



COMPORTAMENTO MECÂNICO MICRO-ESTRUTURAL DOS NANOTUBOS DE TiO_2 FORMADOS NA SUPERFÍCIE DA LIGA Ti35Nb5Ta APÓS ANODIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

MICRO-STRUCTURAL MECHANICAL BEHAVIOR OF TiO_2 NANOTUBES FORMED ON THE SURFACE OF THE ALLOY Ti35Nb5Ta AFTER ANODIZING ELECTROCHEMISTRY

Jéssica B. Serra¹, Ramaiany C. Mesquita², João M. S. Nunes¹, Leandro F. Lima¹
Samuel F. Rodrigues¹, Francisco C. C. S. Salomão³, Eden S. Silva¹

1 - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais - PPGEM, Instituto Federal de
Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão – IFMA, São Luis, MA, Brasil.

2 - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais – PPGCM, Universidade
Federal do Piauí – UFPI, PI, Brasil.

3 – Universidade Estadual do Ceará – UECE, Ceará, Brasil
jessicaserra@acad.ifma.edu.br

RESUMO

O uso do titânio e suas ligas em aplicações biomédicas, diversificou o mercado de dispositivos metálicos médicos como biomateriais. Além de suas excelentes propriedades mecânicas, elevada biocompatibilidade, alta resistência à corrosão, este estudo analisou a influência do processo de anodização eletroquímica no comportamento mecânico-estrutural dos nanotubos de TiO_2 obtidos na superfície da liga Ti35Nb5Ta . As amostras foram homogeneizadas e solubilizadas acima da temperatura β -transus, seguindo para análise por microscopia óptica (MO), difração de raios X (DRX), fluorescência de raio X (FRX) e determinação do diagrama de fases via ThermoCalc. Posteriormente, avaliou-se a microdureza Vickers (HV) e o módulo de elasticidade (E) da liga. As amostras foram submetidas ao processo de anodização eletroquímica, em solução eletrolítica composta por ácido fluorídrico (HF) a 0,3%, e elevação da voltagem até atingir a tensão desejada, sintetizando os nanotubos altamente ordenados em camadas na superfície da liga. Após a anodização realizou-se caracterizações para microanálise composicional da liga e dos nanotubos por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) e microscopia de força atômica (AFM), avaliando a distribuição morfológica, rugosidade, dimensões e propriedades dos nanotubos. As técnicas aplicadas evidenciaram a fase β (CCC), a composição química de 59,40%Ti, 33,70%Nb, 4,78%Ta de acordo com os diagramas de fase calculados via Thermo-Calc, onde a adição de Nb e Ta estabilizam a fase β na liga. Além disso, a determinação dos aspectos físicos-mecânicos de microdureza e módulo de elasticidade por AFM permitiram medir e mapear os nanotubos anodizados sem danos a estrutura, modificando de forma positiva suas propriedades.

Palavras-chave: Ligas de titânio; Nanotubos; Anodização eletroquímica; Propriedades mecânicas; Modulo de Elasticidade;

ABSTRACT

The use of titanium and its alloys in biomedical applications has diversified the market for medical metal devices as biomaterials. In addition to its excellent mechanical properties, high biocompatibility, high corrosion resistance, this study analyzed the influence of the electrochemical anodizing process on the mechanical-structural behavior of TiO nanotubes; obtained on the surface of Ti35Nb5Ta alloy. The samples were homogenized and solubilized above the B-transus temperature, followed by analysis by optical microscopy (OM), X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF) and determination of the phase diagram via ThermoCalc. The samples were subjected to the electrochemical anodizing process, in an electrolytic solution composed of 0.3% hydrofluoric acid (HF), and the voltage was raised until the desired voltage was reached, synthesizing the highly ordered nanotubes in layers on the surface of the alloy. After anodizing, characterizations were performed for compositional microanalysis of the alloy and nanotubes by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and atomic force microscopy (AFM), evaluating the morphological distribution, roughness, dimensions and properties of the nanotubes. The techniques applied showed the B phase (CCC), the chemical composition of 59.40%Ti, 33.70%Nb, 4.78%Ta according to the phase diagrams calculated via Thermo-Calc, where the addition of Nb and Ta stabilize the B phase in the alloy. In addition, the determination of the physical-mechanical aspects of microhardness and modulus of elasticity by AFM allowed the measurement and mapping of the anodized nanotubes without damage to the structure, positively modifying their properties.

Keywords: Titanium alloys; Nanotubes; Anodizing electrochemistry; Mechanical properties; Elastic Modulus;

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento das ligas de titânio com alto percentual de elementos betagênicos exibem grande potencial inovador quando aplicados aos biomateriais. Porém, estudos recentes mostram alguns efeitos citotóxicos de alguns elementos em longo prazo, em especial o alumínio e o vanádio, que tem sido associado com desordens neurológicas [1,2]. Outro problema está associado com a grande diferença entre os módulos de elasticidade das ligas utilizadas comercialmente (em torno de 100 GPa) e do osso cortical (em torno de 30 GPa) [3].

Os mesmos estudos indicam que o contato osso-implante favorece a liberação de íons metálicos acelerando o processo de corrosão-desgaste da peça, devido os fluidos biológicos serem eletrólitos agressivos com alto índice de falhas e complicações, ocasionando a perda óssea devido a diferença do módulo de elasticidade. Para isso, o tratamento de superfícies por anodização eletroquímica tem sido uma opção eficaz, possibilitando uma mudança estrutural, composicional e morfológica dos revestimentos de óxido, alterando parâmetros de elasticidade, dureza e porosidade do material, aperfeiçoando a relação da interface tecido-metal. Essa alteração propicia o surgimento dos nanotubos, superfícies nanoestruturadas, auto-organizadas, definidas e alinhadas perpendicularmente, formando uma camada passiva de óxido, potencializando as propriedades mecânicas e microestruturais controlando a solubilidade, os sistemas de deslizamento e o refinamento de grãos.

Este filme passivo, resultado da anodização, possui normalmente poucos nanômetros de espessura e diferentes óxidos podem estar presentes, a depender dos elementos de liga, no entanto, o óxido de titânio (TiO₂) é considerado um dos mais estáveis [4]. Nesse contexto, as pesquisas com biomateriais mantêm como foco o desenvolver uma nova geração de ligas, com melhor compatibilidade, ausência de toxicidade e menor módulo de elasticidade. Alguns estudos associam a liberação de íons vanádio e alumínio a efeitos citotóxicos, neuropatias periféricas, osteomalácia e desordens neurológicas como Alzheimer, enquanto avaliações das propriedades mecânicas demonstram que a diferença entre o módulo de elasticidade do titânio

comercialmente puro (~100-110 GPa), da liga Ti-6Al-4V (~110 GPa) e do osso cortical (~10-30 GPa) pode comprometer a transferência de carga ao osso adjacente, ocasionando eventual falha do implante [5,6].

Nessa pesquisa procura-se caracterizar o comportamento mecânico-microestrutural da liga Ti35Nb5Ta por microscopia óptica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), submetida a processo de anodização eletroquímica, seguido do cálculo do diagrama de fase via Thermocalc, avaliando a %Nb e %Ta na formação, distribuição e estabilidade da fase β com a temperatura de transformação e mudanças estruturais e microestruturais por difração de raio-x, fluorescência de raio-x e microanálise por EDS. Após são realizados ensaios de microdureza e módulo de elasticidade (E) da liga solubilizada. Por fim, espera-se validar a formação de proteção e adesão das superfícies com biofilmes nanoestruturados, investigando a distribuição morfológica dos nanotubos formados na superfície usando a técnica de microscopia de força atômica (AFM). Essa pesquisa de otimização na caracterização mecânica-microestrutural da fase β com biofilme nanoestruturado avança em termos de funcionalidade de superfícies anodizadas, justificada pela complexidade da interface, pois devido as irregularidade e interações, não há modelos simples e verificados, no entanto é o principal meio de interação osso-implante.

MATERIAIS E MÉTODOS

Processo de fabricação da Liga Ti35Nb5Ta

Essa liga é composta principalmente por titânio (Ti), nióbio (Nb) e tântalo (Ta) nas proporções descritas na tabela abaixo.

Tabela 1: Composição dos metais utilizados para obtenção da liga Ti35Nb5Ta

METAL	GRAU DE PUREZA (%)	PROCEDÊNCIA	DECAPAGEM QUÍMICA
Ti	99,84	Titânio Brasil Ltda	90 ml HNO ₃ , 30 ml HF
Nb	99,9	CBMM	50 ml H ₂ O SO ₄ , 20 ml HNO ₃ , 20 ml HF
Ta	99,9	Alfa Aesar	50 ml H ₂ O SO ₄ , 20 ml HNO ₃ , 20 ml HF

Os lingotes da liga Ti35Nb5Ta foram produzidos num forno de fusão à arco com elementos de alta pureza, segundo a norma ASTM F-6706. Os metais foram decapados e previamente cortados de forma a caber no interior do cadinho de cobre do forno de arco voltaico para posterior fusão, sendo utilizada guilhotina manual ou tesoura para corte das chapas. Tratadas termicamente a 1000°C por 24h para homogeneização e laminadas a temperatura de 1000°C, resfriado em água posteriormente. Sob a forma de placas com espessura de 4,0 mm, as ligas foram cortadas e em seguida homogeneizadas a 1000°C por 1h sob atmosfera de argônio, acima da β -transus seguido de têmpera.

Encapsulados em tubo de quartzo sob atmosfera de argônio e tratados termicamente a 1000°C por 12h seguidos de resfriamento. Os lingotes forma deformados a quente por forjamento rotativo a 1000°C, até atingir a forma de barras cilíndricas com 12 mm de diâmetro sob resfriamento do ar. As barras cilíndricas forma seccionadas, obtendo-se discos com espessura de 1,5 mm e 10 mm de diâmetro. Os discos foram solubilizados em forno com atmosfera controlada de argônio a 900°C por 1h seguido de têmpera e procedimento metalográfico padrão.

Anodização Eletroquímica

Para o processo na liga Ti35Nb5Ta utilizou-se uma célula composta numa célula composta por dois eletrodos imersos num eletrólito, um eletrodo de platina puro (catodo), e um cachimbo para alojar a amostra da liga Ti35Nb5Ta como eletrodo de trabalho (ânodo). Os eletrodos foram conectados a uma fonte de alimentação DC, sujeita a uma tensão elétrica de 20 V; 15 mA por uma 1h numa solução eletrolítica de ácido fluorídrico (HF) a 0,3%, com rotação de agitação magnética do eletrólito em 500 rpm. A elevação da tensão foi realizada aumentando-se a 0,5V a cada 30 s até atingir a tensão de 20V e, depois mantida até o fim do tempo de anodização de 1h usando um potenciostato de varredura. Para manter uma taxa de dissolução homogênea. Nenhuma mudança de temperatura ocorreu no processo, evitando dissolução da camada de óxido. A morfologia e a rugosidade das amostras anodizadas foram examinadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por microscopia de força atômica (AFM).

Análise Microestrutural

Para observar o comportamento microestrutural da liga estudada, as amostras foram submetidas ao ataque eletrolítico por solução composta de 6 ml de HNO₃, 3 ml de HF e 91 ml de H₂O (Kroll) num intervalo de tempo de 30 a 90s. Após esse procedimento foi possível determinar a composição química (%Ti, %Nb, %Ta) da liga por espectroscopia de energia de raios X (EDS) acoplada ao (MEV), caracterizar morfologicamente dos grãos e de seu contorno, bem como as fases obtidas por microscopia óptica (MO). No MEV identificou-se o tamanho médio dos grãos (d) pelo método do interceptor, norma ASTM E112. Para identificação das fases usou-se o a difração de raios X (XRD), cujas fases foram identificadas com o banco de dados da JCPDS. Por fim calculou-se o diagrama de fase da liga Ti35Nb5Ta via software Thermo-Calc. Já a composição química dos nanotubos formados na superfície foram examinadas por EDS e microscopia de força atômica (AFM).

Análise Mecânica

Para a caracterização mecânica as amostras já anodizadas e não-anodizadas foram realizados os testes da microdureza Vickers (H_v) segundo as normas ASTM E92 e ASTM E384 com força de carga 2kgf aplicada por um período de 15s. O módulo de elasticidade (E) foi determinado via microscopia de força atômica (AFM) aplicando os métodos da nanoindentação. Por fim, as amostras foram medidas e comparadas empiricamente com outras técnicas e composições.

Análise Física

Na caracterização morfológica, topográfica e composicional dos nanotubos utilizou-se a técnica de microscopia de força atômica (AFM), analisando as medidas da nanoindentação realizada nas bordas e paredes dos nanotubos, o que permitiu medir a resistência mecânica (σ), parâmetros de rugosidade (R), função trabalho (ϕ) e a força de aderência (F). Adicionalmente, determinou-se o módulo de elasticidade sobre os nanotubos, além de caracterizar a topografia e o fluxo de corrente elétrica na interação dos nanotubos com os grãos C-AFM (*Conductive atomic force microscopy*) e K-AFM (*Kelvin atomic force microscopy*). Para o compilado de dados AFM tais como visualização e análises foram processados usando o programa Gwyddion.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na figura 1 a microestrutura da liga apresentou aspectos de uma única fase, com contornos de grãos equiaxiais e grosseiros com tamanho e orientações variáveis. Observou-se uma morfologia lisa, homogênea e estável na superfície dos grãos com tamanho médio $d=286\ \mu\text{m}$ e distribuição heterogênea. Na figura 2 os resultados das análises de raios X sugerem que a microestrutura da liga Ti35Nb5Ta consiste basicamente da fase β com estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC), sendo preferida por apresentar módulo de elasticidade (E) mais baixo.

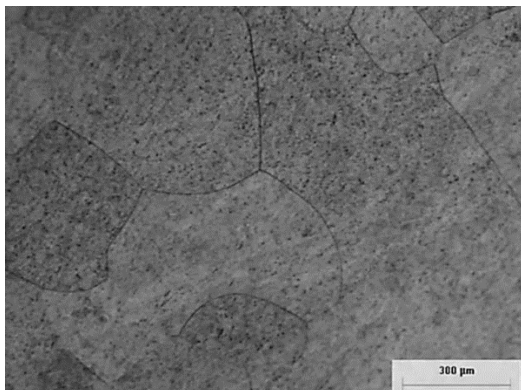


Fig.1: Amostra solubilizada, apresenta grãos grosseiros, equiaxiais e distribuição heterogênea.

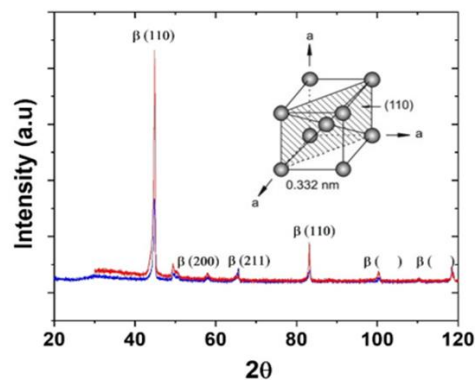


Fig.2: DRX pós solubilização evidenciando a formação da fase β .

Na figura 3 tem-se os resultados das análises de EDS das amostras somente solubilizadas, cujo os percentuais dos elementos foram de 48,93%Ti, 27,93%Nb e 3,11%Ta, certificando a composição química nominal, com estrutura cristalina BCC. Na figura 4 tem-se os resultados dos testes de microdureza (Hv) da liga Ti35Nb5Ta solubilizada em comparação com outras ligas do tipo TiNbX. Ao comparar as ligas TiNbX, nota-se que a adição de Nb e Ta na liga Ti35Nb5Ta influenciam fortemente no comportamento mecânico, segundo a composição química e as condições de processamento, que controlam o endurecimento por solução sólida da fase β .

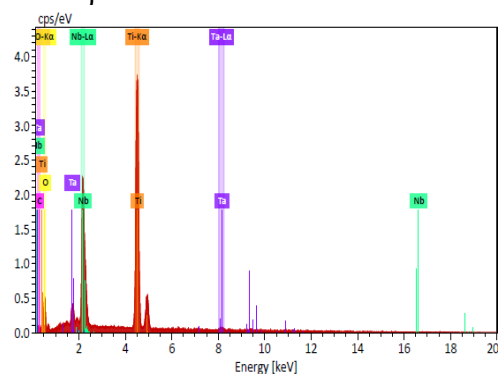


Fig.3: Microanálise por EDS/MEV das Amostras solubilizadas.

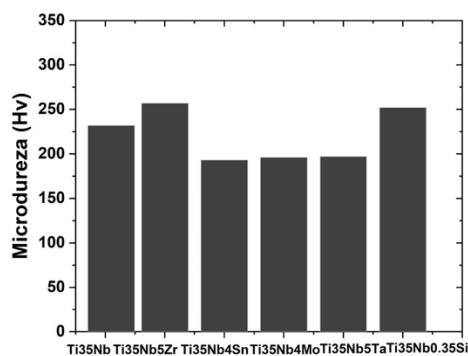


Fig.4: Comparativo dos testes de microdureza Hv). ($232 \pm 7\ \text{Hv}$).

Tamanho médio dos grãos ($d = 286 \pm 7\ \mu\text{m}$).

Módulo de E $E_L = 49\ \text{GPa}$ / $E_{\text{TiO}_2} = 179\ \text{GPa}$

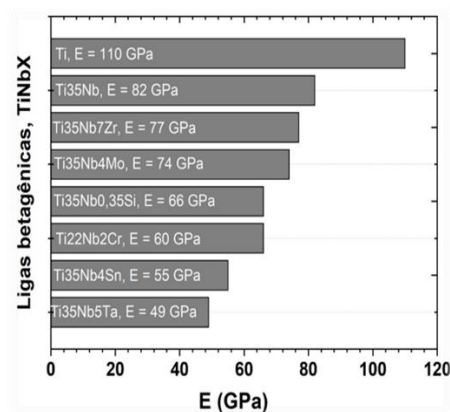


Fig.5: Comparação do módulo de elasticidade de algumas ligas de TiNbX . Módulo de elasticidade próximo do valor esperado. (E=49GPa)

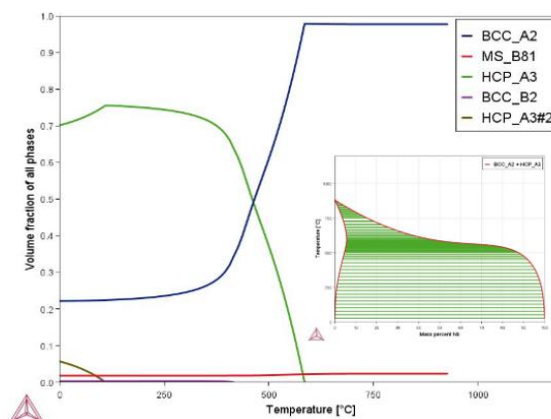


Fig.6: Estabilização de Fase β (BCC) com adição de Nb e Ta via Thermo-Calc

A figura 5 tem-se um comparativo do módulo de elasticidade calculado por método analítico-composicional da liga Ti35Nb5Ta, a liga apresentou módulo de elasticidade, $E = 49$ GPa, sendo mais próximo ao tecido ósseo ($E \sim 30$ GPa), assim, a maior estabilidade da fase β na liga contribui para reduzir o valor de $E < 50$ GPa sendo %Nb o fator mais influente. A figura 6 tem-se o diagrama de fases da liga Ti35Nb5Ta calculado usando o software Thermo-calc mostrando a formação da fase β estável, onde os elementos de liga Nb e Ta estabilizam a fase β influenciando diretamente na temperatura de transformação β -transus e nas propriedades mecânicas.

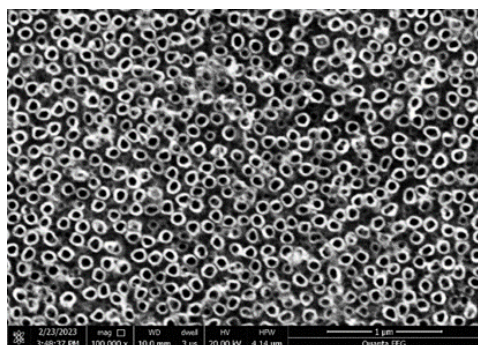


Fig.7: Imagem via MEV dos nanotubos formados na superfície da liga

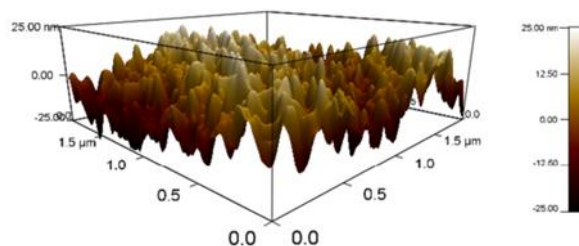


Fig.8: $R_m = 8,75 \pm 1,20$ nm;
 $R_{rms} = 10,81 \pm 1,48$ nm

A figura 7 os aspectos morfológicos dos nanotubos formados na superfície da liga Ti35Nb5Ta por microscopia eletrônica de varredura. Nanotubos organizados e homogêneos, com formas tubulares abertos no topo e orientados verticalmente com estrutura quimicamente estável. O crescimento das camadas ocorre na superfície com estrutura amorfa e reação de oxi-redução, como determinado na difração de raios X. A topografia e a rugosidade dos nanotubos de TiO_2 na superfície da liga Ti35Nb5Ta foram avaliadas por microscopia de força atômica (AFM), como apresentada na Figura 8.

CONCLUSÕES

As técnicas aplicadas evidenciam mudanças significativas nas propriedades mecânica-microestruturais na liga Ti35Nb5Ta. As análises de DRX, FRX e Thermo-Calc apresentaram fase β predominante primária com estrutura BCC. Notou-se que a quantidade de fase β aumenta, de acordo com a %Nb e %Ta, e que quanto maior a %Nb, menor a temperatura de transição de fase e maior a garantia de estabilidade da fase. Nas indentações realizadas os contornos de grãos e seu interior da fase β são consistentes, porém a microdureza varia de acordo com a %Nb e %Ta, onde quanto menor a %Nb menor o nível da microdureza. O módulo de elasticidade, se mostrou variável entre 36GPa a 86GPa de acordo com a composição da liga. No parâmetro de rugosidade a variação apresentou-se baixa, enquanto que no filme nanotubular a superfície áspera e porosa favorecendo à adesão. Cabe ressaltar que os resultados obtidos influenciam positivamente no objetivo final de aplicabilidade biomédica.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço à Deus, que nunca nos falte.

À CAPES, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior.

À FAPEMA, Fundação de Amparo à Pesquisa e Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Maranhão.

Ao IFMA, Instituto Federal do Maranhão e o Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais (PPGEM) pela oportunidade neste estudo.

À Universidade Federal do Ceará - UFC, pela oportunidade de intercâmbio nacional para realização das análises de caracterização junto ao LACAM – Laboratório de Caracterização de Materiais.

Ao Professor Dr. Éden Santos Silva por sua orientação, colaboração e atribuição do começo ao fim no presente trabalho.

REFERÊNCIAS

[1] DEL GUERCIO, G. et al. Microstructure and Mechanical Performance of Ti–6Al–4V Lattice Structures Manufactured via Electron Beam Melting (EBM): A Review. *Acta Metallurgica Sinica*. V. 33. p. 183-203. 2020.

[2] MARKHOFF, J., KROGULL, M., SCHULZE, C., et al, “Biocompatibility and Inflammatory Potential of Titanium Alloys Cultivated with Human Osteoblasts, Fibroblasts and Macrophages”, *Materials*, v. 10, ed. 1, pp. 52, Jan. 2017.

[3] DUTTA, B. Directed Energy Deposition (DED) Technology. Reference Module in Materials Science and Materials Engineering. Available from: doi:10.1016/b978-0-12-819726-4.00035-1. 2020

[4] RATNER, B. D.; ZHANG, G. A history of biomaterials. In: *Biomaterials science*. Academic Press, 2020. p. 21- 34.

[5] POURSAEE, A. Corrosion of Ti –6Al –4V orthopaedic alloy under stress. *Materialia*, v. 6, 100271, 2019

[6] SHAH, A. et al. Surface modification on titanium alloy for biomedical application. Ref. Modul. Mater. Sci. Mater. Eng., p. 1-9, 2018.