

## 12º Congresso de Inovação, Ciência e Tecnologia do IFSP - 2021

### APLICAÇÃO DO MÉTODO DE RIETVELD PARA ANÁLISE ESTRUTURAL DE ÓXIDOS BIOFUNCIONAIS EM SUPERFÍCIES DE TITÂNIO

Miguel A. S. S. de Almeida<sup>1</sup>, Nilson C. Cruz<sup>2</sup>, Diego R. N. Correa<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Curso Técnico Integrado em Eletroeletrônica, IFSP – Câmpus Sorocaba (Bolsista PIBIC-EM)

<sup>2</sup>Laboratório de Plasmas Tecnológicos (LaPTec), Instituto de Ciência e Tecnologia, UNESP – Câmpus Sorocaba

<sup>3</sup>Grupo de Pesquisa em Materiais Metálicos Avançados, IFSP – Câmpus Sorocaba (Orientador)

Área de conhecimento (Tabela CNPq): 1.05.07.00-0 Física da Matéria Condensada

**RESUMO:** As ligas de titânio são muito utilizadas como biomateriais, principalmente como implantes totais no quadril e de joelhos, e dispositivos de fixação de fraturas. Contudo, elas possuem uma superfície bioinerte, ou seja, que não impulsiona os processos de regeneração e crescimento de tecidos ósseos, o que aceleraria a recuperação no paciente. Técnicas de modificação de superfície, como a Oxidação Eletrolítica por Plasma (PEO; *plasma electrolytic oxidation*), têm sido uma ferramenta importante para incluir propriedades biofuncionais sobre as ligas de titânio. Na superfície do titânio, é formada automaticamente uma camada de óxido passiva ( $\text{TiO}_2$ ), que influencia diretamente na interação com o ambiente biológico do corpo humano. No campo de estudo da cristalografia de materiais por difração de raios X, o método de Rietveld vem sendo muito utilizada para caracterizar metais e ligas, dando informações importantes sobre a composição de fase, parâmetros de rede, tamanho médio de cristalito e microdeformação. Este estudo teve como escopo aplicar o método de Rietveld para obter informações estruturais da superfície de alguns biomateriais metálicos, como o Ti-CP grau 2 (comercialmente puro), Ti-6Al-4V e Ti-15Zr-15Mo (%p), após tratamento por PEO, relacionando os aspectos cristalinos com a respectiva composição química do substrato e do eletrólito.

**PALAVRAS-CHAVE:** Biomateriais; Ligas de titânio; Oxidação Eletrolítica por Plasma; Difração de raios X; Método de Rietveld.

### RIETVELD METHOD APPLICATION FOR STRUCTURAL ANALYSIS OF BIOFUNCTIONAL OXIDES ON TITANIUM SURFACES

**ABSTRACT:** Titanium alloys are widely used as biomaterials, mainly as total hip and knee implants, and also as fracture fixation devices. However, they have a bioinert surface that does not fast bone tissue regeneration and growth, which could accelerate a patient's time recovery. Surface modification techniques, such as plasma electrolytic oxidation (PEO), have been important tools to include biofunctional properties in titanium alloys. In the titanium's surface, it is naturally formed a passive oxide layer ( $\text{TiO}_2$ ) that directly influences the interaction with biologic environment of the human body. In the crystallography of X-ray diffraction, the Rietveld method has been widely used to characterize metals and alloys, giving important information about the phase composition, cell parameters, crystallite size and microdeformation. This study aimed to apply the Rietveld method to obtain structural information of some metallic biomaterials surface, such as the CP-Ti grade 2

(commercially pure), Ti-6Al-4V and Ti-15Zr-15Mo (wt%), after PEO treatment, relating the crystalline aspects with the chemical composition of the substrate and electrolyte.

**KEYWORDS:** Biomaterials; X-ray diffraction; Titanium alloys; Rietveld Method; Plasma Electrolytic Oxidation.

## INTRODUÇÃO

O estudo da cristalografia de ligas biomédicas de titânio pelo refinamento de Rietveld tem contribuído significativamente para a compreensão da relação entre a estrutura e suas propriedades biofuncionais (Martins Jr. e Grandini, 2012). O Ti-CP grau 2 (comercialmente puro), possui uma estrutura de fase  $\alpha$  (hexagonal compacta, hc) sendo usado como dispositivos de fixação devido à sua maleabilidade e resistência mecânica. O Ti-6Al-4V possui uma estrutura bifásica  $\alpha+\beta$ , sendo usado como implante ortopédico e odontológico, pela sua elevada resistência mecânica e à fadiga. O Ti-15Zr-15Mo possui uma estrutura de fase  $\beta$ , sendo uma liga experimental desenvolvida recentemente, com grande potencial para aplicações como implantes (Correa et al., 2020), combinando baixo módulo de elasticidade e composição não tóxica e alergênica (Correa et al., 2018). Contudo, por serem materiais bioinertes, estas ligas biomédicas de titânio necessitam de tratamentos de superfície para melhorar sua interação com o ambiente (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). Estudos têm mostrado que a utilização do Zr e Ta como elementos de liga no titânio, podem conduzir a uma melhora na biocompatibilidade e resistência à corrosão, além de incluir propriedades bioativas (Mareci et al., 2009; Cordeiro et al., 2018; Antonio et al., 2019). Portanto, este trabalho teve o objetivo de utilizar o método de Rietveld nas ligas de titânio tratadas por PEO, de forma a obter informações sobre as características cristalográficas da superfície e sua potencialidade para uso como materiais metálicos biofuncionais.

## MATERIAL E MÉTODOS

Como substrato, 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 e Ti-CP grau 2 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  $\text{TiO}_2$ , 10 g/l de  $\text{ZrO}_2$ , 10 g/l de TaOH e 2 g/l de NaOH.

Medidas de difração de raios X foram realizadas em um equipamento X'Pert Pro da Panalytical, com fonte de radiação monocromática  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 0,1544$  nm), potencial de 40 kV e corrente de 30 mA, filtro de Ni com fenda de 1,16 mm, na configuração Bragg-Brentano ( $\theta-2\theta$ ), 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<sup>®</sup> com a interface EXPGUI<sup>®</sup>. Primeiramente, foi realizado uma etapa preliminar de identificação de fase e indexação dos picos de difração com uma comparação dos padrões de difração com fichas cristalográficas do ICDD (*International Centre for Diffraction Data*). 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  $\text{Y}_2\text{O}_3$  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, e o tamanho médio de cristalito e microdeformação da rede pela equação de Williamson-Hall. O sucesso do refinamento foi avaliado a partir da análise dos parâmetros de mérito.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 1 e Figura 1 são apresentados os resultados do refinamento obtidos para a amostra de Ti-6Al-4V antes do tratamento de PEO. A amostra apresentou um bom ajuste de refinamento, evidenciado pela proximidade da curva experimental com a calculada. A composição de fase indicou uma predominância de fase  $\alpha$  e frações consideráveis de fase  $\beta$  e da martensita  $\alpha''$ . Os parâmetros de rede apresentaram pequenas variações em comparação das fichas cristalográficas, em virtude da deformação da estrutura cristalina ocasionada pelos elementos de liga.

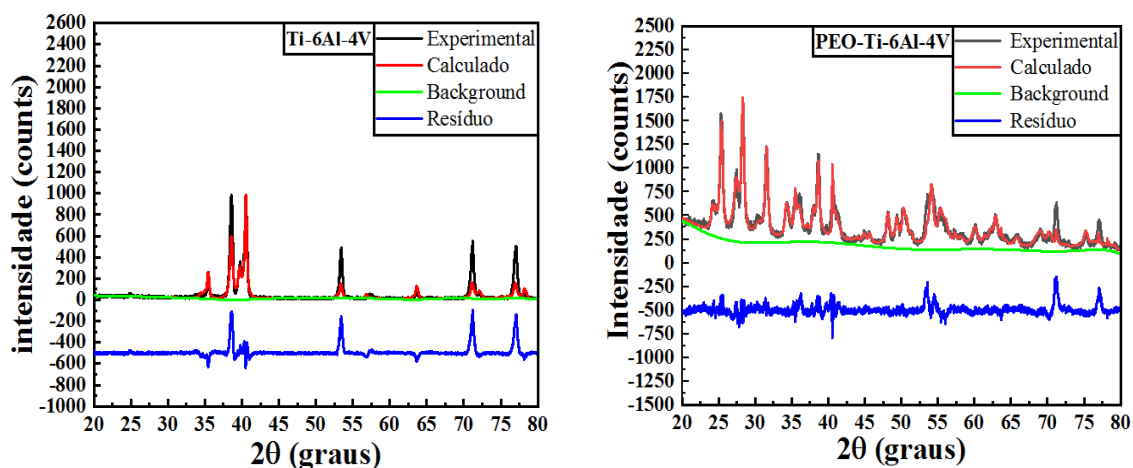
**Tabela 1** - Dados obtidos para a amostra Ti-6Al-4V sem tratamento de superfície.

Fase	Fração (%)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	c/a	b/a * $\sqrt{3}$
$\alpha$	49,9 (1)	2,964 (7)	-	4,676 (2)	1,577	-
$\beta$	17,4 (1)	3,144 (2)	-	-	-	-
$\alpha''$	32,7 (1)	2,968 (4)	5,031 (7)	4,578 (7)	1,542	0,978

A tabela 2 e Figura 1 apresentam os resultados obtidos para a amostra Ti-6Al-4V após tratamento de PEO. Um bom ajuste do difratograma foi obtido com o refinamento de Rietveld, contudo a composição dos picos foi alterada significativamente com o tratamento. A composição de fase da amostra apresentou uma predominância de fases óxidas de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZrO}_2$  em diferentes formas cristalográficas. Os parâmetros de rede também se mostraram sensíveis à composição química e de fase do substrato. Resultados semelhantes foram obtidos para as amostras de Ti-CP e Ti-15Zr-15Mo.

**Tabela 2** - Dados obtidos para a amostra Ti-6Al-4V com tratamento de superfície.

Fase	Fração	a (Å)	b (Å)	c (Å)	c/a	b/a $\sqrt{3}$
$\text{TiO}_2$ - Anatase	25,5 (1)	3,785 (1)	3,785 (1)	9,500 (4)	2,510	-
$\text{TiO}_2$ - Rutilo	31,5 (1)	4,644 (3)	4,644 (3)	2,990 (2)	0,644	-
$\beta$	4,9 (1)	3,280 (2)	3,280 (2)	3,280 (2)	-	-
$\text{ZrO}_2$ - monoclinico	29,6 (1)	5,149 (2)	5,215 (2)	5,329 (2)	1,035	0,585
$\text{ZrO}_2$ - Tetragonal	5,16 (1)	5,160 (1)	-	-	-	-
$\alpha$	3,4 (0,1)	2,925 (6)	2,925 (6)	4,665 (1)	1,595	-



**Figura 1** – Padrão de difração após refinamento de Rietveld: Ti-6Al-4V (esquerda) sem tratamento e (direita) com tratamento de superfície.

## CONCLUSÕES

O tratamento do PEO foi efetivo para a formação de uma camada de óxido em todos os materiais estudados. A técnica de Rietveld se mostrou eficaz e interessante, por fornecer informações sobre as características cristalográficas da superfície, o que pode potencializar o uso destes materiais metálicos como biomateriais.

## AGRADECIMENTOS

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

## REFERÊNCIAS

- ANTONIO, R. F. et al. Growth of hydroxyapatite coatings on tantalum by plasma electrolytic oxidation in a single step. **Surface and Coatings Technology**, v. 357, p. 698-705, 2019.
- CORDEIRO, J. M. et al. Characterization of chemically treated Ti-Zr system alloys for dental implant application. **Materials Science and Engineering C**, v. 92, p. 849-861, 2018.
- CORREA, D. R. N. et al. Development of Ti-15Zr-Mo alloys for applying as implantable biomedical devices. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 749, p. 163-171, 2018.
- 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.
- KAUR, M.; SINGH, K. Review on titanium and titanium based alloys as biomaterials for orthopaedic applications. **Materials Science and Engineering C**, v. 102, p. 844-862, 2019.
- MARECI, D. et al. Comparative corrosion study of Ti-Ta alloys for dental applications. **Acta Biomaterialia**, v. 5, n. 9, p. 3625-39, 2009.
- Martins Jr., J. R. S.; 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.
- WANG, Y. et al. Review of the biocompatibility of micro-arc oxidation coated titanium alloys. **Materials and Design**, v. 85, p. 640-652, 2015.