



Caracterização Microestrutural e Comportamento ao Desgaste

Grupo 3B

Licenciatura em Engenharia Biomédica

Universidade do Minho

2º semestre – 2022/2023

Trabalho realizado por:

António Rodrigues, A66177

Ema Martins, A97678

Filipa Campos, A95303

Francisca Silva, A97691

Mariana Costa, A96284

Ricardo Barros, A96730

Guimarães

03 de abril de 2023

Introdução

Para avaliar as variadas propriedades dos materiais, recorre-se a vários procedimentos. Nesta atividade laboratorial, foi possível realizar o desbaste e polimento, medir dureza, proceder ao ataque químico, obter e analisar pistas de desgaste.

Os materiais usados foram o titânio comercial puro de grau 2 (Ti cp (grau2)), a liga de titânio-alumínio-vanádio (Ti-6Al-4V) e a de cobalto-crómio-tungsténio (Co-Cr-W). Estes são detentores de diferentes propriedades, pelo que irá levar a diferentes resultados nos procedimentos já enunciados.

No desbaste e polimento, recorreu-se a uma máquina de desbaste e polimento, lubrificante, panos e lixas. O aparelho usado para a medição da dureza foi o Microdurómetro DuraScan da emcoTEST. No ataque químico, utilizou-se o microscópio ótico. Por fim, para obter as pistas de desgaste necessitou-se de um tribómetro. A sua análise foi feita com recurso microscopia eletrónica.

Materiais e métodos

A Tabela 1 reúne as características de interesse dos metais, presentes na Figura 1.



Figura 1- Amostras estudadas

Tabela 1- Propriedades das amostras a analisar

	Dureza (HV 0.5)	Densidade (kg/dm ³)	Tensão de corte (MPa)	Módulo de Young (GPa)
Ti-6Al-4V	342	4,42	950	114
Ti cp (grau 2)	160	4,51	352	103
Co-Cr-W	300-450	4,20	355	200-250

O desbaste e polimento dos diferentes materiais é realizada numa máquina de desbaste e polimento. Esta é constituída por uma base, motor, discos abrasivos, discos de polimento, sistema de água e controladores, que servem nomeadamente para ajustar a velocidade, entre outras configurações.

Por sua vez, o Microdurómetro DuraScan da emcoTEST usufrui de uma tecnologia de medição avançada, ampla gama de durezas, fácil operação, múltiplas escalas de dureza (usou-se a escala de Vickers), medição automatizada e tem a capacidade de armazenar dados no dispositivo ou, posteriormente, serem exportados. Para a aplicação de uma carga controlada sobre a superfície da amostra, recorreu-se a um indentador de diamante, pela sua elevada dureza e resistência ao desgaste.

O microscópio ótico tem como base de funcionamento a passagem de luz através de uma lente objetiva que a foca num ponto específico. A luz transmitida ou refletida pela amostra é captada pela lente ocular e é posteriormente ampliada, permitindo assim observar as amostras em detalhe. Existem diferentes tipos de microscópios óticos como os de fluorescência, de luz transmitida, de luz refletida, confocais e eletrónicos de varrimento.

Já o tribómetro é composto por um sistema de carregamento, que aplica uma carga controlada na superfície de contacto, de movimentação, de medição de força, de medição de deslocamento, de controlo e aquisição de dados, uma câmara de teste e dispositivos de monitorização, como sensores.

O uso do microscópio eletrónico deve-se ao facto de permitir visualizar superfícies até a uma escala nanométrica.

Desbaste e polimento

De forma a obter uma melhor imagem da microscopia, foi realizado o desbaste e polimento dos diferentes materiais. Estes são feitos com recurso a um sistema que inclui a máquina de desbaste e polimento, lubrificante, panos e lixas.

Durante o desbaste, as partículas que provocam este processo estão fixadas na lixa, enquanto no polimento, as partículas estão soltas, presentes no lubrificante, atuando entre a amostra e o pano.

As lixas são classificadas de acordo com a sua granulometria, segundo o sistema FEPA (Federation of European Producers of Abrasives). Assim, cada lixa é identificada por um número relativo ao tamanho dos grãos. Nesta atividade foram usadas as lixas de p180 (lixa fina) e p320 (lixa extra-fina).

É um procedimento lento e trabalhoso, dado ser necessário utilizar várias lixas e panos, que são substituídos de forma decrescente do tamanho do grão ou fibra, sendo necessário ter em conta que números maiores apresentam grãos menores.

Em cada momento de substituição de um pano ou lixa, a superfície da amostra foi rodada 90 graus de forma a eliminar os possíveis riscos existentes. Para o desbaste foi utilizada água e para o polimento o lubrificante azul.

Medição da dureza

A dureza de Vickers consiste na medição da resistência do material a uma deformação plástica provocada por um indentador de diamante. Este é pressionado, a uma carga específica, sobre a superfície da amostra.

A dureza de Vickers é calculada por:

$$HV = 1,8544 \times \frac{F}{d^2}$$

Tabela 2- HV 0.5- Durezas de Vickers

						Média	Desvio padrão
Ti-6Al-4V (HV 0.5)	348	348	347	347	341	346,2	2,64
Ti cp (grau2) (HV 0.5)	136	164	160	153	157	154	9,70
Co-Cr-W (HV 0.5)	444	449	444	425	430	438,4	9,22

Através da Tabela 2 é possível verificar que a liga Co-Cr-W apresenta dureza mais elevada. Por outro lado, o Ti cp (grau2) demonstrou ter a menor dureza. Ao conjugar o alumínio e o vanádio com o titânio, estabilizadores das fases alfa e beta, respetivamente, foi possível a existência de uma estrutura bifásica lamelar que confere uma melhor dureza à liga Ti-6Al-4V em comparação com o Ti cp.

Ataques Químicos

De seguida procedeu-se à observação da microestrutura das amostras, anteriormente desbastadas e polidas. Apenas é possível observá-la ultrapassando a barreira do contorno de grão, sendo necessário efetuar ataques químicos. Em ciência dos materiais, um deslocamento, ou discordância é um defeito ou irregularidade na estrutura cristalina. Assim, o contorno de grão atua como barreira para impedir o movimento das discordâncias, fazendo com que estas se empilhem sobre os planos de deslizamento.

Deste modo, para expor as microestruturas, efetuaram-se os ataques químicos através de reagentes ácidos, que oxidam constituintes específicos da superfície das amostras. A oxidação dos metais distintos nas ligas é diferencial, assim, após o ataque tornam-se visíveis diferentes tonalidades, respetivas a cada uma das fases. Logo, a escolha do reagente é crucial para analisar corretamente as características do material, evidenciando as fases que se pretendem observar. Nos aços inoxidáveis, o ataque químico apresenta maior dificuldade devido à sua propriedade de resistência à corrosão.

O Ti cp (grau 2) à temperatura ambiente possui uma estrutura cristalina reticulada do tipo HCC (hexagonal compacta), situando-se na fase alfa. Esta permanece estável a nível termodinâmico até aos 882°C. A partir desta temperatura, há a formação de uma estrutura do tipo CCC (cúbica de corpo centrado), e, portanto, situa-se na fase beta, que se encontra estável até alcançar a temperatura de fusão.

A liga Ti-6Al-4V surge da adição de alumínio (Al) e vanádio (V) ao titânio (Ti). A adição destes elementos faz com que a fase beta possa coexistir com a fase alfa, à temperatura ambiente. A fase beta é rica em alumínio e vanádio com estrutura cristalina próxima (HCP), enquanto a fase alfa é resultante da matriz de titânio. Desta forma, esta liga apresenta uma estrutura cristalina.

Por sua vez, a liga de Co-Cr-W tem por base o cobalto (Co), que é reforçado com cromo (Cr) e tungsténio (W). A adição promove a estabilização da estrutura hexagonal. Todavia, por ser uma transformação lenta, a matriz de cobalto possui uma estrutura metastável cúbica de face centrada (CFC) à temperatura ambiente, tratando-se de uma rede cristalina. Por sua vez, os precipitados apresentam igualmente uma estrutura cristalina, que pode ser de diferentes tipos, nomeadamente a fase sigma, constituída por uma fase intermetálica cristalina e uma estrutura cristalina ordenada tetragonal.

Para se proceder ao ataque químico das amostras de Ti-6Al-4V e do Ti cp (grau 2), utilizou-se o reagente de Kroll, que consiste em 100 mL H₂O, 3 mL HF, 6 mL HNO₃.

Relativamente à liga de Co-Cr-W, recorreu-se a uma solução de 1 parte de HNO₃, 3 partes de HCl, 1 parte de CH₃COOH.

Os ataques químicos foram realizados durante 15s por imersão da amostra nas soluções referidas. Logo após o ataque, as amostras foram colocadas em água, de modo a limitar a duração do ataque, evitando que este se prolongue e corroa em demasia os metais que pretendemos observar.

As amostras atacadas foram visualizadas ao microscópio ótico a diferentes ampliações.

A Figura 2 é relativa à liga Ti cp (grau 2) atacada.

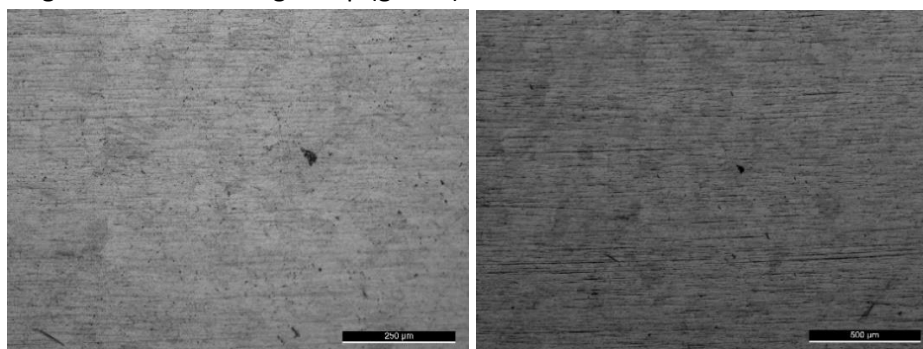


Figura 2-Amostra de Ti cp (grau 2) atacada

A Figura 3 corresponde às imagens obtidas no microscópio para a amostra de Ti-6Al-4V atacada.

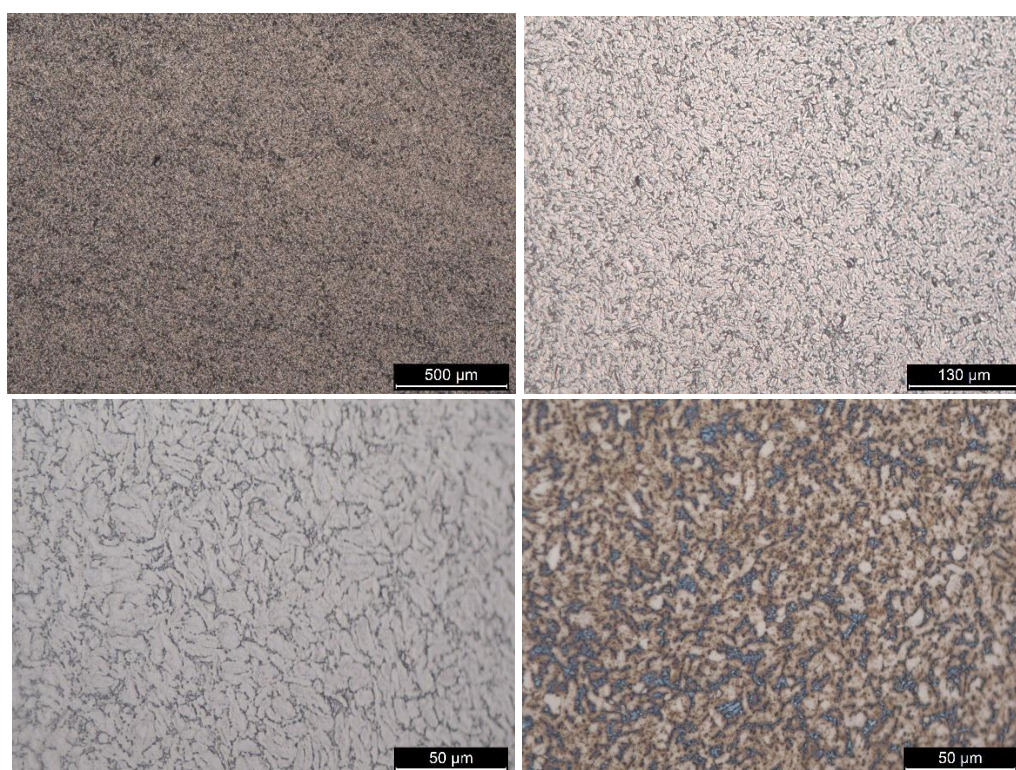


Figura 3-Amostra de Ti-6Al-4V atacada

Por fim, a Figura 4 contém as imagens da amostra de Co-Cr-W atacada.

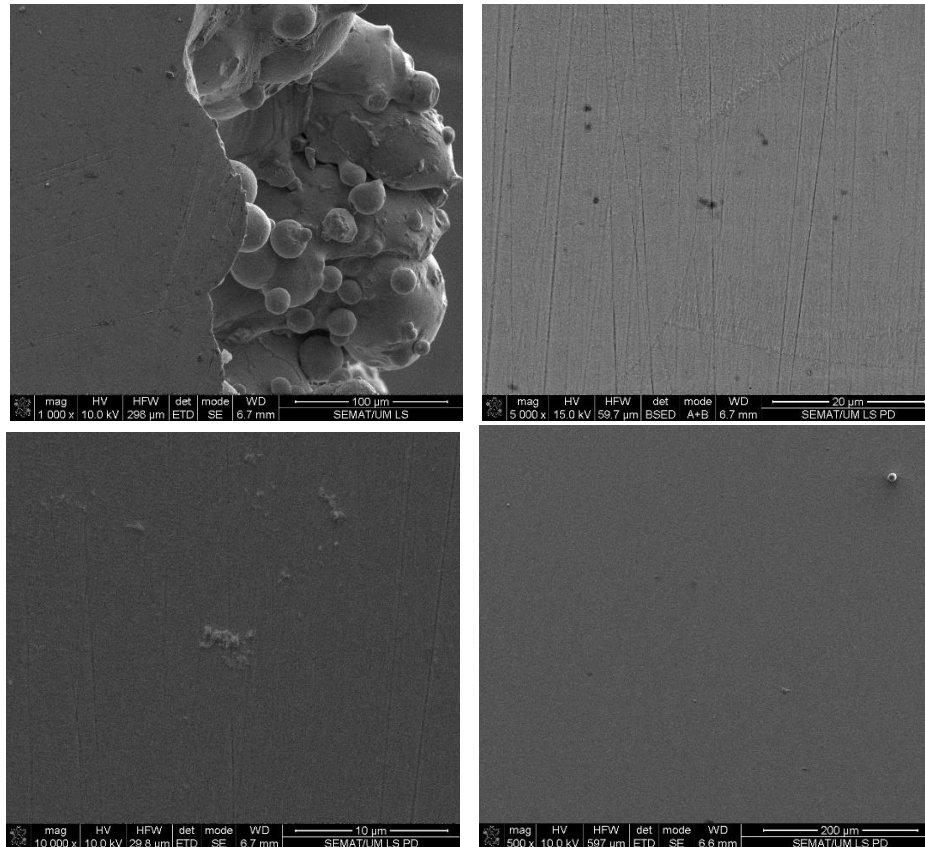


Figura 4-Amostra de Co-Cr-W atacada

Um material de cristalinidade mais elevada apresenta maior dureza. É sabido que o titânio comercialmente puro é o material com menor cristalinidade, pelo que é o que possui menor dureza, como podemos verificar pela Tabela 2. Pode também verificar-se que a maior dureza corresponde à liga de Co-Cr-W, seguida da de Ti-6Al-4V.

Quanto maior a dureza do material, menor o desgaste provocado pelo ataque químico. Assim, como se pode observar na Figura 4, a amostra de Co-Cr-W foi a que sofreu menor desgaste, o que se pode justificar pela sua elevada dureza. Por sua vez, a sua dureza é influenciada positivamente pela existência de uma fronteira de grão mais profunda.

O ataque químico efetuado na liga de Co-Cr-W não foi eficaz, por esta ter uma elevada resistência à corrosão, impedindo a observação da sua microestrutura. Desta forma, é necessário proceder a um ataque com potencial elétrico. Este tipo de ataque funciona pela aplicação de um campo elétrico, que deslocam os eletrões da superfície do material para um substrato.

Quanto à amostra de Ti-6Al-4V, conseguem distinguir-se 3 tonalidades distintas. Primeiramente, podem observar-se duas fases, a beta com cor mais escura, que é mais suscetível ao reagente, e a fase alfa mais clara, que é menos oxidada. É ainda possível visualizar uma terceira fase, devido a inclusões ou fases intermetálicas, que ao reagir revelam uma terceira cor.

O ácido nítrico reage com os elementos capazes de sofrer oxidação (ferro, cromo e níquel), enquanto o ácido fluorídrico reage com elementos intersticiais (carbono, nitrogénio e oxigénio). Assim, como o Ti cp apresenta menor quantidade de elementos reativos com os

ácidos que a liga de Ti-6Al-4V, o ataque químico é menos significativo. Por este material apenas ter a fase alfa à temperatura ambiente, a Figura 3 mostra-a com cor clara. As manchas mais escuras ocorrem devido a impurezas ou inclusões.

Pistas de Desgaste

A tribologia é uma ciência interdisciplinar que envolve áreas como a mecânica, a física, a química e a engenharia. Tem como objetivo estudar a interação das superfícies com um movimento relativo e os fenômenos associados como o desgaste, atrito e a lubrificação. Através do seu estudo, é possível melhorar a eficiência e a durabilidade de sistemas mecânicos. Na biomédica pode ser usado, por exemplo, para estudar o desgaste de próteses articulares bem como em implantes dentários, entre variadíssimas outras.

Uma pista de desgaste nasce de um ensaio de tribologia. Depois de efetuado o ensaio, o material é analisado por microscopia ótica ou eletrônica de modo a avaliar a morfologia e dimensões das pistas de desgaste.

Numa pista de desgaste, as zonas mais escuras são áreas onde ocorreu maior desgaste. Essas zonas podem ser fruto de falta de lubrificação, contaminação ou desalinhamento. Na tribologia, essas zonas podem ajudar a entender melhor os processos de desgaste e assim identificar maneiras de preveni-los nos sistemas mecânicos. Por exemplo, pode-se ajustar as condições de operação quer em termos de atrito como lubrificação.

A dureza influencia a resistência ao desgaste. Uma vez que duas superfícies em contacto têm durezas diferentes, levará a que os desgastes em cada um desses materiais sejam distintos. Quando duas superfícies entram em contacto, o material mais duro irá riscar o mais macio. Isto leva a que a superfície menos dura sofra um desgaste mais rápido comparativamente com a mais dura. À medida que o movimento continua, a superfície mais macia desgasta até que a sua rugosidade fique menor do que a da superfície mais dura. Nesse ponto, a superfície mais dura começa a desgastar, pois as menores rugosidades da superfície mais macia já foram desgastadas, e agora as rugosidades da superfície mais dura estão em contacto com a superfície mais macia. Deste modo, é importante ter em consideração as durezas das superfícies que ficarão em contacto, de forma a seleccionar os materiais mais adequados a cada sistema mecânico.

Para obter informações como a quantidade e proporção relativa de cada elemento presente, a composição química do material bem como a presença dos *trace elements* (elementos com concentrações muito baixas encontrados na composição do material, normalmente menores que 0.1% em massa), recorre-se à análise elementar. Com essas informações, pode-se determinar características físico-químicas do material e possíveis contaminantes. Existem outras técnicas de caracterização química como a espectroscopia de infravermelho (espectroscopia IV), espectroscopia por ressonância magnética nuclear (RMN), microscopia eletrônica de varrimento (SEM) e cromatografia. A escolha da técnica depende dos objetivos da análise bem como das propriedades do material, uma vez que cada uma contém vantagens e limitações.

A EDS (Espectroscopia de raios X de energia dispersiva) é uma técnica semiquantitativa que permite obter informações sobre a morfologia, estrutura e composição química das amostras. Esta tem por base a detecção de radiações características de cada elemento, que são emitidas por estes quando expostos a um feixe de eletrões. Através de algoritmos de análise de

dados das interações relativas às radiações, são retiradas as informações pretendidas. A EDS é frequentemente utilizada em conjunto com o SEM, de modo a chegar a resultados não só semiquantitativos (como a presença estimada de certa fase), como também qualitativos (como a morfologia).

O SEM tem como base de funcionamento a emissão de um feixe de elétrons para a amostra. A interação entre as duas leva a produzir feixes secundários de luz que são utilizados para formar uma imagem de alta resolução. Assim, permite a visualização detalhada da topologia e morfologia da amostra.

Apesar disso, a identificação precisa de fases, não é possível somente com estas duas técnicas (SEM, EDS). Para tal é necessário recorrer a uma técnica complementar, podendo esta ser a difração de raios X (XRD).

A XRD vai permitir obter a informação relativa às fases dos materiais, além de estruturas cristalinas e textura (orientação dos cristais) destes, através do estudo da dispersão dos raios X pela amostra, segundo um padrão característico. Acresce-se a estas capacidades a possibilidade de identificar tipos de compostos presentes na amostra, para além de compostos cristalinos, tais como compostos orgânicos, inorgânicos, sais, polímeros, metais, óxidos, entre outros. Por isso é frequentemente usado no desenvolvimento de novos materiais e controlo de qualidade dos mesmos.

Assim, para identificar as fases alfa e beta, recorre-se a técnicas como o SEM com EDS complementadas com XRD.

Foram então realizados ensaios de desgaste nas seguintes condições:

- Carga – 3N
- Amplitude – 2 mm
- Frequência – 1Hz
- Tempo de deslizamento – 10 min

Os resultados obtidos foram visualizados pelo SEM, sendo obtidas as Figuras 5, 6 e

7.

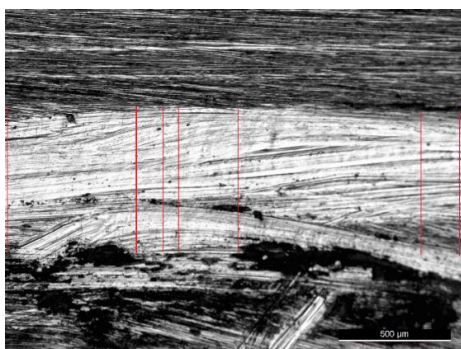


Figura 5-Pista desgaste Co-Cr-W

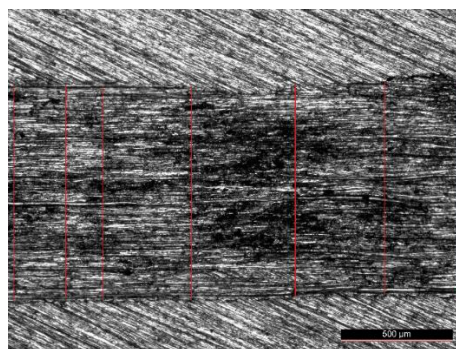


Figura 6- Pista desgaste Ti cp

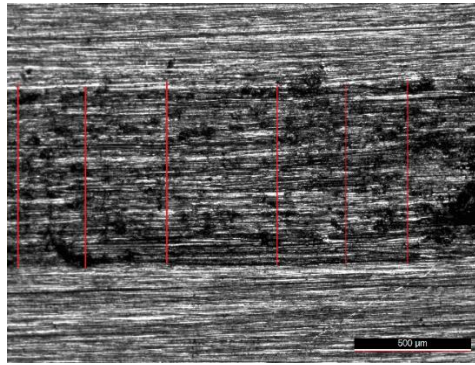


Figura 7-Pista desgaste Ti-6Al-4V

A partir das imagens referidas anteriormente e recorrendo ao Paint, foi possível determinar a largura da pista de desgaste para cada material. Fez-se uma proporção entre o número de pixéis(px) utilizados pela escala de referência da imagem e o comprimento de cada uma de múltiplas linhas correspondentes à largura da pista de desgaste. Os resultados obtidos, assim como as médias de largura e desvio padrão associados à pista de desgaste de cada material, apresentam-se na Tabela 3.

Tabela 3- Medições da largura das pistas de desgaste, média e desvio padrão

Legenda (Referência)										
943 px - 500 μm										
Medição	1 (px)	2 (px)	3 (px)	4 (px)	5 (px)	6 (px)	7 (px)	Média (px)	Média (μm)	Desvio Padrão
Ti cp (grau 2)	1797	1799	1805	1798	1794	1821	1790	1801	955,0	6,281
Ti6Al4V	1475	1479	1478	1471	1457	1466	1460	1469	779,0	6,375
CoCrW	1206	1236	1225	1223	1236	1242	1233	1229	651,0	8,063

Como observado na Tabela, o material com maior pista de desgaste é o Ti cp (grau2) pelo que se pode concluir que este é o material menos duro, logo possui menor resistência ao desgaste, apresentando, portanto, uma maior largura de pista de desgaste (955 μm), dentro dos mencionados. Contrariamente se verifica que a liga Co-Cr-W é a que tem maior dureza, logo apresenta uma menor largura de pista de desgaste (651 μm). Tal facto é justificado e está de acordo com as propriedades desta liga, discutidos anteriormente. A liga Ti-6Al-4V tem, assim, uma dureza intermédia quando comparada com as outras amostras, o que se correlaciona com a sua largura de pista de desgaste (779 μm).

Nas Figuras 8,9 e 10 distinguíu-se as fases nas pistas de desgaste das amostras.

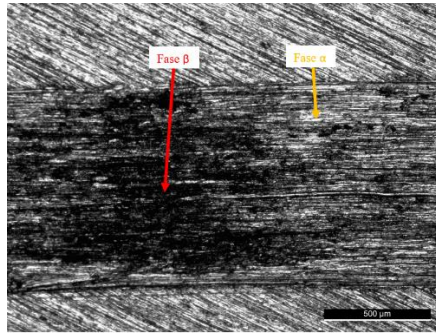


Figura 8- Fases da Ticp

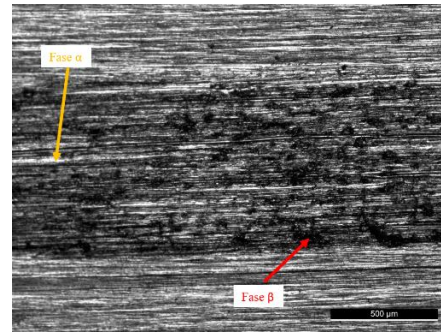


Figura 9- Fases da Ti-6Al-4V

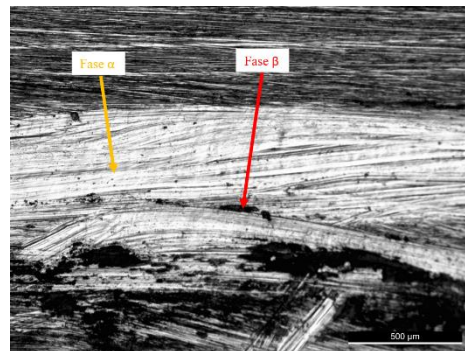


Figura 10- Fases Co-Cr-W

Podemos identificar a fase alfa e beta pela cor, textura e/ou forma da sua microestrutura. Por norma, a fase alfa é mais clara e pode ter uma aparência granular. A fase beta é mais escura e acaba por ter uma aparência mais homogénea.

Este tipo de testes é de extrema importância na área biomédica. Um exemplo desta utilização é para o estudo de materiais constituintes de aparelhos endoscópios, de forma a perceber se fricção causada pela sua introdução ao nível do esófago ou no cólon, não causa danos na superfície destes. Exemplos mais comumente referidos são estudos de desgaste a nível de lentes de contacto.

Conclusão

Para cada aplicação biomédica é necessário ter em conta diferentes propriedades dos materiais, tendo sempre em conta que estes devem ser biocompatíveis.

Em implantes médicos é necessário que o material selecionado apresente elevada resistência mecânica, alta resistência à corrosão e comportamento não magnético. Assim, a liga de Co-Cr-W é indicada para o uso em próteses de quadril e de joelhos, válvulas de coração e implantes coronários, além de implantes odontológicos.

Já em implantes dentários, ortopédicos e instrumentos cirúrgicos é crucial que exista uma determinada resistência à corrosão e baixa densidade. Pelo que as ligas de Ti-6Al-4V e de Ti cp são as que mais se adequam a estas aplicações.

Desta forma, os procedimentos abordados nesta atividade laboratorial são de extrema importância para averiguar as propriedades de cada material.

Referências Bibliográficas

<https://www.ipen.br/biblioteca/2006/cbecimat/12568.pdf> consultado em 03/04/2023

<https://www.infomet.com.br/site/metais-e-ligas-conteudo-ler.php?codAssunto=92> consultado em 03/04/2023

<http://www.pmt.usp.br/LCMHC/textos/ABM%20-%20tit%C3%A2nio.pdf> consultado em 01/04/2023

<https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85134/tde-02052017-151723/publico/2017MergulhaoAvaliacao.pdf> - consultado em 03/04/2023 consultado em 01/04/2023

"Influence of microstructure on the tribological behavior of Ti-6Al-4V alloys" consultado em 03/04/2023

"Study of the corrosion behavior of CP-Ti in HNO₃/HF solutions by potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy," consultado em 03/04/2023

https://mdpi-res.com/d_attachment/applsci/applsci-10-02569/article_deploy/applsci-10-02569.pdf?version=1586411337 consultado em 03/04/2023

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2405451816300472> consultado em 03/04/2023

Biomedical applications of titanium and its alloys. Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition, consultado em 31/03/2023

Buhler Summit consultado em 28/03/2023