

# A influência do tratamento térmico na recristalização do revestimento bioativo formado por hidroxiapatita e $\text{TiO}_2$ aplicado à liga Ti-6Al-4V através do processo plasma spray

Rocha, R.C.<sup>1</sup>; Galdino, A.G.S<sup>1</sup>; Machado, M.L.P<sup>2</sup>; Barcelos, M.A<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Coordenadoria de Engenharia Mecânica, Instituto Federal do Espírito Santo, São Mateus, ES, Brasil.

<sup>2</sup> Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e Materiais, Instituto Federal do Espírito Santo, Vitória, ES, Brasil

---

## Resumo

O presente trabalho avaliou a influência do tratamento térmico na recristalização do compósito formado por hidroxiapatita (HA) e titânia ( $\text{TiO}_2$ ) aplicado à liga Ti-6Al-4V através do processo plasma spray. As fases e o grau de cristalinidade do revestimento foram observados por difração de raios X. Já a integridade e o mecanismo de formação do revestimento foram avaliados por microscopia óptica. A adição da titânia à hidroxiapatita produziu um revestimento uniforme e isento de trincas. Quanto às fases formadas observou-se que após aspersão térmica a plasma spray ocorreu a formação de fase amorfa de fosfato de cálcio e de rutilo. Entretanto após o tratamento térmico a 750 °C ocorreu a recristalização da hidroxiapatita com a presença da fase  $\beta$ -TCP e rutilo.

Palavras chaves: aspersão térmica, revestimentos bioativos, hidroxiapatita-titânia.

---

## 1. Introdução

Na aspersão térmica durante a interação partícula-substrato ocorre simultaneamente o escoamento líquido do revestimento sobre o substrato, o processo de resfriamento e solidificação do revestimento. A extração de calor é intensa devido à grande área de contato entre o filme e o substrato, dessa maneira ocorre com frequência nesse processo a formação de fases amorfas de cerâmicas puras, o mesmo tem verificado em recobrimentos bioativos, no qual se formam fases cristalinas e amorfas [1,2]. Uma vez formada a fase amorfa nos recobrimentos, essa pode ser revertida utilizando-se um tratamento térmico adequado. A grande importância em se estudar as fases amorfas, ou o grau de cristalinidade dos revestimentos, está relacionado com as propriedades do revestimento, quanto maior a cristalinidade do revestimento, melhor serão suas propriedades mecânicas. A cristalinidade afeta ainda na dissolução da hidroxiapatita (HA), sendo maior a dissolução em fases amorfas do que em fases cristalinas [3]. Assim surge o interesse em estudar o impacto do tratamento

térmico na recristalização das fases presentes nos revestimentos bioativos formados por hidroxiapatita e titânia ( $\text{TiO}_2$ ) aspergidos por processo à plasma spray aplicados a liga de Ti-6Al-4V.

## 2. Materiais e métodos

O presente trabalho foi realizado em parceria entre o laboratório de plasma spray do Departamento de Engenharia Mecânica, (DEMA) da Faculdade de Engenharia Mecânica (FEM), UNICAMP, com os laboratórios do curso de Engenharia Metalúrgica do IFES e com o laboratório de caracterização do curso de Engenharia de Materiais do CEFET-MG, além de contar com o apoio da iniciativa privada para a deposição a plasma das amostras estudadas. O fluxograma mostrado na Fig. 1 apresenta as etapas do procedimento experimental adotado neste trabalho.

O óxido de titânio utilizado foi fornecido pela empresa Sulzer Metco e cedido pela Faculdade de Engenharia Mecânica - FEM - UNICAMP. Já a hidroxiapatita utilizada foi gentilmente cedida pela Inside Materiais Avançados Ltda., localizada em Belo Horizonte, MG. Já

para a processo de deposição do revestimento utilizou-se a pistola de aspersão térmica a plasma METCO modelo 9MBII. Os revestimentos foram aplicados manualmente em passes. A pistola possui alimentação radial de pó e trabalha com baixos para médios níveis de potência, podendo atingir máximo de 40 kW (500 A e 80 V). As condições operacionais adotadas na deposição estão apresentadas na Tab. 1.

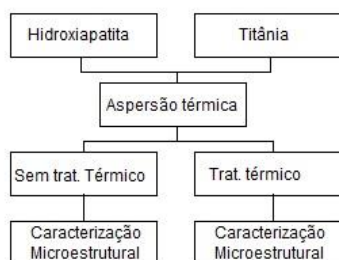


Figura 1: Fluxograma com as seqüências dos procedimentos experimentais.

O tratamento térmico foi realizado em forno do tipo mufla, com atmosfera controlada a uma temperatura de 750 °C. O tratamento foi realizado no laboratório de tratamento térmico do IFES. Para a caracterização do revestimento foram utilizadas as técnicas de difração de raios X e microscopia óptica. A primeira análise foi realizada no IFES enquanto a última foi realizada no Departamento de Engenharia de Materiais do CEFET-MG.

Tabela 1: Variáveis adotadas na aspersão térmica a plasma.

Variável	Valor
Corrente (A)	400
Tensão (V)	74
Vazão de H <sub>2</sub> (L/min)	18
Vazão de Ar (L/min)	90
Vazão do pó (g/min)	10
Distância pistola ao substrato (mm)	150

Os difratogramas apresentados neste trabalho foram feitos no difratômetro Bruker D Phaser, do Laboratório de Difração de Raios X do IFES, foram empregados para todos os ensaios uma tensão de 40 kV, corrente de 10 mA, passo de 0,05° e faixa de observação compreendida entre 25° ≤ 2θ ≤ 45°. A cristalinidade dos revestimentos depositados foi avaliada utilizando-se o software *Diffra.Suite Eva 2010*, versão 1.3. O programa faz o cálculo automático da cristalinidade. O índice de cristalinidade calculado pelo programa

baseia-se relação matemática apresentada pela Eq. 1.

$$I_c = (A_{\text{cris}} / (A_{\text{cris}} + A_{\text{amor}})) \times 100\% \quad (1),$$

onde  $A_{\text{cris}}$  é a área dos picos cristalinos do revestimento, já  $A_{\text{amor}}$  é a área do halo amorfo.

### 3. Resultados e discussão

O revestimento depositado possui espessura uniforme com  $66,7 \pm 1,8 \mu\text{m}$ . No tocante a interação substrato revestimento, observa-se na Fig. 2 uma completa superposição entre as partes, sem a presença de vazios ou trincas na interface.

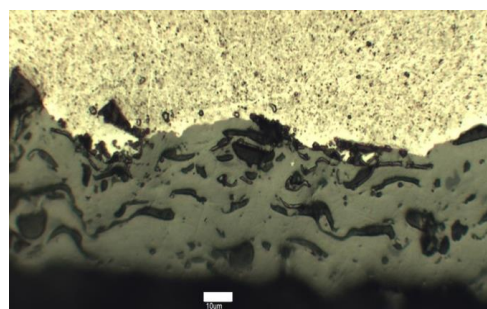


Figura 2: Micrografia óptica destacando o revestimento de hidroxiapatita e TiO<sub>2</sub> aplicado sobre o substrato de Ti-6Al-4V. Sem ataque.

Quanto à estrutura observa-se que a formação do revestimento ocorreu por deposição lamelar com possível presença de processos difusionais que acarretam melhoria na adesividade do revestimento. A ausência de trincas nos revestimentos é um indicativo de que a adição de TiO<sub>2</sub> a HA possibilitou a formação de um revestimento com níveis de tensão residual menor do que o habitual para revestimento formado apenas por hidroxiapatita. A literatura vem mostrando que a presença de trincas perpendiculares ao plano das lamelas ou paralela ao revestimento são defeitos comuns em revestimentos bioativos de hidroxiapatita aspergidos por plasma atmosférico [4,5]. Já as fases cerâmicas presentes no recobrimento foram avaliadas antes e depois do tratamento térmico, realizado para recristalização e alívio de tensão.

Antes do tratamento térmico, observa-se no difratograma apresentado pela Fig. 3 a presença de picos característicos de rutilo de alta cristalinidade. Destaca-se as ausências dos picos esperados da HA ou das fases provenientes da decomposição da hidroxiapatita como β-TCP, α-TCP, CaO e/ou TTCP. O que se observou no difratograma é que nos ângulos de 29°, 32°, 33°, 34° e 39° no qual deveriam aparecer os picos de HA aparecem os halos amorfos, indicando

baixo índice de cristalinidade da porção HA do compósito.

O comportamento distinto observado para as duas biocerâmicas após o processo de aspersão térmica no tocante a cristalinidade parece está relacionado a diferença no parâmetro de rede das fases do HA, significativamente maiores da  $\text{TiO}_2$ ,  $a = 9,4 \text{ \AA}$  e  $4,6 \text{ \AA}$ , respectivamente para os dois pós utilizados. O  $\text{TiO}_2$  por possuir menor parâmetro de rede apresenta menor tendência a torna-se amorfo do que a HA que apresenta parâmetro de rede na ordem de 100% superior a titânia.

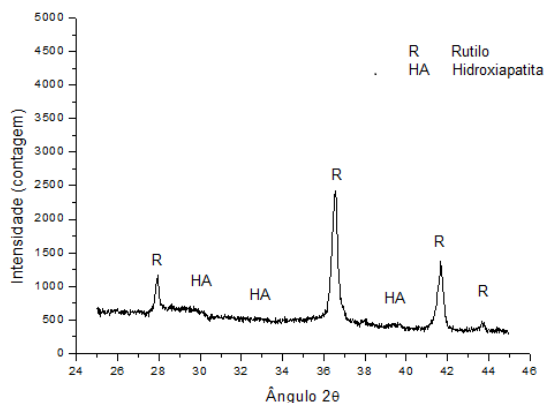


Figura 3: Difratograma de raios X mostrando fases presentes no recobrimento processado com picos  $\text{TiO}_2$  e halo amorfo possivelmente da hidroxiapatita (HA).

No entanto após tratamento térmico observa-se uma sensível recristalização da hidroxiapatita, além da formação do  $\beta$ -TCP, conforme observado no difratograma apresentado pela Fig. 4. Observa-se também a presença do rutilo. Não foi observado a formação de nenhuma fase proveniente da reação entre HA e  $\text{TiO}_2$ .

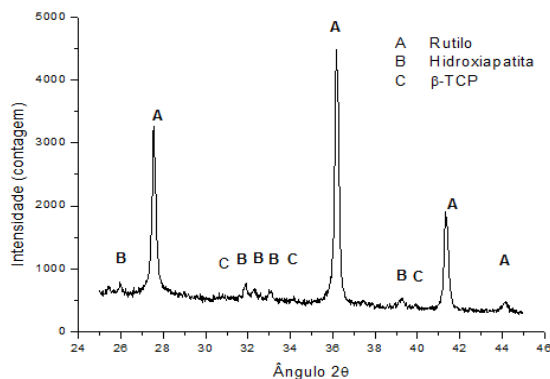
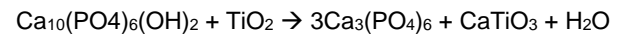


Figura 4: Difratograma de raios X do revestimento após o tratamento térmico evidenciando a recristalização da hidroxiapatita (HA) contida no revestimento.

Li e colaboradores em aplicação do compósito ( $\text{HA-TiO}_2$ ) pelo processo de aspersão térmica hipersônica observou a formação do titanato de cálcio ( $\text{CaTiO}_3$ ), e propôs a seguinte reação para o HA e  $\text{TiO}_2$  que segundo os autores acontece acima de  $900^\circ\text{C}$  [6].



Entretanto no presente trabalho não foi observado a formação desse composto, embora o processo plasma spray atinja temperaturas superiores a  $900^\circ\text{C}$ , mas devido a alta taxa de extração de calor, inerente do processo, o mesmo não proporcionou condições cinéticas para que a reação ocorresse.

A Fig. 5 apresenta um comparativo entre os difratogramas para o revestimento na condição como aspergido e após o tratamento térmico. No difratograma observa-se a elevação da linha de base entre  $25^\circ$  e  $45^\circ$  de  $2\theta$  o que é característico da presença de fases amorfas. A linha de base está indicada no gráfico pela linha vermelha.

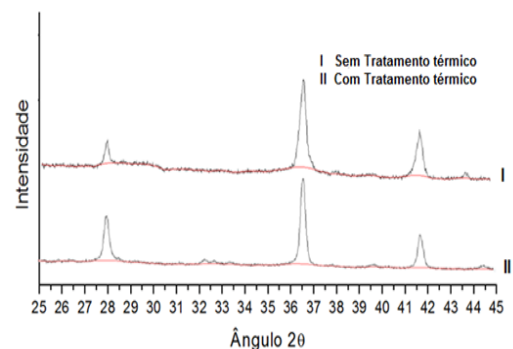


Figura 5: Difratograma de raios X mostrando a evolução da cristalinidade após o tratamento térmico.

Dessa maneira observa-se que para a condição como aspergido existe a presença maior de fase amorfa. Quantitativamente a cristalinidade para a condição como aspergido foi de 55,6%, já após o tratamento térmico houve uma maior cristalinidade do revestimento atingindo 75,6%. Espera-se que o aumento da cristalinidade leve um aumento nas propriedades mecânicas do revestimento bem como uma melhor adesão do revestimento ao substrato.

## 4. Conclusões

A adição de titânia a hidroxiapatita promoveu a formação de um revestimento com completa adesão ao substrato sem a presença de trincas, indicando a possível formação de um revestimento com baixo nível

de tensão residual.

Não foi observada a formação de fases provenientes da reação entre a hidroxiapatita e a titânia no processo de aspersão térmica nem posterior ao processo de tratamento térmico.

O tratamento térmico proporcionou um aumento na cristalinidade do revestimento bioativo. Com a recristalização do revestimento observou a decomposição da HA e HA mais  $\beta$ -TCP.

## Referências

- [1] GROOT, K.; WOLKE, J.C.K.; JANSEN, J.A. Calcium phosphate coating: alternatives to plasma spray. *Bioceramics*, v. 11, p. 41-43, 1998.
- [2] ALBREKTSSON T. Hydroxyapatite-coated implants: a case against their use. *Oral Maxillofac Surg*, n. 56, p. 1312-1338, 1988.
- [3] SILVA, S.N.; BRANCO, J.R.T.; PEREIRA, M.M. Avaliação da influência dos parâmetros de spray a plasma sobre a cristalinidade de recobrimentos de hidroxiapatita. *Revista Cerâmica*, São Paulo, v. 45, n. 295, p. 128-132, 1999.
- [4] TSUI, Y.C.; DOYLE, C.; CLYNE, T.W. Plasma sprayed hydroxyapatite coatings on titanium substrates Part 1: Mechanical properties and residual stress levels. *Biomaterials*, v. 19, p. 2015-2019, 1999.
- [5] LU, Y-P.; XIAO, G-Y.; LI, S-T.; SUN, R-X.; LI, M-S. Microstructural inhomogeneity in plasma-sprayed hydroxyapatite coatings and effect of post-heat treatment. *Applied Surface Science*, v. 252, n. 6, p. 2412-2421. 2006.
- [6] LI, H.; KHOR, K.A.; CHEANG, P. Impact formation and microstructure characterization of thermal sprayed hydroxyapatite/titania composite coatings. *Biomaterials*, v. 24 p. 949-957, 2003.