

REFINAMENTO DE RIETVELD DE RECOBRIMENTOS ÓXIDOS MULTICOMPONENTES EM LIGAS DE TITÂNIO BIOFUNCIONAIS

MIGUEL A. S. S. de ALMEIDA¹, DIEGO R. N. CORREA², NILSON CRISTINO DA CRUZ³

¹ Estudante do Curso Técnico em Eletroeletrônica integrado ao Ensino Médio, Bolsista PIBIC, IFSP, Campus Sorocaba, miguelgosetti7@gmail.com

² Professor EBTT, Grupo de Pesquisa em Materiais Metálicos Avançados, IFSP, Campus Sorocaba

³ Professor Adjunto, Laboratório de Plasmas Tecnológicos, UNESP, Campus Sorocaba

Área de conhecimento (Tabela CNPq): 1.05.07.01-9 Estrutura de Líquidos e sólidos; Cristalografia

RESUMO: Titânio e suas ligas são amplamente utilizados como biomateriais, tais como implantes totais de quadril e de joelho, e dispositivos de fixação de fraturas. Contudo, estes materiais possuem uma superfície bioinerte, ou seja, que não incentiva os processos de recuperação e aumento de tecidos ósseos, o que poderia diminuir o tempo de recuperação do paciente. Técnicas de modificação de superfície, como a oxidação eletrolítica por plasma (PEO), tem sido um instrumento importante para incluir propriedades biofuncionais sobre a superfície de ligas de titânio. Nesse caso, sabe-se que a composição de fase de sua camada de óxido pode manipular diretamente na interação com o ambiente biológico do corpo humano. No campo de estudo da cristalografia de materiais por difratometria de raios-X, o método de Rietveld tem se solidificado como uma ferramenta para obter informações sobre os parâmetros de rede, quantificação de fase, tamanho médio de cristalito e microdeformação da rede cristalina. Este projeto visa pôr em prática o método de Rietveld para obter informações estruturais da superfície do Ti-CP grau 2, Ti-6Al-4V e Ti-15Zr-15Mo oxidadas por PEO, em diferentes eletrólitos. Os resultados indicaram que o tratamento de PEO foi efetivo para camuflar os materiais com uma camada de óxido biofuncional.

PALAVRAS-CHAVE: biomateriais; ligas de titânio; PEO; difração de raios-X; estrutura cristalina.

RIETVELD ANALYSIS OF MULTICOMPONENT OXIDE COATINGS ON BIOFUNCTIONAL TITANIUM ALLOYS

ABSTRACT: Titanium and its alloys are widely used as biomaterials, such as total hip and knee implants, and fracture fixation devices. However, these materials have a bioinert surface, which does not encourage the processes of recovery and increase of bone tissues, and decrease the patient's recovery time. Surface modification techniques, such as plasma electrolytic oxidation (PEO), have been an important tool to include biofunctional properties on the surface of titanium alloys. In this case, it is known that a phase composition of its oxide layer can directly manipulate the interaction with the biological environment of the human body. In the field of the crystallography of materials by X-ray diffractometry, the Rietveld method has been solidified as a tool to obtain information about the cell parameters, phase quantification, average crystalline size, and microdeformation of the crystalline structure. This project aims to use the Rietveld method to obtain some previous information about the surface of CP-Ti grade 2, Ti-6Al-4V, and Ti-15Zr-15Mo oxidized by PEO at different electrolytes. The results indicated that the PEO treatment was effective to camouflage the materials with a layer of biofunctional oxide.

KEYWORDS: biomaterials; titanium alloy; PEO; X-ray diffraction; crystalline structure.

INTRODUÇÃO

O estudo da cristalografia de ligas de titânio para uso como biomateriais pelo refinamento de Rietveld tem contribuído significativamente para a compreensão da relação entre a estrutura e

propriedades de materiais metálicos (Severino Martins e Grandini, 2012). O Ti comercialmente puro (Ti-CP) grau 2, apresenta uma estrutura composta pela fase α (hexagonal compacta, hc), sendo rotineiramente utilizado em dispositivos de fixação (pinos, fios, placas e parafusos) devido à sua maleabilidade e resistência mecânica (F67-06, 2006). Contudo, a liga Ti-6Al-4V (%p), com fase $\alpha + \beta$, tem sido a mais empregada para a substituição de ossos e juntas, como os implantes ortopédicos e odontológicos, dada a sua elevada resistência mecânica e à fadiga (F1108-04, 2004). A liga Ti-15Zr-15Mo, com estrutura tipo β (cúbica de corpo centrado, ccc), módulo de elasticidade em torno de 60 GPa e microdureza Vickers de aproximadamente 400 HV, se mostrou recentemente ter um maior potencial para aplicações como implantes (Correa *et al.*, 2020).

Contudo, por serem materiais bioinertes, as ligas biomédicas de titânio necessitam serem submetidas a tratamentos de superfície para melhorar sua interação com o meio biológico (Kaur e Singh, 2019). O processo de oxidação eletrolítica por plasma (PEO) é um tratamento versátil e de baixo custo, aplicado para recobrir com uma camada de óxido a superfície através da aplicação de um potencial anódico na amostra inserida em um eletrólito (Wang *et al.*, 2015). Portanto, o objetivo deste trabalho é utilizar o método de Rietveld para a caracterização de recobrimentos óxidos multicomponentes em ligas de titânio, e avaliar sua potencialidade para uso como materiais metálicos biofuncionais.

MATERIAL E MÉTODOS

Como substrato para o tratamento por PEO, foram utilizadas amostras de Ti-CP grau 2, Ti-6Al-4V e Ti-15Zr-15Mo. As amostras da liga Ti-15Zr-15Mo (%p) foram obtidas a partir de metais comercialmente puros, fundidas por fusão a arco voltaico, com atmosfera inerte de argônio, eletrodo não-consumível de tungstênio e cadinho de cobre, ambos refrigerados em água. A amostra foi refundida por 10 vezes para garantir uma boa homogeneidade. O lingote foi submetido a um processo de fusão centrífuga para a obtenção de um formato cilíndrico ($\phi = 8,0$ mm), sendo posteriormente cortado na forma de discos de 1,0 mm de espessura. As amostras de Ti-6Al-4V (ASTM F136) e Ti-CP grau 2 (ASTM F67) foram obtidas comercialmente na forma de chapas com 2 mm de espessura. Os processos de oxidação eletrolítica por plasma foram realizados em uma fonte de tensão pulsada (MAO Power Supply, Plasma Technology Inc.) com 300 V, 1000 Hz, 60%, durante 5 min. O eletrólito foi composto por uma solução aquosa de 10 g/l de TiO_2 , 10 g/l de ZrO_2 , 10 g/l de TaOH e 2 g/l de NaOH.

As medidas de difração de raios-X foram realizadas utilizando um equipamento X'Pert Pro da Panalytical, com fonte de radiação monocromática CuK_α ($\lambda = 0,1544$ nm), potencial de 40 kV e corrente de 30 mA, filtro de Ni com fenda de 1,16 mm, na configuração Bragg-Brentano (θ - 2θ), modo contínuo de medida com taxa de $0,02^\circ$ por segundo. A análise estrutural utilizou o método de Rietveld, por intermédio do programa GSAS[®] (Larson e Von Dreele, 1994) com a interface EXPGUI[®] (Toby, 2001). Primeiramente, será realizada uma etapa preliminar de identificação de fase e indexação dos picos de difração, por intermédio da comparação dos padrões de difração com fichas cristalográficas do ICDD (*International Centre for Diffraction Data*) (Icdd, 2017). Utilizando a lei de Bragg, foram calculados os valores dos parâmetros de rede dos picos de difração para as fases em maior proporção. O refinamento de Rietveld foi posteriormente realizado para a obtenção de maiores informações estruturais das amostras. Para o refinamento, foi utilizado um arquivo instrumental obtido com uma amostra de Y_2O_3 para calibração (eliminação da contribuição instrumental no *background*). O refinamento foi realizado pela função Pseudo-Voigt, utilizando fichas cristalográficas das fases óxidas do Ti, Zr e Ta. A quantificação de fase foi realizada pelo programa a partir do método de Scarlett-Madsen (Scarlett e Madsen, 2012), e o tamanho médio de cristalito e microdeformação da rede pela equação de Williamson-Hall (Al-Dhahir, 2013). O sucesso do refinamento foi avaliado a partir da análise dos parâmetros de mérito (Mccusker *et al.*, 1999).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 1 apresenta os padrões de difração das amostras antes e após o tratamento de PEO. Os padrões de difração antes do tratamento exibiram picos típicos das fases α e β do titânio. Após o tratamento, houve a presença de picos relacionados com os diferentes óxidos dos elementos do eletrólito, indicando uma boa incorporação dos elementos. As diferentes intensidades nos picos de

difração indicam uma clara dependência da cristalinidade da camada de óxido e da incorporação dos elementos de acordo com as características do substrato.

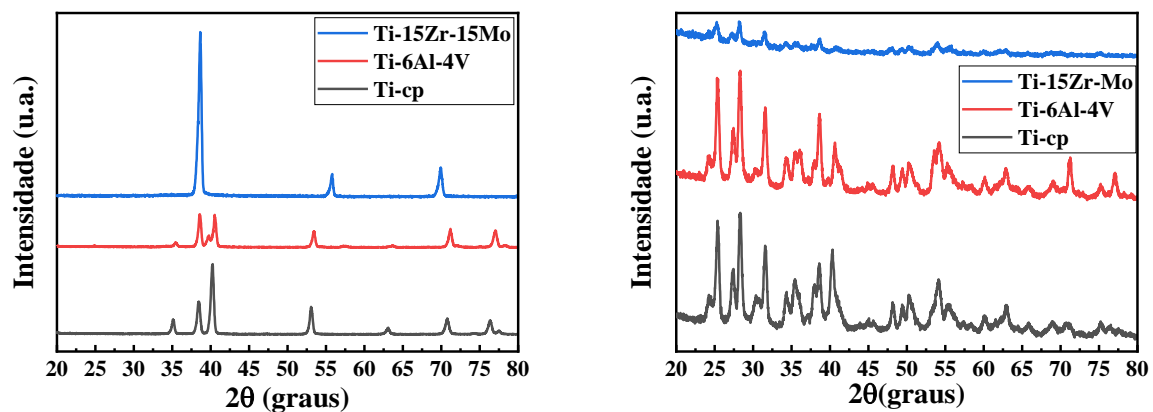


FIGURA 1. Padrão de difração de raios-X das ligas antes (esquerda) e após (direita) o tratamento de PEO.

CONCLUSÕES

Os resultados indicaram que o tratamento de PEO foi efetivo para a formação de uma camada de óxido em todos os materiais, tendo a cristalinidade e a incorporação dos elementos do eletrólito sido dependentes da composição química e de fase dos substratos. A camuflagem fornecida pela camada de óxido por resultar em interessantes propriedades bioativas para a área biomédica.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Programa de Institucional de Iniciação Científica para o Ensino Médio (PIBIC-EM) do Conselho Nacional de Pesquisa (CNPq) pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- AL-DHAHIR, T. A. Quantitative phase analysis for titanium dioxide from X-ray powder diffraction data using the Rietveld method. **Diyala Journal for Pure Sciences**, v. 9, n. 2, p. 108-119, 2013.
- CORREA, D. R. N. et al. On the mechanical biocompatibility of Ti-15Zr-based alloys for potential use as load-bearing implants. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9, n. 2, p. 1241-1250, 2020. ISSN 22387854.
- F67-06, A. **Standard specification for unalloyed titanium, for surgical implant applications (UNS R50250, UNS R50400, UNS R50550, UNS R50700)**. West Conshohocken, PA: ASTM International 2006.
- F1108-04, A. **Standard specification for titanium-6aluminum-4vanadium alloy castings for surgical implants (UNS R56406)**. West Conshohocken, PA: ASTM International 2004.
- ICDD. The International Centre for Diffraction Data. <http://www.icdd.com/>, 2017.
- KAUR, M.; SINGH, K. Review on titanium and titanium based alloys as biomaterials for orthopaedic applications. **Mater Sci Eng C Mater Biol Appl**, v. 102, p. 844-862, Sep 2019. ISSN 1873-0191 (Electronic)
- 0928-4931 (Linking). Disponível em: < <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/31147056> >.
- LARSON, A. C.; VON DREELE, R. B. **General Structure Analysis System (GSAS)**. REPORT, L. A. N. L.: LAUR: 86-748 p. 1994.
- MCCUSKER, L. B. et al. Rietveld refinement guidelines. **Journal of Applied Crystallography**, v. 32, p. 36-50, 1999.
- SCARLETT, N. V. Y.; MADSEN, I. C. Quantification of phases with partial or no known crystal structures. **Powder Diffraction**, v. 21, n. 04, p. 278-284, 2012. ISSN 0885-7156

1945-7413.

SEVERINO MARTINS, J. R.; GRANDINI, C. R. Structural characterization of Ti-15Mo alloy used as biomaterial by Rietveld method. **Journal of Applied Physics**, v. 111, n. 8, p. 083535, 2012. ISSN 00218979.

TOBY, B. H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. **Journal of Applied Crystallography**, v. 34, p. 210-213, 2001.

WANG, Y. et al. Review of the biocompatibility of micro-arc oxidation coated titanium alloys. **Materials and Design**, v. 85, p. 640-652, 2015.