

CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA E MICROESTRUTURAL DE FILMES DE ÓXIDO DE TITÂNIO PRODUZIDOS POR ANODIZADO EM LIGA DE Ti6Al4V¹

Maria Mercedes Cely Bautista²
Luis Armando Espitia Sanjuán³
André Tschiptschin⁴
Alejandro Toro⁵

Resumo

Foram produzidos filmes de óxido de titânio sobre liga de Ti6Al4V a partir de oxidação anódica em solução de ácido fosfórico 0,3 M, para densidades de corrente de 10 mA/cm² e 15 mA/cm², e tempos de 15 minutos e 45 minutos. A espessura dos filmes variou entre 600 nm e 800 nm, sendo que a condição 10 mA/cm² e 45 minutos produziu o filme mais espesso. Os filmes foram caracterizados microestruturalmente por microscopia eletrônica de varredura e microscopia de força atômica. Foram determinadas as forças críticas para ocorrência de falha adesiva dos filmes em ensaios de esclerometria linear instrumentada, segundo norma ASTM C1624. Tanto o substrato, quanto os filmes de óxido apresentaram deformação plástica. Os filmes de óxido sofreram fratura e foram removidos sem geração de trincas, deixando exposto o substrato em algumas regiões do risco.

Palavras-chave: Oxidação anódica; Titânio; Esclerometria; Acido fosfórico.

MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL CHARACTERIZATION OF ANODIC OXIDE FILMS ON Ti6Al4V ALLOY

Abstract

Titanium oxide films were produced on Ti6Al4V from anodic oxidation in phosphoric acid solution 0.3 M, with current densities of 10 mA/cm² and 15 mA/cm² during 15 minutes and 45 minutes. The films thickness remained between 600 nm and 800 nm, and the 10 mA/cm² and 45 minutes condition produced the film with the greatest thickness. The microstructure of the films were characterized by scanning electron microscopy and atomic force microscopy. Failure mechanisms and critical loads were determined using linear scratch tests according to ASTM C1624 standard. The films detached from the substrate without cracking and plastic deformation on both the substrate and the films was observed.

Key words: Anodic oxidation; Titanium; Scratch test; Phosphoric acid.

¹ Contribuição técnica ao 67^o Congresso ABM - Internacional, 31 de julho a 3 de agosto de 2012, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Doutorando em Eng. de Materias, Universidade Nacional de Colômbia; mmcelyb@unal.edu.co.

³ Doutorando em Eng. Metalúrgica e de Materiais. Escola Politécnica (Poli), Universidade de São Paulo (USP); luis.espitia@usp.br.

⁴ Prof. Dr. Depto. de Eng. Metalúrgica e de Materiais, Poli, USP; antschip@usp.br.

⁵ Prof. Dr. Depto. de Eng. de Materiais, Universidade Nacional de Colômbia; atoro@unal.edu.co.

1 INTRODUÇÃO

O titânio e suas ligas pertencem à família dos materiais biocompatíveis. Estes materiais formam de maneira natural um filme de óxido, quando expostos ao ar.⁽¹⁾ Eles apresentam boa resistência à corrosão, habilidade de repassivação e bom grau de biocompatibilidade, razões pelas quais são bastante utilizados na fabricação de implantes biomédicos para o corpo humano.⁽²⁾ A maneira como as células e tecidos respondem aos materiais biocompatíveis está associada entre outras variáveis à topografia e à rugosidade do implante. Qualquer tratamento superficial que melhore a resposta do corpo humano pode ser aplicado para aumentar a utilidade dos implantes.⁽³⁾ A técnica eletroquímica de oxidação anódica tem sido uma opção de baixo custo para melhorar a resistência à corrosão e a biocompatibilidade das ligas de titânio.⁽⁴⁻⁶⁾ As propriedades químicas e estruturais dos filmes de óxido obtidos por oxidação anódica mudam significativamente em função dos parâmetros de tratamento: densidade de corrente, composição do eletrólito, temperatura e tempo de anodização.⁽⁷⁾ Alguns ácidos como o H_2SO_4 e o H_3PO_4 podem gerar filmes de óxido de titânio com espessuras da ordem de nanômetros e micrometros.^(8,9)

Implantes biomédicos são submetidos à deformação plástica, por isso os filmes de óxido de titânio produzidos por oxidação anódica tem que ter habilidade para se deformar plasticamente.⁽¹⁰⁾ Os ensaios de esclerometria oferecem uma opção interessante para avaliar as propriedades mecânicas e tribológicas destes tipos de óxidos.⁽¹¹⁾ Estes ensaios têm sido utilizados há vários anos para fornecer uma medida do grau de adesão entre o substrato e o filme. Na configuração básica do ensaio, um indentador se desloca sobre a superfície do filme, sob cargas crescentes ao longo do tempo, até que uma falha ocorre. A carga em que cada tipo de falha ocorre é denominada carga crítica.⁽¹²⁾ Os modos de falha observados nos ensaios de esclerometria incluem deformação plástica, separação do filme, geração de trincas entre outros.^(11,12) São também chamadas de falhas coesivas quando trincas ocorrem no interior dos filmes e falhas adesivas, quando ocorre destacamento ou delaminação do filme do substrato.

O objetivo do presente trabalho é avaliar a microestrutura, topografia e o comportamento mecânico exibido por filmes de óxido de titânio produzidos por oxidação anódica na liga Ti6Al4V, quando submetidos a ensaios de esclerometria linear instrumentada.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Liga de Ti6Al4V

A partir de barras redondas de Ti6Al4V obtiveram-se amostras de 14 mm de diâmetro e 5 mm de altura. Antes do tratamento de oxidação anódica, as amostras foram polidas com papel lixa número ASTM 120, 240, 360, 400, 600 e em panos com partículas de diamante de 6 μm e 3 μm . A microestrutura da liga foi analisada em microscópio óptico e a dureza medida com durômetro na escala Vickers com carga de 62,5 kgf. O reagente químico utilizado para revelar a microestrutura foi reativo Kroll (100 ml H_2O + 6 ml HNO_3 + 3 ml HF). A Tabela 1 apresenta a composição química nominal da liga de titânio utilizada, segundo norma ASTM F136.⁽¹³⁾

Tabela 1. Composição química nominal (porcentagem em peso) da liga Ti6Al4V acorde à norma ASTM F136⁽¹³⁾

Al	V	Fe	C	O	N	H	Ti
5,5-6,5	3,5-4,5	0,25	0,08	0,13	0,05	0,012	Bal.

2.2 Tratamento de Oxidação Anódica

Os filmes de óxido de titânio foram produzidos nas amostras por anodização galvanostática em célula eletrolítica composta por um anodo de titânio e um catodo de aço inoxidável austenítico AISI 316, em solução de ácido fosfórico 0,3 M e densidades de corrente de 10 mA/cm² e 15 mA/cm² com tempos de 15 minutos e 45 minutos. A Tabela 2 apresenta as quatro condições de anodização utilizadas neste trabalho.

Tabela 2. Tratamentos de oxidação anódica

Condição	Densidade de Corrente (mA/cm ²)	Tempo (min)
1	10	15
2	10	45
3	15	15
4	15	45

A morfologia e topografia dos filmes obtidos foram avaliadas em microscópio óptico (MO) Nikon serie Eclipse LV 100, microscópio eletrônico de varredura (MEV) JEOL 5910LV e microscópio de força atômica (AFM) NanoScope III A em modo de contato intermitente (*tapping mode*). A partir da análise digital das imagens obtidas no MEV, mediu-se o tamanho dos poros presentes na superfície e a espessura média dos filmes do óxido. A composição química dos filmes foi determinada por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) acoplada ao microscópio eletrônico de varredura JEOL 5910LV.

2.3 Ensaios de Esclerometria

Os ensaios de esclerometria foram realizados de acordo com a norma ASTM C1624, em equipamento marca CETR - UMT Multi-Specimen Test System. O equipamento tem um indentador cônico de ponta de diamante tipo Rockwell; com ângulo de 120° e raio de ponta de 200 µm. Em todos os ensaios, aplicou-se uma pré-carga de -1N durante 10 segundos. Em seguida o deslocamento do indentador foi feito com carga linearmente crescente com o tempo desde -1N até -10N, velocidade de deslocamento de 0,083 mm/s e tempo de ensaio de 60 segundos, obtendo-se um risco de 5 mm de comprimento. Em cada amostra foram realizadas duas medições, totalizando 8 ensaios de riscamento. Durante os ensaios foram registrados, em função do tempo, a força normal, a força tangencial, o coeficiente de atrito e a emissão acústica. O critério empregado para determinar a ocorrência das falhas foi a análise visual do risco produzido. Registrou-se como falha nº 1 o primeiro “dano reconhecível” no filme de óxido e como falha nº 2 aquela onde o desprendimento do filme ocorreu em duas partes diferentes do risco (Figura 4). Utilizando um microscópio óptico junto com um software de aquisição de imagens, foi medida a distância em mm desde o início do risco até o lugar onde ocorreram as falhas e com esses valores determinou-se no gráfico o valor correspondente da força normal em

Newtons para cada falha. Esse procedimento foi usado em todos os ensaios realizados.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 mostra uma imagem da liga Ti6Al4V como recebida. A microestrutura da liga é constituída por duas fases, a fase matriz α (zonas claras) e a fase β dispersa na matriz α , de tonalidade mais escura. A dureza obtida foi de 365 HV. Esta microestrutura é conhecida como tipo *mil-annealed*.⁽¹⁴⁾

Na Figura 2 são apresentadas as superfícies dos filmes de óxido para cada uma das condições de anodização.

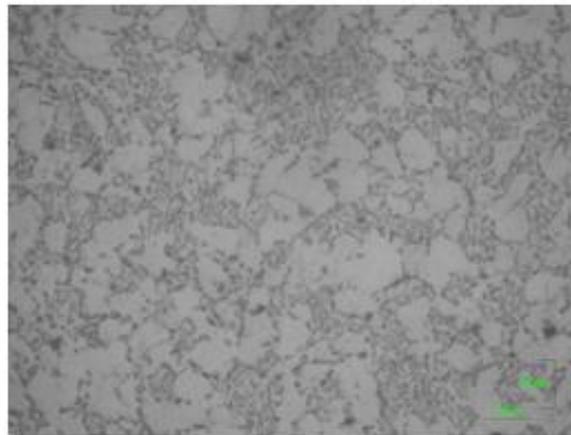


Figura 1. Microestrutura da liga de Ti6Al4V como recebida MO.⁽¹⁴⁾

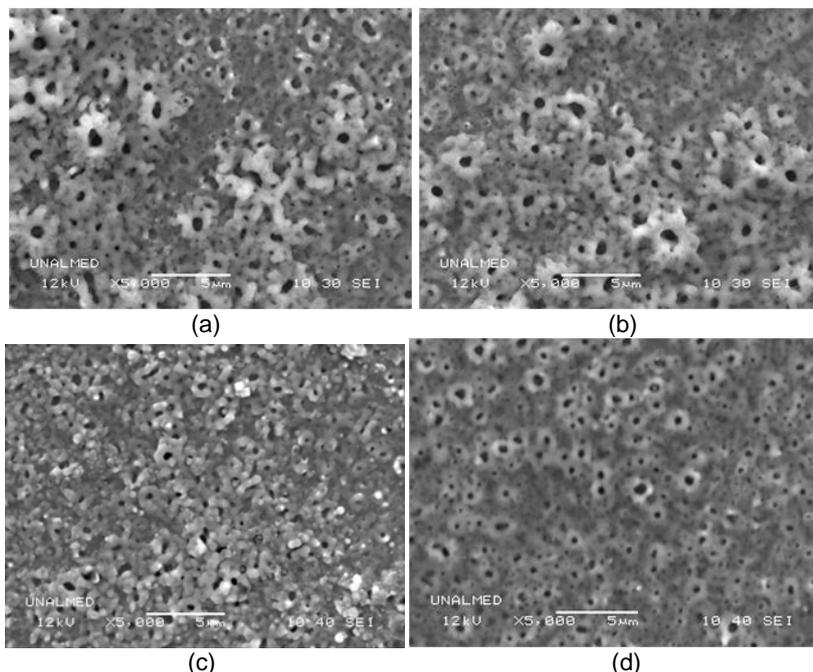


Figura 2. Superfície dos filmes de óxido de titânio, (a) condição 1; (b) condição 2; (c) condição 3; e (d) condição 4, MEV.

Note-se que as superfícies são bastante irregulares e apresentam crateras e poros ao longo delas, com tamanhos oscilando entre 0,4 μ m e 0,7 μ m. A Tabela 3 exibe a média dos tamanhos de poros para cada uma das condições de anodização.

Tabela 3. Tamanho de poro em função das condições de anodização

Condição	Densidade de Corrente (mA/cm ²)	Tempo (min)	Média dos Tamanhos de Poro (um)	
1	10	15	0,744	±0,25
2	10	45	0,550	±0,23
3	15	15	0,480	±0,13
4	15	45	0,490	±0,13

Narayanan et AL⁽³⁾ encontraram que em filmes de óxido de titânio produzidos em ácido fosfórico sobre Ti6Al4V, o aumento do tempo de anodização de 15 minutos para 45 minutos diminuiu o tamanho de poros presentes nos filmes. Esse comportamento foi exibido nas condições 1 e 2; mas as condições 3 e 4 não apresentaram uma mudança considerável no tamanho de poros. Além disso, pode-se observar que o aumento da corrente de 10 mA/cm² para 15 mA/cm² decresceu significativamente a média dos tamanhos de poros.

A composição química e a espessura do filme de óxido para cada um das condições de anodização são apresentadas na Tabela 4. Observa-se que a espessura do filme diminui com o aumento da densidade de corrente. O crescimento do óxido de titânio está associado ao fósforo depositado na forma de fosfatos na superfície do filme. Os fosfatos impedem a dissolução e posterior re-deposição de óxido limitando o aumento da espessura dos filmes.^(3,15) Narayanan reportou que em tratamentos de oxidação anódica de Ti6Al4V em ácido fosfórico a fase presente em maior quantidade foi o óxido de titânio tipo Ti₂O₃.⁽³⁾

Tabela 4. Composição química (porcentagem em peso) e espessura dos filmes para as diferentes condições de anodização

Condição	Composição do Filme de Óxido (%)					Espessura (um)
	O	Ti	Al	P	V	
1	68,18	21,11	2,71	7,16	0,84	0,81±0,10
2	68,30	20,62	2,29	7,85	0,93	0,87±0,15
3	59,81	28,44	3,11	7,35	1,29	0,67±0,08
4	63,71	24,80	3,23	7,20	1,06	0,71±0,10

As imagens 3D e os perfis topográficos para cada uma das condições são apresentadas na Figura 3.

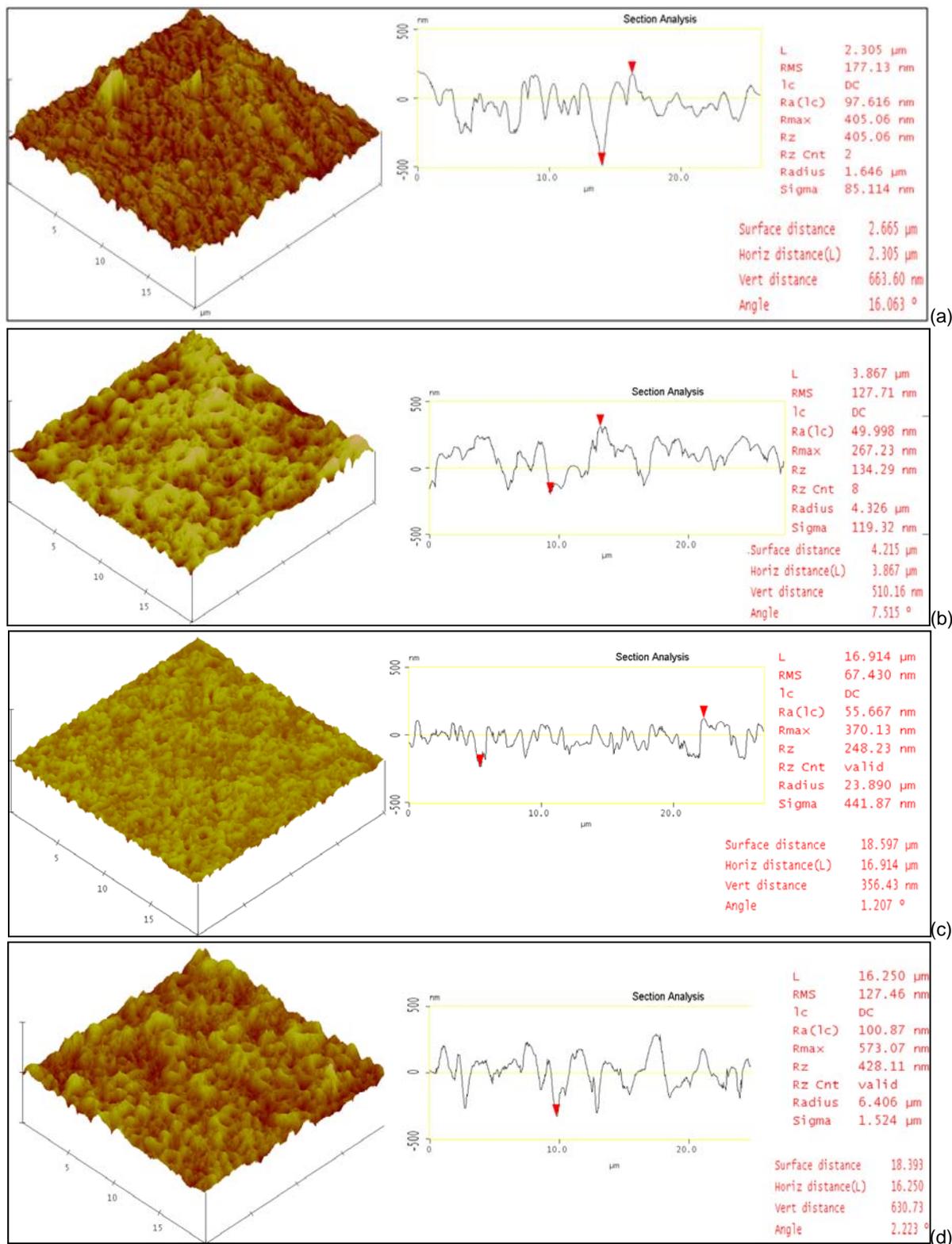


Figura 3. Imagens 3D e perfis topográficos dos filmes de óxido de titânio, (a) condição 1; (b) condição 2; (c) condição 3; e (d) condição 4, AFM.

Sul et al.⁽¹⁶⁾ mostraram que a topografia e a morfologia afetam fortemente o desempenho biológico dos filmes de óxido de titânio. Como foi dito anteriormente, os óxidos apresentam uma superfície irregular com zonas suaves cercadas por poros e crateras. Os perfis topográficos mostram que os valores de Rq (RMS) diminuíram da condição 1 para a condição 3, com valores de 177 nm, 127 nm e 67 nm

respectivamente, e na condição 4 subiu para 127 nm. De acordo com esses resultados, a condição 3 teve tanto a superfície mais regular como também o crescimento mais homogêneo de óxido de titânio, entre as quatro condições estudadas. Além disso, no caso de implantes de titânio, uma rugosidade mais elevada pode reduzir o tempo de implantação pela melhora da osseointegração,^(17,18) neste caso; a condição 3 não seria uma opção viável para aplicações biomédicas porque apresenta os menores valores de rugosidade entre as condições. A Figura 4 mostra uma imagem do risco na superfície do filme de óxido após ensaio de esclerometria. Na Figura 4 pode-se observar o parâmetro visual empregado para a detecção das falhas.

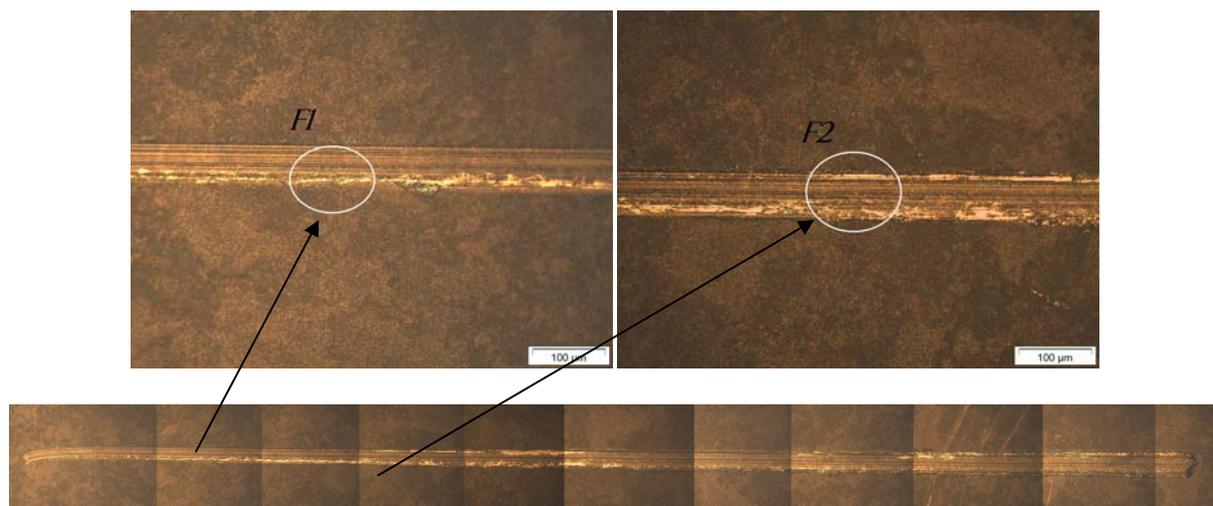


Figura 4. Risco na superfície do filme de óxido produzido pelo ensaio de esclerometria evidenciando o parâmetro visual empregado para a detecção de falhas. F1 corresponde ao primeiro “dano reconhecível” no filme de óxido. F2 corresponde ao desprendimento do filme em dois locais diferentes do risco.

Na Figura 5 é possível observar um exemplo dos resultados obtidos nos ensaios de esclerometria. O gráfico apresenta a variação do coeficiente de atrito (preto), da emissão acústica (verde) e da força normal (vermelho) em função do tempo, junto com o valor correspondente da falha calculado de acordo com o procedimento exposto anteriormente.

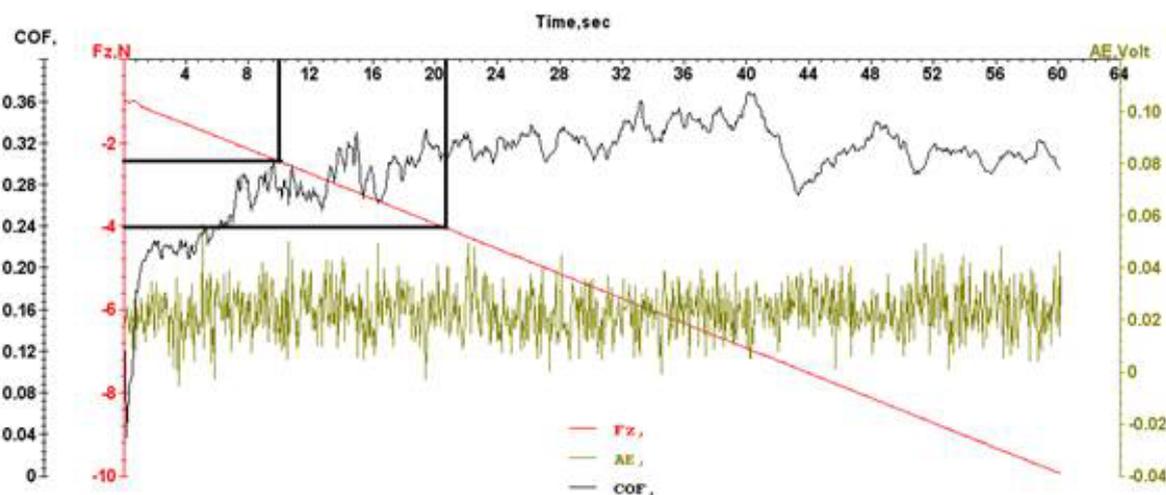


Figura 5. Variação do coeficiente de atrito (preto), da emissão acústica (verde), e da força normal (vermelho) em função do tempo e os valores correspondentes das falhas.

Não foi possível encontrar uma correlação entre os valores de força nos quais ocorreram as falhas e as variações do coeficiente de atrito ou de emissão acústica, fato atribuído à alta porosidade presente nos filmes de óxido. Bull e Berasetegui⁽¹¹⁾ expõe que durante os ensaios de esclerometria, é usual que diferentes modos de falha ocorram ao mesmo tempo tornando difícil a interpretação dos resultados. Os valores de força normal, correspondentes às falhas dos filmes de óxido de titânio são apresentados no gráfico da Figura 6.

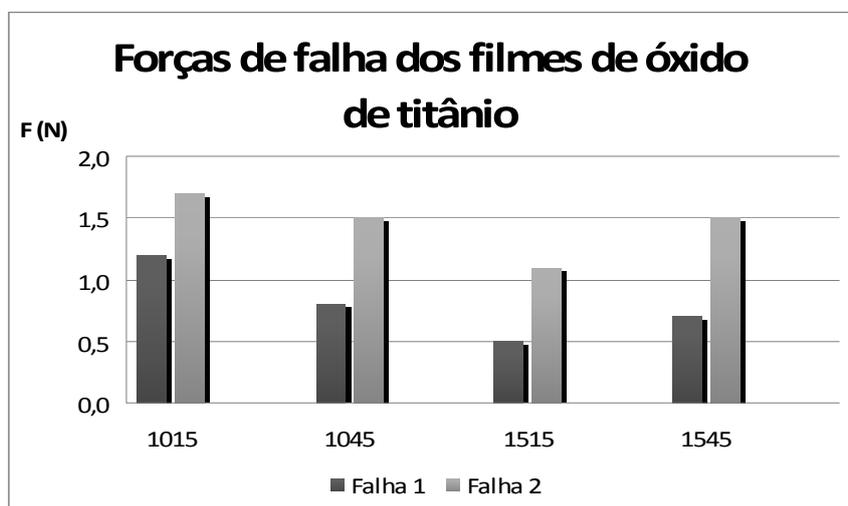


Figura 6. Valores em Newtons da força de falha para os diferentes óxidos de titânio, para as quatro condições estudadas.

Os resultados mostraram que em média a condição 1 teve o maior valor de falha 1 com 3,4N seguido das condições 2 e 4 com 2,6N e 2,4N respectivamente e, por último a condição 3 com 2N. Os melhores valores de falha 2 foram apresentados pelas condições 1 e 4 com 4,3N e 4N e por último as condições 2 e 3 com 3,6N e 3,3N respectivamente. Nestes resultados encontrou-se a mesma tendência dos resultados de rugosidade: os valores das falhas diminuíram desde a condição 1 até a condição 3 e depois houve um aumento na condição 4.

A avaliação visual das superfícies ensaiadas permitiu observar que o risco foi produzido por deformação plástica do substrato. Em algumas zonas do risco o substrato ficou totalmente exposto. Por outro lado, houve fratura e remoção do filme com evidência de deformação plástica, sem geração de trincas e sem deslocamento de material ao lado do risco; entretanto, na frente do indentador houve acumulação de filme removido. Além disso, observou-se que parte do material removido foi pressionado pelo indentador durante a sua movimentação e ficou espalhado ao longo do risco. Estes mecanismos de falha pertencem a um tipo de falha conhecida como *buckling failure*.^(11,12) Na Figura 7 são apresentados os mecanismos de falha anteriormente descritos.

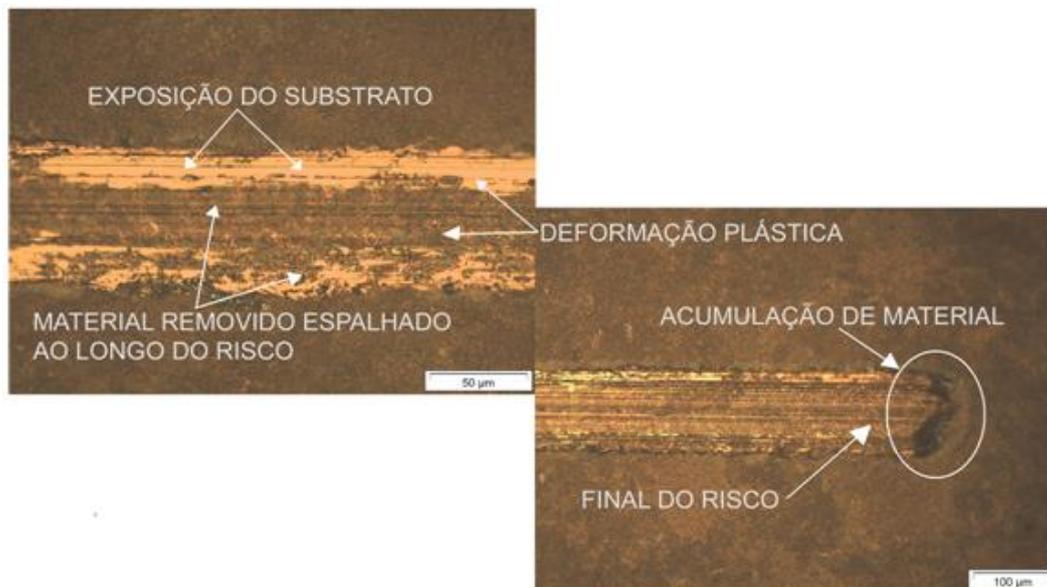


Figura 7. Mecanismos de falha presentes durante os ensaios de esclerometria.

4 CONCLUSÃO

- A espessura dos filmes diminuiu com o aumento da densidade de corrente;
- o tamanho de poros diminuiu com o aumento da densidade de corrente. O aumento no tempo de anodização somente tem efeito na diminuição de poros nas condições 1 ($10 \text{ mA/cm}^2 - 15 \text{ min}$) e 2 ($10 \text{ mA/cm}^2 - 45 \text{ min}$);
- a condição 3 ($15 \text{ mA/cm}^2 - 15 \text{ min}$) produziu o filme de óxido mais regular com os menores valores de R_q ;
- não foi encontrada correlação entre a emissão acústica, o coeficiente de atrito e análise visual do risco, fato atribuído à alta porosidade do óxido de titânio;
- a classificação em ordem decrescente segundo os maiores valores de falha é a seguinte: condição 1 ($10 \text{ mA/cm}^2 - 15 \text{ min}$), condição 2 ($10 \text{ mA/cm}^2 - 45 \text{ min}$), condição 4 ($15 \text{ mA/cm}^2 - 45 \text{ min}$) e por último a condição 3 ($15 \text{ mA/cm}^2 - 15 \text{ min}$);
- a condição 3 apresentou os menores valores de falha, de rugosidade e de espessura entre as quatro condições estudadas; e
- o substrato e os filmes de óxido apresentaram deformação plástica. O filme de óxido rompeu-se e foi removido sem geração de trincas, deixando exposto o substrato em algumas zonas do risco.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pela bolsa do processo 151653/2010-0 e ao laboratório de filmes finos do Ifusp pela disponibilidade do microscópio de força atômica utilizado neste artigo.

REFERÊNCIAS

- 1 KUROMOTO, N., SIMAO, R., SOARES, G. Titanium oxide films produced on commercially pure titanium by anodic oxidation with different voltages, *Materials Characterization*. 58 (2007) 114-121.

- 2 ASSIS, S., WOLYNEC, S., COSTA, I. Corrosion characterization of titanium alloys by electrochemical techniques, *Electrochimica Acta*. 51 (2006) 1815-1819.
- 3 NARAYANAN, R., SESHADRI, S.K. Phosphoric acid anodization of Ti-6Al-4V – Structural and corrosion aspects, *Corrosion Science*. 49 (2007) 542-558.
- 4 GURAPPA, I. Characterization of different materials for corrosion resistance under simulated body fluid conditions, *Materials Characterization*. 49 (2002) 73-79.
- 5 DIAMANTI, M.V., PEDEFERRI, M.P. Effect of anodic oxidation parameters on the titanium oxides formation, *Corrosion Science*. 49 (2007) 939-948.
- 6 LEE, K., CHOE, H.C., KIM, B.-H., KO, Y.M. The biocompatibility of HA thin films deposition on anodized titanium alloys, *Surface and Coatings Technology*. 205 (2010) S267-S270.
- 7 LIU, X., CHU, P., DING, C. Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications, *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 47 (2004) 49-121.
- 8 MARINO, C.E.B., OLIVEIRA, E.M.D., ROCHA, R.C., BIAGGIO, S.R. On the stability of thin-anodic-oxide films of titanium in acid phosphoric media, *Corrosion Science*. 43 (2001) 1465-1476.
- 9 ESTUPIÑÁN, H.A., SALAZAR, J., PEÑA, Y., VASQUEZ, C. Correlación experimental entre la resistencia a la corrosión de Ti6Al4V en solución Ringer, anodizada en H₂SO₄ y los parámetros de tiempo y voltaje electrolítico., *Scientia*. (2007) 227-232.
- 10 CHRZANOWSKI, W., SZEWCZENKO, J., TYRLIKHELD, J., MARCINIAK, J., ZAK, J. Influence of the anodic oxidation on the physicochemical properties of the Ti6Al4V ELI alloy, *Journal of Materials Processing Technology*. 162-163 (2005) 163-168.
- 11 BULL, S., BERASETEGUI, E. An overview of the potential of quantitative coating adhesion measurement by scratch testing, *Tribology International*. 39 (2006) 99-114.
- 12 ASTM C1624 - 05(2010) Standard Test Method for Adhesion Strength and Mechanical Failure Modes of Ceramic Coatings by Quantitative Single Point Scratch Testing.
- 13 ASTM F136 - 11 Standard Specification for Wrought Titanium-6Aluminum-4Vanadium ELI (Extra Low Interstitial) Alloy for Surgical Implant Applications (UNS R56401).
- 14 CÓRDOBA, L. Relación entre microestructura y resistencia a corrosión de la aleación biocompatible Ti6Al4V deformada en caliente. Trabajo de maestría en Ingeniería de Materiales e procesos, Universidad Nacional de Colombia, Medellín 2009.
- 15 AFSHAR, A., VAEZI, M. Evaluation of electrical breakdown of anodic films on titanium in phosphate-base solutions, *Surface and Coatings Technology*. 186 (2004) 398-404.
- 16 SUL Y.T., JOHANSSON, C.B., PETRONIS, S., KANG, Y., JEON, D.G., ALBREKTSSON, T. Bone reactions to oxidized titanium implants with electrochemical anion sulphuric acid and phosphoric acid incorporation. *Clin Implant Dent Relat Res* 2002;4:78–87.
- 17 LE GUÉHENNEC, L., SOUEIDAN, A, LAYROLLE, P., AMOURIQ, Y. Surface treatments of titanium dental implants for rapid osseointegration. *Dental materials: official publication of the Academy of Dental Materials* 23, (2007)844-54.
- 18 ELIAS, C.N., OSHIDA, Y., LIMA, J.H.C., MULLER, C.A. Relationship between surface properties (roughness, wettability and morphology) of titanium and dental implant removal torque. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials* 1, (2008)234-42.