

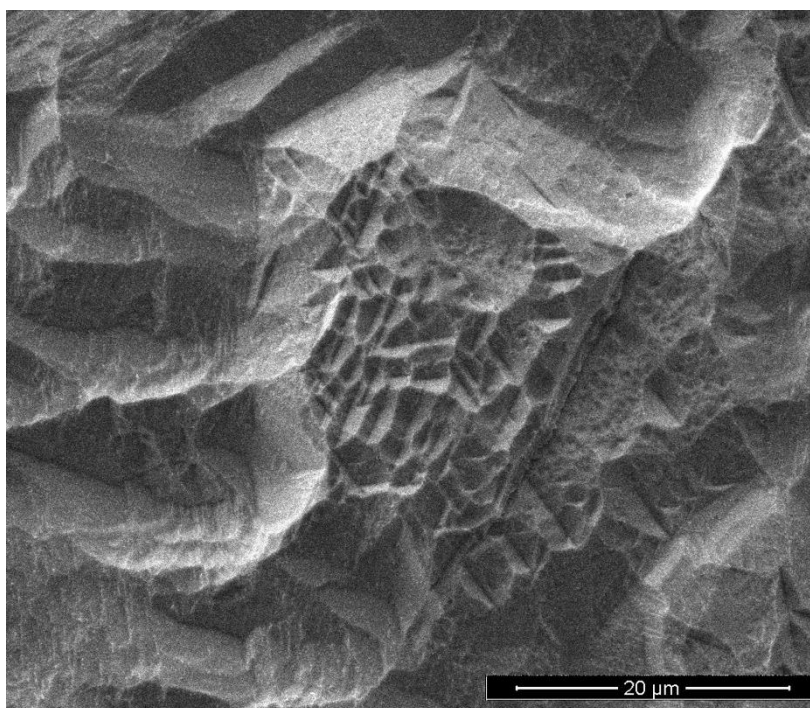


Escola de Engenharia

Universidade do Minho

Laboratórios Integrados em Engenharia Biomédica

Módulo DEM - Superfícies funcionais



Adriana Costa, A96737 | Dinis Mesquita, A95842 | Maria Vale, A97022

Patrícia Costa, A97308 | Tayan Peller, A96303 | Sofia Correia, A96498

27 de março de 2023

Índice

1. Introdução	3
2. Materiais.....	3
2.1 Titânio Comercialmente Puro (cp Ti – grau 2)	3
2.2 Titânio-Alumínio-Vanádio (Ti6Al4V)	4
2.3 Cobalto-Crômio-Tungstênio (CoCrW).....	4
3. Métodos.....	4
3.1 Microscópio Ótico – Leica – DM2500.....	4
3.2 Microdurómetro DuraScan da emcoTEST.....	5
3.3 Ensaios de desgaste	5
4. Resultados e Discussão	6
4.1 Ensaio de Dureza	6
4.2 Caracterização das pistas de desgaste	7
4.3 Ataque Químico	8
5. Conclusão	10
6. Referências bibliográficas	12

1. Introdução

A realização desta atividade teve como principal objetivo observar as várias microestruturas e durezas de uma liga de cobalto-crómio-tungstênio (**CoCrW**), de uma liga de titânio-alumínio-vanádio (**Ti6Al4V**) e de uma outra amostra de titânio puro (**Ti**).

Titânio e ligas de titânio são, geralmente, metais dúcteis, com elevada resistência à corrosão e biocompatíveis, sendo por isso frequentemente usados na área biomédica e em outras diversas áreas em que a segurança e controlo de qualidade são pontos críticos. ^[1]

Por sua vez, ligas de cobalto-crómio tem propriedades semelhantes às anteriores, sendo usualmente usados em implantes dentários e muitos outros. ^[2]

Para ir de encontro com os objetivos desta atividade, recorreu-se a pequenas amostras destes materiais, submetendo-as a processos de desgaste mecânico e ataques químicos, com o objetivo de remover as suas camadas superficiais para as suas microestruturas serem posteriormente observadas num microscópio ótico.

Para a determinação dos valores de dureza dos diferentes materiais foram feitos testes de indentação.

2. Materiais

2.1 Titânio Comercialmente Puro (cp Ti – grau 2)

O titânio comercialmente puro (Figura 1) é um dos materiais mais utilizados como biomaterial em vários dispositivos biomédicos, nomeadamente em implantes dentários e implantes de anca. Apesar de ser um dos materiais mais utilizados, o titânio apresenta algumas limitações quanto à sua implantação, uma vez que é bioinerte, ou seja, não tem a capacidade de estabelecer uma ligação direta às células ósseas/tecidos circundantes e apresenta um módulo de elasticidade muito superior ao do osso, que normalmente é de 30 GPa. No entanto, dentro dos metais mais utilizados, o titânio é aquele que apresenta um módulo de elasticidade mais baixo, 110 GPa. Para além disso, este material apresenta uma baixa resistência ao desgaste. ^[1]



Figura 1. Titânio comercialmente puro.

2.2 Titânio-Alumínio-Vanádio (Ti6Al4V)

O titânio-alumínio-vanádio (Figura 2) é uma liga amplamente utilizada quando é necessária uma alta resistência mecânica, capaz de suportar altas cargas de tensão. A sua resistência à corrosão, torna-a apropriada a ambientes salinos e ácidos de baixo peso molecular, ou seja, de baixa densidade. Para além disso, esta liga é biocompatível e apresenta uma facilidade de usinagem (desgaste mecânico), uma vez que pode ser facilmente usinada e moldada. ^[1]

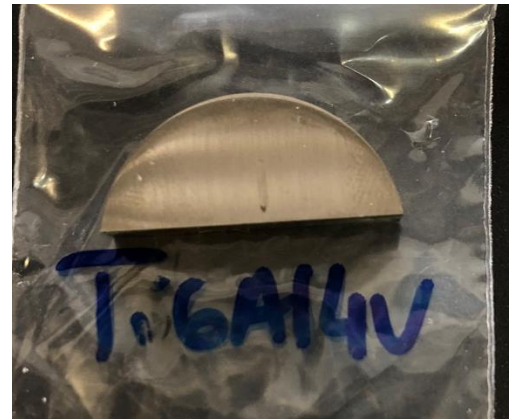


Figura 2. Titânio-Alumínio-Vanádio.

2.3 Cobalto-Crômio-Tungstênio (CoCrW)

As ligas de cobalto-crômio-tungstênio (Figura 3) apresentam uma excelente resistência ao calor, ao desgaste e à corrosão. Estas apresentam também uma elevada biocompatibilidade com o tecido ósseo, sendo por isso utilizadas, muitas vezes, na substituição de tecidos danificados ou de tecidos que já não cumpram as suas funções. ^[2]

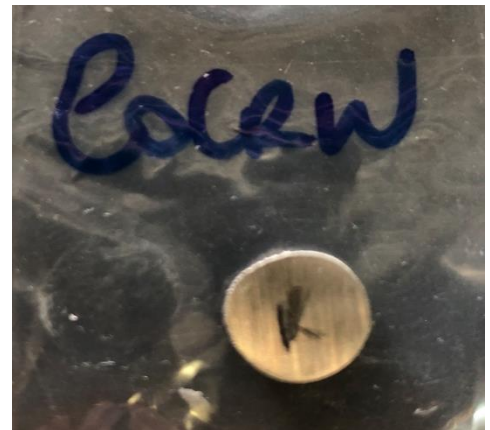


Figura 3. Cobalto-Crômio-Tungstênio.

3. Métodos

3.1 Microscópio Ótico – Leica – DM2500

A microscopia ótica (Figura 4) permite obter imagens de alta resolução, auxiliando na reconstrução tridimensional das amostras, a partir da junção de cortes óticos. Este equipamento é constituído por uma câmara clara e uma câmara digital que permitem uma aquisição de imagens com alta resolução. A realização deste método teve como principal objetivo a observação da microestrutura das amostras atacadas. ^[14]



Figura 4. Microscópio Ótico – Leica – DM2500.

3.2 Microdurómetro DuraScan da emcoTEST

Este equipamento (Figura 5) permite realizar testes de dureza, marcando a superfície da amostra, com uma ponta de penetração sob uma determinada pressão durante um tempo controlado. A marca realizada na amostra não causa nenhuma destruição da mesma, pelo que a sua não é comprometida. No ensaio de dureza realizado em laboratório, as amostras foram, individualmente, sujeitas a uma carga de 500g durante um período de 15s. ^[15]



Figura 5. Microdurómetro DuraScan da emcoTEST.

3.3 Ensaios de desgaste

Para a realização do ensaio de desgaste, utilizou-se o equipamento que se encontra na Figura 6. Para isso, o provete a ser testado foi colocado no porta-pinos sobre o qual se aplicou uma carga de 3N com uma amplitude de 2mm e uma frequência de 1Hz. ^[15] A amostra foi colocada sobre uma base que apresenta um mecanismo de translação. Estes ensaios são realizados com o objetivo de determinar a taxa de desgaste a que um material está sujeito.



Figura 6. Tribómetro.

4. Resultados e Discussão

4.1 Ensaio de Dureza

Para esta experiência foram testados três tipos de materiais: titânio puro comercializado de grau 2, liga de titânio (Ti6Al4V) e liga de cobalto (CoCrW), que apresentam diferentes estruturas cristalinas, o que lhes conferem diferentes propriedades. Inicialmente, foi testada a dureza dos materiais por meio do ensaio de dureza Vickers com o objetivo de comparar as diferentes propriedades e determinar, caso possível, a relação entre as microestruturas e a dureza.



Figura 7. Amostras dos materiais em estudo.

O titânio puro comercializado apresenta a sua classificação em virtude da quantidade de impurezas e/ou quantidade de elementos residuais, tendo sido utilizado na atividade experimental o de grau 2. Este material apresenta diferentes tipos de arranjos cristalinos: a forma hexagonal compacta (fase alfa) à temperatura ambiente; e a cúbica de corpo centrado (fase beta), que sofre uma transformação alotrópica após 915 °C. ^[11]

A liga Ti6Al4V apresenta boas propriedades mecânicas, devido à formação das duas fases do titânio (alfa e beta) a temperatura ambiente, por meio do estabilizador da fase beta vanádio. ^[10]

A liga de CoCrW tem predominantemente, a temperatura ambiente, uma estrutura cúbica de face centrada (fase gama) e uma estrutura hexagonal compacta (fase epsilon), que apresenta maior estabilidade nesta temperatura. ^{[11] [12] [13]}

A preparação das amostras é um processo que compreende uma sequência de etapas com o objetivo de preparar as superfícies para a realização de diversos tipos de análises metalográficas. Deste modo, é possível observar múltiplos aspetos através da revelação da sua microestrutura e morfologia. Estas etapas incluem a seleção do local a analisar, o corte, a montagem, o polimento e o ataque químico ou eletroquímico. ^[5] Para este ensaio utilizaram-se lixas de forma a remover riscos, marcas e imperfeições da superfície das amostras. Na troca de lixas mudou-se a direção 90° o que permitiu um maior controlo do processo de polimento. ^[6]

Como referido anteriormente, um dos objetivos do ensaio é perceber quais materiais apresentam diferentes propriedades relacionadas com a dureza, como a tenacidade e ductilidade. Estas propriedades são inversamente proporcionais à dureza do material. ^[10] Dentre os materiais utilizados no ensaio determinou-se, em média, as durezas de Vickers:

HV0,5									
Ensaio	1	2	3	4	5	6	7	Média	dev.pad.
CoCrW	449	407	400	415	444	425	430	424	16,934
Ti6Al4V	355	347	341	337	341	348	347	345	5,514
Ti cp (grau 2)	171	167	165	164	160	153	157	162	5,704

Figura 8. Durezas de Vickers das amostras em estudo.

Pela análise da Figura 8, observa-se que a liga de cobalto-crómio-tungsténio apresenta o maior valor de dureza entre as amostras. Além disso, conclui-se que a liga Ti6Al4V é aproximadamente duas vezes mais dura que o titânio comercialmente puro de grau 2. O resultado está de acordo com o esperado, uma vez que a liga de titânio-alumínio-vanádio apresenta um estabilizador para a fase alfa, o alumínio, e um para a fase beta, o vanádio. Estes promovem a existência de uma estrutura bifásica lamelar (alfa + beta) à temperatura ambiente. A estabilidade é inerente a esta estrutura, garantindo maior dureza. ^[8]

4.2 Caracterização das pistas de desgaste

A caracterização das pistas de desgaste tem como principal objetivo a avaliação das marcas deixadas nas amostras resultantes dos ensaios de desgaste efetuados anteriormente. A análise desta caracterização é, geralmente, feita usando técnicas de microscopia para ser possível obter informações sobre o tipo de desgaste, o grau de deformação das superfícies, a profundidade e largura das marcas. Para além disso, permite uma análise química das superfícies afetadas, o que fornece informações sobre a composição química dos materiais utilizados e auxilia a identificação das causas do desgaste.

Na Figura 9 estão representadas as três medições realizadas, para a determinação da largura das pistas de desgaste, para cada uma das amostras, assim como a sua média e desvio padrão.

	Píxeis						Píxeis	µm	
Ensaio/amostra	1	2	3	Média	Desv. Pad.	Escala (500µm)	Média (µm)	Média/material (µm)	
Ti6Al4_04	1561	1577	1573	1570,3	6,8	950	826,49	800,14	
Ti6Al4_02	1433	1473	1449	1451,7	16,4	951	763,23		
Ti6Al4_03	1493	1437	1429	1453,0	28,5	949	765,54		
Ti6Al4_01	1617	1625	1561	1601,0	28,5	947	845,30		
Ti_04	1829	1793	1753	1791,7	31,0	949	943,98	933,37	
Ti_02	1797	1757	1753	1769,0	19,9	949	932,03		
Ti_03	1789	1753	1797	1779,7	19,1	950	936,67		
Ti_01	1785	1737	1721	1747,7	27,2	949	920,79		
CoCrW_01	1449	1529	1573	1517	51,3	950	798,42	798,42	

Figura 9. Medições da largura das pistas de desgaste, média e desvio padrão de cada uma das amostras.

A partir das medições presentes na figura anterior, podemos observar que a amostra de CoCrW apresentou a menor largura da pista de desgaste ($798,421\ \mu\text{m}$) enquanto a amostra de Ti apresentou a maior ($933,368\ \mu\text{m}$). Uma menor largura da pista de desgaste está diretamente relacionada com um menor desgaste na sua superfície. Assim sendo, concluímos que as amostras mais sensíveis ao desgaste foram, as amostras de titânio comercialmente puro, seguidas das amostras de titânio-alumínio-vanádio e por fim, a amostra de cobalto-crómio-tungstênio, que demonstrou menor sensibilidade.

Estes resultados corroboram o esperado, uma vez que, a liga de cobalto-crómio-tungstênio apresenta uma grande resistência mecânica o que justifica a menor largura da pista de desgaste.

4.3 Ataque Químico

O ataque químico é um processo utilizado para evidenciar a microestrutura de uma amostra, permitindo a observação, quer das diferentes fases do material, quer dos contornos de grão.

O seu método de funcionamento consiste em colocar cada amostra em contacto com um reagente ácido, durante um intervalo de tempo específico, que corrói a superfície. O reagente é escolhido de acordo com o material da amostra e dos constituintes macroestruturais que se deseja contrastar na análise metalográfico-microscópica. Efetivamente, determinados grãos e fases são mais atacados pelo ácido do que outros, pelo que a luz é refletida de diferentes formas, permitindo que cada fase exiba uma tonalidade diferente e que os contornos de grão sejam realçados e facilmente identificados no microscópio. Este contraste provocado pelo ataque químico é essencial para a realização do exame microscópico da amostra, já lixada e polida.

Na sequência das transformações eletroquímicas que acontecem devido às reações de oxidação-redução do material com o reagente ácido, dá-se o aumento do contraste. De facto, visto que cada fase e grão têm potenciais eletroquímicos diferentes, a reação vai ocorrer em maior ou menor escala. Os constituintes quimicamente pobres atuam como um ânodo, reagindo com o meio de ataque de maneira mais intensa que os mais nobres. O contraste depende da composição química, temperatura, e tempo de reação, e pode evidenciar quer a macroestrutura - observada a olho nu, - quer a microestrutura da amostra - através do microscópio metalográfico- (macro e microataque, respetivamente).

Nesta atividade laboratorial, realizamos um ataque por imersão, onde imergimos periodicamente a amostra na solução de ataque durante cerca de 30s, mergulhamos em água para parar a reação, e fomos observando no microscópio o aparecimento do contraste na microestrutura. ^[16]

A solução de ataque utilizada foi, para a liga Ti6Al4V e para o Ti puro, uma mistura de ácido fluorídrico e ácido nítrico (reagente de Kroll). ^[17] Já para a liga de CoCrW, utilizou-se a solução reagente de Beraha: ácido clorídrico (HCl), ácido nítrico (HNO₃) e ácido fluorídrico (HF) em proporções específicas.

A microestrutura do titânio puro e da liga Ti6Al4V podem ser observadas nas imagens seguintes:

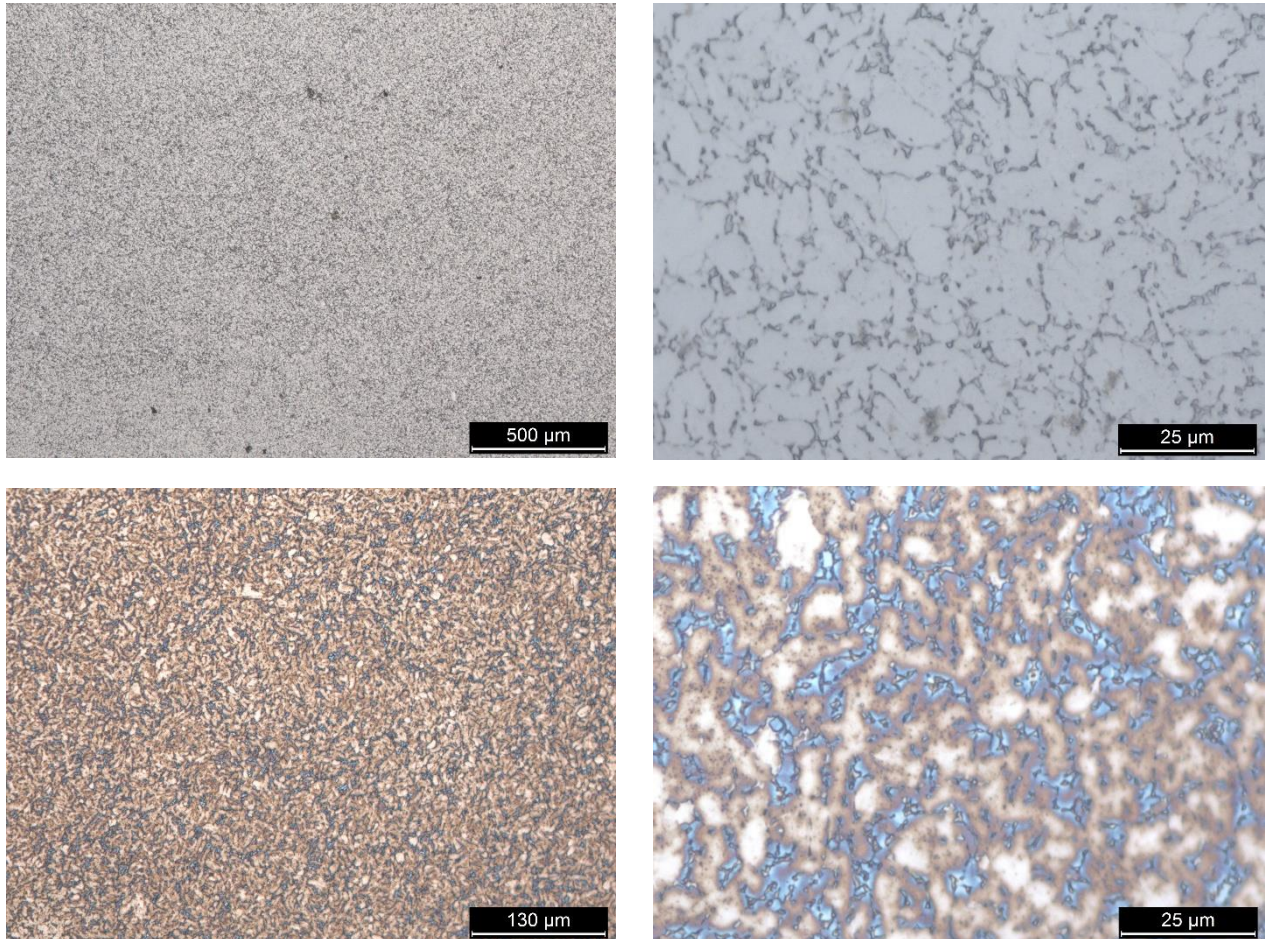


Figura 10. Microestrutura da liga TI6Al4, a diferentes escalas: 500, 130 e 25µm.

Observamos, na Figura 10, os contornos de grão e as diferentes fases da amostra, que apresentam diferentes colorações.

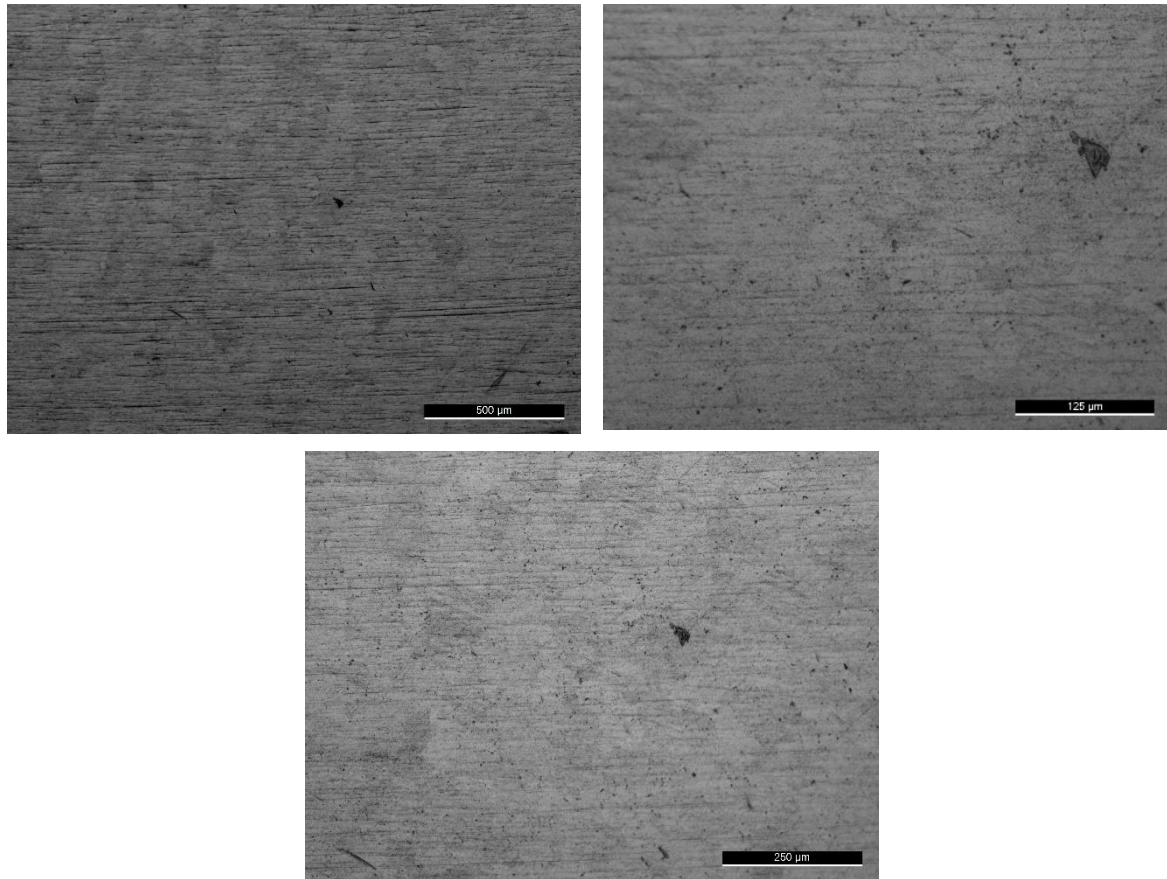


Figura 11. Microestrutura amostra de Ti, a diferentes escalas: 500, 250 e 125 μm.

5. Conclusão

As atividades experimentais realizadas pretendiam efetuar um estudo sobre a caracterização microestrutural e o comportamento face ao desgaste de 3 biomateriais amplamente utilizados na área Biomédica, sendo eles a liga cobalto-crómio-tungsténio, a liga titânio-alumínio-vanádio e o titânio comercialmente puro de grau 2.

A caracterização microestrutural permite examinar e descrever a estrutura e morfologia dos materiais em escalas microscópicas, daí a necessidade de se recorrer ao microscópio ótico. Assim, consegue-se uma análise detalhada da estrutura interna do material em estudo, nomeadamente a distribuição, tamanho, forma e orientação dos grãos. Para além disso, ainda é possível observar presença de fases, poros e defeitos microscópicos. Este estudo é bastante relevante na medida em que permite entender como as propriedades físicas e mecânicas dos materiais são afetadas pela estrutura interna. Deste modo, é possível prever como determinado material se irá comportar quando submetido a determinadas condições, permitindo adaptar as escolhas dos biomateriais ao uso pretendido. ^[3]

Portanto, para se proceder a esta caracterização microestrutural, efetuaram-se medições de dureza e realizaram-se ataques químicos aos 3 biomateriais estudados, isto é, à liga cobalto-

crômio-tungstênio, ao titânio puro comercializado de grau 2 e à liga de titânio-alumínio-vanádio. Atendendo aos valores obtidos nos ensaios de dureza, conclui-se que a liga de cobalto-crômio-tungstênio é a que possui maior dureza. Relativamente aos restantes biomateriais, verificou-se que a liga de titânio-alumínio-vanádio possui uma dureza aproximadamente duas vezes superior à dureza do titânio puro. Isto justifica-se devido à presença de estabilizadores nas fases alfa e beta do titânio-alumínio-vanádio, o que garante uma maior dureza. Por sua vez, no que diz respeito ao ataque químico, verificou-se que a liga de cobalto-crômio-tungstênio não sofreu qualquer desgaste, devido à elevada resistência à corrosão que este material apresenta. Por outro lado, quando se submeteu a liga de titânio-alumínio-vanádio ao ataque químico, como se usou ácidos fortes, foi possível dissolver a camada da superfície. Embora se tenha realizado o ataque químico, este não teve efeitos muito acentuados. Esta situação foi igualmente observada para o titânio comercialmente puro de grau 2.

No seguimento dos objetivos do trabalho, realizaram-se ensaios de desgaste aos biomateriais para avaliar a sua resistência e durabilidade em condições de atrito e desgaste. Estes ensaios simulam as condições reais a que os materiais estão sujeitos aquando do seu uso, a fim de avaliar a sua vida útil e identificar possíveis problemas de desgaste prematuro. Como tal, verifica-se que os materiais ficam com pistas de desgaste provenientes dos testes. Isto é, observam-se marcas que se desenvolvem na superfície do material devido ao atrito e desgaste. Estes não são propriedades intrínsecas dos materiais, mas sim uma resposta do sistema tribológico às condições de operação que foram impostas. ^[4]

As pistas de desgaste precisam de ser avaliadas para se poder tirar conclusões sobre o tipo, causa e severidade do desgaste. Esta caracterização envolve a análise microscópica para uma melhor obtenção de informação sobre a profundidade e largura das marcas, bem como o grau de deformação da superfície. Uma forma de esquematizar os regimes de desgaste é através de mapas de desgaste. ^[4]

Observando os valores obtidos para as pistas de desgaste, conclui-se que o material que apresenta menor largura de pista é a liga cobalto-crômio-tungstênio, comprovando a sua grande resistência mecânica. Por sua vez, o titânio puro foi o biomaterial que apresentou uma maior largura da pista de desgaste, indicando uma baixa resistência ao desgaste.

6. Referências bibliográficas

- [1] <https://www.struers.com/en/Knowledge/Materials/Titanium#about>
- [2] <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0928493115000338>
- [3] <https://clium.org/index.php/edicoes/article/download/253/172>
- [4] https://fenix.tecnico.ulisboa.pt/downloadFile/281870113703856/AnaBeatrizFerreira_62384_tesemestrado.pdf
- [5] <https://www.ipn.pt/laboratorio/LEDMAT/ensaio/66>
- [6] <https://www.studocu.com/pt/document/instituto-politecnico-de-portalegre/caretti/relatorio-ensaio-de-dureza-vickers/25440122>
- [7] <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/23/23140/tde-02012008-153128/publico/Bauer.pdf>
- [8] http://wwweng.lbl.gov/~shuman/NEXT/MATERIALS&COMPONENTS/Pressure_vessels/titanium_4311_chap01.pdf
- [9] <https://www.differencebetween.com/difference-between-hardness-and-vs-toughness/>
- [10] <https://betterthisworld.com/personal-finance/what-is-the-relationship-between-hardness-and-ductility/>
- [11] <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0921509321016324>
- [12] <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-6596/1723/1/012002/pdf>
- [13] <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1751616115003926>
- [14] Relatório_JPontes.pdf
- [15] https://elearning.uminho.pt/bbcswebdav/pid-1326348-dt-content-rid-6725443_1/courses/2223.J206N1_2/Materiais%20e%20Métodos_LabSupFuncionais.pdf
- [16] https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/4313798/mod_resource/content/1/APOSTILA_METALOGRAFIA.pdf
- [17] <http://pmt.usp.br/pmt3402/lab/aula11.html>