

## CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE REVESTIMENTO DE TITÂNIA APLICADO POR ASPERSÃO TÉRMICA A PLASMA EM LIGA Ti-6Al-4V PARA APLICAÇÃO EM IMPLANTES

Fernando de A. Gonçalves<sup>1</sup>; Carmo Roberto P. Lima<sup>3,4</sup>; Cecília A.C Zavaglia.<sup>2,4</sup>

<sup>1</sup>Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Pará-IFPA, Belém (PA), Brasil

<sup>2</sup>Departamento de Materiais da Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP, Campinas (SP), Brasil

<sup>3</sup>Universidade São Francisco, Itatiba (SP), Brasil; <sup>4</sup> INCT- BIOFABRIS, Campinas ( SP) Brasil

Rua São Paulo, 132, Cj. Residencial MAREX, Belém-Pará, CEP:66.617-050, E-mail:

fernandogoncalves1@yahoo.com.br; fernando.goncalves@ifpa.edu.br

### RESUMO

*A necessidade de melhorar as características superficiais da liga Ti-4Al-6V usada em implantes, levou a pesquisas no sentido da modificação da superfície dos implantes através da deposição de revestimentos cerâmicos resistentes à corrosão, ao desgaste e biocompatíveis. Neste trabalho foi estudado a interface metal/cerâmica da liga (Ti-6Al-4V) revestida por aspensão térmica à plasma com titânia sem e com tratamento térmico a vácuo para aplicação em implantes. A cerâmica utilizada neste trabalho é uma cerâmica biocompatível, osseointegrável e bastante utilizada para revestir implantes. Para a caracterização foram utilizadas as técnicas de DRX, MEV, análise de porosidade e rugosidade. Como resultados, verificou-se melhoria das características microestruturais do revestimento com o uso do tratamento térmico a vácuo após deposição, tendo-se observado a redução do nível de tensões internas, de fases amorfas e consequente melhoria da cristalinidade pela transformação de óxido de titânio metaestável para estável.*

Palavras-chave: adesão – aspensão térmica a plasma – revestimento de titânia – liga de titânio.

### INTRODUÇÃO

Uma das áreas da Ciência e Engenharia de Materiais que tem crescido muito nos últimos tempos e despertado atenção por parte dos profissionais do ramo é a da Engenharia de Superfícies. Este crescimento e interesse se devem principalmente a dois fatores. O primeiro tem sido o desenvolvimento de novas técnicas de revestimento ou mesmo a melhoria de técnicas antigas as quais propiciam características aos revestimentos que não eram conseguidas anteriormente, em relação a, morfologia, composição, estrutura, adesão, propriedades químicas, ópticas e eletrônicas. A segunda razão para o crescimento desta área é o

reconhecimento por parte dos engenheiros e cientistas de materiais que a superfície é a parte importante de vários componentes de engenharia e que na superfície ocorre falhas seja por desgaste, fadiga ou corrosão.

Revestimentos podem ser preparados por vários métodos físicos ou químicos, dentre estes métodos a aspersão térmica a plasma atmosférico é uma técnica de recobrimento a seco bem sucedida e versátil devido à gama de materiais que permitem serem depositados, como metais, cerâmicos e polímeros. O processo de aspersão térmica é amplamente empregado na aplicação de revestimento por óxidos. Uma vez que este processo acontece em altas temperaturas, onde partículas fundidas ou semi-fundidas aderem ao substrato pode ocorrer fusão localizada. Ela é reconhecida também pelo seu baixo impacto ambiental se comparada aos processos por via úmida.

Um melhor conhecimento das coberturas passa necessariamente pela sua correta caracterização. Dentre as formas de análise se destacam a DRX, MEV, análise de porosidade e rugosidade, todos eles relativamente comuns em trabalhos científicos de aspersão térmica.

As biocerâmicas mais utilizadas para revestimento, com sucesso, são as de fosfato de cálcio ( Hidroxiapatita - HA, beta- fosfato tricálcico [ $\beta$ -TCP] e uma mistura dessas duas fases - BFC) (1), (2) e (3). A adesão dessas biocerâmicas ao tecido ósseo é bastante discutida na literatura (4), (5), (6) e (7) tendo um bom desempenho.

Neste trabalho foi estudado a adesão metal/cerâmica em implantes revestidos por aspersão térmica à plasma (ATP) com cerâmica, mais especificamente liga de titânio (Ti-6Al-4V) (8) revestida com titânia (TiO<sub>2</sub>) sem e com tratamento térmico a vácuo, com o intuito de verificar uma possível melhoria nessa adesão. A cerâmica utilizada neste trabalho foi a titânia, uma vez que é uma cerâmica biocompatível e osseointegrável e bastante utilizada para revestir implantes. Para a execução do trabalho foram confeccionados diversos corpos de prova, os quais foram revestidos por titânia por aspersão térmica à plasma, tratados termicamente e caracterizados segundo procedimentos contidos em normas e trabalhos científicos correlacionados que norteiam o assunto proposto.

A liga Ti6Al4V, desenvolvida para uso espacial, tem sido usada com sucesso como biomaterial com aplicação nos campos da odontologia e ortopedia. As características da liga Ti-6Al-4V que a tornaram um material interessante são sua boa

resistência à corrosão em meio biológico, combinado com um excelente grau de biocompatibilidade.

O revestimento das ligas de titânio por óxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) pode atuar como uma barreira química para os íons lixiviados da superfície metálica da liga, além de ser um bom osseocondutor.

Espera-se com isto, contribuir para a aquisição de "know how" do processo de aspensão térmica a plasma para o desenvolvimento de revestimentos de titânia para aumentar a bioatividade, cujo objetivo é acelerar o processo de osseointegração e facilitar a adesão revestimento/substrato. A viabilidade para se produzir biomateriais para implantes de excelente qualidade e com características equivalentes aos que hoje são importados devem ser ainda a nossa meta.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Materiais

O material utilizado como substrato foi a liga Ti-6Al-4V (ASTM F136- grau 5), adquirida no mercado e caracterizada para verificação da composição química e microestrutura. Os substratos tiveram o formato retangular conforme norma ASTM C1161-02, ou seja, pequenas chapas de aproximadamente 3,3 x 5,0 x 50,0mm, com a deposição sendo realizada na maior superfície.

O substrato foi preparado da seguinte forma:

- Corte co disco abrasivo em ISOMET 2000, da Buehler, tendo água como fluido de corte;
- Limpeza com solvente orgânico (Acetona) para retirar óleos e graxas;
- Jateamento com alumina para promover rugosidade;
- Limpeza com jato de ar comprimido para retirar a alumina sobre a superfície jateada.

Os pós de titânia ( $\text{TiO}_2$ ) utilizado nos revestimentos foram o Metco 102, fornecida pela Sulzer Metco (USA). O tamanho de partículas deste pó, comercializado para aplicações em aspensão à plasma , está na faixa de 7,8 a 88 $\mu\text{m}$  (valor nominal).

## Aspersão Térmica à Plasma

Na deposição do pó de titânia foi utilizado um equipamento de aspersão térmica a plasma (Plasma-Spray) para produzir os revestimentos que, posteriormente, foram caracterizados. Estes revestimentos foram realizados no Laboratório de Aspersão Térmica a Plasma do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMA) da Faculdade de Engenharia Mecânica (FEM) da UNICAMP, sendo o equipamento a pistola de aspersão térmica a plasma METCO modelo 3MBII. Os revestimentos foram aplicados manualmente em passes.

Previamente à deposição foi feito o pré-aquecimento do substrato com a própria tocha para então realizar a deposição do revestimento. Optou-se, neste trabalho, pela seleção de parâmetros fornecidos pela METCO, que tem esses valores já estudados e os recomenda a seus clientes.

## Tratamento Térmico

O tratamento térmico ocorreu à 850°C durante 3h e foi realizado com objetivo de alívio de tensões residuais inerentes ao processo ATP e concomitantemente melhorar a adesão metal/cerâmica. O forno é composto por um sistema de alto vácuo que chega a  $10^{-6}$ Torr. A peça a ser tratada fica imersa em um plasma de argônio até atingir a temperatura desejada, que pode ir desde a temperatura ambiente até por volta de 2.000°C. O plasma é estabelecido através de uma fonte de alta tensão DC negativa, que pode chegar até 10.000Volts. O sistema (forno) foi projetado e construído no Instituto de Física da Unicamp (IFGW).

## Caracterização

A caracterização foi realizada antes e após o tratamento térmico, para avaliar o seu efeito, e foram utilizadas as técnicas de DRX, MEV, análise de porosidade e rugosidade.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Difração de raios X

Os espectros de difração de raios X da liga revestida com titânia sem tratamento térmico e com tratamento térmico são apresentados nas fig. 1 e fig. 2, respectivamente. Comparando-se as duas figuras pode-se notar que houve melhoria de cristalinidade com o tratamento térmico, ou seja, o cristal tende a ser mais perfeito ou mais ordenado, tendendo recuperar sua cristalinidade. Observa-se ainda a redução significativa e quase imperceptível da fase metaestável anatase e da fase amorfa.

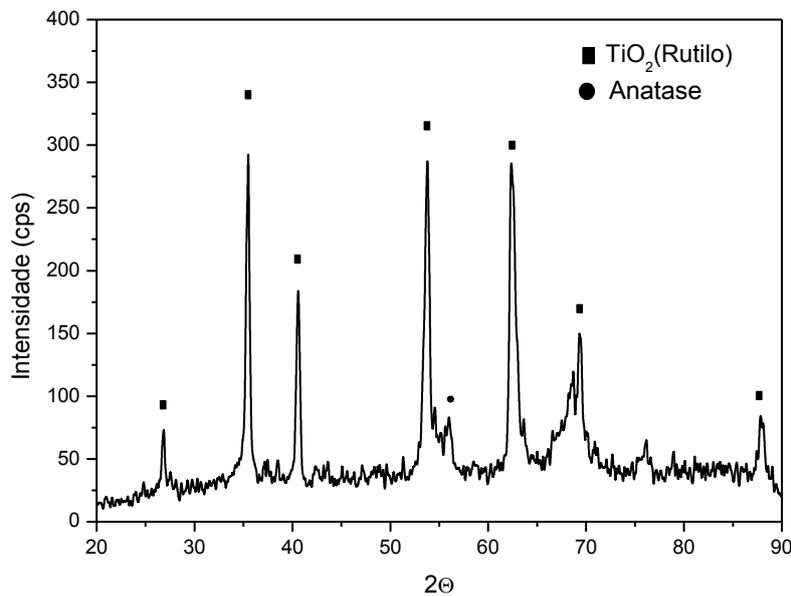


Figura 1. Difratoograma do revestimento sem tratamento térmico.

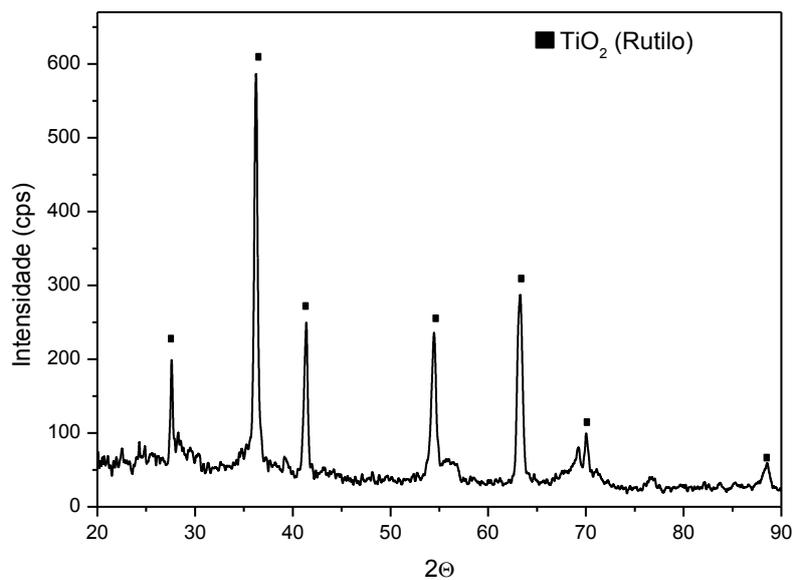


Figura 2. Difratoograma do revestimento com tratamento térmico.

### Microscopia eletrônica de varredura

A figura 3 mostra a micrografia do revestimento, vista de topo, nela é possível observar o espalhamento das partículas durante o processo de aspersão térmica a plasma. Como a superfície do substrato inicialmente estava rugosa, devido ao jateamento com alumina, o espalhamento das partículas não é uniforme, isso vai se repetindo nas camadas posteriores, por isso os agregados parecem bastante irregulares, acompanhando mais ou menos a rugosidade inicial do substrato, também é possível observar a presença de microtrincas. Segundo Lima <sup>(9)</sup> as trincas paralelas ao substrato são defeitos muito graves e devem ser evitados, sua presença compromete a integridade do revestimento.

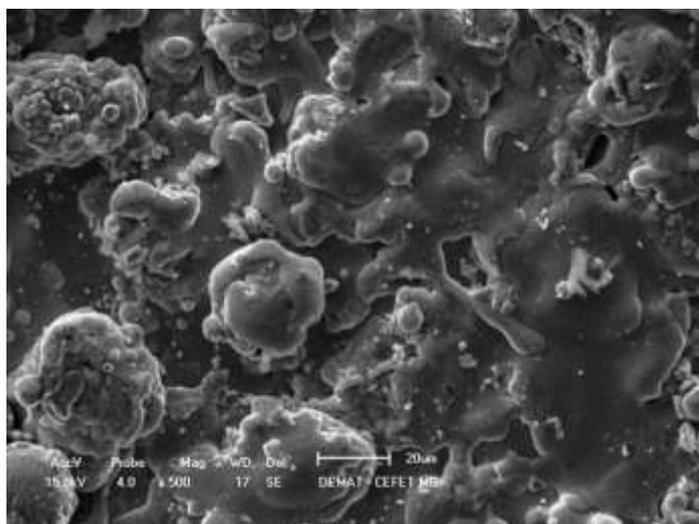


Figura 3. Micrografia eletrônica de varredura da superfície do revestimento de titânio.

A Tabela 1. apresenta a composição química por EDS dos revestimentos tratado e não tratado termicamente em dois pontos distintos situados na região central dos mesmos como indicado na fig. 4. Como pode ser observado não foi detectada a presença de Al e V, nos referidos pontos, portanto não ocorreu difusão desses elementos para a superfície, nas condições de tratamento (850º por 3h). Observa-se ainda, na Tabela 1.1, o aumento do percentual de titânio e decréscimo significativo do oxigênio, devido a transformação da fase  $Ti_8O_{15}$  (menos estável) para fase  $TiO_2$  de maior estabilidade, com liberação de  $O_2$ , fato desejável, pois a presença do oxigênio intersticial afeta a coesão do revestimento e conseqüentemente a resposta biológica.

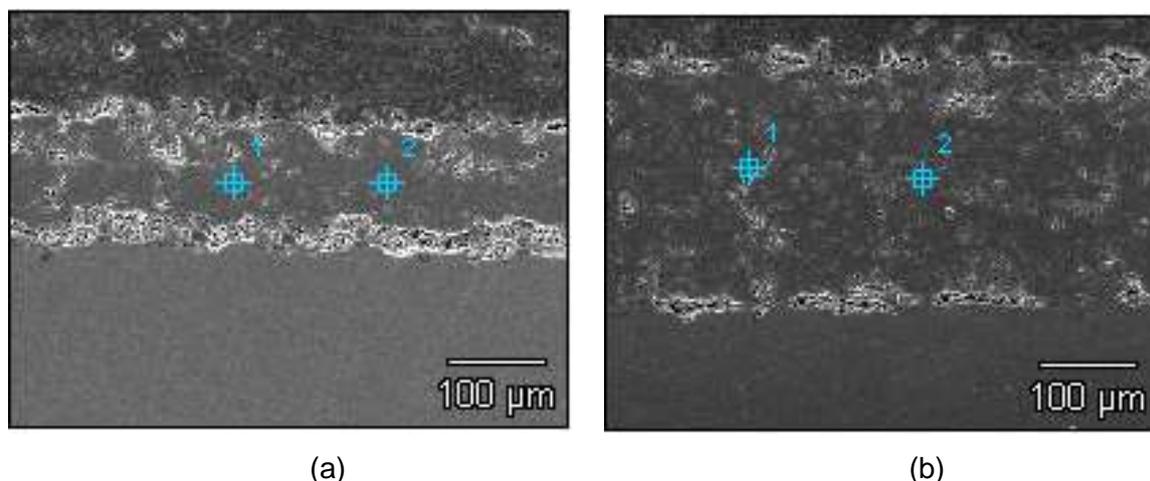


Figura 4. Micrografia eletrônica de varredura do revestimento de titânia identificando os pontos de análise EDS: a) sem tratamento térmico e b) com tratamento térmico.

Tabela 1. Composição química dos revestimentos, % em massa (análise por EDS).

Posições nos revestimentos	O	Ti	Al	V
Não Tratado termicamente_ ponto1	31,50	68,50	---	---
Não Tratado termicamente _ ponto2	30,92	69,08	---	---
Tratado termicamente _ ponto1	18,53	81,47	---	---
Tratado termicamente _ ponto2	20,51	79,49	---	---

### Porosidade

Os revestimentos depositados de apresentaram porosidade relativamente baixa, inferior à 6%. Os valores de porosidade dos revestimentos não tratadas e que sofreram tratamento térmico posterior à deposição estão apresentados na tabela 2, observa-se que não houve modificação significativa da porosidade após o tratamento térmico, o que era esperado, estes resultados estão próximos aos obtidos Lima<sup>(9)</sup> em revestimentos de WC-Co 4,2%, CrC<sub>2</sub>-NiCr 4,9%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4,6% e Cr<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 4,0%.

Tabela 2. Resultados da análise da porosidade (%).

<b>Medidas</b>	<b>Não tratada (NT)</b>	<b>Tratada termicamente (TT)</b>
1	5,07	4,02
2	4,32	4,66
3	5,10	4,89
4	4,22	6,25
5	6,18	5,50
6	5,18	4,12
7	6,07	4,33
8	4,29	4,71
9	5,90	5,01
10	4,50	4,09
Média	5,08	4,76
Desvio padrão	0,76	0,70

### Rugosidade

Como pode ser observado na tabela 3, que apresenta os valores da rugosidade superficial do substrato jateado e do revestimento com e sem tratamento térmico, os valores de rugosidade dos revestimentos tratados ou não termicamente estão muito próximos, não importando o pós-tratamento, no entanto foi verificado aumento significativo em relação a rugosidade do substrato, fato desejável para adesão celular.

Fernandes<sup>(10)</sup>, encontrou rugosidades superficiais de HA aplicada através de aspensão térmica a plasma na faixa de 4,19 a 4,57 $\mu$ m, Silva<sup>(11)</sup> encontrou o valor médio de (4,23 $\pm$ 0,46) $\mu$ m nas amostras de aço inoxidável revestidas com HA e Lima<sup>(12)</sup> obteve valores de (4,50 $\pm$ 0,01) $\mu$ m em liga Ti-13Nb-13Zr revestida com HA, todos os autores utilizaram parâmetros de deposição semelhantes aos utilizados

neste trabalho. Os resultados da rugosidade são semelhantes apesar dos materiais serem diferentes.

Tabela 3. Parâmetro de rugosidade superficial.

Material	Ra ( $\mu\text{m}$ )
Substrato apenas jateado	2,8 $\pm$ 0,6
Revestimento sem tratamento térmico	4,6 $\pm$ 0,4
Revestimento com tratamento térmico	4,5 $\pm$ 0,5

## CONCLUSÕES

Foram obtidos revestimentos com porosidade relativamente baixa (abaixo de 6%), praticamente sem trincas e com boa adesão na interface da camada revestida sobre o substrato, observado por microscopia eletrônica de varredura e pelos ensaios de porosidade e rugosidade.

O tratamento térmico posterior ao revestimento foi benéfico nesse material estudado, devido ao alívio das tensões residuais do revestimento, recristalização de fases amorfas e redução de oxigênio. Isso foi evidenciado através dos resultados das análises de DRX e MEV.

O sistema Ti-6Al-4V/TiO<sub>2</sub> é promissor como material de implante, pois o nível de porosidade e perfil de rugosidade da superfície formada apresenta uma morfologia que deve favorecer o contato e a fixação de células ósseas que necessitam de pontos de ancoragem para sua estabilização e formação de tecido ósseo, ou seja, provavelmente favorecerá a osseointegração.

## REFERÊNCIAS

- (1) DOROZHKIN, S.V. Review- "Calcium Orthophosphates as Bioceramics: State of Art", Journal of Functional Biomaterials, pp. 22-107, 2010.
- (2) CARRADO, A. "Structural, Microstructural and Residual Stress Investigations of Plasma Sprayed Hydroxiapatite on Ti-6Al-4V", ACS Appl. Materials Interfaces, (2), pp. 561-565, 2010.
- (3) BEST, S.M., PORTER, A.E., THIAN, E.S. and HUANG, J. " Bioceramics: Past, Present and for the Future", Journal of the European Ceramic Society, Vol. 28, Issue 7, pp. 1319- 1327, 2008.

- (4) NARAYANAN, I.R., SESHADRI, S.K., KWON, T.Y. and KIM, K.H. “ Calcium phosphate-based coatings on titanium and its alloys, Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials, Vol. 85B, (1), pp 279-299, 2008.
- (5) DUDEK, A. “Investigations of Microstructure and Properties in Bioceramic Coatings Used in Medicine” , Archives of Metallurgy and Materials, Vol. 56, Issue 1, pp 135-140, 2011.
- (6) PULEO, D.A., NANCI, A. “ Understanding and Controlling the Bone-Implant Interface”, Biomaterials, 20, pp. 2311-2321, 1999.
- (7) QUARANTA, A., IEZZI, G., SCARANO, and PIATTELLI, A. “A Histomorphometric Study of Nanothickness and Plasma-Sprayed Calcium–Phosphorous-Coated Implant Surfaces in Rabbit Bone”, Journal of Periodontology, Vol. 81, No. 4, pp. 556-561, 2010.
- (8) AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, PHILADELPHIA. ASTM F 136: Standard Specification for Ti-6Al-4V alloy casting for surgical implants, 2008. p 1108-88
- (9) LIMA, CARMO R. PELLICIARI DE. Caracterização de Coberturas Depositadas por Aspersão Térmica a Plasma. Tese de Doutorado, FEM - UNICAMP, 2001.
- (10) FERNANDES, BEATRIZ LUCI. Técnica de Nanorisco para Análise de Adesão de Revestimento de HA, Depositada Através de Aspersão por Plasma, sobre Liga de Titânio. Tese de Doutorado, FEM - UNICAMP, 1999.
- (11) SILVA S. N., Avaliação in vitro e in vivo de um fosfato de cálcio bifásico e seu uso para aplicação em recobrimentos sobre substratos de aço inox (AISI 316L) e da liga Ti-6Al-4V, Belo Horizonte, Mg. Tese de Doutorado em Engenharia Metalúrgica. Universidade Federal de Minas Gerais, 208p, 2003.
- (12) LIMA, PETRÔNIO MEDEIROS. Caracterização de Revestimentos de Hidroxiapatita Depositadas por Aspersão Térmica a Plasma sobre a Liga Ti-13Nb-13Zr para Aplicação em Implantes Dentários. Tese de Doutorado, FEM - UNICAMP, 2004.

## **MICROSTRUCTURAL CHARACTERIZATION OF TITANIA COATING APPLIED BY PLASMA THERMAL SPRAYING IN A Ti-6Al-4V ALLOY FOR IMPLANTS APPLICATION**

### **ABSTRACT**

The requirement for superficial characteristics improvement of the Ti-4Al-6V alloy used in implants to implants surfaces modification researches through ceramic coatings deposition, corrosion and wear resistant and biocompatible. In this paper it was studied titanium alloy (Ti-6Al-4V) metal/ceramic interface lined by plasma thermal spraying with titania with and without vacuum thermal treatment for implants application. Titania ceramic was used in this paper, once it is biocompatible, osseous integrated and it is large used for implants lining. For interface characterization it was used DRX and MEV techniques, porosity and roughness analysis. As results, improvements in lining microstructure characteristics using vacuum thermal treatment after deposition were verified, and also a decrease in internal stresses level, reduction of amorphous phases e consequent crystallinity improvement by titanium oxide transformation from metastable into stable.

Keywords: accession – plasma thermal spraying – titania coating – titanium alloy.