta propriedade melhora significativamente o comportamento a longo prazo dos dispositivos implantados, diminuindo os riscos de afrouxamento e falha [10]. Eles podem ser aplicados em diferentes partes do corpo humano como *stents* em vasos sanguíneos, válvulas artificiais do coração, correção de traumas ósseos (fraturas), todo tipo de trauma ou disfunção da coluna, substituição de articulações (ombro, joelho, quadril, cotovelo), e ainda nos casos de câncer ósseo [11].

3.2 Titânio e suas ligas.

Implantes ortopédicos requerem boas propriedades mecânicas, baixa densidade, biocompatibilidade e osseointegração, elevada resistência à corrosão, módulo de elasticidade relativamente baixo e alta resistência a fadiga. Pesquisas têm demonstrado que com o titânio e suas ligas pode-se atingir com sucesso a sinergia dessas propriedades [12–14].

O titânio representa aproximadamente 0,6% da crosta terrestre, sendo o quarto metal estrutural mais abundante, atrás somente do alumínio, do ferro e do magnésio [15]. O titânio puro apresenta transformação de fase alotrópica a 882°C, passando de uma estrutura cúbica de corpo centrado (β) em altas temperaturas para uma hexagonal compacta (α) em baixas temperaturas (Figura 3.2). Convencionalmente as ligas comerciais do titânio são classificadas em três categorias, ligas α , $\alpha + \beta$ e β , de acordo com o tipo e teor de elementos de liga. Elementos substitucionais como Al, Sn, Ga, Zr e elementos intersticiais como C, O e N dissolvidos na matriz de titânio, são reconhecidos como α estabilizadores. Elementos de liga, os quais diminuem a temperatura de transformação de fase, são conhecidos como β estabilizadores. Geralmente elementos β estabilizantes são os metais de transição, tais como: V, Mo, Nb, Ta, e Cr. Além destes elementos de liga, Fe, Cu, Ni, Si, e B são frequentemente adicionados às ligas

base titânio para melhorar a resistência mecânica, estabilidade química e refino de grão [12–15].

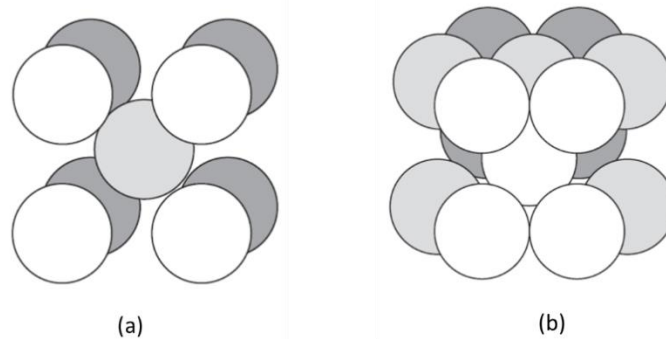


Figura 3.2 Ilustração esquemática da estrutura cristalina das principais ligas de Ti para implantes. a) Cubica de corpo centrado (α -Ti) e b) Hexagonal compacta β -Ti.

As ligas $\alpha + \beta$ podem conter entre 10-50 % de fase β a temperatura ambiente; esses materiais apresentam boa trabalhabilidade, boa resposta ao tratamento térmico e soldabilidade, como também resistência à corrosão, resistência mecânica e biocompatibilidade [8].

A liga de titânio mais usada atualmente em todas as áreas é a Ti-6Al-4V ($\alpha + \beta$), sendo a mais convencional para aplicações médicas e foi a primeira liga de titânio utilizada como biomaterial, proveniente da indústria aeronáutica [16]. O grau ELI (do inglês: Extra Low Interstitial, ou seja, extras baixos teores de elementos intersticiais) contem impurezas intersticiais, como oxigênio, carbono, nitrogênio e hidrogênio em níveis mais baixos do que as ligas para uso aeronáutica, sendo a especificada para fabricação de biomateriais. O Ti-6Al-4V ELI mostra grande resistência, é usado como placa de fixação óssea e como hastes de articulações de quadril [8].

3.3 Fixação dos implantes

A vida útil do implante ortopédico é influenciada por aspectos clínicos da implantação, pela forma e geometria do implante, pelo material do qual é

construído, pela qualidade do osso hospedeiro e pela intensidade da atividade física exercida pelo paciente. Além disso, pode ser dividida em dois períodos distintos: o primeiro são os meses iniciais, durante os quais deve ser desenvolvida uma fixação rígida entre o implante e o osso, e o período subsequente (segundo), durante o qual essa fixação pode ser mantida ou perdida. O implante deve oferecer condições que facilitem a bioadesão inicial, sem, interferir na sua vida útil [17].

A fixação do implante no osso tem muita importância e influência na sua vida útil, podendo ser do tipo cimentado ou não cimentado, a saber: 1) no primeiro caso ocorre a cimentação do implante no osso usando polimetilmetacrilato (PMMA); 2) no segundo uma superfície porosa é produzida na superfície do implante, dentro da qual o osso possa crescer; e, nesse caso pode haver um estímulo adicional do crescimento ósseo pelo recobrimento da superfície do implante por uma substância bioativa, como a hidroxiapatita – $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ [17]. Desta forma, as próteses podem ser classificadas quanto ao método de fixação: próteses cimentadas (método 1) e não-cimentadas (método 2) [14].

Os implantes cimentados são utilizados normalmente em pacientes idosos, que não apresentam capacidade de regeneração óssea suficiente para fixação do implante através de osseointegração. Durante o uso, pequenas regiões podem perder a adesão sem necessariamente interferir na estabilidade do implante, além da geração de detritos de PMMA e de metal que podem resultar em reações adversas e inflamatórias [18, 19].

O uso de próteses não-cimentadas cresceu na década de 1980 por sua aplicação em pacientes mais novos que apresentam uma maior capacidade de regeneração óssea. Atualmente, pacientes mais jovens e ativos que requerem cirurgia de reposição são tratados com próteses não cimentadas [14]. Isso porque estas contam com uma estrutura e composição da superfície adequada para produzir uma ancoragem mecânica durável entre o metal e o osso.

3.4 Modificação da superfície de implantes médicos.

Modificações de superfícies são empregadas em biomateriais metálicos a fim de se melhorar as propriedades mecânicas, químicas e físicas sem prejudicar resistência ao desgaste, à corrosão, biocompatibilidade, energia superficial, etc. Outra finalidade da modificação de superfície é encontrada em superfícies de implantes dentários e para aplicações ortopédicas para favorecer compatibilidade biológica e mecânica, para receber tecidos duros/moles, resultando na promoção de osseointegração [14].

O comportamento da superfície de um material é diferente em comparação com as propriedades do interior deste mesmo. As características das superfícies dos biomateriais governam os processos envolvidos nas respostas biológicas. Propriedades das superfícies como a química da superfície, molhabilidade, morfologia e resistência mecânica são estudadas, com a finalidade de compreender o comportamento dos biomateriais [1].

Uma forma de ilustrar esquematicamente as regiões formadas na interface titânio/osso é representada na Figura 3.3. Do lado esquerdo da figura, em direção ao lado direito, encontram-se destacadas cinco regiões distintas. A primeira refere-se ao titânio metálico (região 1) recoberto por uma camada de óxido (TiO_2) formando a região 2. Esta, por sua vez, após interação com grupos hidroxila da água, por exemplo, forma um material com consistência de um gel na superfície (região 3). Neste estágio, as proteínas presente nos fluídos corpóreos aderem-se à camada de Ti-Gel (região 4) e o processo prossegue pela adesão das células osteoblásticas (região 5) rumo à formação óssea e à osseointegração [1].

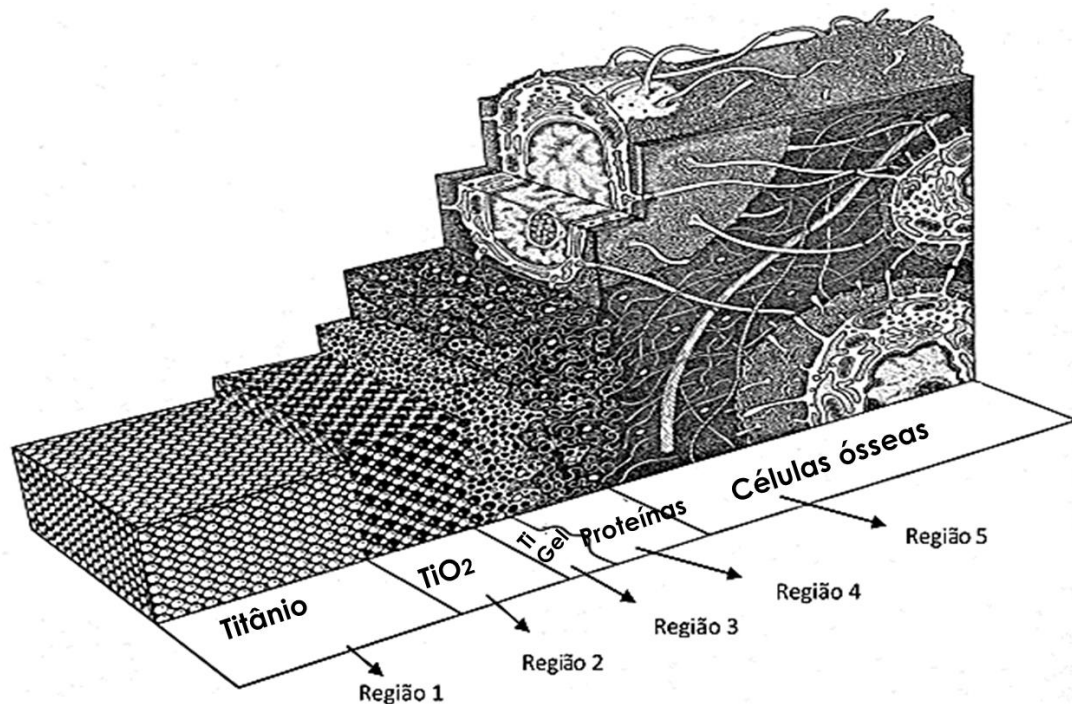


Figura 3.3 Uma visão artística da interface titânio/osso dividida em cinco regiões. O óxido de titânio é coberto com uma camada extremamente fina de peróxido de titânio, que está em contato com o osso em recuperação (extraída e modificada de [20]).

As modificações na superfície tipicamente podem alterar átomos, compostos, ou moléculas existentes nelas, tanto química como fisicamente, ou recobrando a superfície existente com um material diferente do substrato. A Figura 3.4. ilustra esse processo [12, 15].

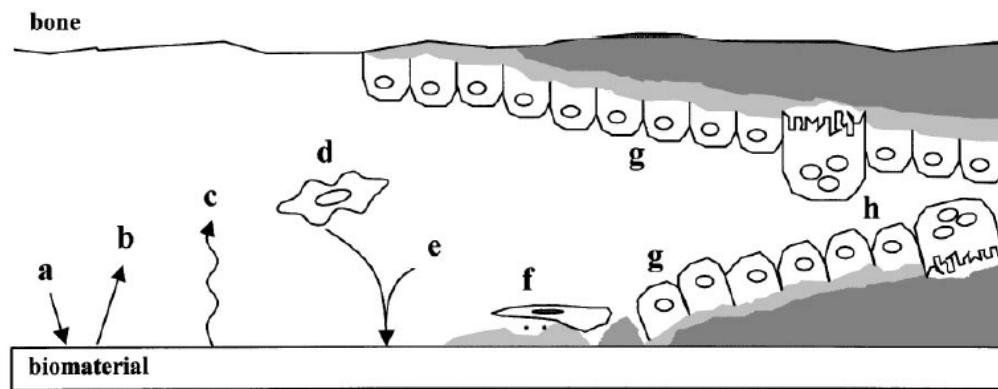


Figura 3.4 Representação dos eventos na interface implante/osso: a) Adsorção de proteína do sangue e fluidos do tecido; b) Dessorção de proteínas; c) Mudanças superficiais e liberação de material; d) Células do tecido conjuntivo e inflamatórias se aproximam do implante; e) Possível liberação direcionada de proteínas da matriz e adsorção de proteínas; f) Formação de uma zona interfacial afibrilar e células osteogênicas (formam osteoblastos que, por sua vez, produzirão matriz óssea); g) Osso exposto e superfície do implante; h) Remodelamento do novo osso formado [21].

3.5 Tratamento químico da superfície do titânio

Existem vários métodos de modificação química e física, ambos com a finalidade de tornar a superfície do implante mais favorável para o crescimento e adesão das células. Um exemplo de modificação química segue o princípio de obter rugosidade através de um ataque ácido com um posterior tratamento alcalino ou não, combinado ou não com tratamento térmico.

3.5.1 Tratamento ácido

Amplamente aplicados, os ataques ácidos em ligas a base de titânio, são empregados com o intuito de remover a oxidação e contaminantes da superfície como resultado das etapas de processamento previamente executadas,

usinagem, por exemplo; devido ao processo de reoxidação que ocorre o ataque ácido também altera a rugosidade, composição da superfície e molhabilidade [22].

A modificação da superfície do implante com ataque por ácidos como, por exemplo, fosfórico, clorídrico, sulfúrico, fluorídrico e também as misturas entre eles, é muito interessantes porque favorece consideravelmente a osseointegração sem adição de material à superfície do implante [1].

O procedimento “dual acid etching”, comumente descrito na literatura, consiste na imersão do metal em uma mistura de HCl e H₂SO₄ concentrados por um determinado tempo à uma temperatura de 100°C [19-22]. Estes estudos sugerem que existe maior aposição de células osteogênicas, quando se aumenta a rugosidade na superfície do material, aumentando também o contato osso/implante. Esse tipo de superfície promove a rápida osseointegração melhorando os processos de osteocondutividade, resultando na formação de osso diretamente na superfície do implante favorecido pela topografia gerada na superfície do titânio [15,16,18].

O ácido fosfórico tem sido pouco explorado para a aplicação como ataque químico para superfícies de titânio. Mas baseado na termodinâmica é viável a reação entre o titânio e o ácido fosfórico para formar TiO₂; o que pode indicar a formação predominante deste composto na superfície das amostras tratadas em ácido fosfórico [1, 27].

Porém, os ataques ácidos podem provocar decréscimo de propriedades mecânicas do titânio, principalmente a ductilidade e resistência à fadiga; provavelmente, em razão das irregularidades provocadas na superfície que tendem a serem sítios de nucleação de trincas, além da possível fragilização ocasionada pela absorção superficial do hidrogênio [1]. Porém, alguns estudos dizem que a liga do Ti-6Al-4V é pouco susceptível à fragilização pelo hidrogênio, quando é absorvido menos de 650 ppm [28].

3.5.2 Tratamento alcalino

Outro tratamento muito descrito na literatura é o alcalino, que possui o mesmo princípio do ataque ácido. O tratamento alcalino imprime alterações de composição química, rugosidade e topografia sobre a superfície tratada (Figura 3.5) [29–32]. Por meio da formação de uma camada de titanato de sódio (no caso do titânio) este procedimento torna bioativos os materiais bioinertes favorecendo, estimulando ou catalisando a precipitação de hidroxiapatita [33, 34].

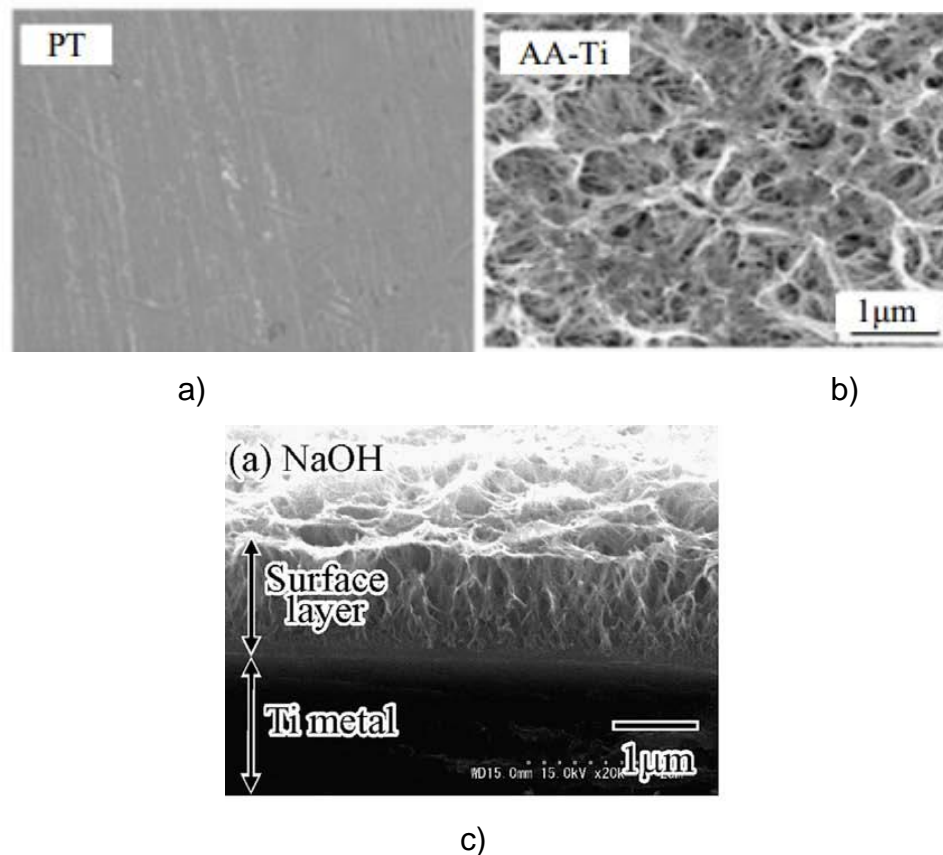
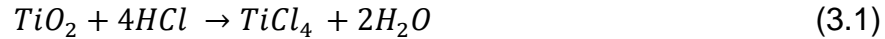
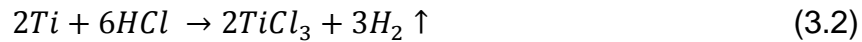


Figura 3.5 Micrografia por MEV de superfícies Ti-CP: a) antes do ataque alcalino, b) depois do ataque alcalino [31], c) seção transversal depois do ataque alcalino [32].

O titânio e suas ligas são normalmente recobertos por uma camada passiva de óxido de titânio. Durante o ataque ácido (HCl ou H₃PO₄) a película passiva de óxido se degrada de acordo a reação:



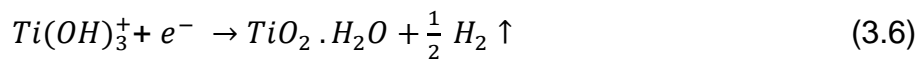
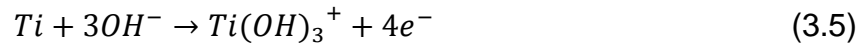
Simultaneamente o titânio reage com o ácido



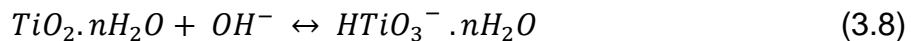
Sobre a camada intermediária de TiH_2 uma nova película de oxido é formada (Figura 3.6), esta película reage com a solução de NaOH como pode ser observado a continuação [19]:



Esta reação é procedida pela hidratação do metal:



Um ataque posterior ao TiO_2 hidratado produz hidratos carregados negativamente na superfície do substrato [35]:



Essas espécies carregadas negativamente ($HTiO_3^- \cdot nH_2O$) são combinadas com íons Na^+ em solução aquosa formando uma camada de hidrogel de titanato alcalino (Figura 3.6). Em seguida, as amostras tratadas em meio alcalino, podem ser acondicionadas em uma solução conhecida como SBF-*simulated body fluid*, na qual a precipitação de apatitas sobre o substrato tratado alcalinamente é estimulada [18, 19, 35, 36].

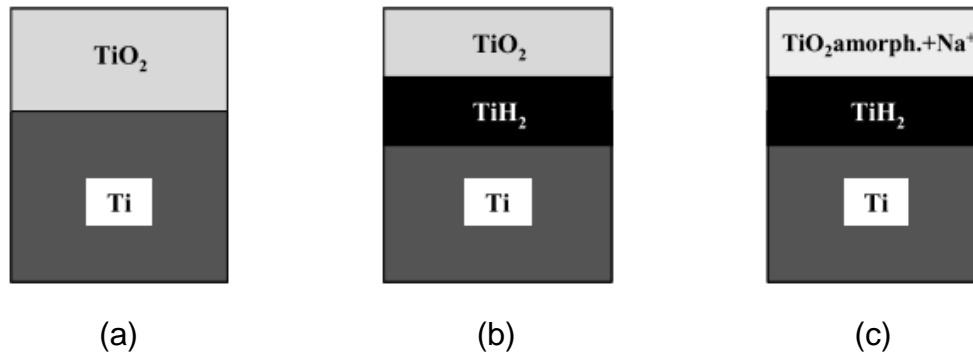


Figura 3.6 Representação esquemática da mudança estrutural na superfície do Ti metálico: (a) sem tratamento; (b) depois do processo ácido e (c) depois do tratamento alcalino (Extraída e modificadas de [33]).

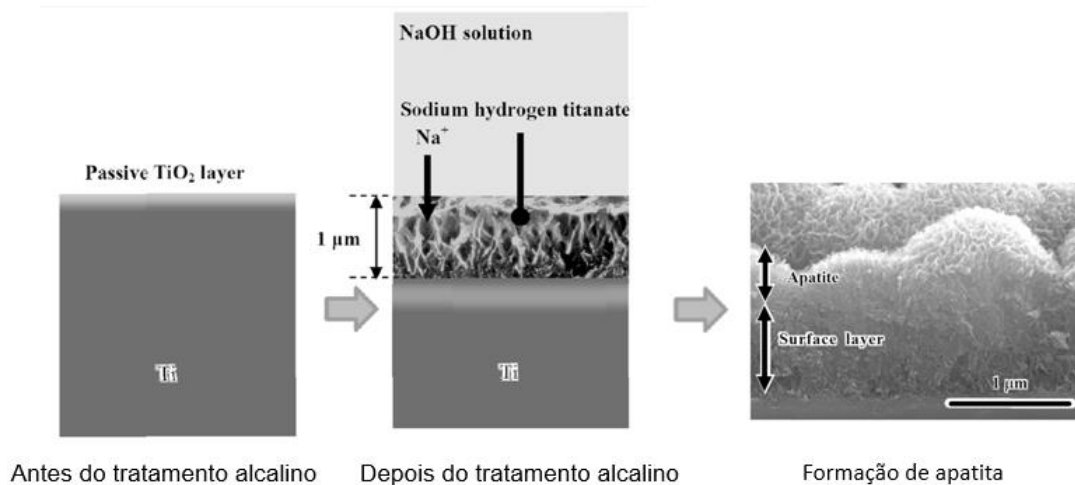


Figura 3.7 Representação esquemática da mudança estrutural na superfície do Ti metálico depois do processo alcalino e posterior formação de apatita na superfície tratada com SBF. (Extraída e modificadas de [18]).

De acordo a Jonášová et al. (2004) [19], titânio e suas ligas sujeitos apenas a um tratamento com NaOH mostraram formação de apatita uniforme em SBF, se forem submetidas a um tratamento ácido preliminar. Durante o tratamento com NaOH e um posterior tratamento térmico, elementos ligantes como por exemplo:

Al, V, Nb, Mo e Zr, são seletivamente liberados na superfície [18]. O tratamento térmico, mesmo sem o tratamento alcalino, favorece a presença de elementos de liga como alumínio e vanádio na superfície do titânio [37].

Neste trabalho não vai ser realizado o tratamento térmico após o tratamento alcalino, a fim de evitar a difusão, principalmente de alumínio, para a superfície do material, o que pode provocar citotoxicidade [1]. Igualmente, para evitar a formação de camadas frágeis de óxidos, pelo processo de oxidação térmica, que podem produzir uma queda de até 28% na resistência à fadiga no material [38, 39].

O estudo do comportamento de osseointegração da superfície do Ti-6Al-4V, modificada com H_3PO_4 , HCl e alcalinamente com NaOH, já foi realizado com resultados muito bons, dentro do projeto de doutoramento do Dr. Diego P. de Oliveira [1]. Mas apesar de gerar superfícies mais bioativas, essa mesma modificação pode alterar a vida em fadiga do material tratado dessa maneira, o que não foi estudado na tese de doutorado referenciada; por este motivo, o presente projeto tenta complementar os estudos biológicos já realizados, com análises à fadiga de corpos de prova de Ti-6Al-4V tratados segundo os mesmos parâmetros, em uma tentativa para suportar o uso destes tratamentos na concepção de dispositivos de implante de longa duração.

3.6 Fadiga

Resistência à fadiga é uma das propriedades mecânicas mais importantes dos biomateriais para uso em implantes submetidos a carregamento mecânico porque estes dispositivos estão continuamente expostos a condições de cargas cíclicas e a falha por fadiga pode ocorrer quando um material é submetido a esse tipo de carregamento. Quando um corpo de prova ou componente é submetido a esforços, repetidos ou flutuantes, o mesmo pode romper-se com uma carga muito inferior ao limite de resistência do material, determinada por ensaios estáticos de tração e compressão [40]. A falha final por fadiga geralmente ocorre de forma

repentina e catastrófica, após a trinca de fadiga gerada crescer ao longo do tempo até atingir um valor crítico, não suportável pela estrutura. Pontes, aeronaves, implantes biomédicos e numerosos componentes de máquinas estão sujeitos à falha por fadiga. [41].

Praticamente todos os tipos de materiais estão sujeitos à falha por fadiga. As trincas de fadiga normalmente iniciam-se em defeitos superficiais ou próximos da superfície. Estes defeitos podem ser estruturais, tais como inclusões ou arranhões, distribuições de segundas fases, mas também podem surgir durante processos de deformação ou usinagem [41].

Um ciclo de tensão pode apresentar diversas formas, mas alguns parâmetros são comuns a todas delas. A tensão média (σ_M) é a tensão ao redor da qual os valores de tensão máxima ($\sigma_{\text{máx}}$) e mínima ($\sigma_{\text{mín}}$) são iguais em magnitude – a soma destas magnitudes constitui a variação total da tensão por ciclo. A Figura 3.8 apresenta um ciclo de tensão do tipo senoidal e ilustra os componentes. Vale ressaltar que o dano por fadiga é função do número de ciclos e não do tempo, desde que não atuem mecanismos externos de dano, como, por exemplo, corrosão [7, 42].

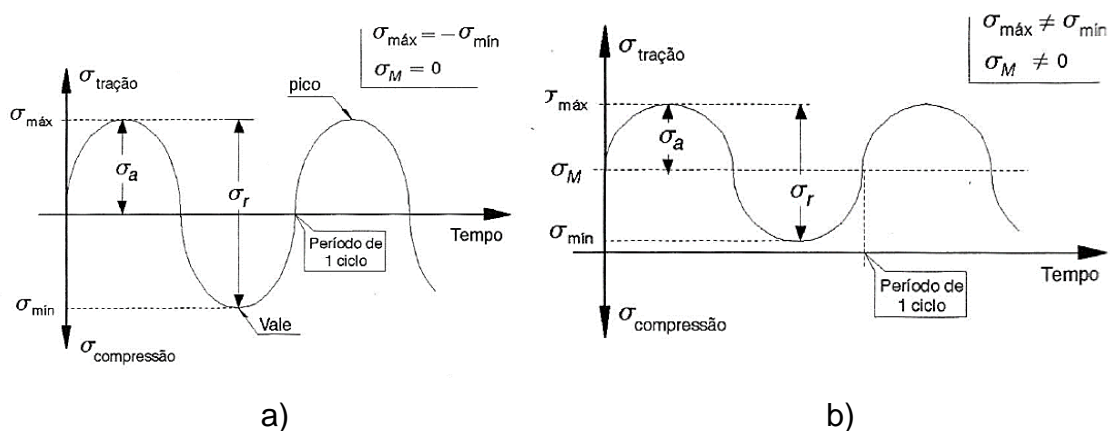


Figura 3.8 Exemplo de ciclo senoidal: a) Tensão alternada ideal, b) tensão flutuante. (Extraída de [40]).

3.6.1 Ensaio de fadiga de aumento escalonado de tensões

Leinenbach et al. [38] e Schwilling B et al.[43], trabalharam com ensaios nos quais se pode estimar o comportamento à fadiga, como também o comportamento à deterioração das superfícies de titânio sob tensões cíclicas. Nesses ensaios, ao contrário das curvas S-N, não se necessita de um número elevado de corpos de prova.

Para a realização do ensaio se determina inicialmente um nível mínimo da tensão máxima, igualmente uma variação delta de tensão ($\Delta\sigma$) que vai se usar para incrementar o esforço aplicado após um determinado número de ciclos estabelecidos para cada nível de tensão desde o início, até a ruptura do material. Com os resultados obtidos, se desenha uma curva da evolução da amplitude de deformação plástica do material e a tensão aplicada versus o número de ciclos (Figura 3.9a) [38, 43–45]. Neste projeto, em relação às curvas mencionadas anteriormente, se troca a amplitude de deformação plástica pelo deslocamento máximo do material. (Figura 3.9b).

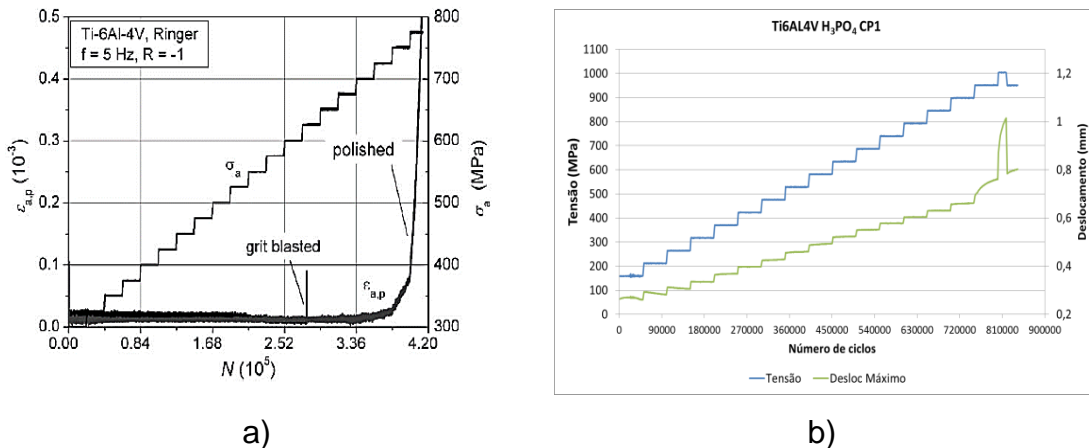


Figura 3.9 Ensaio aumento escalonado de tensões: a) Amplitude de deformação plástica vs número de ciclos de tensão (Extraída de [38]), b) deslocamento máximo vs número de ciclos tensão.

No passado, este tipo de método não tinha aceitação pela comunidade científica porque se pensava que a resistência à fadiga de alguns materiais mudaria pelas tensões aplicadas anteriormente sobre eles. Porém, em anos recentes tem sido observado que não se afeta muito o limite à fadiga verdadeiro dos aços e alguns materiais não ferrosos; para ligas de titânio não é observado um incremento ou modificação apreciável da resistência à fadiga [38, 46].

Este ensaio usa uma estatística de média aritmética simples, mas é um método muito efetivo para poder comparar de maneira qualitativa, rápida e eficaz a resistência à fadiga de ligas de titânio com modificações na superfície. [38].

3.6.2 Ensaio de fadiga “staircase” ou escada

O método de fadiga de alto ciclo (entre 10^6 – 10^7 ciclos para ligas de titânio) é usado para poder analisar de uma forma mais precisa o efeito das alterações e irregularidades presentes na superfície do material ensaiado [47]. Em fadiga de alto ciclo, na verdade, o material, desenvolve deslizamento plástico apenas em alguns grãos da superfície, enquanto toda a amostra mantém um comportamento elástico ao menos numa escala macroscópica [47]. No momento de avaliar à fadiga um material deve-se ter presente a grande variação dos resultados. Este fenômeno é atribuído à variabilidade metalúrgica de cada corpo de prova, apesar das similaridades entre eles. Na realidade, do ponto de vista microscópico são diferentes. Inclusões, distribuição das fases metalúrgicas, tamanho e contorno de grão, sua distribuição na superfície e, em particular, os defeitos na superfície os quais não são exatamente os mesmos em todas as amostras. Esses são todos os fatores que contribuem ao resultado final e à dispersão dos dados [47].

Esta alta dispersão dos dados requer um número igualmente elevado de corpos de prova para operar qualquer estatística confiável para inferir o possível limite inferior do limite de fadiga com a confiança requerida. Por esse motivo o método de teste conhecido como “staircase” (escada) foi introduzido. Destinado a proporcionar uma resposta confiável para a determinação do limite de fadiga com

um número limitado de amostras, empregando o modelo estatístico do Dixon e Mood [47, 48]. Esta análise supõe que os dados experimentais se encontram distribuídos de acordo com uma Gaussiana ou, pelo menos, uma distribuição log-normal [47, 48].

O método “staircase” é um método incremental no sentido que cada teste é estabelecido com base no resultado do teste anterior (corpo de prova rompeu ou não). Inicialmente, se ensaia o corpo de prova a um valor de tensão próximo ao valor de estimado da resistência à fadiga do material, para um determinado número de ciclos (N) estabelecidos desde o início do ensaio. Neste projeto vai se trabalhar na fadiga de alto ciclo considerando $N=5 \times 10^6$ ciclos. O degrau (d), que é o intervalo de aumento ou diminuição da tensão aplicada, é um valor fixo determinado desde o início dos ensaios e vai diminuir ou aumentar a tensão aplicada dependendo se o teste imediatamente anterior quebrou ou não, respectivamente (Figura 3.10). uma vez todos os corpos de prova são testados se procede a analisar os resultados usando modelo estatístico do Dixon e Mood [40, 47, 48]. As expressões seguintes permitem o cálculo da resistência média à fadiga (σ_{Fm}):

$$\sigma_{Fm} = \sigma_0 + d \cdot \left(\frac{A}{N} \pm 0,5 \right) \quad (3.9)$$

Onde $N = \sum n_i$

$$A = \sum (i \cdot n_i)$$

$$B = \sum (i^2 \cdot n_i)$$

i = Número de níveis de tensão usados ($i = 0, 1, 2, 3, \dots, i_{m\acute{a}x}$)

n_i = Número de ocorrências do evento selecionado (corpo-de-prova rompeu ou não) no nível i

σ_0 = Mínima tensão atingida no ensaio, onde nenhum corpo-de-prova rompeu.

O signo (+) é usado quando o evento selecionado é não rompeu, (-) é usado quando o evento é ruptura.

A avaliação do desvio padrão é dada pela seguinte forma:

$$\mu = 1,62 \cdot d \cdot \left(\frac{N \cdot B - A^2}{N^2} + 0,029 \right) \quad (3.10)$$

Quando a relação

$$\left(\frac{N \cdot B - A^2}{N^2} \right) \geq 0,3 \quad (3.11)$$

Ou igual a

$$\mu = 0,53 \cdot d \quad (3.12)$$

Quando a relação

$$\left(\frac{N \cdot B - A^2}{N^2} \right) < 0,3 \quad (3.13)$$

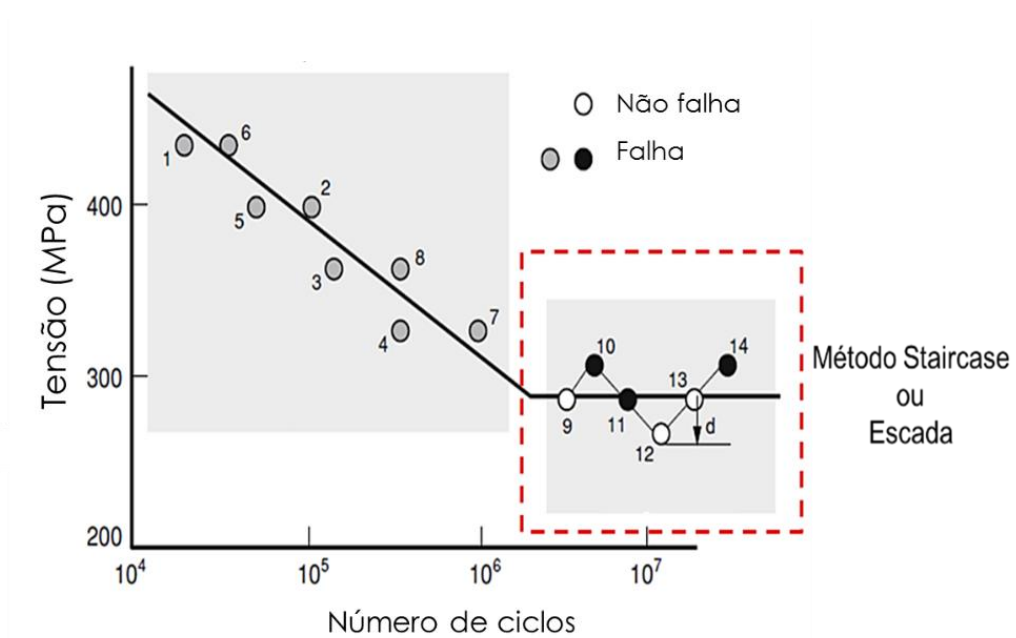


Figura 3.10 Ensaio “staircase”: amplitude de tensão vs número de ciclos (Extraída e modificada de [47]).

3.6.3 A fratura de fadiga

Os materiais metálicos expostos a cargas cíclicas falham ou sofrem ruptura; essas rupturas em serviço ocorrem em três etapas: 1) Nucleação da trinca (A1), 2) Propagação cíclica da trinca (A2), 3) Falha catastrófica – Fenômeno rápido (A3) (Figura 3.121) [40].

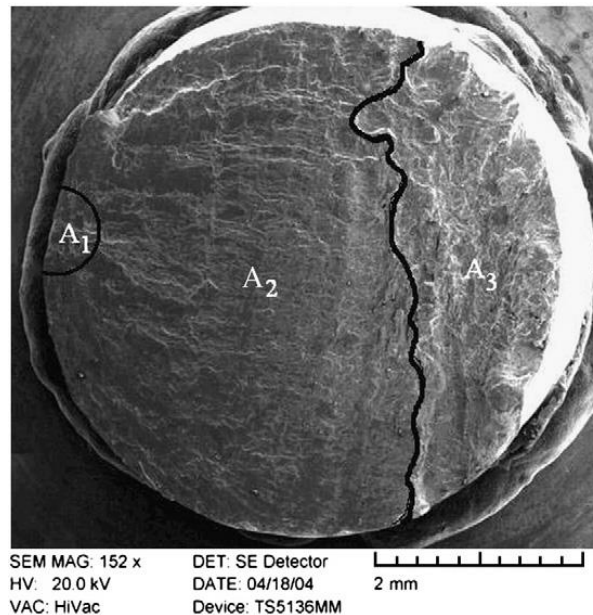


Figura 3.11 Etapas da fadiga (Extraída de [49]).

A nucleação ou iniciação da trinca normalmente ocorre em locais de concentração de tensões e defeitos de fabricação dos dispositivos, tais como, furos, filetes, soldas, ranhuras, poros e imperfeições na superfície devido a operações de usinagem [50, 51]. Se as amostras fabricadas não contiverem estes defeitos de fabricação, a trinca pode-se iniciar em defeitos microestruturais, como por exemplo, contornos de grãos, e inclusões não metálicas [52], assim como também por bandas de deslizamento. Na Figura 3.12 pode-se observar diferentes tipos de nucleação de trincas.

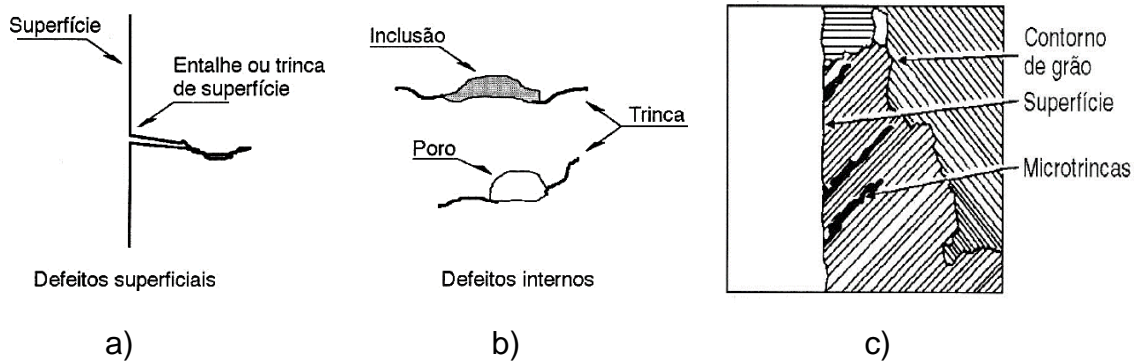


Figura 3.12 Elementos de nucleação de trinca, a) por defeitos superficiais, b) por inclusões ou poros, c) por bandas de deslizamento. (Extraídas de [40]).

Depois de se formar uma pequena trinca, a mesma começa a se propagar ou crescer, como consequência de uma deformação localizada favorecida pela ação das tensões cíclicas. Assim, a trinca em fadiga avança de maneira cíclica deixando na superfície de fratura marcas características que depois podem ser visualizadas [40]. Esse processo de avanço da ponta da trinca deixa na superfície de fratura marcas características, denominadas estrias, como pode ser observado na Figura 3.13.

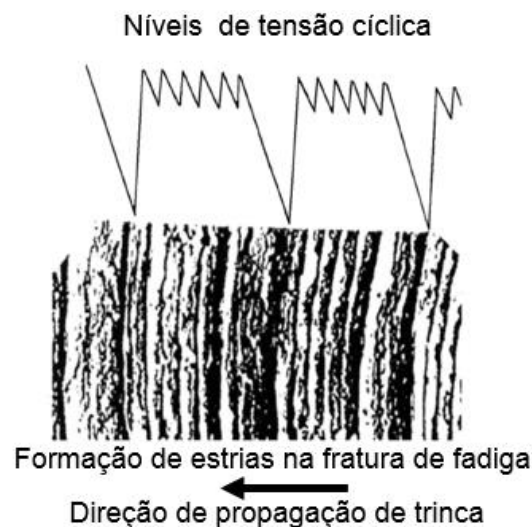


Figura 3.13 Esboço da formação de estrias na propagação de trinca em fadiga.

Devido as tensões cíclicas a trinca seguirá crescendo até atingir um tamanho crítico, gerando esforços pontuais na ordem da resistência a fratura do material, o que leva à falha do mesmo.

3.6.4 Análise de falha de fadiga dos biomateriais

Para eleger um biomaterial metálico para ser usado como um dispositivo ortopédico de suporte de cargas, deve-se basear em análises confiáveis das propriedades relevantes do material. Resistência à fadiga é talvez o mais importante tema a ser abordado neste caso [13, 53].

Implantes metálicos devem sua resistência a corrosão à formação de uma camada de óxido contínua e compacta chamada camada passiva que protege o material dos ataques dos íons agressivos. Porém, essa camada passiva pode ser dissolvida localmente pela ação dos íons como, por exemplo, Cl^- , gerando pits, que favorecem a corrosão localizada. Nucleação de trincas de fadiga tem sido relacionada à presença de pits na superfície do implante [54]. Em solicitações de fadiga, o ambiente aquoso pode acelerar a iniciação de uma falha na superfície e a sua propagação até um tamanho crítico ocasionando a fratura (Figura 3.14). Durante eventos cíclicos a deformação do metal na superfície pode ser severa, deixando regiões do material expostas a atividades eletroquímicas e biológicas. Este processo é conhecido como corrosão fadiga e denota a falha do material sob ações simultâneas de tensões cíclicas e ataque químico [9,15].

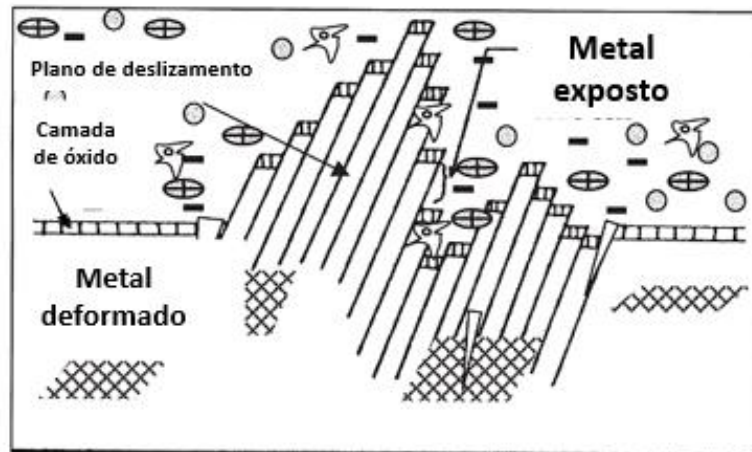


Figura 3.14 Representação esquemática do processo de corrosão fadiga em biomateriais. (extraída e modificada de [2]).

3.6.5 Influência da modificação de superfícies na resistência a fadiga

A fadiga ocorre em esforços menores que a tensão limite de escoamento. Em níveis de tensões baixos a deformação plástica é limitada a um pequeno número de grãos de material; esta microplasticidade pode ocorrer mais facilmente em grãos na superfície do material, porque o material circundante está presente em apenas um lado. O outro lado é o meio ambiente. Como consequência, a deformação nesta região pode ocorrer porque a movimentação dos grãos da superfície é menos limitada do que em grãos subsuperficiais [55].

Como tem sido falado, o processo de falha por fadiga implica deformação plástica cíclica como resultado do movimento de discordâncias. Este fenômeno apresenta os períodos, de iniciação e o de crescimento da trinca até a falha final (Figura 3.15) [55].

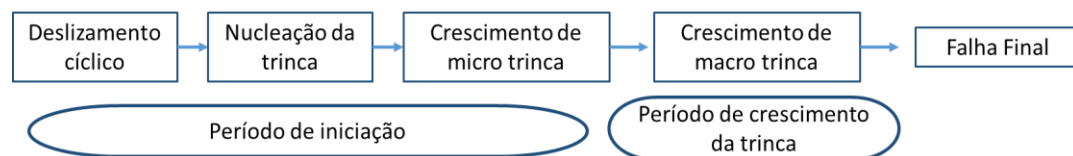


Figura 3.15 Diferentes fases da vida à fadiga.

O período de iniciação é um fenômeno de superfície e pode cobrir a maior parte da vida à fadiga do corpo de prova. Efeitos de superfície incluem todas as condições que podem reduzir ou aumentar o período de iniciação das trincas, como pode ser observado na Tabela 3.1. [55].

Tabela 3.1 Efeitos sobre o período de iniciação e o crescimento das trincas. (Extraída e modificada de [55]).

Iniciação da trinca	*Efeito de superfície	- Rugosidade da superfície
		- Danos na superfície <ul style="list-style-type: none"> Arranhões Fretting Dentes
		- Tratamento da superfície <ul style="list-style-type: none"> Anodização Nitretação Shot peenig Descarbonetação Modificação química
	*Efeito do meio ambiente (Pitting)	
Crescimento da trinca	*Propriedades do material em bloco	
	* Meio ambiente	

O significado de tratamentos de superfície no que diz respeito à fadiga são geralmente associados a três aspectos da superfície do material: (1) resistência à fadiga da camada superficial do material. (2) a rugosidade da superfície. (3) às tensões residuais na camada de superfície [55, 56].

O tipo e espessura da camada de óxido obtida na superfície das ligas de titânio influem muito na sua resistência à fadiga, camadas de óxidos com espessura da ordem de dezenas de micra, geralmente contendo trincas (Figura 3.16), podem influenciar negativamente a vida em fadiga, pois as trincas de fadiga nucleiam no substrato, a partir das trincas pré-existentes na camada superficial [39, 49, 56].

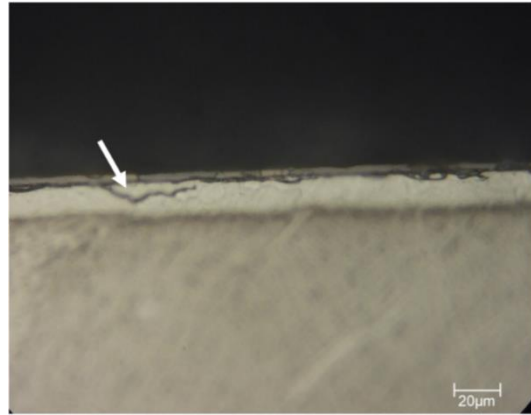


Figura 3.16 Trinca pré-existente na camada de oxido de uma amostra termo-oxidada. (Extraída de [49]).

A rugosidade da superfície determina o fenômeno que controla a resistência à fadiga. Se a superfície é lisa ($R_a < 1,5 \mu\text{m}$) a resistência é controlada principalmente pela nucleação da trinca; por outro lado, se a superfície é rugosa ($R_a > 1,5 \mu\text{m}$) é controlada pela propagação da trinca. Para superfícies lisas, uma camada superficial endurecida retarda a nucleação da trinca devido ao aumento da resistência. Para superfícies rugosas, uma camada de superfície endurecida é uma desvantagem na etapa de propagação da trinca devido à ductilidade residual baixa [57, 58].

Embora a rugosidade possa gerar problemas de diminuição da resistência à fadiga, esforços residuais presentes na superfície do material podem melhorar a vida de fadiga do componente [57].

As tensões residuais geradas na camada de superfície têm uma grande importância na vida à fadiga. Tensões residuais de tração pode ter um efeito adverso sobre a resistência à fadiga do componente, enquanto tensões residuais de compressão podem melhorar significativamente este comportamento [55].

Métodos como jateamento, anodização, termo-oxidação, oxidação por micro arco e modificações por LASER são aplicados na superfície do titânio e suas ligas com o objetivo de melhorar a interação do osso com os implantes

metálicos, mas o uso desses tratamentos pode ter efeitos nocivos no desempenho à fadiga dos materiais [7, 38].

Alguns estudos avaliaram a resistência à fadiga de ligas de titânio, onde a superfície de Ti-6Al-4V foi jateada com partículas de Al_2O_3 . Para depois compará-las com superfícies polidas de Ti-6Al-4V. Pode-se observar uma diminuição da resistência à fadiga de 24% (Figura 3.17a), o que foi atribuído à presença de partículas de Al_2O_3 na superfície do material, remanescentes do processo de jateamento, onde ocorre uma pronunciada concentração de tensões[38].

Considerando tratamentos de oxidação térmica e anódica realizados em ligas de Ti-6Al-7Nb [38], os corpos de prova oxidados termicamente apresentaram um desempenho pior que aqueles polidos (Figura 3.17b). Os oxidados anodicamente apresentaram uma resposta mais positiva, mas ainda, uma leve diminuição no desempenho em comparação aos polidos (Figura 3.17b). Devido a que o óxido formado pela oxidação térmica apresenta um comportamento mais frágil em comparação a camada de óxido formada pela oxidação anódica.

Igualmente foram estudadas a influência na fadiga dos processos de oxidação térmica e anódica sobre o titânio comercialmente puro (Ti-CP grau 2). Os corpos de prova tratados termicamente e os anodizados, apresentaram uma diminuição insignificante da resistência à fadiga, em comparação aos polidos, mas os oxidados termicamente apresentaram um menor número de ciclos para falha nas tensões mais altas, como pode-se observar nas curvas SxN na Figura 3.17c. O menor desempenho à fadiga do material oxidado termicamente foi atribuído à formação de uma camada de óxido frágil e à presença de tensões residuais de tipo trativas.

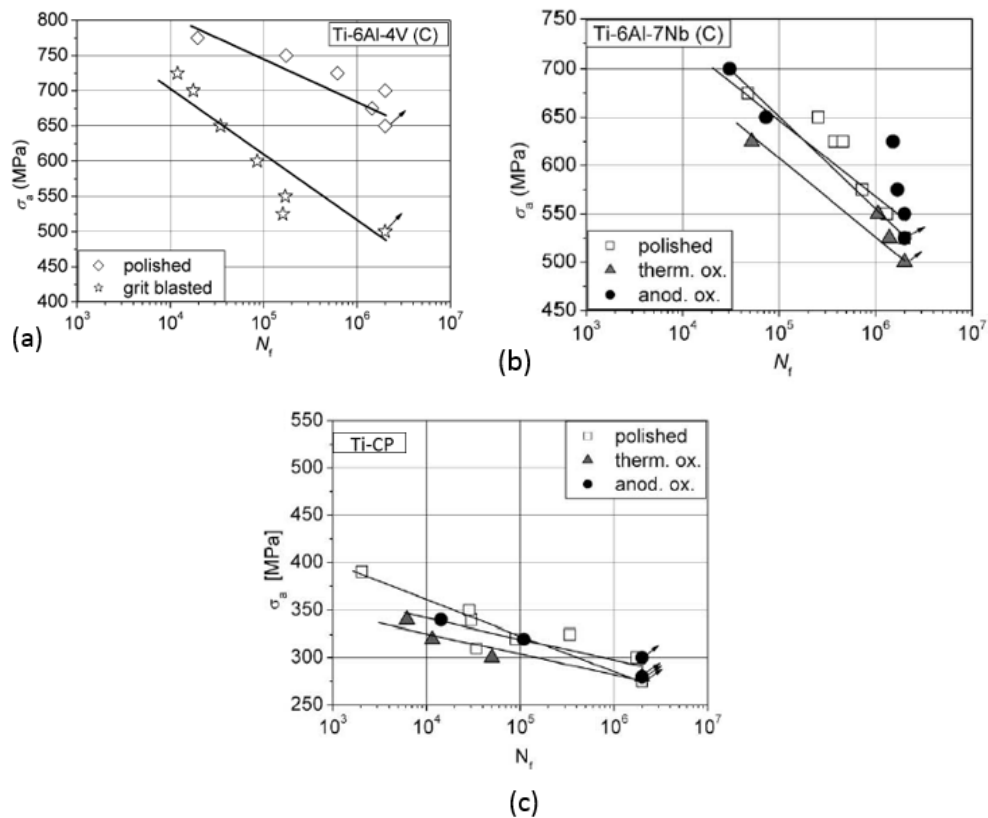


Figura 3.17 Curvas SxN, R=-1 para: a) Ti-6Al-4V com jateamento de partículas de Al_2O_3 ; b) Ti-6Al-7Nb com oxidação térmica e anódica; c) Ti-CP com oxidação térmica e anódica [38].

Ligas de Ti-6Al-7Nb e Ti-6Al-4V foram tratadas por oxidação eletrolítica por plasma com o intuito de produzir camadas de óxido porosas na superfície da liga, o qual estimula a interação implante-células; mas esse tratamento diminuiu notoriamente a resistência à fadiga das ligas, entre 17-61%, como pode-se observar na Figura 3.18. A queda da resistência foi atribuída à formação de camadas de TiO_2 frágeis, como também à propagação de trincas pré-existentes e acúmulo de esforços internos durante o processo de oxidação [59].

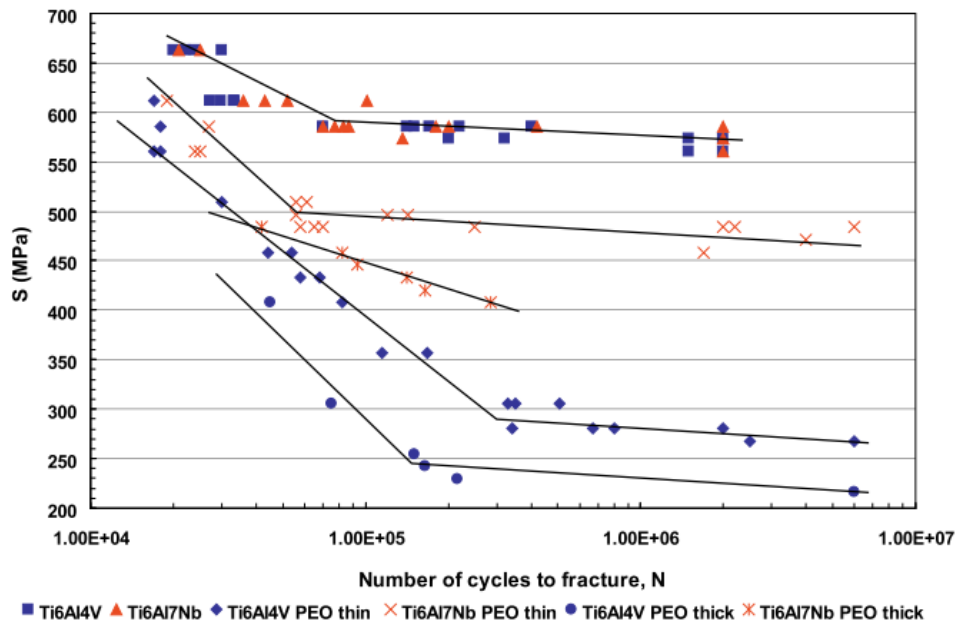


Figura 3.18 Curvas SxN, para Ti-6Al-7Nb e Ti-6Al-4V tratados por oxidação eletrolítica por plasma (PEO) [59].

Resultados mais promissores foram reportados quando foi tratado o titânio puro mediante jateamento com partícula de Al_2O_3 com um posterior ataque com ácido sulfúrico, o qual gerou uma superfície rugosa, mas com uma topografia homogênea e tensões residuais compressivas. O que resultou num comportamento à fadiga similar aos corpos de prova sem modificação (Figura 3.20). Porém, quando foi usado o ataque ácido sozinho a resistência à fadiga sofreu uma queda de quase 50% [60]. Resultado não esperado, devido que estudos similares encontraram um comportamento à fadiga negativo em ligas de titânio depois do jateamento com partículas de alumina, pela alta probabilidade que as partículas de Al_2O_3 fiquem aderidas na superfície e trabalhem como concentradoras de esforços favorecendo a nucleação de trincas [38, 44, 61].

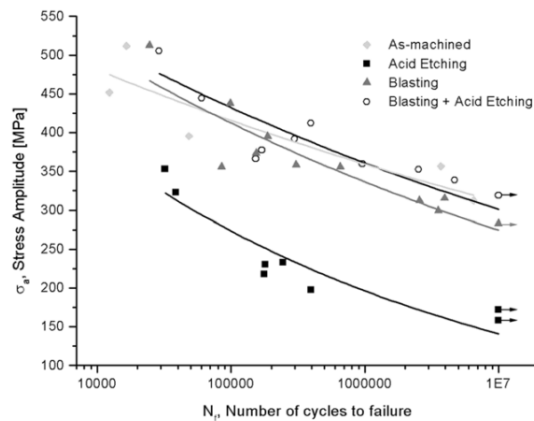


Figura 3.19 Curvas SxN, para Ti-CP com jateamento de partículas de Al_2O_3 e ataque ácido [60].

Estudos realizados pelo nosso grupo de pesquisa analisaram a resposta à fadiga de ligas de titânio depois de um processo de oxidação por micro-arco, visando obter uma superfície rugosa que melhorasse a capacidade de osseointegração destes implantes. Campanelli L. et al. [62] trabalharam com Ti-6Al-7Nb e Ti-CP (Figura 3.21 a, b). Potomati F. et al. [63] com ligas de Ti-6Al-4V (Figura 3.21c). Os dois projetos avaliaram o desempenho à fadiga das superfícies modificadas e comparadas com superfícies polidas mediante o levantamento de curvas SxN. As imagens mostram claramente uma variação pouco significativa da resistência à fadiga pelo método de oxidação por micro-arco em comparação com as amostras polidas, o que foi atribuído às tensões residuais de compressão geradas na superfície dos materiais e a formação de óxidos de titânio de baixa rugosidade e poucos nanômetros de espessura.

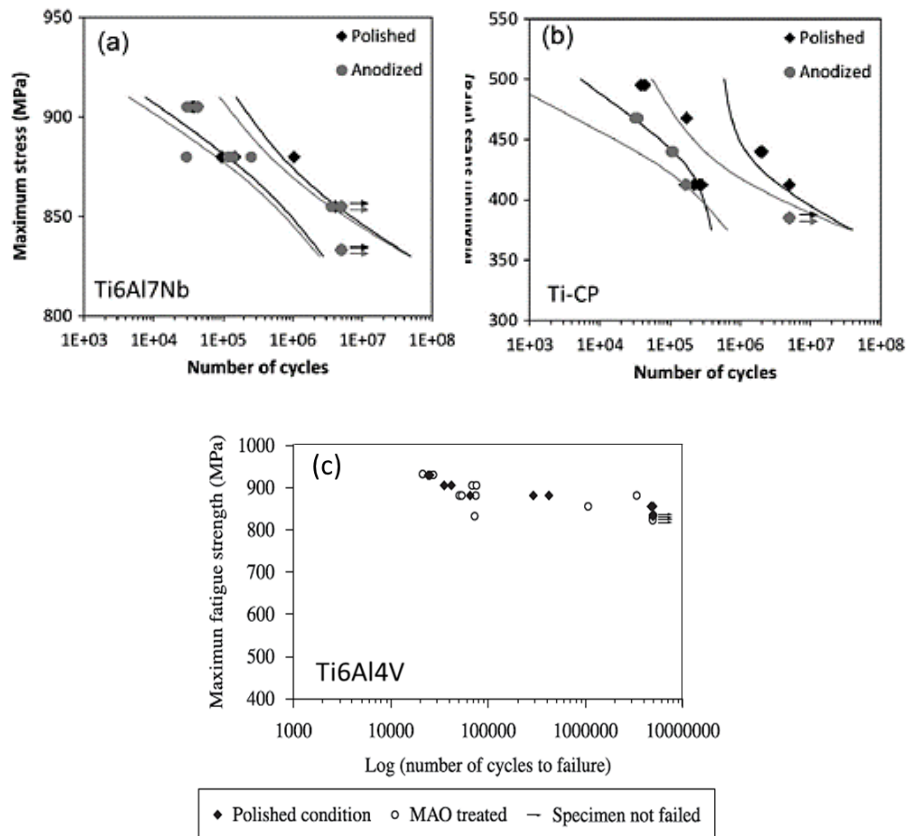


Figura 3.20 Curvas SxN, R= 0.1 para ligas de titânio modificadas pelo método de oxidação por micro-arco: a) Ti-6Al-7Nb [62]; b) Ti-CP [62]; C) Ti-6Al-4V [63].

Igualmente F. Potomati. [56] e A. dos Santos [7], pesquisaram o comportamento em fadiga da liga Ti-6Al-4V para uso biomédico com superfícies modificadas por tratamento a LASER (Figura 3.21). F. Potomati usou um LASER de Nd:YAG de alta potência, e A. dos Santos modificou as superfícies com um laser de femtosegundo. Foi encontrado nos dois estudos que estas duas modificações por LASER diminuem notoriamente a vida em fadiga do material devido à combinação dos efeitos térmicos, de entalhe do processamento e à presença de tensões residuais trativas geradas durante o processo.

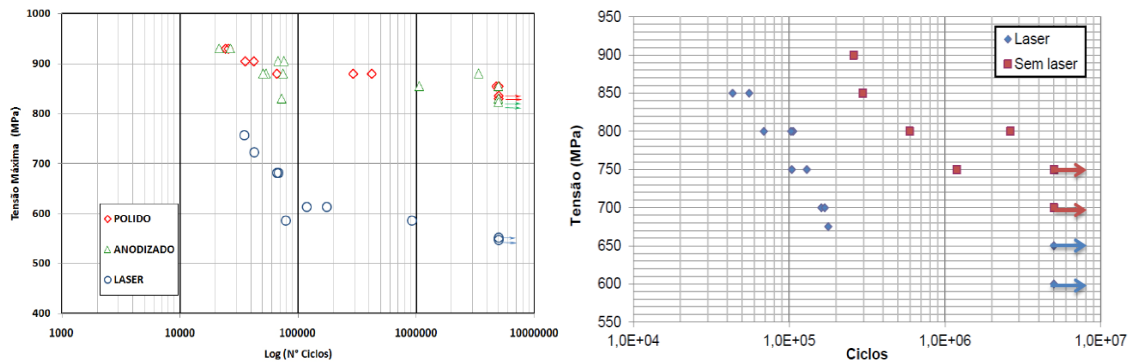


Figura 3.21 Curvas SxN, R= 0,1 para ligas de Ti-6Al-4V modificadas por: a) laser coerente de Nd:YAG [56]; b) laser de femtosegundo [7].

Todos esses estudos encontraram que a rugosidade, tensões residuais, o tipo e espessura da camada de óxido formada nestas superfícies, afetam notoriamente a resposta à fadiga. Evidenciando a importância de avaliar a resposta à fadiga além das propriedades biomédicas em materiais metálicos que vão ser usados como substitutos ou reforço de algumas partes do corpo humano.

Durante o presente estudo, foram modificadas as superfícies da liga Ti-6Al-4V ELI, mediante ataques químicos com H_3PO_4 , HCl e adicionalmente também com NaOH, o que vai gerar alterações na superfície dos distintos corpos de prova e, possivelmente, uma resistência à fadiga diferente em comparação a corpos de prova sem modificação. Por isso conhecer e entender as propriedades de fadiga da superfície, o efeito da rugosidade gerada e os esforços residuais de superfície presentes nos corpos de prova, vai ser de grande importância para compreender o comportamento à fadiga dessas ligas.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os procedimentos experimentais desenvolvidos durante o projeto de mestrado consistiram das etapas contidas no fluxograma da Figura 4.1.

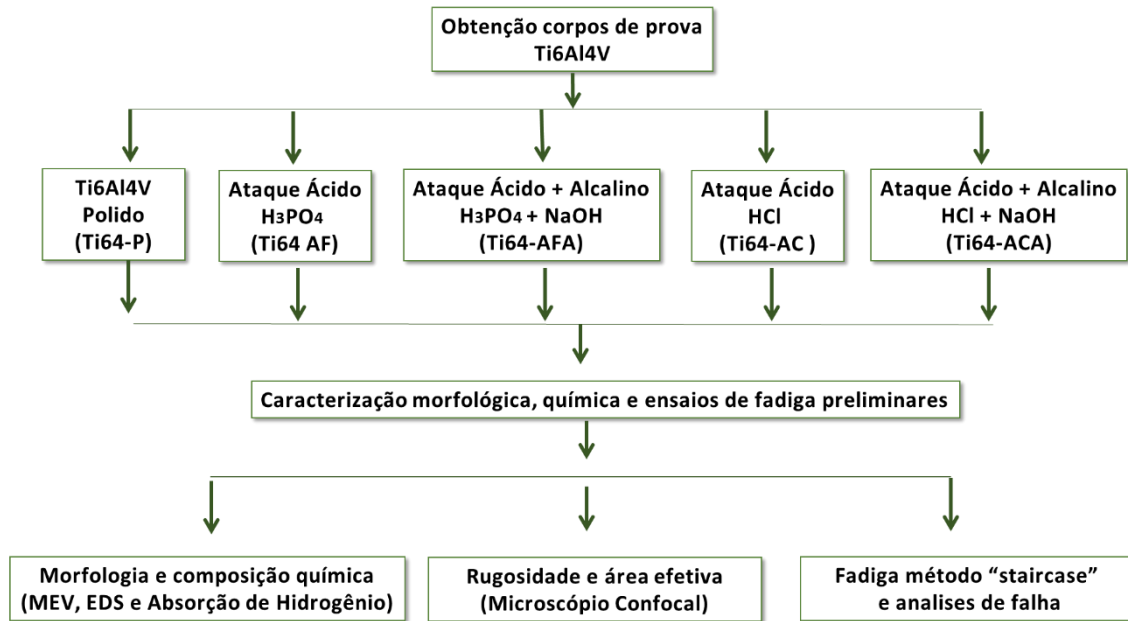


Figura 4.1 Fluxograma procedimento experimental.

4.1 Obtenção dos corpos-de-prova

Corpos de prova cilíndricos foram usinados a partir de barras cilíndricas de Ti-6Al-4V com as dimensões da Figura 4.2, e de acordo à norma ASTM E466-07 [64]. Com o objetivo de eliminar as marcas de usinagem, em seguida todos os corpos-de-prova foram lixados com papel de lixa de carbeto de silício até o número 1200 e depois polidos com alumina de 3 e 1 μm . Estes corpos de prova polidos e sem tratamento químico serão chamados de aqui em diante como Ti64-P.

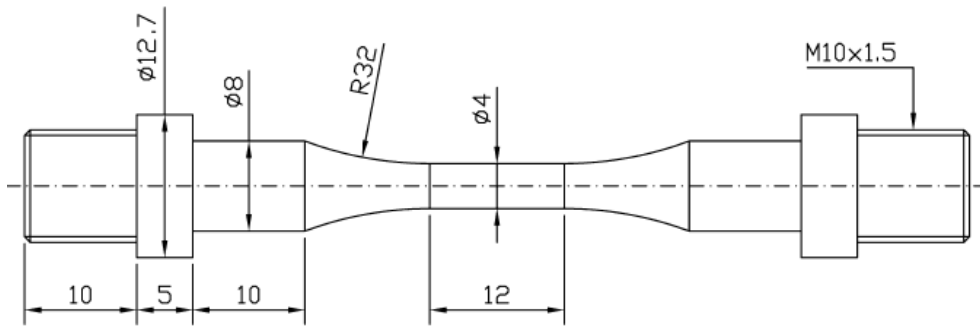


Figura 4.2 Dimensões corpos de prova usinados para ensaios de fadiga (mm).

4.2 Modificação de superfície

Com base no trabalho de doutorado feito por Oliveira, D. P. (2013) foram modificadas as superfícies dos corpos-de-prova polidos com dois tipos de ácido: fosfórico (Ti64-AF) e clorídrico (Ti64-AC). Os ataques ácidos foram realizados como pré-tratamento para limpar a superfície do titânio, como também para gerar uma superfície micro rugosa e uniforme. Depois dos ataques ácidos e comprovar que a morfologia é a esperada, os corpos de prova foram atacados alcalinamente com NaOH, com o objetivo de gerar alterações submicro e nanométricas na superfície tratada. Para identificar os corpos-de-prova tratados com ácido fosfórico mais o tratamento alcalino, se utilizara Ti64-AFA e para o ácido clorídrico mais tratamento alcalino Ti64-ACA.

4.2.1 Procedimento para o tratamento ácido

Foi aquecido ácido fosfórico (H_3PO_4 conc.) a 85,0%; ou ácido clorídrico (HCl conc.) de 36,5% a 38,0%); a uma temperatura de $80^\circ C (\pm 5^\circ C)$ e $60^\circ C (\pm 5^\circ C)$, respetivamente, com a ajuda de uma placa de aquecimento. Quando a temperatura se estabilizou os corpos de prova foram mergulhados durante 30 minutos na solução. Depois deste tempo foram retirados e lavados com água deionizada a temperatura ambiente.

4.2.2 Procedimento tratamento alcalino

Depois de modificar as superfícies com o ataque ácido, os corpos de prova foram tratados por imersão em uma solução de NaOH a 10 mols.L^{-1} preparada a partir do hidróxido de sódio sólido, dentro de um recipiente de polipropileno com 45 ml desta solução (Figura 4.3), que foram alocados em uma estufa de secagem com controlador digital a uma temperatura de 60°C durante 24 horas. Igualmente, depois deste tempo os corpos de prova foram retirados e lavados com água deionizada a temperatura ambiente.



Figura 4.3 a) Corpos de prova numa solução de de NaOH a 10 mols.L^{-1} , b) estufa de secagem.

4.3 Caracterização das superfícies das amostras

Os corpos de prova com as superfícies modificadas foram analisados morfologicamente e quimicamente via microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia com energia dispersiva de raios-X (EDS) e determinação de hidrogênio por diferença de termocondutividade, no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) e no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM).

4.3.1 Medidas de Rugosidade e área efetiva

As medidas de rugosidade e área efetiva foram realizadas com ajuda de um microscópio confocal a LASER de marca Olympus LEXT OLS4100 com lentes objetivas de 5X, 50X e 100X com zoom de 1X-8X. Com a ajuda do software do equipamento pode-se reproduzir a superfície das amostras em formato 3D com o objetivo de fazer uma análise qualitativa das superfícies geradas.

4.4 Absorção de hidrogênio

Para determinar a quantidade do hidrogênio presente no material depois dos tratamentos químicos, foi usado um analisador de elementos Leco ONH836 (Figura 4.4). Inicialmente é pesado o titânio a analisar (~20 mg) e depositado num recipiente de grafite, após isso o material é aquecido até liberar o hidrogênio em forma de gás, o qual é detectado com usando células de infravermelho não-dispersivo (do inglês NDIR). A concentração do hidrogênio é determinada relativamente usando padrões de calibração.



Figura 4.4 Analisador de elementos Leco ONH836, para determinar a quantidade do hidrogênio.

4.5 Tensão limite de fadiga

Os ensaios de fadiga foram realizados no laboratório de Implantes do CCDM – Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar, utilizando uma máquina servo-hidráulica modelo MTS Bionix® (Figura 4.5). Inicialmente, foi utilizado o método escalonado de tensões para os corpos de prova modificados com ataque ácido e alcalino (Ti64-AFA e Ti64-ACA), a uma temperatura de 37 °C, em uma solução salina (9 g/L) com uma frequência de 10Hz, R= 0,1, com um aumento de tensão de 50 MPa após cada 5×10^4 ciclos, até a ruptura do material, O desempenho à fadiga vai ser analisado pela abertura de uma macro-trinca, sendo que essa informação vai ser extraída da curva de tensão - deslocamento vs o número de ciclos obtida para cada corpo-de-prova. Os resultados foram comparados com os corpos de prova ensaiados nas mesmas condições, porém sem a modificação na superfície (Ti64-P); pretendeu-se com isso verificar o nível de diminuição da vida à fadiga desses materiais após o tratamento de modificação.



Figura 4.5 Máquina servo-hidráulica modelo MTS Bionix®, para a realização dos ensaios à fadiga.

Para determinar de forma mais precisa o efeito dos tratamentos químicos na superfície da liga de titânio, foi empregado um teste para fadiga de alto ciclo chamado método escada ou “staircase”. Este método foi realizado segundo a norma ISO 12107 [48]. Oito corpos de prova de cada uma das modificações foram testados, o que indica um nível de confiança de 50% e uma probabilidade de falha menor que 10%, que é característico de teste no nível exploratório [48]. Os testes também foram realizados a uma temperatura de 37 °C, em uma solução salina (9 g/L) com uma frequência de 10Hz, R= 0,1. A variação da tensão (σ) foi de +/- 50 MPa, de acordo se o corpo de prova suporta ou não os 5×10^6 ciclos que foram definidos como a vida à fadiga para este método. Para determinar o valor da resistência à fadiga e do desvio padrão foi empregado o método estatístico de Dixon e Mood [48].

Os corpos de prova fraturados foram observados no microscópio eletrônico de varredura a fim de se avaliar as regiões de nucleação e de propagação da trinca de fadiga.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Conformidade da matéria prima

Corpos-de-prova cilíndricos para a condição polido e para os tratamentos com ácido fosfórico, clorídrico e alcalino, foram usinados de uma barra da liga Ti-6Al-4V ELI. A composição química determinada para esta barra de titânio está apresentada na Tabela 5.1 e atende ao especificado na norma ASTM F136-13 [65].

Tabela 5.1 Composição química das amostras de Ti-6Al-4V ELI.

Elemento	Matéria Prima	ASTM F136
Al	5,980	5,50 - 6,50
V	3,930	3,50 – 4,50
Fe	0,198	0,250 máx.
N	0,002	0,050 máx.
H	0,003	0,012 máx.
O	0,080	0,13 máx.
Ti	Balanço	

A microestrutura da liga Ti-6Al-4V ELI usada neste projeto pode ser observado na Figura 5.1 as regiões mais escuras correspondem à fase α , e as mais claras são da fase β , sem apresentar uma rede contínua de α nos contornos prévios de grão de β . Esta microestrutura atinge completamente os requisitos estabelecidos na norma ASTM F136-13 [65], para ligas de Ti-6Al-4V que são usadas na fabricação de implantes cirúrgicos.

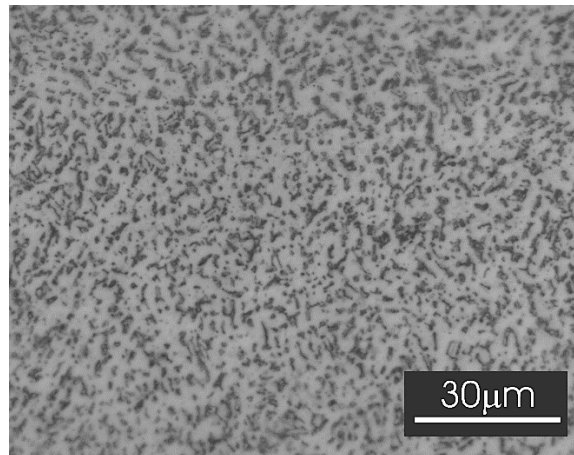


Figura 5.1 Micrografia ótica do Ti-6Al-4V ELI.

As propriedades mecânicas determinadas para o Ti-6Al-4V usado como matéria prima são apresentadas na Tabela 5.2., atingindo as especificações da norma ASTM F136 – 13 [65].

Tabela 5.2 Propriedades mecânicas das amostras de Ti-6Al-4V ELI.

Elemento	Limite de escoamento 0,2% (MPa)	Limite de resistência (MPa)	Alongamento (%)
Matéria prima	986	1016	12,96
ASTM F136 – 13	795 min	860 min	10 min

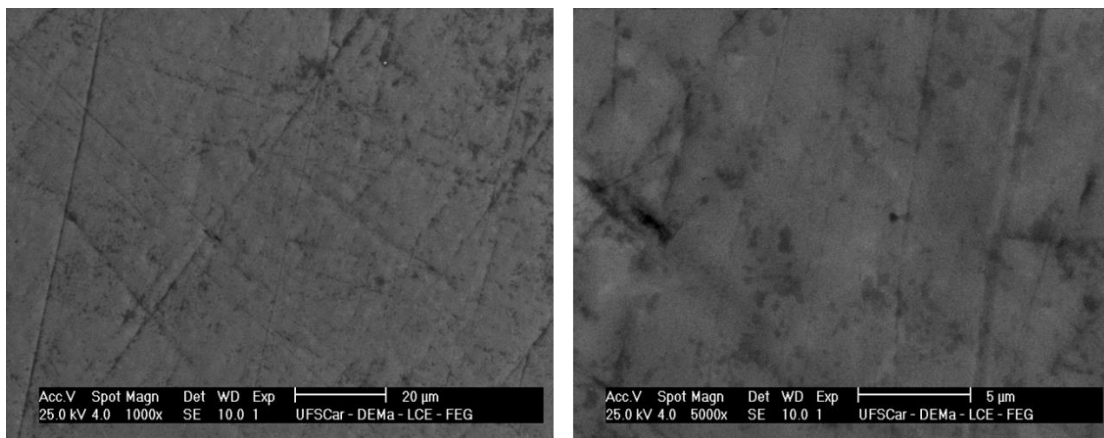
5.2 Características das superfícies modificadas

5.2.1 Morfologia da superfície

A superfície dos corpos-de-prova (CP) polidos, como dos tratados com ácido clorídrico ou ácido fosfórico e um posterior ataque alcalino com hidróxido de sódio, foram caracterizados mediante o uso do microscópio eletrônico de

varredura. Na avaliação das topografias serão consideradas três grandezas dimensionais, a saber, micrométricas, submicrométricas e nanométricas.

A Figura 5.2 apresenta uma imagem da superfície do Ti-6Al-4V depois do processo de polimento. Nota-se uma topografia homogênea com presença de pequenas marcas ou riscos, devido principalmente aos processos de abração durante a usinagem e posterior polimento do material. Estas são as superfícies dos corpos de prova que foram usados como referência, para os diferentes ensaios à fadiga. Este processo foi realizado em todas as amostras previamente aos tratamentos ácidos e alcalinos.



(a)

(b)

Figura 5.2 Micrografia MEV da superfície dos corpos-de-prova polidos: (a) 1000x; (b) 5000X.

As imagens da Figura 5.3 referem-se à amostra tratada com ácido fosfórico (Ti64-AF); pode-se observar o efeito do ataque sobre a superfície polida, alterando a morfologia inicial, lisa, por uma superfície com a presença de micro poros distribuídos uniformemente.

A imagem 5.3(b) com um aumento maior (10000X), foi usada para avaliar a presença de características nanométricas organizadas na superfície das amostras, mas para os CP do Ti64-AF não foi possível evidenciar uma nano-topografia homogeneamente distribuída.

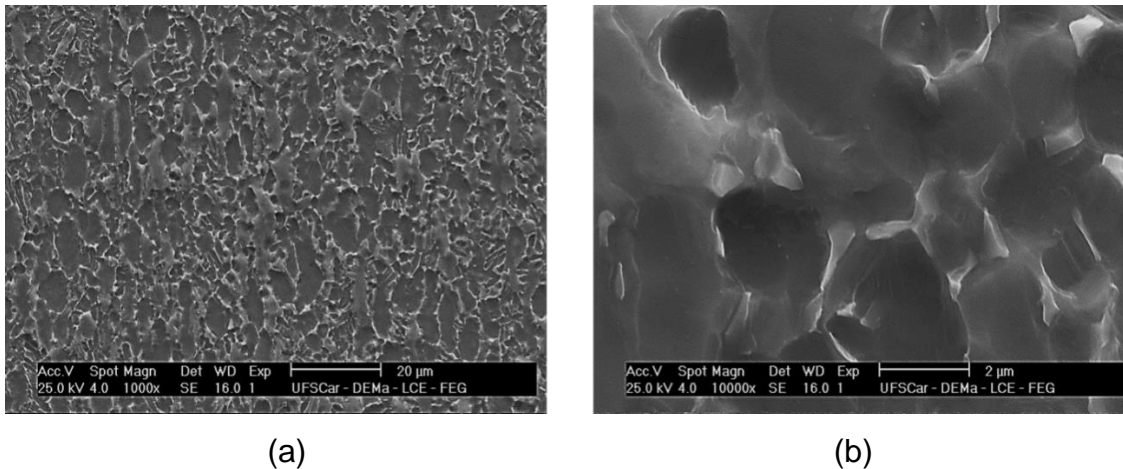


Figura 5.3 Micrografia MEV da superfície do Ti64-AF: (a) 1000x; (b) 10000X.

Igualmente foi analisada por MEV a superfície do titânio tratado com ácido clorídrico (Ti64-AC) (Figura 5.4); o ácido clorídrico teve um efeito mais agressivo sobre a superfície do titânio em comparação ao ataque com ácido fosfórico. Nota-se uma topografia mais porosa, com os poros distribuídos homogeneamente em toda a superfície do Ti64-AC. Quando se realizou a análise com aumento maior (10000X) (Figura 5.4 b), foi observada uma superfície com poros submicrométricos. O Ti64-AC apresentou uma maior alteração da superfície que o Ti64-AF usando como referência a superfície do Ti64-P.

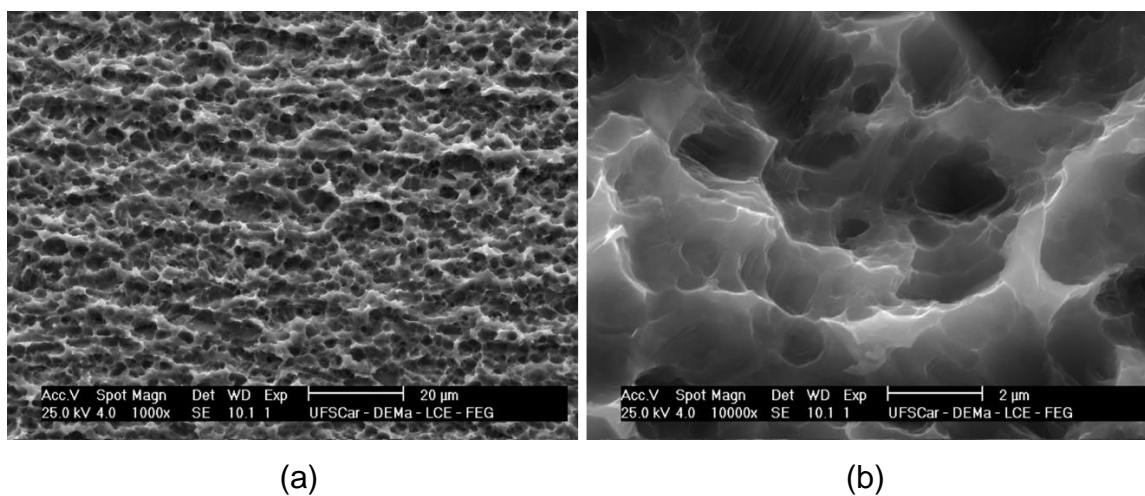
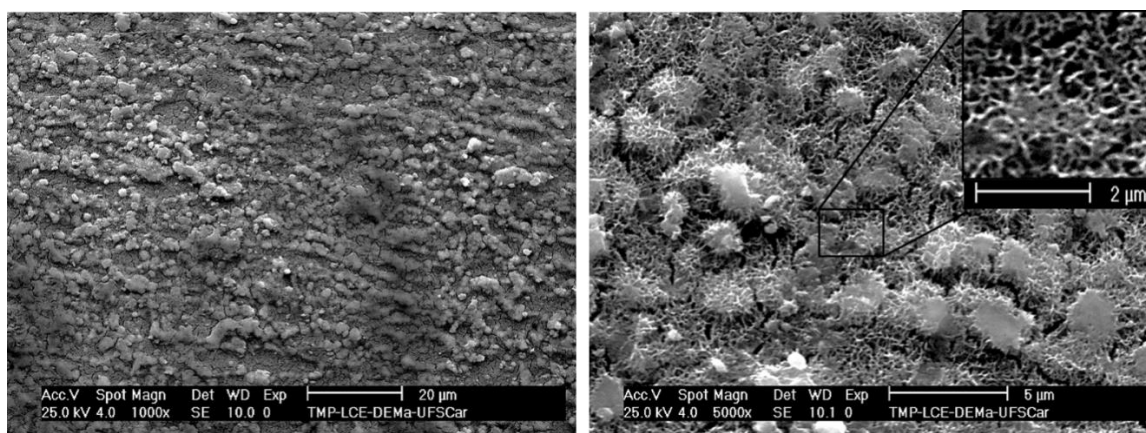


Figura 5.4 Micrografia MEV da superfície do Ti64-AC: (a) 1000x; (b) 10000X.

Depois dos ataques ácidos e da comprovação que a morfologia é a esperada, os corpos de prova foram atacados alcalinamente com NaOH. Nas imagens da Figura 5.5 pode-se observar a superfície dos CP atacados com ácido fosfórico e depois tratados alcalinamente (Ti64-AFA). Nota-se na Figura 5.5 (a) uma morfologia homogênea sobre toda a superfície do material, confirmando o efeito da solução de NaOH sobre a superfície do titânio. Com ajuda da imagem em maior aumento consegue-se observar estruturas em forma de esponja, formadas durante o tratamento alcalino (Figura 5.5 b), o que gerou características submicrométricas e nanométricas na topografia, diferentemente do Ti64-AF sem ataque alcalino, onde a topografia foi do nível micrométrico (Figura 5.3).



(a)

(b)

Figura 5.5 Micrografia MEV da superfície do Ti64-AFA: (a) 1000x; (b) 5000X.

As imagens da Figura 5.6 referem-se aos CP tratados com ácido clorídrico e posteriormente com NaOH (Ti64-ACA). Igualmente que para os CP Ti64-AFA pode-se observar o efeito do tratamento alcalino sobre a superfície da liga de titânio. Na Figura 5.6 (b) com maior aumento é possível diferenciar facilmente a estrutura tipo esponja ou coral. Esta morfologia é característica do titanato de sódio formado durante o tratamento alcalino [66]. Estudos biológicos realizados com ligas de titânio tratadas com NaOH mostraram o efeito positivo na formação de apatita após imersão em SBF, o que vai refletir numa maior osseointegração da superfície do metal com o osso [33].

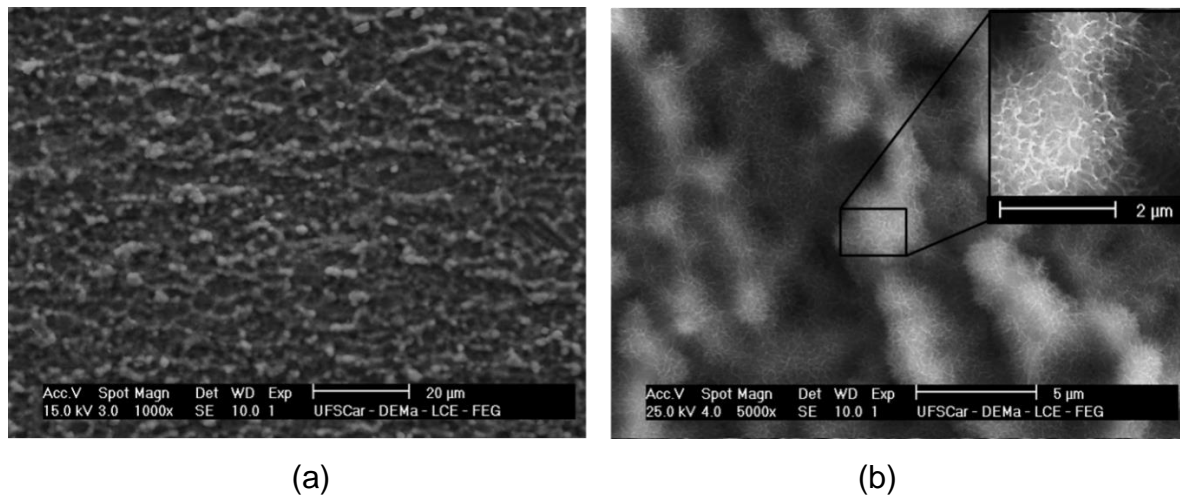


Figura 5.6 Micrografia MEV da superfície do Ti64-ACA: (a) 1000x; (b) 5000X.

5.2.2 Composição química

Foi realizada a caracterização química por meio de microanálise com EDS (espectroscopia com energia dispersiva de raios-X) da superfície dos CP de Ti64-AFA e os de Ti64-ACA e do titânio sem tratamento (Ti64-P).

Nota-se na Tabela 5.3 os dados semi-quantitativos da composição química do Ti64-P, Ti64-AFA e do Ti64-ACA. Para as amostras de titânio Ti64-P foi observado a presença dos elementos que compõem a liga de Ti-6Al-4V. As análises químicas depois dos tratamentos com ácido, seja H_3PO_4 ou HCl, e o posterior tratamento com NaOH, confirmou a alteração química das superfícies, compostas na sua maioria de oxigênio, titânio e sódio em comparação com as amostras do Ti64-P. A alta presença de oxigênio foi atribuída à formação de $HTiO_3^-$ e aos processos de hidratação do titânio durante a imersão das amostras em solução de NaOH [19]. Íons de sódio foram incorporados na superfície durante o tratamento alcalino devido à reação com grupos de carga negativa, previamente formados [18, 19]. Esta reação produz uma camada de hidrogel de titanato alcalino que favorece os processos de osseointegração como tem sido reportado na literatura [67]. Esta fina camada produzida é menor que $1 \mu m$ [18]. Por esta razão, baixos teores dos elementos alumínio e vanádio foram detectados na

superfície das amostras do Ti64-AFA e o Ti64-ACA, referindo-se à informação da matriz metálica. Um resultado muito favorável porque diminui a presença de elementos citotóxicos e neurotóxicos na superfície desses materiais para uso em implantes cirúrgicos. Não foi possível quantificar a presença de elementos como cloro ou fosforo devido à baixa quantidade destes elementos nas superfícies analisadas.

Tabela 5.3 Composição química da superfície do Ti-6Al-4V antes e depois dos tratamentos químicos.

	<i>Al</i>	<i>V</i>	<i>O</i>	<i>Na</i>	<i>Ti</i>
<i>Ti64-P</i>	5,10	4,20	-	-	Balanço
<i>Ti64-AFA</i>	1,98	3,50	32,06	2,26	Balanço
<i>Ti64-ACA</i>	1,59	2,11	46,04	5,90	Balanço

5.2.3 Rugosidade

As características topográficas, como rugosidade da superfície e a área efetiva da superfície dos CP tratados quimicamente, foram obtidas com o auxílio de um microscópio confocal a LASER.

Os valores da rugosidade média R_a e a rugosidade pico-a-vale (R_z) são listados na Tabela 5.4 com os valores do desvio padrão para cada um dos tratamentos. Todas as amostras foram polidas até obter uma superfície homogênea e lisa, como pode ser observado na Figura 5.7. O processo de polimento elimina os riscos provenientes do processo de usinagem, o que evita ou retarda a nucleação de trincas por fadiga.

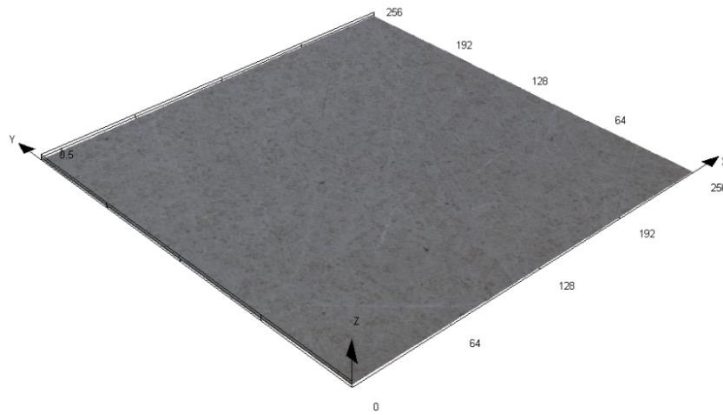


Figura 5.7 Imagem da topografia do Ti64-P.

Após os tratamentos ácido e alcalino os CP de Ti64-AFA e os de Ti64-ACA mostraram um aumento nos valores de R_a de 0,278 μm para o Ti64-AFA e de 0,486 μm para o Ti64-ACA, comparados com o valor de $R_a < 0,100 \mu\text{m}$ para o Ti64-P. Um comportamento similar foi observado quando foram analisados os valores de R_z de 1,491 μm para o Ti64-AFA e de 2,040 μm para o Ti64-ACA, comparados igualmente com o Ti64-P. Nota-se igualmente, uma similaridade nos valores de R_z para os dois diferentes tratamentos (Tabela 5.4).

Os tratamentos químicos usados neste projeto geraram alterações topográficas na escala micrométrica e submicrométrica, segundo foi mostrado na Figura 5.8. No entanto, o tratamento alcalino posterior desenvolveu uma topografia nanométrica (Figuras 5.5 e 5.6), mas não foi possível detectar estas características com o microscópio confocal devido à resolução insuficiente do equipamento, que é de aproximadamente 0,1 μm , o que permite concluir que o equipamento não distingue bem as características nanométricas. Como consequência as considerações e análises foram restritas à escala micrométrica e submicrométrica.

Tabela 5.4 Medidas topográficas do Ti-6Al-4V antes e depois dos tratamentos químicos.

	<i>Ra</i> (μm)	<i>Rz</i> (μm)	<i>Área real</i> (μm^2)	<i>Aumento área</i> <i>geométrica</i>
Ti64-P	<0,100	<0,100	66540,14	-
Ti64-AFA	0,278± 0,039	1,491± 0,084	99927,74	50 %
Ti64-ACA	0,486±0,060	2,040±0,200	136786,11	106%

Superfícies rugosas tendem a gerar uma melhor interconexão entre o osso e o implante, melhorando a fixação óssea primária ou mecânica [22]. Porém, quando a rugosidade R_a ultrapassa os 2 μm pode causar problemas de adesão biológica e química [22]. Um exemplo disso é o recobrimento com pó de titânio das peças, pelo processo de plasma spray, que é usado para melhorar a adesão osso-implante e apresenta uma rugosidade média (R_a) da ordem dos 7 μm ; mas, essa alta rugosidade pode gerar uma perda óssea significativa [68]. Outro exemplo foi encontrado em superfícies jateadas com areia e um posterior ataque ácido, onde se observou um menor número de células espalhadas e aderidas na superfície, em comparação com a superfície do titânio polido [69]. Em contraste, as superfícies das amostras de Ti64-AFA e de Ti64-ACA, mostraram uma superfície mais suave com uma topografia na ordem micrométrica e submicrométrica, o que promove uma fixação biomecânica e melhora a adesão celular, maximizando o entrelaçamento entre o osso e a superfície do implante [22, 24, 67].

O tratamento com ácido fosfórico e um posterior ataque alcalino produz uma superfície com formação generalizada de pites finos em uma faixa de tamanho entre 0,27 – 1,50 μm (Figura 5.8 a); para as amostras tratadas com ácido clorídrico e o posterior processo alcalino foi observada uma rugosidade um pouco maior, com pites entre 0,48 – 2 μm (Figura 5.8 b). Imagina-se que estes

pites quase esféricos e de nível submicrométrico, apresentam um efeito menos prejudicial no desempenho à fadiga das superfícies que os contêm [70].

O tratamento ácido-alcálico aumenta a área efetiva das superfícies dos CP de titânio em um 50% para o Ti64-AFA e de um 106% para o Ti64-ACA, revelando uma maior alteração da topografia para as amostras tratadas previamente com ácido clorídrico. Para determinar a área efetiva, foi calculada a área real de cada CP depois dos tratamentos químicos e comparada com a área real do Ti64-P (Tabela 5.4). Estes processos químicos sobre o titânio fornecem uma maior área de interação entre a superfície do implante e as células. Uma maior área de contato osso-implante seria benéfico, a fim de aumentar a adesão celular, e permitir altos níveis de carregamento por uma osseointegração mais efetiva [22, 71].

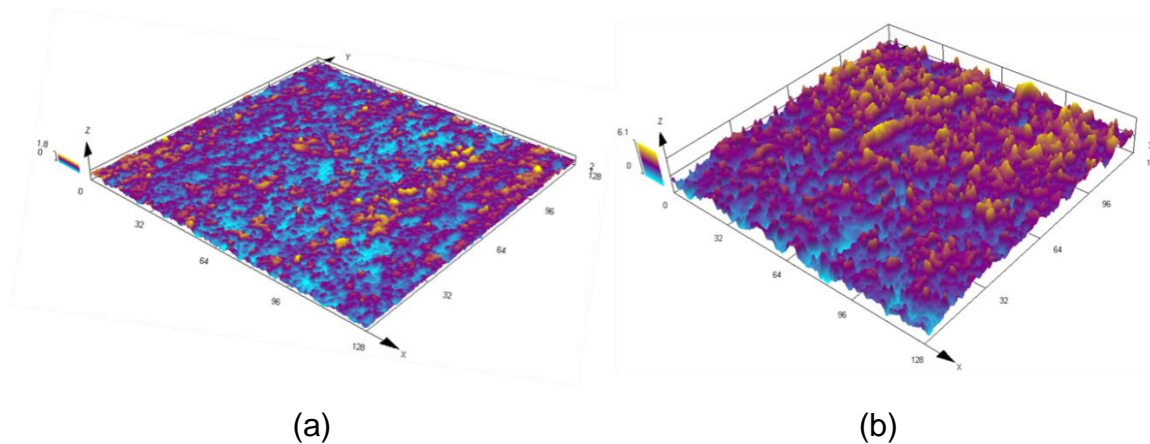


Figura 5.8 Imagem 3D da topografia do: (a) Ti64-AFA; (b) Ti64-ACA.

5.3 Fadiga: ensaios e análise das fraturas

Foram realizados ensaios de resistência à fadiga dos CP tratados quimicamente com ácido (H_3PO_4 ou HCl) e o posterior tratamento alcalino. Os resultados foram comparados com os corpos de prova ensaiados nas mesmas condições, porém sem a modificação da superfície (Ti64-P); pretende-se com isso

verificar o nível de diminuição da tensão limite de fadiga desses materiais após o tratamento de modificação. Inicialmente, foram ensaiados os CP pelo método, aumento escalonado de tensões em condições de fadiga de baixo ciclo (LFC), com o objetivo de ter uma informação preliminar do comportamento à fadiga dos materiais. Para cada corpo-de-prova foram obtidas curvas de tensão - deslocamento vs o número de ciclos correspondentes. Os resultados podem ser observados na Figura 5.9.

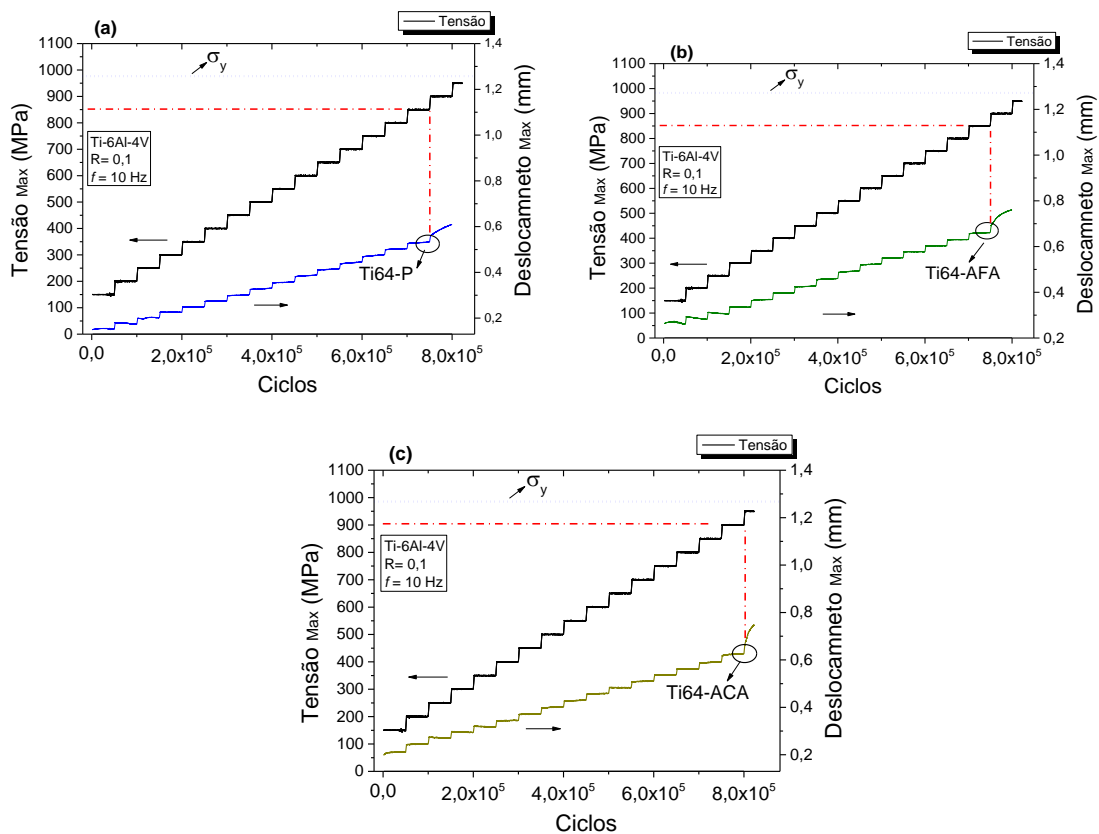


Figura 5.9 Tensão – deslocamento máximo vs número de ciclos tensão $R=0,1$; $f=10$ Hz, para: (a) Ti64-P; (b) Ti64-AFA; (c) Ti64-ACA.

Os resultados da tensão de fratura e da tensão de abertura da macro-trinca de todos os CP ensaiados foram listados na tabela 5.5. A tensão de abertura da trinca foi considerada aquela para a qual foi observado um incremento

significativo do deslocamento, vide ilustração na Figura 5.9, o que indica a presença de uma macro trinca em estágio de propagação. Para este estudo esta informação é mais importante que a tensão de fratura, devido que está em análise o efeito ocasionado pelas modificações da superfície sobre o desempenho à fadiga dos CP tratados.

Nota-se que os valores médios de tensão de abertura da trinca para o Ti64-P, o Ti64 AFA e o Ti64-ACA foram muito próximos, 850 MPa, 900 MPa e 883 MPa respectivamente, o que indica de maneira preliminar que os tratamentos químicos realizados sobre os CP não ocasionam efeitos negativos significativos no desempenho à fadiga, já que não existe diferenças apreciáveis nos resultados. Esse resultado é importante porque, como desejado, dá uma indicação prévia do comportamento do material em relação à modificação em estudo, com uma economia de tempo muito grande, porque os ensaios são rápidos em comparação com os de fadiga de alto ciclo.

Tabela 5.5 Ensaios de fadiga método escalonado de tensões para o Ti64-P, Ti64 AFA e o Ti64-ACA.

	CP	Tensão de fratura	Tensão de abertura da trinca	
<i>Ti64-P</i>	CP1	950 MPa	850 MPa	
	CP2	900 MPa	850 MPa	850±0
	CP3	900 MPa	850 MPa	
<i>Ti64 AFA</i>	CP1	950 MPa	900 MPa	
	CP2	950 MPa	900 MPa	900±0
	CP3	950 MPa	900 MPa	
<i>Ti64-ACA</i>	CP1	900 MPa	900 MPa	
	CP2	950 MPa	900 MPa	883±17
	CP3	950 MPa	850 MPa	

Os implantes estão submetidos a cargas cíclicas devido ao movimento do corpo humano; normalmente, os implantes ortopédicos estão submetidos a condições de fadiga de alto ciclo (HCF). Como dito anteriormente e com o objetivo de avaliar o desempenho à fadiga das superfícies modificadas, foram realizados ensaios de fadiga de alto ciclo ($N=5 \times 10^6$ ciclos) pelo método “staircase” ou escada. O fato do método de incremento escalonado de tensões, cujos resultados foram apresentados na Tabela 5.5, não ter apresentado diferenças entre os métodos de preparação das superfícies em estudo, não significa que essas diferenças não existam e que não sejam significativas no processo de abertura da trinca de fadiga, o que pode ser avaliado por um método que avalie HCF.

Os resultados do método “staircase” para os CP de Ti64-P são apresentados na Figura 5.10. Uma tensão de 900 MPa foi selecionada como a inicial, com base nos resultados prévios realizados pelo nosso grupo de pesquisa para CP de Ti-6Al-4V nas mesmas condições de superfície (superfície polida) [63].

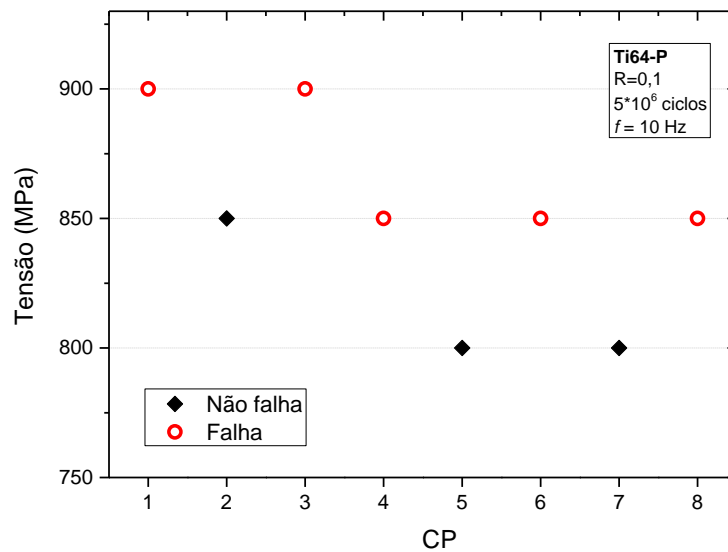


Figura 5.10 Resultado do método “staircase” para o Ti64-P, “run-out” de 5×10^6 ciclos.

Com os dados plotados da Figura 5.10 foi elaborada uma tabela que serve de guia para o cálculo estatístico usando o método de Dixon e Mood [48], vide

Tabela 5.6. Para isso utiliza-se o evento que menos ocorreu (Falha, não falha) e nesse caso foi não falha (3 vezes).

Tabela 5.6 Análise dos dados do método “staircase” para o Ti64-P.

Para não falha				
Tensão (MPa)	Nível i	n_i	$i * n_i$	$i^2 * n_i$
900	2	0	0	0
850	1	1	1	1
800	0	2	0	0
Somatória	-	3	1	1
		N	A	B

Segundo os mesmos parâmetros foram realizados os ensaios pelo método “staircase” para os CP de Ti64-AFA (Figura 5.11); nesse caso, como superfícies foram modificadas, foi usada uma tensão inicial menor, 850 MPa, sendo que as outras condições continuaram iguais. Igualmente foi elaborada a tabela para as análises dos dados obtidos nos testes de fadiga (Tabela 5.7). Para este caso os eventos falha e não falha foram iguais.

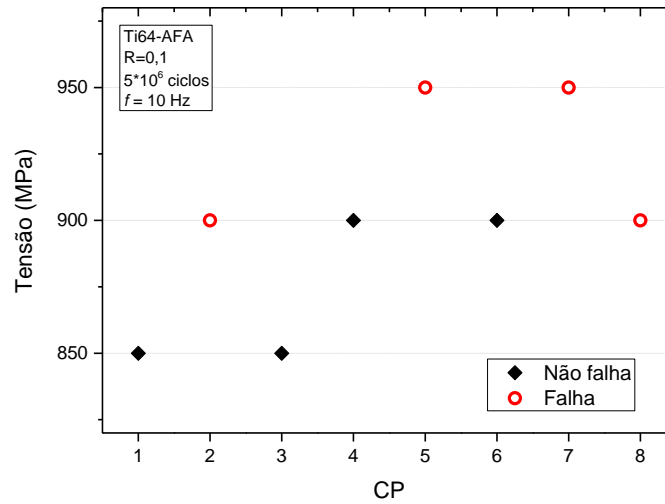


Figura 5.11 Resultado do método “staircase” para o Ti64-AFA, “run-out” de 5×10^6 ciclos.

Tabela 5.7 Análise dos dados do método “staircase” para o Ti64-AFA.

Para não falha				
Tensão (MPa)	Nível i	n_i	$i * n_i$	$i^2 * n_i$
950	2	0	0	0
900	1	2	2	2
850	0	2	0	0
Sumatoria	-	4	2	2
		N	A	B

A Figura 5.12 contém os dados dos CP de Ti64-ACA testados pelo método “staircase”, as condições dos ensaios foram as mesmas que para os CP de Ti64-AFA, com uma tensão inicial de 850 MPa. A Tabela 5.8 foi elaborada para a análise estatística dos dados obtidos nos testes à fadiga para o Ti64-ACA. Também com igualdade no número de eventos de falha e não falha (4 vezes cada um).

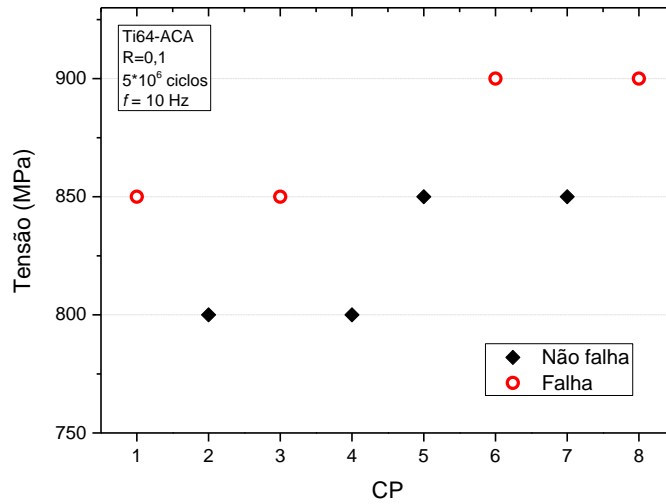


Figura 5.12 Resultado do método “staircase” para o Ti64-ACA, “run-out” de 5×10^6 ciclos.

Tabela 5.8 Análise dos dados do método “staircase” para o Ti64-ACA.

Para não falha				
Tensão (MPa)	Nível i	n_i	$i * n_i$	$i^2 * n_i$
900	2	0	0	0
850	1	2	2	2
800	0	2	0	0
Somatória	-	4	2	2
		N	A	B

Para o cálculo do desvio padrão e da resistência média à fadiga foram usadas as equações 3.12 e 3.9 respectivamente. A equação 3.12 foi usada devido a que, para todas as condições estudadas, a relação da equação 3.11 e 3.13 foi menor a 0,3. Os resultados para as três modificações Ti64-P, Ti64-AFA e Ti64-ACA estão listadas na tabela 5.9.

Tabela 5.9 Resultados da resistência média à fadiga (σ_{Fm}), do desvio padrão (μ), e do desvio padrão corrigido (μ_c) para Ti64-P, Ti64-AFA e Ti64-ACA.

	σ_{Fm} (MPa)	μ (MPa)	μ_c (MPa)
Ti64-P	841,6	26,5	25,30
Ti64-AFA	900,0	26,5	25,30
Ti64-ACA	850	26,5	25,30

O método estatístico de Dixon e Mood é bastante preciso e eficiente em termos de quantificação da resistência média à fadiga. Infelizmente, é difícil, na prática, fornecer estimativas precisas do desvio padrão da resistência à fadiga usando este método de teste com um número pequeno de CPs (entre 8-15), devido a problemas de tendência e dispersão dos dados do desvio padrão, inerente do método “staircase” [72]. Por este motivo foi usado um modelo matemático que avalia o resultado do desvio padrão calculado pelo método normal de Dixon e Mood e faz uma correção do desvio padrão (μ_c) usando a seguinte equação:

$$\mu_c = A \cdot \mu \cdot \left(\frac{N}{N-3} \right) \left(\frac{B \cdot \mu}{d} \right)^m \quad (5.1)$$

Onde A , B e m são constantes estabelecidas de acordo com o número de corpos de prova (N), para oito corpos de prova, $A=1,30$; $B=1,2$ e $m= 1,72$. μ é o desvio padrão calculado normalmente pelo método de Dixon e Mood e d o intervalo de aumento ou diminuição da tensão aplicada [72].

Os resultados calculados de μ_c foram plotadas na tabela 5.9. Nota-se que o valor do desvio padrão ($\mu_c = 25,30$ MPa) é muito próximo do valor do desvio padrão normal ($\mu=26,50$ MPa) o qual está de acordo com o estabelecido no modelo matemático usado, onde se fala que para valores de d próximos a $2,0\mu$

(para este projeto foi de $1,89\mu$) a tendência e a dispersão dos dados de desvio padrão é baixa [72].

Alguns estudos falam da diminuição das propriedades mecânicas devido à incorporação de hidrogênio no interior das ligas de titânio depois das mesmas serem tratadas quimicamente em soluções ácidas [73]. Durante estes processos os íons de hidrogênio são dissolvidos na matriz de titânio e podem degradar significativamente a ductilidade do material [74].

Os resultados do teor de hidrogênio medido para o Ti64-P, o Ti64-AFA e o Ti64-ACA foram listados na tabela 5.10. Nota-se um aumento considerável do teor de hidrogênio nas amostras do Ti-6Al-4V modificadas. Como foi ilustrado nas equações 3.2 e 3.6, durante os tratamentos ácido e alcalino se libera hidrogênio, o qual vai ser dissolvido pela matriz de titânio; além deste hidrogênio dissolvido, na superfície é formado TiH_2 , igualmente é formada uma camada de hidrogel de titanato alcalino, o que justifica o teor de hidrogênio observado depois dos tratamentos químicos.

Em geral, para o hidrogênio dissolvido não afetar as propriedades mecânicas seu teor deve ser menor a 120ppm, segundo a especificação da liga, Tabela 5.1. [28]. Uma característica que favorece a liga Ti-6Al-4V é a presença da fase β na sua microestrutura, sendo que a dissolução do hidrogênio nessa fase é próxima a 39% e do mesmo elemento na fase α é apenas de 7%, o que representa uma maior capacidade de dissolução do hidrogênio por esse tipo de liga, e menor susceptibilidade à fragilização pelo hidrogênio em comparação ao Ti comercialmente puro [75]. No entanto, acredita-se que os valores de 377ppm e de 227ppm, encontrados nas análises para as condições AFA e ACA não representem o efetivamente dissolvido nas fases alfa ou beta e, sim, considere também a quantidade do hidrogênio adsorvido na superfície na forma de TiH_2 e hidrogel de titanato alcalino, que não interfere nas propriedades mecânicas. Adicionalmente, sabe-se que uma quantidade insignificante de hidreto de titânio é formada quando a quantidade total de hidrogênio dissolvida é inferior a 650 ppm

[28, 76], como é caso dos tratamentos propostos, mesmo se fosse considerado que todo o hidrogênio medido estivesse dissolvido na matriz.

Tabela 5.10 Resultados do teor de hidrogênio para: o Ti64-P, o Ti64-AFA e o Ti64-ACA.

	<i>H (ppm)</i>
<i>Ti64-P</i>	33,4 ± 0,3
<i>Ti64-AFA</i>	377,0 ± 26,0
<i>Ti64-ACA</i>	227,0 ± 23,5

Estes ótimos resultados contrastam com estudos similares de resistência à fadiga de ligas de titânio com modificações na superfície, como foi listado na Tabela 5.11. Estas modificações foram realizadas com o objetivo de melhorar a adesão biomecânica osso-implante. Apesar de gerar alterações de superfície que poderiam melhorar a osseointegração, tais modificações levaram a um agravamento significativo das propriedades mecânicas. Um exemplo disso é o processo de jateamento da superfície do Ti-6Al-4V com partículas de Al_2O_3 , provocando uma rugosidade superficial R_a 4-6 μm , que resultaram em uma diminuição de 23% na tensão limite de fadiga, comparados com CPs polidos [44].

Comportamento similar foi observado quando ligas de titânio foram tratadas por oxidação térmica; o aumento da espessura da camada de oxido provocou uma redução da vida em fadiga do material oxidado devido à formação de uma camada de óxido frágil e presença de tensões residuais de tração próximas à superfície [38, 45].

A oxidação eletrolítica por plasma ou POE (do ingles) provoca uma redução significativa da resistência à fadiga [59], mas este comportamento foi melhorado, quando foi realizado um pre-tratamento com *shot peening* antes da POE, induzindo tensões residuais de compressão [77]. Outros tratamentos como, oxidação anódica [38] e oxidação por micro-arco [62, 63], não mostraram

alterações das propriedades à fadiga das ligas de titânio comparadas com CP polidos das mesmas ligas, comportamento similar ao encontrado neste trabalho.

Tabela 5.11 Resultados à fadiga de diferentes tratamentos na superfície de ligas de titânio.

Tratamento	Material	Análises biológico	Ra (μm)	Parâmetros dos testes	Resposta à fadiga	Autores
Jateamento	Ti-6Al-4V	Não realizado	4 - 6	Tensão uniaxial $R=-1$; $f=5\text{Hz}$ $T=37\text{ }^\circ\text{C}$ Solução de Ringer	Redução significativa 31%	C. Leinenbach et al. [44].
Oxidação térmica	Ti-6Al-7Nb	Não realizado	0,121	Tensão uniaxial $R=-1$; $f=5\text{Hz}$ $T=37\text{ }^\circ\text{C}$ Solução de Ringer	Redução significativa 23%	C. Leinenbach et al. [38].
Oxidação anódica	Ti-6Al-7Nb.	Não realizado	0,065	Tensão uniaxial $R=-1$; $f=5\text{Hz}$ $T=37\text{ }^\circ\text{C}$ Solução de Ringer	Redução leve 18%	C. Leinenbach et al. [38].
Oxidação eletrolítica por plasma (POE)	Ti-6Al-4V; Ti-6Al-Nb	Não realizado	-	Tensão uniaxial $R=-1$; $f=25\text{Hz}$ $T=37\text{ }^\circ\text{C}$ Solução de Hank	17-61%	I. Apachitei et al. [59].
POE mais shot peening	Ti-6Al-4V	Não realizado	-	Tensão uniaxial $R=-1$; $f=25\text{Hz}$ $T=37\text{ }^\circ\text{C}$ Solução de Hank	Não redução	I. Apachitei et al. [77].
Oxidação por micro-arco	Ti-6Al-4V	Não realizado	0,041	Tensão uniaxial $R=0,1$; $f=$	Não redução	F. Potomati et al. [63].

Oxidação por micro-arco	Ti-6Al-7Nb CP-Ti.	Não realizado	0,130	20Hz Solução de Ringer Tensão uniaxial R=0,1; f=20Hz Solução de Ringer	Não redução	L.Campaneli et al. [62].
H ₃ PO ₄ +NaOH Ou HCl+NaOH*	Ti-6Al-4V	Expressão genética de osteoblastos humanos	0,278 0,486	Axial load R=0,1; f=10Hz T=37 °C Solução salina	Não redução	D. P. Oliveira et al. [67]

* Resultados à fadiga medidos nesse trabalho.

Imagens da superfície de fratura depois dos ensaios a fadiga para os CP de Ti64-P, Ti64-AFA e Ti64-ACA foram obtidas usando o microscópio eletrônico de varredura.

Todos os CP polidos e ensaiados a fadiga pelo método escalonado de tensões apresentaram o mesmo mecanismo de fratura. Nota-se na Figura 5.13 três zonas características da fratura à fadiga, (1) Nucleação da trinca, (2) Propagação cíclica da trinca, (3) ruptura final.

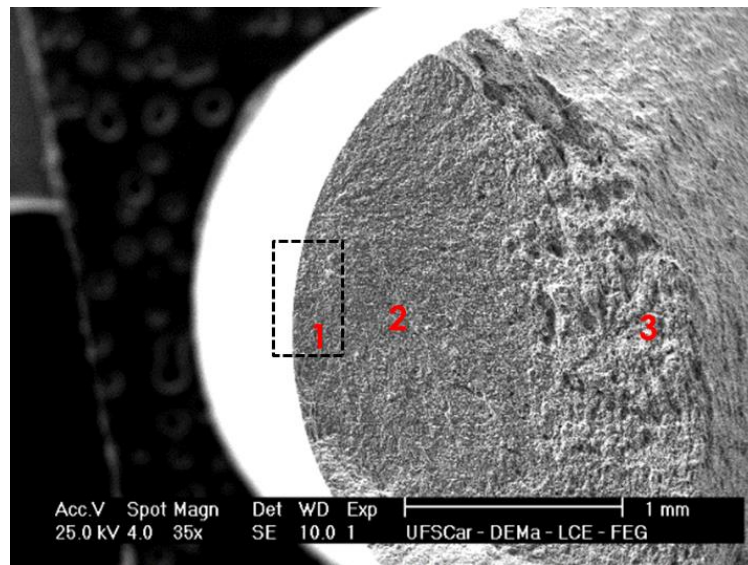


Figura 5.13 Superfície de fratura de corpo de prova polido, no ensaio de fadiga pelo método escalonado de tensões.

Com ajuda de imagens com aumentos maiores, se conseguiu corroborar a nucleação da trinca na superfície do titânio polido (Figura 5.14 a,b); adicionalmente, foi possível observar na região 2 (Figura 5.14 c) marcas características do fenômeno de fadiga (estrias). Na Figura 5.14 (d) pode-se observar uma estrutura alveolar ou de *dimples* na superfície de fratura (região 3 Figura 5.13). Este tipo estrutura foi encontrado na região de ruptura final em todos os corpos de prova, independente do tratamento da superfície.

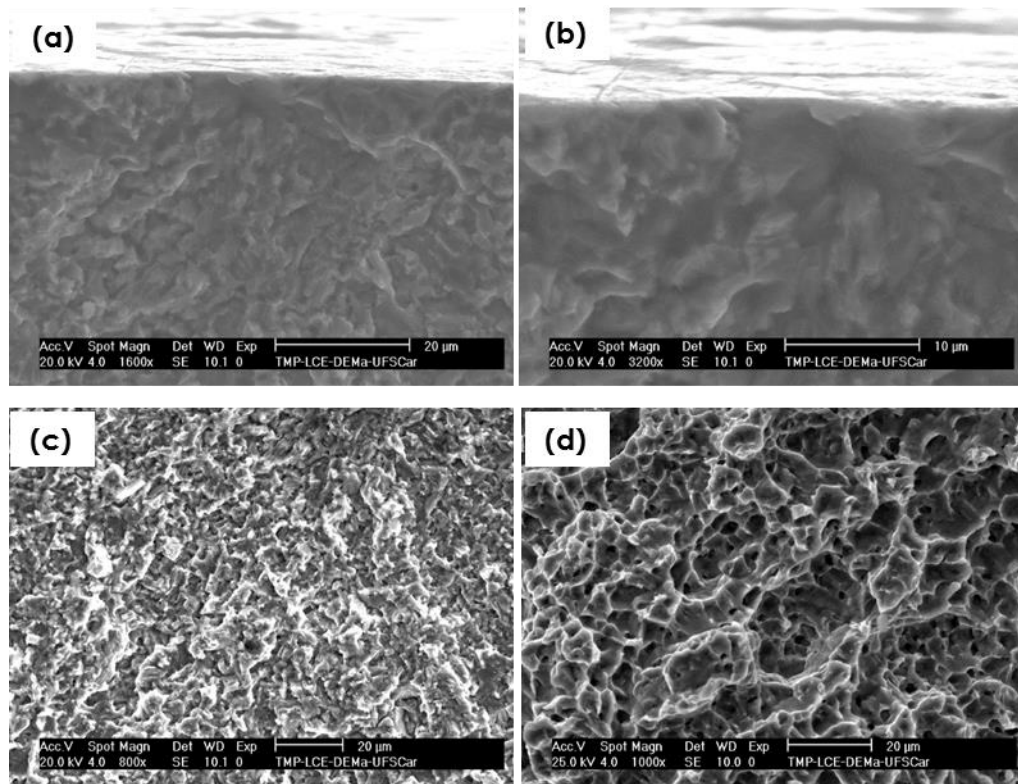


Figura 5.14 Superfície de fatura do Ti64-P, no ensaio de fadiga pelo método escalonado de tensões. (a,b) Nucleação da trinca; (c) Propagação da trinca; (d) ruptura final.

Similar comportamento foi encontrado nas imagens de fratura dos CP de Ti64-AFA, que apresentou as 3 regiões características dos CP fraturados por fadiga, como se observa na Figura 5.15. Outro indicio da fratura dúctil do material foram os “shear lips” encontrados (setas vermelhas); estes têm uma inclinação de 45° do plano de propagação da trinca.

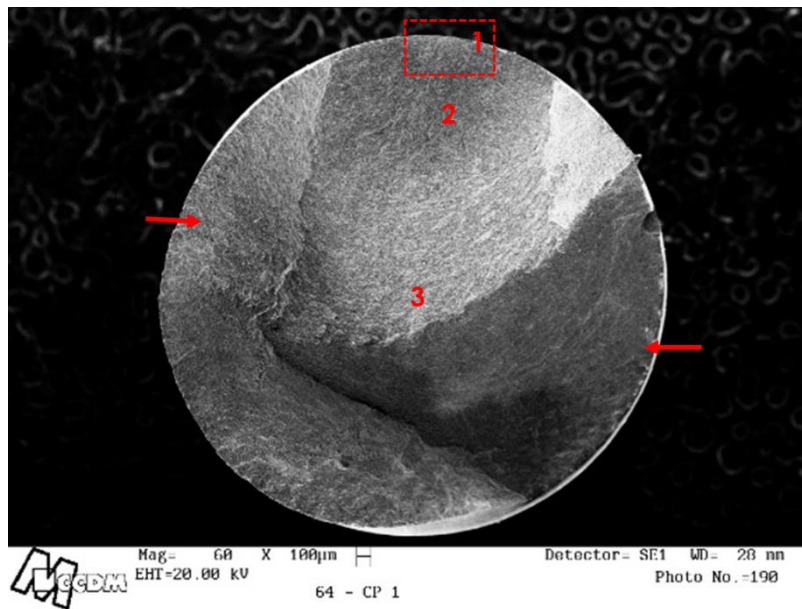


Figura 5.15 Superfície de fatura do CP de Ti64-AFA, no ensaio de fadiga pelo método escalonado de tensões.

A nucleação da trinca para o Ti64-AFA também foi na superfície do material, como foi observado para o Ti64-P, e pequenas microtrincas foram encontradas na região 2 ou zona de propagação da trinca (Figura 5.16 a). Na Figura 5.16 (b) pode-se observar o local de nucleação da trinca, a qual foi originada na superfície. Esta nucleação da macro trinca ocorre pela ruptura dos planos de deslizamento, devido que um concentrador de tensões ou defeito na superfície, provocou o aumento da tensão localizada neste ponto, atingindo o valor crítico de tensão do material, ocorrendo uma deformação plástica localizada nesta região, enquanto que o resto do material continuou se comportando elasticamente [47].

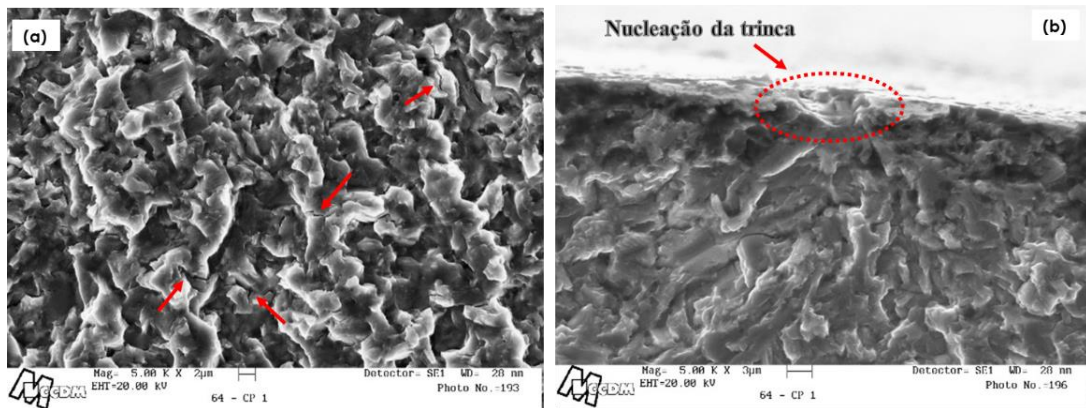


Figura 5.16 Superfície de fatura do Ti64-AFA, no ensaio de fadiga pelo método escalonado de tensões. (a) Propagação da trinca; (b) Nucleação da trinca.

A imagem do CP de Ti64-ACA fraturado depois do método escalonado de tensões pode ser observada na Figura 5.17. De maneira similar aos dois casos anteriores é possível notar as 3 regiões de falha por fadiga, além do “shear lip” (setas vermelhas) devido à falha dúctil do material.

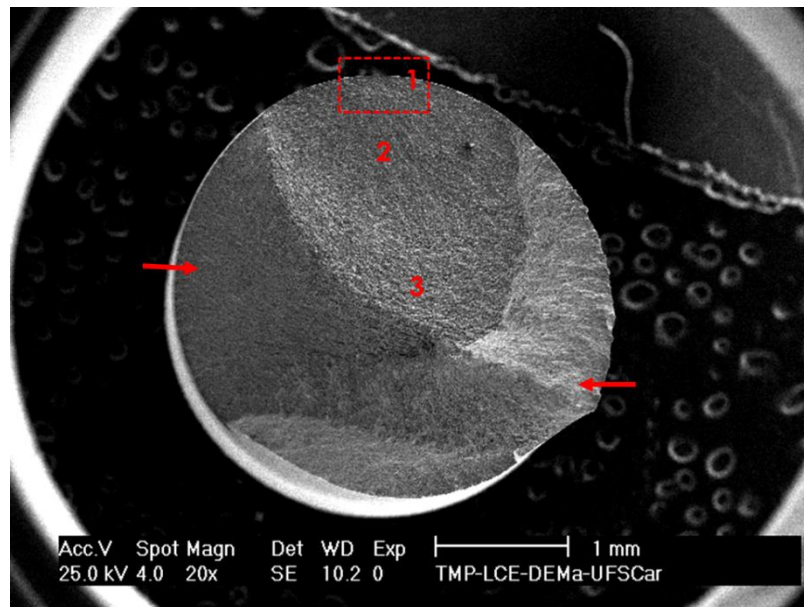


Figura 5.17 Superfície de fatura do CP de Ti64-ACA, no ensaio de fadiga pelo método escalonado de tensões.

Nota-se uma similaridade nas imagens de fratura do CP de Ti64-ACA, comparados com os CP Ti64-P e Ti64-AFA. Onde se pode observar uma estrutura de aspecto poligonal na região adjacente ao ponto de início da trinca (Figura 5.18 a), as setas da Figura 5.18 (b) indicam marcas de estrias características do fenômeno de fadiga. Estas estrias são registros visuais da frente da trinca durante o processo de propagação através do corpo de prova [78]. Igualmente, a nucleação da trinca foi na superfície do CP tratado quimicamente (Figura 5.18 b).

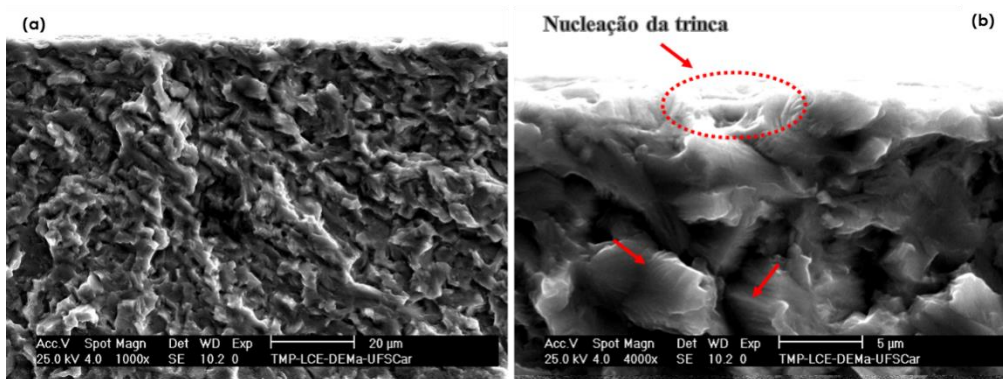


Figura 5.18 Superfície de fatura do Ti64-ACA, no ensaio de fadiga pelo método escalonado de tensões. (a) Propagação da trinca; (b) Nucleação da trinca.

De igual forma que para o método escalonado de tensões, foram estudadas as superfícies de fratura dos CP de Ti64-P, Ti64-AFA e Ti64-ACA que quebraram antes de 5×10^6 ciclos no método “staircase”.

Todos os CP de Ti64-P que quebraram durante o ensaio de “staircase” mostraram uma falha muito similar à que mostraram os CP quebrados durante o ensaio escalonado de tensões, com a nucleação da trinca na superfície do titânio polido (Figura 5.19 a), sendo que estas podem ter nucleado a partir de pequenos defeitos deixados pelo processo de mecanizado e polimento da superfície (Figura 5.19 b, c)

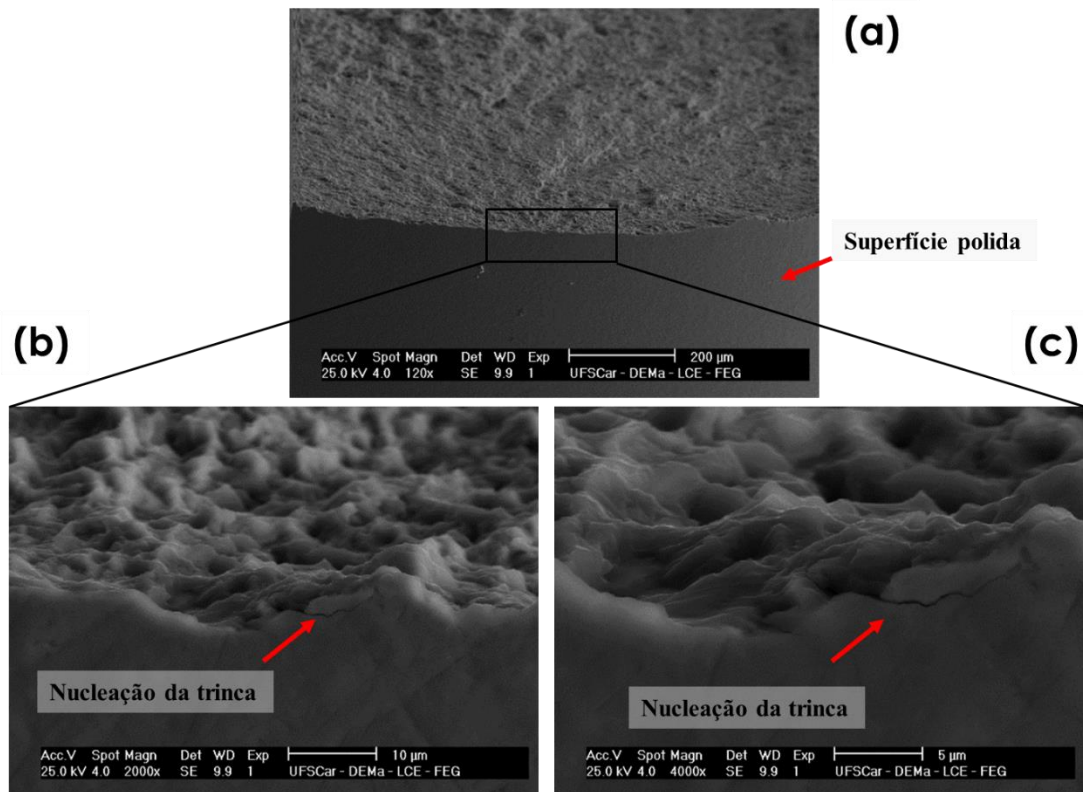


Figura 5.19 Superfície de fatura do Ti64-P, adjacente à região da nucleação da trinca, no ensaio de fadiga pelo método “staircase”.

Para os corpos de prova de Ti64-AFA nota-se claramente a presença de micro porosidades na superfície do titânio tratado com ácido fosfórico e um posterior tratamento alcalino (Figura 5.20). Como foi observada para os CP polidos, a nucleação da trinca foi na superfície; adicionalmente, pode-se observar uma superfície com micro trincas, adjacente ao sitio de nucleação da macro trinca (Figura 5.20 b,c)

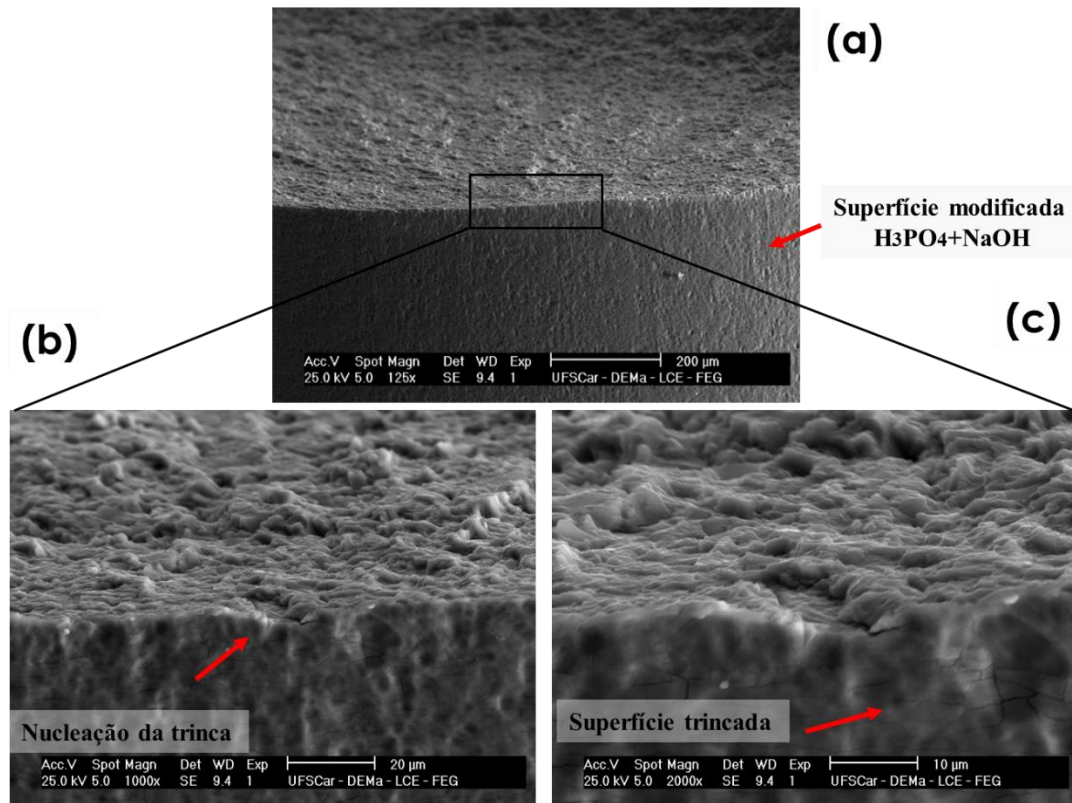


Figura 5.20 Superfície de fatura do Ti64-AFA, adjacente à região da nucleação da trinca, no ensaio de fadiga pelo método “staircase”. (CP 7; 950 MPa; 28979 ciclos).

Quatro dos oito CP de Ti64-ACA ensaiados pelo método “staircase”, quebraram para números de ciclos menores a 5×10^6 ciclos. Estes corpos de prova também apresentaram as mesmas características dos outros tratamentos mostrando padrões de rio (*river patterns*), os quais ajudam a determinar o local de nucleação da trinca, além da direção de propagação da mesma (Figura 5.21).

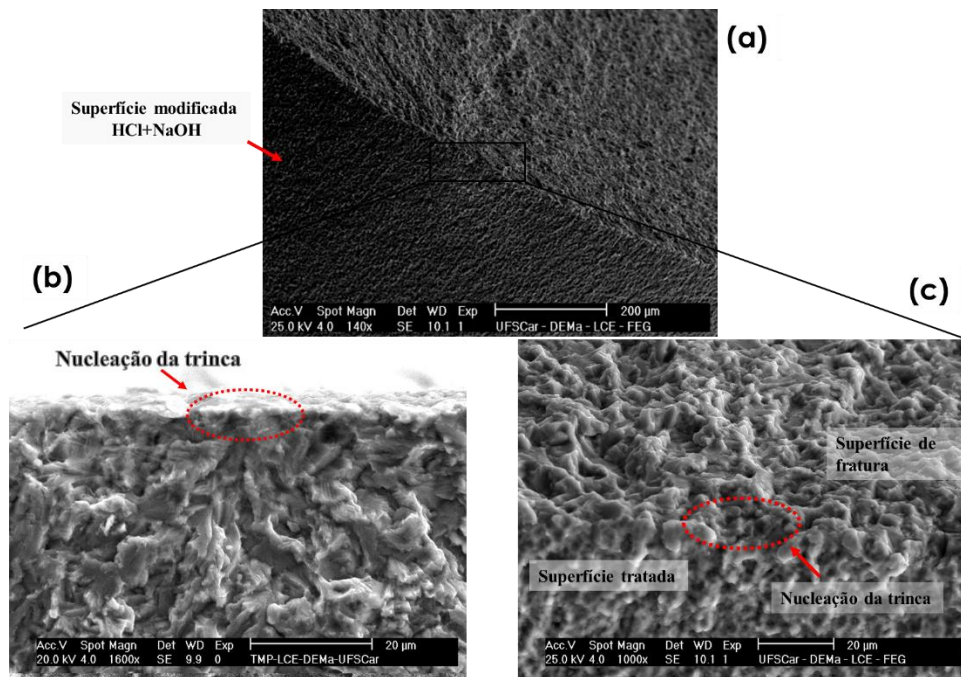


Figura 5.21 Superfície de fatura do Ti64-ACA, adjacente à região da nucleação da trinca, no ensaio de fadiga pelo método “staircase”. (CP 3; 850 MPa; 1.056.595 ciclos).

Como foi visto, as observações das fraturas mostraram características de fadiga muito similares para as três condições estudadas, independentemente do método de ensaio usado, o qual dá um indicativo que as modificações feitas na superfície dos corpos de prova tratados com H_3PO_4 ou HCl e um posterior tratamento com NaOH, não geram alterações importantes que refletem no desempenho à fadiga dos corpos de prova.

Os altos valores encontrados para a tensão limite de fadiga em todos os casos (entre 86-91% do limite de escoamento) podem ser explicados pela baixa rugosidade e pela possibilidade de ter havido a geração de tensões residuais de compressão durante o processo de polimento, tensões essas que não foram aliviadas pelos tratamentos químicos, uma vez que esses foram realizados a baixa temperatura.

Da mesma maneira, esses valores de resistência foram superiores aos valores obtidos em outros estudos devido que a condição de fadiga $R=0,1$ utilizada neste trabalho, é menos severa do que a condição $R= -1$. [38, 44, 59].

Os tratamentos químicos aplicados sobre a superfície da liga Ti-6Al-4V ELI produzem uma morfologia e rugosidade da superfície na escala micrométrica, submicrométrica e nanométrica, capaz de reduzir período de osseointegração e adicionalmente mantendo inalteradas as propriedades de resistência à fadiga.

O uso de modelos matemáticos como os desenvolvidos por Neuber [47] e Peterson [79], que avaliem o efeito de concentrações de tensões pela presença de defeitos na superfície do material, seria de muita utilidade para um melhor entendimento da possível redução ou não da vida em fadiga após os tratamentos químicos usados neste projeto.

6 CONCLUSÕES

- Os tratamentos químicos estudados atingiram os objetivos de alterar a rugosidade e a topografia das superfícies dos corpos-de-prova.
- A rugosidade provocada pelos tratamentos químicos não provocou alterações no comportamento à fadiga comparando com os corpos de prova polidos.
- Todos os corpos de prova fraturados apresentaram superfícies de fratura similares, com nucleação da trinca na superfície do corpo de prova.
- Tanto o Ti64-AFA como o Ti64-ACA, mostraram uma tensão limite de fadiga sem alteração em comparação aos materiais polidos. Esses resultados foram obtidos tanto com o método escalonado de tensões como com o “staircase”.
- O método de fadiga escalonado de tensões demonstrou ser uma ferramenta útil para estimar de forma preliminar e qualitativa a tensão limite de fadiga da liga Ti-6Al-4V ELI, usando um reduzido número de corpos de prova.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUTROS

- Realizar medições das tensões residuais na superfície dos corpos-de-prova antes e depois do tratamento químico.
- Estudar o efeito de concentrações de tensões na superfície do material tratado mediante modelos matemáticos.
- Estudar a resistência à fadiga de hastes femorais deTi-6Al-4V, tratadas na superfície com H_3PO_4 ou HCl e posteriormente com NaOH.
- Realizar tratamentos químicos similares sobre superfícies de titânio com modulo de elasticidade menor, como, por exemplo ligas β e analisar seu comportamento à fadiga.
- Devido à rugosidade e porosidade das superfícies tratadas, poderia se estudar o desempenho de estas na liberação controlada de fármacos como antibióticos e anti-inflamatórios.
- Estudar a influencia do tamanho de defeitos superficiais na redução da vida em fadiga.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] D. P. De Oliveira, *Tratamentos de superfície em Ti-CP , Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb visando a osseointegração de implantes : propriedades das superfícies e respostas osteoblásticas* *Tratamentos de superfície em Ti-CP , Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb visando a osseointegração de implantes*, Universidade Federal de Sao Carlos, 2013.
- [2] S. H. Teoh, *Fatigue of biomaterials: A review*, **Int. J. Fatigue**, vol. 22, pp. 825–837, 2000.
- [3] R. Del Pozo, Jose, Patel, *Infection Associated with Prosthetic Joints*, **N. Engl. J. Med.**, vol. 361, no. 8, pp. 787–794, 2009.
- [4] K. G. Neoh, X. Hu, D. Zheng, and E. T. Kang, *Balancing osteoblast functions and bacterial adhesion on functionalized titanium surfaces*, **Biomaterials**, vol. 33, no. 10, pp. 2813–2822, 2012.
- [5] Y. Li, C. Yang, H. Zhao, S. Qu, X. Li, and Y. Li, *New developments of ti-based alloys for biomedical applications*, **Materials (Basel)**, vol. 7, no. 3, pp. 1709–1800, 2014.
- [6] C. R. Schwartzmann, L. C. Boschin, R. Z. Gonçalves, A. K. Yépez, and L. De Freitas Spinelli, *New bearing surfaces in total hip replacement*, **Rev. Bras. Ortop.**, vol. 47, no. 2, pp. 154–159, 2012.
- [7] A. dos Santos, *Comportamento mecânico da liga Ti-6Al-4V com superfície modificada por laser de femtosegundo para uso biomédico*, Universidade Federal de São Carlos, 2012.
- [8] M. Niinomi, *Metals for Biomedical Devices*. 2010.
- [9] P. I. Branemark, U. Breine, B. Johansson, P. J. Roylance, H. Röckert, and J. M. Yoffey, *REGENERATION OF BONE MARROW*, *Cells Tissues Organs*, vol. 59. pp. 1–46, 1964.
- [10] M. Navarro, a Michiardi, O. Castaño, and J. a Planell, *Biomaterials in orthopaedics.*, **J. R. Soc. Interface**, vol. 5, no. July, pp. 1137–1158, 2008.
- [11] M. Geetha, a K. Singh, R. Asokamani, and a K. Gogia, *Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants - A review*, **Prog. Mater. Sci.**, vol. 54, no. 3, pp. 397–425, 2009.
- [12] Y. Oshida, *Bioscience and Bioengineering of Titanium Materials*. 2007.

- [13] M. Niinomi, *Fatigue characteristics of metallic biomaterials*, **Int. J. Fatigue**, vol. 29, pp. 992–1000, 2007.
- [14] X. Liu, P. K. Chu, and C. Ding, *Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications*, **Mater. Sci. Eng. R Reports**, vol. 47, no. 2004, pp. 49–121, 2004.
- [15] J. C. Williams and G. Lütjering, *Titanium*. 2002.
- [16] M. Long and H. J. Rack, *Titanium alloys in total joint replacement--a materials science perspective.*, **Biomaterials**, vol. 19, pp. 1621–1639, 1998.
- [17] T. W. Bauer and J. Schils, *The pathology of total joint arthroplasty*, **Skeletal Radiol.**, vol. 28, pp. 483–497, 1999.
- [18] T. Kokubo and S. Yamaguchi, *Bioactive Metals Prepared by Surface Modification: Preparation and Properties Tadashi*, vol. 52. **Springer New York**, 2011.
- [19] L. Jonášová, F. a. Müller, A. Helebrant, J. Strnad, and P. Greil, *Biomimetic apatite formation on chemically treated titanium*, **Biomaterials**, vol. 25, pp. 1187–1194, 2004.
- [20] R. Brånemark, P. I. Brånemark, B. Rydevik, and R. R. Myers, *Osseointegration in skeletal reconstruction and rehabilitation: a review.*, **J. Rehabil. Res. Dev.**, vol. 38, no. 2, pp. 175–181, 2001.
- [21] D. a Puleo and a Nanci, *Understanding and controlling the bone implant-interface*, **Biomaterials**, vol. 20, pp. 2311–21, 1999.
- [22] L. Le Guéhennec, a. Soueidan, P. Layrolle, and Y. Amouriq, *Surface treatments of titanium dental implants for rapid osseointegration*, **Dent. Mater.**, vol. 23, pp. 844–854, 2007.
- [23] F. M. He, G. L. Yang, Y. N. Li, X. X. Wang, and S. F. Zhao, *Early bone response to sandblasted, dual acid-etched and H₂O₂/HCl treated titanium implants: an experimental study in the rabbit*, **Int. J. Oral Maxillofac. Surg.**, vol. 38, pp. 677–681, 2009.
- [24] L. Salou, A. Hoornaert, G. Louarn, and P. Layrolle, *Acta Biomaterialia Enhanced osseointegration of titanium implants with nanostructured surfaces: An experimental study in rabbits*, vol. 11, pp. 494–502, 2015.
- [25] S. Ban, Y. Iwaya, H. Kono, and H. Sato, *Surface modification of titanium by*

- etching in concentrated sulfuric acid*, **Dent. Mater.**, vol. 22, pp. 1115–1120, 2006.
- [26] S. A. Cho and K. T. Park, *The removal torque of titanium screw inserted in rabbit tibia treated by dual acid etching*, **Biomaterials**, vol. 24, pp. 3611–3617, 2003.
- [27] J. S. Lu, *Corrosion of titanium in phosphoric acid at 250 °C*, **Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)**, vol. 19, no. 3, pp. 552–556, 2009.
- [28] A. Nagaoka, K. Yokoyama, and J. Sakai, *Evaluation of hydrogen absorption behaviour during acid etching for surface modification of commercial pure Ti, Ti-6Al-4V and Ni-Ti superelastic alloys*, **Corros. Sci.**, vol. 52, no. 4, pp. 1130–1138, 2010.
- [29] B. C. Yang, L. Gan, Z. S. Li, Y. Huang, Y. Qu, and X. D. Zhang, *Preparation of Bioactive Tantalum Metal via Anodic Oxidation Treatment*, **Key Eng. Mater.**, vol. 330–332, pp. 637–640, 2007.
- [30] X. Cui, H. M. Kim, M. Kawashita, L. Wang, T. Xiong, T. Kokubo, and T. Nakamura, *Preparation of bioactive titania films on titanium metal via anodic oxidation*, **Dent. Mater.**, vol. 25, pp. 80–86, 2009.
- [31] C. Yue and B. Yang, *Bioactive Titanium Surfaces with the Effect of Inhibiting Biofilm Formation*, **J. Bionic Eng.**, vol. 11, no. 4, pp. 589–599, 2014.
- [32] T. Kizuki, H. Takadama, T. Matsushita, T. Nakamura, and T. Kokubo, *Preparation of bioactive Ti metal surface enriched with calcium ions by chemical treatment*, **Acta Biomater.**, vol. 6, no. 7, pp. 2836–2842, 2010.
- [33] L. Jonášová, F. a Müller, A. Helebrant, J. Strnad, and P. Greil, *Hydroxyapatite formation on alkali-treated titanium with different content of Na⁺ in the surface layer.*, **Biomaterials**, vol. 23, no. 15, pp. 3095–101, 2002.
- [34] H. Takadama, H. Kim, T. Kokubo, and T. Nakamura, *An X-ray photoelectron spectroscopy study of the process of apatite formation on bioactive titanium metal*, **J. Biomed. Mater. Res.**, vol. 55, no. 2, pp. 185–193, May 2001.
- [35] H. M. Kim, F. Miyaji, T. Kokubo, and T. Nakamura, *Preparation of bioactive Ti and its alloys via simple chemical surface treatment.*, **J. Biomed. Mater. Res.**, vol. 32, pp. 409–417, 1996.

- [36] M. Wei, H. M. Kim, T. Kokubo, and J. H. Evans, *Optimising the bioactivity of alkaline-treated titanium alloy*, **Mater. Sci. Eng. C**, vol. 20, no. 1–2, pp. 125–134, 2002.
- [37] S. Yamaguchi, K. Akeda, K. Murata, N. Takegami, M. Goto, A. Sudo, T. Matsushita, and T. Kokubo, *Chemical and Heat Treatments for Inducing Bone-Bonding Ability of Ti-6Al-4V Pedicle Screw*, **Key Eng. Mater.**, vol. 631, pp. 225–230, 2014.
- [38] C. Leinenbach and D. Eifler, *Fatigue and cyclic deformation behaviour of surface-modified titanium alloys in simulated physiological media*, **Biomaterials**, vol. 27, no. 8, pp. 1200–1208, 2006.
- [39] F. Omidbakhsh, A. R. Ebrahimi, S. H. Mousavi, R. A. Khosroshahi, and S. Nazarpour, *Effect of oxygen boost diffusion treatment on fatigue behavior of Ti-4Al-2V alloy*, **Surf. Coatings Technol.**, vol. 205, no. 8–9, pp. 2954–2963, 2011.
- [40] A. Garcia, J. A. Spim, and C. A. dos Santos, *Ensaio dos materiais*. 2000.
- [41] A. F. Padilha, *Materiais de engenharia*, p. 349, 1997.
- [42] R. S. Teixeira, *Fadiga e Fratura de Materiais Metálicos: Aplicação para Componentes Estruturais Soldados.*, Universidade Federal de Minas Gerais, 2004.
- [43] B. Schwilling, C. Fleck, and D. Eifler, *Cyclic deformation behaviour of (a + b) titanium alloys under complex mechanical and physiological loading conditions*, vol. 93, 2002.
- [44] C. Leinenbach, B. Schwilling, and D. Eifler, *Cyclic deformation behaviour and fatigue induced surface damage of titanium alloys in simulated physiological media*, **Mater. Sci. Eng. C**, vol. 25, no. 3, pp. 321–329, 2005.
- [45] C. Leinenbach and D. Eifler, *Influence of oxidation treatment on fatigue and fatigue-induced damage of commercially pure titanium*, **Acta Biomater.**, vol. 5, no. 7, pp. 2810–2819, 2009.
- [46] ASTM, *A guide for fatigue testing and the statistical Analysis of fatigue data*, STP No.91A, 1963.
- [47] P. P. Milella, *Fatigue and Corrosion in Metals*. 2013.
- [48] International Organization for Standardization, *Metallic materials — Fatigue*

testing — Statistical planning and analysis of data. 2003.

- [49] a. R. Ebrahimi, F. Zarei, and R. a. Khosroshahi, *Effect of thermal oxidation process on fatigue behavior of Ti-4Al-2V alloy*, **Surf. Coatings Technol.**, vol. 203, no. 3–4, pp. 199–203, 2008.
- [50] R. A. Antunes and M. C. L. De Oliveira, *Corrosion fatigue of biomedical metallic alloys: Mechanisms and mitigation*, **Acta Biomater.**, vol. 8, no. 3, pp. 937–962, 2012.
- [51] S. Griza, M. Reis, Y. Reboh, a. Reguly, and T. R. Strohaecker, *Failure analysis of uncemented total hip stem due to microstructure and neck stress riser*, **Eng. Fail. Anal.**, vol. 15, pp. 981–988, 2008.
- [52] K. S. Chan, *Roles of microstructure in fatigue crack initiation*, **Int. J. Fatigue**, vol. 32, no. 9, pp. 1428–1447, 2010.
- [53] A. Vadiraj and M. Kamaraj, *Effect of surface treatments on fretting fatigue damage of biomedical titanium alloys*, **Tribol. Int.**, vol. 40, pp. 82–88, 2007.
- [54] T. S. Sudarshan, T. S. Srivatsan, and D. P. Harvey, *Fatigue processes in metals—role of aqueous environments*, **Eng. Fract. Mech.**, vol. 36, no. 6, pp. 827–852, 1990.
- [55] J. Schijve, *Fatigue of Structures and Materials.* 2004.
- [56] F. Potomati, *Comportamento em Fadiga da Liga Ti-6Al-4V para uso biomédico com superfícies modificadas*, 2011.
- [57] C. Leyens and M. Peters, *Titanium and Titanium Alloys.* 2003.
- [58] M. H. Aliabadi, *Advances in fatigue science and technology*, vol. 7, no. 3. 1990.
- [59] I. Apachitei, B. Lonyuk, L. E. Fratila-Apachitei, J. Zhou, and J. Duszczuk, *Fatigue response of porous coated titanium biomedical alloys*, **Scr. Mater.**, vol. 61, no. 2, pp. 113–116, 2009.
- [60] L. Pazos, P. Corengia, and H. Svoboda, *Effect of surface treatments on the fatigue life of titanium for biomedical applications*, **J. Mech. Behav. Biomed. Mater.**, vol. 3, no. 6, pp. 416–424, 2010.
- [61] M. Baleani, M. Viceconti, and A. Toni, *The effect of sandblasting treatment on endurance properties of titanium alloy hip prostheses*, **Artif. Organs**, vol. 24, no. 4, pp. 296–299, 2000.

- [62] L. C. Campanelli, L. T. Duarte, P. S. C. P. da Silva, and C. Bolfarini, *Fatigue behavior of modified surface of Ti-6Al-7Nb and CP-Ti by micro-arc oxidation*, **Mater. Des.**, vol. 64, pp. 393–399, 2014.
- [63] F. Potomati, E. J. Giordani, L. T. Duarte, N. G. De Alcântara, and C. Bolfarini, *Fatigue behavior and physical characterization of surface-modified Ti-6Al-4V ELI alloy by micro-arc oxidation*, **Mater. Res.**, vol. 15, no. 2, pp. 305–311, 2012.
- [64] ASTM, *Standard Practice for Conducting Force Controlled Constant Amplitude Axial Fatigue Tests of Metallic Materials*, **Test**, vol. 03, pp. 4–8, 2002.
- [65] W. C. ASTM International, *ASTM Standard F136 - 12, Standard Specification for Wrought Titanium-6Aluminum-4Vanadium ELI (Extra Low Interstitial) Alloy for Surgical Implant Applications*, pp. 6–10, 2012.
- [66] A. Heiskanen and J. Emnéus, *Applications of Electrochemistry and Nanotechnology in Biology and Medicine I*, vol. 52. 2011.
- [67] D. P. Oliveira, a. Palmieri, F. Carinci, and C. Bolfarini, *Gene expression of human osteoblasts cells on chemically treated surfaces of Ti-6Al-4V-ELI*, **Mater. Sci. Eng. C**, vol. 51, pp. 248–255, 2015.
- [68] W. Becker, B. E. Becker, A. Ricci, O. Bahat, E. Rosenberg, L. F. Rose, M. Handelsman, and H. Israelson, *A Prospective Multicenter Clinical Trial Comparing One- and Two-Stage Titanium Screw-Shaped Fixtures with One-Stage Plasma-Sprayed Solid-Screw Fixtures*, **Clin. Implant Dent. Relat. Res.**, vol. 2, no. 3, pp. 159–165, Jul. 2000.
- [69] P. M. Brett, J. Harle, V. Salih, R. Mihoc, I. Olsen, F. H. Jones, and M. Tonetti, *Roughness response genes in osteoblasts*, **Bone**, vol. 35, pp. 124–133, 2004.
- [70] C. F. Yao, D. X. Wu, Q. C. Jin, X. C. Huang, J. X. Ren, and D. H. Zhang, *Influence of high-speed milling parameter on 3D surface topography and fatigue behavior of TB6 titanium alloy*, **Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)**, vol. 23, no. 3, pp. 650–660, 2013.
- [71] S. a Hacking, P. Boyraz, B. M. Powers, E. Sen-Gupta, W. Kucharski, C. a Brown, and E. P. Cook, *Surface roughness enhances the osseointegration of titanium headposts in non-human primates.*, **J. Neurosci. Methods**, vol.

- 211, no. 2, pp. 237–44, 2012.
- [72] R. Pollak, A. Palazotto, and T. Nicholas, *A simulation-based investigation of the staircase method for fatigue strength testing*, **Mech. Mater.**, vol. 38, no. 12, pp. 1170–1181, 2006.
- [73] C. Fu, W. Tian, K. Yang, M. Yu, and J. Liu, *Effects of sodium tartrate anodizing on fatigue life of TA15 titanium alloy*, **Chinese J. Aeronaut.**, vol. 28, no. 4, pp. 1281–1286, 2015.
- [74] V. Madina and I. Azkarate, *Compatibility of materials with hydrogen. Particular case: Hydrogen embrittlement of titanium alloys*, **Int. J. Hydrogen Energy**, vol. 34, no. 14, pp. 5976–5980, 2009.
- [75] K. Yokoyama, T. Ogawa, K. Asaoka, and J. Sakai, *Susceptibility to delayed fracture of alpha-beta titanium alloy in fluoride solutions*, **Corros. Sci.**, vol. 47, no. 7, pp. 1778–1793, 2005.
- [76] G. F. Pittinato and W. D. Hanna, *Hydrogen in ?? transformed Ti-6Al-4V*, **Metall. Trans.**, vol. 3, no. 11, pp. 2905–2909, 1972.
- [77] I. Apachitei, A. Leoni, A. C. Riemslog, L. E. Fratila-Apachitei, and J. Duszczuk, *Enhanced fatigue performance of porous coated Ti6Al4V biomedical alloy*, **Appl. Surf. Sci.**, vol. 257, no. 15, pp. 6941–6944, 2011.
- [78] ASM International. Handbook, *ASM Handbook: Volume 12: Fractography*, **Met. Handb.**, vol. 2, p. 857, 1998.
- [79] W. D. Pilkey and D. F. Pilkey, *Peterson ' S Stress Peterson ' S Stress Concentration*. **JOHN WILEY & SONS, INC**, 2008.