

## Propriedades mecânicas de Ti bioativo obtido por oxidação anódica com posterior tratamento térmico usando soluções a base de Ca/P

CONEM1889

**Resumo:** O objetivo deste trabalho é modificar a superfície de titânio obtido por oxidação anódica com eletrólitos contendo Ca/P e posterior tratamento térmico, a fim de evitar fragilidade e melhorar as propriedades mecânicas nestas camadas anódicas. O material utilizado neste trabalho foi titânio comercialmente puro (grau 2). As amostras foram polidas usando lixas de SiC granulometria #600, e depois anodizadas em modo galvanostático em temperatura ambiente em uma solução eletrolítica contendo 0,14 mol/l acetato de cálcio monohidratado ( $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) e 0,06 mol/l de bifosfato de sódio bihidratado ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) em água deionizada. A densidade de corrente aplicada foi de 150 mA/cm<sup>2</sup> por 100s, em seguida, as amostras foram aquecidas a uma taxa de 5 °C/min e mantida a 600 °C por 1 h. As mudanças estruturais foram caracterizadas por difração de raios X (XRD) na geometria  $\theta$ -2 $\theta$ , utilizando radiação de CuK $\alpha$ . O módulo de elasticidade e dureza foram avaliados por indentação instrumentada, utilizando o método de Oliver e Pharr com ponta de diamante Berkovich. Oito ciclos completos de carga- descarga, com cargas que variam de 4,7-300 mN foram realizados. Os dados foram tratados pela rigidez de contato. Os resultados apontam que após o tratamento térmico, as amostras apresentam uma melhor resposta sob cargas normais em indentação.

**Palavras-chave:** filmes de TiO<sub>2</sub>, oxidação anódica, indentação instrumentada, módulo de elasticidade.

### 1. INTRODUÇÃO

As recentes aplicações do titânio (ASTM F67) em dispositivos médicos, cirúrgicas e odontológicas cresceram depois da Segunda Grande Guerra devido aos avanços no processo de fabricação, como resultado de exigências rigorosas exigidas pela indústria aeroespacial e militar. O uso do titânio como biomaterial reside no fato de que entre os metais biocompatíveis, é o que possui o módulo elástico mais baixo (~100 Gpa) e, portanto, mais próximo ao do osso (10 – 40 Gpa). Isto faz com que as transferências mecânicas do osso sejam bem recebidas pelo titânio e vice-versa. O titânio também possui uma resistência à corrosão muito melhor em relação aos aços convencionais e ligas baseadas em cobalto; e a superior biocompatibilidade do titânio já foi confirmada desde 1985; Branemark et al (1985). No entanto, o titânio não é bioativo, desta forma, a capacidade de sua superfície de induzir formação de apatita, que é a precursora da formação de tecidos ósseos, é muito baixa, para superar esta desvantagem, tratamentos superficiais são feitos para melhorar sua bioatividade, sabe-se que a oxidação anódica é usada para tornar a superfície do titânio bioativa. Este processo combina a oxidação eletroquímica com um tratamento de alta tensão com centelhamento em um banho aquoso eletrolítico com elementos modificadores na forma de sais dissolvidos e permite alterações na superfície em muitos aspectos, tais como; composição química, estrutural e outros fatores importantes. Superfícies oxidadas que contenham íons de Ca e/ou P induzem a osteoindução de novos ossos e se tornam bioativos.

Em 1995 foi desenvolvido pela primeira vez um filme de óxido contendo Ca e P por oxidação anódica em um eletrólito composto de  $\beta$  glicerofosfato de sódio e acetato de cálcio, que foi transformada em hidróxiapatita pelo tratamento hidrotérmico. A bioatividade de filmes contendo Ca e P está ligada à existência de radicais hidroxila e à liberação de Ca no fluido corpóreo, elevando o pH e o fator de atividade iônica (IAP), os filmes porosos contendo íons de Ca e P podem melhorar a ligação entre os implantes e do osso com a ancoragem. Essas características em conjunto favorecem a nucleação da hidroxiapatita que sabe-se é a precursora para a formação de tecidos ósseos [Liu, 2005; Chen, et al., 2006]. Um maior aperfeiçoamento do crescimento de revestimento e microestrutura pode ser realizado por depender dos ajustes dos parâmetros elétricos ou a seleção de modos de controles elétricos.

Encontra-se muito pouco material em termos de propriedades mecânicas e testes de corrosão haja vista que dos filmes anódicos produzidos por oxidação anódica por micro-arco com incorporação de Ca e P, haja vista que tal fator deve ser observado pois a instabilidade de um revestimento prejudica a estabilidade da prótese, enquanto que as partículas geradas causam inflamações no local do implante. de Souza (2011) mostrou que filmes anódicos com

eletrólito contendo Ca-P tinham zonas ricas em Ca-P no substrato e estas possuíam um módulo elástico muito baixo ( $\sim 0,0019$  GPa). O filme + substrato possuía um módulo elástico próximo ao do osso ( $\sim 70$  GPa). Tratamentos térmicos estão sendo utilizados em filmes de Ca-P para cristalizar as zonas de Ca-P, melhorar sua bioatividade e propriedades mecânicas. Neste trabalho superfícies anódicas contendo Ca-P foram produzidas controlando sua voltagem, eletrólitos usados na oxidação, fase estrutural, propriedades mecânicas e a morfologia da camada de óxido.

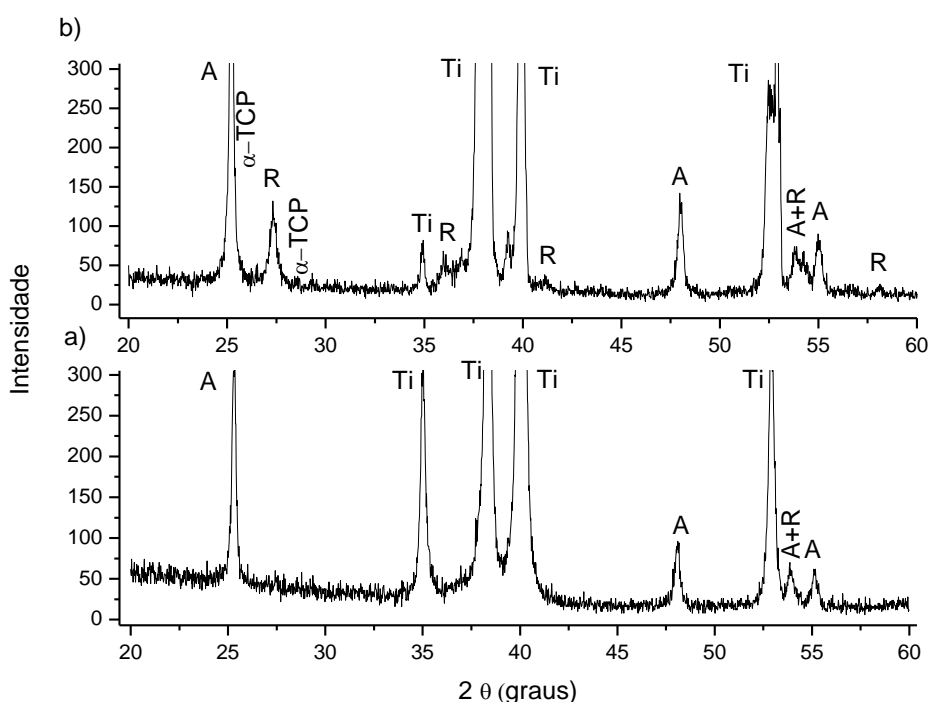
## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

O material utilizado neste trabalho foram chapas de titânio comercialmente puro (grau 2) cortados em tamanhos  $10 \times 1 \times 1$  mm, as placas foram lixadas em lixas de SiC granulometria #600 e, em seguida foram limpas em acetona, álcool isopropílico e água deionizada. Para a oxidação anódica uma fonte de alta tensão foi utilizada no processo em modo galvanostático, em temperatura ambiente em uma solução eletrolítica contendo  $0,14$  mol/l acetato de cálcio monohidratado ( $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) e  $0,06$  mol/l de bifosfato de sódio bihidratado ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) em água deionizada. A densidade de corrente aplicada foi de  $150$  mA/cm<sup>2</sup> por 100s, como contra eletrodo foi utilizada uma placa de titânio em seguida, as amostras foram aquecidas a uma taxa de  $5$  °C/min e mantida a  $600$  °C por 1h. Os parâmetros do processo eletrolítico (tensão, corrente e frequência) podem ser ajustados independentemente um do outro utilizando um osciloscópio. Após a oxidação as amostras foram lavadas com água deionizada e secas em estufa por 24 h. As mudanças estruturais foram caracterizadas por difração de raios X (XRD) na geometria  $\theta$ - $2\theta$ , utilizando radiação de  $\text{CuK}\alpha$ . A rugosidade e a espessura foram avaliadas pelo perfilômetro DEKTAK. O módulo de elasticidade e dureza foram avaliados pela técnica da indentação instrumentada, utilizando o método de Oliver e Pharr com ponta de diamante Berkovich. Oito ciclos completos de carga-descarga, com cargas que variam de  $4,7$ - $300$  mN foram realizados, os dados foram tratados pela análise da rigidez de contato.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1. Resultados de XRD

Os difratogramas de raios-X são apresentados na Fig. (1) com oxidação anódica e oxidação anódica com posterior tratamento térmico a  $600$  °C, observa-se que sem um tratamento térmico, apenas picos de anatásio estão presentes, o rutilo aparece em uma pequena proporção, no entanto, após o tratamento térmico há um aumento tanto dos picos de anatásio quanto de rutilo. Nenhuma fase cristalina significativa contendo Ca-P foi detectada antes do tratamento térmico, após o tratamento térmico um novo componente contendo Ca-, P-, Ti- e O- foram formados juntos com o rutilo e o anatásio, o  $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  ( $\alpha\text{-TCP}$ ). A quantidade das fases do  $\text{TiO}_2$  presentes no filme é importante para determinar a bioatividade da superfície [Yang et al, 2004], estes resultados indicam que o tratamento térmico melhora a cristalinidade de  $\text{TiO}_2$  e conduz a uma cristalização do Ca-P amorfo.



**Figura 1. Difratogramas de XRD para amostras oxidadas com densidades de corrente  $150$  mA/cm<sup>2</sup> (a) sem tratamento térmico e (b) tratamento térmico a  $600$  °C. R = rutilio; A = anatásio;  $\alpha\text{-TCP} = \alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ .**

### 3.2. Nanoindentação

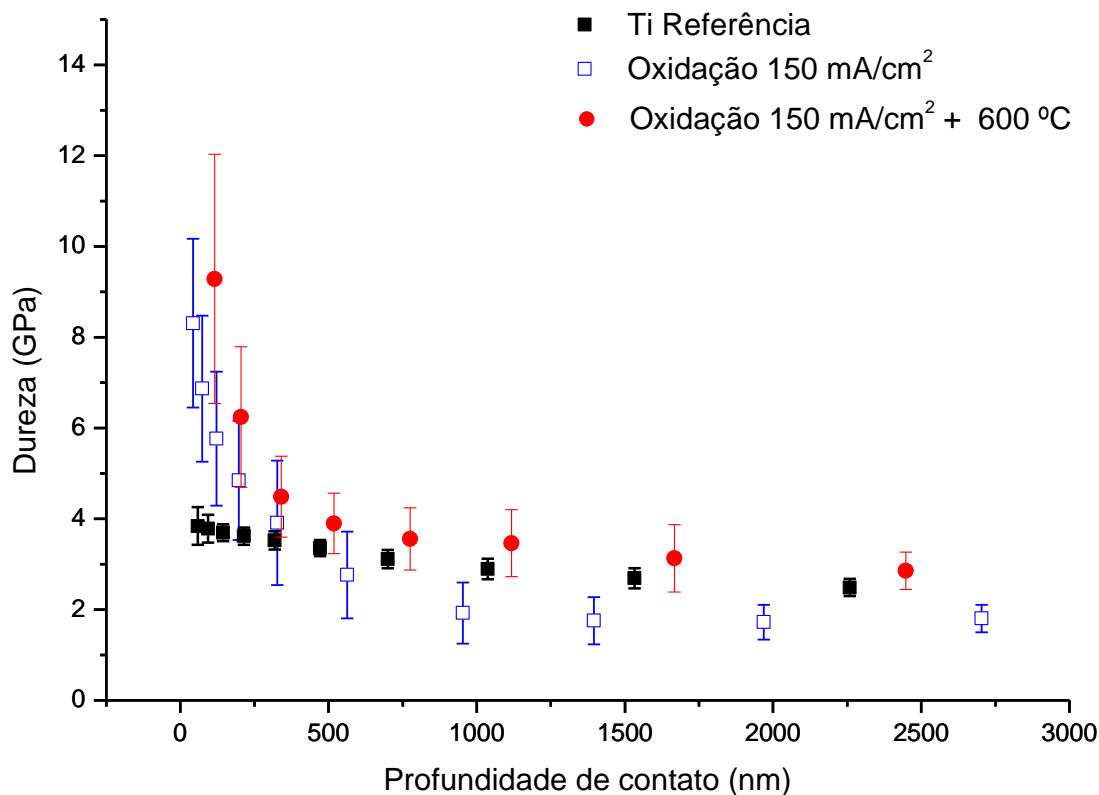
As Figuras (2) e (3) apresentam os resultados de dureza e módulo elástico para as regiões porosa dos filmes, que é predominante sobre o filme. Observa-se que os perfis decrescem até 1000 nm, tornando-se aproximadamente constantes a partir dessa profundidade com 66% do valor do substrato. Assume-se que o valor da dureza não apresenta contribuições do substrato se a razão entre a espessura e a penetração for menor do que 10% [de Souza, (2006)]. Logo, na Fig. (3), os valores obtidos até 350  $\mu\text{m}$  correspondem unicamente ao comportamento do filme. O decréscimo é típico de comportamento frágil, o que se observou também pela formação de trincas em torno das indentações (não mostrado), os valores das amostras submetidas à oxidação com posterior tratamento térmico apresentaram o maior valor de dureza em relação ao titânio de referência e oxidada, tanto pelas regiões de Ca-P estarem cristalizadas e apresentarem uma dureza mais elevada, quanto que estas regiões auxiliavam no perfil de menor dureza e módulo elástico [de Souza, (2011)]. Os valores possuem desvio padrões médios, tanto pela rugosidade quanto pela porosidade, Tab. (1).

Na região em 200 nm de profundidade, verifica-se que o tratamento térmico eleva a dureza do titânio. O mesmo comportamento é verificado para o módulo de elasticidade. Ocorre um aumento de 15% na dureza e um decréscimo de 27% no módulo de elasticidade, em relação ao Ti de referência

**Tabela 1. Resultados experimentais para a rugosidade e espessura das amostras com oxidação anódica e com posterior tratamento térmico. Valores médios obtidos em 5 medições.**

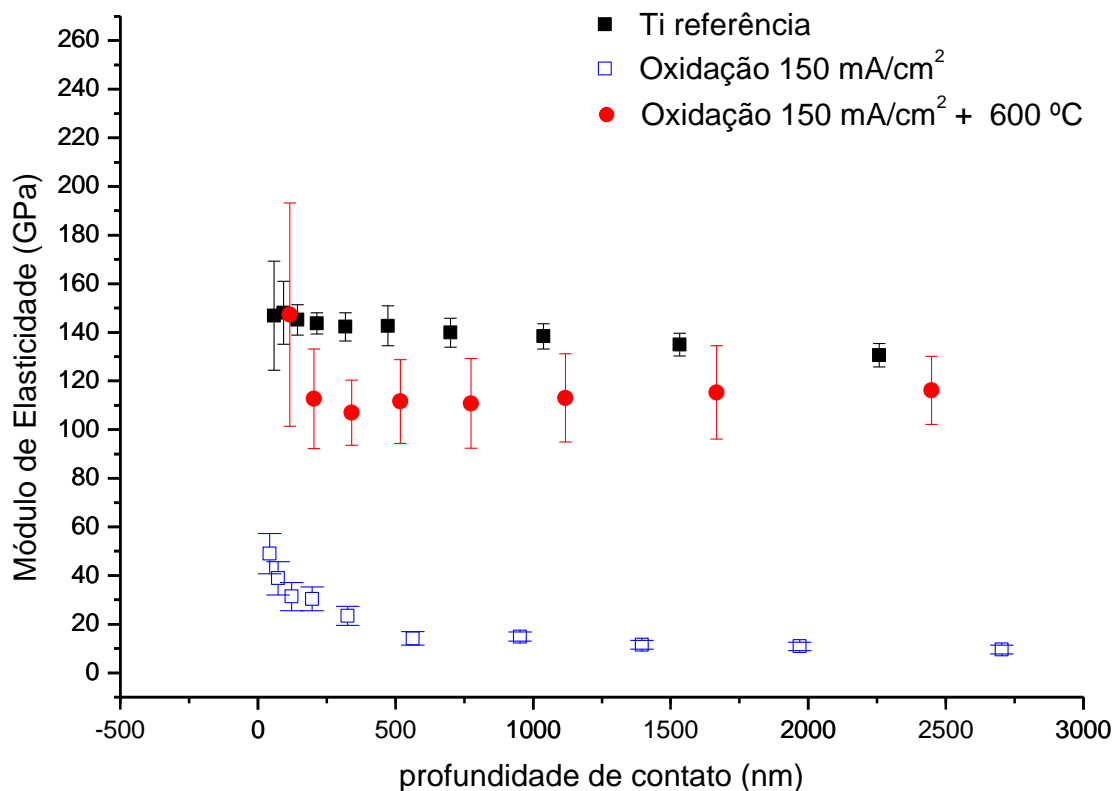
	Rugosidade ( $\mu\text{m}$ )	Espessura ( $\mu\text{m}$ )
Oxidação 150 mA/cm <sup>2</sup>	0,20 $\pm$ 0,02	0,50 $\pm$ 0,03
Oxidação 150 mA/cm <sup>2</sup> + 600 °C	0,24 $\pm$ 0,02	0,54 $\pm$ 0,04

O módulo de elasticidade, Fig. (4), apresenta valores menores que o do substrato nas duas condições analisadas em 150 mA/cm<sup>2</sup>. O valor médio de  $\sim 40$  GPa na referência oxidada é próximo aos valores do osso humano (10-40 GPa [de Souza, (2012)]), o que é um fator importante para a biocompatibilidade do filme no organismo.



**Figura 2. Perfil de dureza para a superfície de titânio oxidada e com posterior tratamento térmico em comparação com o titânio oxidado e titânio comercialmente puro.**

Entretanto, nas amostras oxidadas com posterior tratamento térmico o módulo de elasticidade é maior do que nas amostras oxidadas, isto pode ser explicado pela cristalização dos filmes de regiões ricas de Ca-P obtidos através do tratamento térmico a 600 °C, os filmes oxidados com Ca-P no entanto são extremamente frágeis [de Souza (2012)], o que fez com que levasse a um tratamento térmico para induzir uma melhor resistência aos filmes.



**Figura 3. Perfil de módulo de elasticidade para a superfície de titânio oxidada e com posterior tratamento térmico em comparação com o titânio oxidado e titânio comercialmente puro.**

#### 4. CONCLUSÃO

Superfície de titânio anodizadas foram produzidas em Ti comercialmente puro no modo galvanostático usando eletrólitos contendo soluções base Ca-P, utilizando densidade de corrente de 150 mA/cm<sup>2</sup>, logo após foram submetidas ao tratamento térmico a 600 °C. As camadas apresentaram Ca e P na sua composição e fases cristalinas de TiO<sub>2</sub>, rutilo e anatase além de fases cristalinas de Ca-P após o tratamento térmico. A fase de rutilo, e rugosidade aumentou após o tratamento térmico.

O Módulo de elasticidade e dureza das superfícies das amostras foram avaliadas pela técnica de indentação instrumentada, métodos analíticos foram utilizados para obter tais propriedades para as camadas anódicas, utilizando o método da rigidez de contato. Os módulos de elasticidade das camadas foram cerca de 40 GPa para amostras oxidadas, conforme resultados anteriores [de Souza, (2011)] e, após o tratamento térmico o módulo de elasticidade aumentou para cerca de 120 GPa. A dureza para a amostra com tratamento térmico diminuiu com a penetração, variando de 7 GPa na superfície até 3 GPa em profundidades iguais a espessura do filme.

#### 5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Laboratório de Óptica de Raios X e Instrumentação – UFPR.

#### 6. REFERÊNCIAS

Branemark, P. I., et al., 1985, "Introduction to osseointegration". In: Tissue integrated prostheses. Osseointegration in clinical dentistry, Chicago, Quintessence, p. 1-6. Clark, J.A., 1986, Private Communication, University of Michigan, Ann Harbor.

- Chen J., Shi Y., Wang L., Yan F., Zhang F., Preparation and properties of hydroxyapatite-containing titania coating by micro-arc oxidation, *Materials Letters* 60 (2006) 2538–2543.
- de Souza G B, Foerster C E, da Silva S L R, Serbena F C, Lepienski C M, dos Santos C A. Nanomechanical properties of rough surfaces, *Surface & Coatings Technology*. V. 191: p. 76-82 2006.
- de Souza. G. B., Gabriel G. de Lima, Neide K. Kuromoto, Paulo Soares, Cláudia E. B. Marino and Carlos M. Lepienski; Elastic Modulus And Hardness Of Bioactive Ti Obtained By Anodic Oxidation Using Ca/p-based Solutions *Key Engineering Materials*. V. 396, 2009, p. 323-326.
- de Souza, G.B. , de Lima, G.G., Kuromoto, N.K., Soares, P., Lepienski, C.M., Foerster, C.E., Mikowski, A., Tribo-mechanical characterization of rough, porous and bioactive Ti anodic layers, V. 5, p. 796-806, 2011.
- Liu X., Poon Ray W. Y., Kwok Sunny C.H., Chu Paul K. and Ding C. H. Structure and properties of Ca-plasma-implanted titanium *Surface and Coatings Technology*, Volume 191, Issue 1, 1 February 2005, Pages 43-48.
- Yang B.;Uchida M.; Kim. H. M.; Zhang. X.; KOKUBO T., Preparation of bioactive titanium metal via anodic oxidation treatment. *Biomaterials*. V. 25, p. 1003-1010, 2004.

## 7. DIREITOS AUTORAIS

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo do material impresso incluído no seu trabalho.

Os trabalhos escritos em português ou espanhol devem incluir (após direitos autorais) título, os nomes dos autores e afiliações, o resumo e as palavras chave, traduzidos para o inglês e a declaração a seguir, devidamente adaptada para o número de autores.

### **Mechanical properties of Ti bioactive obtained by anodic oxidation with subsequent heat treatment using the base solutions of Ca / P**

CONEM1889

*Abstract: The objective of this work is to modify the titanium surface obtained by anodic oxidation in electrolytes containing Ca / P and subsequent heat treatment, to prevent brittleness and improve the mechanical properties in these anodic layers. The material used in this work was commercially pure titanium (grade 2). The samples were polished using grit SiC particle size # 600 and then anodized in galvanostatic mode at room temperature in an electrolytic solution containing 0.14 mol / L calcium acetate monohydrate ((CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>CA.H<sub>2</sub>O) and 0.06 mol / l sodium biphosphate dihydrated (NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O) in deionized water. The applied current density was 150 mA/cm<sup>2</sup> for 100 s, then the samples were heated at a rate of 5 ° C / min and held at 600 ° C for 1 h. Structural changes were characterized by X-ray diffraction (XRD) geometry  $\theta$ -2 $\theta$  using CuK $\alpha$  radiation. The modulus of elasticity and hardness were evaluated by instrumental indentation using the Oliver and Pharr method with a point made of diamond Berkovich. Eight complete cycles of charge-discharge, with loads ranging from 4.7 to 300 mN were performed. The data were treated by the contact stiffness. The results indicate that after heat treatment, the samples present a better response under normal indentation loads.*

**Keywords:** TiO<sub>2</sub> film, anodic oxidation, indentation instrumented modulus of elasticity.

The authors provide material from which this work is cited and that the authors are consulted before