

ATIVACÃO DA SUPERFÍCIE DA LIGA TI-6AL-4V ATRAVÉS DO PROCESSO EDM

Activation of Ti-6Al-4V alloy surface through the EDM process

Lucas Ferreira Barbosa e Oliveira^{1*}; Bárbara Alyne Barbaro dos Santos¹;
Rogério Felício dos Santos¹; Hermes de Souza Costa¹

¹Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil.

Autor para correspondência: dr.lucasferreiraimplantodontis@gmail.com

Recebido em: 06/08/2020, Aceito em: 20/11/2020, Publicado em: 22/12/2020.

DOI: <http://dx.doi.org/10.22407/1984-5693.2020.v12.p.213-227>

RESUMO

As características superficiais de ligas Ti-6Al-4V são essenciais no estabelecimento da relação desse material com tecidos ósseos, quando utilizados como biomaterial. Nesse contexto a usinagem por descargas elétricas (EDM) se apresenta como técnica promissora de processamento, na medida que tende a promover alterações metalúrgicas na superfície das peças de trabalho. O objetivo deste trabalho consistiu na usinagem de liga Ti-6Al-4V por meio de EDM, utilizando fluido dielétrico composto por solução à base de ácido fosfórico e ácido fluorídrico. A caracterização das superfícies foi realizada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e ensaio de ângulo de contato. Dentre os resultados obtidos temos que análises de MEV e EDS revelaram após a usinagem presença de flúor, fósforo e oxigênio na superfície da liga, evidenciando enriquecimento superficial com os elementos presentes no fluido dielétrico. Além da superfície, esses elementos foram identificados em parte da secção transversal, indicando ocorrência de implantação iônica. A rugosidade final foi superior nas amostras usinadas com o eletrodo ferramenta na polaridade negativa, em comparação as amostras usinadas com o eletrodo apresentando polaridade positiva, ambas apresentaram valores superiores de rugosidade em relação ao metal base. Os resultados do ensaio de ângulo de contato indicaram diminuição dos ângulos nas amostras usinadas, sugerindo potencial favorecimento da bioadesão após a usinagem por EDM, o que pode indicar benefício das propriedades de osseointegração do material.

Palavras-chave: enriquecimento superficial; usinagem por descargas elétricas; titânio; dióxido de titânio.

ABSTRACT

The surface characteristics of Ti-6Al-4V alloys are essential with respect to this material with the mechanisms when used as a biomaterial. This EDM is a promising technique for processing as it tends to promote metallurgical changes on the surface of workpieces. The present study consisted of the Ti-6Al-4V samples by means of EDM, using dielectric fluid composed of solution based on phosphoric acid and hydrofluoric acid. The characterization of the particles was performed by scanning electron microscopy (SEM), dispersive energy spectroscopy (EDS) and contact angle test.

Among the results were found that SEM and EDS revealed a presence of fluorine, phosphorus and oxygen on the surface, evidencing surface enrichment with the elements present in the dielectric fluid. Besides the surface, they were identified on the transversal view, pointing to the occurrence of ionic implantation. The roughness was higher in the samples machined with the tool electrode in negative polarity, compared to the samples machined with the electrode showing positive polarity, both presented higher values of roughness in relation to the base metal. The results of the contact angle test indicate decrease of angles for machined samples, suggesting the favoring of the bioadhesion after the application of EDM, which may indicate the benefit of the osseointegration properties of the material.

Keywords: surface enrichment; electrical discharge machining; titanium; titanium dioxide.

INTRODUÇÃO

Dentre os biomateriais metálicos, os aços inoxidáveis, principalmente os austeníticos do tipo 316-L (ASTM F138), ligas Co-Cr-Mo (ASTM F75, F 799), Co-Ni-Cr-Mo (ASTM F562), titânio puro e Ti-6Al-4V (ASTM F67 e F136), são os mais usados. Eles possuem ampla aplicação em ortopedia, principalmente na confecção de próteses articulares e como elementos estruturais na fixação de fraturas durante as osteossínteses (ORÉFICE *et al.*, 2012).

Os implantes, bem como outros componentes estruturais, estão sujeitos a falhas originadas por fratura mecânica do implante, desgaste, corrosão e ainda, de maneira mais agressiva, pela combinação destes eventos. Tal circunstância demanda propriedades como resistência à corrosão, fadiga, desgaste e tenacidade à fratura como requisitos importantes para um biomaterial metálico (ORÉFICE *et al.*, 2012).

As ligas de titânio $\alpha + \beta$ têm sido os materiais de implantes ortopédicos mais utilizados. Embora tenham certas limitações, que a fizeram dividir o foco com as ligas β , elas ainda são bastante relevantes. Uma das propriedades importantes quando se fala em aplicação ortopédica é o módulo de Young, e os valores de 110GPa para ligas Ti-6Al-4V conseguem promover menor dano ao transferir os esforços entre o implante e o osso, que apresenta módulo de elasticidade, na ordem de 10 a 40GPa. O limite de fadiga é outro importante diferencial, cuja variação com os elementos de liga proporciona melhora nessas propriedades das ligas de titânio $\alpha + \beta$, proporcionando características que fazem delas adaptáveis às aplicações envolvendo cargas (BRAMMER *et al.*, 2012).

Ressalvas quanto alumínio e vanádio se assentam em relatos de potenciais prejuízos ao corpo humano, sendo que simulações de íons de vanádio resultantes da dissolução de ligas de Ti podem ser citotóxicos para células de fibroblastos (COSTA, *et al.*, 2019), além de estudos em animais demonstrarem que exposição ao vanádio pode ser cancerígeno. Em relação ao alumínio há hipóteses de que altos níveis deste elemento podem retardar o processo de remodelação do osso e eventualmente causar osteomalácia (KAUR & SINGH, 2019).

Assim as ligas β têm sido desenvolvidas na esperança de melhorar a biocompatibilidade das ligas de titânio já existentes, entretanto apesar de serem consideradas superiores em vários aspectos às ligas $\alpha + \beta$, sua resistência à fadiga insatisfatória é uma desvantagem limitante. No Brasil é utilizada principalmente a liga Ti-6Al-4V eli (*extra low interstitial*), sendo especificada pela norma ASTM F136.

Alguns métodos de tratamento de superfície buscam principalmente reduzir as chances de intoxicação com os elementos químicos alumínio e vanádio presentes na liga, sendo evitadas através da obtenção de uma padronização no processamento dos implantes, estabilizando a fase α na superfície, visto que assim a proporção de vanádio em contato com o organismo é reduzida, sabendo que apesar de ter alumínio na superfície, a fase é bastante estável na temperatura de uso (ORÉFICE *et al.*, 2012).

Nesse contexto as ligas com os elementos alumínio e vanádio, apesar de apresentarem potenciais riscos devido aos íons liberados no sangue são amplamente aplicadas em vários implantes de titânio (KAUR & SINGH, 2019), com a utilização de tratamentos superficiais na tentativa de minimizar os riscos associados (SAHA, *et al.*, 2021).

Dessa forma, os implantes produzidos com a liga Ti-6Al-4V são de extrema importância para odontologia moderna e medicina ortopédica, sendo considerado um material leve, resistente aos esforços mecânicos, mas principalmente, por ter a capacidade de formar à temperatura ambiente, uma camada superficial de TiO_2 com espessura entre 2-7 nm, assim como as demais estruturas metálicas feitas de titânio. Esta camada permite que a superfície do material não apresente oxidação natural pelo contato com o oxigênio, possibilitando que essa liga seja resistente à corrosão (OSHIDA, 2007).

No entanto, o titânio e suas ligas são difíceis de usinar devido a várias propriedades inerentes do material. O titânio é quimicamente muito reativo com quase todos os materiais das ferramentas de corte e sua baixa condutividade térmica e faixa de módulo de elasticidade, também prejudicam a usinabilidade. Dessa forma, as técnicas de usinagem tradicionais são frequentemente incapazes de usinar essa liga economicamente (HASÇALIK & ÇAYDAS, 2007).

Como alternativa surge a técnica EDM, que consiste em usinagem não convencional, no qual o princípio de remoção de material é a ocorrência de sucessivas descargas elétricas entre os eletrodos, ferramenta/peça. Nesse processo, cada descarga elétrica gera energia térmica responsável por fundir e evaporar pequenas porções de material dos eletrodos, os quais permanecem submersos em fluido dielétrico (STEVENS, 1998; SANTOS, 2007).

Além de usinar, a ocorrência das descargas elétricas permite que ocorra na superfície da peça, a implantação de íons que se encontram na solução do fluido dielétrico. Há ainda a possibilidade de que materiais na forma de pó, adicionados ao fluido, sejam incorporados na superfície do material usinado, se valendo da presença de material fundido que será ressolidificado ao final do processo (ROSA, 2018). Logo, superfícies metálicas podem ser enriquecidas com elementos químicos que alteram propriedades superficiais específicas, de acordo com a necessidade da aplicação (SANTOS, 2007; SANTOS, 2013; SILVA, 2012; RASLAN *et al.*, 2014).

O objetivo do presente trabalho se pautou em realizar usinagem de liga Ti-6Al-4V por meio da técnica EDM, utilizando fluido dielétrico composto por solução à base de ácido fosfórico e ácido fluorídrico e caracterizar as superfícies das amostras quanto às alterações químicas e morfológicas advindas do processo e relacionar os dados com fatores que indiquem benefício para osseointegração e aderência do material para aplicações biomédicas.

MATERIAL E MÉTODOS

MATERIAL DE PARTIDA

O material de estudo foi a liga Ti-6Al-4V adquirida comercialmente por meio da empresa Sandinox Biometais, na forma de barra cilíndrica, estado recozido e acabamento retificado.

A composição química informada em certificado de qualidade da empresa está apresentada na Tabela 1.

Tabela 1. Composição química da liga Ti-6Al-4V atestada em certificado de qualidade emitido pela empresa Sandinox Biometais.

ELEMENTO	Ti	V	Al	C	O	Fe	H	N
% em peso	Balanço	4,18	6,12	0,03	0,12	0,16	0,0019	0,01

FLUIDO DIELÉTRICO E ELETRODO FERRAMENTA

O fluido dielétrico adotado foi composto pelas soluções de 1M H_3PO_4 e HF 1% (m/m) em água deionizada, conforme utilizado por (WESZL *et al.*, 2017; SILVA, 2017). As soluções foram adicionadas na cuba de trabalho em temperatura de 22 ± 5 °C, não sendo utilizado nenhum método de refrigeração ou agitação mecânica durante o ensaio. Como eletrodo ferramenta foi utilizada grafita em formato cilíndrico com diâmetro de 15mm e comprimento igual à 50mm.

PARÂMETROS DA USINAGEM POR EDM

A usinagem foi realizada em máquina EDM por penetração convencional, SERVSPARK – Eletroplus EDM - 540. Foram adaptadas à máquina duas cubas auxiliares, a primeira de proteção, em aço inoxidável AISI 304, posicionada no interior da cuba principal. A segunda cuba auxiliar foi feita de polietileno e inserida dentro da cuba de proteção, para acondicionar o fluido dielétrico corrosivo e impedir a sua contaminação. Para unir todos componentes foi confeccionado flange em alumínio, sendo transpassado pelo eletrodo-peça. Para fixação da peça no porta amostras foi utilizado parafuso de nylon para não contaminar a solução, sendo as alterações ilustradas na figura 1. Os parâmetros de usinagem são mostrados na Tabela 2. O intervalo entre erosão e afastamento foi de 0 segundos, as amostras foram usinadas durante 900 segundos.

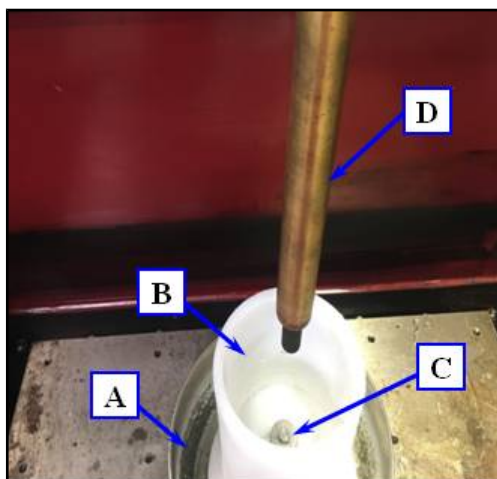


Figura 1. Adaptações utilizadas no equipamento EDM: (A) Cuba de proteção; (B) Cuba de polietileno; (C) Porta amostras e (D) Porta eletrodos.

Tabela 2. Parâmetros de usinagem por descargas elétricas (EDM).

PARÂMETROS	POLARIDA DE POSITIVA	POLARIDA DE NEGATIVA
Tensão	75 V	75 V
Corrente Contínua (DC)	40 A	40 A
Tempo de pulso (Ton)	100 μ s	100 μ s
Relação entre tempo de pulso e total (Ton+Toff)	2*	2*
Fenda (gap)	2*	2*
Sensibilidade	2*	2*
Tempo de erosão	3*	3*
Afastamento periódico do eletrodo ferramenta	3*	3*

*Parâmetros ajustados nos botões seletores de operação da máquina SERVSPARK (Eletroplus EDM-540/340).

PREPARO DE AMOSTRAS PARA CARACTERIZAÇÃO

Após terem sido usinadas, todas as amostras foram lavadas em água corrente e limpas com álcool etílico absoluto em banho ultrassônico, durante 10 minutos.

As amostras seccionadas transversalmente, após a usinagem das superfícies, foram embutidas em resina epóxi termo-endurecível DuroFast, marca Struers, recomendada para retenção de bordas. Tais amostras foram preparadas para análise metalográfica com sequência de lixamentos e polimento com pasta de diamante, seguido por ataque químico com reagente Kroll.

Também foram realizados ensaios de imersão em fluido corporal simulado (SBF) com amostras antes e após usinagem por EDM nas polaridades negativa e positiva por período de 28 dias, conforme protocolo descrito por (KOKUBO & TAKADAMA, 2006).

CARACTERIZAÇÃO

A caracterização das superfícies usinadas foi realizada em equipamento da marca Shimadzu, modelo SSX-550 através de análise morfológica e análise química elementar conduzidas por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) com detector UTW e aceleração do feixe de 15kV.

Para cálculo da espessura da camada modificada nas amostras, após usinagem por EDM, foram realizadas cinco medições ao longo da seção transversal sendo adotado o valor médio. Ensaio de rugosidade foi realizado em rugosímetro TESA Technology, modelo Rugosurf 2.0, nas superfícies das amostras padrão e das amostras enriquecidas pelo processo EDM, sendo uma amostra de cada condição. O *cut-off* (comprimento de amostragem) foi ajustado para 0,8 mm e o número de *cut-off* utilizado foi cinco. Foram medidos os parâmetros de rugosidade em Ra (rugosidade média aritmética) e Rz (rugosidade média real) em cinco posições aleatórias na superfície. Com base nos valores obtidos a média aritmética foi calculada.

Análises de Difrações por Raios-x foram conduzidas com radiação $K\alpha$ do cobre, com comprimento de onda de $1,544 \text{ \AA}$, corrente de 30 mA, potencial de 40 kV e velocidade de varredura de $0,02 \text{ graus/min}$, de 10° a 70° , no modo de tempo fixo. As fases foram identificadas por meio de consulta às fichas cristalográficas do banco de dados do ICDD (INTERNATIONAL CENTRE OF DIFFRACTION DATA, 2012).

Foram realizados também ensaios de ângulo de contato nas superfícies usinadas, conduzidos no equipamento medidor de ângulo, marca Krüss GMBH, modelo DSA100S. O fluido de escolha foi água destilada com volume de gota igual à $3\mu\text{L}$ obtendo-se a média a partir de três medições feitas para cada condição.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A topografia da superfície usinada pelo processo EDM, utilizando os parâmetros descritos anteriormente, pode ser vista na Fig.2. Observa-se na imagem da Fig.2A o aspecto superficial referente à liga Ti-6Al-4V, antes da realização da usinagem por EDM, com evidência de estrias e rebarbas associadas à textura produzida pela ferramenta de corte utilizada para obter amostras de comprimento compatível com tamanho do porta amostras. Nas amostras das figuras 2B e 2C pode ser observada distribuição aleatória de crateras e poros, porções de material ressolidificado e microtrincas, aspecto típico de superfícies usinadas pela técnica EDM, e que se mostram bastante similares, principalmente em função da intensidade da remoção associada à elevada concentração de íons no fluido dielétrico, verificada através de vigoroso borbulhamento durante a usinagem.

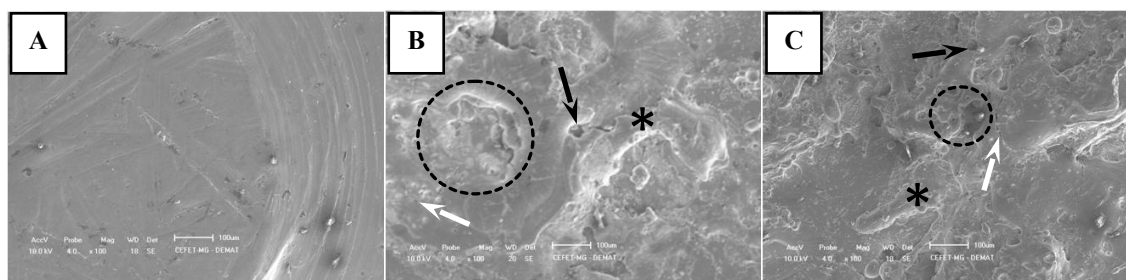


Figura 2. Imagem (MEV-SE) da superfície de liga Ti-6Al-4V (a) antes; (b) após usinagem por EDM com polaridade positiva e (c) após usinagem por EDM com polaridade negativa. Detalhes mostrando crateras (pontilhado); poros (setas pretas); material ressolidificado (asterisco) e microtrincas (setas brancas).

Assim, imagens de microscopias das amostras obtidas na nova condição de fluido dielétrico ajustada, em concentração de ácido fluorídrico e ácido fosfórico em 5 vezes menor, são mostradas nas figuras 3 e 4.

As figuras 3A e 4A apresentam usinagens com polaridade positiva, verificada de topo na superfície usinada e verificada na seção lateral da superfície usinada de peças bipartidas, respectivamente. As figuras 3B e 4B, apresentam a usinagens na polaridade negativa, também nos mesmos modos de visualização. Pode ser observado que as imagens da Figura 3, referentes às polaridades na vista de topo sugerem presença de um plano com presença de alguns poços que variam de tamanho e densidade dependendo do sinal da polaridade. Já as imagens da Figura 4, associadas à polaridade na vista lateral, mostraram ambas uma textura superficial mais evidente por toda à superfície, para os dois sinais de corrente.

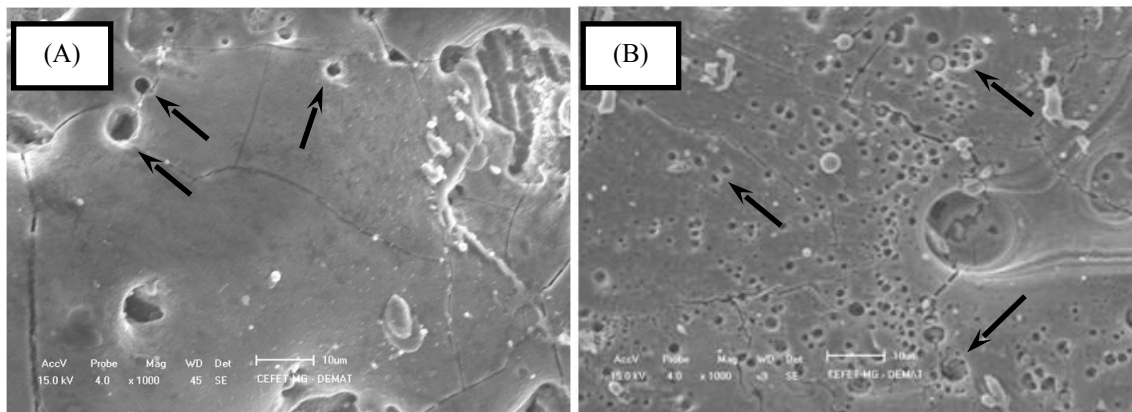


Figura 3. Imagem (MEV-SE) da superfície de liga Ti-6Al-4V usinada por EDM com fluido dielétrico diluído para 1/5 da concentração inicial, utilizando polaridade (a) positiva e (b) negativa na vista de topo. Detalhe dos poços indicados com as setas.

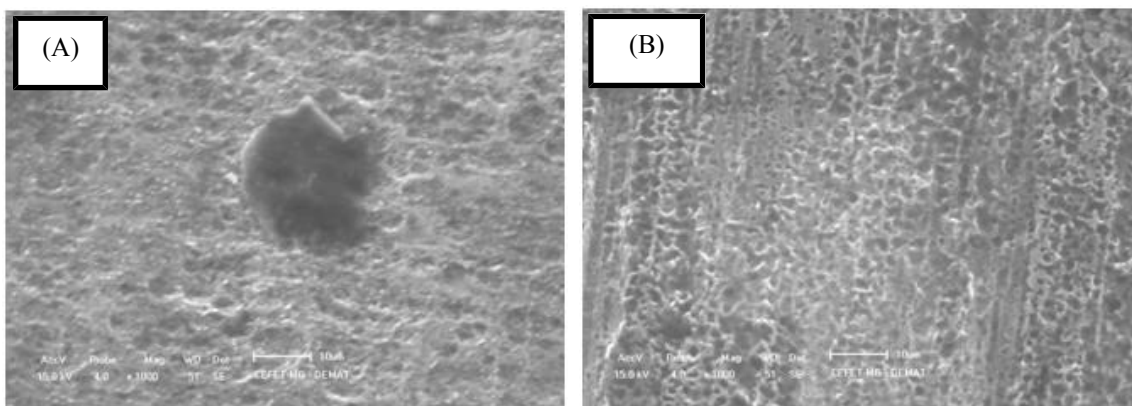


Figura 4. Imagem (MEV-SE) da superfície de liga Ti-6Al-4V usinada por EDM com fluido dielétrico diluído para 1/5 da concentração inicial, utilizando polaridade (a) positiva e (b) negativa na seção lateral.

A tabela 3 apresenta os valores de rugosidade, obtidos para as amostras usinadas com polaridade positiva e negativa, ambas no sentido de topo.

Tabela 3. Rugosidade Ra e Rz de Ti-6Al-4V usinado por EDM nas polaridades (+) e (-)

ÍNDICES	SUBSTRATO	POSITIVA	NEGATIVA
Ra (μm)	0,9 \pm 0,4	11,4 \pm 1,7	14,6 \pm 1,6
Rz (μm)	4,3 \pm 0,3	54,5 \pm 6,4	79,6 \pm 11,1

Resultados de difração de raios-X são mostrados na Fig. 5 onde foram identificados no gráfico (a) os picos referentes à fase alfa da liga Ti-6Al-4V. Os difratogramas 5c e 5e, referentes às amostras usinadas nas polaridades negativa e positiva, respectivamente, apresentaram picos associados ao óxido de titânio representados, principalmente, pela fase anatase e alguns picos

associados ao fosfato de titânio, sendo observados picos de maior intensidade para a polaridade negativa, quando comparados com o difratograma 5a. Foram identificados também, para amostras usinadas na polaridade positiva, alguns picos associados ao carbeto de titânio, sendo provavelmente o carbono oriundo do eletrodo de grafita utilizado para realizar as usinagens. As curvas 5d e 5f, sugerem que a imersão em SBF indicaram presença de fosfatos de cálcio, sendo observadas intensidades maiores para amostras usinadas na polaridade negativa, conforme mostrado no detalhe da figura 5. A imersão de amostras sem usinagem manteve o mesmo padrão apresentado antes da imersão em SBF, conforme mostrado na curva 5b.

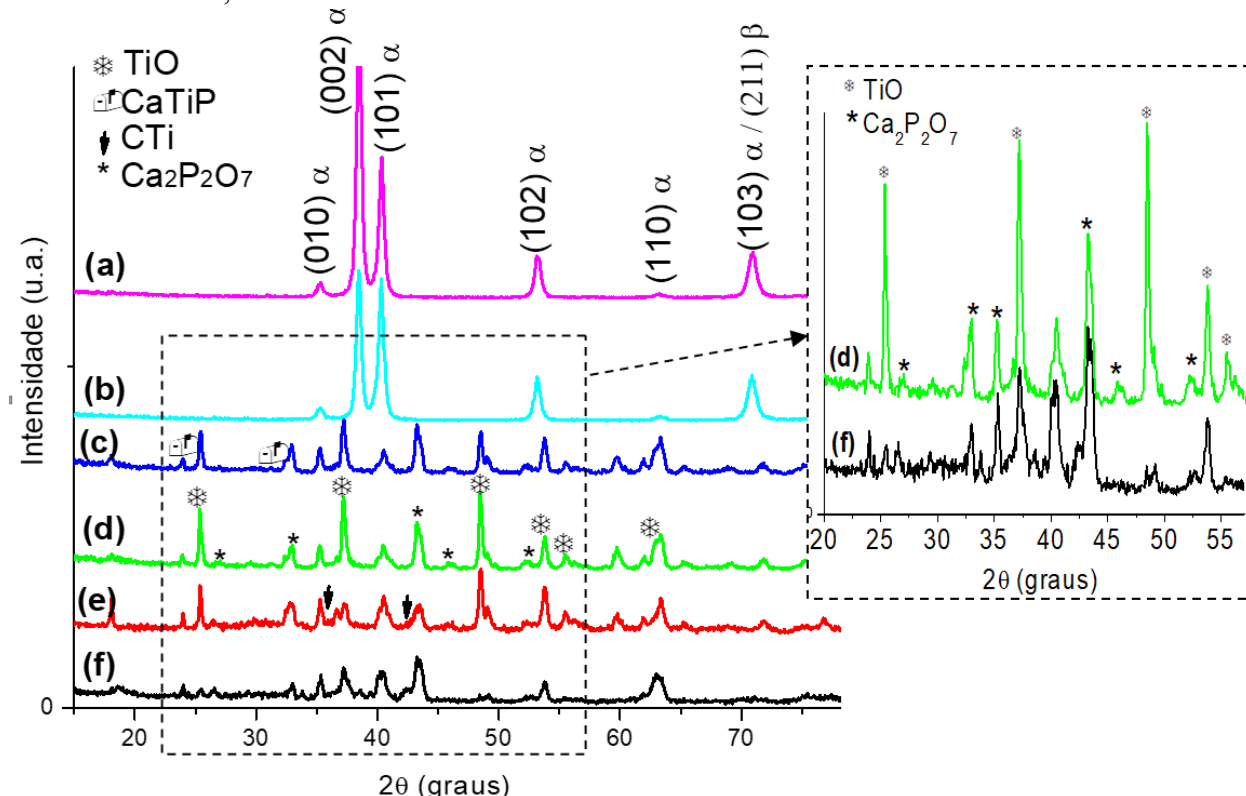


Figura 5. DRX de Ti-6Al-4V (a) antes e após EDM nas polaridades (c) negativa e (e) positiva. Os difratogramas das amostras (a), (c) e (e) após imersão em SBF são mostrados em (b), (d) e (f), respectivamente. Detalhe mostra ampliação da região entre 20 e 55°, das amostras usinadas seguidas de imersão em SBF.

Observa-se na Figura 6 a superfície de amostra usinada por EDM com polaridade negativa, bem como análise pontual da região realizada por EDS, referente aos elementos oxigênio e fósforo.

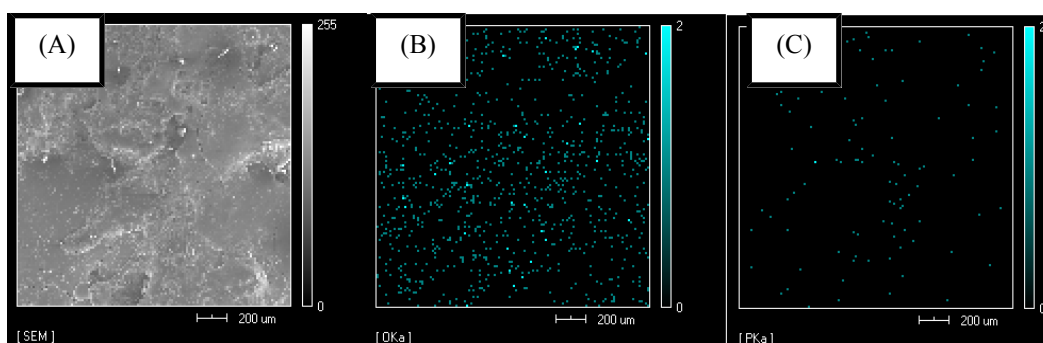


Figura 6. Mapeamento elemental por EDS de (a) superfície de Ti-6Al-4V usinada pelo processo EDM, com destaque para os elementos (b) oxigênio e (c) fósforo.

As seções transversais das amostras usinadas são mostradas na Fig.7. Nelas estão destacadas duas regiões tipicamente produzidas pelo processo EDM – zona refundida (ZR) e zona termicamente afetada (ZTA). As espessuras da zona refundida foram obtidas por MEV e os valores médios encontrados foram de $(248\mu\text{m} \pm 43)$ na polaridade positiva e $(482\mu\text{m} \pm 58)$ na polaridade negativa. O elevado desvio padrão obtido é esperado, uma vez que a topografia da superfície produzida por este processo não é regular, influenciando diretamente na espessura da zona refundida. Ainda na figura 7 são ilustrados o limite e a medição da espessura dessa região.

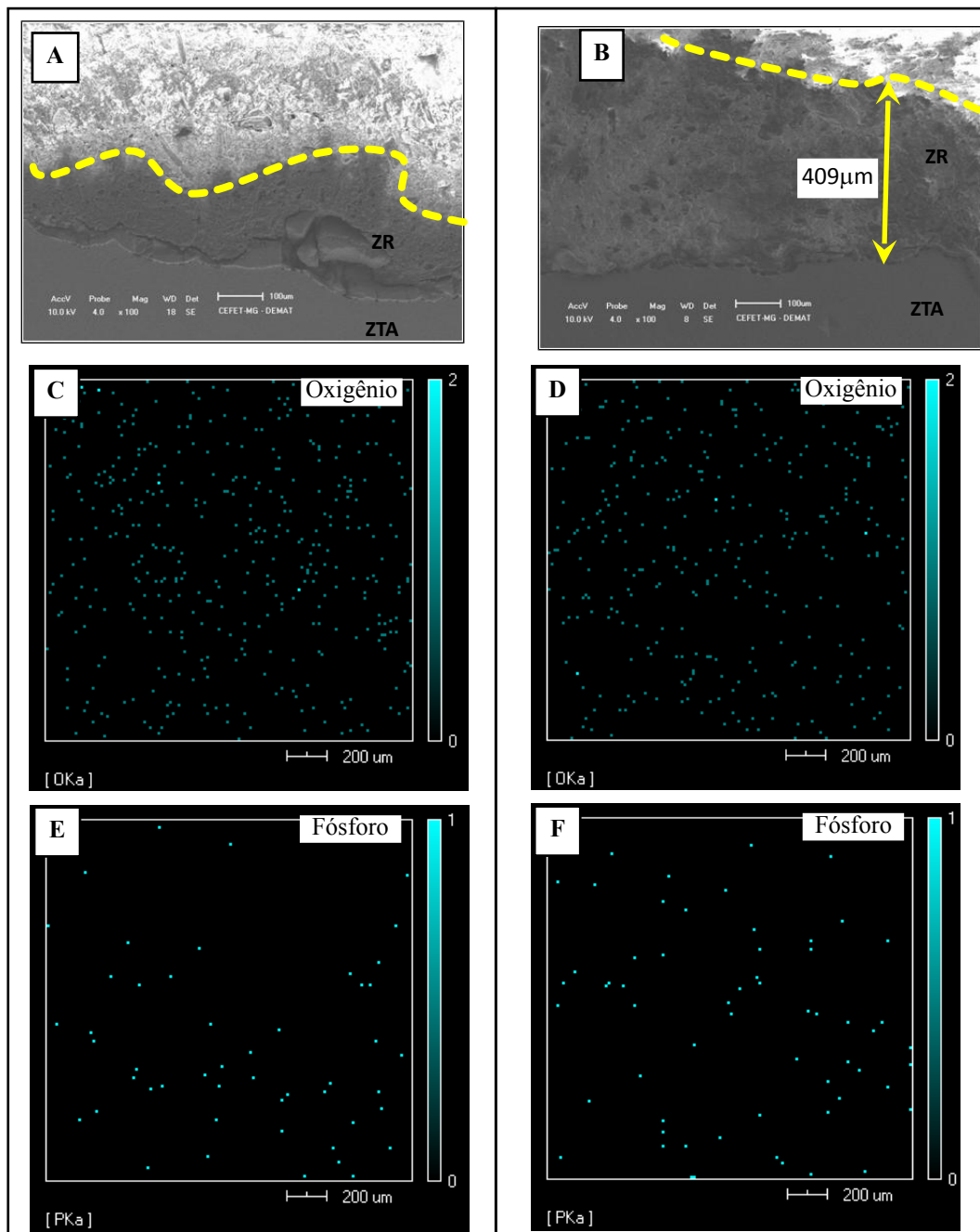


Figura 7. Imagem (MEV-SE) da seção transversal de amostra Ti-6Al-4V usinada pelo processo EDM com polaridade (a) positiva e (b) negativa. Mapeamento elemental por EDS destacando os elementos oxigênio (“c” e “d”) e fósforo (“e” e “f”) para as amostras apresentadas em “a” e “b”, respectivamente.

A análise de mapeamento por EDS da seção transversal apresentado na figura 7, especificamente da zona refundida de amostra usinada na polaridade negativa, indica presença de oxigênio (Figura7d) e fósforo (Figura7f) e traços dos mesmos elementos na zona termicamente afetada. No entanto, é possível sugerir que o enriquecimento ocorreu na espessura da zona refundida, ou seja, da ordem de 400 μm . Para a polaridade negativa a presença de oxigênio aparece elevada em toda a região analisada (Figura7c) e a de fósforo com densidade mais evidente na região associada à camada mais fina do recobrimento (Figura 7e).

Imagens obtidas em ensaio de ângulo de contato são mostradas nas Figuras 8. Como padrão, a superfície da liga Ti-6Al-4V antes da usinagem por EDM, indicada na figura 8A, apresenta ângulo de contato médio de ($57,1^\circ \pm 0,8^\circ$). A superfície de amostra usinada com polaridade positiva apresentou média de ($25,0^\circ \pm 4,7^\circ$) e as amostras usinadas em polaridade negativa apresentaram valores em torno de ($31,4^\circ \pm 1,2^\circ$), mostrados nas figuras 8B e 8C, respectivamente.

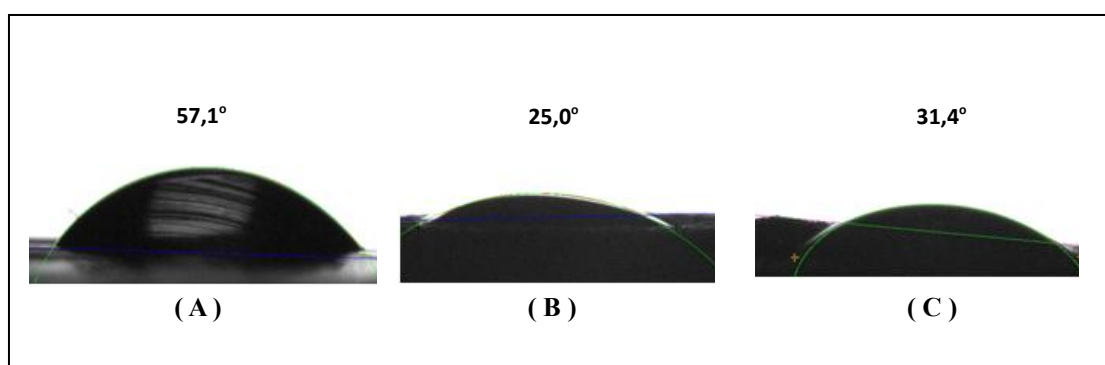


Figura 8. Resultados de ensaio de Ângulo de Contato em superfície de Ti-6Al-4V: (A) antes e (B) após usinagem EDM na polaridade positiva e (C) após usinagem na polaridade negativa.

A tabela 2 demonstra alguns parâmetros com asterisco próprios do funcionamento do aparelho de EDM em questão, foi utilizado o tempo de pulso 100 μs , mesmo T (on) utilizado por (EKMEKCI & EKMEKCI, 2016), os quais fizeram usinagens utilizando o eletrodo peça com as polaridades positiva e negativa. Durante usinagens por EDM enriquecendo a superfície da liga Ti-6Al-4V com hidroxiapatita utilizada em pó com água deionizada. Os autores Elias *et al.* (2019) utilizaram a usinagem por EDM buscando a nitretação do ferro fundido nodular, o tempo de pulso utilizado T(on) foi 100 μs , a corrente utilizada de 40 amperes, semelhante ao presente trabalho.

O valor de 100 μs para o tempo de pulso é superior ao valor de 10 μs citado por Stevens (1998) como tempo mínimo necessário para que os íons adquiram energia cinética para aquecer e fundir a superfície da peça usinada. O tempo de pulso considerado longo, foi escolhido pelo fato da Nitretação por Descargas Elétricas ser considerada um processo de implantação iônica (FERNANDES *et al.*, 2020)

As figuras 2B e 2C indicam superfícies de amostras usinadas nas polaridades positiva e negativa, entretanto nessa condição foi observada reação vigorosa com borbulhamento e aquecimento excessivo do fluido dielétrico, verificados com a adoção dos parâmetros de usinagem descritos na tabela 2, quando aliados à solução composta da mistura de ácido fluorídrico e ácido fosfórico. Dessa forma foi realizada diluição do fluido dielétrico para uma concentração cinco vezes menor, buscando reduzir o aquecimento do fluido. A temperatura da solução em operação de usinagem não foi medida, tendo em vista o risco de manipular uma solução contendo ácido fluorídrico e fosfórico em concentrações significantes.

A partir disso os resultados mostraram que a diluição do fluido dielétrico promoveu redução considerável na remoção de material durante o processo de usinagem. As imagens mostram que as amostras usinadas no modo direto, tanto na polaridade positiva (Figura 3A), quanto na polaridade negativa (Figura 3B) promoveram texturização da superfície com padrão mais constante e em escala dimensional muito menor que amostras utilizando fluido dielétrico mais concentrado, comparado com resultados obtidos por (OSHIDA, 2007).

Destaque a ser considerado é que para amostras usinadas na polaridade positiva e vistas na seção lateral, conforme mostrado na Figura 4A, apresentaram aspecto com mais ondulações na superfície e que para a polaridade negativa, indicada na Figura 4B, o aspecto apresentado foi de colméia. Para amostras usinadas com fluido diluído e vistas de topo, percebemos superfície bem mais plana e com presença de algumas porosidades, com destaque para as amostras usinadas com polaridade negativa (Figura 3B) cuja porosidade é presente em elevada densidade, com formato mais circular e dimensões em sua maioria inferiores a $1\ \mu\text{m}$. Esse resultado pode ser associado com a polaridade negativa utilizada, que promove aceleração de elétrons e íons negativos em direção à peça. Essa condição, combinada com elevada frequência do pulso ligado, caracterizada por descargas de curta duração, resulta em pouco material erodido e formação de pequenas crateras (GUITRAU, 1997).

Quando comparados os resultados de rugosidade verificamos que o metal base apresentou valores de R_a em torno de $1,0\ \mu\text{m}$ e que a usinagem por EDM, em ambas as polaridades, promoveu aumento significativo. Os valores foram em torno de 11 vezes superiores para usinagem com polaridade positiva e 14 vezes para a polaridade negativa. Dessa forma a rugosidade na polaridade negativa foi em torno de 28% superior, quando comparada com a polaridade positiva. Considerando R_z , que representa a média entre o maior pico e o maior vale, os valores também indicaram maior rugosidade para polaridade negativa. Esses resultados expressam bem as condições descritas nas figuras 4A e 4B. Com relação aos resultados obtidos por EDS, referente à análise pontual de região indicada na Figura 6 que foi usinada com polaridade negativa e fluido dielétrico em concentrações elevadas de ácido fluorídrico e ácido fosfórico, foi observada composição química composta em sua maioria por titânio, oxigênio, alumínio e fósforo. Os elementos titânio e alumínio podem ser associados à composição do metal base e a presença de carbono se deve provavelmente à utilização da grafita como eletrodo ferramenta. Esse resultado de usinagem com a polaridade negativa é devido à direção da aceleração dos íons, ou seja, a ferramenta negativa e a peça positiva fazem com que os íons de oxigênio e fósforo, de polaridade negativa, sejam acelerados em direção à peça, o que explica sua presença na superfície das amostras. Algumas variações na distribuição superficial dos elementos químicos avaliados, podem ser associadas à textura superficial obtida, bem como a intensidade da energia envolvida nas descargas elétricas, com a fusão e resolidificação associada ao material (GUITRAU, 1997).

A relação entre os resultados obtidos por DRX, referente a análise das superfícies das amostras demonstradas na Fig. 5, (b) Ti-6Al-4V antes da usinagem, (d) amostra usinada na polaridade negativa, (f) amostra usinada na polaridade positiva, todas foram imersas em solução SBF durante 28 dias. A amostra (d), amostra negativa após SBF apresentou picos de óxido de titânio na fase anatase presentes em toda amostra, em conjunto com a hidroxiapatita da solução. O recobrimento do óxido foi eficiente sobre toda amostra, quando comparado ao resultado de DRX apresentado pelos autores MA *et al.* (2016), após realizarem na superfície da liga Ti-6Al-4V oxidação por microarco seguida por deposição de vidro bioativo através de laser.

No caso da polaridade com o eletrodo ferramenta positivo, o corte na superfície da peça é mais profundo, avaliando que o catodo nesta situação é o eletrodo ferramenta (JAMESON, 2001), havendo assim maior desgaste do eletrodo de grafita, com cavidades mais profundas e largas na superfície da peça, conforme pode ser verificado na figura 9. A fase de ignição do processo EDM é caracterizada pela emissão de elétrons, chamados elétrons primários, para peças na polaridade negativa, devido à aplicação de uma diferença de potencial entre os eletrodos. Estes elétrons são atraídos pelo eletrodo de polaridade positiva e começam a se mover em direção a ele. No caminho, os átomos primários colidem com átomos neutros do fluido dielétrico, os quais se tornam cátions e ânions, chamados elétrons secundários. Na fase de formação do canal de plasma, os íons positivos são atraídos para o eletrodo negativo e quando colidem com este, promovem a emissão de mais elétrons. O processo continua e a corrente de cátions e elétrons pelo fluido dielétrico aumenta drasticamente, promovendo aquecimento localizado (ROSA, 2018).

A composição química nesse caso, mostrada no EDS da figura 9C, foi composta na maioria por titânio e alumínio, constituintes da liga e dos elementos carbono e oxigênio, possivelmente provenientes do eletrodo de grafita. Esses dados sugerem que o processo de usinagem deva ter promovido enriquecimento da superfície com os elementos provenientes do fluido dielétrico e do eletrodo.

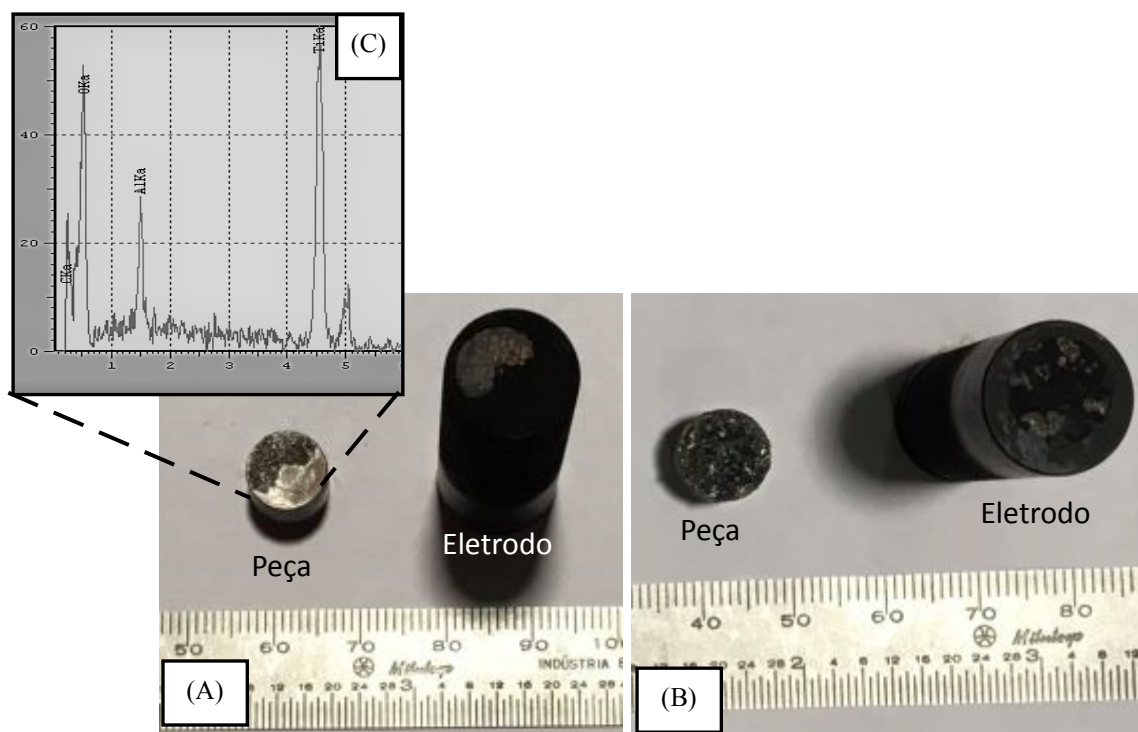


Figura 9. Superfícies dos eletrodos e amostras usinadas: (A) polaridade positiva, (B) polaridade negativa. EDS (C) realizado na superfície da peça de “A”.

Nas seções transversais de amostras usinadas por EDM nas polaridades positiva e negativa mostradas nas figuras 7A. e Fig. 7B, respectivamente, nota-se que as microtrincas causadas pelo estresse térmico sofrido pelas amostras não são restritas apenas à superfície, estando também presentes na seção transversal. Segundo LEE *et al.*(2016), a ocorrência e tamanho de trincas, geralmente formadas pelo processo EDM, podem ser reduzidas por meio do ajuste de parâmetros de processo e com realização de tratamentos térmicos após a usinagem.

Os resultados medidos através do ensaio de ângulo de contato mostraram que as superfícies usinadas apresentaram maior molhabilidade, quando comparadas com as superfícies de amostras antes da usinagem. A usinagem na polaridade positiva apresentou maior molhabilidade em relação à superfície padrão. A usinagem em polaridade negativa demonstrou comportamento com menor caráter hidrofílico em comparação com a amostra usinada na polaridade positiva.

Diante de aspectos importantes como composição química e morfologia superficial, que desempenham papel fundamental na molhabilidade do titânio, verificamos que a alteração da textura superficial promovida pela usinagem com polaridade positiva, caracterizada por menores valores de Ra e Rz ajudou a promover ângulos de contato menores, quando comparado com a textura promovida pela usinagem com polaridade negativa.

Dessa forma, os resultados encontrados nesse trabalho mostraram que a usinagem por descargas elétricas utilizando polaridade positiva resultaram em alguns poros superficiais, com trincas na superfície. Enquanto isso, com o uso de polaridade negativa no eletrodo ferramenta, houve formação de poros e crateras uniformes, com trincas menores. Segundo PRAKASH *et al.* (2016) a técnica EDM é uma candidata potencial para produzir superfícies biocompatíveis, pois não necessita de preparação prévia da superfície antes do processo e converte a superfície para camada de óxido de espessura controlada, o que pode aumentar a biocompatibilidade da superfície do substrato e fornecer melhor veículo para ligação celular e seu crescimento.

A performance do eletrodo de grafita investigado em usinagem de liga Ti-6Al-4V através do processo EDM mostrou melhores resultados na polaridade negativa do eletrodo. Além disso, TiC foi encontrado na camada refundida, sugerindo comportamento potencialmente biocompatível (PRAKASH *et al.*, 2016). Após o processo EDM formam-se microtrincas, causadas pelo estresse térmico sofrido pelas amostras. Tais microtrincas podem diminuir a resistência mecânica da liga, atuando como concentradores de tensão, além de nesse caso, devido à proximidade com a superfície, poderem acarretar no descolamento de porções do material (WANG *et al.*, 2014).

Considerando que superfícies rugosas apresentam maior área superficial disponível para interação com proteínas (RATNER *et al.*, 2004), onde esta interação é responsável pela formação da monocamada de proteínas adsorvidas que atuará como base para a adesão, migração e proliferação celular, ou seja, responderá diretamente pela osseointegração futura. Altas concentrações de proteínas sobre a superfície do biomaterial tornam o processo de adsorção irreversível e determinam a intensidade da resposta celular, o qual somente ocorrerá sobre superfícies recobertas por proteínas adsorvidas. Assim, as superfícies obtidas pela usinagem por EDM utilizando o fluido dielétrico a base de ácido fluorídrico e ácido fosfórico, além de maior área superficial para interação e maior rugosidade superficial, podem promover maior intertravamento mecânico entre implante e tecido, melhorando a fixação do dispositivo utilizado (RATNER *et al.*, 2004; DEE *et al.*, 2002).

Outro fator é que o aumento de molhabilidade pode frequentemente ser relacionado à interação mais eficiente da superfície de implante com o ambiente biológico (RATNER *et al.*, 2004; MENZIES & JONES, 2010). Assim, a molhabilidade aumentada, indicada por menores ângulos de contato, em geral podem ser indicativo de comportamentos mais biocompatíveis (ROSA *et al.*, 2017).

Segundo estudo (PENG *et al.*, 2013) que realizou análise da adesão e crescimento da bactéria *Staphylococcus epidermidis* na superfície de nanotubos de TiO₂ obtidos através de técnicas eletroquímicas, utilizando ácido fluorídrico. Constataram que pela presença do flúor e do óxido de titânio as bactérias apresentaram inibição do crescimento na superfície.

CONCLUSÕES

Os resultados mostrados indicam a efetividade de se obter superfícies enriquecidas com oxigênio e fósforo por meio do processo EDM, quando se utiliza solução contendo esses elementos como fluido dielétrico. Esses elementos se mostraram presentes na superfície porosa e nos íons implantados no material base por meio da utilização das descargas elétricas. A profundidade de enriquecimento foi da ordem de 400 μm . A superfície obtida pelo processo possuiu aspecto típico de superfícies usinadas por descargas elétricas. O aumento da molhabilidade em relação à superfície não tratada sugere potencial bioadesão dispositivo/tecido. Esses achados evidenciam a possibilidade da utilização da liga Ti-6Al-4V com superfície enriquecida, obtidas através de usinagem EDM, para processamento de biomaterial de implantes ósseos e próteses.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao suporte concedido pela CAPES/FAPEMIG/CNPq/CEFET na aquisição e manutenção da infraestrutura disponibilidade no DEMAT do CEFET/MG.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BRAMMER KS; FRANSEN CJ; JIN S. TiO₂ nanotubes for bone regeneration. **Trends in Biotechnology** 30(6), 315–322, 2012.
- COSTA BC; TOKUHARA CK; ROCHA LA; OLIVEIRA RC; LISBOA-FILHO PN; PESSOA JC. Vanadium ionic species from degradation of Ti-6Al-4V metallic implants: In vitro cytotoxicity and speciation evaluation. **Materials Science and Engineering: C** 96, 730-739, 2019.
- DEE KC; PULEO DA; BIZIOS R. **An introduction to tissue-biomaterial interactions**. New York: John Wiley & Sons, Inc; 2002. 248p. ISBN: 9780471253945.
- EKMEKCI N; EKMEKCI B. Electrical discharge machining of Ti6Al4V in hydroxyapatite powder mixed dielectric liquid. **Materials and Manufacturing Processes** 31(13), 1663–1670, 2016.
- ELIAS L; ELIAS C; BATISTA BE; SILVA ER. Nitretação por descargas elétricas do ferro fundido nodular. **Revista Eletrônica Perspectivas da Ciência e Tecnologia** 11, 141-154, 2019.
- FERNANDES LD; SILVA ER; SANTOS RF; LIMA VS. Nitretação por descargas elétricas de liga alumínio-silício. **Revista Eletrônica Perspectivas da Ciência e Tecnologia** 12, 71-90, 2020.
- GUITRAU EB. **The EDM handbook**, Cincinnati: Hansen Gardner Publications, 1997. 306p. ISBN: 3446420460.
- HASÇALIK A; ÇAYDAŞ U. Electrical discharge machining of titanium alloy (Ti-6Al-4V). **Applied Surface Science**, 253(22), 9007–9016, 2007.
- ICDD. International Centre for Diffraction Data. 2006. Joint Committee Powder Diffraction (JCPD). Powder Diffraction File (PDF). www.icdd.com Acessado em January 2019.
- JAMESON EC. **Electrical discharge machining**. Dearborn: Society of Manufacturing Engineers, 2001. 344p. ISBN: 087263521X.
- KAUR M; SINGH K. Review on titanium and titanium based alloys as biomaterials for orthopaedic applications. **Materials Science and Engineering: C** 102, 844–862, 2019.
- KOKUBO T; TAKADAMA, H. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? **Biomaterials** 27(15), 2907–2915, 2006.
- LEE BE; HO S; MESTRES G; OTT M; KOSHY P; GRANDFIELD K. Dual-topography electrical discharge machining of titanium to improve biocompatibility. **Surface and Coatings Technology** 296, 149–156, 2016.
- MA J; WANG CZ; BAN CL; CHEN CZ; ZHANG HM. Pulsed laser deposition of magnesium-containing bioactive glass film on porous Ti-6Al-4V substrate pretreated by micro-arc oxidation. **Vacuum** 125, 48–55, 2016.
- MENZIES KL; JONES LW. The impact of contact angle on the biocompatibility of biomaterials. **Optometry and Vision Science** 87(6), 387-399, 2010.
- ORÉFICE RL; PEREIRA MM; MANSUR HS. **Biomateriais: fundamentos e aplicações**, Rio de Janeiro: Cultura Médica, 2012. 552p. ISBN: 9788570065063.
- OSHIDA Y. **Bioscience and bioengineering of titanium materials**, Oxford: Elsevier, 2007. 516p. ISBN: 9780444626257.

- PENG Z; NI J; ZHENG K; SHEN Y; WANG X; HE G; JIN S; TANG, T. Dual effects and mechanism of TiO₂ nanotube arrays in reducing bacterial colonization and enhancing C3H10T1/2 cell adhesion. **International Journal of Nanomedicine** **8**, 3093-3105, 2013.
- PRAKASH C; KANSAL HK; PABLA BS; PURI S; AGGARWAL A. Electric discharge machining – a potential choice for surface modification of metallic implants for orthopedic applications: a review. **J. Engineering Manufacture** **230**(2), 331-353, 2016.
- RATNER BD; HOFFMAN A; SCHOEN F; LEMONS J. **Biomaterials science: an introduction to materials in medicine**, San Diego: Elsevier, 2004. 1573p. ISBN: 9780123746269.
- RASLAN AA; SANTOS RF; SILVA ER; ARANTE, LJ; inventores. **Método de Modificação Superficial de Implantes de Biomateriais Utilizando Descargas Elétricas - NDE**. BR patente 1320140041121. 2014 fev 21.
- ROSA JBD. *et al.* Enriquecimento Superficial para Aplicações Biomédicas da Liga Ti-6Al-4V com Cálcio e Fósforo pelo Processo de Usinagem por Descargas Elétricas. *In: 14ºSLABO*, 287-294, 2017.
- ROSA JB. **Enriquecimento superficial da liga Ti-6Al-4V com cálcio e fósforo pelo processo de usinagem por descargas elétricas**. [Dissertação]. Belo Horizonte: Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, 2018. Mestrado.
- SANTOS RF. **Influência do material da peça e do tratamento térmico na eletroerosão dos aços AISI H13 e AISI D6** [Dissertação]. Belo Horizonte: Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais; 2007. Mestrado.
- SANTOS RF. **Nitretação por EDM do aço AISI 4140**. [Tese]. Uberlândia: Universidade Federal de Uberlândia, 2013. Doutorado.
- SILVA ER. **Otimização e avaliação dos parâmetros de influência do Processo AJEDM**. [Tese]. Uberlândia: Universidade Federal de Uberlândia, 2012. Doutorado.
- SILVA LA. **Obtenção e caracterização de filmes de TiO₂ por tratamento eletroquímico anódico sobre a liga Ti-6Al-4V**. [Dissertação]. Belo Horizonte: Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, 2017. Mestrado.
- STEVENS L. **Improvement of surface quality in Die-Sinking EDM**. [Tese]. Leuven: Katholieke Universiteit Leuven, 1998. Doutorado.
- WANG X; LIU Z; XUE R; TIAN Z; HUANG Y. Research on the influence of dielectric characteristics on the EDM of titanium alloy. **The International Journal of Advanced Manufacturing Technology** **72**, 979–987, 2014.
- WESZL M; TÓTH KL; KIENTZL I; NAGY P; PAMMER D; PELYHE L; VRANA NE; SCHARNWEBER D; BRANDSTETTER CW; ÁRPÁD JF; BOGNÁR E. Investigation of the mechanical and chemical characteristics of nanotubular and nano-pitted anodic films on grade 2 titanium dental implant materials. **Materials Science and Engineering: C** **78**, 69–78, 2017.