

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS**

**ESTUDO DA INTERFACE Ti-6Al-4V/TiO₂ POR MICROSCOPIA
ELETRÔNICA DE VARREDURA.**

CARLOS ALBERTO DA SILVA BENTO

**Dissertação apresentada à Área Interunidades
em Ciência e Engenharia de Materiais, da
Universidade de São Paulo, como parte dos
requisitos para a obtenção do título de Mestre
em Ciência e Engenharia de Materiais**

Orientador: Prof. Dr. Germano Tremiliosi Filho

São Carlos

2000

Bento, Carlos Alberto da Silva

Estudo da Interface Ti-6Al-4V/TiO₂ por Microscopia Eletrônica de Varredura/Carlos Alberto da Silva Bento.--São Carlos, 2000.

83p.

Dissertação (Mestrado) – Ciência e Engenharia de Materiais/Universidade de São Paulo, 2000

Orientador: Prof. Dr. Germano Tremiliosi Filho

1. Microscopia Eletrônica. 2. Ti-6Al-4V. 3. TiO₂. 4. Plasma Spray.
5. Biomateriais. I. Título.



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Ciência e Engenharia de Materiais


Caixa Postal, 369 - CEP 13560-970 - São Carlos - SP - Brasil
Tel.: (0xx16) 273-9389 - Fax: (0xx16) 273 9777 E-mail: enica@ifsc.usp.br

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE *CARLOS ALBERTO DA SILVA BENTO*, APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO INTERUNIDADES, ÁREA EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 10/08/2000.

COMISSÃO JULGADORA:


Prof. Dr. *Germano Tremiliosi Filho* - Orientador (IQSC/USP)


Prof. Dr. *Luiz Carlos Casteletti* (EESC/USP)


Prof. Dr. *Guilherme Elias Pessanha Henriques* (UNICAMP)

PARTICIPAÇÕES EM REUNIÕES CIENTÍFICAS

- Nacional

II SIMPÓSIO INTERUNIDADES DE CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS – SICEM99

“Estudo das Modificações na Superfície da Liga Ti-6Al-4V usada como Biomaterial utilizando-se Deposição por Plasma Spray”

Autores: Bento, C.A.S.; Tremiliosi-Filho, G.; Guastaldi, A.C

XX CONGRESSO BRASILEIRO DE CORROSÃO CONBRASCORR – SEDEMAT II

“Estudo Eletroquímico da Liga Ti-6Al-4V com e sem deposição de TiO₂ por Aspersão Térmica-Plasma Spray”

Autores: A. C. Alencar, C.A. S. Bento, I. Ramires, P. Melnikov e A. C. Guastaldi

- Internacional

II CONGRESO INTERNACIONAL DE BIOMATERIALES – BIOMAT99

“Estudo das Modificações na Superfície da Liga Ti-6Al-4V usada como Biomaterial utilizando-se Deposição por Plasma Spray”

Autores: Guastaldi, A.C.; Alencar, A.C.; Bento, C.A.S.; Zavaglia, C.A.C.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	iv
LISTA DE ABREVEATURAS	v
LISTA DE SÍMBOLOS	vi
RESUMO	vii
ABSTRACT	ix
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 Biocompatibilidade	8
2.2 Biofuncionalidade	9
2.3 Bioadesão	9
2.4 Titânio e suas Ligas	11
2.5 Interação TiO ₂ /Ti	19
2.6 Motivações	22
2.7 Objetivos	24
3 MATERIAIS E MÉTODOS	25
3.1 Materiais	25
3.2 Análise Química	25
3.3 Aspersão Térmica por Arco Plasma – Plasma Spray	26
3.3.1 Revestimento Plasma Spray	29
3.4 Confecção dos Corpos de Prova	30
3.5 Microscopia	30
3.5.1 Microscopia Ótica	31
3.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura - (MEV)	31
3.5.3 Difractometria de Raios-X	31

3.5.4	Ensaio de Dureza	32
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
4.1	Análise Química	33
4.2	Microscopia Óptica	34
4.3	Microscopia Eletrônica de Varredura	35
4.4	Difratometria de raios-X	61
4.5	Ensaio de Dureza	63
5	CONCLUSÕES	66
6	PROPOSTA PARA TRABALHOS FUTUROS	68
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	69
8	APÊNDICES	73
8.1	Apêndice A	73
8.2	Apêndice B	80
8.3	Apêndice C	82

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Esquema dos fatores que afetam o sucesso do implante dentário [1].	3
Figura 2 -	Superfície do implante com revestimento [9].	4
Figura 3 -	Representação do processo de osseointegração adaptado de Branemark [16].	11
Figura 4 -	Diagrama de fase do titânio e oxigênio [7].	14
Figura 5 -	Parte do diagrama de fase parcial da liga Ti-Al-4V	15
Figura 6 -	Diagrama de fase do titânio e oxigênio [1].	17
Figura 7 -	Processo químico que pode estar presente na interface entre substrato/revestimento [40].	21
Figura 8 -	Deposição e as inclusões de óxidos [25].	26
Figura 9 -	Esquema representativo do sistema de plasma spray [25].	27
Figura 10 -	Esquema da tocha de deposição por arco plasma [25].	29
Figura 11 -	Micrografia da liga Ti-6Al-4V com o depósito de óxido de titânio, aumento=17,5x	34
Figura 12 -	Micrografia da Liga Ti-6Al-4V com o depósito de óxido de titânio, aumento=86x.	35
Figura 13 -	Micrografia do substrato Ti-6Al-4V com o revestimento de óxido de titânio, com o sinal do SE1.	36
Figura 14 -	Análise de EDS dos elementos presentes no substrato/revestimento.	36
Figura 15 -	Micrografia do substrato Ti-6Al-4V, interface e revestimento de óxido de titânio, com o sinal dos elétrons secundários.	37
Figura 16 -	Micrografia do substrato Ti-6Al-4V com o revestimento de óxido de titânio, com o sinal dos QBSD.	38
Figura 17 -	Micrografia do revestimento (óxido de titânio), com o sinal SE1, mostrando o aspecto morfológico deste biomaterial.	39
Figura 18 -	Análise de EDS, abrangendo todo o campo visual da Figura 17, para os elementos presentes no	

	Revestimento.	39
Figura 19 -	Análise de WDS do Revestimento, mostrando a presença dos elementos químicos Ti($l\alpha\beta$) e O($k\alpha$).	40
Figura 20 -	Análise de WDS do Revestimento, mostrando a presença dos elementos químicos Ti($k\alpha$), Ti($k\beta$) e V($k\alpha$).	41
Figura 21 -	Micrografia do substrato (liga Ti-6Al-4V), com o sinal do elétrons secundários, mostrando o aspecto morfológico deste biomaterial.	42
Figura 22 -	Análise de EDS do Substrato, mostrando a presença dos elementos químicos, sob à Figura 21.	42
Figura 23 -	Mapeamento Elementar, (a) imagem referência mostrando o revestimento/substrato, (b) imagem da linha O($k\alpha$), mostrando sua região preferencial de concentração.	43
Figura 24 -	Mapeamento Elementar da linha Al($k\alpha$), mostrando sua região preferencial de concentração.	44
Figura 25 -	Mapeamento Elementar da linha Ti($k\alpha$), mostrando sua região preferencial de concentração.	44
Figura 26 -	Mapeamento Elementar da linha V($k\alpha$), mostrando sua região preferencial de concentração.	45
Figura 27 -	Micrografia do substrato (Ti-6Al-4V), com o revestimento de (TiO ₂), mostrando uma linha no sentido longitudinal (44 μ m), onde realizou-se as análises de varredura em linha.	46
Figura 28 -	Análise do perfil da Varredura em linha do Depósito, Interface e Revestimento da Região mostrada na Figura 27, para o elemento Oxigênio.	48
Figura 29 -	Análise do perfil da Varredura em linha do Depósito, Interface e Revestimento da Região mostrada na Figura 27, para o elemento Alumínio.	50
Figura 30 -	Análise do perfil da Varredura em linha do Depósito, Interface e Revestimento da Região mostrada na Figura 27, para o elemento Titânio.	52
Figura 31 -	Análise do perfil da Varredura em linha do Depósito, Interface e Revestimento da Região mostrada na Figura 27, para o elemento Vanádio.	54

Figura 32 -	Micrografia do substrato Ti-6Al-4V, com o revestimento de óxido de titânio, que mostra os 60 pontos, onde realizou-se as análises pontuais de EDS.	56
Figura 33 -	Gráfico das médias de O e de Ti, resultantes das microanálises, através de EDS.	59
Figura 34 -	Gráfico das médias de Al e de V, resultantes das microanálises, através de EDS.	60
Figura 35 -	Difratogramas do Pó-TiO ₂ , substrato Ti-6Al-4V sem deposição e com deposição.	61
Figura A1 -	Figura A1- Processos de interação possíveis durante a incidência de um feixe de elétrons em uma amostra sólida [28].	75
Figura A2 -	Figura A2 - Interação do feixe de elétrons com a amostra e as profundidades típicas de escape [28].	76
Figura B1 -	Figura B1 - Difração de raios-X por um cristal [28,51].	81

LISTA DE TABELAS

Tabela I -	Combinações de materiais usados nas prótese totais de fêmur hemipróteses.	7
Tabela II -	Possíveis reações histológicas na interface osso/implante para vários materiais utilizados em implantes [13].	9
Tabela III -	Propriedades físicas e químicas do Titânio [17].	12
Tabela IV -	Composição Química do Titânio (ASTM F67)[21].	13
Tabela V -	Composição Química da liga de Ti-6Al-4V (ASTM F136) [21].	16
Tabela VI -	Resumo da estequiometria dos óxidos de Titânio [24].	18
Tabela VII -	Composição química do substrato (Ti-6Al-4V), TiO ₂ em Pó e Revestimento, (% massa/massa).	33
Tabela VIII -	Resultados das microanálises por EDS do substrato/revestimento para uma matriz de 60 pontos	57
Tabela IX -	Médias dos resultados do percentual atômico das microanálises, realizadas através do EDS.	58
Tabela X -	Entalpia de formação dos óxidos de Titânio [42]	63
Tabela XI -	Resultados da Dureza do substrato Ti-6Al-4V, revestimento e interface.	64
Tabela XII -	Valores típicos Dureza de alguns materiais usados em restaurações odontológicas e sistemas reais.	64
Tabela A1 -	Características das técnicas EDS e WDS, na análise química de micro-regiões[28].	79

LISTA DE ABREVIATURAS

hc	Estrutura Hexagonal Compacta.
ccc	Estrutura Cúbica de Corpo Centrado.
Ti cp	Titânio Comercialmente Puro.
ppm	Parte Por Milhão.

LISTA DE SÍMBOLOS

eV	Elétron-volt
Å	Unidade de Comprimento ($= 10^{-10}$ m)
h	Constante de Planck
ν	Frequência da onda eletromagnética/raios-X
Z	Número Atômico

RESUMO

A liga Ti-6Al-4V tem sido usada com sucesso como biomaterial com aplicações nos campos da odontologia e ortopedia. As características da liga Ti-6Al-4V que a tornaram um material interessante são sua boa resistência à corrosão em meio biológico, combinada com um excelente grau de biocompatibilidade. Os efeitos biológicos a longo prazo dos íons metálicos resultantes da lenta lixiviação dos implantes de titânio não estão completamente entendidos. É conhecido que os íons titânio são considerados agentes químicos cancerígenos, os íons alumínio causam desordem neurológicas e os íons vanádio estão associados com distúrbios enzimáticos, entre outros problemas. O recobrimento das ligas de titânio por óxido de titânio (TiO_2) pode atuar como uma barreira química para os íons lixiviados da superfície metálica da liga, além deste óxido ser um bom osseoindutor.

O processo de aspensão térmica é amplamente empregado na aplicação de recobrimentos por óxidos. Uma vez que este processo acontece em altas temperaturas, onde partículas fundidas ou semi-fundidas aderem ao substrato, pode ocorrer difusão localizada. O objetivo deste estudo é caracterizar a interdifusão dos elementos de liga através das camadas superficiais do sistema Ti-6Al-4V/ TiO_2 .

Os recobrimentos de TiO_2 foram preparados pela técnica de aspensão por plasma. A zona recoberta mostrou pequena porosidade distribuída por toda a camada e algumas trincas radiais. Adicionalmente, uma grande quantidade de buracos foi observada na região entre-camadas.

Neste trabalho, a interface Ti-6Al-4V/ TiO_2 foi estudada por microscopia eletrônica de varredura. Os perfis de difusão do Ti, Al, V e O nas camadas superficiais da amostra recoberta foram obtidos por microanálise semi-quantitativa por energia dispersiva de raios-X.

A caracterização química superficial do lado substrato depois da deposição de TiO_2 mostrou a formação localizada de TiO. Na região entre-

camadas foram observados os perfis de difusão característicos com forma de S para o Ti, V e O. O perfil de difusão do Al mostrou um pico na região entre-camadas indicando um acúmulo de Al_2O_3 nos buracos presentes nesta zona. O TiO_2 foi identificado como o maior constituinte no lado revestimento. Pequenas quantidades de Al e V foram também detectadas homogeneamente distribuídas dentro do depósito. A presença do Al e V (metais tóxicos) na superfície externa do depósito indica que estes metais não competem com a oxidação da camada depositada indicando um efeito desmascarante da superfície da liga metálica pelo óxido superficial TiO_2 .

ABSTRACT

Ti-6Al-4V alloy has been used with some success as biomaterial with applications in the field of dentistry and orthopaedics. The features which make the Ti-6Al-4V alloy such an interesting material are its good corrosion resistance in the biological environment, combined with an excellent degree of biocompatibility. The long-term biological effects of the slowly leaching of metal ions from titanium implants are not completely understood. It is known that the titanium ions are considered chemical carcinogen, aluminium ions cause neurological disorders and, vanadium ions are associated with irreversible enzymatic disturbance, among other problems. Titanium oxide (TiO₂) coatings on titanium alloys can act as a chemical barrier for ions leaching from the metallic alloy surface, beside the fact that this oxide is a very good osteoinductor.

The thermal spray process is widely used to apply oxide coatings. Once this is a high temperature process where molten or semi-molten particles impinge upon the substrate, localized diffusion can occur. The aim of this study is to characterize the inter-diffusion of the alloying elements through the surface layers of the system Ti-6Al-4V/TiO₂.

The TiO₂ coatings were prepared by the plasma spray technique. The coated zone showed some porous distributed in all layer and a few radial cracks. Additionally, large amount of holes were observed in the interlayer region.

In this work, the interface Ti-6Al-4V/TiO₂ was studied by scanning electron microscopy. Diffusion profiles of Ti, Al, V and O in the surface layers of coated samples were measured by semi-quantitative energy dispersive X-ray microanalysis.

Chemical surface characterization of the substrate side after the TiO₂ deposition showed the localized formation of TiO. At the interlayer region was observed the characteristic S shape diffusion profiles for Ti, V and O. The Al diffusion profile showed a peak in the interlayer region indicating an

accumulation of Al_2O_3 into the holes present in this zone. TiO_2 was identified as the major component in the coating side. Small amounts of Al and V were also detected homogeneously distributed inside the deposit. Presence of Al and V (toxic metals) on the external surface of the deposit indicated that these metals did not compete with the oxidation of the deposited layer indicating a non-masking effect of metallic alloy surface by the TiO_2 - surface oxide.

CAPÍTULO 1

1 - Introdução

As pesquisas realizadas em várias partes do planeta, relacionadas com o desenvolvimento e aplicação de materiais metálicos, utilizados para implantes, envolvem o esforço de áreas de conhecimento distintas, tais como Química, Física, Biologia, Biotecnologia, Ciências dos Materiais, Odontologia, Medicina, etc., isto devido ao caráter multidisciplinar dos biomateriais [1].

Na área dos biomateriais, em sua constante evolução científica, tem-se investigado novos materiais que apresentam um conjunto de propriedades que permitem o desempenho e aplicações não atingidos pelos materiais ditos convencionais ou tradicionais, com a finalidade de serem empregados como materiais de implantes ortopédicos e dentários.

A utilização de materiais artificiais em aplicações clínicas tem crescido muito nos últimos anos, tornando-se cada vez mais complexa e diversificada. Por exemplo, podem ser citados na especialidade médica de ortopedia, os materiais implantados para a estabilização de partes ósseas.

Para este fim são usados parafusos, placas, fios, hastes intramedulares, etc., confeccionados a partir de diversos materiais metálicos, cerâmicos, poliméricos e compósitos [2]. Os compósitos, apesar de recentes, não são novos materiais no sentido estrito da palavra. São materiais através dos quais se obtém propriedades melhoradas ou ainda não

utilizadas, decorrentes de diferentes composições ou processo de fabricação.

Já na década de 60, um dos materiais mais vislumbrado como o metal do futuro, era o titânio, por ser o nono elemento mais abundante, constituindo cerca de 0,63% da crosta terrestre, e entre os metais, sua abundância, é inferior apenas a do alumínio, ferro e magnésio [4,5,6].

Recentemente os pesquisadores se interessaram pelo titânio, devido às suas propriedades favoráveis como biomaterial metálico, principalmente por sua biocompatibilidade e resistência à corrosão, quando comparado com as ligas metálicas convencionais, tais como ligas de Co-Cr e aço inoxidável [5]. Pesquisas desenvolvidas [6,7], mostram que ainda há muito o que fazer para se encontrar uma liga metálica ou ligas para as diversas aplicações como biomateriais, que sejam de baixo custo.

Uma das maiores aplicações do titânio na Odontologia tem sido na confecção de implantes. Para que um implante tenha sucesso é necessário que se satisfaça diversos fatores, como ilustrado na Figura 1, pois o material que será utilizado estará constantemente submetido a esforços mecânicos, térmicos e a agressividade do meio hospedeiro.



Figura 1 - Esquema dos fatores que afetam o sucesso do implante dentário [1].

A finalidade dos frutos da pesquisa em Biomateriais é a produção de dispositivos e materiais que serão utilizados em larga escala em seres humanos.

No desenvolvimento de dispositivos e materiais para implantes, está-se interessado na durabilidade e biocompatibilidade, sendo assim, a razão para o emprego de revestimento, que favoreça o aumento da área superficial do implante e que melhore ainda mais o seu poder de ancoragem ao osso, possibilitando a osseointegração.

Branemark introduziu o termo “osseointegração” para descrever e definir o fenômeno da conexão direta entre o tecido ósseo e a superfície de um implante capaz de receber carga funcional [8,9].

Recentemente, o sucesso dos implantes têm-se baseado na modificação superficial pela aplicação de revestimento na superfície, por exemplo do titânio.

Uma das maneiras usadas para se recobrir implantes metálicos é a utilização da técnica de plasma spray, produzida por gases ionizados, e empregando um método de aspersão térmica. Nesta técnica o pó do revestimento é acelerado em direção à superfície a ser recoberta [10,11,12].

Os estudos quanto a alteração superficial do titânio iniciaram-se, à partir da década de 80 [6,9,13], havendo a necessidade de se caracterizar o

material, entender suas propriedades e interpretar o seu comportamento, para que a sua aplicação como implante tenha sucesso.

A Figura 2, é um exemplo de um fio, onde a superfície foi revestida com de óxido de titânio, mostrando o aumento da area superficial e sua rugosidade.

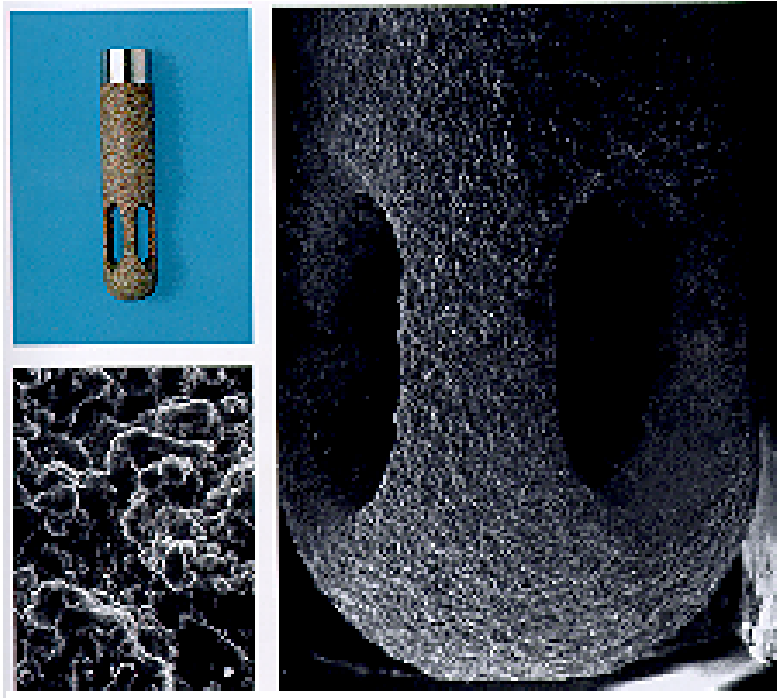


Figura 2- Superfície do implante com revestimento [9], à direita vê-se o aumento da área superficial e seu aspecto rugoso (MEV 23x); à esquerda acima, aspecto geral da deposição e abaixo, detalhe da deposição (MEV 100x).

CAPÍTULO 2

2 - Revisão Bibliográfica

Biomaterial é definido cientificamente como: “Qualquer substância ou combinação de substâncias que não sejam drogas ou fármacos, de origem natural ou sintética, que podem ser usadas por qualquer que seja o período de tempo, como parte ou como o todo de sistemas que tratam, aumentam ou substituem quaisquer tecidos, órgãos ou funções do corpo humano” [14].

Os biomateriais, utilizados para reparar certos tipos de fraturas, estando em contato com o corpo humano devem apresentar certas propriedades. Entre as propriedades essenciais [15] ao emprego dos metais e ligas metálicas, como biomateriais, a serem utilizados em implantes, pode-se citar:

- ◆ biocompatibilidade;
- ◆ biofuncionalidade;
- ◆ bioadesão;
- ◆ propriedades mecânicas adequadas;
- ◆ processabilidade;
- ◆ preços compatíveis com a realidade brasileira.

Os Biomateriais podem ser metálicos, poliméricos ou cerâmicos, dependendo da aplicação, das propriedades mecânicas e processabilidade requeridas.

Um fator relevante na escolha de um biomaterial é o seu custo, pois quanto menor este for, maior será sua acessibilidade pela população.

A Tabela I mostra os principais biomateriais utilizados em implantes. Nota-se nesta tabela que a maioria dos materiais metálicos são aços inoxidáveis e ligas de cromo-cobalto, sendo o titânio e suas ligas considerados como materiais com pouco tempo de experiência em aplicações protéticas. Observa-se ainda que o óxido de titânio, não aparece na referida tabela, que pode ser considerado um biomaterial recente.

A seguir será feita uma definição sobre biocompatibilidade, biofuncionalidade, bioadesão.

Tabela I Combinações de materiais usados nas prótese totais de fêmur hemipróteses.

Componente Femural¹	Componente Acetabular²	Observações
	PTFE(Teflon)	Falhas por fluência, desgaste e reação dos tecidos (teflonoma).
Aço Inox 316L	Teflon carregado com sílica	Falhas devido a alto desgaste dos componentes acetabular e metálico.
Aço Inox 316L VM	UHMWPE ³	Combinação muito usada.
Aço Inox (23Cr-9Ni-5Mn)	UHMWPE	Poucos dados; parece satisfatório.
Liga Cr-Co-Mo (fundida)	Liga Cr-Co-Mo (fundida)	Vem sendo abandonada, por alto desgaste e desprendimento de material, que provoca reação nos tecidos.
	Cartilagem	Ainda é usada; desgaste da cartilagem a longo prazo.
Liga Cr-Co-Mo ⁴	PET	Combinação melhor que a anterior, mas o poli(tereftalato de etileno) foi substituído por polietileno.
	Poliacetil	Usada com sucesso para apenas um desenho de prótese.
	UHMWPE ³	Combinação muito usada.
Liga Cr-Co-Mo ⁵	UHMWPE ³	Combinação muito usada.
Liga Ti-6Al-4V	UHMWPE	Usada, mas com reservas, dado o pouco tempo de experiência.
Teflon ⁶	cartilagem	Falha devido a grande desgaste dos polímeros.
UHMWPE ⁶	cartilagem	Falha devido a grande desgaste dos polímeros.
	Liga Cr-Co-Mo (fundida)	Alto desgaste da cabeça da prótese.
PET ⁶	Liga Cr-Co-Mo	Falha devido a desgaste e reação dos tecidos.
Alumina ⁶	UHMWPE	Usada em base restrita.
	Alumina	Usada em base restrita.

- 1- Parte da prótese fixada ao fêmur lesado
 - 2- Peça de geometria hemisférica cuja parte côncava é articulada com a cabeça esférica da parte convexa é fixada ao íliaco.
 - 3- Usinagem ou moldagem direta do UHMWPE
 - 4- Fundida ou forjada (processo por metalurgia do pó iniciando aplicações).
 - 5- Cabeça femural em Cr-Co-Mo e haste em liga Co-Ni
 - 6- Cabeça femural com haste metálica
- PET – poli(tereftalato de etileno)
 PTFE (Teflon) – poli(tetra-fluor-etileno)
 UHMWPE – Polietileno de ultra-alto peso molecular

2.1. Biocompatibilidade

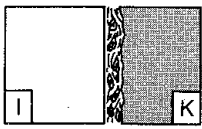
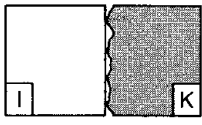
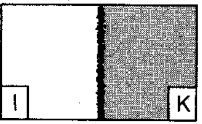
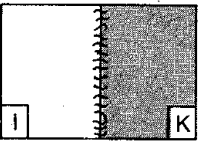
Para que a coexistência biomaterial-hospedeiro não desencadeie reações adversas ou incontroláveis nos sistemas biológicos, o material estranho deve ser biocompatível.

Atualmente, entende-se como biocompatibilidade a característica do material que, usado em aplicações específicas, desenvolve respostas teciduais adequadas aos sistemas hospedeiros. Observa-se que este conceito evoluiu e não mais se supõe que materiais biocompatíveis devam ser absolutamente inertes e inócuos, mas que as respostas induzidas ao organismo hospedeiro sejam controláveis pelo sistema e pelo todo [13].

Os biomateriais, quando implantados, estão permanentemente em contato com ambientes bastantes agressivos, como a placa bacteriana e a saliva na cavidade bucal e os fluídos fisiológicos. A biocompatibilidade dos materiais que são usados em implantes endosteais é avaliada principalmente pela reação do osso ao material [13].

Uma classificação simplificada quanto à compatibilidade dos biomateriais com o osso é apresentada na Tabela II; nela, verifica-se que o titânio apresenta melhor biocompatibilidade do que os metais nobres, por apresentar osteogênese, ou seja, a união físico-química ao osso. Esta biocompatibilidade é devida à camada superficial de óxido de titânio que se forma naturalmente, e melhora sensivelmente a sua bioadesão.

Tabela II Possíveis reações histológicas na interface osso/implante para vários materiais utilizados em implantes [13].

Material	Implante Tecido	Aparência histológica da "interface"	Tipo de osteogênese
1 Aço inoxidável; Liga de Co-Cr-Mo; Liga de ouro, PMMA (biotolerados)		Cápsula de tecido conjuntivo (cicatriz fibrosa), possível osteóide ou contato condróide	Osteogênese distante
2 Titânio, Tântalo; Óxido de Alumínio; cerâmica (bioinertes)		Contato entre osso e superfície do implante	Osteogênese de contato
3 Biovidros; Biocerâmicas; Fosfatos de Ca; Apatita (bioativos)		União química ao osso	Osteogênese de união verdadeira
4 Titânio com superfície áspera, p. ex., revestimentos jateados a fogo (bioinertes e de "estrutura osteotrópica")		União físico-química ao osso	Osteogênese

Histologicamente a osseointegração é determinada pela presença de osso regenerado integrando-se à superfície do material de implante [13].

2.2. Biofuncionalidade

Segundo Boschi, uma outra função que um biomaterial precisa possuir para desempenhar o seu papel, é a biofuncionalidade, que pode ser definida como sendo a capacidade de um dispositivo funcionar com uma resposta apropriada do hospedeiro em uma aplicação específica.

A definição acima, relaciona biofuncionalidade a um conjunto de propriedades que dá a um determinado dispositivo a capacidade de realizar uma função desejada semelhante a qual está substituindo [50].

2.3. Bioadesão

A adesão é a propriedade macroscópica que depende da ligação em torno da região interfacial entre materiais. A bioadesão, é obtida com o uso

de um material bioativo, o qual produz a união entre o implante e o osso. O implante precisa ter uma estrutura superficial micromorfológica que deve ser obtida pela produção de rugosidades ou porosidades no material, não só para assegurar o travamento do osso na superfície do implante, como também, ativar a osseointegração.

A melhor bioadesão possível ocorre quando se tem a osteogênese, na qual ocorre uma união físico-química do material ao osso apresentado na Tabela II. Esse tipo de união também é denominada de união anquilótica, ou seja, o implante não pode ser separado por meios mecânicos do osso sem que haja fratura nestes.

O processo de osseointegração possui vários estágios que são mostrados na Figura 3 e pode ser descrito como [17]:

Estágio 1: O osso perfurado não é perfeitamente congruente com o implante. A rosca do implante (1) tem como objetivo a imobilização do implante no osso imediatamente após a colocação e durante o período inicial de cicatrização. O hematoma (2) presente nas cavidades da rosca do parafuso e a camada de osso danificado (3) se originaram do trauma mecânico e térmico durante a operação.

Estágio 2: Durante a cicatrização sem carga, o hematoma é gradualmente transformado em um novo osso, e a região do osso danificado também é cicatrizado por um processo de revascularização, desmineralização e remineralização (6).

Estágio 3 e 4: Quando a cicatrização foi completada, o novo osso estará praticamente em contato direto com o implante sem nenhuma camada intermediária de tecido fibroso. O osso em contato com o implante se regenera em resposta à carga mastigatória aplicada.

Em casos de insucesso o tecido conjuntivo não mineralizado constitui um tipo de pseudoartrose (falsa articulação), que se estabelece na superfície do implante. O tecido conjuntivo pode se organizar até um certo grau, porém não é apropriado, pois possui propriedades mecânicas e biológicas inadequadas, criando regiões de menor resistência.

Branemark [5,16], realizou vários estudos em cachorros, e observou após a osseointegração que os implantes de titânio não podiam ser

removidos da mandíbula sem primeiro cortar o osso. Quaisquer tentativas de remoção do implante resultaram na fratura do osso na interface do implante.

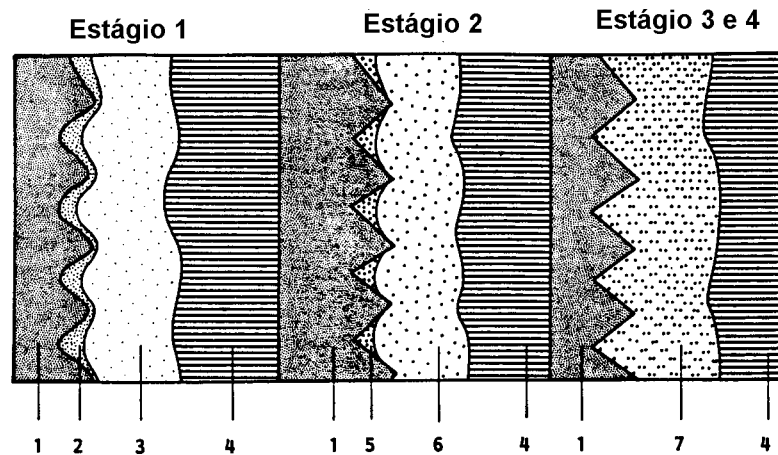


Figura 3- Representação do processo de osseointegração adaptado de Branemark [16], onde os números representam: (1) Implante de titânio; (2) Hematoma; (3) Osso danificado; (4) Osso saudável; (5) Hematoma transformado em um novo osso; (6) Osso danificado cicatrizado pela desmineralização e remineralização; (7) Novo osso saudável.

2.4. Titânio e suas Ligas

Titânio elementar. O titânio é um metal com aparência do aço quando em estado sólido. Quando puro, o titânio possui considerável dutibilidade mesmo a frio; do contrário, é quebradiço a frio. Em forma de pó, o titânio apresenta coloração cinza e preta [17].

O titânio cristaliza com estrutura hexagonal compacta (hc) (Ti- α); acima de 885° C, o metal se transforma em uma estrutura cúbica de corpo centrado (ccc) (Ti- β), que permanece até a temperatura de fusão a 1668°C [5,18,20,22,33]. A Tabela III relaciona algumas características numéricas do elemento.

Tabela III Propriedades físicas e químicas do Titânio [17].

Propriedades	Ti
Número atômico	22
Configuração eletrônica externa	3d ² 4s ²
Peso atômico	47,90
Densidade do sólido a 20°C, g/cm ³	4,43
Volume atômico, cm ³	10,81
Ponto de fusão, °C	1668
Ponto de ebulição, °C	3260
Potencial de ionização, eV	6,83
Eletronegatividade	1,6
Potenciais padrões, ε°, volts	
Para M + 2H ₂ O ⇌ MO ₂ + 4H ⁺ + 4e	0,86
M ⇌ M ⁴⁺ + 4e	
M ⇌ M ²⁺ + 2e	1,63
Raio iônico, M ⁴⁺ , Å	0,68
Raio metálico (coordenação 12), Å	1,47

O titânio e suas ligas têm sido usados para o tratamento de fraturas na ortopedia e na odontologia na confecção de coroas, próteses e implantes dentários. A biocompatibilidade do titânio é devida a sua estabilidade química no organismo ocasionada por um recobrimento óxido, o qual torna-se resistente a corrosão [5,6]. Pode-se considerar este material como adequado para implantes, uma vez que:

- ◆ É um metal reativo, isto significa que, no ar, água ou qualquer outro eletrólito forma-se uma camada de óxido espontaneamente na superfície do metal [23].
- ◆ É “inerte” nos tecidos, a película de óxido em contato com o tecido é praticamente insolúvel [5,6]. O titânio não se comporta simplesmente de forma passiva nos tecidos e no osso, o osso cresce na superfície rugosa

e liga-se ao metal, numa reação que normalmente é atribuída apenas aos chamados materiais bioativos [13]. É dessa inércia biológica da superfície oxidada que resulta a propriedade de biocompatibilidade [21].

- ◆ Possui boas propriedades mecânicas e sua resistência mecânica é muito próxima a do aço inoxidável, usado em implantes cirúrgicos que suportam carga.

O titânio comercialmente puro (Ti-cp) apresenta teores entre 98 a 99,5% de pureza e está disponível em quatro categorias ou graus de pureza, que podem ser observados pelos dados da Tabela IV, variando de acordo com os teores de oxigênio, hidrogênio, nitrogênio, carbono e ferro [20].

Tabela IV- Composição Química do Titânio (ASTM F67) [21].

COMPOSIÇÃO MÁXIMA (%) p/p								
	GRAU 1		GRAU 2		GRAU 3		GRAU 4	
	CHAPA	BARRA OU TARU- GO	CHAPA	BARRA OU TARU- GO	CHAPA	BARRA OU TARU- GO	CHAPA	BARRA OU TARU- GO
NITROGÊNIO	0,03	0,03	0,03	0,03	0,05	0,05	0,05	0,05
HIDROGÊNIO	0,015	0,0125	0,015	0,0125	0,015	0,0125	0,015	0,0125
OXIGÊNIO	0,18	0,18	0,25	0,25	0,35	0,35	0,40	0,40
CARBONO	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
FERRO	0,20	0,20	0,30	0,30	0,30	0,30	0,50	0,50
TITÂNIO	Balanço							

Um diagrama de fase parcial do titânio e oxigênio é mostrado na Figura 4. O oxigênio permanece em solução sólida intersticial, até o limite de solubilidade, aproximadamente 33% em peso, e deste modo o metal apresenta uma única fase.

O hidrogênio, nitrogênio e carbono tem uma grande solubilidade na estrutura hexagonal compacta, (fase α) e na estrutura cúbica de corpo centrado, (fase β). Estes elementos formam uma solução sólida intersticial com o titânio e ajudam a estabilizar a fase α [5,6,20].

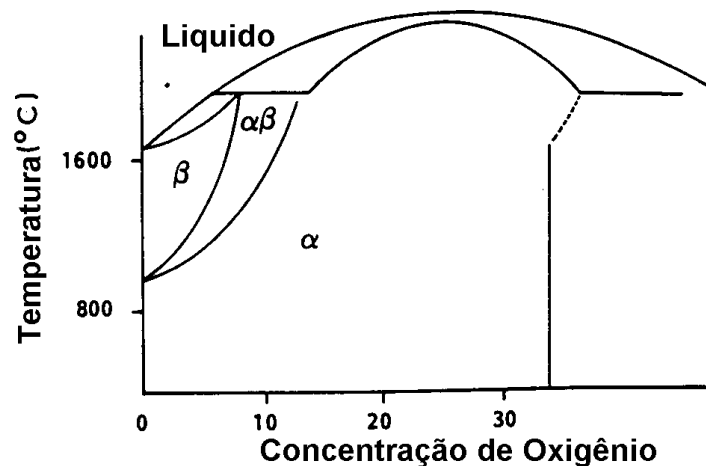


Figura 4 - Diagrama de fase do titânio e oxigênio [7].

Elementos de transição tais como molibdênio, nióbio, vanádio atuam como estabilizadores da fase β [6]. Os elementos alumínio e o ferro, por outro lado, são estabilizadores da fase α [5,22].

Quando o alumínio e vanádio são adicionados em pequenas quantidades ao titânio, melhoram-se as propriedades mecânicas, o que lhe garante utilidade em aplicações, desde aero-espaciais até implantes cirúrgicos [20].

Com a adição de alumínio e vanádio a temperatura de transição α/β é diminuída, e ambas as fases, α e β , podem coexistir à temperatura ambiente nas ligas Ti-6Al-4V [5]. A Figura 5 mostra um diagrama de fase parcial para o processo de formação da fase α e da fase β para a liga de Ti-Al-4V, no qual varia-se apenas a concentração do alumínio na liga. Nota-se nesta Figura 5, que até a concentração de aproximadamente 6,4% de Al, existem apenas as fases α e β .

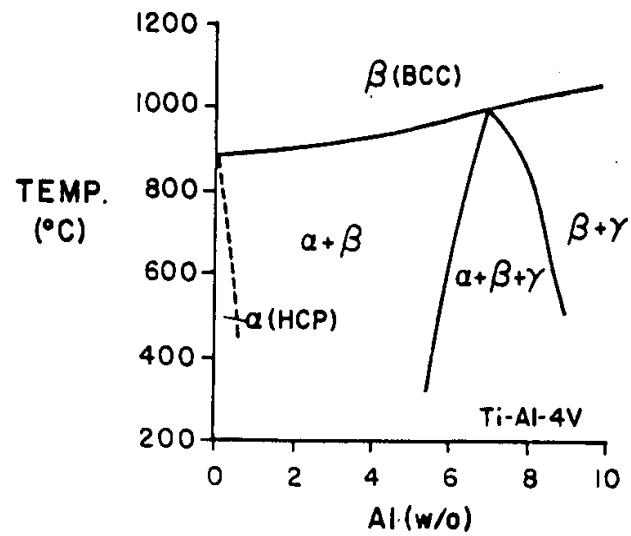


Figura 5 - Parte do diagrama de fase parcial da liga Ti-Al-4V [22].

A Norma ASTM F136, estabelece a faixa de concentração do Al, V, Fe e outros elementos para a liga Ti-6Al-4V, como apresentada na Tabela V.

Tabela V- Composição Química da Liga de Ti-6Al-4V (ASTM F136) [21].

Composição Máxima (%) p/p	
Nitrogênio	0,05
Hidrogênio	0,0125 somente barras
Hidrogênio	0,0125 placas e chapas
Oxigênio	0,20
Carbono	0,10
Ferro	0,20
Alumínio	5,5-6,75
Vanádio	3,5-4,5
Outros Elementos	0,1
Titânio	Balanço

Óxidos de Titânio. Da mesma forma que o nitrogênio pode ser incorporado ao reticulado cristalino dos metais, por exemplo, através do processo conhecido como nitretação, com o objetivo de se obter o endurecimento de uma fina camada externa, o oxigênio também pode ser utilizado, com este objetivo, no titânio.

O Ti é capaz de absorver no seu retículo cristalino cerca de 40% atômica de O em solução sólida [24], como pode ser observado no diagrama de fase da Figura 6.

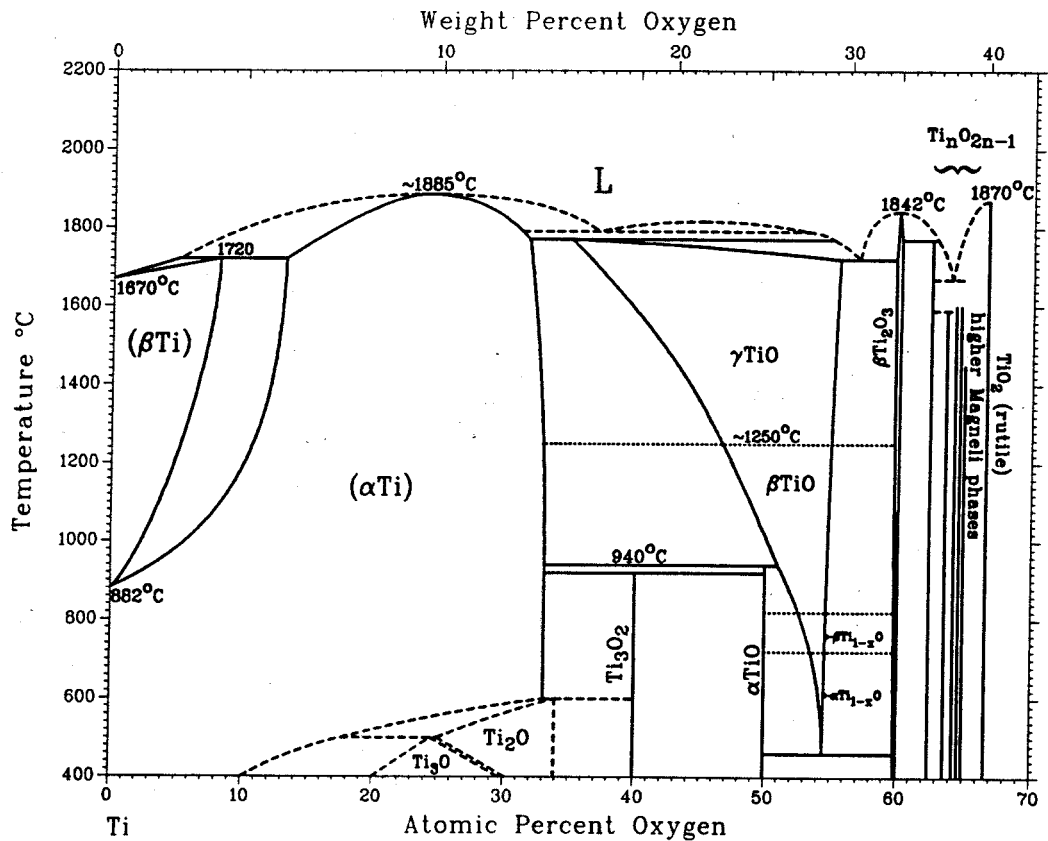


Figura 6 - Diagrama de fase do titânio e oxigênio [1].

Na absorção do O pelo Ti, apesar do material, continuar ser um metal, observa-se uma perda da condutividade elétrica do titânio. As propriedades metálicas são preservadas mas o retículo cristalino sofre uma ligeira expansão. No Ti a célula unitária aumenta de 2.949 para 2.958 Å ao longo do eixo a e de 4.727 para 4.801 Å ao longo do eixo c [24].

Os átomos de oxigênio são randonicamente distribuídos no espaço hexagonal do retículo cristalino do Ti.

Quando o oxigênio ultrapassa o que se corresponde a estequiometria do TiO_{0,42}, titânio forma uma fase não metálica do tipo ccc, que pertence ao componente TiO.

A Segunda região é muito estreita. Quando a incorporação do oxigênio no titânio atinge TiO_{0,6} da fase TiO (fase δ) com estrutura cristalina do tipo ccc [39]. A faixa de domínio desta fase apresenta larga região de homogeneidade que se estende até a composição de TiO_{1,46}.

A seguir aparece uma região com duas fases, sendo que esta apresenta um arranjo cristalino do tipo ccc [39], com um teor de oxigênio de $TiO_{1,46}$ à $TiO_{1,70}$ que corresponde ao Ti_2O_3 .

Antes da região de formação do TiO_2 forma-se uma fase com menor teor de oxigênio, sendo denominada de fases de Magnelli (ver Figura 26). Para teores acima do $TiO_{1,90}$ têm-se a fase α , correspondente ao TiO_2 .

A Tabela VI, apresenta pormenorizadamente as possíveis transições de fase não vistas que podem ocorrer na Figura 6.

Tabela VI - Resumo da estequiometria dos óxidos de Titânio [24].

Estequiometria	Ti/O	Fase
Ti	$TiO_{0,42}$	Fase metal tipo hexagonal
$TiO_{0,42}$	$TiO_{0,6}$	Fase intermediária
$TiO_{0,6}$	$TiO_{1,25}$	Fase δ , estrutura ccc (TiO)
$TiO_{1,25}$	$TiO_{1,46}$	Segunda fase
$TiO_{1,46}$	$TiO_{1,70}$	Fase γ , arranjo hc (Ti_2O_3)
$TiO_{1,70}$	$TiO_{1,90}$	Fases de Magnelli
$TiO_{1,90}$	TiO_2	Fase α , sistema tetragonal deformado (TiO_2)

O dióxido de titânio, TiO_2 , é polimórfico, ou seja pode ter várias formas cristalinas. Ocorre na natureza, principalmente, como rutilo (tetragonal) e, mais raramente, como anatásio (tetragonal) e brookita (ortorrômbica) [17].

Na estrutura do rutilo, aparecem os números de coordenação 6 e 3, sendo octaédrico e triangular os arranjos dos vizinhos mais próximos dos íons positivo e negativo, respectivamente; entretanto, cabe destacar que cada átomo de titânio tem 2 átomos de oxigênio a 2,01 Å e outros quatro, a 1,92 Å, de sorte que os átomos de oxigênio formam um octaedro distorcido.

Na estrutura cristalina do anatásio, cada átomo de oxigênio a 1,95 Å e outros 4 a 1,91 Å.

A estrutura da brookita é mais complicada, apresenta mais um átomo de titânio rodeado por seis átomos de oxigênio não exatamente equivalentes. As três diferentes estruturas de TiO_2 representam uma posição intermediária entre redes de coordenação e moléculas puras.

2.5. Interação TiO_2/Ti

A união entre o substrato e o revestimento pode ser mecânica, metalúrgica, química ou uma combinação destas. Um tratamento térmico após o revestimento pode ser necessário para melhorar a adesão, por difusão ou reação química entre o revestimento e o substrato [25].

O processo de aderência do substrato da camada depositada através do plasma spray, é muito complexo [34] e ainda não está completamente estudado. Marchandise e Krasinv et al, estudando a integração do revestimento, interfase e substrato concluíram que um dos fatores limitantes da aderência do revestimento é a espessura do revestimento. A experiência supõem os seguintes efeitos na criação da aderência [34]:

- ❖ Ancoragem mecânica de partículas fundidas ao substrato.
- ❖ Contribuição da interação física com forças de Van der Waals.
- ❖ Interação química principalmente nas partículas microsoldadas, ou seja formam interação química forte do tipo metálica ou covalente.

A força de adesão da camada de deposição metálica, pode ser avaliada pela seguinte equação:

$$F = - K \delta^2 \quad (1)$$

na qual,

F – força na interfase necessária para arrancar a camada.

K – fator de proporcionalidade.

δ - espessura da camada.

Segundo Zaat [52], a adesão é determinada pela preparação da superfície do substrato, pela distância da tocha à peça (fluidez e momento), a composição da partícula e tipo do processo de aspersão térmica utilizada.

O tempo de resfriamento das partículas é de aproximadamente 10^{-7} à 10^{-6} s e o tempo da formação de uma lamela a outra é de aproximadamente 0,1 s. Quanto maior a irregularidade da superfície mais difícil fica para que as partículas líquidas e dúcteis destas lamelas se acomodem, originando vazios entre uma lamela e outra, retendo ar ou gás causando porosidade e falhas de aderência.

Ainda segundo Zaat, como resultado do efeito térmico, tensões residuais são geradas, originando a formação de trincas e/ou falhas de aderência [52].

Branemark, destaca que o Ti pode formar diversos óxidos de diferentes estequiometria - TiO , Ti_2O_3 , TiO_2 – dos quais o TiO_2 é o mais comum, é o que contribui para a alta biocompatibilidade do titânio [40].

O principal mecanismo para o crescimento da camada de óxido é a difusão do átomo metálico para a superfície do óxido, e a difusão do oxigênio iônico da superfície do óxido para a interface metal/óxido. A camada também pode crescer pela participação dos átomos de hidrogênio (prótons), pela formação de hidróxido (OH^{1-}) e pela inclusão de íons minerais de cálcio e fósforo [40]. Como pode ser observado na figura 7.

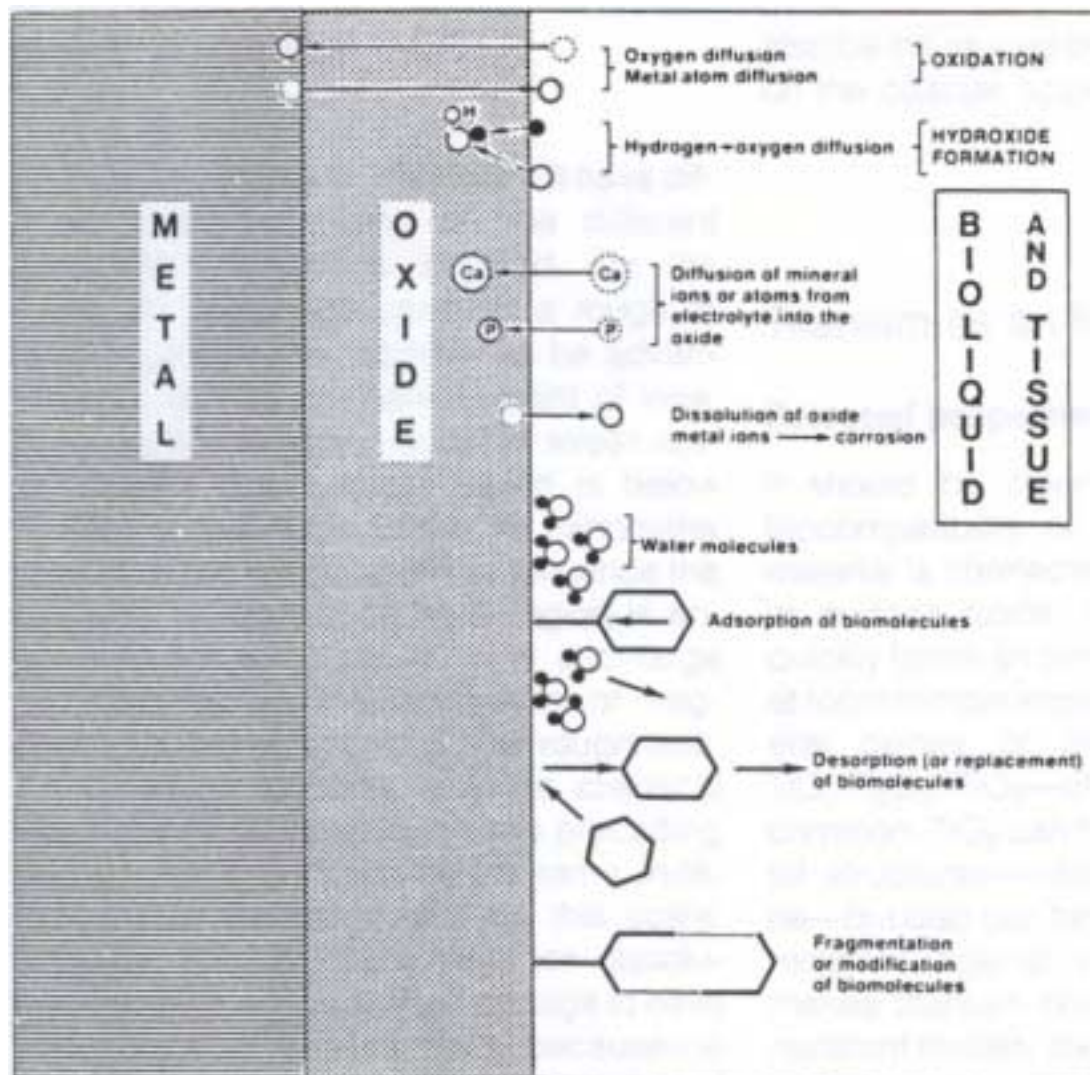
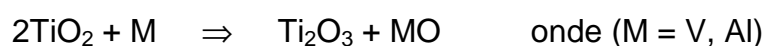


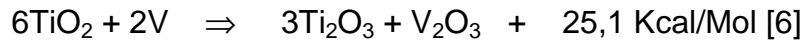
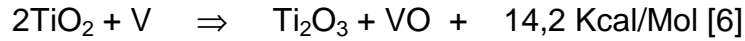
Figura 7 - Processo químico que pode estar presente na interface entre substrato/revestimento [40].

Demri et al, estudando a interface do filme do TiO_2 com o metal, observaram que houve uma interação do TiO_2 com o Al e V presente no substrato de acordo com a seguinte reação [27]:



A interação do Al com o TiO_2 , foi estudada por Dake e Lad [35], e estes observaram que o Al, tem uma forte interação com o oxigênio, reduzindo o TiO_2 e formando o Al_2O_3 [35].

Zhang e Henrich [6], em seu artigo, mostraram que o V tende a reduzir o TiO_2 , conforme a reação:



Eles ainda verificaram que as reações do Vanádio com Ti_2O_3 e TiO , não são termodinamicamente favoráveis, e portanto interage pouco com estes óxidos [36].



Botha [23], analisando as propriedades da superfície e a bioaceitabilidade do Ti_2O_3 , observou a formação de diferentes óxidos de Ti e Al_2O_3 na superfície do substrato, destacando que não houve formação de óxido de V, por ele não competir no processo de oxidação da superfície do substrato [23].

2.6. Motivações

Existem muitos estudos sobre a modificação superficial do titânio para melhorar as suas propriedades como biomaterial.

Por outro lado, quase não há estudos da modificação da liga Ti-6Al-4V com o mesmo objetivo. Uma das formas de modificar a superfície dos biomateriais a base de titânio é pela deposição de filmes de óxido de titânio que mostra vantagens na adesão do biomaterial ao tecido ósseo. Adicionalmente, este tipo de revestimento serve como excelente protetor contra a corrosão do substrato, o que é muito importante uma vez que os íons de titânio apresentam agressividade ao corpo humano.

No caso da liga Ti-6Al-4V, algumas tentativas foram feitas para proteger a superfície com filmes crescidos sob condições eletroquímicas [49]. Contudo, os filmes crescidos sob estas condições são finos e altamente hidratados, o que pode prejudicar na função de proteção contra a corrosão.

Por outro lado, filmes depositados por técnicas físicas podem ser espessos suficientes para cumprir o papel de proteção.

Revestimento a base de TiO_2 podem ser depositados por técnicas de aspersão térmica, resultando em filmes espessos e com potencialidades de aplicação como camada externa de biomateriais.

Neste trabalho pretende-se estudar as alterações interfaciais do sistema Ti-6Al-4V/ TiO_2 , preparado por aspersão térmica, com ênfase especial na interface liga/deposito, onde ocorre o processo de interação entre substrato e revestimento.

Este tipo de estudo é inédito e torna-se altamente relevante quando pretende-se aplicar este sistema como biomateriais, uma vez que o revestimento de TiO_2 pode ser modificado pelos elementos de liga do substrato, alterando assim suas propriedades e conseqüentemente a adesão do biomaterial ao tecido biológico.

A penetração dos elementos de liga no revestimento pode ocorrer por difusão durante a aplicação do revestimento, uma vez que a camada de TiO_2 é depositada em altas temperaturas (da ordem $1,5 \times 10^4$ °C).

Assim, pretende-se neste estudo compreender como a superfície externa do revestimento de TiO_2 se modifica por elementos do substrato, fornecendo, assim subsídios para estudos posteriores do processo de osseointegração.

Dentro deste pensamento é preciso levar em conta que o revestimento não deve só estar aderido, mas também, ter a capacidade de inibir a migração de espécies químicas, seja do substrato para o meio fisiológico ou deste para aquele.

A migração de espécies químicas de ambos os lados pode favorecer condições para que aconteça a ocorrência de processo corrosivo, o que seria danoso ao organismo humano.

Como o substrato estudado é uma liga metálica (Ti-6Al-4V), é preciso conhecer o comportamento dos elementos Al e V, com relação a sua mobilidade, ligação e neutralidade na interface ou difundibilidade no revestimento, tornando-se importante conhecer ainda, o nível de concentração destes elementos seja na interface substrato/revestimento como na do revestimento/osso.

2.7. Objetivos

O objetivo deste trabalho é caracterizar a interface, que une a liga Ti-6Al-4V com o revestimento de TiO₂, como também as regiões próximas a essa interface, que foram obtidas por técnica de plasma spray.

As modificações superficiais tanto do substrato Ti-6Al-4V como do revestimento de TiO₂, foram estudadas por microscopia eletrônica de varredura, associada com espectroscopia dispersiva de raios-X.

Adicionalmente, também foram realizados ensaios de caracterização química e metalúrgica do metal base e do revestimento, estudo das propriedades mecânicas, para avaliar a biofuncionalidade, ou seja a capacidade deste **Biomaterial** desempenhar apropriadamente a função clínica para o qual foi projetado.

CAPÍTULO 3

3 - Materiais e Métodos

3.1. Materiais

O material utilizado neste estudo é uma liga metálica Ti-6Al-4V, usada como Substrato modificada superficialmente por deposição de Óxido de Titânio (TiO_2), com objetivo de aplicação como biomaterial.

3.2. Análise Química

Para determinar a composição química do substrato, do pó e do revestimento, em estudo, foi enviado uma amostra de cada um deles, ao laboratórios do Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais – CCDM – UFSCAR. A análise da composição química foi feita por Espectrometria de Emissão por Plasma Induzido em argônio (ICP-AES) num Espectrômetro de Emissão Atômica Atom Scan 25 – thermo Jarrel Ash para o Ti e Fe; e Análise Elementar para o C e os gases, num analisador Elementar CS-444 – LECO de C e S.

Esta técnica analítica é utilizada para determinação dos elementos de uma amostra desde os níveis de subtraços e traços até macro elementos. Na teoria a técnica é aplicável a todos os elementos, exceto o argônio, e as amostras podem ser introduzidas no estado líquido, sólido ou gasoso. Na prática resultados analíticos favoráveis são obtidos para aproximadamente 70 elementos, com limite de detecção alcançando usualmente níveis de parte por bilhão [37,38].

3.3. Aspersão Térmica por Arco Plasma – Plasma Spray

A técnica da aspersão térmica apresentou um grande desenvolvimento a partir de 1960, devido aos avanços tecnológicos em equipamentos, processos e formas de materiais, que resultaram em uma multiplicidade de novas e potenciais aplicações nos processos produtivos ou técnicas de reparos.

A aspersão térmica consiste na deposição de um material de revestimento, metálico ou não-metálico, no estado fundido ou semi-fundido sobre um substrato. O material de revestimento pode ser na forma de vareta, arame ou pó. O substrato geralmente sofre um acabamento superficial por jateamento com areia, alumina ou granalha de ferro para melhorar a aderência do revestimento.

Quando as partículas fundidas atingem o substrato, elas se deformam em placas finas que recobrem as irregularidades em toda a geometria da peça. As placas se resfriam e solidificam rapidamente, e sucessivas camadas são necessárias para se atingir a espessura desejada, formando no final uma estrutura lamelar, como mostra a Figura 8.

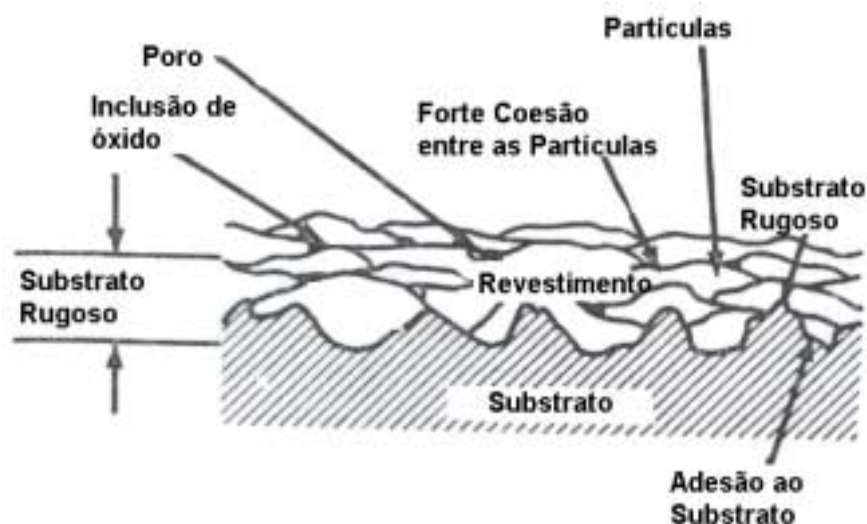


Figura 8 - Deposição e a inclusão de óxidos [25].

As propriedades do revestimento dependem de fatores como porosidade, coesão entre as partículas e adesão ao substrato. A densidade do revestimento dependerá do tipo de material, método de deposição, condições de aspersão e processamento após o revestimento [26].

O processo de aspersão térmica, pode ser dividido em dois grupos, de acordo com o método de aquecimento [26]. O primeiro utiliza gases combustíveis como fonte de calor, e o segundo usa a energia produzida por um arco elétrico.

Os processos com gases combustíveis apresentam uma desvantagem em relação ao arco elétrico, que é a contaminação do substrato por gases produzidos na combustão, não sendo indicado para aplicações em metais reativos como o titânio [25].

O processo de aspersão térmica a arco elétrico apesar de ter um custo elevado, apresenta a vantagem de se trabalhar em atmosfera de gases inertes, evitando a contaminação do substrato, por exemplo pelo oxigênio, sendo portanto indicado para materiais reativos.

O equipamento de aspersão térmica com plasma à arco elétrico [25], que consiste geralmente de uma pistola, transformador, sistema de comando, alimentador de pó e gás, associado a um dispositivo para fixação do material, está mostrado esquematicamente na Figura 9.

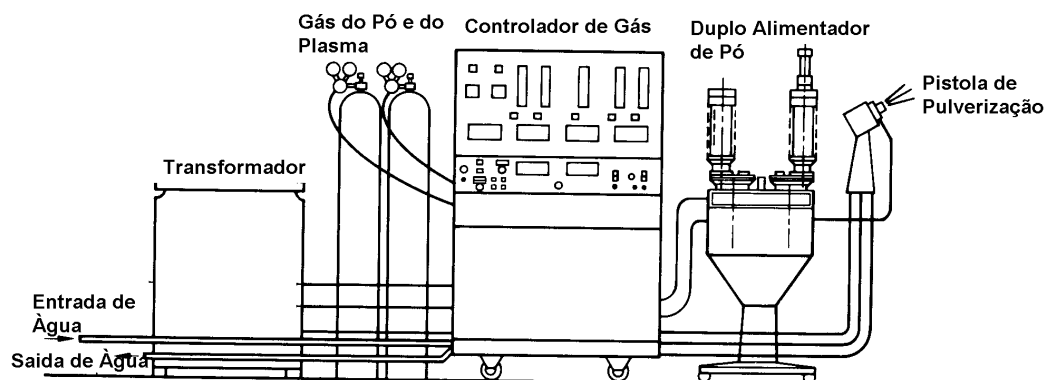


Figura 9 - Esquema representativo do sistema de plasma spray [25]

O nível da potência, a pressão e a vazão do plasma, ou a alimentação da pulverização e a vazão do gás são controlados por um sistema de comando, que pode ser automático ou semi-automático. A posição de pulverização da pistola e a distância de trabalho são usualmente pré-determinadas.

A temperatura do substrato pode ser controlada por um pré-aquecimento ou limitando-se o aquecimento durante o processo de interrupção da pulverização. O processo de aspensão térmica por plasma spray utiliza uma pistola com arco não transferido, para criar um arco plasma para fundir e impulsionar o material de revestimento para o substrato.

O termo arco não transferido significa que o arco plasma está contido dentro da pistola, e o substrato não faz parte do circuito elétrico. O arco é mantido entre o cátodo de tungstênio e um bocal de constrição que serve de ânodo.

O princípio básico de funcionamento da pistola de arco plasma na pulverização do substrato, consiste em introduzir um gás inerte no interior da câmara, o qual entra no espaço anular entre o ânodo e o cátodo, onde é ionizado por uma descarga elétrica no arco, que atinge temperaturas de até 17.000°C.

O plasma a alta temperatura passa através do bocal como um jato de alta velocidade, atingindo uma velocidade de até Mach 2 (Mach, velocidade do som).

O plasma pode conduzir uma corrente alta de 2000 A, com uma série de tensão de 30 a 80 V. As mais recentes pistolas de arco plasma atingem uma potência em torno de 80kW. O material de revestimento, na forma de pó é injetado no jato de plasma, onde se funde e é impulsionado para o substrato, Figura 10.

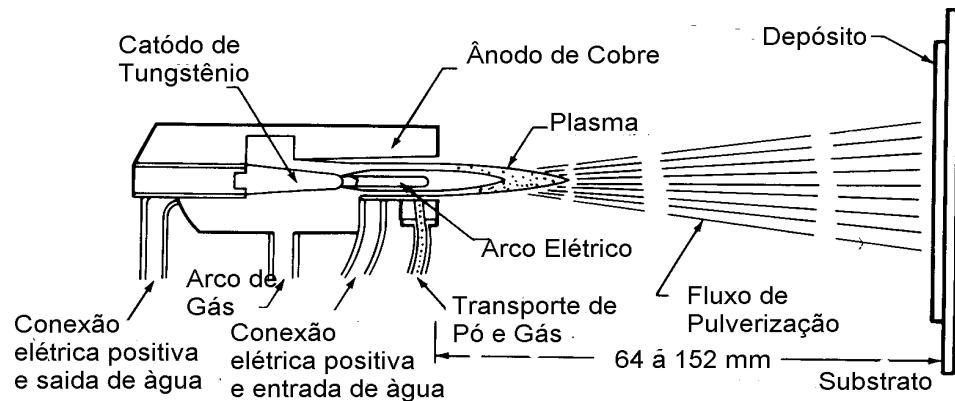


Figura 10 - Esquema da tocha de deposição por arco plasma [25].

O plasma é composto de elétrons, íons positivos e negativos, radicais livres e fótons com uma grande variação de energia. Sendo o quarto estado da matéria, uma das características do plasma é ser eletricamente neutro, constituído de uma proporção igual de íons negativos e íons positivos.

Gases como o nitrogênio, hélio e hidrogênio podem ser adicionados no plasma, para aumentar o potencial de ionização da mistura de gás no arco e a sua energia, produzindo altas temperaturas com potência menor.

3.3.1. Revestimento Plasma Spray

Há um grande interesse no uso de plasma para alterações na composição e estrutura de superfícies de materiais sólidos.

O grau de contaminação por oxigênio no metal revestido é baixo devido o uso de argônio como gás de arraste no arco. A razão do revestimento é produzir uma superfície áspera no implante, que melhore o poder de ancoragem do implante no osso.

A preparação da superfície é um dos aspectos fundamentais no revestimento, pois a aderência depende da limpeza da peça a ser revestida.

Neste trabalho foi realizado um jateamento com areia, que é um tradicional e eficiente processo de limpeza da superfície.

Após a preparação da superfície foi realizada a deposição, no substrato Ti-6Al-4V, do óxido de titânio – TiO_2 . O revestimento foi realizado

com as condições de trabalho determinadas segundo a literatura [25], com uma corrente na tocha entre 40 a 100V, uma velocidade na faixa de 1000 a 2000 Mach 2 e a uma temperatura variando entre 2200 a 8300⁰C. As deposições foram realizadas no equipamento **Plasma Spray Gun - METCO Perkin Elmer**, do Departamento de Materiais da Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP

3.4. Confeção dos Corpos de Prova

Os corpos de prova, foram preparadas na forma de chapas retangulares, após serem cortados e usinados, ficando com dimensão de 15x25 mm e 5 mm de espessura.

3.5. microscopia

A metalografia, um dos principais ramos da metalurgia física, estuda a constituição, a estrutura e a textura dos metais, suas ligas e produtos metálicos e seu relacionamento com as propriedades mecânicas, físicas, químicas e processos de fabricação [14].

Para análise metalográfica do substrato foram utilizados os métodos de microscopia óptica convencional e microscopia eletrônica de varredura - MEV, com sistema de microsonda acoplado, permitindo mapeamento de elementos e análises localizadas qualitativas e semi-quantitativas.

Após às deposições de TiO₂, os corpos de prova foram seccionados e as amostras destes, embutidas em uma resina acrílica.

A seguir, foram submetidas ao polimento mecânico com lixa de granulação de 100 mesh até 1000 mesh, e polimentos posteriores com óxido de alumínio (alumina) de granulação 1 e 0,3 μm. Estes procedimentos permitiram obter uma superfície plana e polida, adequada para se proceder aos diversos ensaios.

Visando a revelação das microestruturas dos materiais metálicos foram realizados ataques químicos com reagente de Krol, com composição (HF+NH₃).

3.5.1 Microscopia Óptica

A microscopia óptica dos materiais em estudo, foi realizada em um microscópio **Carl Zeiss-Neophot 30**, no qual está acoplada uma câmara fotográfica da mesma procedência.

3.5.2. Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura MEV, foi realizada num microscópio **LEO, modelo 440**, da empresa Leica-Zeiss, no qual está acoplado um analisador dispersivo de energia de Si(Li) com janela de Be, da empresa Oxford, **modelo 7060 e resolução de 133 eV**. Foram realizadas, análises de EDS (espectroscopia por espalhamento de energia dispersiva de raios-X), com mapeamento elementar. Realizou-se análises de WDS (espectroscopia dispersiva de comprimento de onda), da empresa Oxford, **modelo WDX-400**, com quatro cristais alinhados, oferecendo a possibilidade de detecção a partir do C.

Veja mais informações no Apêndice A.

3.5.3. Difratometria de Raios-X

Para o estudo das camadas depositadas, utilizou-se a difratometria de raios-X por ser um método de aplicação rápida e que possibilita a identificação dos elementos e fases presentes a uma dada temperatura.

A difratometria de raios-X foi realizada no Instituto de Química - UNESP, Departamento de Físico - Química. Utilizou-se um difratômetro de raios-X SIEMENS D5000 com varredura angular entre 4 e 70⁰, na montagem de Bragg- Brentano, utilizando-se radiação de Cu(K α), a identificação foi feita por comparação com o arquivo JCPDS, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, onde estão arquivadas mais de 30.000 substâncias inorgânicas.

Veja mais informações no Apêndice B.

3.5.4. Ensaio de Dureza

No presente trabalho, utilizou-se o método de dureza Vickers (HV). Todas as medidas de dureza neste trabalho foram feitas num microdurômetro-Buehler. A carga aplicada para todos os ensaios foi de 500 g. Foi feita uma série de medidas em cada corpo-de-prova, procurando acompanhar a possível variação da dureza na interface, iniciando no depósito indo até o metal base.

Os corpos-de-prova foram preparados de modo similar ao da microscopia óptica, ou seja foram embutidos, lixados e polidos até a obtenção de uma superfície adequada para a impressão ser nítida.

Veja mais informações no Apêndice C.

CAPÍTULO 4

4 - Resultados e Discussões

4.1. Análise Química

A tabela VII apresenta análise química do substrato, do pó e do revestimento.

A composição do substrato, está de acordo com as normas da ASTM (F1108-88) [21], que especificam as faixas de concentração máxima permitida para cada componente da liga como mostra a tabela VII. Observa-se, também, que o TiO₂ em pó e o revestimento apresentam como principais componentes o Ti e O.

Tabela VII - Composição química do substrato (Ti-6Al-4V), TiO₂ em Pó e Revestimento, (% massa/massa).

Elementos	Norma ASTM	Ti-6Al-4V	Pó de TiO ₂	Revestimento
O	0,20	0,05	25,13 ± 0,813	19,54±1,86
N	0,05	0,013	1,663±0,34	0,01098±0,0015
C	0,10	0,03	-	-
Fe	0,20	0,15	-	-
Al	5,5 à 6,75	5,80	-	-
V	3,5 à 4,5	3,5	-	-
Ti	Balanço			

Observa-se na Tabela acima, que há uma diferença entre análise do Pó de TiO₂ e o Revestimento, que será alvo dos estudos a seguir.

4.2. Microscopia

Na Figura 11, identifica-se, empregando-se o microscópio óptico, revestimento e substrato. A espessura do revestimento é da ordem de 460 μm , observa-se também trincas no revestimento e falhas entre o revestimento e o substrato.

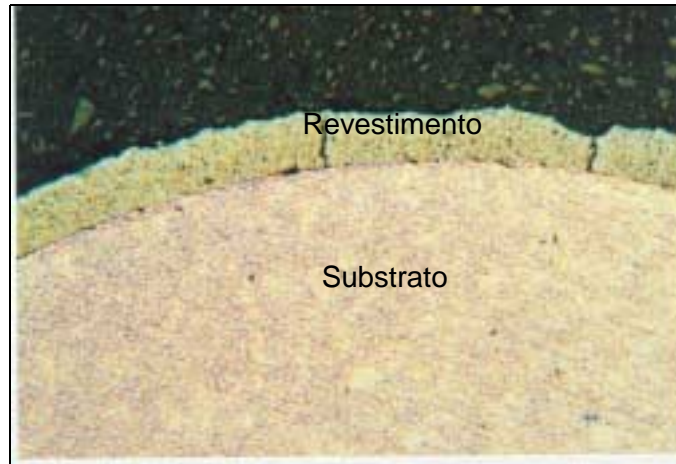


Figura 11 – Micrografia da liga Ti-6Al-4V com o depósito de óxido de titânio, aumento = 17,5x.

Na Figura 12, empregando-se o microscópio óptico, identifica-se com maior detalhe o revestimento, o substrato, e a interface entre ambos. Observa-se que o revestimento apresenta uma superfície porosa que apresenta trincas e falhas na interface revestimento/substrato, a espessura do revestimento neste caso é da ordem de 394 μm .

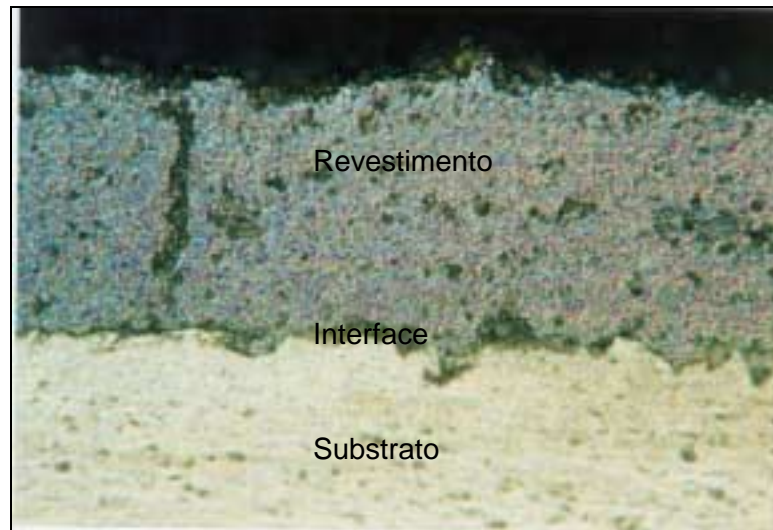


Figura 12 – Micrografia da liga Ti-6Al-4V com o depósito de óxido de titânio, aumento = 86x.

4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura

Analisando-se a micrografia obtida por MEV Figura 13, utilizando-se o detetor de elétrons secundários (SE1), pode-se identificar o revestimento e o substrato. Neste caso a espessura do revestimento é de aproximadamente 380 μm , como vista na Figura 12, a superfície do revestimento também mostra-se porosa, o que aumenta a área específica da superfície, podendo segundo a literatura [32] aumentar o poder de ancoragem no osso, possibilitando uma melhor osseointegração.

Pela equação 1 (página 19), a adesão do revestimento ao substrato depende da espessura deste. Quanto maior a espessura menor será a força necessária para se remover a camada do revestimento. Este valor obtido de aproximadamente 380 μm , pode ser considerado muito elevado, quando a literatura recomenda uma espessura de 30 a 50 μm , [13, 40].

Pela análise de EDS, de toda área mostrada na Figura 13, pode-se constatar a presença dos elementos Ti, Al, V e O (Figura 14), que compõe o substrato e o revestimento, como era esperado.

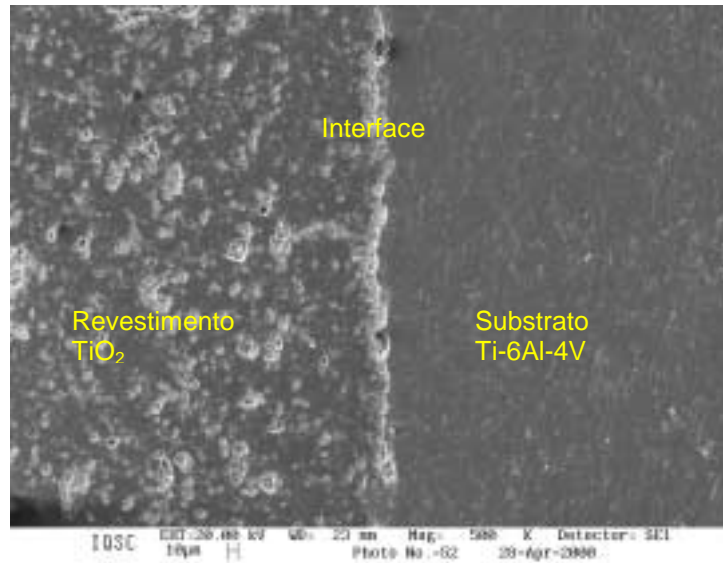


Figura 13 - Micrografia do substrato Ti-6Al-4V com o revestimento de óxido de titânio, com o sinal do SE1.

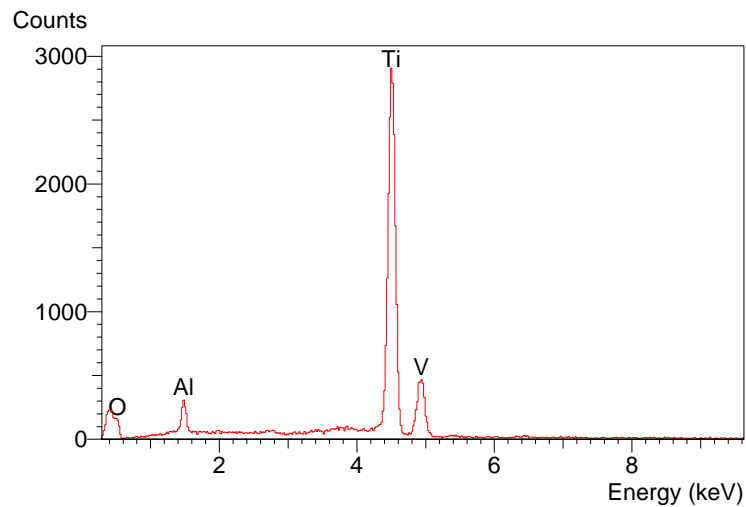


Figura 14 - Análise de EDS dos elementos, presentes no substrato/revestimento.

Nas Figuras 15 e 16, temos a mesma imagem do substrato/revestimento, utilizando os detetores que serão especificados a seguir:

Na Figura 15 verifica-se o aspecto geral do substrato/revestimento utilizando-se o detetor SE1 (elétrons secundários), mostrando em melhor

detalhe, a morfológica da Figura 13. Neste aumento, fica mais evidente as falhas na interface, substrato/revestimento.

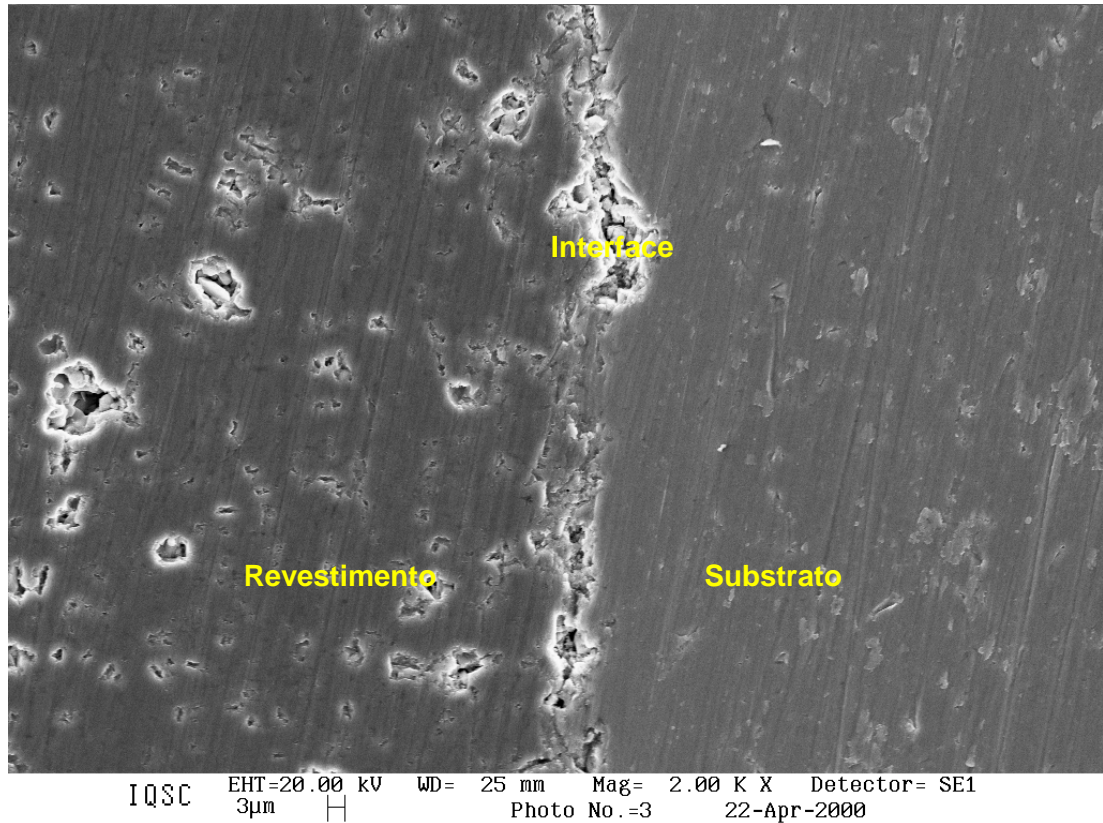


Figura 15 - Micrografia do substrato Ti-6Al-4V, interface e revestimento de óxido de titânio, com o sinal dos elétrons secundários.

Na Figura 16, verifica-se imagem utilizando-se o detetor QBSD (elétrons retroespalhados), que mostra um contraste entre regiões; na região escura, apresenta o elemento de peso atômico leve, no caso oxigênio e na região clara, a presença dos elemento de peso atômico elevado no caso titânio e o vanádio. Nesta Figura, fica nítido a existência de poros e falhas interfaciais, entretanto, o detetor SE1 exhibe melhor definição.