

**Relatório Final  
Iniciação Científica**

**Faculdade de Tecnologia de Sorocaba**

**Obtenção de Revestimento em Ligas de Titânio por Plasma Eletrolítico**

**Orientador: Prof. M.Sc. César Augusto Antonio  
Aluna: Tamires do Espirito Santo Araújo.**

**Relatório Final**

## Sumário

<b>1 – RESUMO.....</b>	<b>3</b>
<b>2 - INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA.....</b>	<b>4</b>
<b>3 - OBJETIVOS.....</b>	<b>6</b>
<b>4 - MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>7</b>
<b>5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES OBTIDAS NO PERÍODO .....</b>	<b>10</b>
5.1 DENSIDADE DE CORRENTE.....	10
5.2 – ESPESSURA E RUGOSIDADE .....	11
5.3 - MORFOLOGIA DO REVESTIMENTO E COMPOSIÇÃO QUÍMICA OBTIDA POR ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS) .....	13
5.4 - DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (XRD) .....	16
<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>17</b>
<b>SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTUROS.....</b>	<b>18</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>19</b>

## 1 – Resumo

O titânio possui característica inerte e estabilidade química. Em comparação com outros metais possui biocompatibilidade [1]. Entretanto, suas características bioinertes, necessitam de mudanças em sua superfície para se tornar bioativo e melhorar sua ósseo-integração[2]. Para esse fim, o trabalho aqui apresentado buscou modificar a superfície com o processo de Oxidação por Plasma Eletrolítico (PEO) que tem sido utilizado para depositar revestimentos cerâmicos em Al, Ti, Nb e ligas de Mg [3]. A oxidação eletrolítica do plasma (PEO) permite formar revestimentos contendo cálcio e fosfatos na superfície da amostra de titânio. A sua estrutura porosa, resultado do processo de PEO, pode proporcionar uma boa fixação biológica ao tecido circundante devido ao crescimento ósseo para dentro da superfície porosa após implantação [4]. Com a técnica de PEO, foram realizadas diversas séries de amostras com diferentes condições de tratamento. Foram obtido uma camada de revestimento de 90 µm de espessura. A Difração de Raios-X mostrou que o revestimento contém fases de Rutilo e Hidroxiapatita.

A composição química do revestimento foi analisada por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) e por Raios-X; a topografia dos filmes depositados, foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV); a rugosidade do filme, por perfilometria e a espessura foi realizada por um microprocessador de ultrassônico. A pesquisa foi conduzida no Laboratório de Plasmas Tecnológicos, “LaPTec”, da Unesp de Sorocaba.

## 2 - Introdução e Justificativa

Muitas tecnológicas têm sido desenvolvidas para melhorar as propriedades químicas, mecânicas e biológicas de materiais. Muitos investimentos em pesquisas têm sido recompensados por resultados satisfatórios nesta área. O projeto aqui proposto tem como objetivo estudar as deposições de filmes em ligas de titânio por Oxidação por Plasma Eletrolítico (PEO). O procedimento realizado pelo processo de Plasma Eletrolítico consiste em imergir a amostra em uma solução eletrolítica aquosa, e aplicar uma diferença de potencial entre o catodo e o anodo. Quando a tensão ultrapassa algumas centenas de volts, surgem micro-arcs na superfície da amostra, possibilitando a formação de um revestimento cerâmico resistente à corrosão e ao desgaste.

O titânio é o metal mais utilizado em implantes dentários e ortopédicos em virtude de sua característica inerte; possuir estabilidade química em comparação com outros metais; possui biocompatibilidade e não provoca reações biológicas adversas [1]. Entretanto, há possibilidade de modificar e melhorar suas propriedades de superfície e aumentar o grau de biocompatibilidade do implante em relação ao tecido ósseo, promovendo uma situação de melhor ósseo-integração [5-7].

A técnica chamada Oxidação por Plasma Eletrolítico (PEO) tem sido utilizada para depositar revestimentos cerâmicos em Al, Ti, Nb e ligas de Mg. O Plasma eletrolítico é um termo usado para descrever uma variedade de processos eletroquímicos que ocorrem na interface de eletrodo e solução de eletrólito, quando a voltagem aplicada for superior a um determinado valor crítico, normalmente várias centenas de volts [8].

O alto campo elétrico na proximidade da amostra gera micro-arcs que se movem rapidamente na superfície da amostra, promovendo a sinterização de um revestimento cerâmico. A oxidação eletrolítica do plasma (PEO) permite formar revestimentos contendo cálcio e fosfatos na superfície da amostra de titânio. O método PEO combina uma elevada tensão e oxidação eletroquímica. Também conhecido como oxidação por micro arco (MAO), o processo de PEO ocorre em três etapas. Como resultado da perda da estabilidade dielétrica, muitos micro canais de descarga ocorre na superfície nos primeiros estágios do processo de revestimento. Assim, o movimento de micro faíscas é observado sobre a película

de óxido. A colisão de elétrons faz com que a temperatura local nos canais de descarga esteja em torno de 1.700° C a 9.700°C.

Os compostos aniônicos no eletrólito são atraídos para os canais de descarga, devido à existência de campo elétrico. O titânio derrete com alta temperatura e tem sua entrada em canais de descarga. Como resultado deste processo, os canais de plasma começa a se formar na superfície.

As reações químicas ocorrem nos canais de plasma na segunda fase do processo e a pressão nos canais aumenta. Micro-canais de descarga gradualmente crescem para reduzir a pressão quando a corrente é aumentada. A resistência elétrica da solução diminui com o aumento da corrente aplicada, o que resulta em mais espessa a camada do revestimento formada. Esta situação deve-se ao fato de que o número de canais de micro-descarga aumenta com o aumento da densidade de corrente [9-11].

Os filmes produzidos por este processo pode envolver certos número de propriedades importantes para aplicações práticas, tais como a resistência ao desgaste, corrosão à altas temperaturas e boa adesão interfacial [7].

O titânio e as suas ligas, já têm boa compatibilidade, resistência a corrosão e propriedades mecânicas satisfatórias, tais como dureza e resistência ao desgaste. Devido à isso são amplamente utilizados em implantes dentários e ortopédicos [1,2]. Eles podem ser conectados diretamente ao osso [3,4]. No entanto, eles não formam uma ligação química com o tecido ósseo [5]. A hidroxiapatita (HA:  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{HO})$ ), que consiste de cerca de 70 % peso do componente ósseo é um mineral importante para se conectar quimicamente com o tecido do osso [6]. Hidroxiapatita sintética é semelhante ao mineral encontrado no osso, tem boa bioatividade e biocompatibilidade em aplicações biomédicas. Algumas desvantagens da hidroxiapatita são as propriedades mecânicas pobres, como fragilidade e baixa resistência a fadiga, de modo que a utilização de hidroxiapatita tem aplicações limitadas [7].

### 3 - Objetivos

A superfície de uma liga de titânio revestido pelo processo de PEO tem um grande número de micro poros, que variam em dimensões de sub-micron a diversos microns. A superfície porosa que o titânio  $TiO_2$ -revestido tem sido amplamente estudada para aplicações ortopédicas e implantes dentários. E a sua estrutura porosa pode proporcionar uma boa fixação biológica, devido ao crescimento interno de tecido ósseo circundante para dentro da superfície porosa formando um intertravamento mecânico após a implantação [4].

Este trabalho teve como objetivo a deposição de revestimento cerâmico pela técnica PEO em liga de titânio empregado em implantes dental e ortopédico. O revestimento foi depositado em diferentes condições de tratamento para permitir a compreensão da cinética de crescimento do revestimento.

Buscou-se a compreensão dos fenômenos dessa técnica e com os conhecimentos adquiridos até aqui, há a possibilidade de conduzir as amostras a testes de avaliação de biocompatibilidade.

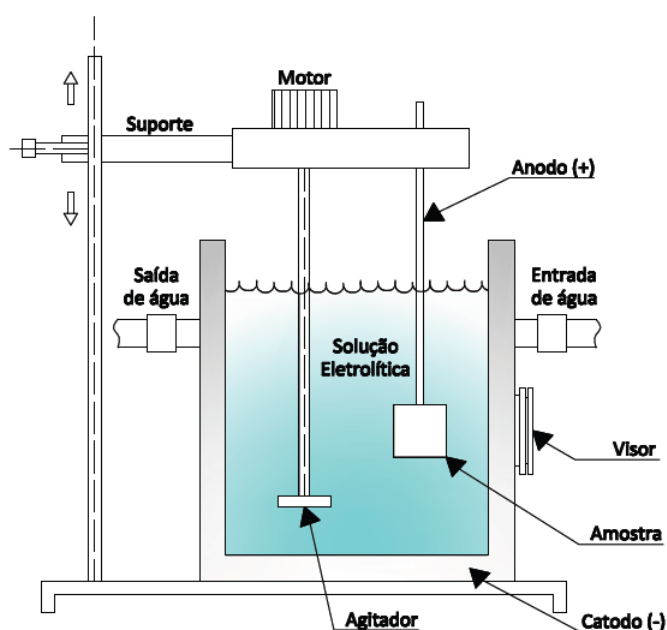
#### 4 - Materiais e Métodos

As amostras foram produzidas com liga de Titânio Grau 2, com dimensões de 20 mm x 20 mm x 1,0 mm. Após corte e rebarbação, em uma cuba ultrassônica, as amostras foram lavadas com 2 ciclos de 300 s cada, com acetona e em seguida mais 2 ciclos com água deionizada e finalmente 2 ciclos álcool isopropílico 99,8%. Após a limpeza as amostras foram secas por um Soprador Térmico Hg2000 Black&decker Pro 1800 W e armazenadas em placas de petri.

As amostras foram tratadas pelo processo de PEO com densidade de corrente variável no decorrer do tratamento, de 0,9 A/cm<sup>2</sup> (início) a 0,3 A/cm<sup>2</sup> (final) aproximadamente; com tempo de tratamento de 600 s e com tensão de 480 V. A frequência foi o parâmetro que variou, gerando assim as diferentes condições de tratamento. As frequências empregadas no tratamento foram as seguintes: 30, 60, 90 e 120Hz.

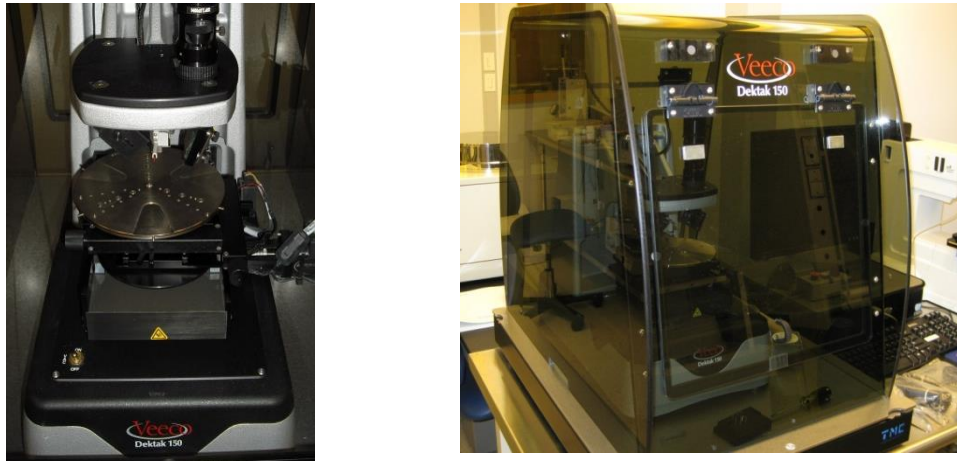
Para este estudo, foi utilizada uma solução eletrolítica de 0,02 mol/L de glicerol fosfato (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Na<sub>2</sub>O<sub>6</sub>P) e 0,2 mol/L de acetato de cálcio (Ca(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O) dissolvido em um litro de água deionizada. A temperatura da solução aquosa atingiu um valor de 69,9°C para a amostra tratada com 120 Hz.

A Figura 1 representa de forma esquemática a cuba eletrolítica utilizada neste trabalho.



**Figura 1** - Representação esquemática da célula eletrolítica utilizada no tratamento PEO.

A rugosidade da amostra foi medida por perfilometria em um perfilômetro Profiler Veeco, Dektak 150, mostrado pela Figura 2. O equipamento está alocado no Laboratório de Plasmas Tecnológicos LaPTec da Unesp de Sorocaba. Para cada amostra foram realizadas cinco medições em diferentes locais da face da amostra e os resultados obtidos são valores médios com seus respectivos desvios padrões.



**Figura 2** – PerfilômetroVEECO. Dektak 150

As espessuras dos revestimentos foram verificadas em um microprocessor CM8825FN capaz de aferir camadas não ferrosas pelo método de ultrassom. O equipamento utilizado pode ser observado pela Figura 3 e pertence ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo, Campus Itapetininga (ITP).



**Figura 3** – Medidor de espessuras de camadas não-condutoras CM8825FN.Politem.



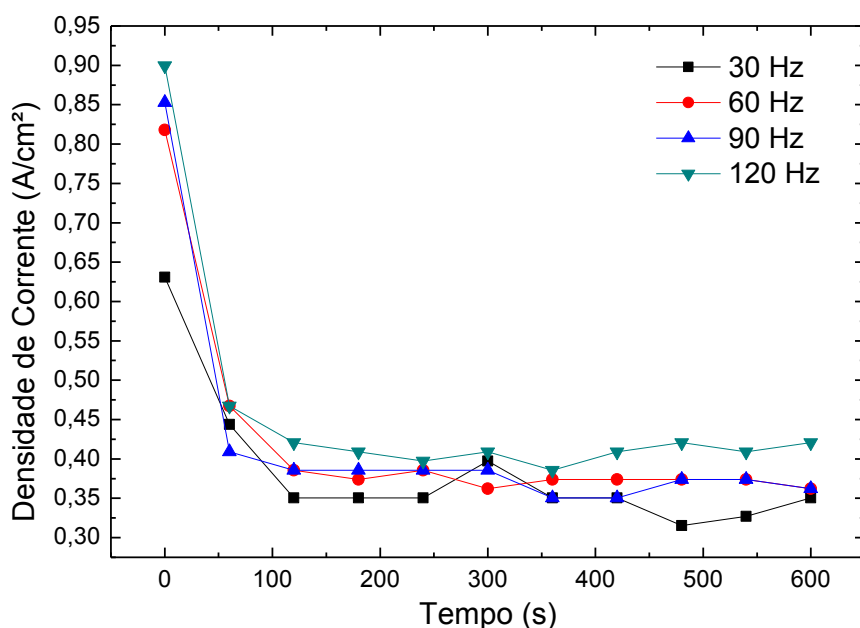
A morfologia do revestimento foi examinada por um Microscópio Eletrônico de Varredura (AnalyticalScanningEletronMicroscope)LNnano de marca Jeol, modelo JSM-6010LA na Unesp Sorocaba.

As fases contidas na superfície do revestimento foram detectadas por difração de Raios-X (XRD), num difratômetro da marca PANalytical, modelo X'PertPRO, com os seguintes parâmetros: passo (20-60) omega5°, 40Kv, 30 mA, fds-1/4, SS0.100, tps 10s.

## 5 - Resultados e Discussões obtidas no período

### 5.1 Densidade de Corrente

Com a tensão em 480 V, a densidade de corrente é em torno de 0,8 à 0,9 A/cm<sup>2</sup> e este valor diminui devido o aparecimento dos primeiros micro-arcos. Com isso, ocorre a formação das primeiras camadas do revestimento, o que torna a superfície parcialmente isolante, pois o revestimento tem propriedades cerâmicas. A Figura 4 mostra a densidade de corrente no decorrer do tratamento para as diferentes condições.



**Figura 4** – Gráfico da densidade de corrente em função do tempo de tratamento com suas respectivas frequências.

De acordo com a literatura, o processo de PEO, usando a densidade de corrente constante determina a intensidade de descarga na superfície da amostra. Isto provoca uma elevada taxa de crescimento do revestimento. A densidade de corrente constante produz revestimentos que possuem uma microestrutura espessa e rugosa [12].

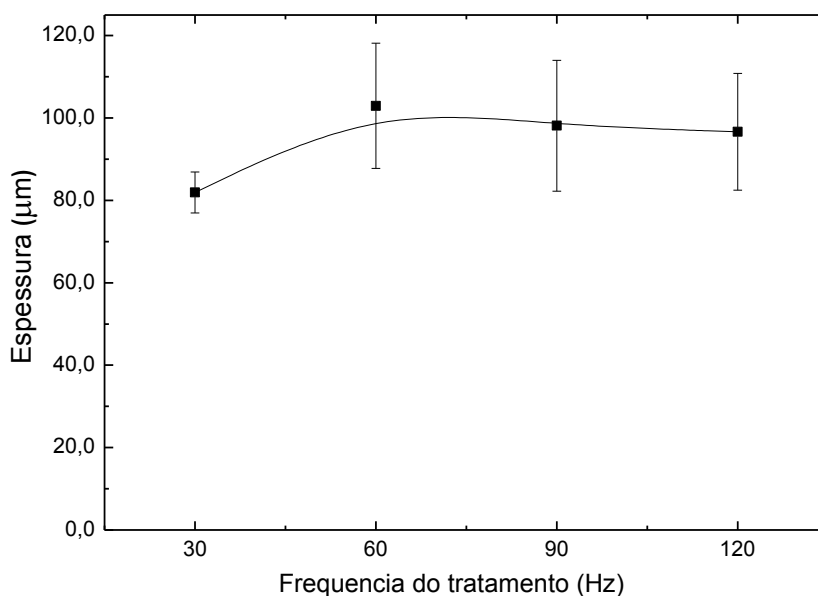
Alto valor de pico positivo da densidade de corrente conseguido em constantes regime de tensão permite a formação rutilo. Por outro lado, em regime densidade de corrente constante, onde valores mais baixos são sustentadas, é formado principalmente TiO<sub>2</sub> amorfo [13].

Nos tratamentos realizados, o processo inicia-se com altos valores de densidade de corrente, de 0,6 à 0,9 A/cm<sup>2</sup> e após o primeiro minuto a taxa cai para menos de 0,5 A/cm<sup>2</sup>.

Através da Figura 4, possível observar que os valores da corrente referente ao tratamento realizado com frequência de 120 Hz são mais altas e os valores correspondente ao tratamento realizado à 30 Hz são mais baixo, em relação ao demais. E isso teve forte influência na composição química do revestimento formado. De modo geral, nota-se que o aumento da freqüência provocou o aumento na densidade de corrente.

## 5.2 – Espessura e Rugosidade

O processo de deposição foi realizado em diferentes frequências, e assim foi possível verificar a variação da espessura da camada formada pelo processo em cada condição empregada. Com o microprocessador, foram realizadas 10 medições em pontos diferentes da mesma amostra. Na Figura 5 estão os seus valores e respectivos desvios padrões.

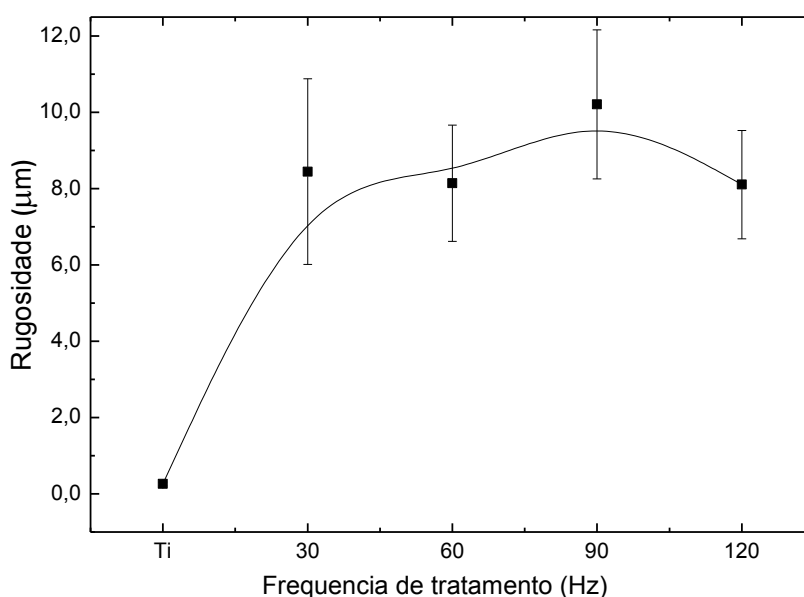


**Figura 5** – Espessura do revestimento em função da frequência de tratamento.

Em tratamentos utilizando PEO é esperado que a camada formada tivesse espessura em torno de 5 à 100 µm. A composição do revestimento é significativamente constituída pelas espécies derivadas do eletrólito. A Figura 5

mostra que há um aumento da espessura quando são comparadas as frequências de 30 e 60 Hz. E comparando as amostras de 60, 90 e 120 Hz, apesar de aumentar a frequência, a espessura mantém-se num valor estaticamente constante.

A rugosidade foi verificada antes e depois do tratamento por PEO. Antes da amostra de titânio ser tratada ela apresentava uma rugosidade de Ra 0,259  $\mu\text{m}$ . Para a obtenção dos resultados de rugosidade foram feitas 5 medições em diferentes áreas da superfície de cada amostra. Os resultados com seus respectivos desvios padrões encontram-se na Figura 6.

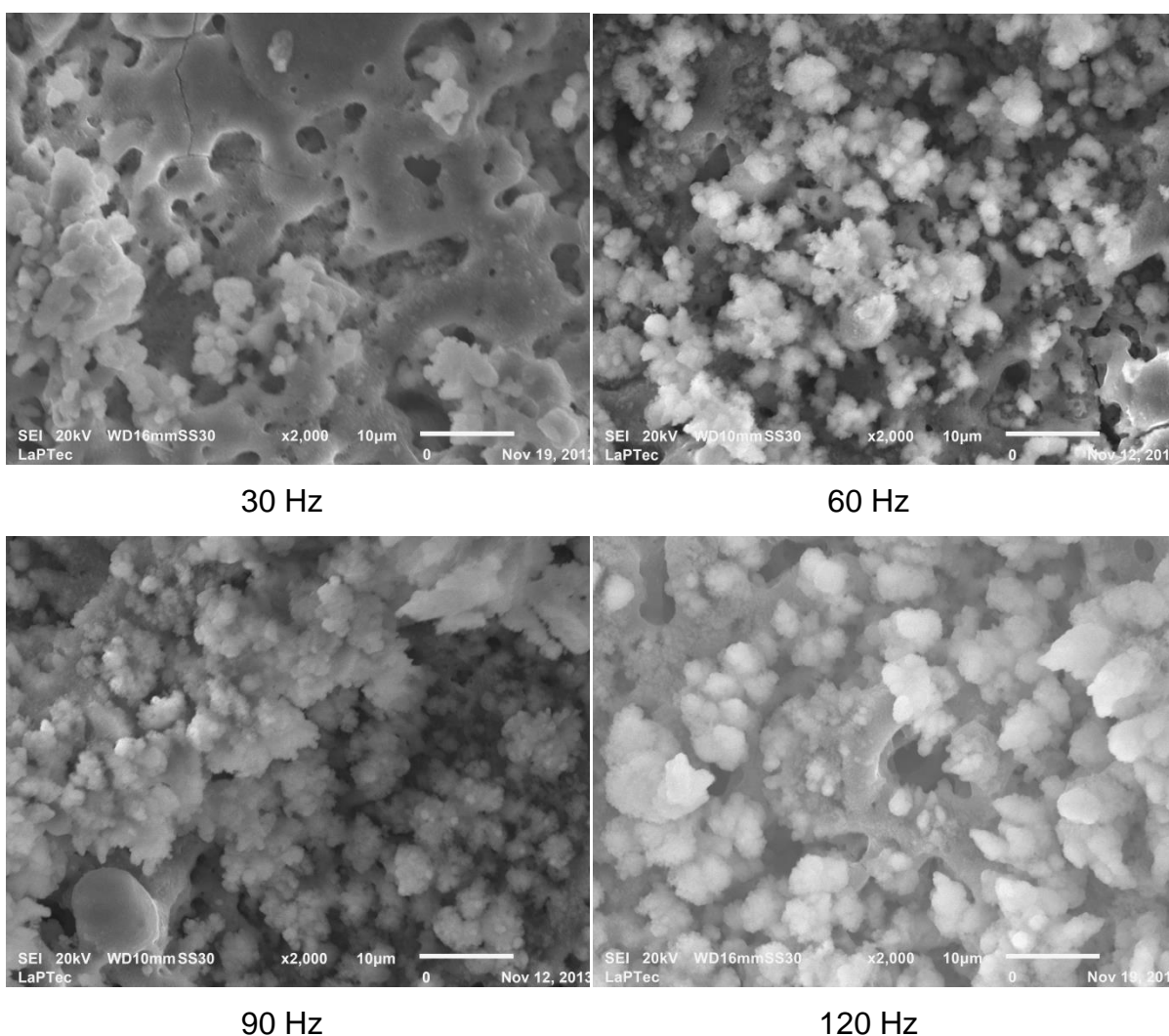


**Figura 6** – Rugosidade das amostras tratadas por PEO com em diferentes frequências de tratamento.

Nota-se na Figura 6 que a rugosidade aumentou com o aumento da frequência de tratamento. A amostra não tratada, apresentada no gráfico como Ti, possui rugosidade de Ra 0,02  $\mu\text{m}$ . A rugosidade aumentou para Ra 8,0  $\mu\text{m}$  utilizando no tratamento uma frequência de 30 Hz; e, apesar de apresentar diferentes valores, até 120 Hz houve pouca variação da rugosidade, e se manteve em um valor médio de Ra 9,0  $\mu\text{m}$ .

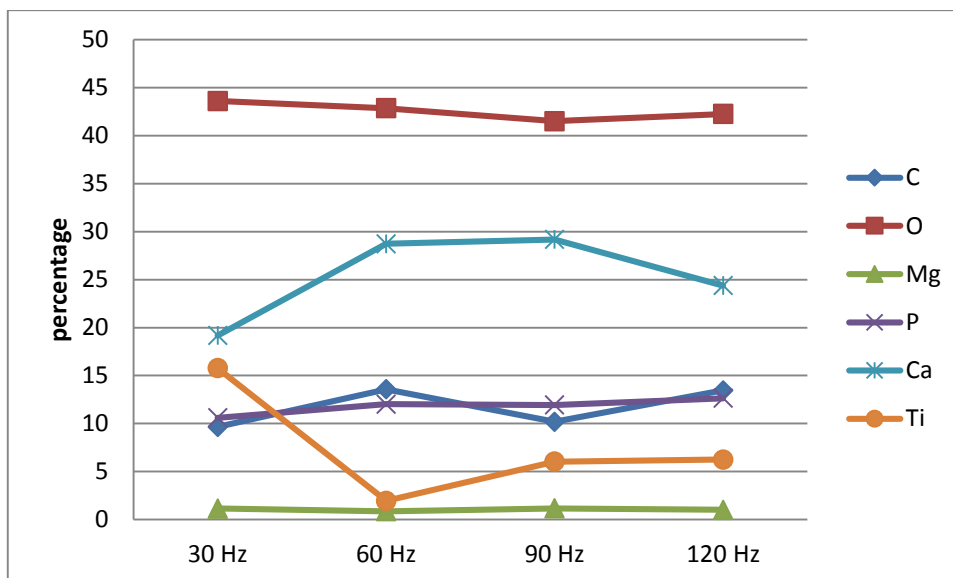
### 5.3 - Morfologia do Revestimento e Composição Química Obtida por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A Figura 7 apresenta a micrografia obtida por MEV com ampliação de 2000 x das amostras tratadas por PEO. Nota-se em todas as amostras que o revestimento é poroso e de topografia acidentada. A amostra tratada com frequência de 30 Hz possui poros pequenos e de tamanhos uniformes. A quantidade e tamanho dos poros aumentam e modificam os formatos de acordo com o aumento de frequência no tratamento. Isto justifica a variação da rugosidade das amostras. Nota-se também que as amostras tratadas com frequências de 60 Hz e 90 Hz, apresentam pontos colunares em formato de cristais, e essa formação é bem nítida na amostra tratada com 120 Hz.



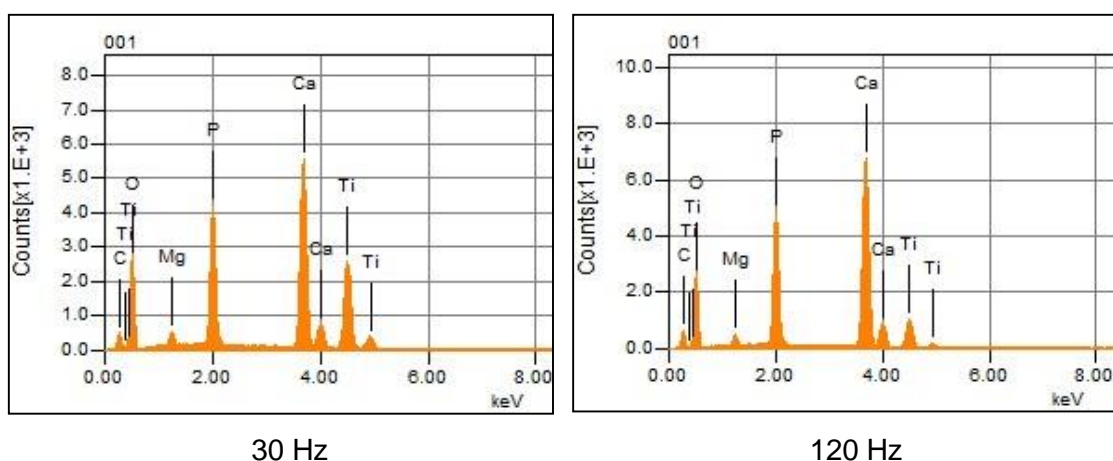
**Figura 7** – Micrografias obtidas por MEV das amostras tratadas por PEO com diferentes frequências de tratamento.

Na mesma região analisada pelo MEV foram também verificados a composição química dos revestimentos por EDS. Os gráficos ilustrados pela Figura 8 mostram em valores percentuais da composição química dos revestimentos. Nota-se pelo gráfico que o revestimento possui cálcio, fósforo, titânio, oxigênio e magnésio. O cálcio e o fósforo são elementos provenientes da composição química da solução eletrolítica utilizada neste estudo. Já o magnésio é considerado impureza do eletrólito, pois não está contido na composição química do acetato de cálcio ou do glicerol fosfato, mas está contido como impureza no acetato de cálcio. O titânio origina-se da própria amostra. Como consequência dos processos eletroquímicos, o oxigênio reage formando óxidos. Em processos eletroquímicos, o titânio oxida quando é tratado no anodo, então, o tratamento PEO proporcionou a formação de uma camada complexa de óxido formada por cálcio, fósforo, magnésio e titânio. A Figura 8 mostra também que a quantidade de fósforo aumenta com o aumento da frequência no tratamento. A absorção do cálcio, por sua vez, tem um pico no tratamento realizado com 90 Hz e logo em seguida há uma queda na absorção. O fósforo apresentou leve aumento de absorção em relação às quatro amostras, sendo a amostra de 120 Hz seu maior resultado, com 13%. O titânio teve uma queda acentuada, se comparado as amostras de 30 Hz (15%) e 60 Hz (3%), na sequência o índice estabilizou em (6%). O oxigênio, que é originado pelas reações químicas, se manteve em todas as amostras com pouca variação, em torno de 43%. O Magnésio por sua vez, apresentou baixo índice de absorção, o que é considerado positivo, por se tratar de impurezas.



**Figura 8 – Composição química do revestimento, obtido por EDS.**

Na Figura 9 é possível observar os espectro de EDS.

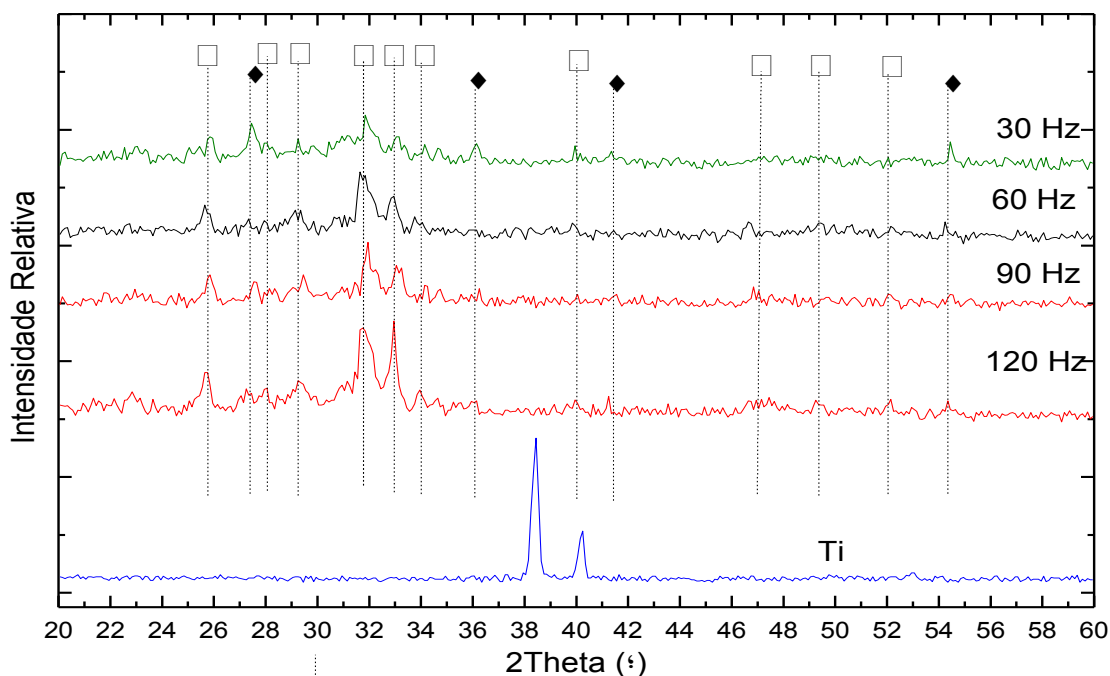


**Figura 9 – Espectros de EDS das amostras tratadas por 30 e 120 Hz.**

Os espectros de EDS na Figura 9 mostra a comparação da amostra tratada com 30 Hz e outra com 120 Hz. E é possível observar que a amostra tratada à 120 Hz houve maior incorporação de cálcio (Ca) e fósforo (P), enquanto que na amostra tratada à 30 Hz, o titânio aparece com picos consideráveis. Já na amostra de 120 Hz os picos de titânio diminuem e dão lugar à picos mais altos de Ca e P.

## 5.4 - Difração de Raios-X (XRD)

A Figura 6 mostras as medidas de XRD realizadas nas amostras.



**Figura 10** – Padrões obtidos por XRD das amostras tratadas por PEO por frequência de tratamento, onde □ -Hidroxiapatita ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{HO})$ ) e ♦ - Rutilo ( $\text{Ti O}_2$ )

É possível observar, na Figura 10, em todas as amostras tratadas a presença significativas de hidroxiapatita (HA).

Os padrões de Difração de Raios-X da superfície de titânio após o plasma eletrolítico, mostram que a hidroxiapatita existe como fase principal na estrutura de revestimento produzido nas amostras realizadas com frequências de 120 Hz, onde também se obteve os picos mais intensos correspondente à HA.

Nota-se também um aumento na intensidade dos picos correspondente à HA de acordo com o aumento da frequência do tratamento. E a redução dos picos de rutilo nas amostras tratadas de 30 Hz à 120 Hz.

No espectro da amostra tratada por 30 Hz pode-se notar picos correspondente ao rutilo. Este picos diminui com o aumento da frequência. Com base nisso, pode dizer que o aumento da frequência favorece a formação da HA e diminui a formação de rutilo.



## **Conclusões**

Com o emprego da técnica PEO foi possível depositar um revestimento na superfície do titânio. A espessura obteve seus maiores valores no intervalo de frequência de tratamento de 60 Hz à 120 Hz, onde obteve camadas de espessura por volta de 100  $\mu\text{m}$ .

A rugosidade do revestimento aumentou com o aumento da frequência de tratamento PEO. O revestimento apresenta uma morfologia porosa, e elevado valor de rugosidade. Os elevados valores de rugosidade e espessura do revestimento, são explicados pelo alto valor de densidade de corrente, observado durante o início do tratamento.

Espectros de EDS indica a absorção dos substratos de cálcio (Ca) e fósforo (P), substratos que havia apenas na solução aquosa, produzindo na amostra uma camada cerâmica com estrutura complexa.

A Difração de Raios-X mostrou que os revestimento são formados por hidroxiapatita e rutilo

O objetivo de se obter um revestimento nas amostras foi alcançado com êxito. Muitos ajustes foram necessário antes de se iniciar a produção das amostras e que agora estão melhor entendidos.

**Sugestões para trabalho futuros.**

- Verificar a formação do revestimento em ligas de titânio com os mesmos parâmetros, porém com frequências maiores;
- Explorar a cinética da formação da hidroxiapatita em relação a frequência de tratamento;
- Estudar as propriedades mecânicas dos revestimentos;

## Referências

- [1] ELLIOT, J. C. Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates. Studies in inorganic chemistry. Elsevier Science B.V. v. 18, 1994.
- [2] Geetha M, Singh AK, Asokamani R, Gogia AK. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants: a review. Prog Mater Sci. 2009;54:397–425.
- [3] P. Gupta, G. Tenhundfeld, E.O. Daigle, D. Ryabkov, Surf. Coat.Technol. 201 (2007) 8746.
- [4] Y. Yang, J. Sun, Y. Han, D. Li, K. Cui, Surf. Coat.Technol. 205 (2010) 1702.
- [5] Kalita, V.I., Fizikaikhimiyaobrabotkimaterialov (Physicsand Chemistry of Material Processing), 2000, no. 5, pp. 28–45.
- [6] Daculsi, G., Laboux, O., Malard, O., and Weiss, P., J. Mater. Sci.: Mater. Med., 2003, vol. 14, no. 3, pp. 195–200.
- [7] Wei, D.Q., Zhou, Y., Jia, D.C., Wang, J.M., Surf. Coat. Technol., 2007, vol. 201, no. 21, pp. 8723–8729.
- [8] HICKLING, A., et al. 1971; CALANDRA, A.J., et al. 1992 apud GUPTA, P. et al.Electrolytic plasma technology: Science and engineering - An overview, Surface and Coatings Technology, v.201, p.8746- 8760, 2007.
- [9] A.L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews, S.J. Dowey, Surf. Coat. Technol. 122 (1999) 73–93.
- [10] S. Durdu, M. Usta, Appl. Surf. Sci. 261 (2012) 774–782.
- [11] S. Durdu, A. Aytac, M. Usta, J. Alloys Comp. 509 (2011) 8601–8606.
- [12] W. Lijie, X. Yazhe, W. Hongbo, H. Jianmin, Rare Met. 29 (6) (2010) 604.
- [13] Y. Vangolu, E. Arslan, Y. Totik, E.E. Demirci, A. Alsaran, Surf. Coat. Technol. 205(6) (2010) 1764.