

Dureza e caracterização do Ti c.p. quando submetido a tratamentos térmicos e à ação de fluoreto de sódio

**Ana Lúcia Roselino RIBEIRO^a, Luís Geraldo VAZ^b,
Rangelly Pereira de ARAUJO^c, Rafael SARTORI^d**

^a*Bolsista de Iniciação Científica da FAPESP, processo n° 04/00497-3,
Faculdade de Odontologia, UNESP, 14801-903 Araraquara - SP*

^b*Departamento de Materiais Odontológicos e Prótese,
Faculdade de Odontologia, UNESP, 14801-903 Araraquara - SP*

^c*Bolsista de Iniciação Científica PIBIC/CNPq,
Faculdade de Odontologia, UNESP, 14801-903 Araraquara - SP*

^d*Departamento de Diagnóstico e Cirurgia,
Faculdade de Odontologia, UNESP, 14801-903 Araraquara - SP*

Ribeiro ALR, Vaz LG, Araujo RP, Sartori R. Hardness and characterization of the c.p. Ti when submitted to heat treatments and to the action of sodium fluoride solution. Rev Odontol UNESP; 2005; 34(2): 73-8.

Resumo: O objetivo deste trabalho foi analisar a dureza e a caracterização metalográfica do Ti c.p. quando submetido a tratamentos térmicos e à corrosão por solução de fluoretos de sódio a 1%. As amostras foram submetidas a dois tipos de tratamento térmico, têmpera e recozimento. Em seguida, foram submersas em solução de fluoreto de sódio por 30 dias e depois por mais 30 dias. Entre cada etapa, foi feita a caracterização por meio de teste de dureza e microscopia óptica. No ensaio de dureza Vickers, verificou-se diferenças estatísticas entre os grupos estudados e que os tratamentos térmicos realizados elevaram a dureza do Ti c.p. por aliviar a tensão do material e torná-lo uma estrutura cristalina, fato este que deve melhorar as propriedades do material. Além disso, verificou-se que os grupos estudados, ao serem submetidos à ação de íons fluoreto após os tratamentos térmicos, tiveram seus valores de dureza aumentados devido, provavelmente, ao processo de friabilidade. Na análise metalográfica, foram observadas diferenças entre as amostras quando submetidas à ação dos íons fluoreto, e essa exposição à solução fluoretada danificou a superfície desse biomaterial.

Palavras-chave: *Titânio; tratamento térmico; teste de dureza.*

Abstract: The purpose of this study was to measure the c.p. Ti hardness and to analyze the structure of the c.p. Ti surface using an optical microscopy, when submitted to heat treatments and to corrosion by 1% sodium fluoride solution. The samples were submitted to two types of heat treatment, tempering and annealing, after been submitted to sodium fluoride solution by 30 days and then by more 30 days, and the characterization was made through tests of hardness and optical microscopy technique. Statistical differences amongst the studied groups were verified by the Vickers hardness test, which resulted higher hardness c.p. Ti when used the heat treatments, that could be explained by relieving the mechanical stress of the material and making the crystalline structures more defined, and this fact should improve the material properties. Besides that, it was verified that the groups submitted to ions fluoride action, after the heat treatments, had their values of hardness increased, due, probably, to the heat process that increases the material friability. In the optical metalograph analysis, differences amongst the samples were observed when they were submitted to ions fluoride action, probably because the exposure of the titanium to fluoride solution resulted damages to the surface of this important biomaterial.

Keywords: *Titanium; heat treatment; hardness tests.*

Introdução

O titânio é amplamente utilizado nas aplicações odontológicas por apresentar características favoráveis como biocompatibilidade, alta resistência mecânica, à fadiga e à corrosão¹⁰. Entretanto, apresenta algumas características que podem limitar sua utilização na Odontologia, como alto ponto de fusão e baixa densidade⁸.

Do ponto de vista da metalurgia, é comum separar as ligas de titânio em três categorias, de acordo com as fases presentes: fase alfa (α), fase alfa + beta ($\alpha + \beta$) e fase beta (β), que descrevem a origem da microestrutura em termos de estrutura cristalina básica, favorecida pela composição da liga metálica⁷.

O titânio comercialmente puro (Ti c.p.) é composto de 99,5% de titânio e 0,5% de elementos intersticiais (C, O, N), cuja proporção afeta diretamente as propriedades do metal assim como a transformação cristalina que esse material sofre ao passar de uma estrutura hexagonal compacta (fase α) para uma estrutura cúbica de corpo centrado ($\alpha + \beta$) a uma temperatura de 883 °C, permanecendo assim até a sua fusão (1.672 °C)⁵.

Diversos trabalhos na literatura demonstram que, quando estruturas de titânio são submetidas a tratamentos térmicos, os problemas freqüentemente associados à fundição, como inclusão de gases, baixa densidade, alta pressão de injeção do molde, podem ser contornados. O tratamento térmico visa, sobretudo, aliviar as tensões do processo de fundição e otimizar propriedades especiais como resistência à fratura, resistência à fadiga e à dureza^{1,9}.

As ligas $\alpha + \beta$ podem ter sua resistência mecânica aumentada por tratamento térmico, o qual é feito sob alta temperatura no campo $\alpha + \beta$, seguido de resfriamento em água, óleo ou uma solução refrigerante. Como resultado do resfriamento, a fase β presente na solução tratada termicamente pode ser retida ou parcialmente transformada. A resposta específica depende da composição da liga, do tipo de tratamento térmico, da velocidade de resfriamento e do tamanho da amostra^{4,5}.

Já ligas α não podem ser fortalecidas com o aumento da resistência mecânica por meio de tratamentos térmicos, sendo essas ligas recristalizadas com o objetivo de remover tensões residuais induzidas pelo trabalho de resfriamento. Assim sendo, as ligas α apresentam boa soldagem, pois são pouco sensíveis ao tratamento térmico².

Em contato com o oxigênio, forma-se uma camada de óxido de 3 nm a 5 nm de espessura sobre a superfície do titânio, a qual entrará em contato com os tecidos hospedeiros. Essa camada é muito resistente ao ataque químico e altamente protetora, conferindo ao titânio alta resistência à corrosão em condições fisiológicas e a ácidos orgânicos. Porém, quando em contato com íons fluoretos, o titânio sofre processo de corrosão, que é acelerada com o aumento de

concentração de íons flúor e a diminuição do pH do meio. O titânio, em contato com fluoretos, pode apresentar aumento na taxa de corrosão até 10.000 vezes, gerando perdas de espessura do material da ordem de 1 mm/ano^{6,12}.

Ante a aplicação do titânio nos procedimentos protéticos restauradores e a insuficiente quantidade de estudos disponíveis acerca do seu comportamento perante as diversidades do meio bucal, como fatores de desgaste e tensões mastigatórias, o estudo de procedimentos técnicos, como tratamentos térmicos e químicos, tornam-se oportunos em vista da potencialidade do titânio e das suas ligas na rotina odontológica.

Material e método

Obtenção dos corpos-de-prova

Foram utilizados nove corpos-de-prova de 0,8 cm de diâmetro e 1,0 cm de altura de Titânio Comercialmente Puro grau II (Ti c.p.) (RMI Titanium, Ohio, USA), confeccionados de acordo com a norma ASTM número 67-89.

As superfícies dos corpos-de-prova foram regularizadas com lixas de carbetto de silício na seguinte seqüência de granulação: 240, 320, 400, 600 e 1200, aplicados sob refrigeração a água, numa politriz Metaserv 2000 (Buehler, UK Ltd. Coventry, England).

As amostras foram divididas em três grupos, contendo cada um três corpos-de-prova. O estudo foi dividido em três etapas: na etapa 1, o Grupo I (controle) não passou por tratamento térmico, o Grupo II passou pelo tratamento térmico amaciador e o Grupo III pelo tratamento térmico endurecedor; na etapa 2, os três grupos passaram pelo tratamento químico por 30 dias e, na etapa 3, os três grupos passaram pelo tratamento químico por mais 30 dias, totalizando 60 dias imersos em solução aquosa de fluoreto de sódio (1%).

Tratamentos térmicos dos corpos-de-prova

Os corpos-de-prova dos Grupos II e III foram submetidos ao tratamento térmico amaciador (T.T.A.) e ao tratamento térmico endurecedor (T.T.E.) respectivamente.

Tratamento térmico amaciador

O tratamento térmico amaciador, conhecido tecnicamente por têmpera, consiste no aquecimento da amostra a uma dada temperatura, com posterior resfriamento imediato em gelo ou óleo à temperatura ambiente. Neste trabalho, os corpos-de-prova foram aquecidos a uma temperatura de 1.000 °C, acima da temperatura de transformação de fase do Ti c.p.³, num forno modelo 3000 (EDG Equipamentos) sem controle de atmosfera, sendo resfriados bruscamente em gelo.

Tratamento térmico endurecedor

O tratamento térmico endurecedor, conhecido tecnicamente por recozimento, consiste no aquecimento da amostra a uma dada temperatura seguido de resfriamento lento até a

temperatura ambiente, com ou sem controle de atmosfera. Neste trabalho, os corpos-de-prova foram aquecidos a uma temperatura de 1.000 °C, acima da temperatura de transformação de fase do Ti c.p.³, num forno modelo 3000 (EDG Equipamentos) sem controle de atmosfera, sendo resfriados lentamente em seu interior até a temperatura ambiente.

Tratamento químico

Os corpos-de-prova foram submetidos a tratamento químico com uma solução aquosa de fluoreto de sódio a 1% nas etapas 2 e 3 e colocados em recipientes hermeticamente fechados logo após os tratamentos térmicos.

Na etapa 2, ficaram submersos por um período de 30 dias, em solução de fluoreto de sódio 1%, sendo regularizados novamente com lixa de carbeto de silício de granulação 600, sob refrigeração a água, por meio de politriz Metaserv 2000 (Buehler, UK Ltd. Coventry, England), e, em seguida, passaram por análise metalográfica e por teste de Dureza Vickers. Então, na etapa 3, foram novamente colocados em solução e ficaram submersos por mais 30 dias, passando pelas mesmas etapas e análises descritas anteriormente.

Caracterização metalográfica

A estrutura metalográfica de cada condição do experimento foi analisada por meio de microscopia óptica, no intuito de revelar possíveis mudanças na microestrutura provocadas pelos tratamentos térmicos e tratamento químico.

No presente trabalho, a microscopia óptica foi realizada com o auxílio de um microscópio Carl Zeiss Jena, modelo Neophot 30, com uma câmara fotográfica acoplada, de igual procedência.

Teste de dureza Vickers

O teste de dureza Vickers foi realizado em um microdurômetro Micromet 2100, Buehler (Lake Bluff, Illinois, USA), com carga de 500 gf. Em cada corpo-de-prova foi realizada uma série de oito medidas em diferentes regiões, sendo obtida uma média dos valores expressos em VHN.

Análise estatística

Para a análise dos dados, foi aplicado o teste estatístico de Kruskal-Wallis.

O critério para rejeição ou não da hipótese nula (H_0) foi definido ao nível de significância de 5% ($\alpha = 0,05$).

Os dados foram analisados em software estatístico (GraphPad Prism version 3.0, GraphPad Prism Incorporated).

Resultado

Teste de dureza Vickers

Na Tabela 1, estão representados os valores das medianas e do desvio padrão da dureza Vickers (VHN) dos Grupos I, II e III nas etapas 1, 2 e 3. As letras minúsculas demonstram a análise estatística entre os grupos e as letras maiúsculas, entre as etapas.

Análise metalográfica

A Figura 1 apresenta a superfície do Ti c.p. sem tratamento térmico (Grupo I). A Figura 2 representa a superfície do mesmo metal com tratamento térmico amaciador (Grupo II) e, na Figura 3, têm-se a superfície do Ti c.p. com tratamento térmico endurecedor (Grupo III).

Nas Figuras de 4-9 são observadas as superfícies dos grupos imersos em solução de fluoreto de sódio a 1%, verificando-se a formação de produtos de corrosão.

Discussão

Na análise estatística, foi observado que houve diferenças entre os Grupos I e II ($p < 0,001$) e entre os Grupos I e III ($p < 0,001$), mas não entre os Grupos II e III ($p > 0,05$).

Utilizando esses dados e observando-se a Tabela 1 - etapa 1, nota-se que os Grupos II e III foram estatisticamente iguais entre si e superiores ao Grupo I (controle), ou seja, estes resultados mostram que os tratamentos térmicos realizados, amaciador e endurecedor, respectivamente nos Grupos II e III, propiciaram um aumento significativo no valor mediano da dureza Vickers, o que contraria a literatura⁷, que mostra que o Ti c.p., por possuir uma estrutura do tipo alfa, pode ser aliviado do estresse e recozido. Porém, alta resistência não pode ser desenvolvida por meio de tratamento térmico. Os tratamentos térmicos realizados elevaram a dureza do Ti c.p. por aliviar a tensão do material e torná-lo uma estrutura cristalina, fato esse que melhora as suas propriedades.

Tabela 1. Valores de medianas de dureza Vickers (VHN), para as etapas 1, 2 e 3. Desvio padrão entre parênteses

Grupos	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3
Ti c.p. (Grupo I)	286,48 (12,67) b, B	194,70 (10,89) b, A	194,80 (16,33) b, A
Ti c.p. (Grupo II)	349,85 (70,28) a, B	702,70 (67,20) a, A	704,60 (83,38) a, A
Ti c.p. (Grupo III)	350,50 (59,63) a, B	636,20 (62,16) a, A	649,80 (57,15) a, A

Medianas seguidas de letras distintas minúsculas na coluna e maiúsculas na linha que diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Kruskal-Wallis ($p < 0,05$)



Figura 1. Ti c.p. (Grupo I)

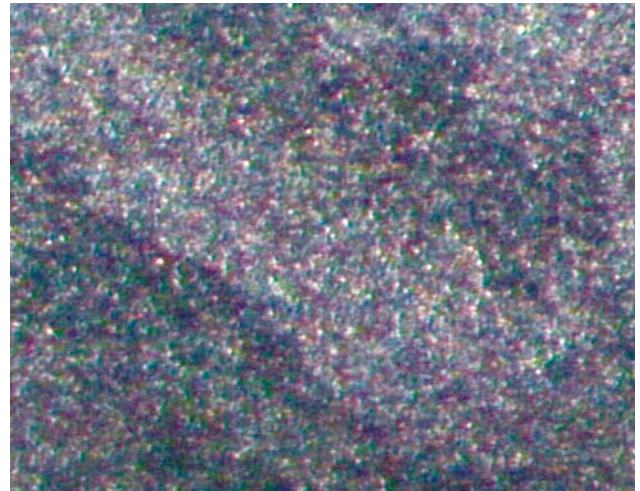


Figura 4. Ti c.p. (Grupo I)

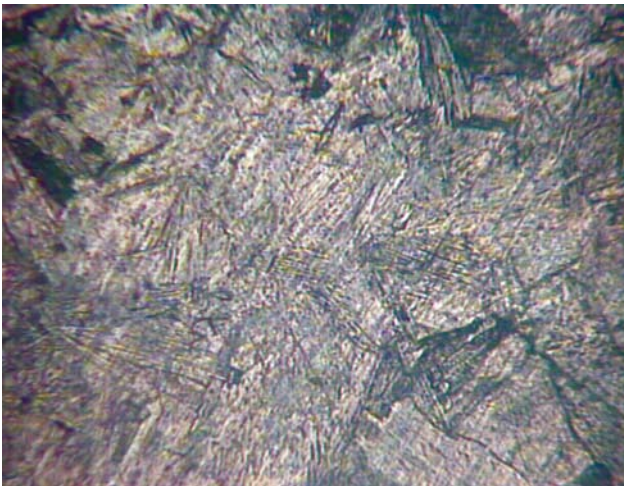


Figura 2. Ti c.p. (Grupo II)

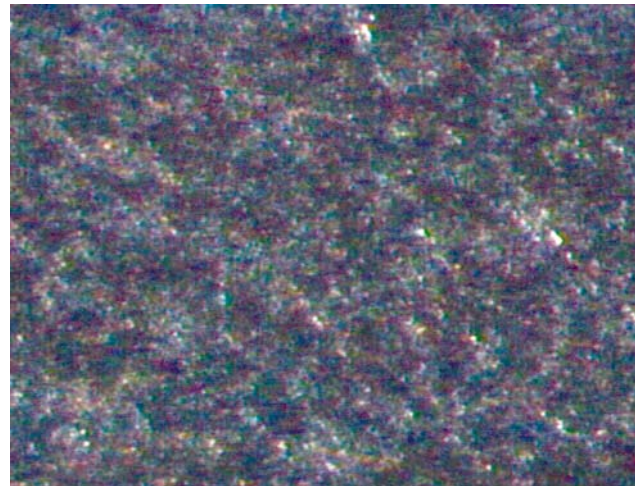


Figura 5. Ti c.p. (Grupo II)



Figura 3. Ti c.p. (Grupo III)

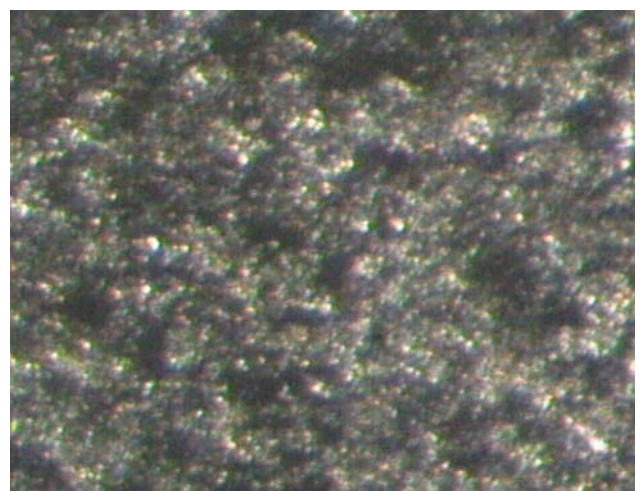


Figura 6. Ti c.p. (Grupo III)



Figura 7. Ti c.p. (Grupo I)



Figura 8. Ti c.p. (Grupo II)



Figura 9. Ti c.p. (Grupo III)

Analisando ainda a Tabela 1, nota-se uma semelhante relação entre as etapas 2 e 1 porque os Grupos II e III foram estatisticamente semelhantes entre si e superiores ao Grupo I (controle). Porém, ao analisar somente o Grupo I (controle) nas diferentes etapas, verifica-se que não há diferença entre os valores obtidos nas etapas 2 e 3; entretanto, os valores do controle dessas etapas são estatisticamente diferentes dos valores da etapa 1, e essa avaliação também vale para os Grupos II e III.

A diferença acontece a partir do momento em que os corpos-de-prova são imersos na solução de fluoreto de sódio, o que está de acordo com a literatura¹¹, ao afirmar que a presença de íons fluoreto em meio aquoso pode gerar um ataque na superfície do titânio decorrente da formação do complexo de moléculas titânio-flúor, que são muito estáveis nos meios considerados. Portanto, esse ataque pode danificar a camada protetora do titânio, e quando se realiza o teste de dureza Vickers, verifica-se que o titânio fica com o valor de dureza aumentado, porém mais friável, o que tem um efeito negativo.

Relatos da literatura⁶ mostram que as taxas de corrosão são elevadas quando a liga de Ti-6Al-4V é colocada em contato com flúor gel acidulado, mas, quando em contato com flúor neutro ou solução fluoretada alcalina, o comportamento verificado foi o de material passivo, com resistência à dissolução ou resistência ao ataque corrosivo devida à presença de óxido estável na superfície da liga.

O Grupo I caracteriza-se por apresentar uma estrutura predominantemente alfa (Figura 1). No Grupo II (Figura 2), têm-se uma estrutura de grãos alfa equiaxiais (globular), e, no Grupo III (Figura 3), a estrutura é relativamente globular (equiaxial), com ligeiro desarranjo dos grãos.

A estrutura de Windmanstätten é caracterizada por uma geometria padrão, resultante da formação de uma nova fase longitudinal a certos planos cristalográficos da solução sólida-mãe. A orientação do reticulado na nova fase está relacionada cristalograficamente à orientação do reticulado na fase-mãe. A estrutura foi originalmente observada em meteoritos, mas é produzida em muitas ligas, como o Titânio, por apropriado tratamento térmico⁷.

As Figuras 4-9 mostram as superfícies dos grupos submetidos à ação dos íons fluoreto, verificando-se em todas as situações a formação de produtos de corrosão, que danificam a camada protetora, gerando pontos brilhantes na superfície, que podem ser produtos de flúor ou compostos intermetálicos, fatores que propiciaram, em alguns casos, alteração na dureza Vickers.

É importante salientar que as Figuras 4-6 referem-se à primeira etapa de imersão em solução fluoretada, sendo possível verificar que a ação dos íons é danificadora; entretanto, na etapa 2, Figuras 7-9, o fenômeno de corrosão é mais evidente. Portanto, conferimos que a exposição do titânio em soluções fluoretadas danifica a superfície desse importante biomaterial.

Conclusão

Após a realização do presente trabalho pode-se concluir que:

- teste de dureza Vickers: os tratamentos térmicos adotados, resfriamento rápido (Grupo II) e de resfriamento lento (Grupo III), apresentam efeitos significantes na medida de dureza Vickers para o Ti c.p. em relação ao grupo controle; e
- caracterização metalográfica: comparando-se a estrutura do Ti c.p. dos grupos controle com as estruturas com tratamentos térmicos, e também considerando o tratamento químico, nota-se grandes mudanças na estrutura cristalina do metal. A solução fluoretada danificou a superfície do metal durante os períodos de armazenagem.

Referências

1. Ahmed T, Rack HJ. Phase transformations during cooling in $\alpha + \beta$ titanium alloys. *Materials Science and Engineering*. 1998; A243: 206-11.
2. ASM International. *Metallography and microstructures*. Metals Park; 1985. ASM handbook, v. 9.
3. ASM International. *Materials properties handbook: titanium alloys*. Materials Park; 1994.
4. Bloor D, Brook RJ, Flemings M, Mahajan S, editors. *The encyclopedia of advanced materials*. Cambridge: Pergamon; 1994.
5. Bundy KJ. Corrosion and other electrochemical aspects of biomaterials. *Crit Rev Biomed Eng*. 1994 (3/4): 139-251.
6. Conz MB, Soares GA, Ponciano JAC. Efeito da aplicação de fluoretos sobre a superfície de uma liga de Ti-Al-V. *Rev Bras Implant*. 2002; 8 (1): 10-3.
7. Donachie Jr. MJ. *Titanium. A technical guide*. Ohio: ASM International; 1988.
8. Heat treatment of metals. *Dent Technol*. 1970; 23: 57-8.
9. O'Brien JW. Structure and properties of metals and alloys. In: O'Brien JW. *Dental materials and their selection*. 2nd ed. Carol Stream: Quintessence Books; 1997. p. 175-86.
10. Parr GR, Gardner LK, Toth RW. Titanium: the mystery metal of implant dentistry. *Dental materials aspects*. *J Prosthet Dent*. 1985; 54: 410-4.
11. Reclaru L, Meyer JM. Effects of fluorides on titanium and others dental alloys in dentistry. *Biomaterials*. 1998; 18: 85-92.
12. Toumelin-Chemla F, Rouellet F, Burdairon G. Corrosive properties of fluoride-containing odontologic gels against titanium. *J Dent*. 1996; 24: 109-15.