

DESENVOLVIMENTO DE REVESTIMENTO POROSO DE TITÂNIO PARA
IMPLANTES CIRÚRGICOS

Marize Varella de Oliveira

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA
METALÚRGICA E DE MATERIAIS

Aprovada por:

Prof. Luiz Carlos Pereira, DSc.

Prof. Carlos Alberto Alves Cairo, DSc.

Prof. Walter Moreira Lima, DSc.

Prof. Glória Dulce Almeida Soares, DSc.

Prof. Ericksson Rocha Almendra, DSc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

ABRIL DE 2003

OLIVEIRA, MARIZE VARELLA DE

Desenvolvimento de Revestimento Poroso
de Titânio para Implantes Cirúrgicos [Rio de
Janeiro] 2003

IX, 176 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, D.Sc.,
Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2003)

Tese - Universidade Federal do Rio de
Janeiro, COPPE

1. Implante Cirúrgico de Titânio
2. Biomateriais
3. Metalurgia do Pó

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

Dedico esse trabalho.
Aos meus pais, Vasthi e Raimundo Nonato,
e à minha segunda mãe, Maria Carmem (“in memoriam”),
que me ajudam a seguir em frente e a vencer os meus próprios desafios ...

AGRADECIMENTOS

Ao meu marido, Nilo Sergio, pelo companheirismo em todas as horas e aos meus filhos, Romulo e Gabriel, pela compreensão nos momentos em que não pude ser a mãe de sempre.

Ao Prof. Luiz Carlos Pereira e ao Prof. Carlos Alberto Cairo pela orientação, parceria e amizade.

A Matheus Ibiapina e Leonardo Moura Reis pela dedicação e empenho na realização de etapas experimentais da tese.

Aos funcionários do CTA/IAE/AMR, José Luiz de Oliveira, Edvaldo Faria, Geraldo Pereira, Mario de Lima e César Bellinati, pelo carinho com que me recebem e pela dedicação e competência na realização dos tratamentos térmicos.

Ao Laércio R. Guzela, pela prestimosa ajuda e competência na realização de análises no Laboratório Termic/PEMM-UFRJ.

Ao amigo Edson do Amaral (“in memoriam”), pelo incentivo e por me fazer acreditar na importância do doutorado na minha carreira.

Ao amigo Pedro Paulo Legey, pela paciência e atenção nos momentos em que tudo parecia dar errado.

Aos colegas do INT – Intitulo Nacional de Tecnologia, Sergio Lobianco, Nilza Moutinho e Djalma Matthiessen, pelo companheirismo no trabalho.

Ao chefe da antiga DMCM/INT, José Carlos da Rocha e ao chefe da atual DPCM/INT, Antonio Souto S. Filho, pelo apoio à realização do doutorado.

Ao José Roberto e Márcia Sader, pela realização das análises em microscópio eletrônico de varredura do PEMM-UFRJ

Ao Laboratório de Análises Inorgânicas – LABAI/INT, pela realização da análise química dos pós de titânio.

Ao Deptº de Engenharia Energética e Controle Ambiental do INETI-Portugal, pela realização da análise química de hidrogênio dos pós de titânio.

Ao CTA, pelo uso do forno de sinterização e pelo fornecimento dos pós de titânio.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro ao projeto do INT fundamentado na tese.

A biblioteca do INT pelos artigos técnicos solicitados ao COMUT e pela busca em base de dados realizada no âmbito da tese.

Ao INT, pela oportunidade de realização do doutorado, pelo apoio financeiro na parte experimental e pelo apoio à participação nos congressos para apresentação de trabalhos relativos a tese.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

DESENVOLVIMENTO DE REVESTIMENTO POROSO DE TITÂNIO PARA IMPLANTES CIRÚRGICOS

Marize Varella de Oliveira

Abril/2003

Orientador: Luiz Carlos Pereira

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

A presente pesquisa apresenta o desenvolvimento de metodologia de processamento de pós de titânio para a obtenção de revestimento poroso em substratos a base de titânio, utilizando técnicas de metalurgia do pó. Foram utilizados pós de titânio puro de procedência nacional e importada para a obtenção do revestimento, com a finalidade de comparar a resposta desses pós ao processamento utilizado. Os substratos para aplicação do revestimento foram amostras de titânio puro e de liga Ti-6Al-7Nb, fabricados por diferentes processos, com o objetivo de comparar a aderência dos pós à superfície das amostras. Os revestimentos foram obtidos com o pó de titânio puro e com o pó misturado com ligantes a fim de aumentar a porosidade do revestimento. Nas amostras com substrato fabricado por metalurgia do pó, que apresentaram maior rugosidade, a rota de processamento utilizada se mostrou eficaz no sentido de produzir revestimentos com diversos níveis de porosidade e boa adesão ao substrato, sob o ponto de vista microscópico. A microestrutura porosa das amostras é adequada para a utilização em enxertos e revestimentos, atendendo aos requisitos de implantes cirúrgicos para a penetração do tecido ósseo nos poros com a finalidade de criar uma forte ligação do implante ao osso.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

DEVELOPING OF A TITANIUM POROUS COATING FOR SURGICAL IMPLANTS

Marize Varella de Oliveira

April/2003

Advisor: Luiz Carlos Pereira

Department: Metallurgy and Materials Engineering

This work presents a titanium powder processing methodology for porous coatings in titanium substrates, by using powder metallurgy techniques. For coatings processing, national and imported pure titanium powders were used in order to compare the response of these powders to the methodology adopted. As substrates for coating application it was used pure titanium and Ti-6Al-7Nb cylindrical samples, produced by different processes, aiming to compare the powders adherence on the substrates surfaces. The coating processing was made with titanium powders and with the powders mixed with proper binders, in order to increase the coating porosity. Considering the substrates produced by powder metallurgy, which had higher rugosity, the processing route studied was effective in achieving a coating with good adhesion to the substrate, from a microscopical point of view. The porous microstructure produced is capable to be used in grafts and coatings, achieving the requirements for surgical implants, allowing bone ingrowth into the pores to create a strong and direct contact between implant and bone.

INDICE DE TEXTO

	Página
CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO	2
CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	
2.1 – Biomateriais	5
2.1.1 – Biocompatibilidade	6
2.1.2 – Biomateriais Metálicos	10
2.2 – Implantes Cirúrgicos	13
2.2.1 – Osteointegração	13
2.2.2 – Limpeza e Descontaminação do Implante	18
2.2.3 – Implantes Dentários	19
2.2.4 – Implantes Ortopédicos	22
2.3 – Implantes de Titânio	27
2.3.1 – Propriedades do Titânio e suas Ligas	28
2.3.1.1 – Metalurgia Física	28
2.3.1.2 – Propriedades Mecânicas	30
2.3.1.3 – Resistência à Corrosão e Biocompatibilidade	32
2.3.2 – Processos de Fabricação de Implantes de Titânio	35
2.4 – Implantes Fabricados via Metalurgia do Pó	39
2.4.1 – O Processo de Metalurgia do Pó	39
2.4.2 – Implantes Fabricados via Metalurgia do Pó	49
2.4.2.1 – Implantes com Estrutura Porosa	49
2.4.3 – Pós Metálicos	54
2.4.3.1 – Pós de Titânio	54
2.4.4 – Processamento de Pós de Titânio	57
2.4.5 – Caracterização de Implantes Sinterizados	59

2.5 – Implantes Cirúrgicos com Revestimento	62
2.5.1 – Revestimentos	64
2.5.2 – Implantes e Revestimentos Porosos	65
2.5.2.1 – Requerimentos para o Crescimento Ósseo	68
2.5.2.2 – Revestimentos Porosos - Estado da Arte	69
2.5.2.2.1 – Revestimentos Porosos Metálicos	70
2.5.2.2.2 – Efeito da Porosidade	78
2.5.2.2.3 – Processos de Fabricação	82
2.5.2.2.4 – Processamento via Metalurgia do Pó	84
2.5.2.2.5 – Caracterização de Revestimentos Porosos	87

CAPÍTULO III – MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 – Matérias Primas	91
3.1.1 – Caracterização das Matérias Primas	94
3.1.1.1 – Análise Química	94
3.1.1.2 – Determinação da Morfologia dos Pós	94
3.1.1.3 – Distribuição Granulométrica dos Pós	94
3.1.1.4 – Massa Específica Aparente dos Pós	95
3.1.1.5 – Densidade Batida dos Pós	96
3.1.1.6 – Compressibilidade dos Pós	96
3.1.1.7 – Determinação da Massa Específica dos Substratos	96
3.1.1.8 – Determinação da Rugosidade dos Substratos	97
3.1.1.9 – Determinação da Dureza dos Substratos	97
3.1.1.10 – Análise Microestrutural do Substrato	97
3.1.1.11 – Sinterabilidade dos Pós	98
3.2 – Processamento dos Pós	98
3.2.1 – Obtenção do Revestimento e de Amostras Porosas	103
3.3 – Caracterização das Amostras Sinterizadas	105
3.3.1 – Análise Química	105
3.3.2 – Análise da Superfície do Revestimento	108
3.3.3 – Análise Metalográfica	109
3.3.4 – Análise Quantitativa da Porosidade	109
3.3.5 – Determinação da Massa Específica	111

CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO	
4.1 – Caracterização das Matérias Primas	113
4.1.1 – Análise Química	113
4.1.2 – Morfologia dos Pós	114
4.1.3 – Distribuição Granulométrica dos Pós	115
4.1.4 – Massa Específica Aparente dos Pós	116
4.1.5 – Densidade Batida dos Pós	116
4.1.6 – Compressibilidade dos Pós	117
4.1.7 – Rugosidade dos Substratos	117
4.1.8 – Análise Microestrutural do Substrato	118
4.1.9 – Dureza dos Substratos	119
4.1.10 – Sinterabilidade dos Pós	120
4.2 – Caracterização das Amostras Sinterizadas	122
4.2.1 – Análise química	122
4.2.2 – Análise Macro e Microestrutural	122
4.2.3 – Análise Quantitativa da Porosidade	149
4.2.4 – Considerações sobre os Substratos	156
4.2.5 – Considerações sobre o Processamento do Revestimento	157
4.2.6 – Considerações sobre a Adesão do Revestimento	163
CAPÍTULO V – CONCLUSÕES	165
SUGESTÕES PARA A CONTINUIDADE DA PESQUISA	167
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	168

CAPÍTULO I

I. INTRODUÇÃO

No passado, quando os tecidos do corpo humano eram danificados, a única alternativa viável era a sua remoção cirúrgica, resultando em uma drástica redução na qualidade de vida do paciente com a remoção de órgãos, juntas, dentes, parte da coluna vertebral, dentre outros. Com o progresso da medicina no século passado, especialmente no campo das doenças infecciosas e vacinas, ocorreu um aumento significativo da expectativa de vida da população. O homem passou a viver mais e os idosos passaram a ter a necessidade de viver de forma ativa na terceira idade. As doenças degenerativas da população idosa passaram a receber atenção especial, aumentando a demanda por dispositivos médicos para substituir os tecidos danificados. Paralelamente, a população jovem passou a ser submetida a situações críticas principalmente devido aos desafios esportivos.

O desenvolvimento de materiais comprovadamente adequados para implantes cirúrgicos só ocorreu a partir do século 20, quando os materiais para aplicações biomédicas passaram a ganhar importância e ocorreu o crescimento do desenvolvimento de materiais para serem implantados no corpo humano. Na atualidade, existe um número significativo de biomateriais metálicos, cerâmicos, poliméricos e compósitos, como opções para utilização nos diversos campos de aplicação de implantes cirúrgicos, a exemplo da ortopedia, odontologia, cardiologia e neurologia.

O titânio é reconhecidamente o biomaterial metálico que apresenta a melhor combinação de propriedades mecânicas e biocompatibilidade, adequadas às aplicações estruturais, como no caso dos implantes cirúrgicos. O principal problema na produção de peças de titânio é o alto custo da matéria prima e do seu processamento. O advento de processos alternativos aos processos convencionais para a fabricação de produtos de titânio, como a metalurgia do pó, possibilitou a redução do custo de fabricação, através da produção de componentes com formato próximo ao do produto final. Dentre outras características, a metalurgia do pó possibilita a melhoria da homogeneidade estrutural, sendo também um processo que permite a obtenção de propriedades específicas, como a porosidade controlada.

Os aspectos críticos relacionados à fabricação de implantes cirúrgicos são a seleção do material, o processo de fabricação, o “design” e a biocompatibilidade. Esta última depende não apenas da composição química do material, mas também de aspectos da configuração superficial do implante, que por sua vez irão determinar o comportamento da interface entre o osso e o implante. A fixação do implante ao osso vem se tornando um desafio para os profissionais das áreas médica e de engenharia,

na medida que a sua eficácia aumenta a durabilidade do implante evitando uma nova cirurgia que, além de custosa, é traumatizante para o paciente. Diversas técnicas de modificação da superfície de implantes cirúrgicos foram desenvolvidas no sentido de otimizar a adesão do tecido ósseo e conseqüentemente a fixação do implante ao osso. Dentre essas, destacam-se os processos de fabricação de revestimentos para implantes que aliam características superficiais específicas do revestimento com propriedades estruturais do substrato.

Com relação à produção atual de implantes cirúrgicos no Brasil, percebe-se que o setor industrial de dispositivos biomédicos se encontra receptivo à incorporação de novos materiais e processos de fabricação, desenvolvidos através de pesquisas nacionais que, embora sejam utilizados no exterior, ainda não foram introduzidos em escala comercial no país. Por outro lado, a indústria de componentes fabricados via metalurgia do pó vem apresentando crescimento significativo incluindo cada vez mais novos produtos à sua linha convencional. Até o momento não se dispõe de dados que indiquem a existência de implantes cirúrgicos fabricados via metalurgia do pó no país, o que representa uma lacuna que provavelmente está relacionada com o reduzido número de pesquisas nessa área.

A presente pesquisa teve como objetivo o desenvolvimento de metodologia de processamento de pós de titânio puro para a obtenção de revestimento poroso em substratos a base de titânio, utilizando técnicas de metalurgia do pó. Os resultados obtidos mostraram a viabilidade do processamento de pós de titânio de procedência nacional e importada, fabricados por diferentes processos. As técnicas de fabricação utilizadas são as mesmas para o substrato e o revestimento poroso, o que facilita a sua adoção por parte de fabricantes da área de metalurgia do pó. A metodologia estudada possibilita a aplicação em implantes cirúrgicos com a finalidade de criar uma forte ligação do implante ao osso, uma vez que o revestimento com estrutura porosa permite a penetração do tecido ósseo nos poros. Os requisitos para implantes porosos, obtidos através de dados reportados na literatura, foram parâmetros determinantes no alcance de uma estrutura porosa que possa conferir uma eficaz fixação de implantes cirúrgicos.

CAPÍTULO II

II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – BIOMATERIAIS

O uso de materiais em substituição a partes de ossos com o objetivo de recuperar e restituir funções do corpo humano vem sendo reportado desde a era pré-cristã. Os materiais mais utilizados eram o cobre e o bronze, usualmente em ossos fraturados. Os implantes metálicos começaram a ser utilizados com maior sucesso a partir de 1860, quando Lister introduziu as técnicas cirúrgicas assépticas. A primeira proposta de uso de placas metálicas para a fixação de ossos é atribuída a Hansmann em 1886. Durante os 40 anos seguintes, várias pesquisas contribuíram para o desenvolvimento da cirurgia ortopédica e os usos de implantes de fixação internos tornaram-se bastante difundidos. Alguns metais e ligas como a prata, aço carbono, alumínio, latão e o cobre, não se mostravam inteiramente biocompatíveis e algumas pesquisas mostravam que diferentes materiais produziam diferentes respostas quando introduzidos no corpo humano [1].

O estudo de biomateriais é complexo e interdisciplinar envolvendo a área médica, especificamente a cirurgia ortopédica e implantodontia, bem como outras ciências como a biologia, química, bioquímica, física e engenharias. Uma série de pesquisas vem acumulando informações a respeito da interação entre os implantes e os tecidos em contato com estes componentes, para os vários materiais utilizados em diferentes aplicações clínicas. Paralelamente, vem sendo realizada pesquisa sistemática sobre a resposta dos tecidos a diferentes materiais utilizados em implantes cirúrgicos. Essas pesquisas apresentaram estudos histológicos de implantes e tecidos retirados de animais e do homem e de estudos “in vitro” de interações entre células e a superfície de implantes [2].

As enfermidades do sistema músculo-esquelético representam um impacto substancial na saúde e qualidade de vida da população. No caso de cirurgias para reparo de defeitos em grandes ossos, aproximadamente 1.230.000 fraturas são tratadas anualmente nos EUA e aproximadamente 80% desses casos requerem o uso de próteses ou enxertos. Em 1995 foram utilizadas 275.000 próteses de joelho e de fêmur nos EUA. Estima-se que o mercado de implantes ortopédicos e dentários nos EUA é da ordem de U\$ 200 milhões com um crescimento anual de 14% [3]. No Japão o número de implantes ortopédicos para substituição de juntas é da ordem de 91.000 peças/ano e vem crescendo a uma taxa de 75 peças/ano [4]. Uma estimativa para 2002 indica que o mercado global de biomateriais seja da ordem de U\$ 6 bilhões [5].

2.1.1 - Biocompatibilidade

Segundo uma definição geral oficialmente aprovada, os biomateriais são materiais utilizados em dispositivos médicos que interagem com o sistema biológico do corpo humano. São geralmente constituídos de sólidos, podendo ser do tipo vivo ou não vivo. Os materiais vivos são constituídos de enxertos de células, tecidos ou órgãos (pele, ossos, córnea, fígado, coração...) os quais são retirados de indivíduos após a morte [6].

Os implantes são dispositivos feitos de materiais não vivos cuja definição mais adequada é “qualquer dispositivo médico que é intencionalmente implantado no corpo humano abaixo da superfície da epiderme, por um período de tempo, podendo ser constituído por um ou mais biomateriais” [6]. O termo “implante cirúrgico” é freqüentemente usado para designar um implante colocado na posição desejada através de um procedimento cirúrgico. Já o termo “prótese” tem um significado mais abrangente do que “implante”, sendo definido como um dispositivo ou um conjunto deles, para reposição de um tecido, órgão ou membro do corpo humano.

O desempenho dos biomateriais é controlado por dois grupos de características: aquelas que determinam a compatibilidade do material quando inserido no corpo humano e aquelas que controlam a habilidade de um implante executar uma função específica de forma apropriada. Essas características são denominadas por biocompatibilidade e biofuncionalidade, respectivamente [7].

Um dos pré-requisitos para qualquer material ser implantado em um corpo é a biocompatibilidade, que pode ser definida como o estado de mútua existência entre o biomaterial e o ambiente fisiológico, de tal forma que ambos não produzam efeitos indesejáveis na outra parte. Segundo a definição de Willians (1987) [7], “biocompatibilidade é a habilidade de um material atuar com uma resposta apropriada no local da implantação em uma aplicação específica”.

Tanto a biocompatibilidade quanto a biofuncionalidade são fatores que interferem no sucesso de uma cirurgia para colocação de um implante. Esse sucesso é, em grande parte, determinado pela condição do paciente e pela habilidade técnica do cirurgião. Inúmeras fraturas pós-cirúrgicas ocorrem por condições fisiológicas e/ou patológicas do paciente ou erros de técnica cirúrgica. Esses fatores devem ser descartados, antes que uma fratura seja atribuída às características do material ou implante. Contudo, ocorrem inúmeras falhas em implantes que não podem ser atribuídas ao paciente e ao cirurgião. Nesses casos, tanto a biocompatibilidade quanto a biomecânica passam a ser relevantes. De uma forma geral, os fatores que afetam a

“performance” de implantes cirúrgicos em um longo período são: a técnica de fixação, a resistência ao desgaste e à corrosão e a susceptibilidade a infecção do paciente [7].

Quando um implante é inserido em um corpo humano, os principais aspectos que devem ser considerados são a influência do meio fisiológico, que pode alterar a natureza e propriedades do material, e o efeito do material do implante e de cada produto de degradação (ex. resíduos de corrosão) nos fluidos e tecidos que envolvem o implante. A ação química de fluidos fisiológicos envolve não apenas reações químicas de trocas iônicas e oxidação-redução do biomaterial, mas também a interação de um grande número de substâncias. Essas substâncias operam a um nível determinado de complexidade química, produzindo a extração seletiva de íons e o desbalanceamento físico-químico do material. As interações que ocorrem quando os materiais entram em contato com os tecidos do corpo se devem ao contato íntimo entre o biomaterial e o meio fluido, biologicamente e quimicamente ativo, muitas vezes durante um longo período de tempo [8].

Embora ocorram algumas falhas devido a fatores mecânicos, a grande maioria das causas de falhas em implantes cirúrgicos está associada com a biocompatibilidade. De uma certa forma, grande parte dos biomateriais vão sofrer degradação após a implantação, lenta ou rápida, uma vez que esse ambiente é agressivo e hostil com relação aos muitos materiais, além do fato do corpo humano ser muito bem equipado para se defender da invasão de objetos estranhos (em geral bactérias). O ambiente fisiológico é aquoso com pH em torno de 7,4 e temperatura constante de 37°C. Essa solução salina é um excelente eletrólito que facilita a ocorrência de mecanismos eletroquímicos de corrosão e hidrólise. Existe uma série de espécies moleculares nos tecidos que tem a habilidade de catalisar reações químicas ou degradar componentes externos ao corpo humano. Esses mecanismos de defesa do corpo humano, que atuam a partir de qualquer invasão, geram inflamações, que podem resultar em inchamento local e dor. No caso dos materiais não-vivos, o organismo executa um esforço muito maior, quando comparado com a invasão de bactérias, por exemplo, o que induz uma resposta inflamatória crônica [7].

Existem duas razões pela qual um material metálico pode causar irritação no tecido: corrosão eletroquímica e difusão de íons. No primeiro caso, defeitos superficiais tornam-se aparentes e no segundo caso, os íons acumulam-se no tecido adjacente ao implante. A reação do tecido na presença de íons metálicos ou micropartículas pode aparecer na forma de fibrose com sinais de inflamação, dependendo do metal ou liga em contato com os tecidos, podendo também dar origem a diferentes graus de inflamação [9].

Os materiais utilizados para a fabricação de dispositivos médicos podem ser classificados quanto a sua composição química em basicamente três classes: metais, cerâmicos e polímeros. Outra classificação refere-se ao tipo da resposta biológica que os materiais apresentam em relação aos tecidos, sendo os principais tipos: biotolerante, bioinerte e bioativo. Exemplos de materiais que se enquadram nessa classificação são apresentados na tabela 2.1 [10].

Os materiais biotolerantes são aqueles que não são necessariamente rejeitados quando implantados no tecido vivo, mas são envolvidos por uma camada de tecido fibroso (formado por células fibroblastos) em forma de cápsula. Os materiais bioinertes permitem um contato íntimo com o osso conduzindo a osteogênese (formação do osso). Os materiais bioativos permitem a formação de osso novo na sua superfície e a troca de íons com o tecido ósseo, que conduz à formação de ligações químicas ao longo da interface osso/implante. Os materiais bioinerte e bioativo são também chamados de osteocondutivos, o que significa que eles podem permitir o crescimento do osso na sua superfície [10].

Com relação às características de biofuncionalidade, os principais requisitos que se exigem dos biomateriais utilizados em implantes são a transferência de carga do osso ao implante e as características de desgaste, principalmente em implantes que constituem um conjunto, a exemplo da reposição de juntas em ortopedia [7].

Embora as forças envolvidas não sejam altas, quando comparado com muitas aplicações de engenharia, o campo de tensões é geralmente complexo devido ao número de pontos de fixação do implante nos quais as forças são exercidas a partir dos músculos. O implante perturba o modelo local de transferência de carga uma vez que se localiza adjacente ao osso, cuja estrutura está intimamente relacionada com o campo de tensões.

As propriedades de resistência à tração, compressão, impacto, cisalhamento e tenacidade à fratura são relevantes no caso de biomateriais, bem como as propriedades dinâmicas, de resistência à fadiga e fluência, uma vez que os implantes devem exercer as suas funções por um longo tempo em condições dinâmicas severas.

A rigidez pode ser definida como o produto do momento de inércia e o módulo de elasticidade ou módulo de Young (E). É uma característica de fundamental importância em implantes, uma vez que o osso possui um valor baixo de módulo de elasticidade, quando comparado com muitos materiais. É desejável que o implante possua um comportamento iso-elástico, ou seja, um módulo de elasticidade o mais próximo possível do osso a fim de prover uma adequada transferência de carga. Nas regiões do implante, onde não existe essa transferência de carga, apenas tecidos moles são produzidos, ou seja, o tecido ósseo não é formado nessas regiões [11].

Tabela 2.1 – Classificação de materiais para implantes cirúrgicos [10].

RESPOSTA BIOLÓGICA	BIOMATERIAL		
	METAL	CERÂMICO	POLÍMERO
Biotolerante	Ouro Ligas Co-Cr Aço Inoxidável Zircônio Nióbio Tântalo	----	Poliétileno Poliâmida Polimetacrilato Poli tetrafluoretileno Poliuretano
Bioinerte	Titânio Ligas de titânio	Óxido de Alumínio Óxido de Zircônio Carbono Nitreto de Silício	
Bioativo	----	Hidroxiapatita Tricalcio fosfato Tetracalcio fosfato Pirofosfato de cálcio Fluorapatita Brushita Carbono vítreo Carbono-Silício Biovidro	----

O material que possui alta rigidez em relação ao osso está sujeito ao fenômeno denominado “stress shielding” que por sua vez resulta em reabsorção do osso (“bone resorption”), enquanto que um material com baixa rigidez sob carregamento estático ou dinâmico proverá um alongamento elástico das células na vizinhança do implante, estimulando a produção de cálcio, que é o elemento básico na formação do osso. Na região do implante sujeita a tensão e deformação, a formação de osso e a reabsorção do osso são balanceadas. Um decréscimo de tensão nessa região causa reabsorção do osso, que por sua vez causa decréscimo da sua seção transversal [12].

A habilidade do osso de adaptar-se e reagir de acordo com o estado de tensões e a sua habilidade em transferir sinais mecânicos em sinais biomédicos, implica na existência de sensores de deformação internos e transdutores. Nesse

sentido, o osso humano possui propriedades individuais que dependem da idade e da saúde do paciente [12].

2.1.2 – Biomateriais Metálicos

A seleção do material a ser utilizado em implantes cirúrgicos é feita com base nas propriedades mecânicas, processabilidade (usinabilidade, conformabilidade), propriedades químicas e biocompatibilidade. Um aspecto importante dessa seleção consiste em se prever como o corpo humano irá reagir bioquimicamente na presença do material estranho. É essencial que os implantes metálicos, ao ficarem expostos aos fluidos do organismo, apresentem passivação, ou seja, em contato com o meio agressivo formem em sua superfície uma película compacta de hidróxido $M(OH)_2$ ou um óxido não permeável que previna sua dissolução [8,14].

Os recentes desenvolvimentos no campo de materiais bioativos utilizando polímeros, cerâmicos e compósitos, bem como, as perspectivas para o desenvolvimento de sistemas de materiais híbridos e engenharia de tecido não significam que os metais e ligas metálicas estejam sendo utilizados em menor proporção. Os materiais não metálicos vêm sendo introduzidos como alternativa para otimizar certas propriedades específicas, como por exemplo, a resistência à corrosão e ao desgaste, porém de uma forma geral apresentam uma combinação de propriedades mecânicas incompatível com as solicitações impostas [12].

Os metais são preferencialmente utilizados para implantes em situações que requerem uma combinação especial de propriedades mecânicas: tenacidade, ductilidade, resistência à corrosão e resistência à fadiga, aliada as características de biocompatibilidade e toxicidade. Os metais nobres utilizados no passado, como as ligas de ouro e platina, além de muito caros, não apresentam propriedades mecânicas adequadas às aplicações estruturais. Dessa forma, passou-se a escolher biomateriais metálicos passivados que são utilizados na maioria das aplicações que demandam altas solicitações mecânicas, como no caso de ortopedia e odontologia, tais como: aço inoxidável, ligas a base de cobalto, titânio puro e ligas de titânio [13].

Tanto os aços inoxidáveis como as ligas à base de cobalto, são amplamente usados e geralmente reconhecidos como biomateriais aceitáveis. Contudo, o titânio e suas ligas têm sido utilizados preferencialmente em aplicações nos ramos de cirurgia maxilofacial, odontológica, neurológica e cardiovascular, bem como em áreas tradicionais como a ortopédica, o que é um indicativo da sua superioridade em relação aos outros biomateriais. A principal vantagem do titânio é a excelente biocompatibilidade e resistência à corrosão. A liga Ti-6Al-4V se destacou durante

muitas décadas pôr possuir a melhor combinação de propriedades físicas, mecânicas e resistência à corrosão no conjunto de todos os biomateriais metálicos [13].

Por volta de 1930, foi patenteada uma liga para uso dentário denominada “Vitallium”, bem como a técnica para fundição dessa liga. A composição química original (30%Co-7%W-0,5%C), foi modificada posteriormente substituindo-se o tungstênio por molibdênio em um percentual de 5%. Foi verificada uma expressiva adoção dessa liga pelo setor odontológico, que nessa ocasião experimentava uma série de ligas metálicas em substituição ao ouro. Nessa mesma época, o aço inoxidável começava a ser utilizado para implantes em cirurgias ortopédicas, embora não tenha sido reconhecido como material ideal. Isso suscitou a procura por materiais alternativos [13].

Em 1938, a liga Vitallium foi introduzida na área ortopédica através do componente acetabular para implante femoral. Entretanto, foi observado desde o início da sua aplicação em ortopedia que os implantes femorais fabricados a partir de ligas Co-Cr fundidas tinham a tendência de falhar por fadiga, de maneira similar aos implantes de aços inoxidáveis. Embora o desempenho dessas ligas, na ocasião, fosse considerado satisfatório, ambos possuíam desvantagens, sendo o aço inoxidável suscetível à corrosão e o Vitallium de difícil fabricação devido à sua baixa ductilidade. As pesquisas realizadas com a finalidade de caracterizar essas ligas quanto à corrosão identificaram a presença de trincas de fadiga, ocasionadas por corrosão sob fadiga em meios salinos. A nucleação dessas trincas esta relacionada, principalmente, com imperfeições estruturais tais como, porosidade de fundição, grãos e carbeto de grande tamanho [8]. Posteriormente observou-se que o cobalto produz efeitos similares aos elementos níquel e cromo, como a formação de compostos metálicos que se acumulam nos rins, fígado e pâncreas com potencial efeito carcinogênico [14].

O fato de muitos cirurgiões documentarem falhas em implantes fabricados a partir das ligas a base de cobalto deu origem à pesquisas por novos materiais e processos alternativos. A utilização do titânio como biomaterial teve início na década de 1940, numa época em que os materiais utilizados para implantes ortopédicos eram o aço inoxidável e a liga Co-Cr-Mo/Vitallium. Na década de 1950, uma série de pesquisas para avaliação da biocompatibilidade das ligas utilizadas em implantes mostrou que o titânio era mais bem tolerado pelo tecido adjacente do que os outros dois materiais e que havia uma tendência de crescimento do osso em contato com o implante de titânio. Em 1951, Levental implantou vários metais em tecidos moles e duros de coelhos e confirmou a excelente tolerância dos tecidos ao titânio, além do fato de que o material apresentava propriedades mecânicas adequadas. Embora o titânio possuísse as características de baixo peso (60% em relação ao aço), boas

propriedades mecânicas, alta resistência à corrosão, resistência à alta temperatura e boa conformabilidade, a sua maior desvantagem estava no custo elevado, sendo nessa ocasião utilizado apenas em aplicações onde os outros materiais não atendiam os principais requisitos [8].

Pesquisas realizadas por Clarke e Hickman em 1953 mostraram uma adequada resistência do titânio à corrosão. Em 1961, Simpson começou a utilizar pratos de titânio para cranioplastia e tubos para o sistema digestivo, devido à sua biocompatibilidade e resistência ao suco gástrico. Embora o titânio puro já estivesse sendo utilizado comercialmente com sucesso, foi constatado que o material possuía propriedades mecânicas inferiores aos materiais alternativos. Considerando-se que as ligas de titânio possuem resistência à corrosão semelhante ao titânio puro e propriedades mecânicas superiores, essas ligas passaram a ser introduzidas como material ideal para implantes. Pesquisas com ligas de titânio resultaram na produção de várias ligas com mesma resistência à corrosão e melhores propriedades mecânicas do que o metal puro. Contudo persistiam dúvidas quanto ao uso de materiais não conhecidos devido aos problemas toxicológicos potenciais associados ao uso do alumínio e do vanádio [8]. O desenvolvimento de ligas de titânio ocorreu principalmente para atender a demanda por implantes ortopédicos com maior biocompatibilidade e propriedades mecânicas adequadas às altas solicitações impostas, os quais serão apresentadas no item 2.3.

A grande maioria dos implantes ortopédicos temporários para fixação de ossos fraturados é fabricada a partir de aços inoxidáveis, sendo os aços austeníticos com Cr, Ni e Mo os mais indicados. A utilização de aços inoxidáveis fundidos é limitada devido ao tamanho de grão grosseiro e composição química heterogênea, que deterioram as propriedades mecânicas e a resistência à corrosão do material. O aço AISI 316 L, muito utilizado no Brasil, vem sendo substituído pelo AISI 316 LVM [15/6] que apresenta melhores propriedades devido à fabricação a vácuo que reduz o nível de impurezas. Os aços inoxidáveis geram fragmentos de compostos organometálicos a base de Cromo e Níquel que são tóxicos e alergênicos e tendem a se acumular em diversas partes do corpo: (fígado, rins, útero e ossos, pulmão, sistema digestivo). Também o Cobalto em ligas Co-Cr, utilizadas em implantes dentários, vem causando reações alérgicas. No caso da utilização do aço inoxidável e de ligas Co – Cr como implante ortopédico permanente, ainda comum em certos países, a alta incidência de falhas em implantes relacionada com defeitos de fabricação e causas clínicas, vem trazendo como consequência a substituição dos implantes permanentes por ligas de titânio [14,16].

2.2 – IMPLANTES CIRÚRGICOS

Para que uma cirurgia de colocação de implante seja bem sucedida o implante deve estar integrado com o tecido adjacente com o mínimo de inflamação possível e deve possuir suficiente estabilidade para cumprir a função a que se destina. O comportamento das células e tecidos é influenciado pelas características químicas e físicas da superfície do implante, bem como pela estabilidade mecânica do implante. Além desses fatores, a interação entre as células e o implante pode também ser influenciada pela técnica cirúrgica, local da implantação, tipo de tecido, carga inicial e grau de micromovimento do implante.

2.2.1 – Osteointegração

O termo “osteointegração” foi definido por Branemark [17] como sendo a conexão direta, estrutural e funcional do osso estruturado e vivo com a superfície de um implante submetido a uma carga funcional. A osteointegração permite uma eficiente transferência de tensões do implante ao osso e implica na ausência de movimento relativo na interface osso/implante. No caso de existência de ligação química entre o implante e o osso o deslocamento na interface é restrito as distâncias atômicas. Para que ocorra a osteointegração de um implante permanente é necessário que atenda aos seguintes pré-requisitos: propriedades adequadas do material, configuração superficial atrativa para a deposição do osso (superfície osteofílica), ocorrência de estabilidade primária durante o período de cicatrização e carregamento de forças adequado durante esse período [18].

Com relação a biocompatibilidade, o material deve resistir aos ataques degradativos ou corrosivos por fluidos fisiológicos, não deve alterar a composição eletrolítica do tecido; não deve interferir com o mecanismo de defesa do organismo, não deve promover qualquer trauma sangüíneo, não deve modificar a natureza das proteínas do plasma ou conduzir à formação de carcinomas (tumores). Quanto as propriedades do material, os constituintes devem ser resistentes o suficiente para suportar as solicitações sem ocorrência de desprendimento do implante, fadiga ou fratura catastrófica durante o tempo de vida estimado do material e por fim, deve ser capaz de ser fabricado na configuração desejada [18].

Quanto às configurações superficiais, relacionadas ao “design” e acabamento do implante, é sabido que algumas configurações tanto no caso de implantes ortopédicos quanto dentários (ex. implantes com e sem rosca), podem favorecer a adesão/contato celular. O acabamento superficial do implante também influencia

significativamente a adesão celular. No caso de implantes com superfície rugosa, o osso geralmente cresce na direção das pequenas reentrâncias, promovendo uma forte ligação entre o implante e o osso. Esse tipo de superfície, além de promover o crescimento do osso dentro das reentrâncias, também permite que as tensões sejam transferidas do implante para o osso. Testes “in vivo” (testes histológicos realizados após a implantação em animais ou seres humanos) mostram que o aumento da rugosidade superficial aumenta a força de adesão, quando comparadas com superfícies mais lisas. O acabamento superficial também influencia o desempenho quanto à corrosão [18].

Inicialmente, a seleção de materiais para implantes era influenciada pelas suas características de resistência mecânica e resistência à corrosão. A microtopografia superficial era uma característica do processo de fabricação, que diferia entre os fabricantes mesmo para implantes de aplicações idênticas. Embora diversos estudos tenham documentado as diferenças de microtopografia da superfície de implantes e uma série de pesquisas tenha sido realizada até então para modificação da superfície, os efeitos da adesão celular e organização tecidual ainda são desconhecidos em grande parte [19].

Para materiais que são implantados junto ao osso sem utilização de materiais para aumentar a sua aderência, a exemplo dos cimentos, é importante que a formação do osso ocorra com maior velocidade possível, o que aumenta a “performance” do implante em um período relativamente longo. As propriedades da superfície influenciam na interação do implante com o sistema biológico, na medida em que a formação do osso é ajustada pelas seguintes características da superfície: composição, energia superficial, microtopografia e rugosidade [20].

Além das propriedades mecânicas, físicas e químicas, os implantes devem mostrar estabilidade além de não induzir alterações no tecido adjacente ao implante. As características da superfície são parâmetros relevantes para avaliar a biocompatibilidade do implante. Uma série de mecanismos produz propriedades químicas na superfície substancialmente diferentes do que aquelas observadas no material que constitui o implante (“bulk”): contaminação superficial, orientação molecular, reações químicas superficiais (ex. oxidação), rugosidade, composição e espessura da camada de óxido superficial. Essas propriedades não podem ser avaliadas a partir das propriedades do material do implante. Nesse sentido vem ocorrendo um avanço nas pesquisas para caracterização superficial de implantes [21].

Diversos estudos evidenciaram que para a eficácia da implantação é necessário estabelecer uma interface mecanicamente sólida com completa interação entre a superfície do material e o tecido ósseo e ausência de tecido fibroso na

interface. Microcavidades e nanocavidades que possuem o tamanho das células (1 – 100 μm) e de proteínas (1 – 10 nm), respectivamente, podem ser interligadas mecanicamente ao tecido, proporcionando a osteointegração do implante [20,22].

A rugosidade superficial pode ser caracterizada pela forma e dimensão das irregularidades. O grau de interligação mecânica do osso aumenta com a rugosidade da superfície. Uma superfície lisa apenas transmite forças compressivas, apresenta pouca resistência ao cisalhamento e não apresenta resistência a forças de tração. Uma superfície com baixa rugosidade (< 10 μm), possui maior resistência ao cisalhamento do que uma superfície lisa. Contudo, a adesão celular requer ligações químicas ou microporosidade (1 – 50 μm) ou macroporosidade (100 – 500 μm), sendo que com a macroporosidade ocorre crescimento do osso dentro dos poros. Embora a rugosidade superficial em escala micrométrica apresente alguma retenção devido ao crescimento ósseo, estudos “in vitro” indicam que a macrorugosidade também influencia a função das células, a deposição da matriz óssea e a mineralização do osso, na medida em que as células são sensíveis as características superficiais do implante [1].

Estudos comparativos de implantes de titânio com diferentes valores de microrugosidade superficial ($S_a = 0,83 - 2,11 \mu\text{m}$) foram realizados através de implantação em coelhos a fim de determinar a rugosidade superficial ótima. Os resultados indicaram que a rugosidade superficial na faixa de $S_a = 1,0 - 1,5 \mu\text{m}$ apresenta a melhor resposta do osso com excelente fixação do osso ao implante e ausência de sinais de inflamação. Esses dados confirmam “in vivo” os resultados de pesquisas com ensaios “in vitro”, que demonstraram que as células do osso são rugofílicas, respondendo positivamente à rugosidade com uma maior deposição e mineralização do tecido ósseo. Uma das prováveis explicações para esse fenômeno é o fato dessa faixa de rugosidade promover o estímulo do tecido ósseo através das solicitações mecânicas, com conseqüente crescimento do osso, enquanto que no caso da rugosidade em nível mais elevado as células passam a reconhecer a superfície com se fosse lisa. No caso de superfícies com macroporosidade (poros acima de 50 μm) que permitem o crescimento ósseo dentro dos poros, o ideal é a combinação dessa macroporosidade com uma microporosidade (poros da ordem de 1,0 – 1,5 μm) para promover a adesão celular [18].

A nível celular é sabido que as células e proteínas respondem a microtopografia da superfície, influenciando o formato, orientação, adesão e proliferação das células. A primeira fase da interação da célula com o material envolve a adesão e o espalhamento das células. O termo adesão está relacionado com

eventos que ocorrem em curto prazo, como as ligações físico-químicas entre as células e o material que envolve forças iônicas, forças de Van der Wals e eventos que ocorrem a longo prazo, envolvendo moléculas biológicas (ex. células, proteínas). A qualidade dessa primeira fase irá influenciar a capacidade da célula de proliferar em contato com o implante [20,22].

Os efeitos da microtopografia e rugosidade superficial do implante na osteointegração podem ser avaliados a partir de ensaios “in vivo” de duas formas diferentes: análise histomorfométrica, onde a quantidade de contatos osso/implante é medida em percentagem de área de superfície e biomecanicamente, através da medição da resistência ao cisalhamento da interface osso/implante ou remoção por torque. A partir desse tipo de avaliação, vários estudos demonstraram que as superfícies rugosas apresentam maior estabilidade do que as superfícies lisas, devido ao aumento da área de contato implante/tecido. Um outro aspecto observado é o fato das células reconhecerem certos tipos de configuração superficial do material (ranhura, entalhe, poro, pite, coluna, aresta) para realizarem a sua adesão, orientação e migração, no caso dessas configurações apresentarem uma faixa de tamanho inferior ao tamanho das células [19,20,22].

Foi observado que esse efeito depende também do tipo de célula em contato com o implante. Células do tipo osteoblastos (células do tecido ósseo) apresentam altos níveis de adesão em superfícies rugosas com relação a superfícies polidas, preferencialmente em poros com diâmetro da ordem de 200 a 400 μm [23]. Em contrapartida, os fibroblastos (células do tecido conjuntivo, ex. gengiva, músculos...) e as células epiteliais (células da pele, mucosa, vasos...) aderem preferencialmente em superfícies polidas. Nesse caso o implante fica encapsulado por um tecido conjuntivo fibroso não aderente no lugar de tecido ósseo. Quanto maior a espessura dessa cápsula menor é a biocompatibilidade do implante. É sabido que as células epiteliais e fibroblastos se localizam preferencialmente ao longo de linhas na superfície do material (ex. material usinado) através de um processo chamado guia de contato (“contact guide”) [20,22].

Tanto as características morfológicas da superfície do implante, quanto a sua composição química influenciam diretamente na adesão do implante. Superfícies lisas, superfícies curvas ou rugosas geram diferentes áreas de contato com biomoléculas e células, dependendo das dimensões das irregularidades superficiais apresentarem dimensões da mesma ordem das células. Diferentes áreas de contato produzem perturbações e tipos de ligação distintas com as células, que por sua vez irão afetar a sua função. As diversas técnicas para aumento da rugosidade superficial também podem alterar a composição química da superfície, alterando a estabilidade química e a

reatividade da superfície, produzindo diferentes tipos de ligação com as biomoléculas [19,20].

Após a cirurgia, a superfície do implante inicialmente entra em contato com um ambiente que é composto predominantemente por moléculas de água. A natureza da interação entre os átomos da superfície do implante e as biomoléculas é crítica para a resposta do sistema biológico. O primeiro evento que ocorre é a adsorção de água e íons hidratados (Cl^- , Na^+ , Ca^{2+} ...) sendo que a camada hidratada formada possui espessura de alguns nanômetros. A figura 2.1 ilustra a interface entre o tecido e um implante de titânio em escala macroscópica visível ao olho humano (figura 2.1a) e em nível de escala molecular (figura 2.1b e 2.1c). Na ilustração o implante de titânio é coberto com uma camada de óxido de aproximadamente 2 a 5 μm de espessura. Adjacente a camada de óxido existe uma película de biolíquido (figura 2.1b), que contém água, íons e biomoléculas (ex. moléculas de proteína), que são substâncias essenciais para a sobrevivência e construção dos tecidos. A magnitude dessa interação é da ordem de 1 nm (figura 2.1c), que é muito menor do que a dimensão das células. As células interagem com a camada de biomoléculas e a água que fica aderida a superfície do material, cuja natureza e propriedades são determinadas pelas características superficiais do material (composição química, rugosidade...). A resposta celular é determinada pela natureza da dessa camada de biomoléculas e vice-versa [2].

Ao contrário do efeito na osteointegração, as superfícies rugosas apresentam menor resistência à corrosão do que superfícies muito polidas [24,25]. Nos metais autopassivados como o titânio, a superfície é protegida por uma camada estável de óxido. Contudo, um estudo sobre implantes de titânio com superfície rugosa ou usinada comprovou o ataque corrosivo. Os autores sugeriram que as irregularidades superficiais podem fraturar durante o carregamento mecânico, deixando o metal reativo exposto ao oxigênio e íons cloreto, formando compostos que causam ataque corrosivo da superfície e danificam os tecidos [19].

Os implantes para reposição de juntas ortopédicas (artroplastia) e os implantes dentários apresentam muitas características em comum, tais como os materiais, as configurações superficiais e a necessidade de estabilização primária. Os implantes dentários apresentam uma complicação adicional devido ao contato com a mucosa, que aumenta o risco de infecção. Nos implantes para juntas ortopédicas, um dos principais problemas é o fato das superfícies articulares serem submetidas a desgaste e os fragmentos resultantes podem causar reações que conduzem a perda do implante. A resposta dos tecidos a essas duas categorias de implantes é modificada pela estrutura do osso adjacente. Os implantes para juntas ortopédicas são suportados preferencialmente pelo osso trabecular, enquanto que nos implantes dentários da

mandíbula, parte do implante é ancorado no osso compacto e outra parte pelo osso trabecular e pelo osso medular. Essas diferenças influenciam profundamente os aspectos histológicos da osteointegração em todos os estágios [18].

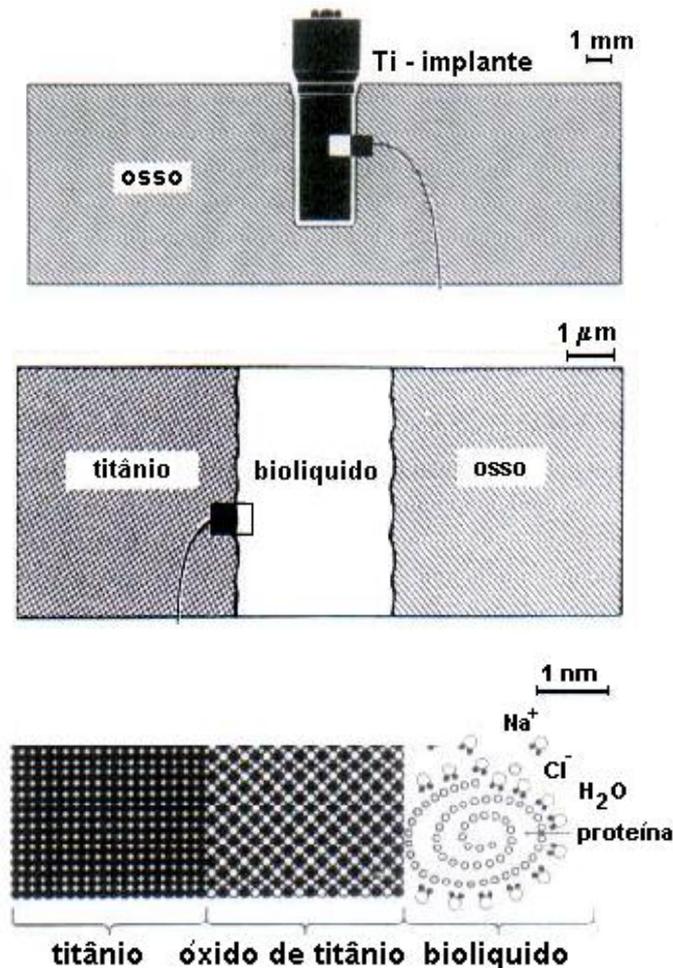


Figura 2.1 – Interface entre um implante de titânio e o osso em diferentes magnitudes: a – escala macroscópica; b – escala ao nível da célula e do tecido; c – escala a nível atômico e molecular [2].

2.2.2 – Limpeza e Descontaminação do Implante

A influência dos contaminantes da superfície dos implantes sobre a biocompatibilidade, mesmo quando em baixos percentuais ainda é desconhecida. Várias pesquisas foram realizadas a fim de analisar a influência do acabamento superficial do implante na biocompatibilidade e osteointegração. Uma vez que ainda não existe consenso sobre o nível de contaminação aceitável e identificação dos

elementos mais prejudiciais, recomenda-se que a superfície seja isenta de impurezas ou com o mínimo possível de contaminação superficial [26]

A contaminação superficial de implantes pode ter origem no processo de fabricação, no manuseio do implante com ferramentas inadequadas durante a cirurgia ou na falta de profilaxia após a cirurgia. No caso de implantes fabricados por usinagem o resfriamento das ferramentas de corte, feito com líquidos a base de óleos com composições variadas, muitas vezes deixam a superfície do implante contaminada. Após a usinagem são indicados banhos químicos para descontaminação da superfície, que podem modificar as características morfológicas da superfície como a rugosidade, a composição e espessura da camada de óxidos (ex. titânio) e a energia superficial. São indicados os procedimentos discriminados na norma ASTM F86-91 (“Standards Practice for Surface Preparation and Making of Metallic Surgical Implants”) e ASTM B 600-74 (“Standard Recommended Practice for Decaling and Cleaning Titanium and Titanium Alloy Surfaces”) [26].

Mesmo pequenas concentrações de impurezas, poderão alterar as propriedades superficiais do óxido, particularmente os elementos que possuem ação catalítica. A camada superficial de óxido de titânio apresenta uma alta tendência a reagir com substâncias contaminantes orgânicas e inorgânicas do ar e de soluções aquosas. A variação local da composição química poderá também induzir à ocorrência de corrosão galvânica, uma vez que, em muitos casos, análises da superfície de implantes dentários indicaram níveis de contaminação com hidrocarbonetos e outros elementos tais como C, Ca, P, N, Na, Si e Pb. A presença de carbono é geralmente causada por uma camada absorvida composta predominantemente de hidrocarbonetos originados do ar, bem como pela preparação e manuseio do material [27,28].

A remoção das impurezas em implantes pode ser feita por meio de imersão em solução alcalina ou ácida ou por meio de técnicas eletrolíticas, que permitem remover uma fina camada com tensões residuais e melhorar o acabamento superficial. No caso da limpeza por meio mecânico emprega-se o jateamento abrasivo para remover as impurezas de usinagem e a camada heterogênea de óxido, seguido de limpeza em ultrassom e autoclave [26,27].

2.2.3 – Implantes Dentários

Os materiais que constituem o dente são similares aos do osso e interagem continuamente com os fluidos fisiológicos existentes na boca, que contém espécies iônicas biológicas, bem com os lipídios, sacarídeos e proteínas. O comportamento dessas espécies localizadas na superfície de um material pode afetar tanto o material

quanto o sistema biológico local [20]. Dentre os diversos tipos de implantes, os implantes dentários tem que atender as mais críticas exigências, devido ao fato de estarem em contato com três tipos de tecidos diferentes: o osso alveolar (osso cortical), o ligamento periodontal (tecido conectivo) e a gengiva (tecido epitelial). A parte do implante em contato com a gengiva sofre ataque químico, devido aos ácidos dos alimentos e as bactérias, que são espécies de células simples cuja adesão e proliferação nas superfícies de sólidos ocorrem através de processos similares ao das células de tecidos, porém apresentam um efeito danoso. Além disso, os implantes dentários sofrem o desgaste por abrasão, o carregamento de forças e torque. Essas forças que atuam na interface osso/implante podem ser de tração, cisalhamento e/ou compressão [10].

De acordo com dados da literatura [29,30], as primeiras tentativas para implantação de raízes de dentes artificiais ocorreram no início do século 20 por Greenfield, utilizando pinos de ouro e platina acoplados a dentes de porcelana. Posteriormente, Venable e Struck experimentaram uma série de parafusos feitos de ligas fundidas. Em 1939, Strock inseriu o primeiro implante dentário em forma de parafuso de liga Co-Cr-Mo. Esse modelo foi seguido pelo implante intraósseo com macro-perfurações para estimular o crescimento do osso dentro dos orifícios. Porém o uso de implantes dentários só apresentou um rápido crescimento quando Branemark, iniciou na década de 60 o desenvolvimento de um sistema para integrar no osso da mandíbula um implante intraósseo a base de titânio puro com rosca e formato de uma raiz de dente. Os materiais mais utilizados atualmente para implantes dentários são o titânio e as ligas de titânio [20,30].

Atualmente os implantes dentários funcionam como suporte de próteses dentárias fixas ou removíveis. Existe uma larga variedade de formas e desenhos, sendo que os aspectos morfológicos tridimensionais mais importantes são: a presença ou ausência de rosca, a presença de macro e microirregularidades e o formato do implante. Muitos outros tipos de implantes foram estudados a partir do sistema de Branemark, a maioria dos quais apresentando uma configuração superficial com rosca produzida por usinagem, cuja finalidade é maximizar o contato inicial e aumentar a área superficial do implante, aumentando a sua estabilidade e favorecendo a dissipação da tensão interfacial [10]. Esse formato apresenta a vantagem de fácil fabricação por fundição e usinagem, porém apresenta as seguintes desvantagens: requer um tempo longo sem funcionamento para que a osteointegração seja bem sucedida com colocação em dois estágios; deve ser ancorado no osso cortical, que proporciona uma resistência adequada às forças aplicadas. Esse fator é importante

considerando-se que um implante dentário pode ser submetido a forças compressivas de mastigação de até 1000 N (\cong 102 kgf) [31].

Como conseqüência da necessidade de ancoragem no osso cortical, o implante deve ser suficientemente longo para a sua fixação, principalmente no caso de implantação na mandíbula, enquanto que a dificuldade no maxilar é o fato de possuir osso com baixa qualidade e menor densidade do que na mandíbula. Muitos pacientes não possuem uma adequada altura do osso, ou suficiente qualidade óssea para suportar implantes rosqueados. Esses fatores podem ocasionar a fratura do implante, conforme documentado por diversos autores [32,33]. Outra desvantagem desses implantes, particularmente os que apresentam superfícies usinadas, é o fato de apresentarem baixa resistência ao esforço de torção que age no sentido de deslocamento do implante no ato da implantação. Os tratamentos para aumento da rugosidade da superfície das roscas e a própria seleção da geometria da rosca podem contribuir para otimizar esse comportamento [32,34]. As figuras 2.2a e 2.2b apresentam implantes dentários fabricados por diferentes processos [35,36].

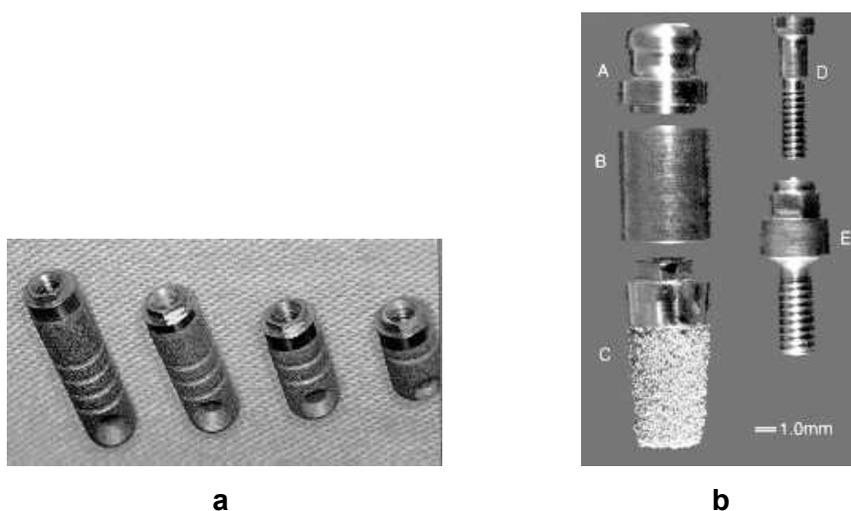


Figura 2.2 – a – Parte de implante dentário de titânio com revestimento poroso fabricado pela técnica “plasma spray” (Serson Implant/Brasil) [36]; b – Implante dentário de liga Ti-6Al-4V com revestimento poroso na raiz, fabricado via metalurgia do pó [32].

Dentre os implantes intraósseos sem rosca existem os seguintes tipos: com revestimento poroso produzido pelas técnicas de “plasma-spray” ou técnicas de metalurgia do pó e com superfície modificada por tratamentos de jateamento abrasivo (TiO_2 , Al_2O_3 , sílica), ataques com soluções ácidas ou anodização, com a finalidade de aumentar a rugosidade superficial [10]. Os revestimentos porosos apresentam a desvantagem, com relação aos implantes com superfície modificada, de necessitarem

de equipamentos mais sofisticados que encarecem o produto. Além da rugosidade média, também a micromorfologia da superfície é relevante para a osteointegração do implante, a qual varia de acordo com o processo de fabricação, podendo conter sulcos alinhados no caso de implantes usinados e cavidades ou poros de diversos formatos em processos como o plasma-spray ou metalurgia do pó [19].

2.2.4 – Implantes Ortopédicos

Nos seres humanos as juntas sinoviais de quadril e joelhos são estruturas complexas e delicadas capazes de funcionar sob condições críticas. A sua performance se deve a combinação da cartilagem articular, um tecido conectivo que cobre o osso e envolve a junta, e o fluido sinovial, um líquido nutriente secretado na área da junta. Apesar dessas características, as juntas humanas apresentam a tendência de sofrer doenças e inflamações degenerativas que resultam em dor e rigidez. Os processos degenerativos mais comuns são a artrite reumatóide e a osteoartrite, que afetam em algum nível cerca de 90 % da população com idade acima de 40 anos [3].

O osso possui uma estrutura complexa sendo um tecido conectivo que consiste de feixes empacotados de fibras de colágeno, que contém muitos pequenos cristais de um mineral de composição similar a hidroxiapatita, os quais são unidos através de uma matriz amorfa. Os três componentes que constituem o osso possuem uma subestrutura ultrafina e a relação entre as fases é o fator principal que controla as propriedades do osso. Esses tecidos são constituídos não apenas das fases descritas, mas também de interstícios vasculares e poros macroscópicos com quantidade e natureza variável [37].

As juntas são submetidas à solicitação mecânica severa com tensões cíclicas da ordem de 1 a 3 milhões de ciclos por ano. No caso da junta de quadril, por exemplo, as forças que atuam são da ordem de 3 a 6 vezes o peso do corpo [38]. Os dados da tabela 2.2 indicam que aparentemente o osso é pouco resistente às solicitações impostas e também que existe uma grande diferença na resistência do osso com e sem fase orgânica [39]. Porém, o tecido ósseo saudável tem a capacidade de se auto-reparar por meio da contínua absorção e reposição de tecido, além do controle muscular e lubrificação adequada da junta. Esses fatores combinados permitem que o conjunto resista aos ciclos de fadiga impostos. O equilíbrio é destruído se a junta for danificada irreparavelmente, seja através de um trauma, seja devido a uma doença degenerativa.

Os casos mais críticos se referem aos pacientes com idade acima de 65 anos que sofrem de dores crônicas em juntas como joelho e quadril devido à artrite degenerativa e tem dificuldades de andar, pacientes com movimentos limitados devido a lesões que ocorrem na prática esportiva e pacientes com tumores devido a câncer ósseo. Nesses casos, a prática médica tem indicado a cirurgia para reposição da junta deteriorada, artroplastia, que consiste no tratamento cirúrgico que substitui todas superfícies naturais degeneradas por uma nova junta composta por materiais artificiais, alcançando o alívio da dor e otimizando a mobilidade da junta. As juntas artificiais também podem ser utilizadas para reposição de juntas de dedos, ombro e pulso. A degradação que ocorre nos implantes artificiais “in vivo”, resulta em vida útil menor do que das juntas naturais, devido principalmente às altas taxas de desgaste e conseqüentemente aos efeitos biológicos adversos dos fragmentos resultantes do desgaste na fixação do implante. Nesses casos, é necessária a realização de revisão cirúrgica que geralmente é mais complicada do que a cirurgia inicial [3].

Tabela 2.2 – Características do osso humano [39]

OSSO	ESTRUTURA	RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO (MPa)	RESISTÊNCIA À TRAÇÃO (MPa)	MÓDULO DE YOUNG (GPa)
Osso humano	Poros de 10 a 20 μm	150	130	9 - 17
Osso humano sem fase orgânica	Poros de 10 a 20 μm	40	6	7 - 17

A artroplastia vem melhorando a qualidade de vida de milhares de pessoas nos últimos 25 anos. A primeira cirurgia para reposição completa de junta ocorreu em 1938 por Wiles [40], utilizando componentes acetabular e femoral de aço inoxidável fixados ao osso através de parafusos. Pouco tempo depois [37] Haboush realizou o mesmo tipo de cirurgia utilizando a liga Vitallium (Co-Cr). Em 1960 Charnley [40] introduziu a técnica do uso do cimento polimetil-metacrilato em cirurgia ortopédica, para fixação do conjunto de implantes. Esse procedimento foi considerado um avanço, na medida em que a camada de cimento entre o implante e o osso permitia uma melhor transferência de carga implante/osso, reduzindo a dor e restaurando a funcionalidade da junta por maiores períodos de tempo, quando comparado com a técnica de fixação anterior.

A primeira implantação de titânio puro em cirurgia ortopédica ocorreu em 1951 [8] para fixação de fraturas ósseas através de placas e parafusos. Ao mesmo

tempo, as empresas Zimmer GB, Down Bross e Sivah, fabricaram os primeiros implantes de titânio comerciais: placas, parafusos e implantes femorais. Em 1970 o titânio puro foi substituído pela liga Ti-6Al-4V “extra low intersticial – ELI”, utilizada para aplicações aeroespaciais.

A partir de 1980, foram introduzidas novas ligas criadas especificamente para aplicações biomédicas, como a Ti-5Al-2,5Fe nas condições fundida e conformada e Ti-6Al-7Nb, que apresentavam propriedades similares a liga Ti-6Al-4V, porém com ausência do vanádio, que é um elemento considerado tóxico, cujo acúmulo do seu óxido pode acarretar anemia, hematúria, policitemia e distúrbios no sistema respiratório [41]. Posteriormente, um outro grupo de ligas de titânio com a introdução dos elementos Mo, Zr, Fe, Ta, Pd, Sn, foi desenvolvido especificamente para implantes ortopédicos a fim de otimizar a biocompatibilidade e reduzir o módulo elástico, aproximando o material da condição do osso [3,8]. O desenvolvimento atual de reposição de juntas ortopédicas vem ocorrendo no sentido de otimizar a ligação interfacial e transferência de carga entre os vários componentes. A integridade interfacial implante/osso depende de uma combinação de fatores: nível e distribuição de tensões, restauração do tecido ósseo, reação do tecido ósseo ao implante, trauma cirúrgico e movimento relativo entre o osso e o implante.

No que se refere às propriedades mecânicas e de superfície do conjunto de implantes e revestimentos que compõe uma reposição de junta, a resistência ao desgaste exerce papel preponderante no sucesso da implantação. As juntas naturais são lubrificadas de forma eficiente pela combinação de cartilagem com fluido sinovial, que conferem baixos coeficientes de fricção. A reprodução desse tipo de lubrificação é difícil em juntas constituídas por materiais sintéticos, não havendo garantia da presença de fluidos lubrificantes.

A combinação de um óxido cerâmico extremamente duro com um polímero e um metal ou liga, geralmente proporciona baixos coeficientes de fricção e baixas taxas de desgaste. O sistema metal-metal não é ideal devido ao alto desgaste dos dois componentes sob tensão, que resulta em fragmentos, podendo causar reação nos tecidos. Atualmente as juntas artificiais consistem nas seguintes partes: componente acetabular (em forma de copo) à base de polímero ou cerâmico (ex. polietileno de alto peso molecular, alumina), esfera cerâmica ou metálica (ex. ligas a base de Co-Cr e titânio, alumina ou zircônia) fixada em uma haste metálica (ex. ligas de titânio) [40]. A figura 2.3 mostra um desenho esquemático dos componentes para reposição de junta femoral com fixação através de cimento [40] e as figuras 2.4a e 2.4b ilustram respectivamente implantes ortopédicos para reposição de juntas com revestimento poroso parcial e um implante femoral de liga de titânio com revestimento poroso

parcial, cedido pelo Hospital de Trauma Ortopedia – RJ (HTO) após ter sido retirado de paciente em cirurgia de revisão.

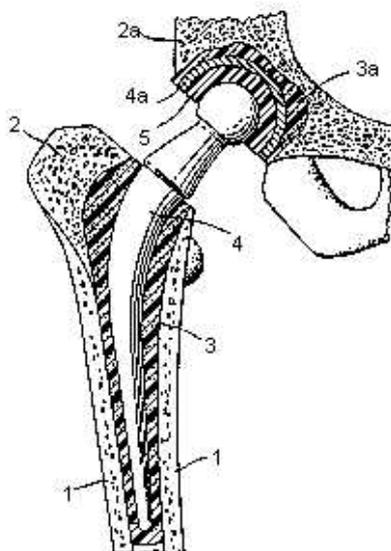


Figura 2.3 – Componentes para reposição de junta femoral com fixação através de cimento: 1 – osso cortical, 2 e 2a – osso “trabecular”, 3 e 3a - cimento, 4 – implante femoral metálico, 4a – suporte metálico do componente acetabular, 5 – componente acetabular [40].



a



b

Figura 2.4 – Implantes ortopédicos para reposição de juntas com revestimento poroso parcial: a – fabricados pela empresa Astro Met, Inc. [42]; b – retirado em cirurgia de revisão.

Os implantes de articulações ou implantes com mobilidade, compostos de diferentes materiais produzem diferentes tipos de partículas e íons, provenientes do desgaste abrasivo (ex. metálicas, cerâmicas e poliméricas). Esse material na forma fragmentada pode induzir múltiplas reações teciduais inflamatórias e imunológicas além da degradação do osso, que pode causar a desestabilização e o descolamento

ou modificação da posição do implante. Para a completa avaliação da quantidade dessas partículas e íons no corpo humano, são colhidas amostras do sangue, urina, plasma, unha, cabelo e tecidos adjacentes ao implante. É importante observar que não se deve confundir os elementos metálicos com os óxidos, sais e orgânico-complexos que apresentam diferentes efeitos do metal quanto ao seu potencial tóxico [14].

De uma forma geral as partículas de materiais polímeros e cerâmicos não apresentam efeitos adversos e as partículas pequenas e irregulares são mais ativas apresentando um efeito mais nocivo do que as partículas maiores e regulares. As partículas oriundas da liga Co-Cr-Ni, são continuamente dissolvidas no organismo e formam precipitados a base de compostos organometálicos. Já as partículas provenientes do titânio e suas ligas, são formadas por elementos não tóxicos oriundos da camada de óxido e por íons de óxido de titânio, os quais são considerados insolúveis e biologicamente inertes. Após o desgaste, a camada passivadora de óxido se recompõe em alguns milissegundos, prevenindo a formação de compostos não óxidos [14].

2.3 – IMPLANTES DE TITÂNIO

O titânio e suas ligas vêm sendo largamente utilizados para implantes cirúrgicos, principalmente quando é necessária uma combinação de propriedades especiais, tais como: alta relação resistência/peso, alta resistência à corrosão e alta resistência mecânica. A biocompatibilidade do titânio é excelente, sendo considerado um metal inerte. Possui baixas taxas de liberação de íons metálicos, o que significa alta estabilidade química no corpo humano. A concentração normal de titânio nos seres humanos é de 0,2 ppm e a toxicidade clínica em tecidos é observada com concentrações da ordem de 2000 ppm. Como consequência, o material não apresenta tendência para causar reações celulares adversas ou reações no tecido adjacente ao implante, aumentando a sua vida útil [14].

As propriedades mecânicas do titânio comercialmente puro e suas ligas permitem aplicações no campo da odontologia, ortopedia, neurologia e cardiologia. O titânio comercialmente puro é usado em enxertos da face e crânio, devido à sua boa conformabilidade e em implantes dentários, substituindo a raiz do dente onde a coroa é fixada.

As primeiras ligas comerciais para implantes dentários e para implantes ortopédicos para reposição de juntas (joelho, perna, ombro, cotovelo e maxilar) foram as ligas Ti-6Al-4V (ASTM F136-84/F 620-87/F 1108-88), Ti-6Al-4Nb (ASTM F 1295-92, ISSO 832-11) e Ti-5Al-2,5Fe (ISO 5831-10) [43/22, 44/23]. Um outro grupo de ligas de titânio foi desenvolvido com o objetivo de aumentar a biocompatibilidade do titânio, reduzir o módulo elástico e otimizar as propriedades mecânicas: Ti-30Nb, Ti-13Nb-13Zr, Ti-30Ta, Ti-35Nb-5Ta-7Zr, Ti-12Mo-6Zr-2Fe, Ti-15Mo-5Zr-3Al, Ti-15Mo-5Zr-5Sn, Ti-15Mo-3Nb-3O, Ti-15Zr-4Nb-2Ta-0,2Pd e Ti-15Sn-4Nb-2Ta-0,2Pd. Dentre essas ligas, a liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr apresenta a maior biocompatibilidade e o menor módulo elástico, 50 GPa. Os elementos Zr, Nb e Ta são considerados não-tóxicos e não alergênicos e são adicionados para aumentar a resistência à corrosão e biocompatibilidade da liga [3,16].

Em cirurgias ortopédicas para fixação ou reposição de ossos ou juntas, tanto as ligas a base de Co-Cr como o titânio puro e as ligas de titânio são amplamente empregados. Do ponto de vista da biocompatibilidade, a ordem de preferência tem sido Ti e suas ligas, seguido da liga Co-Cr-Mo. Quanto ao aço inoxidável, a tendência é que esse material não seja mais utilizado em implantes permanentes, apenas em implantes temporários [13].

No caso de implantes ortopédicos, a escolha do material depende muito do local da implantação e do implante em questão. Para juntas com altas solicitações de

cargas, como joelhos e quadril, os metais são os materiais indicados. Tanto o titânio puro quanto às ligas de titânio são utilizados em situações onde a prótese está em contato com o osso, sendo o material preferido em relação aos demais devido à sua baixa densidade. Porém, quando a reposição da junta é completa e os dois implantes deslizam entre si sob tensão, os produtos resultantes de desgaste devem ser reduzidos ao mínimo. Nesse caso o titânio, devido à sua baixa resistência ao desgaste por deslizamento, é utilizado em próteses em contato com o polietileno, que apresentam boa resistência ao desgaste.

Nos implantes dentários intra-ósseos e reconstrução mandibular, existe a dificuldade de se atingir uma resposta adequada do tecido adjacente ao osso, além da complexidade das formas a serem reconstruídas. De acordo com as solicitações requeridas para essa aplicação, tanto a rigidez quanto à resistência mecânica são importantes. O titânio vem sendo escolhido para essas aplicações, devido principalmente à sua boa biocompatibilidade. Podem ser listadas como aplicações os implantes intra-ósseos do tipo lamina de expansão, grampo mandibular, enxertos de retenção óssea e placas de fixação interna extra-oral e facial. Em cirurgia cardiovascular as principais aplicações são as válvulas para o coração, caixa de marca passo e suporte de bateria de Ti puro e parafusos de ligas de titânio [13].

2.3.1 – Propriedades do Titânio e suas Ligas

2.3.1.1 – Metalurgia Física

O titânio ocupa 0,6% da crosta terrestre, em grande parte na forma dos minerais, rutilo (TiO_2) e ilmenita (FeTiO_3). É um elemento de transição situada no grupo IV da tabela periódica. Pode formar compostos bivalentes, trivalentes e tetravalentes e apresenta alguma semelhança com o silício, formando titanatos isomorfos como os silicatos. Essa característica de valência variável é típica dos elementos de transição, pois possuem orbitais internos incompletos [45].

O metal puro apresenta baixa densidade ($4,5 \text{ g/cm}^3$ a 25°C), intermediária entre o alumínio ($2,7 \text{ g/cm}^3$) e o ferro ($7,8 \text{ g/cm}^3$) e cerca de 60% menor do que a densidade do aço. A possibilidade de aumento de resistência mecânica por processos de conformação, modificação de elementos de liga e tratamentos térmicos faz com que as ligas de titânio alcancem alta relação resistência/massa específica [45].

Com relação à sua estrutura, o titânio existe sob mais de uma forma cristalina: estrutura hexagonal compacta (HC) em temperatura ambiente até $882,5^\circ\text{C}$, denominada a fase alfa (α); estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), denominada

por fase beta (β), que se transforma em 882,5°C. A fusão do metal ocorre a 1672°C. A tabela 2.3 apresenta as principais propriedades físicas do titânio puro [46].

Tabela 2.3 – Propriedades físicas do titânio puro [8].

TITÂNIO PURO	
Número atômico	22
Peso atômico	47,90
Estrutura cristalina	Alfa: hexagonal compacta (<850°C) Beta: cúbica de face centrada (>850°C)
Cor	Cinza escuro
Densidade	4,51 g/cm ³
Ponto de fusão	1700°C
Equilíbrio sólido/líquido	1750°C
Ponto de ebulição	3600°C
Resistência a tração	35 Ksi min
Módulo de elasticidade	14,9.10 ⁶ psi
Módulo de elasticidade Young	107GN/m ² (3)
Coeficiente de expansão térmica	9.10 ⁻⁶ /°C
Resistividade elétrica	47,8Wcm
Propriedades Magnéticas	Paramagnético
Calor específico a 15°C	0,52 kJ/kg K
Calor de fusão	419 kJ/kg
Calor de transformação	67 kJ/kg
Condutividade térmica	17W/mK (temp. ambiente)
Temperatura de transformação $\alpha - \beta$	885°C
Coeficiente de expansão térmica (20 a 200°C)	9.10 ⁻⁶ K ⁻¹

O titânio comercialmente puro agrupa-se em diferentes classes, cuja principal diferença se refere à quantidade de oxigênio e ferro presentes, especificados pelas normas ASTM B 265, B 338 e B 367. A tabela 2.4 apresenta a classificação comercial do titânio puro, com relação ao teor dos elementos químicos. As classes de maior pureza, ou seja, com menores quantidades de elementos intersticiais, possuem resistência, dureza e temperatura de transição mais baixa. Os elementos intersticiais

com raio atômico pequeno como o oxigênio, hidrogênio e o nitrogênio, alteram significativamente as propriedades do titânio [45,46].

Tabela 2.4 - Classificação comercial do titânio puro, de acordo com as normas ASTM B 265, B 338 e B 367 [46].

DESIGNAÇÃO ASTM	RESISTÊNCIA À TRAÇÃO MPa	N (MAX.)	C (MAX.)	H (MAX.)	Fe (MAX.)	O (MAX.)
Grau 1	290 – 410	0,03	0,10	0,015	0,20	0,18
Grau 2	390 – 540	0,03	0,10	0,015	0,30	0,25
Grau 3	460 – 590	0,05	0,10	0,015	0,30	0,35
Grau 4	540 – 740	0,05	0,10	0,015	0,50	0,40

O aquecimento do titânio puro ao ar resulta na sua oxidação e no endurecimento devido à formação de soluções sólidas intersticiais, como resultado da difusão desses elementos. A formação de uma fase α endurecida por esses elementos na camada externa da amostra, reduz a resistência à fadiga e a ductilidade, elevando a dureza e a resistência mecânica [45].

O titânio puro é unifásico, formado pela fase α , e por isso não pode receber tratamento térmico para melhoria das propriedades mecânicas. A adição de elementos de liga altera significativamente a microestrutura do titânio puro. Elementos como o Al, O e N aparecem como estabilizadores da fase α (aumentam a temperatura de transição da fase β , expandindo a região de fase α), enquanto os elementos V, Mo, Fe, Cr, e Mn estabilizam e expandem a região de fase β , que é estável a altas temperaturas. Os elementos Sn e Zr não promovem estabilidade de fase, mas possuem extensa solubilidade nas fases α e β , atuando como forte endurecedor das ligas. De acordo com o tipo e quantidade de elementos as ligas de titânio podem ser classificadas quanto à sua estrutura cristalina em: alfa/ α , “near” alfa/ α , alfa/ α – beta/ β , “near” beta/ β e beta/ β [45].

2.3.1.2 – Propriedades Mecânicas

O titânio e suas ligas são amplamente utilizados como materiais estruturais em diversos setores industriais como o aeroespacial, automobilístico, extração de metais, químico, farmacêutico, naval, joalheira e equipamentos esportivos. Por ser um metal

não magnético apresenta coeficiente de expansão térmica inferior ao aço e alumínio. O Módulo de Young para o titânio puro na temperatura ambiente é 107 GPa, sendo pequeno quando comparado ao valor do aço inoxidável (200 GPa) ou da liga cobalto-cromo (200 a 230 GPa). O limite de fadiga do titânio comercialmente puro é bem definido com a curva S-N, cujo limite de fadiga é 10^7 ciclos [8,45].

Apesar do considerável sucesso conseguido com o titânio comercialmente puro, este material em algumas aplicações não possui uma combinação de propriedades mecânicas adequada, comparado aos outros biomateriais metálicos, a exemplo do aço inoxidável. As ligas de titânio, porém, possuem propriedades mecânicas superiores e aparentemente a mesma resistência à corrosão, sendo que as suas propriedades mecânicas dependem essencialmente dos elementos de liga adicionados.

Os materiais usados nos implantes devem apresentar propriedades compatíveis com os tipos de solicitações em serviço, além de boa resistência à corrosão, biocompatibilidade e resistência ao desgaste. As propriedades mecânicas mais importantes do titânio e suas ligas para uso em implantes são a resistência mecânica, resistência ao escoamento, ductilidade, módulo de elasticidade e resistência à fadiga. As tabelas 2.5 e 2.6 mostram as propriedades mecânicas do titânio puro fundido (ASTM F 67-89), da liga Ti-6Al-4V fabricados por fundição (ASTM F1108-88) e por conformação mecânica (ASTM F136-840) e de outras ligas de titânio [3,41].

Tabela 2.5 – Propriedades mecânicas do titânio comercialmente puro na condição de chapa laminada [41,46].

TITÂNIO	LIMITE DE ESCOAMENTO 0,2% (MPa)	RESISTÊNCIA A TRAÇÃO (MPa)	DUREZA (Vickers)	ALONGAMENTO (%)*	REDUÇÃO DE ÁREA (%)*
Grau 1	200	290 – 410	120	30	35
Grau 2	250	390 – 540	150	22	30
Grau 3	320	460 – 590	170	18	30
Grau 4	390	540 – 740	200	16	30

*Valores mínimos

Tabela 2.6 – Propriedades mecânicas do titânio puro e ligas de titânio [3,41].

MATERIAL	MÓDULO DE YOUNG GPa	LIMITE DE ESCOAMENTO (0,2%) MPa	RESISTÊNCIA MECÂNICA MPa	ALONGAMENTO (%)	REDUÇÃO DE ÁREA (%)
Titânio puro	102 – 104	170 – 485	240 – 550	15 - 24	25 – 30
Ti-6Al-4V Fundido	110 – 114	825 – 869	895 – 930	6 – 10	20 – 25
Ti-6Al-4V Conformado	101 – 110	795 – 875	860 – 965	10 – 15	25 - 45
Ti-6Al-7Nb	114	880 – 950	900 – 1050	8 – 15	25 - 45
Ti-5Al-2,5Fe	115	895	1020	15	35
Ti-13Nb-13Zr	80	836 – 908	973 – 1037	10 – 16	70 - 84
Ti-12Mo-6Zr-2Fe	74 – 85	1000 – 1060	1060 – 1100	18	40
Ti-15Mo-5Zr-3Al	75	838	852	25	48
Ti-12Mo-5Zr-5Sn	80	1000	1010	18	56
Ti-35Nb-5Ta-7Zr	55	547	596	19	68

2.3.1.3 – Resistência à Corrosão e Biocompatibilidade

A biocompatibilidade de materiais metálicos implantados depende da estabilidade química e eletroquímica da superfície da camada de óxido do metal. Essa camada formará uma interface com tecidos moles e estruturas ósseas. O corpo humano é um ambiente composto de uma solução salina oxigenada que contém proteínas. Nesse sentido, uma alta resistência à corrosão é requerida para os implantes cirúrgicos porque, em geral, os fluidos corpóreos são sais clorídricos que têm pH de 7,4 até a faixa ácida, correspondente aos ácidos orgânicos e outros componentes. Nesta faixa, o titânio não é suscetível à corrosão [11].

A seleção de biomateriais metálicos com resistência à corrosão foi feita no passado adotando-se metais nobres como o ouro, platina, prata e suas ligas. Devido ao alto custo desses materiais e propriedades mecânicas não compatíveis com várias aplicações, esses materiais não são utilizados normalmente como materiais estruturais, embora o ouro e a prata sejam usados com frequência em odontologia.

Os metais passivados constituíam em alternativas viáveis e passaram a ser cada vez mais utilizados em aplicações biomédicas. Dentre os três metais que são fortemente passivados, alumínio, cromo e titânio, o alumínio é bastante usado para

fins biomédicos, sendo a sua baixa toxicidade atribuída a baixa solubilidade do Al_2O_3 . Contudo, é sabido que a alta concentração de alumínio no cérebro está associada ao mal de Alzheimer. O cromo é um elemento altamente alergênico assim como o níquel, e a sua toxicidade dependem do seu estado de oxidação, sendo o cromo com valências III e VI, considerado carcinogênico. Por esse motivo, o cromo vem sendo gradativamente substituído como elemento majoritário em ligas para aplicações biomédicas, sendo ainda usado em teores até 18% no aço inoxidável e nas ligas à base de cobalto. Nesse sentido, a melhor escolha como biomaterial dentre os metais autopassivados é o titânio, tanto puro quanto como elemento majoritário em ligas [47].

Embora os materiais nobres, ou passivados, sejam selecionados pela sua resistência à corrosão, quando implantados no corpo humano irão sofrer uma lenta remoção de íons da superfície, devido às variações locais e temporárias de microestrutura e do meio ambiente. Mesmo um metal fortemente passivado irá apresentar uma taxa finita de difusão de íons através da camada de óxido e existe a possibilidade de dissolução dessa camada [11,30]. Os esforços que levam ao dobramento de implantes, as deformações devido aos esforços de fadiga, o desgaste e a abrasão, podem levar a ruptura desse filme passivo, expondo as camadas de metal localizadas abaixo do filme de óxido. Além da perda de resistência mecânica causada pela corrosão de implantes, os produtos de corrosão podem produzir uma série de efeitos fisiológicos adversos. A sensibilidade do corpo aos produtos metálicos de corrosão e fragmentos devido ao desgaste pode gerar reações alérgicas, particularmente no caso dos metais níquel e cromo [30].

Tanto o titânio puro quanto às ligas de titânio são considerados materiais passivos que possuem alta resistência à corrosão em meios oxidantes, sendo essa característica uma das principais razões para o sucesso dos implantes de titânio. Essa passividade não depende do cromo e do níquel, que são elementos considerados tóxicos para o corpo humano, ao contrário de outros biomateriais metálicos como os aços inoxidáveis e as ligas Co-Cr. O filme de óxido passivo estável na sua superfície do titânio previne a introdução de produtos de corrosão no tecido adjacente ao implante. O óxido se forma espontaneamente em ar imediatamente (em 10^{-9} ms) até atingir a espessura de 2 a 10 nm e pode ser reconstruído quando danificado em meio fluido fisiológico, na temperatura do corpo humano. Em alguns processos de fabricação a exemplo da usinagem, a temperatura superficial é elevada podendo ser produzida uma espessura muito maior [24,48].

Os óxidos estequiométricos do titânio são o TiO , TiO_2 , Ti_2O_3 e Ti_3O_4 , acrescidos de ligações de dois tipos de hidroxilas. O óxido TiO_2 é o mais abundante na natureza e existe em três formas cristalinas, anatase (tetragonal), rutilo (tetragonal) e

brookita (ortorrômbico). O mais comum e também o mais estudado é o rutílio [20]. A camada de TiO_2 possui uma alta constante dielétrica e propriedades isolantes, o que favorece um contato íntimo entre o material e os tecidos em contato com o implante [24,43].

O titânio é considerado como o metal não nobre mais resistente à corrosão em fluídos fisiológicos. Apresenta uma grande imunidade contra o ataque da maioria dos ácidos minerais e clorídricos presentes no corpo humano. Torna-se suscetível à corrosão apenas em soluções concentradas de alguns ácidos, particularmente os ácidos clorídrico, sulfúrico, fosfórico, oxálico e fórmico, além de soluções contendo o íon fluoreto. Alguns autores acreditam que o contato direto entre o osso (osteointegração) e o implante é possível apenas se o material em contato com o osso é não-metálico. Nos implantes de titânio devido à camada de óxido que é formada instantaneamente (exceto em condições de alto vácuo), o metal nunca é exposto aos tecidos adjacentes ao implante. Dessa forma, o titânio quando utilizado em implantes pode ser visto como um material cerâmico e não metálico, embora a sua osteointegração dependa também de outros fatores, conforme abordado no item 2.1 deste capítulo [18].

As aplicações do titânio e suas ligas incluem uma grande variedade de soluções aquosas e em uma extensa gama de temperaturas, sem que ocorra a dissolução da camada de óxido. Apresenta também um excelente desempenho em contato com soluções de íon cloreto e em meios salinos. O titânio é um metal altamente reativo e instável em relação ao seu óxido em presença do ar e da água. Esta alta reatividade faz com que o metal seja muito resistente à corrosão na maioria dos ambientes aquosos. Devido à sua baixa taxa de corrosão, ocorrem pequenas perdas de peso da camada de óxido, após longos períodos de exposição em soluções aproximadamente neutras. De uma forma geral é observada uma pequena quantidade de titânio nos tecidos adjacentes ao implante, sendo que essa contaminação não é considerada significativa e não resulta em reações adversas [24,48].

No que se refere à sua toxicidade, o titânio é encontrado apenas residualmente nos tecidos animais e vegetais, mesmo sendo amplamente distribuído na crosta terrestre. O titânio puro e muitas de suas ligas não apresentam toxicidade e via de regra possui boa compatibilidade com o corpo humano. Pode ser usado em uma ampla faixa de soluções aquosas e sobre uma ampla faixa de temperaturas sem sofrer dissolução significativa.

Os tipos de corrosão por pite/frestas, por fadiga e por “freeting”, não são observados no titânio e suas ligas, da mesma forma que a corrosão galvânica, na qual o titânio não sofre ataque em contato com os outros metais, mas estes metais podem

sofrer corrosão em contato com o titânio. Com relação à corrosão sob tensão, este fenômeno não ocorre no titânio puro, mas as suas ligas são relativamente susceptíveis ao trincamento em alguns meios, embora não tenham sido reportadas falhas em implantes cirúrgicos de ligas de titânio através deste mecanismo [7].

A camada passivadora de óxido interfere diretamente nas propriedades de desgaste do titânio, principalmente no desgaste causado pelo deslizamento de duas superfícies em contato. Estudos em implantes de titânio para avaliação do deslizamento entre duas superfícies de mesma composição indicaram valores de coeficiente de fricção inferiores a outras combinações metálicas. Quando o implante é submetido a baixas cargas e baixas velocidades de deslizamento, a camada de óxido permanece intacta. Contudo, sob cargas elevadas, a camada de óxido é rompida provocando o contato metal/metal, soldagem à frio e descamação das superfícies, acompanhado de alta taxa de desgaste. Como os lubrificantes não são eficientes em contato com o titânio, para otimizar suas características tribológicas são realizados tratamentos superficiais, como a anodização, o endurecimento da superfície por difusão intersticial (ex. níquel e carbono), “flame spray” de metais (ex. molibdênio) e revestimentos de compostos cerâmicos (ex. TiO_2 e TiN). Alguns desses tratamentos podem reduzir a resistência à fadiga e afetar a resistência à corrosão do material [7].

2.3.2 – Processos de Fabricação de Implantes de Titânio

A utilização de metais em implantes cirúrgicos é restrita a um limitado número de composições, que além de serem materiais resistentes e dúcteis, são suficientemente resistentes à corrosão e biocompatíveis. Contudo, falhas de implantes metálicos vem sendo documentadas devido a causas relacionadas com as propriedades dos materiais e/ou processos de fabricação. Essas ocorrências levaram à introdução de novos métodos de processamento para a fabricação de implantes metálicos [49]. No caso do titânio e suas ligas, as limitações estão diretamente relacionadas com as dificuldades no processo de fundição dessas ligas, que são atribuídas à alta temperatura de fusão e alta reatividade do titânio com os gases da atmosfera e com os materiais dos recipientes de fusão. O titânio possui alta afinidade aos gases oxigênio, nitrogênio e hidrogênio, além de alta reatividade aos metais, produzindo compostos intermetálicos.

A adição de elementos de liga específicos permite a redução do ponto de fusão do processo de fundição convencional e reduz significativamente o risco de contaminação. Porém as ligas resultantes geralmente formam uma rede de intermetálicos que pode fragilizar o material. A composição em muitos casos é

heterogênea, necessitando conformação mecânica, a fim de refinar a estrutura do grão e quebrar fases secundárias [50,51]. Os componentes forjados e usinados de titânio e sua ligas são apropriados para muitas aplicações industriais, porém não são economicamente viáveis para peças de extrema complexidade. Muitos implantes cirúrgicos possuem configurações intrincadas, o que requer alta precisão dimensional associada com a alta integridade estrutural do implante.

Essa extrema dificuldade de fabricação do titânio e suas ligas incentivaram o desenvolvimento de uma série de técnicas, tais como; consolidação de pós, conformação superplástica, forjamento isotérmico, “difusion bonding” e fundição de precisão. As técnicas consideradas economicamente viáveis para fabricação de implantes cirúrgicos de formas complexas são a fundição de precisão e a metalurgia do pó.

Fundição

O processo de fundição é o método mais simples e econômico, quando comparado com os outros processos de fabricação, e no caso de alguns metais e ligas é o único método tecnicamente viável de obter formas sólidas complexas. As duas características mais importantes da fundição são: simplicidade técnica com que se podem produzir formas complexas com a maioria dos metais e a natureza economicamente competitiva do processo quando comparado com outros métodos alternativos. O processo pode ser utilizado para ligas com alto coeficiente de encruamento cuja conformação mecânica é difícil e custosa, necessitando de vários tratamentos térmicos. É também utilizado para formas complicadas onde a usinagem seria difícil e antieconômica [49].

A estrutura do material fundido de uma forma geral é do tipo zoneada, heterogênea em composição ao longo da seção transversal da peça, variando significativamente entre as regiões com baixa concentração de soluto e as regiões interdendríticas ricas em soluto. Para homogeneizar esta estrutura pode ser realizado um tratamento de recozimento, sendo que as temperaturas utilizadas são altas e os tempos longos, havendo a necessidade, em muitos casos, de conformação mecânica antes do recozimento para otimizar os parâmetros de tratamento. Esse procedimento resulta em composições mais homogêneas, porém as heterogeneidades químicas ainda persistem no produto final. Outro defeito comum é a porosidade residual que, quando grosseira pode ser extremamente prejudicial às propriedades mecânicas do material. Esta porosidade pode ter origem nos gases liberados durante o processo de solidificação, na contração do material que ocorre durante a solidificação nas regiões

interdendríticas e devido ao deficiente escoamento do líquido para regiões do molde. Para eliminar esse defeito pode ser utilizado como etapa final o processo de compactação isostática a quente “HIP - Hot Isostatic Pressing”, em temperaturas elevadas e por prolongados períodos de tempo.

Conformação Mecânica

O titânio e as ligas de titânio são transformados em produtos semiacabados convencionais, como o forjamento, laminação, estampagem, dobramento etc... Esses processos envolvem a deformação mecânica do material fundido, a fim de eliminar defeitos residuais e otimizar as propriedades mecânicas. No caso de conformação a frio, a redução da ductilidade durante o processo pode causar trincamento como consequência de deformação plástica local excessiva, sendo necessário tratamento de recozimento intermediário. Essas dificuldades fazem com que o processo de conformação à quente seja o mais utilizado, devido principalmente à menor carga aplicada e ao menor risco de trincamento do material, que conduz a um menor limite de escoamento e maior ductilidade do material. Contudo o aquecimento do titânio deve ser feito em atmosfera neutra ou levemente oxidante a fim de evitar a introdução de gases no material [49].

Os materiais conformados mecanicamente podem apresentar heterogeneidades tanto no que se refere à estrutura quanto às propriedades mecânicas. Isso se deve à anisotropia e fatores como: grau de deformação e taxa de resfriamento depois do recozimento, que variam significativamente entre regiões de componentes de grande tamanho.

Metalurgia do Pó

Um dos problemas na produção de peças de titânio é o seu alto custo, que inclui o custo da matéria prima, das etapas de processamento e conformação mecânica (forjamento, laminação) e das operações de acabamento (usinagem, tratamento térmico, etc.). As técnicas de metalurgia do pó (MP) se incluem no grupo técnicas “near net shape” que vem sendo utilizadas para a fabricação de diversos componentes industriais a base de titânio, especificamente na indústria aeroespacial. O principal desafio está na economia de matéria prima, uma vez que muitas das aplicações não demandam produção em larga escala [51]. O detalhamento das técnicas de metalurgia do pó é apresentado no item 4.

As técnicas da metalurgia do pó vêm se mostrando atrativas para a fabricação de implantes cirúrgicos à base de titânio e suas ligas. Apresentam a vantagem do

refinamento da microestrutura obtido através do controle do tamanho das partículas de pó. Como consequência, a resistência mecânica, a ductilidade e a resistência à corrosão são simultaneamente otimizadas. As outras vantagens relativas da metalurgia do pó também se aplicam para a fabricação de implantes tais como: mínima perda de material, alta produtividade e fácil automação, controle exato da composição química, baixa temperatura de processamento, fabricação de peças de formas complexas com redução ou ausência de operações complementares (ex. usinagem) e excelente acabamento superficial [49,51].

2.4 – IMPLANTES FABRICADOS VIA METALURGIA DO PÓ

2.4.1 – O Processo de Metalurgia do Pó

A metalurgia do pó é um processo de fabricação de peças metálicas, que consiste basicamente na mistura de dois ou mais tipos de pós, seguido de configuração através de compactação da mistura de pós em ferramental apropriado. Posteriormente é feito o tratamento de sinterização, que ocorre sob condições controladas em temperatura abaixo do ponto de fusão do metal base, para promover a ligação entre as partículas. O produto formado é chamado de produto sinterizado e pode ser submetido a uma série de operações complementares para obtenção do produto final.

Ao contrário das técnicas de fusão, a metalurgia do pó trabalha em temperaturas relativamente inferiores ao ponto de fusão dos materiais, favorecendo a sua aplicação no processamento dos metais e ligas com alto ponto de fusão. Tem também contribuído para a aplicação de materiais multifásicos como os materiais compostos de matriz metálica, por exemplo, onde a dispersão de partículas cerâmicas em uma matriz metálica, resulta em eficiente forma de aumentar a resistência mecânica, especialmente em condições de elevada temperatura [52].

O crescimento da metalurgia do pó nas últimas décadas foi influenciado por uma série de fatores, tais como o aperfeiçoamento dos processos de produção de pós-metálicos, resultando em materiais mais diversificados, em relação as suas características físicas e químicas e produção de novas ligas. Também ocorreu o aperfeiçoamento de prensas e fornos para processamento dos pós, a introdução de novas técnicas de compactação, o desenvolvimento de ligas não ferrosas e ligas ferrosas especiais, como os aços inoxidáveis e aços rápidos e uma melhor compreensão do usuário de produtos sinterizados sobre as vantagens de utilizá-los para substituir materiais produzidos pelas técnicas metalúrgicas convencionais [52].

Apesar do desenvolvimento de novos materiais nos últimos anos e de novos processos no campo da metalurgia do pó, o processo convencional da metalurgia do pó que envolve as etapas de mistura, compactação e sinterização, continua sendo dominante na indústria. O maior segmento em termos de volume de peças e vendas é o de pós de ferro e aço e o usuário predominante desses produtos é a indústria automobilística. Estima-se que em praticamente todos os setores industriais são utilizados produtos sinterizados. A tabela 2.7 mostra as principais aplicações de componentes sinterizados e os respectivos setores industriais [53].

Tabela 2.7 – Principais aplicações de componentes sinterizados [52].

APLICAÇÃO	SETOR INDUSTRIAL
Componentes estruturais	automobilístico, eletrodomésticos, escritório
Materiais porosos	química, nuclear, automobilística, implantes
Materiais refratários	química, nuclear, militar
Materiais de fricção	aeronáutica, automobilística
Ligas magnéticas	comunicação, automobilística
Superligas	química, aeronáutica, bélica
Aços inoxidáveis	química, automobilística, aeroespacial, eletrodomésticos
Contatos elétricos	elétrica, eletrônica, automobilística
Aços rápidos	mineração, transformação, metalúrgica, nuclear
Ligas de alumínio	automobilística, aeroespacial, bélica, escritório
Biomateriais	ortopedia, odontologia, neurologia, cardiologia
Metal duro	mineração, conformação mecânica, metalurgia do pó

A forma de especificação de peças fabricadas via metalurgia do pó vem sofrendo modificações ao longo dos anos. Inicialmente, os componentes do pó eram selecionados pelo seu custo. Mais recentemente, a base para escolha da metalurgia do pó como processo de fabricação, tem sido a melhoria em qualidade, homogeneidade estrutural e propriedades, além da alta produtividade e custo atrativo [53].

Na medida em que a metalurgia do pó é em grande parte dos casos um processo utilizado em substituição a outros processos metalúrgicos, muitas das peças sinterizadas foram projetadas para outros processos. Há 20 anos atrás essa substituição era sempre vantajosa, na medida que a metalurgia do pó apresentava rotas simples e os preços de venda de componentes industriais eram, de uma forma geral, baseados no custo de usinagem. O quadro atual mudou significativamente, uma vez que os materiais são fabricados através de rotas de metalurgia do pó mais complexas e são vendidos ao preço de mercado [52].

Os principais processos que competem com a metalurgia do pó são a fundição, usinagem de pré-formas, forjamento de precisão e moldagem por injeção. A especificação de qualquer um desses processos para a fabricação de um componente deve considerar alguns critérios básicos, tais como: quantidade e preço da matéria

prima, consumo de energia, investimento inicial em equipamentos e qualidade do produto final. No caso de escolha do processo de metalurgia do pó convencional (compactação uniaxial/sinterização), uma outra condição essencial é a fabricação de ferramentas de compactação (matrizes e punções) que deve ser de alta precisão, uma vez que as tolerâncias da peça a ser produzida e a vida útil das ferramentas dependem da habilidade com que são fabricadas [52].

Com relação à qualidade dos componentes, inúmeras experiências bem sucedidas mostraram que as propriedades mecânicas de peças fabricados via metalurgia do pó podem ser equivalentes ou superiores quando comparadas com as peças fabricadas por outros processos. Para a adequada especificação do processo de fabricação de um componente e a eventual substituição de um processo metalúrgico convencional pela metalurgia do pó é importante o conhecimento dos principais aspectos técnicos e econômicos que diferenciam esses processos. Estão listadas abaixo as principais vantagens e desvantagens do processo, que podem ser consideradas na escolha do processo de fabricação. Embora as desvantagens estejam em menor quantidade, em alguns casos podem limitar a aplicação do processo [52].

Vantagens

- Processo de alta produtividade e fácil automação, principalmente quando é utilizada a compactação uniaxial;
- Controle exato da composição química do material, com possibilidade de obtenção de peças com alta pureza;
- Utilização de pós metálicos e/ou não metálicos como matéria prima, permitindo a associação de metais com materiais não-metálicos para a formação de compósitos;
- Utilização de praticamente 100% das matérias primas, com mínima perda de material;
- Homogeneidade estrutural e de propriedades, principalmente nos produtos fabricados a partir de pós pré-ligados (ex. aços rápidos e aços inoxidáveis);
- As temperaturas de sinterização são baixas, em relação a outros processos, com utilização de fornos de concepção simples e com menor consumo de energia;
- Possibilidade de produzir peças com formas complexas e definitivas sem necessidade de usinagem posterior, com conseqüente redução de custos em relação aos processos convencionais;

- Única técnica que permite a obtenção de produtos com porosidade controlada (ex. filtros, mancais e buchas autolubrificantes, implantes cirúrgicos porosos).
- Possibilidade de obtenção de materiais que não podem ser obtidos por outros processos, a exemplo dos metais duros e dos metais refratários, que possuem elementos com grande diferença de pontos de fusão;
- Excelente acabamento superficial das peças, com estreitas tolerâncias dimensionais.

Desvantagens

- Para que o processo seja competitivo, devido ao alto custo inicial do ferramental, a produção deve ser em grande escala;
- Com a utilização de compactação isostática, a produtividade pode ser mais baixa do que outros processos metalúrgicos convencionais;
- Limitação da forma da peça, devido à necessidade de extração da peça a partir de uma matriz rígida, mesmo no caso de compactação uniaxial existe limitação na confecção do molde;
- Limitação do tamanho da peça, que deve ser projetada de acordo com a capacidade da prensa utilizada.

O processamento convencional da metalurgia do pó consiste em três etapas básicas; mistura, compactação e sinterização. A figura 2.5 mostra um fluxograma da rota convencional da metalurgia do pó e caracterização dos produtos sinterizados. Muitas vezes uma ou mais operações complementares são necessárias, tais como; re-compressão, re-sinterização, forjamento, cunhagem, infiltração, impregnação, tratamento térmico, tamboreamento, usinagem, galvanoplastia e ferroxidação [53].

Mistura e Homogeneização

É a operação em que dois ou mais componentes (pós) são intimamente misturados a fim de se obter uma distribuição homogênea dos mesmos. Os lubrificantes podem ser adicionados ao pó nessa etapa, com o objetivo de reduzir a força requerida para a ejeção na etapa posterior de compactação e reduzir o atrito entre os pós e a ferramenta de compactação [53].

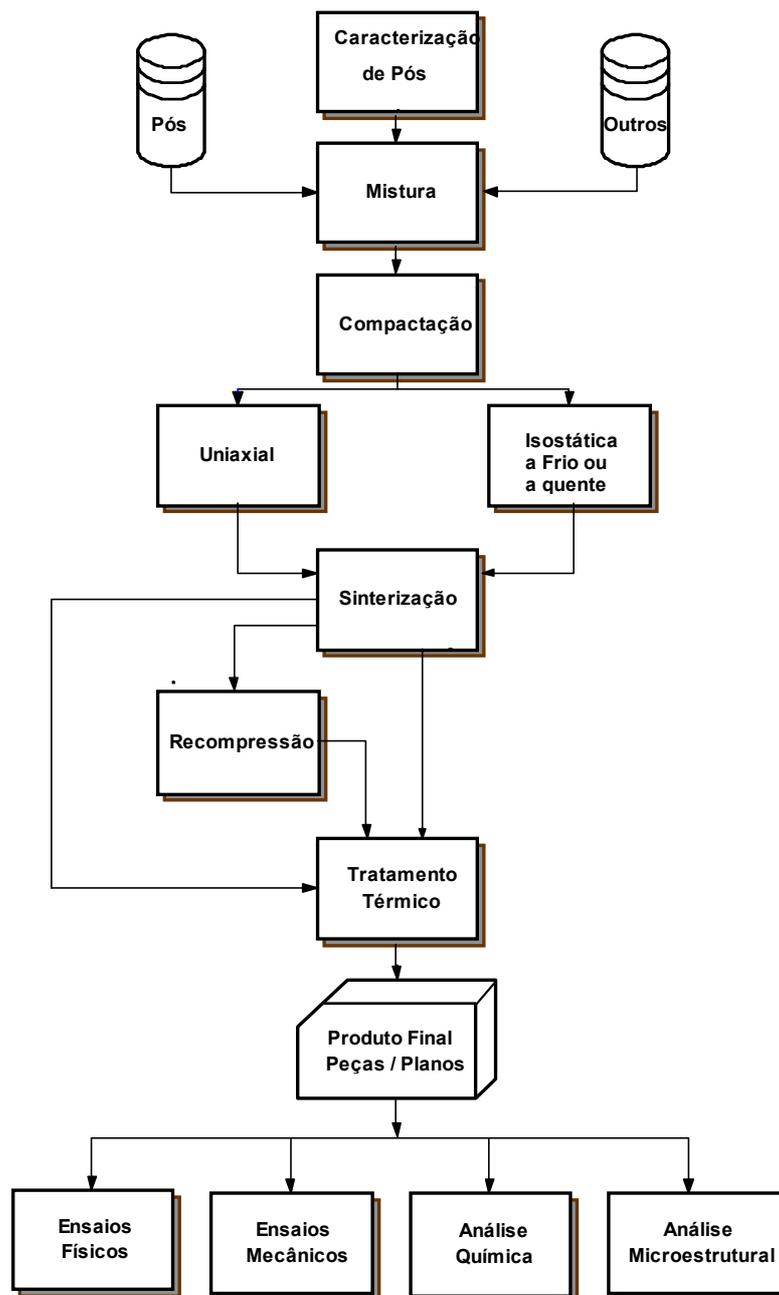


Figura 2.5 – Fluxograma das etapas convencionais da metalurgia do pó e caracterização dos produtos sinterizados.

Compactação

Os objetivos da compactação são: conformar o pó na forma projetada, conferir as dimensões especificadas do produto, conferir densidade e resistência a verde necessária ao manuseio posterior e proporcionar o contato entre as partículas de pó, para que a etapa posterior de sinterização seja efetuada de modo adequado. Após

esta operação o pó é chamado de “compactado à verde”. A compressibilidade de um pó é a resposta de uma massa de partículas à aplicação de pressão e é definida freqüentemente como a densidade atingida a uma pressão de compactação aplicada [54,55].

A compactação de pós é utilizada rotineiramente para a conformação de pós em formas definidas com alta densidade. O processo de compactação envolve o rearranjo das partículas, seguido da sua deformação localizada que no caso de materiais frágeis resulta na fragmentação das partículas. Devido ao cisalhamento, durante a compactação são formadas as ligações entre as partículas, as quais aumentam a resistência do material compactado.

No caso de materiais dúcteis, a pressão concentrada nos pontos de contato entre as partículas excede o limite de escoamento do material, causando deformação plástica nos pontos de contato. Na medida em que a pressão aumenta, a zona de deformação se expande englobando toda a partícula. O material escoar em direção às regiões vizinhas conduzindo à densificação. Durante a compactação ocorre uma eliminação preferencial dos poros grandes e uma mudança na distribuição do tamanho de poros que tendem a reduzir o tamanho com a aplicação da pressão. Na medida que o centro das partículas se aproximam, novos contatos são formados continuamente ao mesmo tempo em que ocorre a densificação [55].

O mecanismo de densificação é dependente das características das partículas e do material, que inclui a dureza, limite de resistência, deformação, tenacidade à fratura, tamanho e forma da partícula. Tanto o tamanho quanto a forma da partícula controlam a fricção entre as partículas, a densidade de empacotamento e o tamanho do poro. Partículas grandes dão origem a uma maior densidade de empacotamento inicial do pó solto e exibem mais altas densidades para todas as pressões de compactação. As partículas pequenas são mais difíceis de serem compactadas devido ao maior número de pontos de contato, maior taxa de deformação, maior concentração de tensões nos poros pequenos e maior quantidade de zonas de deformação. Dessa forma, a densificação ocorre mais facilmente com partículas grandes. Uma distribuição de partículas ampla, também aumenta a densificação para qualquer pressão de compactação [55].

A forma da partícula tem um grande efeito na densidade de empacotamento inicial e na fase de rearranjo das partículas. Para partículas esféricas, a contribuição na densificação durante a fase de rearranjo é relativamente pequena e isotrópica. Para partículas irregulares ocorre um rearranjo considerável em baixas pressões de compactação. Partículas com porosidade interna, como os finos de esponja e os aglomerados de partículas são difíceis de compactar. Essas partículas exibem dois

estágios de compactação. O primeiro estágio envolve o colapso dos poros grandes entre as partículas, enquanto que o estágio com pressões mais altas envolve a eliminação dos poros dentro das partículas. Conseqüentemente, as partículas porosas e os aglomerados exibem alta compressibilidade inicial, mas resistem a compactação a altas pressões [55].

As formas de compactação podem ser divididas em dois grupos, discriminados a seguir.

1 – Consolidação direta de pós – processos de compactação uniaxial, compactação isostática, extrusão de pós e laminação de pós;

2 – Consolidação de compactados pré-conformados – processos de forjamento, laminação e extrusão.

O tipo clássico de compactação utilizado em larga escala industrial é do tipo uniaxial, com pressão aplicada em matriz rígida de forma unidirecional. As prensas empregadas nessa operação são geralmente do tipo mecânico ou hidráulico. Os pós não respondem de maneira uniforme a esse tipo de aplicação de pressão e o atrito das partículas com as paredes da matriz induz gradientes de densidade durante a compactação. Por esse motivo, são freqüentemente misturadas substâncias lubrificantes às partículas para minimizar o desgaste da matriz e reduzir os gradientes de densidade. Na medida em que o objetivo predominante da compactação é atingir a máxima densificação, a relação entre a espessura e os diâmetros do corpo compactados devem ser pequenos, para que seja obtida uma densificação uniforme [55].

A compactação isostática a frio consiste na conformação do pó através da aplicação de pressão hidrostática, isto é, aplicada simultaneamente e com a mesma intensidade em todas as direções. Os pós são condicionados em um molde flexível (a base de materiais elastomeros) que é então selado e inserido no interior de um vaso de pressão contendo um fluido (gás, óleo ou água), que por sua vez é pressurizado até a pressão desejada e em seguida a pressão é removida lentamente. O material do molde flexível deve transmitir adequadamente a pressão aplicada e deve ser suficientemente flexível para acomodar grandes variações volumétricas. A técnica é utilizada em menor escala, porém vem apresentando um crescimento industrial significativo, principalmente devido as seguintes vantagens com relação à compactação uniaxial: propriedades uniformes em todas as direções, produção de formas inviáveis através de compactação isostática, redução das tensões internas devido a gradientes de densidade, obtenção de maior relação espessura/diâmetro, alta resistência a verde, baixo custo do molde flexível e baixo custo do equipamento [56].

Sinterização

A sinterização é um tratamento térmico que une partículas em uma estrutura coerente e predominantemente sólida, por fenômenos de transferência de massa ocorridos em escala atômica. O tratamento consiste em aquecer o compactado à verde em uma temperatura inferior a do ponto de fusão do principal constituinte, em condições controladas de tempo e atmosfera. Durante essa etapa as partículas que constituem o compactado ligam-se entre si formando um corpo mais denso e ocorrem várias reações, a maioria no estado sólido. A utilização de atmosferas protetoras é fundamental na sinterização de pós metálicos e tem a finalidade de prevenir ou minimizar reações químicas entre o compactado a verde, como a oxidação, remover as impurezas presentes, além da possibilidade de fornecer um ou mais elementos químicos para se combinarem com os pós na forma de compactado à verde [57].

O processo é afetado por inúmeras variáveis relacionadas com a natureza do pó metálico e com as condições em que a operação é realizada. A temperatura especificada é normalmente da ordem de $2/3$ a $3/4$ da temperatura de fusão da liga considerada. No caso de ligas ferrosas, a temperatura de sinterização fica em torno de 1000°C a 1200°C . Para sistemas de vários constituintes, como o bronze, por exemplo, a sinterização é realizada a uma temperatura superior à do metal de menor ponto de fusão, formando-se uma fase líquida que auxilia a difusão e a consolidação do compactado. O titânio puro é sinterizado em temperaturas da ordem de 1100 a 1400°C e as ligas de titânio de 1300 a 1500°C [57].

Na sinterização em fase sólida os mecanismos de transferência de massa são: difusão da superfície, difusão do volume, difusão do contorno de grão, escoamento viscoso, escoamento plástico e transporte de vapor através das superfícies sólidas. Durante esse processo, ocorrem diversos estágios de variações geométricas, juntamente com os mecanismos de transferência de massa. O primeiro estágio ocorre durante o aquecimento, quando as partículas que estão em contato formam ligações fracas entre si. Dependendo da compactação dos pós, uma faixa inicial de ligações surge a partir do ponto de contato até as interfaces amplamente deformadas do material. Dessa forma, o estágio inicial de sinterização é caracterizado por um rápido crescimento de ligações entre partículas e, conseqüentemente, por uma perda extensiva de área superficial [57].

Durante o estágio intermediário, os poros tornam-se arredondados e as partículas discretas são menos evidentes, como pode ser observado na figura 4.1. Este estágio é caracterizado por apresentar uma estrutura de poros tubulares os quais são abertos para a superfície do compactado. Algumas sinterizações ocorrem

somente até este estágio, ficando preservada a estrutura porosa. A redução da curvatura das partículas e a redução de suas áreas superficiais resultam em uma diminuição na velocidade de sinterização, produzindo um crescimento dos grãos no fim do estágio intermediário [57]

No estágio final de sinterização ocorre contração dos poros, que se tornam esféricos e perdem o contato com a superfície do compactado, sendo denominados poros fechados, conforme apresentado na figura 2.6. Como os poros abertos são mais efetivos no retardamento do crescimento de grãos, por produzirem maior fixação dos contornos de grão, na fase final de sinterização ocorre um rápido crescimento dos grãos, que se mantém mesmo quando a densidade total do compactado é atingida [58].

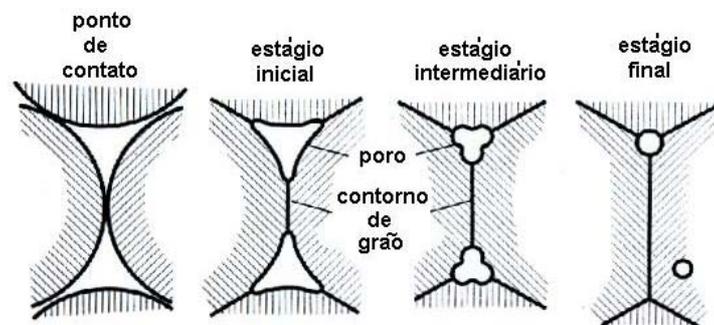


Figura 2.6 – Variação da estrutura de poros durante a sinterização com redução do volume e arredondamento dos poros [58].

A força motriz necessária para a sinterização é obtida através da redução da energia de superfície do material, causada pela remoção de superfícies livres (interfaces sólido-vapor) e pela eliminação secundária de áreas de contornos de grãos (interface sólido-sólido). A ligação entre as partículas cresce por vários mecanismos que ocorrem a um nível atômico. A consolidação do material é geralmente acompanhada por uma contração volumétrica caracterizada pela diminuição da porosidade e o crescimento de partículas cristalinas em contato entre si. Contudo, em alguns sistemas o ideal é que a variação dimensional seja a mínima possível [54].

Durante a sinterização das partículas, de uma forma geral, o compactado reduz o tamanho dos poros e sofre densificação. Em situações que envolvem fases líquidas, pode ocorrer inchamento do compactado. A densidade é a propriedade mais importante na sinterização, sendo definida pela relação entre a massa e a unidade de volume. A densidade absoluta de um material depende da sua composição química e a densidade relativa (ou densidade percentual) é definida como sendo a relação entre

a densidade medida após a sinterização e a densidade absoluta do material. Sempre que possível, a densidade é medida através da determinação direta da massa e do volume do compactado. No caso de formas complexas, a técnica de Arquimedes é a forma mais usual para medição da densidade [59].

Os poros decorrem como consequência natural da sinterização e estão presentes desde o compactado a verde, na forma de espaços existentes entre partículas. Durante a sinterização os poros podem ser formados a partir da distribuição de fases, mecanismos de difusão, reações com a atmosfera, dentre outros. O poro é caracterizado pela sua quantidade, tamanho, forma, conectividade e distribuição ao longo do compactado. Na medida em que o poro é um objeto tridimensional, as técnicas utilizadas para a sua medição como um objeto discreto são imprecisas. As principais técnicas para medição do poro são a metalografia quantitativa, a microscopia eletrônica, a porosimetria de mercúrio e a picnometria [59].

A porosidade é a fração do volume total que é constituída por poros. Para geometrias simples a porosidade é medida através da determinação da densidade relativa. Para formas mais complexas ou estruturas heterogêneas é necessário utilizar técnicas microscópicas e de metalografia quantitativa. A estrutura do poro deve ser preservada durante a preparação das amostras, evitando-se o encruamento do material, que dá a aparência de uma porosidade inferior e a remoção de fragmentos que aumenta a porosidade. O ataque químico também aumenta o tamanho dos poros [59].

As temperaturas necessárias para promover a sinterização e a densificação do material dependem do tipo e do tamanho de partícula. Materiais com alta estabilidade química requerem maiores temperaturas de sinterização. Partículas porosas inibem a densificação, enquanto que partículas irregulares não esféricas possuem uma maior área de superfície por unidade de volume que aceleram a sinterização. A densificação é intensificada quando são utilizadas temperaturas altas, partículas finas e tempos longos de sinterização. Estes fatores contribuem para um aumento da difusão dos íons a partir de regiões de energia livre relativamente alta para regiões de mais baixa energia, favorecendo a formação de novas ligações e o crescimento dos grãos. É necessário estabelecer, desta forma, uma relação entre parâmetros de processamento, temperatura, pressão, tempo e atmosfera, com as microestruturas obtidas após sinterização, de forma a atender os requisitos dos produtos desejados. Os parâmetros de processamento são a principal forma de controlar a microestrutura dos produtos sinterizados e por sua vez a composição química e a microestrutura são responsáveis pelas propriedades dos produtos sinterizados [57].

Lubrificantes ou ligantes orgânicos são comumente usados na mistura de pós, porém a fase de queima desse material deve ser incorporada no ciclo de sinterização, para evitar a contaminação do material. Uma pequena quantidade de carbono residual resultante da decomposição do ligante pode alterar significativamente a composição química do produto final, bem como a taxa de sinterização. O controle da atmosfera é importante durante a sinterização, especialmente no caso de sistemas metálicos que contem elementos considerados potentes formadores de óxido, como o alumínio, cromo e titânio. Deve-se observar que a atmosfera não é constante, na medida em que os compactados carregam para o forno substâncias contaminantes, como o ar, umidade, óxidos, carbono, ligantes orgânicos, lubrificantes e gases [57].

2.4.2 – Implantes Fabricados via Metalurgia do Pó

2.4.2.1 – Implantes com Estrutura Porosa

Um dos principais problemas no uso de implantes cirúrgicos metálicos é a grande diferença entre o módulo de elasticidade do implante quando comparado com o osso humano. As tensões funcionais as quais o implante é submetido, gera tensões de cisalhamento na interface osso/implante. Essas tensões podem danificar o novo osso formado, resultando no descolamento do implante e sua conseqüente fratura.

A fim de prevenir esse tipo de falha é desejável que o implante possua rigidez a mais próxima possível do osso humano, sendo nesse caso denominado de implante isoelástico. A rigidez do implante é o produto do momento de inércia pelo módulo de elasticidade do material. Como o momento de inércia é função da geometria, que não pode ser modificado significativamente, uma forma adequada de se obter implantes isoelásticos é a redução do módulo de elasticidade do material. Esses implantes proporcionam uma boa transferência de carga do implante ao osso, que é necessária para uma melhor funcionalidade do implante, promovendo o equilíbrio necessário para a formação de células e estimulando a formação de osso novo [60,61].

A estrutura da superfície de um implante tem influência significativa na fixação e na resistência de adesão dos tecidos adjacentes ao implante. Uma vez que essa resistência é definida como a razão entre a carga aplicada e a área na qual a carga é exercida, o carregamento em serviço tende a ser maior quanto maior for essa área. Dessa forma, uma superfície de implante lisa com uma pequena área de contato com o tecido apresenta uma menor resistência de adesão do que uma superfície rugosa, conforme visto no item 2. Uma resistência de adesão ao osso para ser medida deve apresentar um grau mínimo de rugosidade ($\cong 22 \mu\text{m}$). O tempo de exposição também

influencia na adesão, uma vez que o osso requer uma certa quantidade de tempo para alcançar a superfície do implante e crescer em direção as cavidades, promovendo uma ligação mecânica ao implante [62].

Do ponto de vista da aplicação de forças na superfície de um implante, a penetração do osso (crescimento ósseo) em cavidades superficiais exerce uma influência favorável, conforme ilustrado na figura 2.7. A tensão de cisalhamento que é gerada na interface implante/osso, devido ao carregamento funcional do implante, sofre uma redução, no caso de superfícies com cavidades. O decréscimo da tensão de cisalhamento ocorre porque a carga na interface causa uma pequena tensão de cisalhamento efetiva na área inclinada, além da tensão perpendicular normal à essa área. A evidência dessa configuração de forças na superfície dos implantes foi a base da proposição dos implantes não cimentados com alta rugosidade ou com poros. Além da influência favorável na fixação do implante, o osso que penetra dentro dos poros é submetido à deformação por compressão e tração e produz cálcio, que conseqüentemente resulta na estimulação da formação de osso novo. Do ponto de vista mecânico, a transferência de carga será melhor quanto menor for a rigidez do implante na área do crescimento ósseo [62].

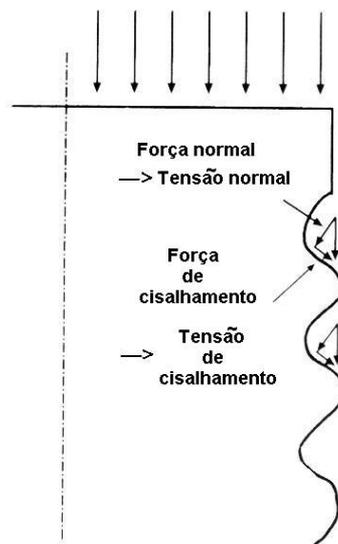


Figura 2.7 – Esquema da superfície de um implante mostrando a influência de cavidades superficiais na distribuição de tensões [62].

O conceito de implante isoelástico ocorre apenas no caso em que é obtida uma porosidade aberta que possa promover crescimento ósseo completo, produzindo um compósito metal-osso. A figura 2.8 ilustra o fato de que uma variação drástica entre os

módulos de elasticidade do implante e do osso acarreta em grande diferença de deformação elástica dos materiais, que por sua vez causa tensões na interface osso/implante no sentido do descolamento (destacamento) do implante ao osso. Comparativamente, uma transição gradual de módulo de elasticidade do osso para o implante, como no caso de implante com superfície porosa, evita a ocorrência de tensões de delaminação, que tendem a separar o material na seção perpendicular a aplicação da carga [62].

Os implantes porosos de titânio fabricados através de técnicas de metalurgia do pó, além de permitir o crescimento do osso dentro dos poros e conseqüentemente uma melhor fixação do implante, possuem ainda menor módulo de elasticidade do que o titânio completamente denso. A tabela 2.8 mostra uma comparação do módulo de elasticidade entre os biomateriais metálicos e o osso humano [3]. Os valores do titânio e suas ligas são mais próximos do osso quando comparados com outros biomateriais metálicos.

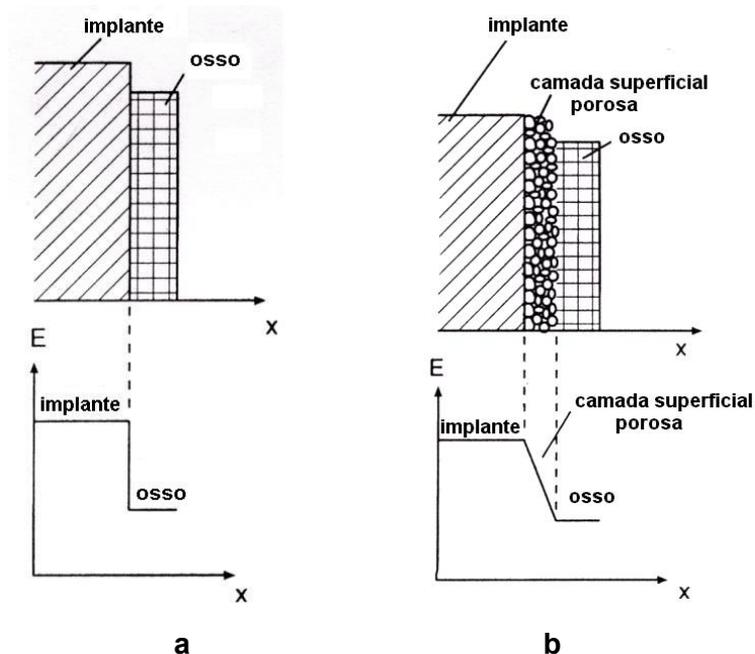


Figura 2.8 – Esquemática da variação do módulo de elasticidade na interface osso/implante: a – implante com superfície lisa; b – implante com superfície porosa [62].

A concepção de implantes isoelásticos é mais facilmente atingida em implantes dentários, que são submetidos a baixas cargas em serviço, quando comparado com outros tipos de implante. A liga Ti-30Ta [3,12] foi desenvolvida para aplicação em implantes dentários devido a sua alta proporção de fase β , que apresenta um baixo

módulo de elasticidade ($E = 80 \text{ GPa}$). Após tratamento térmico para obtenção de estrutura martensítica esse valor pode ser reduzido para 60 GPa , que é um valor mais próximo ao módulo de elasticidade do osso cortical ($10 - 20 \text{ GPa}$). O módulo de elasticidade desse material foi reduzido ainda mais com a obtenção de porosidade através de técnicas de metalurgia do pó (compactação uniaxial e sinterização em alto vácuo), atingindo-se um nível de porosidade de 30% e limite de escoamento da ordem de 190 MPa , que é um valor adequado para a aplicação em implantes dentários, uma vez que a força de mastigação é da ordem de 800 N .

Tabela 2.8 – Módulo de elasticidade do osso e de biomateriais metálicos [3].

MATERIAL	MÓDULO DE ELASTICIDADE GPa
Aço Inoxidável	200 – 210
Ligas de Cobalto	200 - 230
Titânio	105
Ligas de titânio	55 – 113
Osso	10 – 40

Teoricamente, o módulo de elasticidade de materiais porosos pode ser calculado a partir da equação 2.1, onde E_p é o módulo do material poroso, E_0 é o módulo do mesmo material denso e p é a porosidade. A figura 2.9 mostra a variação do módulo de elasticidade com a porosidade para diferentes biomateriais com dados obtidos através da fórmula 2.1 [12].

$$E_p = E_0 (1 - 1,21 p^{2/3}) \quad (2.1)$$

Na medida em que a resistência mecânica de um material está associada à características microestruturais e ao processo de fabricação do produto, em implantes de titânio com porosidade acima de 10% é importante verificar o efeito dessa porosidade na perda de resistência mecânica e outras propriedades. O processamento deve ser realizado de forma a conferir a porosidade desejada e ao mesmo tempo atender as propriedades específicas do implante.

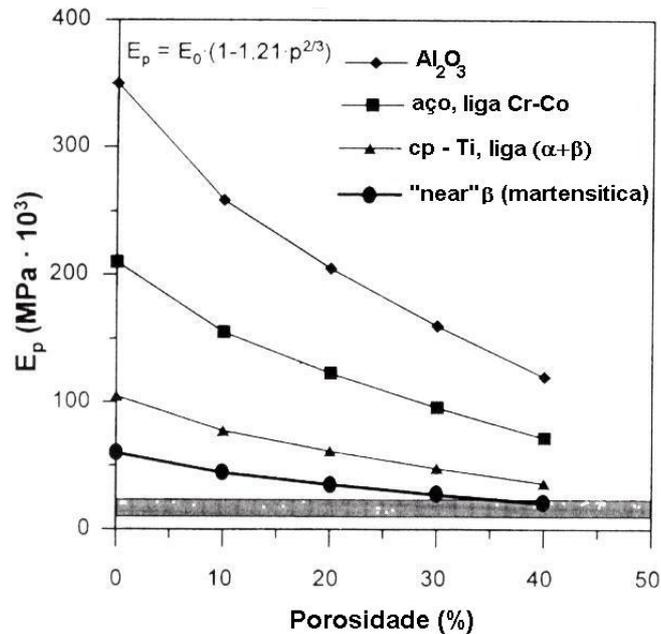


Figura 2.9 – Módulo de elasticidade de vários biomateriais em função da porosidade [12].

Uma nova classe de produto com alta porosidade, denominada “espuma metálica”, vem atraindo interesse devido a sua combinação de características, tais como, a baixa densidade e excelentes propriedades térmicas, acústicas e elétricas. O módulo de elasticidade e a resistência mecânica desses materiais podem ser ajustados de acordo com a porosidade da estrutura que é do tipo celular com tamanho de poros da ordem de 100 μm a 2 mm e porosidade até 90 %. Esses materiais têm potencial para uma série de aplicações, tais como os componentes para absorção de energia e choque, filtros de óleo, gás e poeira, eletrodos porosos, trocadores de calor, suportes catalíticos, muflas, materiais de construção e implantes cirúrgicos [63, 64,65].

O desenvolvimento de técnicas de processamento das espumas metálicas vem contribuindo significativamente para o desenvolvimento de implantes porosos. Os principais processos de fabricação das espumas metálicas são: fundição, deposição metálica, metalurgia do pó e deposição via “sputtering”. No caso da metalurgia do pó, os pós metálicos são usualmente adicionados a um material ligante, formando uma mistura fluida ou sólida, que após eliminação confere a porosidade desejada. O ligante também pode ser inserido na forma fluida através de infiltração nos poros do material já compactado. A forma e a distribuição de tamanho do pó que constitui o ligante influenciam fortemente a morfologia e homogeneidade dos poros do material que poderão ser esféricos ou angulares. Para a conformação dos pós, são utilizadas técnicas de compactação convencionais do tipo compactação uniaxial ou

compactação isostática a frio, seguida de tratamento térmico para eliminação do ligante (“debinding”) e por fim a sinterização para a consolidação dos pós. Espumas metálicas a base de titânio vem sendo fabricadas através de metalurgia do pó utilizando como ligante a uréia e o carbonato de hidrogênio amônia, na forma de pós sólidos [64] e poliuretano [63].

2.4.3 – Pós Metálicos

Sendo a matéria-prima um fator básico na metalurgia do pó, principalmente com relação à uniformidade dos pós, é imprescindível um rigoroso controle das características dos pós que estão relacionadas com o seu processo de fabricação. Os pós metálicos podem ser divididos em dois grupos: pós elementares, constituídos de um único elemento metálico e pode ser utilizado sozinho ou misturado com outros pós elementares para formação de uma liga e pós pré-ligados, nos quais cada partícula possui a mesma composição nominal e cuja formação da liga ocorre durante o processo de fabricação do pó. Os métodos de fabricação de pós-metálicos podem ser agrupados nas seguintes classes: reações químicas e decomposições; atomização de metais fundidos; deposição eletrolítica e processamento mecânico de materiais sólidos [53].

A atomização é o método mais importante na moderna metalurgia do pó, pois grande parte dos metais e ligas podem ser atomizados. O processo consiste na passagem forçada de uma corrente de metal líquido por um pequeno orifício. A corrente metálica líquida é desintegrada por um jato que pode ser de água, ar ou gás. O metal se solidifica imediatamente pela ação combinada do jato e do resfriamento natural causado pela expansão do metal ao deixar o bocal.

2.4.3.1 – Pós de Titânio

As dificuldades de produção do pó de titânio, comparativamente a outros materiais, ocorrem devido à sua inerente alta reatividade, que implica na impossibilidade da utilização dos processos de atomização usualmente empregados para metais menos reativos. Dessa forma os processos de produção de pós apresentam alto custo [66,67]. O pó de titânio a ser processado via metalurgia do pó pode ser obtido por três diferentes formas: finos de esponja de titânio, processo HDH (Hidrogenação/Dehidrogenização), processo de eletrodo rotativo de plasma R.E.P.

Obtenção de Finos de Esponja de Titânio

O processo industrial usado para a extração do titânio atualmente é baseado no desenvolvimento de Kroll na década de 1930. A principal vantagem desse material é o fato de exibir excelente resistência à corrosão e razão resistência-peso, além de apresentar economia de custo do material [68,69].

Na extração-redução do minério rutilio (TiO_2) ou ilmenita (FeTiO_3) o minério é convertido em tetracloreto de titânio (TiCl_4) por cloração em presença de carbono. O tetracloreto de titânio é purificado por destilação e tratamentos químicos e sofre uma posterior redução com sódio (reagente de Hunter), cálcio ou magnésio (reagente de Kroll). Esta redução é processada em atmosfera de argônio e o titânio bruto resultante deste processo é esponjoso e quebradiço. Este produto é então esmagado, lavado e seco a vácuo, compactado e reunido em eletrodos consumíveis os quais são fundidos. Após a redução, resta ainda cloreto residual nos pós que reduz as propriedades de ductilidade, ruptura a tensões em altas temperaturas e resistência à tração do material.

As esponjas de titânio depois de esmagadas podem ser misturadas com os constituintes da liga e então passam por um processo de compactação para produzir eletrodos consumíveis de ligas de titânio. A utilização de vácuo duplo ou triplo purifica ainda mais o material através da remoção de elementos intersticiais como o oxigênio, nitrogênio e carbono. Os níveis de cloreto permanecem em torno de 1000 a 2000 ppm no titânio bruto. O titânio é então resfriado e processado em um moinho. Durante a redução do TiCl_4 são removidos finos de esponjas de titânio (menores do que $200 \mu\text{m}$) que podem ser coletados e aproveitados para processamento posterior. A figura 2.10a mostra a morfologia dos finos de esponja de titânio [68].

A principal desvantagem desse material está relacionada à presença residual de cloretos, que representa cerca de 0,12-0,15% em peso dos pós e reduz as propriedades de ductilidade, resistência à tração em alta temperatura e resistência à fadiga, além de limitar a densidade dos materiais sinterizados. As inclusões de cloretos, de forma irregular, são dispersas em toda a microestrutura, criando sítios de nucleação que potencializam o surgimento de falhas por fadiga. Níveis altos de cloreto também têm um efeito prejudicial na capacidade de soldagem [69]. A posterior redução com sódio, dos níveis de cloreto nos finos de esponja de titânio é dificultada devido a micromorfologia dos pós e à dificuldade de redução das partículas por completo.

Processo HDH (hidrogenação/dehidrogenização)

O processo de fabricação de pó de titânio hidrogenado/dehidrogenado (HDH) utiliza como matéria prima a esponja de titânio, sendo realizado por fundição a vácuo. A sua vantagem em relação aos finos de esponja é a reduzida quantidade de elementos intersticiais e os baixos níveis de cloreto (<10ppm), como resultado de uma dupla ou tripla fusão a vácuo. Por esse motivo, o pó de titânio obtido por esse processo tem um custo mais elevado do que os finos de esponja [68,69].

Os pós de titânio HDH são produzidos a partir de placas, chapas ou lâminas do material expostos ao hidrogênio a elevadas temperaturas. O titânio tem uma grande afinidade pelo hidrogênio em elevadas temperaturas e torna-se rapidamente frágil e quebradiço devido à formação de titânio “hidrogenado”. Este titânio “hidrogenado” é triturado e moído, aumentando a sua área de superfície de contato. O pó resultante é aquecido a vácuo para reduzir o nível de hidrogênio. O formato da partícula resultante é angular e irregular, como pode ser observado na figura 2.10b.

Apesar dos materiais brutos usados na produção do pó de titânio HDH possuírem baixos níveis de elementos intersticiais, a redução do tamanho da partícula e o conseqüente aumento da área superficial do pó produzem aumento do teor de oxigênio, que não pode ser reduzido através de sinterização a vácuo ou processamento por prensagem isostática a quente. Este aumento no teor de oxigênio eleva a dureza e diminui a ductilidade e a resistência à fadiga.

Processo R.E.P. (Eletrodo Rotativo de Plasma)

O processo de eletrodo rotativo de plasma (R.E.P.) para produção de pós utiliza barras de titânio do processo de refundição a vácuo. As barras são trabalhadas para produzir um eletrodo rotatório. Um feixe de energia de plasma é focado sobre o eletrodo rotatório, induzindo uma fusão localizada. São formadas gotas as quais são expelidas por uma força centrífuga, rapidamente resfriadas e solidificadas em formas esféricas devido à alta tensão superficial associada ao resfriamento do titânio líquido. As partículas são esféricas com tamanho homogêneo, conforme se observa na figura 2.10c [68].

As vantagens deste processo incluem a baixa área superficial exposta, o que diminui a possibilidade de contaminação por elementos intersticiais reativos e a possibilidade de melhor empacotamento de partículas do que os pós de geometria irregular. Os pós esféricos quando submetidos a compactação uniaxial a frio à temperatura ambiente não apresentam entrelaçamento das partículas adequado, por

motivos geométricos, sendo comum a utilização de compactação isostática a quente (HIP) para esse tipo de pós. Contudo, esses pós podem ser sinterizados na forma de pó solto ou adicionado a um ligante para formação de estrutura porosa.

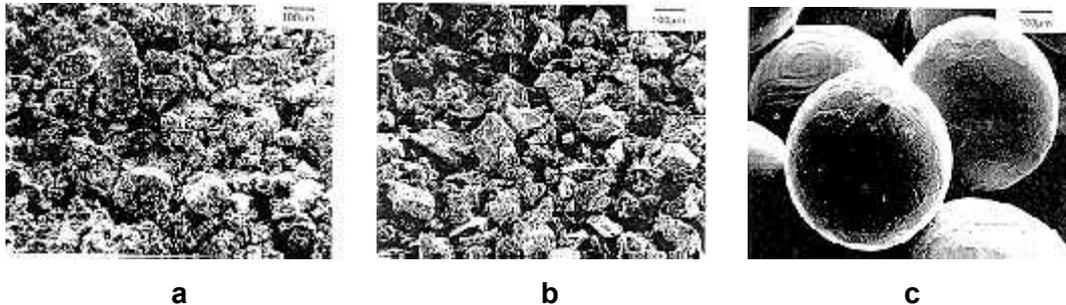


Figura 2.10 – Morfologia dos pós de titânio obtidas em MEV: a – Finos de esponja de titânio; b – Fabricado pelo processo HDH; c – fabricado pelo processo P.R.E.P. [68].

2.4.4 – Processamento de Pós de Titânio

A metalurgia do pó é um processo de fabricação “near net shape” que vem sendo utilizado na fabricação de ligas de difícil fusão, a exemplo de ligas de titânio recentemente desenvolvidas com alta resistência mecânica e biocompatibilidade. Nesse sentido, as ligas que contém Ferro, por exemplo, tende a ocorrer segregação na fusão do material, assim como as ligas que contém altos teores de Tântalo e Nióbio, que possuem alta temperatura de fusão e densidade específica muito mais alta que o titânio. As ligas de titânio contendo esses elementos, fabricadas através de metalurgia convencional podem apresentar heterogeneidade microestrutural. No caso do processo via metalurgia do pó, as temperaturas utilizadas na sinterização da liga são muito mais baixas do que a temperatura de fusão, eliminando a ocorrência de segregação. Pesquisas recentes mostram que as propriedades mecânicas das ligas Ti-30Nb-10Ta-5Zr (fabricada via metalurgia do pó) e Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr (fabricada via fundição de lingotes) são equivalentes [16].

O processamento convencional via compactação uniaxial e sinterização pode ser utilizado para a fabricação de implantes de titânio, porém possui alto custo para que seja atingida a densidade total. Um processo alternativo para a produção de peças com 100% de densidade (“full density”) é o forjamento convencional de barras ou tarugos produzido via metalurgia do pó. A consolidação dos pós metálicos também pode ser feita pelos processos de forjamento, laminação e extrusão a quente de pós, onde os pós são colocados em recipientes metálicos e selados a vácuo para evitar a

oxidação superficial. Esses recipientes são conformados à quente para a completa consolidação dos pós e posteriormente removidos, resultando em pré-formas com alta densidade ($\cong 100\%$ de densidade).

Para o processamento via metalurgia do pó de implantes de titânio e sua ligas, geralmente são utilizados os mesmos métodos empregados para os componentes da indústria aeroespacial: processos para mistura de pós elementares (PE) e pós pré-ligados (PPL). Os procedimentos de compactação geralmente utilizados são: compactação uniaxial, compactação isostática a frio (“cold isostatic pressing”– CIP), compactação isostática a quente (“hot isostatic pressing”–HIP), compactação a quente em sistema a vácuo (“vacuum hot pressing” – VHP) e consolidação sob pressão (“press consolidation”– PC) [70].

Os pós de titânio tipo finos de esponja possuem alta compressibilidade e podem ser conformados via compactação uniaxial ou compactação isostática a frio – CIP, sem uso de lubrificantes, devido a natureza reativa do titânio, utilizando pressões máximas de 550 MPa. A densidade a verde final fica na faixa de 60 a 85% (DT), no caso de titânio puro e até 90 % DT em misturas de pós (PE) para formação de ligas.

O titânio forma compostos bastante estáveis, como os óxidos e nitretos, porém ao contrário de muitos metais esses compostos são dissolvidos em temperaturas usuais de sinterização, não sendo necessária a sua redução através de uma atmosfera reativa. A formação de novos óxidos deve ser evitada e por esse motivo a sinterização deve ser feita preferencialmente em forno de alto vácuo (com capacidade de até no mínimo até 10^{-3} mmHg) ou em atmosfera inerte de alta pureza. As temperaturas utilizadas na sinterização são na faixa de 1100 a 1300°C (para o titânio puro) e na faixa de 1200 a 1500°C (para ligas de titânio formados por pós elementares). Algumas pesquisas descrevem que a sinterização em argônio confere menor densificação do que em vácuo. O tempo de manutenção no patamar da temperatura de sinterização deve ser de 1 a 4 horas para assegurar a completa homogeneização, principalmente no caso de ligas formadas por pós elementares [51].

O tipo de pó utilizado, pós elementares ou pós pré-ligados, em adição às técnicas de consolidação empregadas, geralmente determinam as propriedades mecânicas dos componentes de titânio fabricados via metalurgia do pó. Os melhores resultados são atingidos quando a microestrutura é refinada através de tratamento térmico, conformação mecânica ou outras operações complementares. As propriedades estáticas são afetadas moderadamente pela porosidade e pequenas inclusões, enquanto que as propriedades cíclicas como a fadiga, são estritamente dependentes dos defeitos e da microestrutura. Os compactados obtidos através dos

pós do tipo PE e PPL possuem propriedades de tração equivalentes aos produtos fundidos e conformados de composição similar, embora as propriedades de fadiga sejam geralmente inferiores. O comportamento em fadiga de compactados de pós PPL podem ser equivalentes aos produtos conformados a quente, desde que o material apresente densidade próxima a 100% [51].

2.4.5 – Caracterização de Implantes Sinterizados

Uma das características mais importantes dos materiais processados via metalurgia do pó é a sua porosidade, que geralmente não está presente em grande quantidade nos materiais fundidos ou conformados. Sabe-se que a presença de poros exerce forte influência nas propriedades mecânicas dos produtos sinterizados e o efeito dos poros pode variar significativamente, dependendo da propriedade em questão. Assim, além da determinação dos parâmetros microestruturais, tais como: fases, inclusões, tamanho de grão, a caracterização de materiais porosos deve também incluir vários parâmetros relacionados com os poros. A determinação experimental desses parâmetros pode ser complexa, dependendo da técnica utilizada, que em geral são; técnicas de determinação de densidade, técnicas estereológicas por análise de imagens via metalografia ótica, microscopia eletrônica e porosimetria de mercúrio.

As estruturas porosas possuem características morfológicas únicas, que influenciam o desempenho do implante em serviço. Assim, a caracterização física qualitativa e quantitativa dos sistemas porosos assume um papel importante em estudos de processamento de pós, na medida em que reprodutibilidade microestrutural é uma meta a ser alcançada. As principais características e propriedades a serem avaliadas após cada etapa de processamento de implantes porosos são apresentadas a seguir [58].

Matéria Prima – pó, fibra, ligante

- Composição química
- Tamanho médio de partículas
- Forma e porosidade das partículas
- Superfície específica
- Distribuição de tamanho de partículas

Compactado a Verde

- Densidade a verde
- Resistência a compressão a verde

Produto Sinterizado

- Microestrutura
- Densidade aparente
- Tamanho médio do poro
- Porosidade percentual média
- Distribuição da porosidade
- Conectividade entre poros
- Dureza aparente
- Ductilidade
- Resistência à tração
- Resistência à fadiga
- Resistência à corrosão
- Módulo de elasticidade

Os principais parâmetros relacionados com poros são os seguintes [71,72].

- Porosidade total – é a fração de espaço vazio da amostra, determinado a partir de medidas de densidade. É o parâmetro mais utilizado para caracterizar os materiais sinterizados;
- Distribuição da porosidade – a porosidade não é geralmente uniforme na amostra devido ao enchimento heterogêneo da cavidade da matriz uniaxial e de moldes de compactação isostática a frio, além da aplicação de pressão irregular durante a compactação. No caso de misturas com ligantes, a mistura inadequada dos componentes também pode ocasionar heterogeneidade na porosidade. Os gráficos para avaliação da distribuição da porosidade mostram o tamanho médio de poro (ou faixa de tamanho de poro) versus a fração volumétrica de poros (frequência de poros) ;
- Espaçamento entre poros – a distância entre poros individuais é função do tamanho dos pós utilizados. Existem três tipos de distância; distância ao longo de uma linha randômica, ao longo de um plano randômico e a distância média no volume até o próximo poro;

- Conectividade entre poros – os poros podem ser isolados e estar presentes de forma dispersa na matriz (poros fechados) ou interconectos (poros abertos), onde a porosidade existe na forma de uma rede conectada através de canais e o material consiste em duas fases contínuas, a fase metálica e a fase porosa. A interconectividade entre poros não é possível de ser estimada por técnicas estereológicas, uma vez que uma imagem real da conectividade só pode ser obtida através de representação tridimensional. Os poros abertos na superfície podem ser determinados através de métodos de infiltração, porém pode haver ilhas de poros não interconectos. Nesse caso, a avaliação pode ser feita a partir de várias seções paralelas da amostra.
- Tamanho do poro – no caso de poros equiaxiais isolados, o tamanho médio pode ser obtido através de técnicas estereológicas. No caso de poros interconectos, só pode ser medido o diâmetro médio dos canais de conectividade, uma vez que os poros são extremamente grandes e irregulares. O diâmetro e a distribuição desses canais também pode ser avaliado através de porosímetro de mercúrio.
- Forma do poro – é um fator que influencia as propriedades mecânicas devido ao efeito “entalhe” exercido pelos poros, sendo função do tempo e temperatura de sinterização. Tempos longos de sinterização em altas temperaturas conduzem ao arredondamento dos poros. A forma do poro pode ser avaliada através de análise metalográfica de amostras com poros isolados e no caso de poros interconectos e pode revelar a forma dos canais entre poros.

2.5 – IMPLANTES CIRÚRGICOS COM REVESTIMENTO

Com o crescimento de cirurgias para reposição total de juntas ortopédicas, artroplastia, observou-se que os resultados em curto prazo eram razoáveis, porém a “performance” dos implantes em um período relativamente longo não era boa, sendo a fixação dos componentes o problema principal. Os procedimentos em cirurgia com a inserção de um implante junto ao tecido enfrentam o problema crítico que é fixar o implante no local apropriado existindo a possibilidade de ocorrência do desprendimento do implante (“implant loosening”) e a sua migração para outro local. Na década de 50 foram realizadas diversas tentativas para alcançar uma firme fixação dos implantes de juntas ortopédicas. Os métodos de fixação mecânica de implantes utilizados na ocasião apresentavam altas concentrações de tensão na interface parafuso/osso, provocando a reabsorção do osso e o conseqüente desprendimento do implante nessa região [73].

O método que apresentou grande êxito foi o de Charnley [7], que em 1960 introduziu o uso do cimento acrílico de cura rápida à base de polimetil metacrilato. A técnica cirúrgica inclui a formação de cavidades no osso para a colocação do cimento na forma viscosa, que envolve completamente o implante e posteriormente é curado no local da implantação. O procedimento foi adotado em larga escala, pois comparativamente aos outros métodos de fixação, conservava o implante ancorado ao osso e resistia ao movimento relativo entre o cimento e o osso [38,74].

Posteriormente, alguns pesquisadores [7,74] observaram uma série de problemas relacionados com o uso do cimento acrílico. Evidências clínicas comprovaram que o material poderia não manter a fixação do implante por longos períodos de tempo devido a uma série de causas, tais como: a alta temperatura da reação exotérmica autocatalítica de polimerização (até 105°C) que causa necrose térmica nos tecidos adjacentes ao implante; a ocorrência de uma cavidade entre o cimento e o implante que é geralmente preenchida por tecido fibroso; a instabilidade mecânica do sistema que está relacionada ao movimento relativo entre o cimento e o osso; a natureza frágil do cimento que causa trincas durante o processo de cura e após implantação e a ligação interfacial fraca com o osso e o implante. Esses fatores podem causar aumento da tensão na interface implante/osso e dor com conseqüente a falha do implante ou o desprendimento do implante, sendo necessária uma nova cirurgia.

Outras desvantagens que conduzem a instabilidade mecânica dos implantes cimentados foram identificadas. A superfície desses implantes é geralmente bastante polida o que dificulta a adesão do cimento ao implante. Conseqüentemente a

transferência de tensões do implante ao cimento é possível apenas por compressão, enquanto que as tensões de tração não podem ser transferidas. As trincas existentes no cimento também constituem em descontinuidade na transferência de tensões. Para minimizar o risco de reabsorção do osso, a atividade física do paciente deve ser restrita a movimentos com tensões reduzidas. Assim, a técnica é recomendada preferencialmente para pessoas idosas [74].

Em ortopedia, existem dois fatores que diferenciam dos outros tipos de cirurgia. A primeira é o fato do implante ser fixado ao osso, que é uma substância rígida que pode também receber uma fixação mecânica (pinos e parafusos), enquanto que tecidos macios não podem ser fixados dessa forma. A outra é o fato do osso ser parte do sistema músculo-esquelético que é submetido a solicitações mais altas do que os tecidos macios, o que aumenta a tendência de separação mecânica entre o implante e o osso [37].

Vários autores reportaram a ocorrência de 20 a 57% de desprendimento do osso em implantes cimentados [8,7,74,75], com alta incidência em pacientes jovens e ativos. Os fatores mecânicos são de grande importância para o mecanismo de desprendimento do implante ao osso, sendo influenciados por alguns fatores os quais são desfavoráveis, tais como, o alto nível de atividades e o alto peso do paciente. Estudos para otimização da técnica cirúrgica de cimentação e desenvolvimento de novas formulações de cimentos vêm contribuindo para a redução dessa taxa.

Com relação aos tipos de fixação de implantes, a fixação do tipo mecânica apresenta alta incidência de fratura do parafuso e de desprendimento do implante. O uso de adesivos apresenta problemas do ponto de vista da biocompatibilidade dos materiais utilizados, que de uma forma geral são bastante reativos e provocam irritação no tecido, com exceção ao uso de adesivo a base de biovidros, que vem apresentando excelentes resultados [37]. As principais técnicas de fixação de implantes ortopédicos que ainda são utilizadas atualmente, estão ilustradas na figura 2.11 [8].

No caso de implantes ortopédicos metálicos com fixação através de cimentos, dentre as principais causas de falhas reportadas na literatura, destacam-se aquelas de natureza clínica, como a ocorrência de infecções bacterianas, causas devido à técnica cirúrgica inadequada, sobrecarga prematura após cirurgia, desenho ou formato inadequado do implante, retração do osso e desprendimento do implante ao osso. Essas falhas possuem origem química ou mecânica e são geralmente decorrentes de cargas cíclicas aplicadas na interface osso/metal ou de tensões devido à diferença entre o módulo elástico dos dois materiais [73].

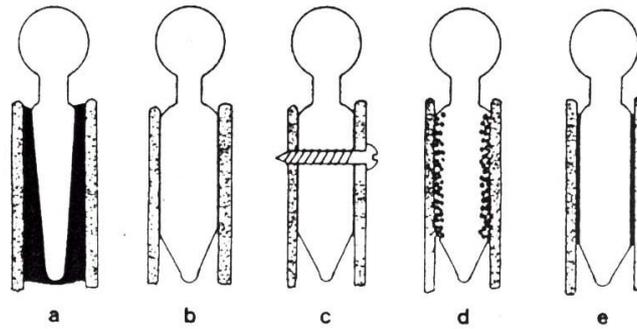


Figura 2.11 – Métodos de fixação de implantes ortopédicos: a – uso de cimento; b – interferência direta; c – fixação mecânica (parafuso ou similares); d – superfície ou revestimento poroso; e – uso de material adesivo [8].

A análise das causas de falhas de implantes é importante para a avaliação do sucesso da implantação, que pode ser verificado através de estudos clínicos dos pacientes pela avaliação de fatores como dor, imobilidade, tempo de recuperação e exames radiográficos para verificação da adesão do implante ao osso. Inicialmente, os principais métodos utilizados para evitar a falha do implante foram; a otimização do processamento dos cimentos empregados, a modificação do sistema de cementação e a modificação da condição da superfície do implante através de limpeza química ou mecânica. A partir da década de 70 a técnica de revestimentos em implantes não cimentados passou a ser mais estudada devido ao seu potencial para fixação de implantes num período longo e em pacientes jovens com maior índice de atividade [73].

2.5.1 – Revestimentos

Atualmente, os implantes revestidos são largamente utilizados em implantodontia e em artroplastia. Estes revestimentos podem ser porosos ou densos, recobertos com um biomaterial bioativo (hidroxiapatita ou biovidro) ou com um material bioinerte (alumina, titânia ou titânio). Os implantes podem apresentar retenção bioativa e/ou mecânica com o organismo. Na retenção bioativa, ocorre a ligação química entre o implante e o organismo, que dependerá do material e de suas propriedades superficiais. Nos revestimentos com material bioativo a formação e a maturação óssea ocorre em um menor período de tempo, promovendo uma ligação com o tecido ósseo através de pontes de cálcio e fósforo. A ligação química entre o implante e as moléculas do organismo ocorre por meio de forças de Van der Waals e pontes de hidrogênio. Já a retenção mecânica depende da geometria do implante e da microtopografia superficial do

implante, que consiste na existência de poros, microcavidades ou ranhuras e das suas respectivas dimensões [76,77].

Os principais requisitos para os materiais a serem utilizados em revestimento de implantes devem ser a boa resistência à corrosão, além de propriedades físicas e mecânicas adequadas às solicitações impostas. Além disso, devem apresentar boa biocompatibilidade, ou seja, não devem possuir elementos sensibilizantes com capacidade de reabsorção pelo organismo humano. Os aços inoxidáveis e as ligas Co-Cr podem liberar íons metálicos correspondem a produtos de dissolução tóxica e podem produzir mudanças locais nos vasos sanguíneos e modificações no suprimento de sangue com necrose óssea e dos outros tecidos. Estes fatores fazem com que o titânio e as ligas de titânio sejam escolhidos como os principais materiais para a fabricação de revestimentos metálicos [8].

2.5.2 – Implantes e Revestimentos Porosos

Os inúmeros casos de falhas em implantes ortopédicos cimentados conduziram à proposição de implantes não-cimentados. Esses implantes apresentam a vantagem da integração do tecido com a superfície ocorrer antes do material ser submetido a solicitações mecânicas, de forma a maximizar o tempo necessário a osteointegração e maximizar a estabilidade interfacial do implante [13,78,79]. A superfície com estrutura porosa passou a ser uma alternativa para as superfícies de implantes com macroporfurações utilizados até então, apresentando como vantagens uma maior área de contato entre o implante e o tecido adjacente, resultando em melhor e mais uniforme interligação mecânica, melhor vascularização do tecido em contato com o implante e fixação mais rápida do implante.

O implante não cimentado revestido com estrutura porosa apresenta irregularidades mais profundas (da ordem de 10 a 1000 μm) do tipo canal ou poros interconectos, quando comparados com os implantes com superfícies rugosas. É fabricado através de processos mais elaborados do que aqueles usados para a criação de superfícies rugosas, os quais são basicamente a metalurgia do pó, “plasma-spray” e implantação iônica. Além dos implantes ortopédicos, outras aplicações dos revestimentos porosos consistem em implantes dentários e eletrodos de marcapasso cardíaco, cuja fixação ocorre através do crescimento de tecidos moles no revestimento [76]. Quando o revestimento possui material com composição química similar à do substrato é minimizada a possibilidade de ocorrência de reações eletroquímicas na estrutura implante/revestimento em contato com o meio corrosivo do corpo humano [32,80].

Os implantes totalmente porosos não são apropriados para reposição de juntas ortopédicas, as quais são submetidas a solicitações mecânicas severas por um longo período de tempo (mais de 20 anos), uma vez que a estrutura porosa apresenta resistência mecânica e tenacidade inferior aos materiais densos. O sistema com revestimento poroso e região central densa possui menor rigidez e maior biocompatibilidade. A camada superficial porosa pode agir como um meio de transferência de tensões mais efetivo do implante ao osso, reduzindo a concentração de tensões em regiões do osso. Além disso, a camada porosa possui intrinsecamente maior capacidade de amortecimento, servindo para dissipar as cargas de impacto devido à locomoção do paciente [80].

Uma das características do revestimento com estrutura metálica porosa é permitir o crescimento do tecido ósseo na superfície do implante. Esse efeito promove a interligação entre a estrutura porosa e os tecidos que crescem em direção aos poros, incluindo o tecido ósseo, favorecendo a firme fixação do implante ao osso, reduzindo ou eliminando o uso de cimentos ou adesivos. Quando um biomaterial com superfície constituída por estrutura de poros abertos é implantado em contato com o osso, além do aumento da área de superfície disponível para a penetração do osso, os espaços vazios são preenchidos por substâncias químicas, que atuam junto às células do sangue e ao tecido adjacente ao implante. Essas substâncias funcionam como mediadores para a introdução do tecido ósseo dentro dos poros após a cirurgia. A taxa de crescimento ósseo também é um fator crítico que assegura a eficiência de um implante que deve ser mantido fora de função, inicialmente até que o crescimento ósseo ocorra [81].

A formação óssea e o remodelamento que ocorre na região adjacente ao implante são função do tipo de material e das suas características de superfície. A utilização de materiais porosos para revestimentos com poros de tamanho suficientemente grandes permite a penetração do tecido ósseo no interior dos poros. O grau de porosidade pode ser graduado para adaptar as diferentes propriedades físicas e mecânicas na interface osso/implante. Os materiais devem ser fabricados através de técnicas relativamente simples de forma a conferir reprodutibilidade dos parâmetros de porosidade [81].

Um aspecto importante a ser considerado é a grande diferença entre o módulo elástico do osso e os materiais, que pode dar origem a concentrações de tensão no osso junto às regiões da extremidade do implante e como consequência à fratura do osso. A estrutura porosa possui menor módulo de elasticidade devido à sua estrutura de composto poro/material, conforme já mencionado no item 2.4. O sistema que possui menor rigidez resulta em um conjunto mecanicamente estável [60,80].

Implantes com superfícies rugosas são geralmente submetidos a maior corrosão em meio fisiológico do que implantes com superfícies lisas, devido a sua maior área superficial. Porém, no caso de implantes considerados autopassivados como é o caso do titânio essa possibilidade é remota. No caso do revestimento poroso, a superfície irregular apresenta área superficial estimada em 5 a 10 vezes maior do que os implantes com superfície lisa. Essa característica influencia a incidência de iniciação de trincas que possam conduzir a fratura do implante [19].

Outros fatores que devem ser considerados na prevenção da fratura do implante são as mudanças microestruturais que ocorrem como resultado do tratamento térmico a altas temperaturas (ex. sinterização), para formação do revestimento poroso e a degradação do implante através dos processos corrosivos que acumulam íons metálicos no corpo humano. As taxas de corrosão medidas são mais altas do que as superfícies não porosas, porém não existe indicação de que essas taxas sejam suficientes para alterar na resposta sistêmica “in vivo”, principalmente no caso de biomateriais com alta resistência a corrosão. Caso a penetração do tecido ósseo na superfície porosa seja bem sucedida, o nível de liberação de íons é significativamente reduzido [82].

Para que o implante apresente alta vida útil (maior do que 20 anos), os produtos de corrosão e desgaste não devem produzir efeitos adversos nos tecidos e a resistência à fadiga deve ser suficiente para suportar as cargas cíclicas imposta. As tensões locais no revestimento poroso podem atingir até seis vezes a tensão nominal aplicada. Diversos autores avaliaram que a resistência à fadiga de implantes de Ti-6Al-4V com revestimento poroso é baixa devido principalmente a concentrações de tensão na interface substrato/revestimento e no próprio revestimento. A contaminação superficial por elementos como o oxigênio, o hidrogênio e o nitrogênio e o ataque térmico devido ao tratamento de sinterização a altas temperaturas também é um outro fator que reduz a resistência à fadiga do revestimento. O substrato, também pode ter a resistência à fadiga reduzida através da modificação da microestrutura durante o tratamento de sinterização [83].

O modo de fratura por fadiga dos revestimentos porosos é governado por um processo seqüencial no revestimento, que ocorre na seguinte ordem: partícula/partícula, partícula/substrato e nucleação/propagação no substrato. Uma das formas de otimizar a resistência à fadiga de implantes porosos é modificar a geometria da interface a fim de minimizar as concentrações de tensão. É importante também que sejam utilizadas técnicas de detecção de trincas de fadiga (nucleação e de propagação), bem como a avaliação do potencial de nucleação de trincas em múltiplos locais críticos tais como os pescoços de sinterização [83].

Um outro fator a ser considerado na ocorrência de fratura por fadiga de implantes ortopédicos com superfície porosa é a necessidade de uma fixação rígida com a penetração do tecido ósseo nos poros e com ausência de tecido fibroso entre o implante e o osso. Dessa forma a deformação do implante será mínima, sendo essa uma condição importante na prevenção de fratura por fadiga [84].

2.5.2.1 – Requisitos para o crescimento ósseo

O termo “osteointegração” se refere originalmente ao contato íntimo do tecido ósseo com a superfície do implante, enquanto que a expressão “penetração ou crescimento ósseo” (“bone ingrowth”) se refere à formação do tecido ósseo dentro da estrutura porosa na superfície do implante. O termo “crescimento ósseo” é usado para qualquer formação óssea em superfícies rugosas (não-lisas) e para todas as tipos de superfícies porosas obtidas através de diversos processos de fabricação [85].

Para que o implante possa ser estabilizado através do crescimento ósseo na estrutura porosa do revestimento, devem ser atendidos os seguintes requisitos: o material deve ser bioinerte ou bioativo, deve apresentar estrutura porosa com tamanho e morfologia de poro adequado e deve ser minimizado ou eliminado o movimento do implante com relação aos tecidos adjacentes. Existem evidências de que o movimento relativo entre o osso e o implante induz a penetração de tecido conectivo fibroso em lugar do osso. Deslocamentos na região da interface osso/implante maiores do que 30 μm podem inibir o crescimento ósseo. Esse requisito impõe a necessidade de um programa de reabilitação após a implantação que resulta em tensão mínima do implante por um período inicial mínimo de três semanas [84].

A eficiência do revestimento poroso para fixação biológica do implante pode ser medida a partir das propriedades da interface. A resistência de fixação de implantes que contem revestimento poroso e que apresentam crescimento ósseo dentro dos poros é geralmente maior do que a resistência dos implantes com superfície sem poros. Implantes com superfícies irregulares ou com uma única camada de revestimento poroso ligada a um substrato, não resultam em fixação com forte resistência a esforços de tração [82]

A resposta fisiológica a um implante com superfície porosa e os mecanismos que possibilitam o crescimento ósseo nessa superfície podem ser comparados com a restauração e cicatrização de um osso com uma fratura ou defeito. O novo tecido formado ocupa os espaços dos poros e em caso de osteogênese estável, não existe a formação de tecido fibroso. Assim, o requisito de estabilidade inicial do implante poroso

é tão necessário quanto o requisito de fixação rígida para promover a restauração primária da fratura [19,82].

Alguns autores sugerem que fatores físicos como a tensão citoplásmica produzida pela adesão da célula, pode induzir mais rapidamente adesão da célula osteogênica em poros de tamanhos grandes (100 – 2000 μm). Outro mecanismo possível pode ser a habilidade das superfícies estabelecerem um ambiente suscetível a mineralização. A formação de novo osso depende de estrutura superficial que possa promover a proliferação celular [19].

2.5.2.2 – Revestimentos Porosos - Estado da arte

Uma série de materiais foi avaliada potencialmente para a formação de estruturas porosas. Os primeiros estudos a partir da década de 50 se concentraram nos materiais cerâmicos em parte devido a sua biocompatibilidade e maior resistência a corrosão. Esses estudos estimularam a pesquisa de uma série de sistemas porosos cerâmicos, metálicos e polímeros. Os materiais cerâmicos porosos estudados nessa fase foram: aluminato de cálcio poroso, titanato de cálcio, zirconato de cálcio, dióxido de titânia, alumina e compósitos cerâmico-polímeros [79,86].

Smith foi o primeiro a desenvolver em 1963 um material poroso suficientemente resistente para ser utilizado em aplicações ortopédicas e também o primeiro a sugerir que a estrutura porosa poderia ser mecanicamente biocompatível com o osso [79,87]. O material, denominado Cerosium, era um compósito com matriz à base da mistura de alumina, sílica e carbonato de cálcio com tamanho de poros na faixa de 1 – 25 μm e porosidade de 46%. Para aumentar a resistência da cerâmica, os poros eram parcialmente preenchidos com epoxi inerte. O módulo de elasticidade do compósito era similar ao osso, baixa densidade e boa resistência a abrasão. Contudo, não foi constatada osteointegração na superfície dos poros após longo período de tempo, uma vez que essa faixa de tamanho de poro era insuficiente para acomodar o tecido ósseo, além do fato do epoxi se degradar em contato com os fluidos corpóreos.

Da mesma forma, vários tipos de polímeros porosos foram avaliados para utilização na fixação biológica de implantes, a exemplo das esponjas de polivinil, polisulfonato e polietileno. Esses materiais despertaram interesse porque oferecem a vantagem de apresentarem baixo módulo elástico, que pode ser adaptado ao nível do osso e boa biocompatibilidade. Pesquisas realizadas em 1972 para a investigação das propriedades mecânicas da interface entre o material poroso e o osso, levaram ao desenvolvimento de um compósito a base de teflon e fibra de grafite, denominado Protoplast. Posteriormente, análises quantitativas desse material indicaram que o

tamanho dos poros era insuficiente para a ocorrência de crescimento ósseo. Após a continuidade da pesquisa a partir de 1978, esse material foi patenteado e comercializado para aplicação em revestimentos de implantes ortopédicos [79,86].

O uso de materiais cerâmicos e polímeros na forma porosa foi limitado devido a sua intrínseca fragilidade, a dificuldade em atingir propriedades mecânicas adequadas e a dificuldade de adesão em implantes metálicos. A partir da década de 70, outras cerâmicas não porosas começaram a ser estudadas, tais como o tricalcio fosfato e a hidroxiapatita. As pesquisas sobre implantes com revestimento poroso passaram a se concentrar nos materiais metálicos, devido a maior facilidade de fabricação via técnicas de metalurgia do pó e fundição [75,86].

2.5.2.2.1 – Revestimentos Porosos Metálicos

A primeira patente para o conceito de fixação biológica através da penetração do tecido ósseo ocorreu em 1909, quando Greenfield introduziu um material na forma de uma trama ou rede metálica para substituir a raiz artificial de um dente e sugeriu que o osso cresceria ao redor e através dessa estrutura [86]. Contudo o conceito de preenchimento ósseo dentro de poros só tornou a ressurgir a partir da década de 1940, através de pesquisas que buscavam materiais para a reconstrução do osso a fim de serem usados como enxertos e preenchimento de defeitos em tecidos moles [88].

O uso de macroperfurações para otimizar a fixação de implantes ortopédicos metálicos foi documentado pela primeira vez por Moore em 1952, que desenhou implantes femorais da liga Vitallium (Co-Cr-Mo) com a haste envolvida por fios metálicos de mesmo material, cujo objetivo era aumentar a área interfacial entre o implante e o osso. Outras pesquisas vieram a comprovar que as chamadas macro-irregularidades e macro-perfurações apresentavam limitações no sentido de promover uma melhor estabilização do implante. Apesar da documentação do crescimento ósseo em regiões perfuradas, na ocasião foram reportados desprendimentos do implante devido ao seu movimento relativo ao osso [79].

Os primeiros revestimentos porosos metálicos fabricados utilizando técnicas de metalurgia do pó foram estudados por Welsh em 1963. Os pós da liga Vitallium foram misturados em uma pasta aquosa com adição do ligante metil-celulose. Essa mistura foi aplicada em um tarugo fundido da liga Vitallium. Após a sinterização foi obtida uma estrutura porosa com poros de diâmetro de 50 a 100 μm . O material foi implantado em cães durante quatro meses e após a remoção foi documentada a ocorrência de

crescimento ósseo. A resistência interfacial do revestimento, avaliada por teste “push-out”, foi estimada em 127 kg/cm² [40].

A técnica de processamento de fibras de titânio em vez de pós foi primeiramente documentada por Lueck e Galante em 1969/1971, utilizando fibras com diâmetro de 0,2 mm para a fabricação de implantes porosos. As fibras foram compactadas em matriz rígida e sinterizadas a vácuo, obtendo-se porosidade na ordem de 35 a 55% em volume e tamanho de poro na ordem do diâmetro da fibra. Posteriormente foram feitos implantes femorais que consistiam em uma esfera de aço inoxidável acoplada a um eixo de titânio, revestido de uma camada de fibras de titânio com densidade de 50% e tamanho médio de poro de 230 µm. Após a implantação em cães no período de 3 a 12 meses, observou-se uma consistente osteointegração e firme estabilização do implante. A principal desvantagem dessa técnica é a dificuldade de aplicação de fibras em implantes de formas complexas [38,40].

O desenvolvimento de revestimento a partir de pó de hidreto de titânio através da técnica de “plasma-spray” foi patenteado por Hahn e Palich em 1970 [89]. Foram revestidos pinos de titânio fundido, obtendo-se uma densidade na superfície de 50% e tamanho de poro na faixa de 50 a 70 µm. Os pinos foram implantados em ovelhas no período de 2 a 6 meses e após remoção foram submetidos a ensaio de cisalhamento. A resistência da ligação revestimento/implante foi da ordem de 125 a 175 kg/cm² o que levou a conclusão da ocorrência de preenchimento ósseo nos poros.

O interesse na produção de implantes metálicos porosos a base de titânio foi estimulado a partir das pesquisas de Hirschorn et al. Inicialmente foram produzidos três tipos de implante a base de titânio puro e de liga Ti-6Al-4V, através de técnicas de metalurgia do pó: implante totalmente poroso, substrato sólido denso com revestimento poroso e material poroso unido ao substrato sólido denso. O principal objetivo do estudo foi obter dados sobre a resistência mecânica e ductilidade do material com porosidade variável e avaliar o crescimento ósseo a partir de ensaios “in-vivo” [90]. Outra pesquisa realizada pelos mesmos autores estudou a fabricação de implante poroso metálico de liga cobalto-cromo via metalurgia do pó. Essa pesquisa introduziu a técnica de impregnação de materiais porosos com fluidos lubrificantes ou plásticos para reduzir o coeficiente de fricção e taxa de desgaste em aplicações do material poroso em superfícies de articulação de juntas ortopédicas [79]. Em 1973, Hirschorn [38] desenvolveu um implante de prótese femoral de aço inoxidável com substrato e revestimento fabricado via metalurgia do pó. O implante apresentava porosidade variável do centro (79% da densidade teórica do material) para a periferia (18 – 23%). Após implantação em cães, foi observado o crescimento ósseo no revestimento poroso e uma firme estabilização do implante.

Durante a década de 70, foram realizadas uma série de investigações com o objetivo de caracterizar de uma forma mais completa os materiais porosos metálicos e polímeros a exemplo das ligas Co – Cr, pós e fibras de titânio, polietileno e polisulfonato. Outras investigações abordaram aspectos biológicos da fixação do implante através do crescimento ósseo, incluindo: a influência do tamanho de poro e espessura de revestimento; a resistência da fixação do implante, o efeito da idade do paciente, o efeito do micromovimento do implante, a liberação de íons metálicos, o efeito de vários tipos de revestimentos porosos nas propriedades mecânicas do substrato e a performance de componentes de reposição de juntas com revestimentos porosos [79].

Até o final da década de 70, muitos estudos evidenciaram a eficácia da fixação biológica. Implantes porosos foram fabricados e caracterizados em estudos laboratoriais e ensaios “in vivo”. Após resultados insatisfatórios de implantações de longo prazo utilizando fixação com cimento, o interesse em investigações sobre implantes com revestimentos porosos passou a ser crescente, embora a sua introdução clínica tenha sido cautelosa devido a alguns aspectos negativos observados. A precisão cirúrgica passou a ser essencial para o contato inicial do implante com o osso para que possa ocorrer penetração do osso nos poros e as conseqüências clínicas da liberação de íons e partículas metálicos eram ainda desconhecidas [79].

Os estudos que envolvem experiências de implantação em animais são realizados utilizando implantes totalmente porosos ou implantes com revestimentos porosos não submetidos a carregamento funcional, através da sua inserção em ossos longos. Esses implantes sofrem carregamento estático e não são submetidos a uma solicitação mecânica direta (carregamento dinâmico). O carregamento direto do implante ocorre através da solicitação do próprio osso durante a atividade física do animal. Como decorrência da ausência de tensão, que comprovadamente estimula a osteointegração, ocorre a inibição do crescimento ósseo dentro dos poros.

Ducheyne et al. [74] realizou uma série de estudos sobre o processamento, avaliação das propriedades mecânicas e biocompatibilidade de implantes porosos. Uma de suas primeiras pesquisas avaliou o efeito do carregamento funcional dinâmico comparado com o carregamento estático de implantes ortopédicos. Foram utilizadas agulhas intramedulares para joelho de aço inoxidável 316L com revestimento poroso (poros de tamanho na faixa de 87 – 110 μm), a base de fibras de mesmo material, implantadas em ossos de cães. Foi observado crescimento ósseo nos implantes submetidos apenas a carregamento estático. Esse resultado sugere que o tamanho

crítico de poro necessário para que ocorra crescimento ósseo com carregamento dinâmico é maior do que para carregamento estático.

Posteriormente, Ducheyne et al. publicaram um trabalho sobre implantes com revestimento poroso a partir da compactação isostática de fibras de aço inoxidável em um substrato denso do mesmo material [90]. Foi utilizada a técnica de pré-compactação uniaxial seguida de compactação isostática em moldes flexíveis, que permitiu a obtenção de um gradiente de densidade do revestimento de 16% junto ao substrato a 43% junto à superfície. A partir de um controle rigoroso das variáveis de compactação isostática; material e espessura do molde, densidade das fibras, espessura do revestimento e pressão de compactação, obteve-se uma estrutura porosa de fibras formada por uma rede contínua de canais com o mesmo diâmetro médio ao longo da estrutura. Essa estrutura é comum quando se utiliza fibra metálica.

Em um trabalho divulgado em 1987, Ducheyne et al. [91] foi documentada a fabricação de esponjas a partir de arames de titânio com poros na faixa de 100 a 600 μm , para preenchimento de espaços vazios de estruturas ósseas deficientes em revisões de cirurgias ortopédicas, como decorrência da perda de osso trabecular e cortical. A deficiência de osso é um dos maiores problemas em cirurgias de revisão de artroplastias para substituição de implantes cimentados que falham principalmente devido ao seu desprendimento, como consequência do movimento entre o implante e o cimento. O material foi implantado em coelhos por 24 meses e após esse período observou-se completa infiltração celular nos poros do material.

Em trabalhos posteriores na década de 1990 [92,94] Ducheyne et al. realizaram estudos paramétricos para a determinação de concentradores de tensão em revestimentos porosos e a sua influencia na resistência a fadiga dos implantes femorais. Foi utilizado um modelo de elementos finitos para analisar a interface e quantificar os parâmetros geométricos que afetam os concentradores de tensão superficiais, para o caso de um modelo de revestimento poroso submetido a tensões de tração. Os parâmetros geométricos que aumentam o fator de concentração de tensões na interface substrato/revestimento foram os seguintes: decréscimo da razão entre o raio do pescoço (junção entre uma partícula e o substrato) e a área de contato; decréscimo da distancia entre dois pescoços vizinhos e ocorrência de ligação entre partículas vizinhas.

As pesquisas de Pilliar et al., constituíram em grande avanço no desenvolvimento de implantes metálicos porosos fabricados através de técnicas de metalurgia do pó, reunindo pesquisadores de várias áreas da Universidade de Toronto/Canadá (Depto de Metalurgia e Ciências dos Materiais, Depto de Cirurgia, Depto de Periodontia, Depto de Biomateriais e Faculdade de Odontologia). Desde a

década de 70 até os dias de hoje, as pesquisas abordaram os seguintes aspectos: processamento do implante e avaliação da adesão revestimento/osso [31,80,82]; cinética do crescimento ósseo [20,31,33,80,82,94,95]; efeito da configuração do revestimento poroso [95]; efeito da geometria do implantes dentários [31,96]; efeito da porosidade [97]; avaliação da resistência à corrosão [82]; avaliação da interface osso/implante [99]; efeito do movimento do implante [84]; desenvolvimento de implantes dentários [31-34,95,96, 99].

No início da pesquisa, Pilliar et al. [80] estudaram revestimentos porosos a base de pós de liga Co-Cr-Mo em substrato de mesma liga. Os pós foram misturados a um ligante de fase aquosa, necessária para conferir ao revestimento compactado um grau de resistência à verde antes da sinterização. A mistura de pó em forma de pasta semifluida foi colocada em barra cilíndrica através de técnicas de imersão e “spraying”. Após secagem, as amostras foram sinterizadas em tempos variáveis em atmosfera de hidrogênio. A resistência ao cisalhamento estático da interface substrato/revestimento foi avaliada em 21 MPa e o conjunto submetido ao teste de adesão “push-out” rompeu a uma tensão de 14 MPa na interface osso/revestimento. Esses dados comprovaram a forte ligação entre o revestimento e o substrato, aliados a osteointegração observada após quatro meses de implantação em cães.

Posteriormente Pilliar et al. [94] avaliou o efeito da configuração da superfície porosa na fixação de implantes de aço inox e liga Co-Cr-Mo. Foram utilizadas técnicas de metalurgia do pó e diferentes tamanhos de partículas, que resultaram em diferentes faixas de tamanhos de poros. Após implantação em fêmur canino por 12, 18 e 24 semanas observou-se que os implantes revestidos com uma única camada de partículas apresentaram uma morfologia que não permitiu o entrelaçamento do tecido ósseo, enquanto que os implantes revestidos com múltiplas camadas de partículas apresentaram porosidade interconecta e infiltração do tecido ósseo, além de apresentar maior resistência a tração de fixação após 12, 18 e 24 semanas de implantação.

Em 1983, Pilliar et al. [82] avaliou as propriedades mecânicas das ligas Co-Cr-Mo e Ti-6Al-4V, incluindo a resistência a fadiga e resistência à corrosão. A porosidade era na faixa de 25 – 30% vol. e o tamanho de poro na faixa de 100 - 400 μm . Para possibilitar o crescimento ósseo, duas condições essenciais foram atendidas: tamanho de poro maior que 50 μm e movimento restrito do implante relativo ao osso adjacente. Uma importante conclusão do trabalho foi o fato das irregularidades da superfície porosa não resultarem em regiões preferenciais para iniciação de trincas e como conseqüência às taxas de corrosão e de resistência à fadiga não foram afetadas

significativamente em comparação com produtos não porosos de composição similares.

Em trabalhos posteriores, Pilliar et al. investigou o efeito do movimento do implante no crescimento ósseo de implantes porosos de liga Co-Cr-Mo sinterizada com poros na faixa de 50 a 400 μm . O desprendimento da ordem de 28 μm resultou em fixação do implante através de crescimento ósseo. Para situações com movimento excessivo inicial na interface implante/osso (maior que 150 μm) a formação do osso dentro dos poros é inibida, ocorrendo o encapsulamento do implante com tecido fibroso dentro dos poros [84].

Em continuidade à pesquisa da Universidade de Toronto, que inicialmente se concentrou em implantes ortopédicos, teve início em 1983 um programa de pesquisa para o desenvolvimento de implantes dentários com revestimento poroso [31-34,95,96,99]. Pilliar et al. descreveram em dois trabalhos estudos comparativos realizados sobre implantes dentários a base de liga Co-Cr-Mo [31], com configurações de implante de formato cônico e de liga Ti-6Al-4V [96], com revestimento poroso e implante com rosca superficial (sistema Branemark). O objetivo da pesquisa foi avaliar a substituição do implante com rosca pelo implante com revestimento poroso que usualmente apresenta um tempo de fixação inferior, enquanto que o implante com rosca é colocado em dois estágios, sendo por esse motivo considerado um sistema mais custoso. Os resultados mostraram que a resposta tecidual entre os dois tipos de implante é muito diferente quando o implante sofre solicitação mecânica imediatamente após a implantação devido às forças de mastigação. Enquanto que nos implantes com rosca foi observada uma cápsula de tecido fibroso envolvendo o implante, com decréscimo da resistência de fixação, nos implantes com revestimento poroso ocorre o crescimento ósseo dentro dos poros e uma firme fixação do implante. A explicação para esse comportamento diferenciado é o fato do revestimento poroso permitir uma configuração tri-dimensional com o tecido ósseo, enquanto que o implante com rosca, permite uma justaposição com o osso.

Em 1986 Deporter, Pilliar et al. [33] reportaram os resultados de implantações de implantes de liga Ti-6Al-4V com revestimento poroso de mesma liga com formato cônico, a partir de pós de tamanho inferior ao de outras pesquisas, com a finalidade de reduzir o tamanho total de poros e conseqüentemente o tamanho do revestimento e a dimensão do implante. O percentual de tecido ósseo observado dentro dos poros com tamanho de 50 a 200 μm , após quatro semanas de implantação na mandíbula de cães, foi similar ao observado em outras pesquisas comparativas. O formato do implante foi modificado posteriormente [96], passando a ter revestimento poroso apenas em dois terços da raiz cônica do implante, com a parte denominada colar

transgingival (um terço restante) usinada a fim de estimular a fixação do tecido conectivo da gengiva, que se adere com maior facilidade a superfícies lisas. Além disso, essa região do implante deve possuir uma superfície lisa, pois sofre contaminação por placas de bactérias que se acomodam preferencialmente em superfícies porosas, podendo conduzir ao desprendimento do implante e a sua a fratura, conforme observado em pesquisa anterior da mesma equipe. Os resultados mostraram que apesar desse “design” evitar a adesão de placas de bactérias, a transferência de forças na região lisa (colar transgingival) fica reduzida na região da interface implante/tecido e como consequência ocorre a reabsorção do osso.

Em estudo subsequente documentado em 1990 [99], o implante foi novamente modificado com a incorporação de revestimento de hidroxiapatita (HAP) via processo plasma-spray com espessura de 10 a 50 μm , na região lisa do colar transgingival. O objetivo dessa modificação foi otimizar a adesão osso/implante, na medida em que a HAP é um material osteocondutivo que permite uma ligação química direta através da interface HAP/osso e como consequência uma maior transferência de forças nessa região. Apesar dos resultados mostrarem que os implantes permaneceram fixos no período de implantação estudado (72 semanas), similarmente ao implante anterior sem HAP, o exame histológico qualitativo mostrou uma retenção em um nível mais elevado do osso adjacente ao revestimento com HAP. Observou-se também que ocorreu a reabsorção do revestimento de HAP pelo tecido ósseo, reduzindo grande parte da sua espessura que passou a ter 3 a 6 μm . Embora a avaliação da degradação da HAP não tenha sido objeto desse estudo, provavelmente a causa está relacionada ao processamento via “plasma-spray”, que potencialmente pode dar origem a composições não estequiométricas, defeitos estruturais, variações cristalográficas e contaminação de impurezas.

Os estudos de Deporter, Pilliar et al., documentados em 1996 e 1999 [32,95], divulgaram os resultados da implantação na região da mandíbula e do maxilar de pacientes humanos (após 3 a 4 anos de função). O implante utilizado, constituído de liga Ti-6Al-4Nb e revestimento poroso de mesma liga, após ser desenvolvido pela Universidade de Toronto, passou a ser comercializado pela empresa EndoPore Implant (Toronto e Ontário/Canadá). Os resultados mostraram uma taxa de sobrevivência de 94,8%, similar a outros sistemas, com a vantagem de possuir um tamanho reduzido e um menor período de tempo inicial de cicatrização do que o recomendado por outros sistemas.

Em pesquisa recente Pilliar et al. [100] utilizou implantes de titânio com revestimento de Ti-6Al-4V sinterizado com poros de tamanho 50 – 200 μm , fração de poros de 35 – 40% e com revestimento de titânio obtido via “plasma-spray” com

poros irregulares de tamanho 20 – 25 μm e 5 – 10% de fração de poros. O objetivo foi investigar a dinâmica inicial de reparo/regeneração do tecido adjacente a interface osso/implante bem como a influência da geometria superficial do implante na formação desse tecido. Os implantes foram implantados em coelhos e a região da interface implante/osso foi avaliada histologicamente e mecanicamente após 0, 4, 8 e 16 dias. A fim de determinar a correlação entre a geometria superficial do implante, a configuração mecânica local e a formação de tecido na interface, foram utilizadas análises de elementos finitos e teoria da homogeneização. Com base na avaliação histológica e da análise computacional, foi observada uma osteointegração mais rápida nos implantes porosos sinterizados, quando comparado com os implantes fabricados via plasma-spray, devido a existência de uma rede de poros com interconectividade dimensional que promove uma configuração mecânica local favorável a formação do osso.

Pesquisadores da “Tulane University School of Medicine” e da empresa “Sulzer Calciteck/California” [101,102] desenvolveram implantes dentários de liga Ti-6Al-4V com revestimento poroso de titânio puro fabricado via metalurgia do pó a partir de pós tipo esponja, denominado CSTi – “Cancellous Structured Titanium” (estrutura similar ao osso trabecular) e com revestimento de hidroxiapatita. Esse material posteriormente passou a ser utilizado em implantes ortopédicos de joelho e quadril. Os dois tipos de implantes foram avaliados em 12, 16, 24 e 36 semanas após implantação na mandíbula e fêmur de cães. Os resultados da análise histológica quantitativa demonstraram que o revestimento CSTi apresentou crescimento ósseo comparável a área de contato ósseo com o revestimento de hidroxiapatita. Além disso, não foi observada a ocorrência de tecido fibroso em contato com ambos tipos de revestimentos e não foram observadas infecções na cavidade oral. A resistência à fixação implante/osso foi equiparável para os dois tipos de revestimentos de acordo com o local da implantação. A figura 2.12 mostra a similaridade entre a estrutura do osso trabecular (60 a 70% de poros) e a microestrutura da superfície do revestimento poroso de titânio (45 a 65% de poros), ambas com poros de tamanho na faixa 400 – 500 μm . A figura 2.13a ilustra a seção transversal do implante CSTi [102], mostrando a região da interface revestimento/substrato e as figuras 2.13b e 2.13c ilustram respectivamente a seção transversal de outros implantes com revestimentos fabricados a partir fios de aço inoxidável 316 L [90] e de pós esféricos de liga Co-Cr-Mo [80].

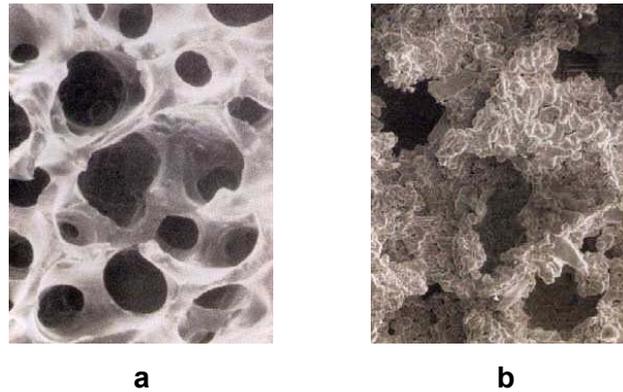


Figura 2.12 – a – Estrutura do osso trabecular; b – Estrutura da superfície de revestimento de titânio “Cancellous Structured Titanium – CSTi” [103].

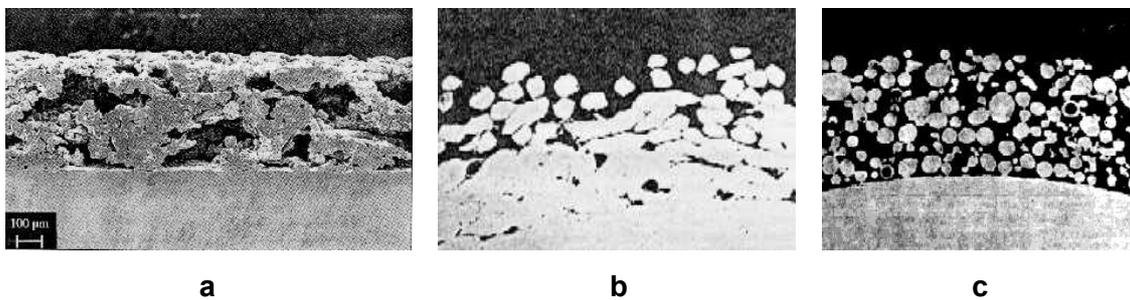


Figura 2.13 – Seção transversal de implantes com revestimento poroso, fabricado a partir de diferentes tipos de pós: a – pós tipo esponja de titânio puro (implante CSTi) [102]; b – fios de aço inoxidável 316 L [43]; c – pós esféricos de liga Co-Cr-Mo [80].

2.5.2.2.2 – Efeito da Porosidade

A “performance” de um sistema implante/revestimento poroso está diretamente relacionada com a morfologia do revestimento, mais especificamente com o volume e com o tamanho de poros. Para que o tecido ósseo possa crescer dentro dos poros da superfície do implante, o poro deve possuir um tamanho mínimo a fim de evitar a formação de tecidos macios sem que ocorra crescimento do tecido ósseo dentro dos poros [104,105]. Além do tamanho e percentual de porosidade (fração volumétrica de poros), o material ideal para maior estabilidade do implante deve apresentar também uma morfologia de poros adequada. A conectividade entre poros (porosidade interconecta) é desejável para assegurar adequada resistência do revestimento bem como entre o revestimento e o substrato.

Várias pesquisas tiveram como objetivo a determinação do tamanho ideal de poros [9,29,79,88], embora os dados resultantes sejam controversos devido a variações de material e variações em resultados de experiências “in vivo”. Alguns

estudos variavam o tamanho de poro, porém não fixavam a fração de poros, dificultando a determinação do efeito do tamanho de poro individualmente. Esses estudos realizavam experiências em animais e de uma forma geral os implantes avaliados não eram funcionais, isto é, implantes que não exercem a função a que se destinam. É também difícil assegurar que todas as outras variáveis eram mantidas constantes nesses estudos, tais como o percentual de porosidade e a estabilidade inicial.

Estudos realizados em implantes porosos de cálcio-aluminato concluíram que para a ocorrência do crescimento de osso mineralizado nos poros do material, o tamanho mínimo do poro deve ser de 100 μm e a porosidade deve ser do tipo interconecta. Contudo, esse material apresentou dificuldades devido a uma reação de hidratação do material que retarda a mineralização do tecido ósseo no interior e adjacente aos poros [79].

Welsh em 1971 [50] mostrou em um estudo com revestimento metálico da liga Vitallium que o tamanho de poro de revestimentos da ordem de 100 μm permite o crescimento ósseo dentro dos poros e que poros da ordem de 150 μm permitem a formação de tecido ósseo. Esses poros assegurariam um grande número de pontos de fixação por unidade de área e conseqüentemente uma alta resistência da ligação revestimento/implante.

O estudo de Klawitter e Hulbert, publicado em 1971, determinou o efeito do tamanho de poros de amostras porosas de polisulfonato no crescimento ósseo e a resistência de fixação do material ao osso. Não foi observada diferença da resistência interfacial entre amostras com tamanho de poros na faixa de 160 a 640 μm [79].

Homsy documentou em 1972 [29] os dados obtidos a partir de diversos estudos sobre materiais porosos, incluindo cerâmicas (aluminato de cálcio, compósito carbono-carbono e Al_2O_3), ligas Co-Cr, aço inoxidável, titânio e ligas de titânio. Os tamanhos de poros variavam de 0,1 a 1000 μm e a fração de poros variava de 15 a 80%. Nessa pesquisa, foi constatado a partir de ensaios “in vivo” que ocorre crescimento de tecidos em materiais biocompatíveis com tamanho de poro mínimo de 20 μm . Com o aumento do tamanho do poro e do percentual de porosidade, observou-se o aumento do grau de crescimento ósseo nos poros, sendo que tamanho de poros maiores do que 100 μm permitem a calcificação do tecido em estruturas ósseas.

Em um estudo para avaliação do efeito da variação do tamanho de poro na taxa de crescimento ósseo em revestimentos porosos de liga Vitallium, Pilliar e Bobyn [106] estudaram quatro faixas de tamanho de poros estudadas, entre 20 e 800 μm . Na menor faixa (20 – 50 μm) observou-se que os poros são muitos pequenos e não são

suficientes para permitir a calcificação do tecido ósseo. Nos revestimentos com a maior faixa de tamanho de poros (400 – 800 μm) foi observado o crescimento de tecido fibroso na interface osso/revestimento e os poros eram muito grandes, de forma que não permitiam a infiltração consistente e uniforme de osso maduro no período de implantação (12 semanas). As faixas de tamanho de poros médios, 50 – 200 μm e 200 – 400 μm , apresentavam o maior número de pontos de contato com o osso, além de apresentarem a maior resistência da ligação revestimento/implante (17 MPa), em um menor período de tempo (oito semanas). O resultado principal da pesquisa foi a proposição de que uma maior taxa de crescimento ósseo e conseqüente estabilização do implante ocorre com poros faixa de tamanho de 50 a 400 μm .

Cameron et al. inicialmente estudou implantes com revestimento poroso de liga Co-Cr-Mo com poros da ordem de 50 – 150 μm , onde foi observado o crescimento ósseo nos poros. Apesar do resultado favorável, observou-se que a grande diferença entre o módulo de elasticidade do osso e do implante, produzia uma deformação diferencial na interface osso/implante com estimativa de micromovimento com extensão de 25 μm do implante em relação ao osso. Esses autores concluíram que esse deslocamento contribui para a redução do efetivo tamanho de poro e mudou a faixa de tamanho de poro para 100 – 300 μm , obtendo um crescimento ósseo nos poros mais rápido e mais efetivo [79].

Algumas pesquisas [18] constataram que o tamanho de poro ótimo para o crescimento ósseo depende do material. Enquanto que implantes porosos de titânio apresentaram um tamanho médio de poro ótimo da ordem de 100 μm , para implantes de aço inoxidável o tamanho ótimo foi de 10 a 40 μm . Esses pequenos poros apesar de não apresentarem uma penetração máxima do osso, permite uma maior retenção mecânica. Foi observado também que a rugosidade superficial em menor escala é importante para a integração do osso com a superfície do implante, indicando que outros mecanismos além da retenção mecânica podem determinar as reações entre o tecido ósseo e o material.

O efeito do tamanho do poro na resistência à fixação do implante ao osso foi investigado em uma série de pesquisas [32,79,85]. Enquanto que um estudo a partir de materiais com poros na faixa de 150 a 400 μm mostrou que não existe relação entre o tamanho do poro e a resistência de fixação, outro estudo [107] avaliou que poros na faixa de 175 a 325 μm apresentam um decréscimo de crescimento ósseo e de resistência de fixação, avaliada por testes do tipo “push-out”, com o aumento do tamanho do poro.

V. Savitch et al. [9] avaliou a influência na forma e tamanho das partículas de pós de titânio esféricos e tipo esponja no tamanho do poro e a influência do tamanho dos poros na resistência à coesão de implantes cilíndricos porosos de titânio. Os implantes foram inseridos em ossos de cães por três meses. Os resultados indicaram que tanto a forma das partículas quanto o seu tamanho influenciam o tamanho médio final de poros, sendo que quanto maior o tamanho dos pós de titânio maior é o tamanho dos poros e que o pó tipo esponja resulta em maior tamanho de poros do que os pós esféricos. A resistência à coesão aumenta com o tamanho de poro na faixa de 50 a 250 μm atingindo o valor máximo de 27 MPa, a partir do tamanho de poro de 250 μm até 450 μm a resistência a coesão decresce com o tamanho de poro.

Não apenas os parâmetros de porosidade como também a microtopografia da superfície do poro exerce influência na fixação do osso ao implante. Em pesquisa realizada pela empresa suíça Sulzer Medica/Suíça, com o objetivo de determinar a influência da superfície do poro no processo de crescimento do osso dentro dos poros em implantes porosos de titânio, foi constatado que nas amostras obtidas a partir de partículas esféricas o osso apenas preenche os poros. Contudo, nas amostras obtidas a partir de partículas do tipo esponja, onde além da macroporosidade existe uma alta rugosidade ou microporosidade na superfície dos poros, ocorre um contato íntimo do osso com a superfície do implante [9]. A figura 2.14 mostra fotomicrografias da seção transversal da interface revestimento/osso (fase cinza) de implantes submetidos a ensaios histológicos, mostrando a penetração do tecido ósseo nos poros dos revestimentos.

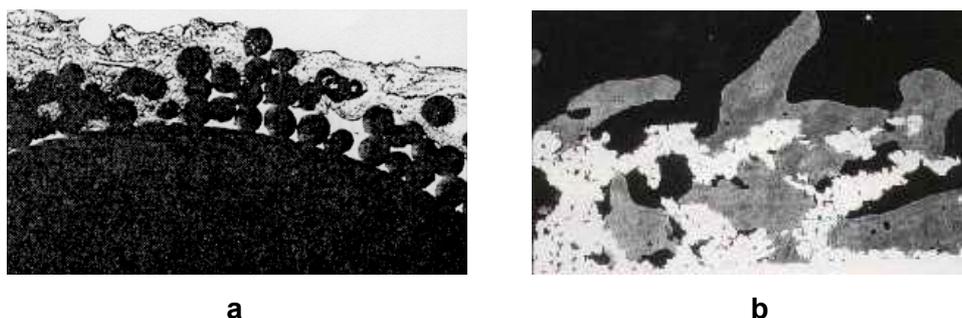


Figura 2.14 – Fotomicrografia em MEV da interface revestimento/osso de implantes. a – Revestimento de liga Co-Cr-Mo [110]; b – Revestimento de titânio [103].

Experiências com implantes submetidos à fadiga de baixos ciclos [108], demonstraram que poros esféricos isolados com fração volumétrica na ordem de $\leq 6\%$ aceleram temporariamente o crescimento de uma trinca de fadiga pequena, como resultado de zonas de plasticidade induzidas pelos poros. Uma vez que a trinca

se estende além dos limites da zona plástica de um poro isolado, ocorre uma desaceleração, com taxas de propagação similares às observadas em materiais completamente densos com tamanho de grão da mesma ordem. Contudo quando os poros são interconectados, as trincas pequenas se propagam em taxas de crescimento mais elevadas quando comparados com o material denso similar.

Considerando a influência da porosidade nas propriedades de corrosão, foi observado que poros pequenos e isolados em amostra quase totalmente densa, promovem o esvaziamento do estoque de oxigênio, o qual é crucial para a manutenção do filme óxido estável. Em amostras com maior porosidade, a morfologia de poro aberta e interconecta possibilita que os gases fluam livremente, suprindo o oxigênio necessário para a passivação [68,78]. Em um estudo para avaliação das características de corrosão de implantes com revestimento poroso e implantes densos, utilizando testes “in vitro”, observou-se que o aumento da taxa de corrosão observada nos implantes porosos não foi proporcional ao aumento da área superficial devido à porosidade [109].

Vários estudos realizados para verificar a influencia da porosidade nos revestimentos metálicos porosos indicam que o tamanho de poro ideal para fixação do implante continua indefinido. A fração volumétrica de poros adequada no sentido de promover uma forte fixação biológica do revestimento poroso pode variar na faixa de 30 a 90%, dependendo do tipo de aplicação [5,110]. A faixa de tamanho de poros ideal para implantes porosos foi referenciada pôr vários autores segundo os dados fornecidos pela pesquisa de Bobyn [106], que concluiu que com a faixa de 50 a 400 μm é possível atingir a máxima resistência interfacial do revestimento em um menor período de tempo. Pesquisas posteriores fixaram o limite mínimo de tamanho de poro de 100 μm e o máximo de 500 μm , para adequada fixação do implante [5].

2.5.2.2.3 – Processos de Fabricação

Atualmente existem diversas técnicas para formação de estruturas porosas. Os principais objetivos dessas técnicas são: proporcionar boa compatibilidade, através da seleção adequada do material de revestimento, proporcionar uma boa fixação do implante pelo crescimento do osso dentro dos poros, com a obtenção de porosidade apropriada e atingir a máxima resistência de adesão. Com relação a este último aspecto é necessário considerar não apenas o revestimento, mas o completo sistema que envolve o implante metálico, o revestimento e o osso. As forças de compressão, tração, flexão e torção que agem no implante são transmitidas ao osso pelo revestimento poroso, através de tensões de compressão, tração e cisalhamento [7].

Várias técnicas têm sido utilizadas para a obtenção de revestimento metálico poroso, as principais são: deposição com vapor (PVD e CVD), fundição (VMC - “void metal composite”), técnicas de “spray” térmico, “diffusion bonding” e consolidação de pós metálicos e fibras via metalurgia do pó [13,76]. O processamento via metalurgia do pó se encontra descrito no item 5.2.2.4 deste capítulo.

O processo VMC utiliza a mistura de pós de baixo ponto de fusão como magnésio ou cálcio, com pós de titânio ou aço inoxidável. A mistura é compactada ao substrato em um recipiente a vácuo com alta taxa de energia e temperatura da ordem de 500°C e as partículas de Mg ou Ca são vaporizadas em tratamento a vácuo a 1000°C. O revestimento poroso é então submetido a anodização eletrolítica para formação de filme óxido passivo e finalmente à sinterização a 1400°C. O processo é complexo e caro, porém possibilita um elevado controle do tamanho do poro [49].

A deposição utilizando vapor pode ser feita pela técnica PVD (Physical Vapor Deposition) ou CVD (Chemical Vapor Deposition). Na técnica PVD, ocorre um aquecimento da ordem de 600°C enquanto que na técnica CVD, ocorre reação entre o vapor depositado e o substrato, podendo o aquecimento atingir temperaturas da ordem de 800 a 1200°C.

O revestimento com “spray” térmico (aspersão térmica) é um termo genérico de um grupo de processos de tratamento de superfície em que metais, cerâmicos e polímeros, na forma de pó, barra ou lâmina são aquecidos a temperaturas elevadas e lançados contra uma superfície, fazendo-se uma deposição em camadas. As propriedades do revestimento dependerão da técnica de deposição empregada e do material depositado. Dentre as técnicas de deposição de materiais com “spray” térmico destacam-se: spray térmico com combustão de alta velocidade, plasma spray, plasma spray com chama, spray com arco elétrico. A técnica “plasma – spray” envolve a fusão parcial de pós-metálicos em uma chama de plasma e esse produto é transportado para o substrato através de um gás em um campo elétrico. Essa técnica cria revestimentos texturizados descritos como porosos, porém a porosidade resultante não é extensivamente interconecta quando comparado com os revestimentos obtidos por técnicas de metalurgia do pó. A eficácia desses dois tipos de revestimentos vai depender das características geométricas do revestimento, bem como da sua integridade mecânica e fixação com o substrato [111].

As empresas americanas “Biomet (Warsaw/Indiana)”, “DePui (Warsaw/Indiana)”, “Howmedica”, “AstroMet” e a empresa alemã “Aesqulap” fabricam implantes com revestimento poroso sinterizado a partir de pós de titânio não esféricos, utilizando a técnica plasma-spray. Foi observado que a anisotropia de poros no revestimento, principalmente na direção paralela a interface, limita a regeneração do tecido ósseo a

nível mais profundo, dificultando o escamento livre de sangue do tecido ósseo que cresce dentro dos poros. Nesse sentido, outros processos de fabricação de revestimentos porosos, como a metalurgia do pó, vêm despertando a atenção desses fabricantes. As empresas “Johnson & Johnson Orthopedics (News Brunswick/New Jersey)” e “Richards” fabricam implantes ortopédicos com revestimentos porosos sinterizados a partir de pós-esféricos de titânio, a empresa “Zimmer (Warsaw/Indiana)” fabrica implantes com revestimentos sinterizados a partir de fibras de titânio e a empresa Sulzer Medica/Suíça fabrica implantes com revestimentos sinterizados a partir de pós de titânio do tipo esponja [9,75].

O processo denominado “diffusion bonding” é utilizado para unir o substrato ao revestimento, através de um tratamento em alta temperatura em forno a vácuo, com simultânea aplicação de pressão. Nesse caso tanto o substrato quanto o revestimento, são obtidos anteriormente por qualquer um dos processos disponíveis. O ciclo térmico adotado é geralmente o mesmo do processamento do implante. O principal objetivo da técnica é criar uma ligação metalúrgica forte entre o implante e o revestimento, sem alterar as características microestruturais de ambos, o que é feito com ajuda da pressão aplicada que reduz as temperaturas de tratamento [112].

2.5.2.2.4 – Processamento via Metalurgia do Pó

As solicitações de altas cargas localizadas preferencialmente em juntas do quadril e joelho, sugerem a combinação de estruturas compostas de um núcleo metálico sólido com um revestimento superficial de material poroso. Na estrutura porosa metálica obtida através de técnicas de metalurgia do pó, a porosidade pode ser graduada desde uma camada superficial com alta porosidade até um substrato com alta densidade, conferindo ao implante resistência apropriada para suportar solicitações mecânicas, além de construir uma rede de porosidade tridimensional que permite o crescimento do osso dentro dos poros. A ligação do substrato ao revestimento poroso é do tipo metálica, que confere boa resistência da interface implante/osso [76,80].

O revestimento poroso metálico apresenta a possibilidade de fabricação de formas de formato complexo, utilizando diversas técnicas a exemplo da compactação isostática e a aplicação de revestimentos utilizando uma pasta aquosa com a adição de ligantes e a adequação do tamanho dos pós confere microestrutura geralmente uniforme e homogênea, reduzindo a corrosão causada pela ausência de homogeneidade microestrutural [38,90].

As técnicas convencionais de sinterização muitas vezes envolvem altas temperaturas, as quais afetam significativamente a microestrutura e propriedades do material do substrato. A fim de avaliar os possíveis efeitos da sinterização em substratos que possuem microestrutura fina e alta resistência mecânica, foram realizados estudos em implantes com revestimento poroso de ligas Co-Cr-Mo e Ti-6Al-4V. Os resultados mostraram que, caso os tratamentos sejam realizados com parâmetros adequados e controle de temperatura rigoroso, as características do substrato não são alteradas [13]. Alguns métodos para redução da temperatura de sinterização vem sendo investigados, como a modificação da composição, a aplicação simultânea de pressão e temperatura e a utilização da técnica de “diffusion bonding” para unir revestimentos obtidos previamente ao substratos [76].

O processamento de revestimentos porosos via metalurgia do pó consiste na mistura de pó metálico, fibras ou fios metálicos picados, com ou sem adição de um aglomerante inorgânico e colocação dessa mistura na superfície do implante seguida por uma operação de sinterização. Esse processo desenvolvido por Pilliar [80, 82, 88], permite o controle da espessura e uniformidade do revestimento que pode ser aplicado em implantes de formatos variados, além e permitir uma boa resistência a verde do revestimento, possibilitando o seu manuseio durante as etapas de processamento.

Para assegurar uma ligação eficiente entre o revestimento e o substrato é importante a metodologia de aplicação dos pós ao substrato. Um processo muito utilizado para revestimento de implantes com formas complexas consiste na aplicação de uma suspensão de pós-metálicos com um aglomerante orgânico, através de imersão, pintura, “spray-térmico” ou técnicas de metalurgia do pó. O aglomerante também pode ser aplicado primeiramente na superfície do substrato, seguido da aplicação do pó metálico. A composição e a viscosidade do aglomerante são fatores importantes no sentido de estabelecer o contato partícula/substrato durante a sinterização [88].

A aplicação dos pós através de técnicas de metalurgia do pó pode ser feita através de compactação uniaxial ou compactação isostática a frio, sendo que esta última possui a vantagem de utilização em superfícies curvas. Uma ligação ao substrato mais efetiva pode ser feita através de sinterização sob pressão, processo que utiliza temperatura de sinterização mais baixa com aplicação simultânea de pressão [88].

Após a compactação o conjunto é submetido à sinterização em condições adequadas que dependem das características do pó, tais como: composição química, tamanho, forma e distribuição de partículas. Pós com granulometria grosseira

requerem temperaturas mais altas e/ou tempos de sinterização mais longos para atingir as propriedades desejadas. O ajuste da porosidade do revestimento pode ser feito por meio da seleção da faixa de tamanho de partículas adequada e pelo controle das condições de sinterização. Durante a operação de sinterização as partículas metálicas se ligam umas nas outras e ao substrato sólido por difusão no estado sólido e evaporação/ condensação. Com o aumento da temperatura de sinterização ocorre o crescimento do pescoço formado entre as partículas e entre as partículas e o substrato, o que resulta em maior resistência ao cisalhamento da interface substrato/revestimento e maior resistência à fadiga.

Novas técnicas de processamento de pós-metálicos e novas aplicações vem surgindo para implantes porosos e revestimentos porosos. Alguns exemplos são os implantes desenvolvidos por pesquisadores do Powder Metallurgy Research Institute of Belarus, tais como: discos de titânio poroso para tratamento de tumores e doenças degenerativas da coluna vertebral (figura 2.15), filtros de aço inoxidável e titânio para limpeza de coágulos de sangue para transfusão armazenado por longo período de tempo e eletrodos cardíacos com ponta porosa para estimulação de parâmetros de pulso. Outra pesquisa [113] desenvolveu um protótipo de implante dentário utilizando uma parte de titânio puro no qual foram compactados pós de titânio puro via compactação por descarga elétrica. A figura 2.16 mostra o protótipo e a microestrutura porosa do revestimento. A porosidade obtida, com poros de tamanho na faixa de 91-173 μm na região central e de 124 -188 μm na superfície, foi considerada adequada para o crescimento ósseo dentro dos poros.

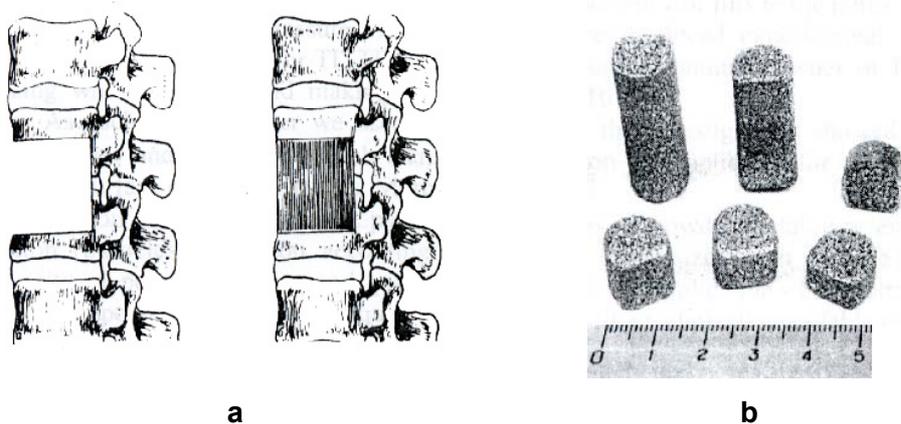


Figura 2.15 – a, b – Ilustração esquemática dos discos da coluna vertebral e o preenchimento de cavidade por implante poroso de titânio; c – Discos de titânio poroso para tratamento de tumores e doenças degenerativas da coluna vertebral [114].

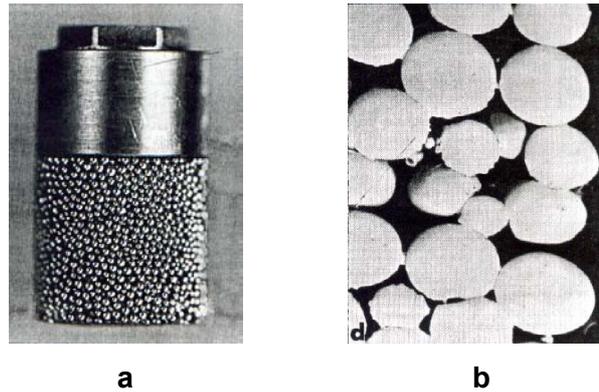


Figura 2.16 – a – Protótipo de implante dentário com revestimento de titânio puro fabricado por compactação por descarga elétrica; b – Micrografia da seção transversal do revestimento poroso [113].

2.5.2.2.5 - Caracterização de Revestimentos Porosos

A resistência mecânica da ligação substrato/revestimento depende do sistema estrutural como um todo. As forças que agem no implante são transmitidas do revestimento ao osso através de tensões de tração, compressão e cisalhamento. As tensões de tração e cisalhamento tendem a quebrar a continuidade do osso que cresce em direção aos poros [115].

Muitos estudos foram realizados com o objetivo de avaliar a resistência estática e dinâmica da interface entre revestimentos porosos de titânio e os substratos [91, 106,112,116,117]. A maioria dos estudos para avaliação de resistência da interface se concentra na ligação do implante ao osso ou do implante ao cimento acrílico. Embora a interface osso/implante possua grande importância clínica, a interface substrato/revestimento é também significativa em termos da confiabilidade e durabilidade do implante. O ideal é que a interface substrato/revestimento seja tão forte quanto a interface osso/implante.

Alguns testes foram normalizados para determinação da resistência de ligação da interface entre o substrato/revestimento. Especificamente para revestimentos porosos sinterizados existem as normas ASTM F1044–87, que avalia a resistência ao cisalhamento da interface e ASTM F1147–88, que avalia a resistência a tração da interface. Esses testes são utilizados para avaliar o efeito das características da interface que apresentam concentradores de tensão, que consistem em descontinuidade da interface substrato/revestimento. A norma ASTM C633-93 foi desenvolvida para revestimentos obtidos através de técnicas do tipo “spay-térmico”, sendo aplicável a revestimentos maiores do que 20 μm , porém revestimentos muito finos ($< 1 \mu\text{m}$) não podem ser avaliados dessa forma [115]. Outros métodos existentes

bastante utilizados devido a sua simplicidade são o teste do risco (“Scratch test”) para revestimentos com pequena espessura e o teste da fita (ASTM D 3359-92/“Tape test”), para revestimentos com espessura maior de 125 μm .

Devido à complexidade da definição do tamanho de poro de implantes porosos e à diversidade de tipos de revestimento, a medição do tamanho de poro através de técnicas normalizadas e a comparação entre os dados obtidos por diversas pesquisas vem sendo dificultada. Devido à diferente natureza dos revestimentos porosos, alguns estudos reportam o tamanho médio do poro e a espessura do revestimento, enquanto que outros documentam a faixa de porosidade percentual. O poro é definido como qualquer espaço ou interstício formado por três ou mais partículas esféricas ligadas entre si. A forma do poro é idealizada como sendo esférica e a sua quantificação é feita pela medida do seu diâmetro. Dentre as técnicas mais utilizadas estão a metalografia convencional em conjunto com as técnicas estereológicas, a microscopia eletrônica de varredura e o uso do porosímetro de mercúrio [117].

O estudo de Hamman [118] comparou técnicas de medição usadas para quantificar os parâmetros de porosidade de quatro revestimentos porosos obtidos via metalurgia do pó com os seguintes materiais: liga Co-Cr-Mo com pó em duas faixas granulométricas, titânio puro e liga Ti-6Al-4V. Os resultados mostraram que apesar de existir uma certa variação de valores médios de tamanho de poro e porosidade entre as diversas técnicas usadas e seções metalográficas estudadas, as técnicas utilizadas se mostraram adequadas para a caracterização dos revestimentos estudados. A metodologia adotada por Hamman foi a seguinte:

- Análise metalográfica com seções plana, transversal e oblíqua;
- Técnicas estereológicas através de sistemas de análise de imagens – método de intersecção linear e método de definição da região de interesse pelo próprio operador através de um traçador de contornos, ambos para determinação do tamanho do poro;
- Técnica estereológica através de sistemas de análise de imagens – método para determinação do percentual médio de porosidade através da infiltração de resina epoxi no revestimento poroso e contagem de área pela diferença dos níveis de cinza entre as regiões metálicas e não metálicas.

Além da avaliação das propriedades de materiais sinterizados, descritas no item 4.5 deste capítulo, os revestimentos porosos também são avaliados quanto as suas características específicas, listadas abaixo [118].

1 – Análise microestrutural do revestimento

- Tamanho do poro – faixa e média
- Porosidade média em volume
- Gradiente de tamanho do poro através do revestimento
- Espessura do revestimento

2 – Superfície

- Contaminação
- Topografia – rugosidade
- Superfície específica

3 – Interface revestimento/implante

- Resistência à tração
- Resistência ao cisalhamento
- Módulo de Young

4 – Interface osso/implante

- Testes histológicos

CAPÍTULO III

III. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 – MATÉRIAS-PRIMAS

A matéria prima utilizada para o processamento do revestimento poroso foi o pó de titânio puro de duas procedências. A descrição detalhada dos pós de titânio, dos materiais que compõe os substratos utilizados para aplicação do revestimento e dos ligantes utilizados na mistura com os pós de titânio, é apresentada a seguir.

➤ **Pó de titânio puro** importado da Micron Metals, fabricado pelo processo HDH (hidrogenação/dehidrogenação).

Especificação – Titânio-050 HDH

Faixa granulométrica – - 20 + 325 mesh

➤ **Pó de titânio puro** fabricado pelo CTA/IAE/AMR (Centro Técnico Aeroespacial/Intitulo de Aeronáutica e Espaço/Divisão de Materiais).

Especificação – Titânio finos de esponja

Faixa granulométrica – - 20 + 325 mesh

O CTA atua no desenvolvimento de processos de fabricação de pós e ligas de titânio e do seu processamento via metalurgia do pó. Esse material serve também de base para o pó de titânio obtido pelo processo HDH (hidrogenação/dehidrogenação) utilizado para a fabricação dos substratos cedidos para essa pesquisa.

➤ **Substratos**

Foram utilizados substratos para aplicação do revestimento com diferentes formatos e fabricados por diferentes processos, com o objetivo de avaliar a influência da forma e das características superficiais do substrato na aderência do revestimento.. A fim de aumentar a rugosidade superficial e eliminar a camada contaminada por lubrificantes utilizados na conformação mecânica, a superfície dos substratos 1 e 2 foi submetida a lixamento com lixa 120.

As figuras 3.1 e 3.2 mostram as fotografias dos substratos utilizados, cujas especificações são apresentadas a seguir

Substrato 1 – Chapa de titânio puro conformado por laminação, fabricado pela empresa CAMACAN Ltda., com espessura de 11 mm. A chapa foi utilizada na forma como recebida e com a superfície submetida a lixamento com lixa 120.

Substrato 2 – Corpo de prova de seção quadrada (1,5 x 1,5 cm) de titânio puro, com densidade relativa de 87,13%, fabricado a partir do processamento de pós de titânio puro tipo esponja/CTA em tese de mestrado do PEMM/COPPE/UFRJ [119].

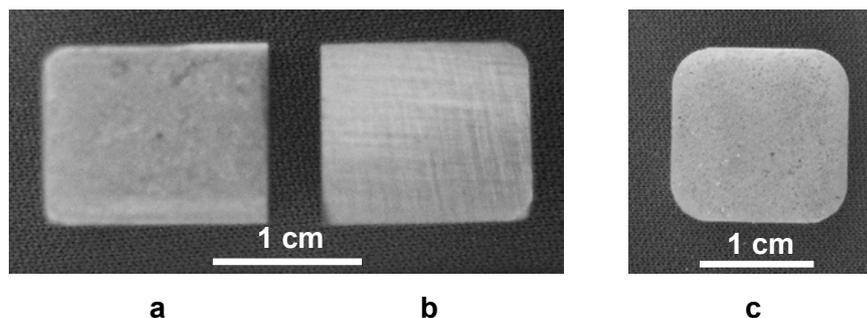


Figura 3.1 – Substratos utilizados para a aplicação do revestimento com vista de topo: a – substrato 1, superfície como recebida; b – substrato 1, superfície lixada; c – substrato 2 como recebido.

Substrato 3 – Corpo de prova cilíndrico de titânio puro conformado por extrusão, com diâmetro de $\cong 6,9$ mm, fabricado pela empresa CAMACAN Ltda.

Substrato 4 – Corpo de prova cilíndrico de liga Ti-6Al-7Nb com diâmetro de $\cong 5,3$ mm, densidade relativa de 89,9% e 92,2%, em dois lotes de amostras, fabricado pelo CTA/IAE/AMR a partir do processamento de pós elementares de titânio puro (tipo HDH), alumínio e nióbio, utilizando a seguinte rota: compactação uniaxial, compactação isostática de pré-forma compactada e sinterização. Foram fornecidos 2 lotes de corpos de prova [120].

Substrato 5 – Corpo de prova cilíndrico de titânio puro com diâmetro de $\cong 5,3$ mm, densidade relativa de 99,7%, fabricado pelo CTA/IAE/AMR a partir do processamento de pós de titânio puro tipo HDH ultrafinos com redução de tamanho de partículas via moagem, utilizando rota similar a dos tarugos de liga Ti-6Al-7Nb. Esses substratos foram utilizados em duas formas, no estado compactado e sinterizado [121].

➤ **Ligantes**

Os ligantes foram adicionados ao pó de titânio com a finalidade de conferir uma porosidade superior com relação à compactação com ausência de ligante utilizando a mesma pressão. A especificação dos ligantes utilizados é apresentada a seguir.

- Mistura de pós nas seguintes proporções em massa: 75% parafina+ 20% cera de carnaúba + 5% ácido esteárico. A mistura é comumente utilizada na indústria para o processamento de pós de titânio via moldagem por injeção [122];

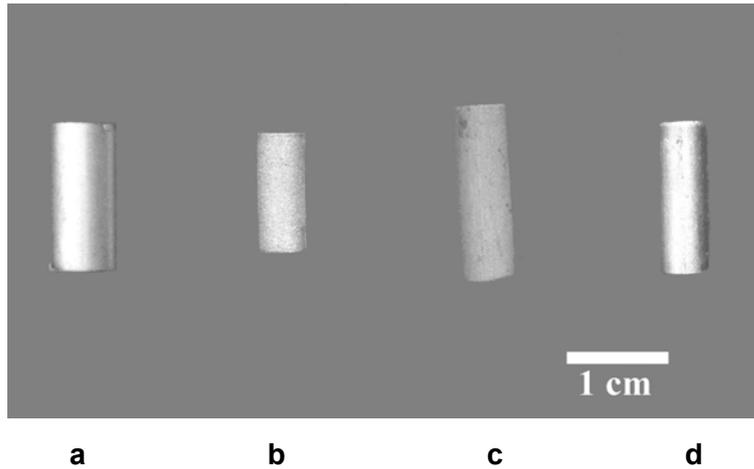


Figura 3.2 – Substratos cilíndricos: a – substrato 3 como recebido (Ti puro conformado); b – substrato 4 (Ti-6Al-7Nb); c – substrato 5 (Ti puro compactado); d – substrato 5 (Ti puro sinterizado).

- Naftaleno – pó com tamanho médio de partícula 144 μm , separado por peneiramento. Esse material vem sendo utilizado para conferir porosidade no processamento de hidroxiapatita [114];
- Uréia na forma de grânulos e na forma de pó, ambos separados em faixas granulométricas por peneiramento. O material foi recebido na forma de grânulos que foram quebrados em partículas que foram então peneiradas. Esse material vem sendo usado para a fabricação de espumas metálicas de titânio [64]. A figura 3.3 mostra fotografia em MEV do ligante na forma de pó e grânulo. Observa-se pela morfologia da superfície do grânulo que é composto por um aglomerado de partículas.

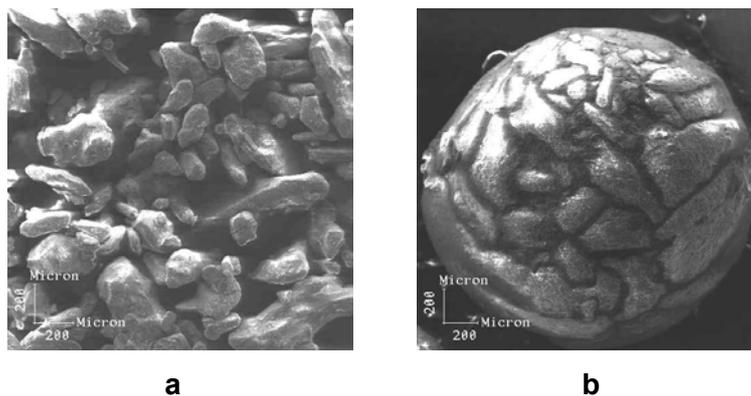


Figura 3.3 – Fotografia em MEV do ligante uréia: a – pó; b – grânulo.

3.1.1 – Caracterização das Matérias Primas

3.1.1.1 – Análise Química

A análise química quantitativa dos pós de titânio e dos substratos foi realizada utilizando as técnicas discriminadas a seguir. Os substratos tipo 2, 4 e 5, fabricados por metalurgia do pó não foram analisados por falta de material, porém os pós de titânio puro utilizados para a fabricação desses substratos, bem como os pós de alumínio e nióbio utilizados para a liga Ti-6Al-7Nb vem sendo sistematicamente analisados pelo CTA.

➤ Nitrogênio e oxigênio: em aparelho LECO TC 436 por fusão da amostra em ambiente de gás inerte e absorção por condutividade térmica e absorção por infravermelho;

➤ Hidrogênio: em aparelho LECO CHN 2000 por ignição a 900°C em forno com atmosfera de oxigênio, sendo o hidrogênio convertido em vapor de água e medido em célula de infravermelhos. Foi adicionada à amostra um aditivo de fusão pelo fato do equipamento ser adequado para materiais orgânicos, no entanto não havia material de referência com matriz equivalente para validar o ensaio.

➤ Carbono e enxofre: em aparelho LECO 044 por combustão direta e absorção em célula de infravermelho;

➤ Magnésio e sódio: espectrometria de absorção atômica;

➤ Ferro: dissolução em H₂SO₄ e posterior medida por espectrometria de absorção atômica;

➤ Silício: espectrometria de fluorescência de raios-X.

3.1.1.2 – Determinação da Morfologia dos Pós

A morfologia dos pós de titânio e dos ligantes foi avaliada qualitativamente por microscopia eletrônica de varredura (MEV), em equipamento Carl Zeiss, modelo 940A.

3.1.1.3 – Distribuição Granulométrica dos Pós

A distribuição granulométrica dos pós de titânio conforme recebidos e o tamanho médio das partículas foram determinados por peneiramento, segundo a norma ASTM B214-86. Os pós de titânio também foram analisados em equipamento de Análise de Partículas a Laser (CILAS), porém os resultados não se mostraram

satisfatórios uma vez que não foi possível obter a suspensão do pó adequada, devido ao fato do tamanho máximo de partícula ser superior ao permitido pelo equipamento.

Os pós de titânio e os ligantes naftaleno e uréia, foram separados por peneiramento para o processamento dos revestimentos e amostras porosas, de acordo com as faixas de tamanho de partículas discriminadas na tabela 3.1. Os ligantes que compõe a mistura, parafina + cera de carnaúba + ácido esteárico, foram usados conforme recebidos, cujos tamanhos de partículas não são informados pelos fabricantes. A separação dos pós de titânio e dos ligantes em faixas estreitas de tamanho teve a finalidade de se obter revestimento com porosidade controlada em diversos níveis.

Tabela 3.1 – Tamanho de partícula dos materiais utilizados.

MATERIAL	TAMANHO DE PARTÍCULA	
	mesh	µm
Pó de titânio finos de esponja – CTA	20 – 325	44 - 840
Pó de titânio finos de esponja – CTA	40 – 30	420 – 590
Pó de titânio finos de esponja – CTA	45 – 40	350 – 420
Pó de titânio finos de esponja – CTA	70 – 50	210 – 297
Pó de titânio HDH – MM	100 – 80	149 – 177
Parafina/ácido esteárico/cera de carnaúba – ligante 1	*	*
Naftaleno em pó – ligante 2	~149	~100
Uréia em grânulos – ligante 3	16 – 12	1190 – 1680
Uréia em pó – ligante 3a	< 20	< 840
Uréia em pó – ligante 3b	35 – 30	500 – 590
Uréia em pó – ligante 3c	< 40	< 420

* Não foi determinado o tamanho das partículas.

3.1.1.4 – Massa Específica Aparente dos Pós

Os valores de massa específica de pós metálicos são utilizados na etapa de compactação de pós para a determinação do volume de pó solto necessário para ocupar a cavidade de uma matriz de compactação uniaxial e a cavidade de um molde flexível para compactação isostática. A determinação da massa específica de pós é realizada em um equipamento denominado Fluxímetro de Hall, segundo a norma ASTM B 212-77.

3.1.1.5 – Densidade Batida dos Pós

O ensaio de densidade batida determina a densidade do pó após efetuado um número de batidas em um recipiente que contenha o pó, de forma tornar o volume do pó constante. A densidade batida é utilizada para determinar o volume de pó para enchimento de moldes para compactação isostática a frio, após empacotamento do pó por batimento. O ensaio foi realizado em um cilindro graduado contendo o pó a ser ensaiado. Na medida em que não se dispõe de aparato mecânico para efetuar a batida do cilindro, conforme especificado na norma ASTM B 527-70, este foi colocado em um dispositivo de madeira onde o cilindro graduado fica confinado. As batidas foram feitas manualmente durante três minutos e após esse procedimento foi determinado o volume do pó.

3.1.1.6 – Compressibilidade dos Pós

A análise da compressibilidade dos pós determina a relação entre a pressão de compactação e a densidade da amostra compactada, sendo geralmente representada por um gráfico, *densidade x pressão de compactação*. A partir dos resultados dessa análise é possível obter o comportamento do pó sob compactação uniaxial e os limites máximo e mínimo de pressão que o material pode ser submetido. A análise da compressibilidade em compactação uniaxial dos pós de titânio foi realizada segundo a norma ASTM ISO 3927/1985, no âmbito de uma tese de mestrado [171].

A compressibilidade dos pós com relação à compactação isostática não foi realizada, na medida em que essa técnica foi utilizada para o processamento de revestimento poroso aplicado em substrato sinterizado, não sendo possível medir a densidade do revestimento aderido ao substrato por meio dos métodos usuais.

3.1.1.7 – Determinação da Massa Específica dos Substratos

Para a determinação da massa específica dos substratos tipo 2, 4 e 5, fabricados por metalurgia do pó foi utilizado o método de medição do volume e massa da amostra (método da geometria), em paquímetro com precisão de 0,01 mm, uma vez que as amostras têm formatos cilíndricos e não apresentavam distorções.

3.1.1.8 – Determinação da Rugosidade dos Substratos

O ensaio para medição da rugosidade aritmética média (RA) da superfície do substrato foi realizado através de um perfilômetro marca VEECO/Esloan, modelo TEKTAK 2A, com a finalidade de avaliar a influência desse parâmetro na adesão do revestimento ao substrato. Foram feitas três varreduras de 1 mm para cada substrato e determinada a média desses valores. Não foi realizado ensaio no substrato tipo 5 no estado compactado, pelo fato das partículas de pós não estarem consolidadas, podendo-se induzir a erros de medição.

3.1.1.9 – Determinação da Dureza dos Substratos

O ensaio de dureza aparente dos substratos foi realizado em durômetro marca IDENTEC. A escala utilizada foi Rockwell B (HRB), segundo a norma ASTM E 18 – 02, para as amostras fundidas e a norma ISO 4498 – 1, para as amostras fabricadas via metalurgia do pó. Foram realizadas seis medidas de dureza para cada amostra. A dureza dos revestimentos não foi determinada, devido a grande quantidade, tamanho e distribuição irregular dos poros, que em muitos casos distorcem a forma e o tamanho da impressão de dureza, não sendo possível fazer uma impressão representativa do material. Não foi realizado ensaio no substrato tipo 5 no estado compactado, uma vez que a norma não prevê o ensaio de material com partículas de pós não consolidadas.

3.1.1.10 – Análise Microestrutural do Substrato

A análise metalográfica dos substratos foi realizada para a determinação da microestrutura antes e depois da etapa de sinterização do revestimento, a fim de avaliar a influência da sinterização do revestimento. A revelação dos contornos de grãos foi feita por ataque químico na temperatura ambiente utilizando a mistura de 100 ml de H₂O destilada, 2 ml HF (40%) e 5 ml H₂O₂ (30%). O ataque químico foi feito a temperatura ambiente por 20 segundos para revelação do contorno de grãos. As amostras foram cortadas em seção transversal e após a preparação metalográfica a caracterização microestrutural foi realizada em microscópio ótico (Olympus, modelo BX60M), equipado com câmara digital, pela qual foi realizada a aquisição de imagens digitais (8 bits – TIFF).

3.1.1.11 – Sinterabilidade dos Pós

Os parâmetros de sinterização dependem do pó utilizado e das características do forno. Nas primeiras fases para a obtenção do revestimento, tomou-se como base o processamento de pós finos de esponja de titânio de mesma procedência (fabricado pelo CTA), que utilizou o mesmo forno de sinterização [172]. Nessa pesquisa, o objetivo era atingir alta densidade das amostras após sinterização. O ciclo térmico constou de taxa de aquecimento a 10°/min, temperatura de 1400°C e patamar de 1 (uma) hora.

É sabido que os materiais porosos necessitam de uma temperatura de sinterização inferior aos materiais densos, na medida em que possuem um número inferior de pontos de contato entre partículas. Quanto mais alta for a temperatura de sinterização, maiores serão os danos ocasionados na microestrutura do substrato, a exemplo do aumento do tamanho de grão e conseqüentemente, das suas propriedades mecânicas. Dessa forma, foram testadas temperaturas de sinterização inferiores (1100 °C, 1200 °C e 1300°C) em amostras sem substrato, para avaliação da sinterabilidade dos pós finos de esponja e determinação da temperatura mínima para se atingir o estágio intermediário de sinterização. Esse estágio permite a completa consolidação dos pós sem que ocorra crescimento do grão do revestimento e do substrato. O resultado das sinterizações serviu de base para os pós HDH, cuja sinterabilidade não foi avaliada.

3.2 – PROCESSAMENTO DOS PÓS

O processamento dos pós para obtenção do revestimento foi realizado segundo a rota: mistura de pós, compactação uniaxial e/ou compactação isostática a frio e sinterização. Foram realizadas diversas fases para o processamento de revestimentos porosos. Paralelamente foram obtidas algumas amostras porosas sem revestimento a fim de determinar a densidade aparente por métodos que não podem ser utilizados para o revestimento, uma vez que este se encontra aderido ao substrato, e também para a análise química de elementos intersticiais após sinterização. Em cada uma dessas fases, que se encontram detalhadas no item 3.2.1, procurou-se fixar alguns parâmetros enquanto que outros variavam, a fim de se determinar a influência de vários fatores na microestrutura final do revestimento, tais como: parâmetros de processamento dos pós, tipo e rugosidade do substrato, morfologia e tamanho das partículas de pó de titânio e dos ligantes. Nas primeiras fases utilizou-se apenas um tipo de pó: o pó de titânio tipo finos de esponja. Na medida em que se comprovou a

viabilidade do processamento do revestimento pela rota utilizada, passou-se a utilizar os dois pós, finos de esponja e HDH, a título de comparação.

Mistura

A mistura dos pós de titânio sem adição de ligantes foi feita manualmente com a finalidade de homogeneização da distribuição granulométrica dos pós. No caso de misturas com ligantes, a mistura foi realizada em um misturador tipo convectivo TÚRBULA-TDC, com velocidade de rotação de 42 RPM, com a finalidade de homogeneização dos pós de titânio com os ligantes e quebra de aglomerados de partículas que afetam a sinterabilidade dos pós. Observou-se que a uréia é separada do pó de titânio durante a mistura, o que não ocorre com o naftaleno que adere facilmente as partículas de titânio. Para as primeiras misturas com uréia, foi adicionado um solvente (acetona) aos grânulos e pós de uréia a fim de umedecer o ligante e favorecer a aglomeração dos pós de titânio na sua superfície. Posteriormente foi utilizado como solvente o éter de petróleo, uma vez que a acetona evapora rapidamente, perdendo a sua função e resultando na separação entre o pó de titânio e do ligante durante e após a mistura, anteriormente ao preenchimento do molde.

Compactação

Para a compactação uniaxial dos revestimentos foi utilizada uma matriz retangular (seção de 3,0 x 1,2 cm), no caso do substrato tipo 1 (chapa de titânio conformado) e em matriz de seção quadrada (seção de 1,56 cm), no caso do substrato tipo 2 (corpo de prova de titânio com seção quadrada fabricado via metalurgia do pó). A compactação foi realizada em prensa hidráulica (capacidade nominal de 100 toneladas) com pressões de 190 e 245 MPa para a chapa e 190 e 387 MPa para o corpo de prova quadrado. O procedimento para a obtenção dos revestimentos via compactação uniaxial foi o seguinte: os substratos foram cortados com seção igual a da matriz rígida utilizada: seção retangular para o substrato tipo 1 e seção quadrada para o substrato tipo 2. Em seguida o substrato foi inserido na cavidade da matriz; o pó colocado na parte superior do substrato e nivelado ao longo da seção; a pressão foi aplicada pelo movimento do punção superior.

No caso dos revestimentos obtidos por compactação isostática a frio, o diâmetro interno do molde utilizado inicialmente foi de 12 mm, para os substratos cilíndricos fundidos (tipo 3). Para o substrato cilíndrico fabricado via metalurgia do pó o molde de 12 mm resultou em espessura do revestimento maior do que 1 mm. Foi então testado o molde com 8 mm no qual não foi possível a compactação do

revestimento, devido provavelmente ao grande tamanho da partícula de titânio em relação ao espaço disponível entre o substrato e o molde. O molde com diâmetro interno de 10 mm foi então testado e resultando em espessura do revestimento menor do que 1 mm, sendo então utilizado até o fim da pesquisa.

A espessura de revestimentos porosos ainda não é padronizada por norma, ficando a cargo do tipo e tamanho do implante e do tipo de revestimento. De uma forma geral, os implantes com revestimentos porosos apresentam espessura na faixa de 300 μm a 1 mm. No caso dos implantes dentários, que possuem formato cilíndrico com diâmetro inferior a 5 mm, a espessura do revestimento não pode ser muito grande para que o substrato possua tamanho suficiente para resistir as solicitações impostas.

O procedimento da compactação isostática a frio foi o seguinte: o substrato cilíndrico foi centralizado no interior do molde flexível de silicone (mangueira de silicone), com a rolha do mesmo material fixada em um dos lados. O pó foi vazado cuidadosamente através de um funil e, após o preenchimento, a rolha do outro lado foi fixada ao molde. Foram feitas algumas batidas do molde nos dois lados para assentamento e homogeneização do pó. A figura 3.4 mostra o molde preenchido com o pó e substrato, selado nas extremidades. A compactação foi realizada do INT em uma prensa IP 4-2260 fabricado pela Autoclave Engineers Inc. e pela prensa marca Paul Weber/Alemanha do CTA.

Dentre os materiais para o molde e a rolha, os quais foram testados previamente, o silicone apresentou adequada transferência de carga, conferindo boa resistência a verde aos compactados. Foram utilizadas pressões da ordem de 150 a 450 MPa a fim de obter diferentes níveis de porosidade do revestimento. A mínima pressão de compactação para a obtenção de revestimento poroso com resistência a verde adequada ao manuseio variou para os pós sem uso de ligante e para as misturas com os três tipos de ligante utilizados. Apesar do material do molde ter sido o mais adequado, dentre os materiais testados, com a aplicação de baixas cargas (menor do que 200 MPa) os pós aderiam ao molde e não ao substrato, o que limitou a obtenção de revestimentos com alta porosidade sem uso de ligante, que é ideal na medida em que não deixa resíduo. Com uso de ligantes observou-se que, utilizando-se um alto percentual de ligante (acima de 40%), o manuseio de amostras é difícil podendo também ocorrer a desintegração do revestimento e a sua aderência ao molde e não ao substrato.

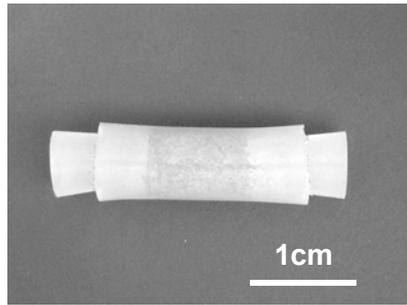


Figura 3.4 – Molde flexível para compactação isostática a frio – CIP.

Sinterização

A etapa de sinterização foi realizada em forno a vácuo com resistência de grafite fabricado pela Thermal Technology, modelo ASTRO, ilustrado na figura 3.5, utilizando vácuo de 10^{-6} a 10^{-7} Torr. Tendo em vista que o titânio é um metal que possui alta reatividade em relação a grande maioria dos materiais, o cadinho tubular utilizado para colocação das amostras foi de titânio puro, a fim de evitar a contaminação do material sinterizado.

O ciclo térmico utilizado na etapa de sinterização dos pós sem ligante foi o seguinte: aquecimento de 10°C /minuto até a temperatura sinterização de 1400°C ; patamar de sinterização de 1 hora. Posteriormente a temperatura de sinterização foi reduzida para 1200°C adequando o parâmetro. Na sinterização das amostras com ligante, o ciclo térmico foi ajustado, com um patamar na temperatura de decomposição do ligante inferior a temperatura de sinterização. Assim o ciclo térmico para todas as misturas utilizadas foi o seguinte: aquecimento lento até a temperatura de decomposição do ligante (o controle do forno não é exato nessa faixa de temperatura para determinação da taxa de aquecimento); patamar de 1 hora na temperatura; aquecimento de 10°C /minuto até a temperatura sinterização de 1200°C ; patamar de sinterização de 1 hora.

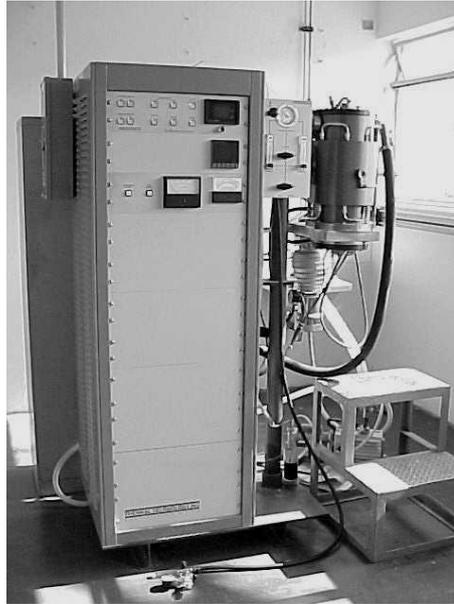


Figura 3.5 – Forno a vácuo com resistência de grafite.

No ciclo térmico utilizado na etapa de sinterização dos pós com uso de ligante foi acrescida a etapa de eliminação do ligante (“debinding”). Inicialmente, foi utilizada uma mistura de ligantes à base de parafina, cera de carnaúba e ácido esteárico, cuja temperatura de evaporação é aproximadamente 400°C [119]. A cera é difícil de ser separada através de peneiramento e a mistura dos três ligantes é de difícil homogeneização. Esse material foi substituído então pelo naftaleno, que é de fácil manuseio, uma vez que o pó de titânio adere facilmente as partículas do ligante, porém ocorre a sua sublimação a temperatura ambiente durante as etapas de mistura e compactação, que pode causar mal estar devido a sua inalação, além de perda de massa. Além disso, o naftaleno apresenta alta temperatura de evaporação em atmosfera de vácuo (400°C) e auto-ignição a 525°C, o que exige um controle rígido da taxa de aquecimento.

O principal problema dos ligantes utilizados em metalurgia do pó é o fato da temperatura de decomposição desses materiais estar na faixa de 350 a 600°C, na qual a reatividade de muitos materiais é alta, a exemplo do titânio. Nesse caso, podem ocorrer reações do pó de titânio com os componentes que constituem os ligantes. A uréia é um ligante utilizado para a obtenção de esponjas metálicas de materiais com alta reatividade, como o titânio, o aço inoxidável e as superligas, devido a sua baixa temperatura de decomposição (150 a 200 °C). Por esse motivo esse material passou a ser utilizados em substituição aos outros ligantes. Com relação ao manuseio desse ligante, um problema verificado foi a difícil mistura com o pó de titânio que não adere a

sua superfície, sendo necessário a utilização de um solvente para aumentar a sua molhabilidade e conseqüentemente a homogeneização da mistura [64].

3.2.1 – Obtenção do Revestimento e de Amostras Porosas

Segue abaixo o detalhamento das diversas fases de processamento, que são apresentadas na ordem em que foram realizadas. Os resultados obtidos em cada fase foram determinantes na especificação dos parâmetros de processamento e matéria-prima da fase seguinte. A tabela 3.2 apresenta a nomenclatura das amostras de acordo com a fase de processamento, os parâmetros dos pós e de processamento utilizados em cada uma das fases.

Fase A – Amostras A1 e A2

➤ Objetivo – (a) Avaliação da viabilidade de compactação uniaxial utilizando substratos fabricados por diferentes processos; (b) Avaliação do efeito da rugosidade superficial do substrato na aderência do revestimento;

➤ Substratos – chapa de titânio puro conformado e corpo de prova de seção quadrada/MP;

➤ Revestimento – pó de titânio finos de esponja conforme recebido;

➤ Pressões de compactação – 200 a 400 MPa; sinterização a 1400°C.

Fase B – Amostras B1, B2, B3, B4, B5, B6, B7, B8

➤ Objetivo – (a) Avaliação da viabilidade de compactação isostática e do efeito da pressão de compactação; (b) Avaliação do efeito do tipo de substrato e condição da superfície na adesão do revestimento;

➤ Substratos – corpo de prova cilíndrico de titânio puro conformado e corpo de prova cilíndrico de liga Ti-6Al-7Nb;

➤ Revestimento – pó de titânio tipo finos de esponja (210 a 297 μm);

➤ Pressões de compactação – 200 a 450 MPa; sinterização a 1400°C.

Fase C – Amostras C1, C2

➤ Objetivo – Avaliação do aumento do tamanho do pó de titânio;

➤ Substrato – corpo de prova cilíndrico de liga Ti-6Al-7Nb;

➤ Revestimento – pó de titânio finos de esponja (420 a 590 μm);

➤ Pressões de compactação – 200 e 300 MPa; sinterização a 1400°C.

Fase D – Amostras D1, D2, D3

➤ Objetivo – Avaliação da variação da temperatura de sinterização com pressão de compactação constante (sinterabilidade do pó);

➤ Amostra porosa sem substrato;

- Pó de titânio finos de esponja conforme recebido;
- Pressão de compactação – 200 MPa; sinterização – 1100°C /1200°C /1300 °C.

Fase E – Amostras E1, E2

- Objetivo – (a) Avaliação da adição do ligante tipo 1 (parafina + cera + ácido esteárico); (b) Ajuste dos parâmetros de temperatura e pressão;
- Substrato – corpo de prova cilíndrico de liga Ti-6Al-7Nb;
- Revestimento – pó de titânio finos de esponja (350 a 420 µm) e ligante tipo 1;
- Pressão de compactação – 300 MPa; retirada do ligante a 450°C e sinterização a 1200°C.

Fase F – Amostras F1, F2, F3, F4, F5, F6

- Objetivo – (a) Avaliação da adição do ligante tipo 2 (naftaleno); (b) Introdução dos pós tipo HDH para comparação com os pós finos de esponja;
- Substrato – corpo de prova cilíndrico de liga Ti-6Al-7Nb;
- Revestimento – pó de titânio finos de esponja (350 a 420 µm) e HDH (pós de 149 a 177 µm) e ligante tipo 2 (125 a 250 µm);
- Pressão de compactação – 300 MPa; retirada do ligante a 450°C e sinterização a 1200°C.

Fase G– Amostras G1, G2, G3, G4, G5

- Objetivo – (a) Avaliação da adição do ligante tipo 3 (uréia em grânulos). Foram obtidas amostras porosas sem substrato e amostras com substrato e revestimento.
- Substrato – corpo de prova cilíndrico de liga Ti-6Al-7Nb;
- Revestimento – pó de titânio finos de esponja e HDH (149 a 177 µm) e ligante tipo 3 (grânulos – 1190 a 1680 µm);
- Pressão de compactação – 300 MPa; retirada do ligante a 170°C e sinterização a 1200°C.

Fase H – Amostras H1, H2, H3, H4, H5, H6, H7, H8,H9, H10

- Objetivo – (a) Avaliação da adição do ligante tipo 3a (uréia em pó); (b) Comparação de amostras porosas (sem substrato) com amostras com substrato e revestimento; (b) Ajuste da pressão de compactação;
- Substrato – corpo de prova cilíndrico de liga Ti-6Al-7Nb;
- Revestimento – pó de titânio finos de esponja e HDH (144 a 177 µm) e ligante 3 (< 840 µm);

➤ Pressão de compactação – 300 MPa (amostras H1 a H6) e 250 MPa (amostras de H7 a H10); retirada do ligante a 170°C e sinterização a 1200°C.

Fase I – Amostras I1, I2, I3, I4, I5

➤ Objetivo – (a) Redução de tamanho de pós de uréia para uniformização da porosidade ; (b) Utilização de substrato de titânio puro com alta densidade.

➤ Substrato – corpo de prova cilíndrico de liga Ti-6Al-7Nb e corpos de prova cilíndricos de titânio puro compactados e sinterizados;

➤ Revestimento – pó de titânio finos de esponja e HDH e ligantes tipo 3b e 3c (500 – 590 μm e < 420 μm);

➤ Pressão de compactação – 300 MPa; retirada do ligante a 170°C e sinterização a 1200°C.

Fase J – Amostras J1 e J2

➤ Objetivo – (a) Otimização da mistura com modificação do solvente;

➤ Substrato – Sem substrato;

➤ Revestimento – pó de titânio HDH e ligante tipo 3b (500 – 590 μm);

➤ Pressão de compactação – 250 e 300 MPa; retirada do ligante a 170°C e sinterização a 1200°C.

3.3 – CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS

3.3.1 – Análise Química

A análise química quantitativa foi realizada de acordo com as técnicas especificadas no item 2.1.2.1 deste capítulo, cujo principal objetivo foi determinar contaminação de elementos intersticiais durante o processo de sinterização. Somente uma das amostras porosas sem substrato, com mistura do ligante uréia foi analisada, uma vez que não havia quantidade suficiente de material das amostras com a mistura de ligantes parafina/acido esteárico/cera de carnaúba e amostras com naftaleno. Nas amostras revestidas não é possível retirar o revestimento em quantidade suficiente para a análise. Os elementos analisados foram o Nitrogênio e o Oxigênio. O Carbono e o Enxofre não foram analisados por falta de material, já que foram feitas poucas amostras porosas sem substrato e a amostra tem baixo peso. O Hidrogênio não foi analisado por falta de disponibilidade de equipamento.

Tabela 3.2 – Dados da matéria prima para o revestimento, substrato e parâmetros de processamento do revestimento.

AMOSTRA	SUBSTRATO	REVESTIMENTO	PROCESSAMENTO
A 1	Chapa* Camacan Ti puro	Pó Ti esponja – 44 – 840 μm	Temperatura – 1400°C Pressão – 245 MPa
A 2	CP quadrado Ti puro	Pó Ti esponja – 44 – 840 μm	Temperatura – 1400°C Pressão – 383 MPa
B 1	CP cilíndrico Camacan Ti puro	Pó Ti esponja – 210 a 297 μm	Temperatura – 1400°C Pressão – 200 MPa
B 2	CP* cilíndrico Camacan Ti puro	Pó Ti esponja – 210 a 297 μm	Temperatura – 1400°C Pressão – 450 MPa
B 3	CP* cilíndrico Camacan Ti puro	Pó Ti esponja – 210 a 297 μm	Temperatura – 1400°C Pressão – 200 MPa
B 4	CP* cilíndrico Camacan Ti puro	Pó Ti esponja – 210 a 297 μm	Temperatura – 1400°C Pressão – 300 MPa
B 5	CP* cilíndrico Camacan Ti puro	Pó Ti esponja – 210 a 297 μm	Temperatura – 1400°C Pressão – 400 MPa
B 6	CP cilíndrico/CTA Ti-6Al-7Nb	Pó Ti esponja – 210 a 297 μm	Temperatura – 1400°C Pressão– 200 MPa
B 7	CP cilíndrico/CTA Ti-6Al-7Nb	Pó Ti esponja – 210 a 297 μm	Temperatura – 1400°C Pressão– 300 MPa
B 8	CP cilíndrico/CTA Ti-6Al-7Nb	Pó Ti esponja – 210 a 297 μm	Temperatura – 1400°C Pressão – 400 MPa
C 1	CP cilíndrico/CTA Ti-6Al-7Nb	Pó Ti esponja – 420 a 590 μm	Temperatura – 1400°C Pressão – 200 MPa
C 2	CP cilíndrico/CTA Ti-6Al-7Nb	Pó Ti esponja – 420 a 590 μm	Temperatura – 1400°C Pressão – 300 MPa
D 1 D 2 D 3	Sem substrato	Pó Ti esponja – 420 a 590 μm	Temperatura – 1100°C, 1200°C e 1300°C Pressão– 200 MPa
E 1	CP cilíndrico/CTA Ti-6Al-7Nb	Pó Ti esponja – 350 a 420 μm + 30% Ligante 1	Temperatura – 1100°C Pressão – 300 MPa
E 2	CP cilíndrico/CTA Ti-6Al-7Nb	Pó Ti esponja – 350 a 420 μm + 40% Ligante 1	Temperatura – 1100°C Pressão – 300 MPa

AMOSTRA	SUBSTRATO	REVESTIMENTO	PROCESSAMENTO
F 1	CP cilíndrico/CTA Ti-6Al-7Nb	Pó Ti esponja – 350 a 420 μm + 5 % Ligante 2	Temperatura – 1200°C Pressão – 300 MPa
F 2	CP cilíndrico/CTA Ti-6Al-7Nb	Pó Ti esponja – 350 a 420 μm + 10% Ligante 2	Temperatura – 1200°C Pressão – 300 MPa
F 3	CP cilíndrico/CTA Ti-6Al-7Nb	Pó Ti esponja – 350 a 420 μm + 20% L 2	Temperatura – 1200°C Pressão – 300 MPa
F 4	CP cilíndrico/CTA Ti-6Al-7Nb	Pó Ti HDH – 149 a 177 μm + 5% Ligante 2	Temperatura – 1200°C Pressão – 300 MPa
F 5	CP cilíndrico/CTA Ti-6Al-7Nb	Pó Ti HDH – 149 a 177 μm + 10% Ligante 2	Temperatura – 1200°C Pressão – 300 MPa
F 6	CP cilíndrico/CTA Ti-6Al-7Nb	Pó Ti HDH – 149 a 177 μm + 20% Ligante 2	Temperatura – 1200°C Pressão – 300 MPa
G1	CP cilíndrico/CTA Ti-6Al-7Nb	Pó Ti esponja – 149 a 177 μm + 10% Ligante 3	Temperatura – 1200°C Pressão – 250 MPa
G2	CP cilíndrico/CTA Ti-6Al-7Nb	Pó Ti esponja – 149 a 177 μm + 20% Ligante 3	Temperatura – 1200°C Pressão – 250 MPa
G3	CP cilíndrico/CTA Ti-6Al-7Nb	Pó Ti esponja – 149 a 177 μm + 30% Ligante 3	Temperatura – 1200°C Pressão – 250 MPa
G4	CP cilíndrico/CTA Ti-6Al-7Nb	Pó Ti HDH – 149 a 1770 μm + 10% Ligante 3	Temperatura – 1200°C Pressão – 250 MPa
G 5	CP cilíndrico/CTA Ti-6Al-7Nb	Pó Ti HDH – 149 a 1770 μm + 20% Ligante 3	Temperatura – 1200°C Pressão – 250 MPa
H 1	CP cilíndrico/CTA Ti-6Al-7Nb	Pó Ti esponja – 149 a 177 μm + 30% Ligante 2	Temperatura – 1200°C Pressão – 300 MPa
H 2	Sem substrato	Pó Ti esponja – 149 a 177 μm + 30% Ligante 2	Temperatura – 1200°C Pressão – 300 MPa
H 3	Sem substrato	Pó Ti HDH – 149 a 177 μm + 30% Ligante 2	Temperatura – 1200°C Pressão– 300 MPa
H 4	CP cilíndrico/CTA Ti-6Al-7Nb	Pó Ti esponja – 149 a 177 μm + 40% Ligante 2	Temperatura – 1200°C Pressão – 300 MPa
H 5	Sem substrato	Pó Ti esponja – 149 a 177 μm + 40% Ligante 2	Temperatura – 1200°C Pressão – 300 MPa
H 6	Sem substrato	Pó Ti HDH – 149 a 177 μm + 40 % Ligante 2	Temperatura – 1200°C Pressão – 300 MPa

AMOSTRA	SUBSTRATO	REVESTIMENTO	PROCESSAMENTO
H 7	CP cilíndrico/CTA Ti-6Al-7Nb	Pó Ti HDH – 149 a 177 μm + 40 % Ligante 3a	Temperatura – 1200°C Pressão – 250 MPa
H 8	Sem substrato	Pó Ti esponja – 149 a 177 μm + 40% Ligante 3a	Temperatura – 1200°C Pressão – 250 MPa
H 9	CP cilíndrico/CTA Ti-6Al-7Nb	Pó Ti HDH – 149 a 177 μm + 50% Ligante 3a	Temperatura – 1200°C Pressão – 250 MPa
H10	Sem substrato	Pó Ti esponja – 149 a 177 μm + 50% Ligante 3a	Temperatura – 1200°C Pressão – 250 MPa
I 1	CP cilíndrico/CTA Ti-6Al-7Nb	Pó Ti esponja – 149 a 177 μm + 30% Ligante 3b	Temperatura – 1200°C Pressão – 250 MPa
I 2	CP cilíndrico/CTA Ti-6Al-7Nb	Pó Ti esponja – 149 a 177 μm + 40% Ligante 3b	Temperatura – 1200°C Pressão – 250 MPa
I 3	CP cilíndrico/CTA Ti-6Al-7Nb	Pó Ti HDH – 149 a 177 μm + 30% Ligante 3b	Temperatura – 1200°C Pressão – 250 MPa
I 4	CP cilíndrico/CTA Ti-6Al-7Nb	Pó Ti HDH – 149 a 177 μm + 40% Ligante 3b	Temperatura – 1200°C Pressão – 250 MPa
I 5	CP cilíndrico/CTA Ti-6Al-7Nb	Pó Ti HDH – 149 a 177 μm + 30% Ligante 3c	Temperatura – 1200°C Pressão – 250 MPa
J1	Sem substrato	Pó Ti HDH – 149 a 177 μm + 40% Ligante 3b	Temperatura – 1200°C Pressão – 250 MPa
J2	Sem substrato	Pó Ti HDH – 149 a 177 μm + 40% Ligante 3b	Temperatura – 1200°C Pressão – 300 MPa

* Substrato com superfície preparada com lixa 120;

Ligante 1 – parafina/ácido esteárico/cera de carnaúba (em pó);

Ligante 2 – naftaleno em pó;

Ligante 3 – uréia/grânulos (1190 – 1680 μm); 3a – uréia /pó (< 840 μm);

3b – uréia em pó (500 – 590 μm); 3c – uréia em pó (< 420 μm).

3.3.2 – Análise da Superfície do Revestimento

A análise topográfica da superfície dos revestimentos foi realizada com a finalidade de visualizar a morfologia da porosidade. Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (MEV), marca Carl Zeiss, modelo 940A.

3.3.3 – Análise Metalográfica

As amostras compostas de substrato e revestimento sinterizado apresentaram dificuldades na sua preparação metalográfica, uma vez que os substratos apresentam dureza superior ao revestimento, além do fato do revestimento possuir porosidade que varia de 5 a 85% da densidade teórica do material. Essa porosidade retém material abrasivo, que passa de uma fase de polimento para a outra, introduzindo riscos e defeitos na amostra. Dessa forma, foi desenvolvida uma metodologia de preparação de amostras específica para esse material, que foi adaptada aos métodos usuais de preparação de amostras à base de titânio.

As amostras foram cortadas em seção transversal e após a preparação metalográfica foram realizadas observações para a caracterização microestrutural em microscópio ótico (Olympus, modelo BX60M), equipado com câmara digital, pela qual foi realizada a aquisição de imagens digitais (8 bits – TIFF). A seção transversal das amostras também foi analisada em microscópio eletrônico de varredura (MEV). O ataque químico para visualização das fases e contornos de grão não foi realizado uma vez que o tamanho do poro pode aumentar durante esse ataque e o objetivo principal da pesquisa é a caracterização da porosidade. O aumento do tamanho de grão durante a sinterização não é esperado para as amostras sinterizadas nesse trabalho, tendo em vista que foi utilizado o estágio intermediário do ciclo de sinterização, para obtenção de estrutura porosa, onde não ocorre crescimento de grão.

3.3.4 – Análise Quantitativa da Porosidade

Análise quantitativa da porosidade do revestimento foi feita utilizando o programa IMAGE-PRO PLUS (Media Cybernetics). Foram obtidas em média dez imagens para cada amostra a partir da seção transversal do revestimento e das amostras porosas sem substrato, para determinação dos seguintes parâmetros: fração volumétrica de poros, tamanho de poros, espessura do revestimento, porosidade na área da interface substrato/revestimento. A partir dos resultados da fração volumétrica de poros, os dados de cada amostra foram transpostos para uma planilha e representados em gráficos de distribuição do tamanho de poros que representa frequência de poros x tamanho de poros. Esses gráficos permitem a visualização da frequência de poros dos revestimentos que se situa na faixa de tamanho recomendável para o crescimento ósseo. O detalhamento da determinação dos parâmetros de análise quantitativa de poros é apresentado a seguir.

➤ Fração volumétrica de poros – a metodologia para a obtenção da fração de poros foi a mesma para as amostras com porosidade até 50 % onde os poros eram circundados pelo material e para as amostras com alta porosidade interconecta, maior que 50%, onde a porosidade envolve o material. Foram detectadas as regiões escuras, correspondentes aos poros, para a contagem da fração volumétrica de poros e analisados 10 campos distintos por amostra.

➤ Tamanho de poros – o tamanho mínimo de poros foi delimitado como sendo 2,9 μm , uma vez que abaixo desse valor alguns defeitos poderiam ser computados como poros. Tendo em vista que as amostras com maior fração de poros apresentava, além da macroporosidade, uma microporosidade da ordem de 3 a 8 μm , proveniente dos poros das partículas de titânio, o tamanho médio do poro não é representativo da porosidade da amostra. Dessa forma, foi determinado apenas o tamanho máximo do poro, que em alguns casos representou um defeito ou poros preenchidos com resina de embutimento que se fraturou, aumentando o seu tamanho. Por esse motivo, além do tamanho do poro foi representado também o gráfico de distribuição de tamanho de poros.

➤ Distribuição do tamanho de poros – foi determinada a partir da representação do tamanho do poro versus a sua frequência (número de poros) para cada amostra em gráfico de barras. O gráfico permite visualizar a quantidade de poros existente que possui tamanho na faixa adequada aos requisitos dos implantes cirúrgicos. A metodologia adotada foi a seguinte: colocação dos dados de tamanho de poros em planilha excel; conversão dos valores em pixels para a escala métrica (μm); contagem do número de poros em cada faixa de tamanho de poro (frequência de poros); plotagem do gráfico. Os gráficos foram feitos apenas para amostras com poros fechados, uma vez que não foi possível realizar essa metodologia para as amostras com porosidade interconecta.

➤ Espessura do revestimento – a espessura dos revestimentos depende do espaço entre o molde e o substrato, além dos parâmetros compactação e sinterização. Na medida em que foram utilizados moldes e substratos com diferentes diâmetros, a espessura do revestimento só pode ser comparada entre as amostras que apresentavam as mesmas dimensões de molde e substrato e mesma pressão de compactação. Nas amostras submetidas à compactação isostática a frio, a espessura dos revestimentos não se apresentou homogênea ao longo da seção transversal das amostras, tendo em vista que a centralização dos substratos era feita manualmente e estes, muitas vezes ficavam inclinados em relação ao seu eixo vertical durante o

enchimento de pó no molde. Para cada uma das amostras, foram feitas 10 medidas de espessura do revestimento e determinado o valor médio.

➤ Relação entre defeitos e poros da interface substrato/revestimento e a fração volumétrica de poros do revestimento – esse parâmetro foi determinado para algumas amostras que apresentaram micrografias adequadas à metodologia de análise estabelecida, com a finalidade de avaliar quantitativamente a adesão do revestimento ao substrato. A metodologia adotada foi a seguinte: delineamento de uma linha na interface substrato/revestimento; contagem do somatório dos segmentos de linha que são constituídas de defeitos (poros e outras descontinuidades); divisão do valor desse somatório pelo comprimento total da linha obtendo-se o percentual de defeitos na interface; divisão do percentual de defeitos pela fração volumétrica de poros do revestimento. Nas amostras com alta porosidade (fase G em diante) não foi possível fazer essa determinação, uma vez que a interface era composta de poucos pontos de contato, prejudicando a análise quantitativa.

3.3.5 – Determinação da Massa Específica

Para a determinação da massa específica do revestimento não foi possível a utilização do método convencional com medição do volume e massa da amostra (método da geometria), devido ao fato da amostra ser composta de substrato e revestimento com materiais e densidades distintas.

Foram feitas tentativas de análise das amostras porosas sem substratos em Picnometro de hélio, porém a massa das amostras foi insuficiente para a realização do ensaio, que exige 10 g/amostra. Também não foi possível analisar essas amostras em Porosímetro de mercúrio, devido a limitação da técnica em relação à espessura da amostra que deve ter no máximo 0,5 mm, a qual não foi possível obter com as técnicas de corte disponíveis. Essas duas técnicas medem a porosidade aberta (interconecta). Outra tentativa foi a determinação da massa específica das amostras porosas sem revestimento pelo método de Arquimedes, porém devido ao alto percentual de poros que contém gases os resultados obtidos não foram significativos. Nesse caso, o procedimento recomendado é recobrir as amostras com parafina (ou material similar), conforme determina a norma ASTM B 328 – 92, o que não foi feito para evitar contaminação que pudesse ser detectada em análise posterior (análise química ou MEV). Dessa forma, a fração volumétrica de poros foi o único indicativo da densidade e porosidade dos revestimentos e das amostras porosas.

CAPÍTULO IV

IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS

4.1.1 – Análise Química

Os resultados da análise química dos pós de titânio e dos substratos estão apresentados nas tabelas 4.1 e 4.2, respectivamente. De acordo com a especificação ASTM B 265, detalhada no item 3 do capítulo II, o pó HDH se enquadra na classificação “Grau 2”. O pó de titânio tipo finos de esponja se enquadra na classificação “Grau 1”, exceto pelo teor de hidrogênio que é superior no caso de todas as especificações do titânio puro Grau 1 a 4 (H – 0,015%). Tendo em vista que o equipamento utilizado para a determinação do teor de hidrogênio é específico para materiais orgânicos, a análise deverá ser refeita em equipamento adequado a materiais inorgânicos. O corpo de prova cilíndrico conformado e a chapa de titânio puro conformada, se enquadram na classificação “Grau 1” de acordo com a referida norma.

Tabela 4.1 – Composição química dos pós de titânio finos de esponja e HDH.

PÓS DE TITÂNIO	TEOR %									
	N	O	Na	S	C	Fe	Cl	H	Mg	Si
Finos de esponja	0,004	0,078	---	0,021	0,018	0,181	---	0,280	0,280	0,040
HDH	0,014	0,223	0,006	---	0,021	0,052	---	---	0,006	---
HDH ¹	0,040	0,250	0,03	---	0,02	0,04	0,02	0,04	0,02	0,01

¹ Especificação de fabrica – Micron Metals.

Tabela 4.2 – Composição química dos substratos.

SUBSTRATOS DE TITÂNIO PURO	TEOR %									
	N	O	Ni	S	C	Al	V	Fe	Si	Ti
Tipo 1 - Chapa	0,009	0,138	---	0,002	0,011	0,224	0,04	0,137	0,323	Bal.
Tipo 3 - CP cilíndrico	0,011	0,114	0,03	0,001	0,012	0,16	0,04	0,11	---	Bal.

4.1.2 – Morfologia dos Pós

As figuras 4.1 e 4.2 apresentam respectivamente as micrografias do pó de titânio finos de esponja e do pó de titânio HDH conforme recebidos. A figura 4.3 mostra o pó de titânio finos de esponja e HDH, separados em faixas estreitas de distribuição granulométrica para o processamento do revestimento poroso. Os dois tipos de pós de titânio apresentam formato irregular e poroso, de acordo com a especificação “British Standard 2955 – Glossary of Terms Relating to Powders”. Porém o pó tipo finos esponja apresenta maior porosidade e rugosidade superficial do que o pó HDH, que possui uma superfície mais lisa, conforme pode se observar nas figuras 4.1 e 4.2. As partículas do pó HDH apresentam uma forma mais arredondada do que o pó finos de esponja e, como consequência um fator de forma (dimensão máxima da partícula dividida pela dimensão mínima) mais próximo a um (01). Essa avaliação é qualitativa, na medida em que não foram realizadas medições da porosidade e rugosidade superficial dos pós.

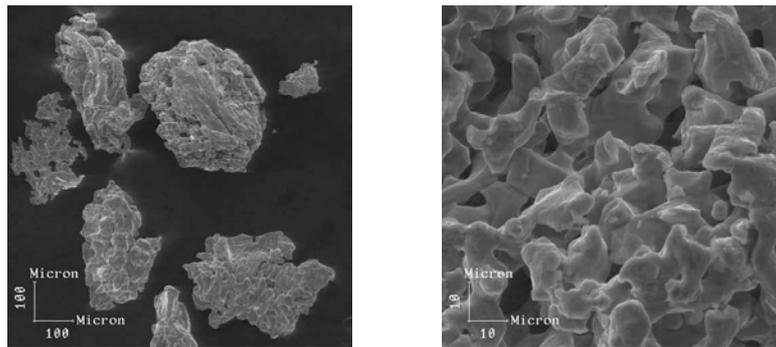


Figura 4.1 – Morfologia das partículas do pó de titânio finos de esponja, conforme recebido.

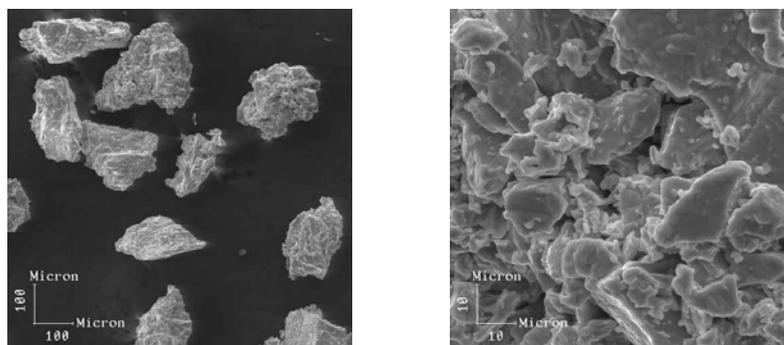


Figura 4.2 – Morfologia das partículas do pó de titânio HDH, conforme recebido.

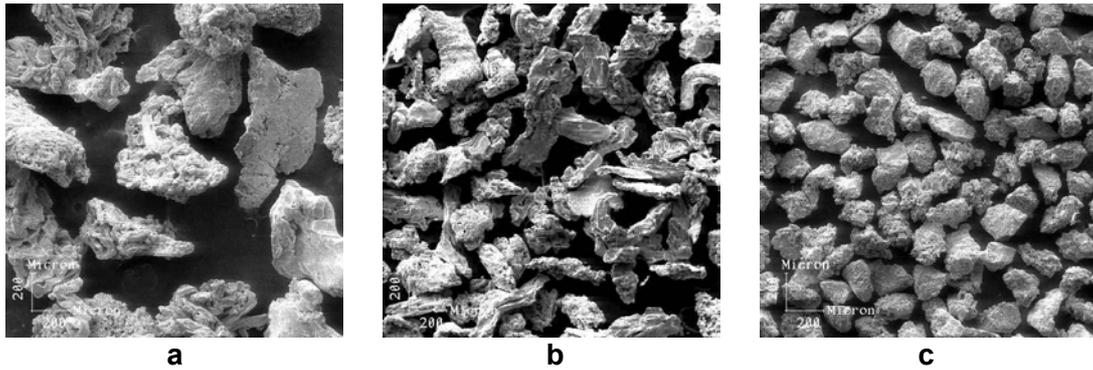


Figura 4.3 – Pós de titânio após separação: a – finos de esponja (350 – 420 μm); b – finos de esponja (210 – 297 μm); c – HDH (149 – 177 μm).

4.1.3 – Distribuição Granulométrica dos Pós

Os gráficos apresentados nas figuras 4.4 e 4.5 mostram a distribuição granulométrica dos pós de titânio finos de esponja e HDH, respectivamente, conforme recebidos. Observa-se que a distribuição granulométrica dos pós finos de esponja é mais ampla do que a dos pós HDH e que o gráfico dos pós finos de esponja apresenta um corte acima de 840 μm devido ao peneiramento dos pós. Os pós finos de esponja e HDH apresentam tamanho médio de partículas da ordem de 272 μm e 120 μm , respectivamente, obtido pelo valor relativo a 50% na curva cumulativa (soma percentual).

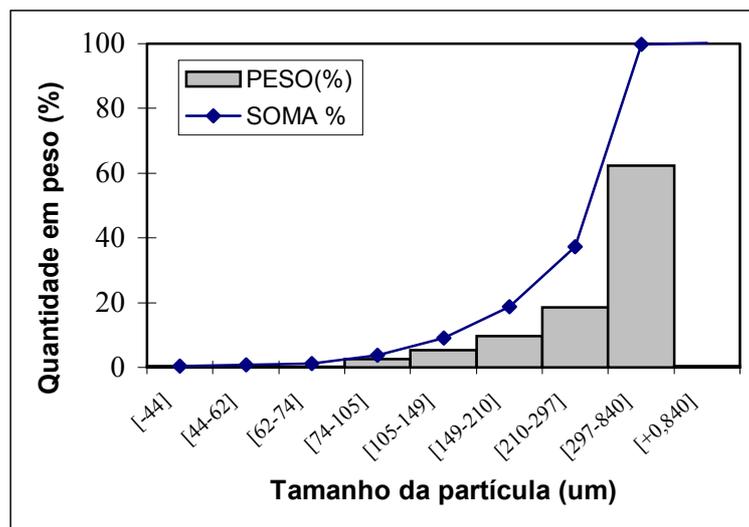


Figura 4.4 – Distribuição granulométrica do pó de titânio finos de esponja obtida por peneiramento.

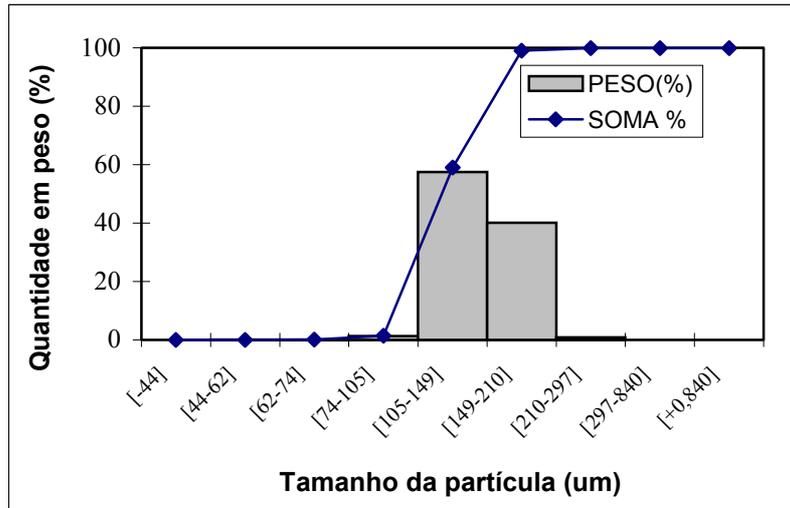


Figura 4.5 – Distribuição granulométrica do pó de titânio HDH obtida por peneiramento.

4.1.4 – Massa Específica Aparente dos Pós

Os valores da massa específica aparente dos pós de titânio finos de esponja e pó HDH foram respectivamente $1,12 \text{ g/cm}^3$ e $1,65 \text{ g/cm}^3$, que representam respectivamente 24,9% e 36,7% da massa específica teórica do titânio ($4,5 \text{ g/cm}^3$). O pó HDH apresenta maior massa específica devido ao fato de sua superfície ser mais lisa do que os finos de esponja e a forma da partícula ser mais arredondada, possibilitando um deslizamento das partículas com maior facilidade e conseqüentemente um empacotamento mais eficiente. No caso da obtenção de materiais com alta densidade o ideal é utilizar um pó com maior massa específica, enquanto que para obtenção de materiais porosos o ideal é utilizar pós com baixa massa específica.

4.1.5 – Densidade Batida dos Pós

Os valores da densidade batida dos pós de titânio são respectivamente $1,45 \text{ g/cm}^3$ para os pós finos de esponja e $1,83 \text{ g/cm}^3$ para os pós HDH. Observa-se que assim como o valor da massa específica é maior para o pó HDH, a densidade batida também apresenta valor superior para esse pó, devido maior capacidade de empacotamento das partículas.

4.1.6 – Compressibilidade dos Pós

A figura 4.6 mostra as curvas de compressibilidade dos pós de titânio para compactação uniaxial. O pó tipo finos de esponja atinge densidade relativa ligeiramente mais elevada do que o pó HDH, com a pressão de compactação 100 MPa. Esse comportamento se deve provavelmente por apresentar morfologia mais heterogênea e distribuição granulométrica mais ampla. Os pós finos de esponja e HDH, quando submetidos a uma pressão mínima de 150 MPa, apresentam massa específica relativa de 64% e 61% com relação à massa específica do titânio puro. Com o aumento da pressão, a massa específica relativa tende a um valor máximo a partir de 700 MPa até 800 MPa, atingindo valores de 90% e 87% para o pó finos de esponja e HDH, respectivamente. A maior compressibilidade do pó finos de esponja se deve provavelmente ao fato de apresentar um menor teor de elementos intersticiais (grau 1) do que o pó HDH (grau 2), conforme composição química descrita na tabela 4.1.

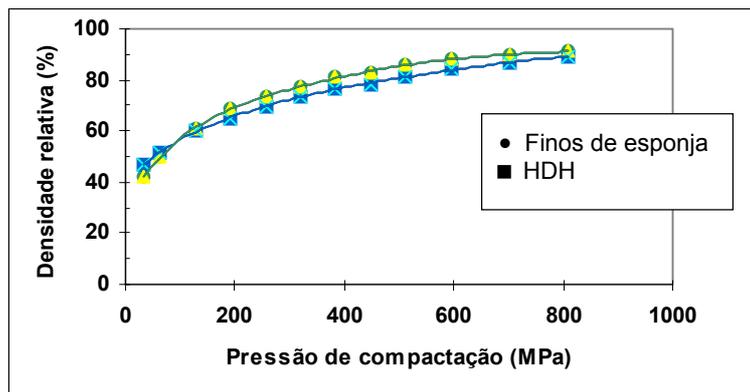


Figura 4.6 – Curvas de compressibilidade dos pós finos de esponja (CTA) e HDH (MM – Micron Metals).

4.1.7 – Rugosidade dos Substratos

A tabela 4.3 apresenta a rugosidade da superfície dos substratos antes da aplicação do revestimento conforme nomenclatura descrita no item 3.1 do Capítulo III. O lixamento da superfície dos substratos tipo 1 e 3 eliminou a camada contaminada com lubrificantes utilizados na conformação deixando a superfície dos materiais mais limpa e brilhante, porém a sua rugosidade foi mantida aproximadamente no mesmo nível, em vez de aumentar conforme esperado. Os valores relativos aos substratos tipo 4 foram superiores aos dos outros substratos, provavelmente devido aos poros

localizados na sua superfície. A diferença entre os dois valores obtidos para amostras fabricadas em lotes diferentes é provavelmente devida a irregularidade da distribuição de poros ao longo do segmento analisado.

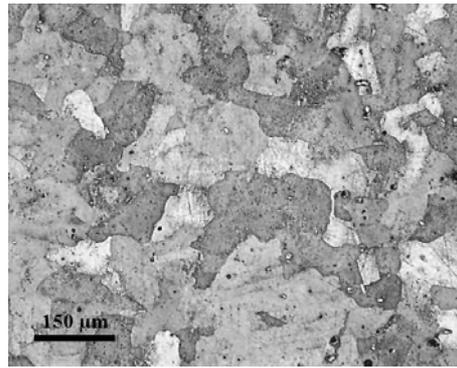
Tabela 4.3 – Rugosidade dos substratos.

SUBSTRATO	RUGOSIDADE RA – μm
1 – Chapa de titânio puro conformado (como recebida)	0,48
1 – Chapa de titânio puro conformado (com lixa 120)	0,47
2 – Corpo de prova de seção quadrada	1,86
3 – Corpo de prova cilíndrico de titânio puro (como recebida)	1,30
3 – Corpo de prova cilíndrico de titânio puro (com lixa 120)	1,08
4 – Corpo de prova cilíndrico de liga Ti-6Al-7Nb*	3,22 – 5,52
5 – Corpo de prova cilíndrico de titânio puro/sinterizado	1,62

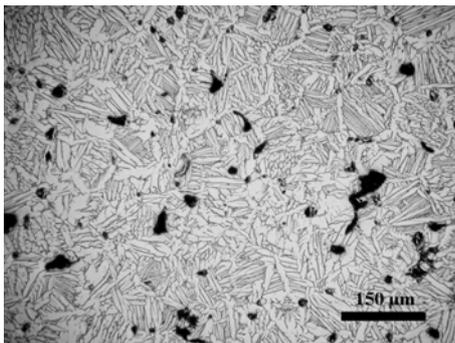
* Valores obtidos a partir de amostras fabricadas em lotes diferentes.

4.1.8 – Análise Microestrutural do Substrato

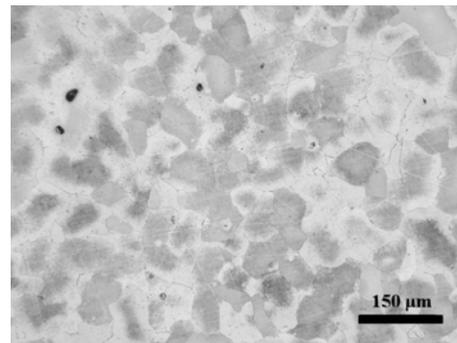
A figura 4.7 apresenta as micrografias dos substratos tipo 2, 4 e 5, conforme recebidos, anteriormente a aplicação do revestimento. Os substratos 1 e 3, que são a chapa e corpo de prova cilíndrico de titânio puro conformados por laminação e extrusão, respectivamente, foram submetidos a vários ataques químicos específicos para titânio, contudo não foi obtido êxito na revelação da sua microestrutura e contorno de grãos. O substrato tipo 4 (liga Ti-6Al-7Nb) apresenta microestrutura do tipo Widmanstätten, formada pela nucleação e crescimento da fase α (lamelas brancas) na fase β (regiões escuras entre as lamelas). As regiões escuras arredondadas são os poros. Os substratos tipo 2 (CP/seção quadrada de titânio) e 5 (CP cilíndrico de titânio puro) apresentam microestrutura composta por fase α com o contorno de grão delineado pelo ataque químico e poucos poros.



a



b



c

Figura 4.7 – Micrografias dos substratos: a – tipo 2 (CP/seção quadrada de titânio); b – tipo 4 (CP cilíndrico de Ti-6Al-7Nb); c – tipo 5 (CP cilíndrico de titânio puro). Ataque químico – 100 ml de H₂O destilada, 2 ml HF (40%) e 5 ml H₂O₂ (30%).

4.1.9 – Dureza dos Substratos

A tabela 4.4 apresenta o resultado do ensaio de dureza Rockwell B dos substratos medido antes e após a etapa de sinterização e o percentual de redução da dureza após a sinterização do revestimento. Os valores foram convertidos para a escala Vickers, de acordo a norma ASTM E140 – 02. O substrato 5 não apresenta o valor de dureza após sinterização, uma vez que o revestimento não aderiu ao substrato e portanto não ocorreu essa etapa. Comparando-se a dureza dos substratos medida antes da sinterização, observa-se que a dureza do substrato 5 é mais alta do que a dos outros substratos: titânio puro conformado (substratos 1 e 3), titânio puro (substrato 2), liga Ti-6Al-7Nb (substrato 4). Os substratos 2 e 4 também foram fabricados via metalurgia do pó, porém o substrato 5 foi processado via metalurgia do pó a partir de pós muito finos, que resulta em uma microestrutura de grãos pequenos, em comparação com os outros processos, conforme mostra a sua micrografia na figura 4.7c.

A redução da dureza após a sinterização variou bastante de acordo com o tipo de substrato. Essa variação está relacionada com o processo de fabricação, com a microestrutura inicial do substrato e com os parâmetros de sinterização. É sabido que altas temperaturas e tempos de sinterização do revestimento podem ocasionar crescimento de grão do substrato. Isso pode ser confirmado com a menor redução de dureza após sinterização do substrato tipo 4 com a diminuição da temperatura de sinterização de 1400°C para 1200°C. A diferença entre os valores de dureza das amostras na fase inicial do substrato 4 se deve ao fato de terem sido fabricadas a partir de lotes diferentes.

Tabela 4.4 – Valores de dureza Rockwell B dos substratos e redução da dureza após sinterização.

SUBSTRATO	DUREZA (HRB)		
	ANTES DA SINTERIZAÇÃO	APÓS SINTERIZAÇÃO	REDUÇÃO %
1 - Chapa de titânio puro conformado	89,5 (177 HV ¹)	78,0	12,84
2 - CP de seção quadrada de titânio puro sinterizado	90 (180 HV ¹)	86,5	6,5
3 - CP cilíndrico de titânio puro conformado	87,2 (171 HV ¹)	83,2	4,6
4 - CP cilíndrico de liga Ti-6Al-7Nb sinterizado (lote 1) ²	96,8 (215 HV ¹)	90,3	6,7
4 - CP cilíndrico de liga Ti-6Al-7Nb sinterizado (lote 2) ³	92,6 (198 HV ¹)	88,43	4,5
5 - CP cilíndrico de titânio puro sinterizado	111,6 (279 HV ¹)	----	----

¹ – Dureza na escala Vickers;

² – Revestimento sinterizado a 1400 °C;

³ – Revestimento sinterizado a 1200°C.

4.1.10 – Sinterabilidade dos Pós

A sinterabilidade dos pós do tipo finos de esponja foi avaliada na etapa D, conforme parâmetros descritos na tabela 3.2 do capítulo III. A figura 4.8 apresenta a microestrutura das amostras D1, D2 e D3, que foram compactadas sem substrato com

pressão de 200 MPa e sinterizadas nas temperaturas 1100°C, 1200°C e 1300°C, respectivamente. A microestrutura da amostra D1 (figura 4.8a) apresenta em algumas regiões os pescoços entre partículas não formados ou não totalmente consolidados.

Na micrografia amostra D2 (figura 4.8b), com maior aumento, observa-se os pescoços já estão consolidados e a amostra ainda apresenta porosidade interconectada. A estrutura de poros das amostras D1 e D2 é típica das fases inicial e intermediária de sinterização, respectivamente. Na micrografia da amostra D3 (figura 4.8c), observa-se alguns poros fechados que já começam a apresentar formato esferoidizado, o que significa que se atingiu o estágio final de sinterização. A grande variação do tamanho de poros observada, principalmente na amostra D1, se deve ao fato da distribuição granulométrica dos pós de titânio utilizados nessa fase (pó finos de esponja) ser ampla, no estado conforme recebido. Esses resultados indicam que a temperatura de 1200°C é a mais indicada para a obtenção de amostras porosas, podendo ser utilizado também para o pó HDH, uma vez ambos tipos de pós apresentam morfologia similar.

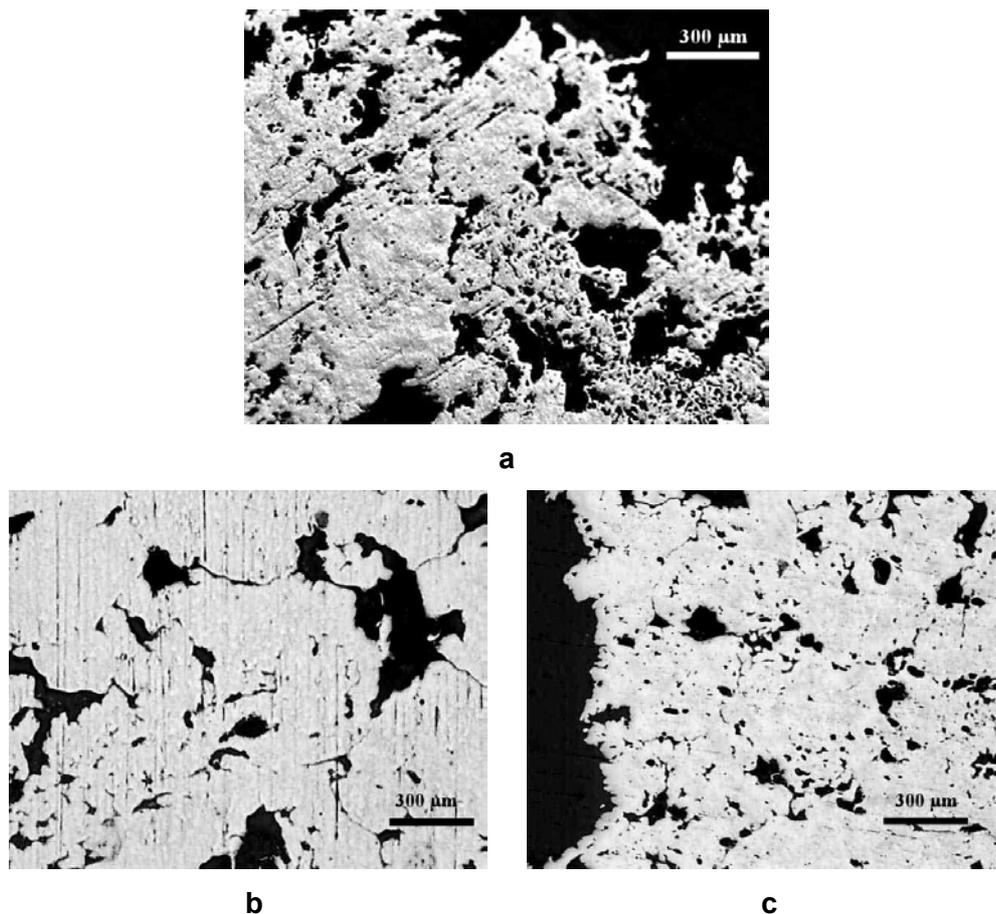


Figura 4.8 – Micrografias das amostras da fase D sinterizadas a diferentes temperaturas: a – D1 (1100°C); b – D2 (1200°C); c – D3 (1300°C).

4.2 – CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS

4.2.1 – Análise química

O resultado da análise química das amostras porosas sinterizadas com a mistura de pós de titânio HDH com ligante uréia, foi de 0,291% de oxigênio e 0,165% de nitrogênio. No caso do nitrogênio o valor encontrado é bastante superior ao encontrado na análise química do pó HDH como recebido (0,014%) e também superior à especificação do titânio puro Grau 1 e 2 (max. 0,03%) e Grau 3 e 4 (max. 0,05%), conforme a classificação apresentada na tabela 2.3 do capítulo II. Quanto ao oxigênio, o valor encontrado se enquadra na especificação de titânio puro Grau 3 (max. 0,35%), enquanto que o pó HDH inicial possui 0,223% e se enquadra na especificação Grau 2, conforme resultado apresentado na tabela 4.1 deste capítulo.

Uma vez que a uréia possui a fórmula $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, o aumento significativo dos teores de oxigênio e principalmente do nitrogênio indicam que não ocorreu remoção completa do ligante na fase inicial da sinterização, realizada a 170°C por 1 hora. Alguns fatores que podem ter afetado a etapa de remoção do ligante foram a oscilação da temperatura de retirada do ligante, uma vez que o forno utilizado na sinterização não permite um controle exato dos parâmetros de sinterização na faixa de temperatura utilizada, e o pequeno tempo nesse patamar.

4.2.2 – Análise Macro e Microestrutural

A fim de facilitar a comparação dos resultados das diversas fases, as fotografias das amostras e os resultados da análise da superfície do revestimento e análise metalográfica serão apresentados seqüencialmente para cada fase. A nomenclatura das amostras se encontra descrita no item 3.2 do Capítulo III.

A técnica de compactação uniaxial não se mostrou adequada para a obtenção do revestimento, no caso dos substratos tipo 1 e 2. No caso do substrato 5 não houve adesão dos pós de titânio na etapa de compactação e portanto também não foi possível a obtenção do revestimento. Dessa forma, apenas no caso dos substratos nº 3 e 4 foi estudada a metodologia de processamento para obtenção do revestimento poroso.

Fase A

Essa fase foi a primeira experiência para a obtenção de revestimento poroso e teve como objetivo principal a avaliação da viabilidade da compactação uniaxial e a utilização de substratos fabricados por diferentes processos. O efeito da rugosidade

superficial dos substratos na adesão do revestimento também foi avaliado, tendo em vista que os substratos foram fabricados por diferentes processos com diferente rugosidade superficial. A figura 4.9 mostra as fotografias das amostras A1 e A2, compostas respectivamente por revestimento/substrato do tipo 1 (chapa de titânio puro conformada) e revestimento/substrato do tipo 2 (CP/seção quadrada de titânio puro sinterizado). A micrografia após sinterização do revestimento das amostras A1 e A2 está ilustrada nas figuras 4.10 e 4.11, respectivamente.

Observa-se na figura 4.9a que o tamanho de grão da chapa de titânio é visível em escala macrográfica, provavelmente devido ao seu aumento durante a etapa de sinterização, embora não tenha sido possível comparar com o material como recebido. Na amostra A1 compactada com menor pressão (190 MPa) não se obteve adesão do revestimento ao substrato. O revestimento da amostra A1, compactado com carga de 245 MPa, apresentou adesão parcial ao substrato que não é visível nas figuras 4.9a e 4.9b, porém nas micrografias correspondentes (figura 4.10), nota-se que existem poucos pontos de contato do revestimento com o substrato. O preenchimento da superfície do substrato foi completo, mas para isso foi utilizada uma grande quantidade de pó e o revestimento apresentou espessura maior (1,4 mm), quando comparado com a espessura usual de revestimentos porosos.

A amostra A2 compactada com menor pressão (190 MPa) também não obteve adesão do revestimento ao substrato, porém com pressão de 387 MPa ocorreu adesão do revestimento ao substrato na etapa de compactação. Isso pode ser confirmado pelas micrografias correspondentes (figura 4.11), onde se observam regiões de contato ao longo da interface substrato/revestimento (com ausência de poros) e não apenas pontos isolados. O preenchimento dos póis na superfície do substrato não foi completo, apresentando uma falha no canto inferior esquerdo com ausência de revestimento, conforme pode ser verificado na figura 4.9b. Essa falha ocorreu pelo fato do preenchimento de pó na superfície do substrato ser heterogêneo, devido a aplicação do pó do tipo manual e ausência de um dispositivo automático, usualmente utilizado na indústria, que nivela a quantidade de pó aplicada.

A microestrutura do revestimento das amostras A1 e A2 (figuras 4.10 e 4.11) consistiu de poros de tamanhos variados, devido provavelmente à ampla distribuição granulométrica dos póis de titânio utilizada. A provável origem dos poros de maior tamanho é a evolução microestrutural dos contatos entre partículas durante a sinterização. Os poros pequenos ($< 5 \mu\text{m}$) tem provável origem na porosidade interna dos póis de titânio na forma como recebida.

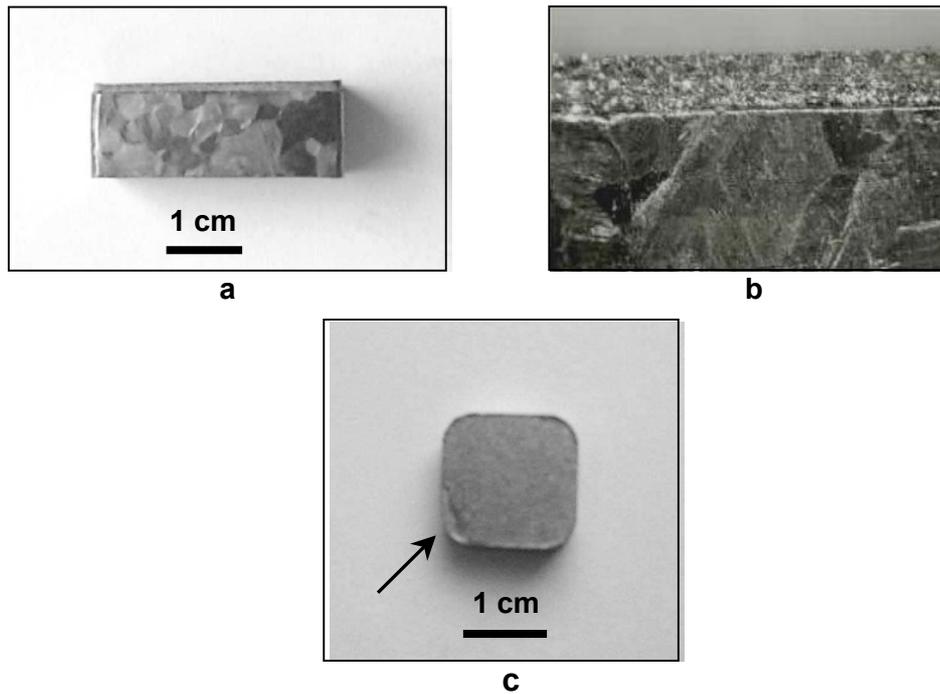


Figura 4.9 – Fotografias das amostras da fase A: a – amostra A1; b – amostra A1 (fotografia em estereoscópio); c – superfície do revestimento da amostra A2.

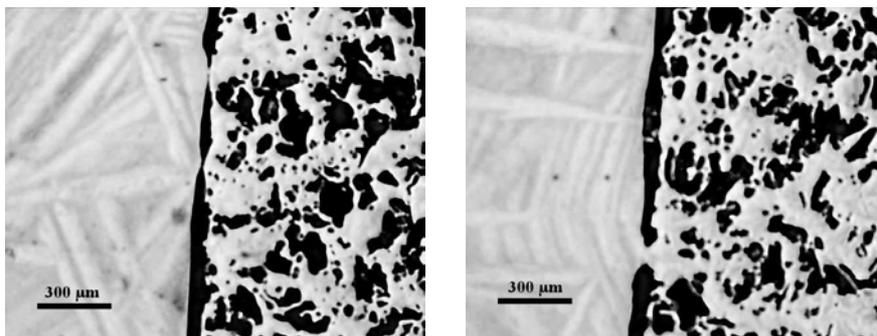


Figura 4.10 – Micrografias da seção transversal da amostra A1.

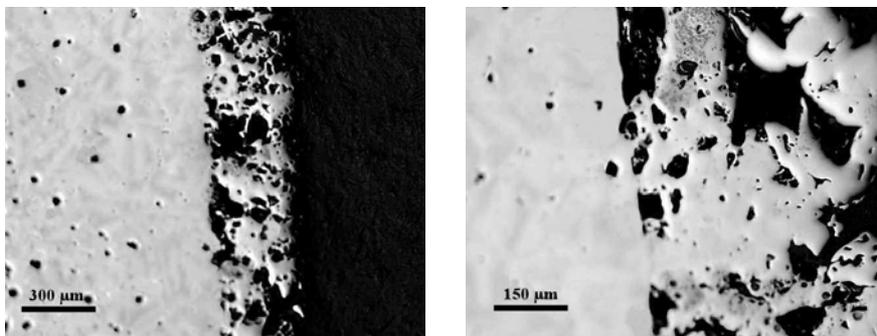


Figura 4.11 – Micrografias da seção transversal da amostra A2.

Fase B

Essa fase teve como objetivo a avaliação da viabilidade de utilização da compactação isostática, do efeito da pressão de compactação e do efeito do tipo de substrato e condição da superfície na adesão do revestimento. A figura 4.12 ilustra as fotografias de amostras da fase B, com revestimento obtido a partir de pós finos de esponja (210 a 297 μm), com substrato tipo 3 (CP cilíndrico de titânio puro conformado) e com substrato tipo 4 (CP cilíndrico de Ti-6Al-7Nb sinterizado). As microtopografias da superfície dos revestimentos estão ilustradas na figura 4.13 e as micrografias da seção transversal das amostras na figura 4.14.

Observa-se na figura 4.12 que algumas amostras apresentam forma cilíndrica regular enquanto que outras estão inclinadas em relação ao eixo vertical. Isso se deve ao enchimento de forma manual, no molde onde o substrato é centralizado. No momento em que o pó preenche o espaço entre o substrato e o molde, muitas vezes o substrato sofre uma inclinação que não pode ser corrigida durante o enchimento do molde. Outra distorção observada em algumas amostras é devida ao contato com as rolhas que possuem maior dureza e transmitem pressão de forma diferente, fazendo com que as extremidades sofram uma deformação diferente do restante da amostra. Para contornar esse problema, coloca-se um pouco de pó antes de inserir o substrato no molde e após o enchimento.

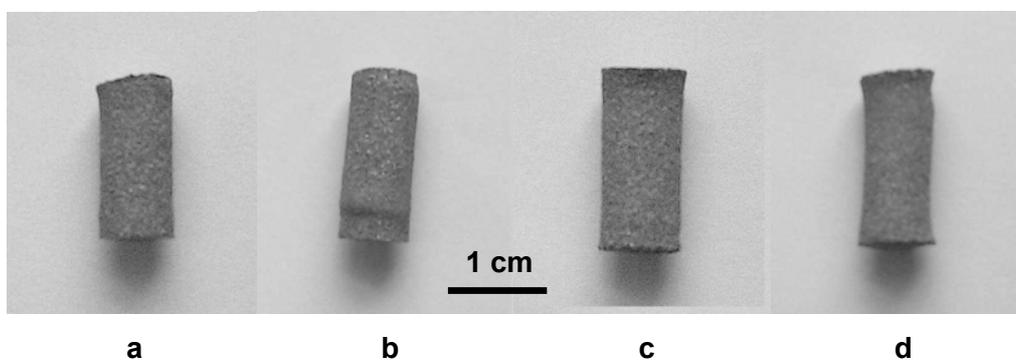


Figura 4.12 – Fotografias das amostras da fase B com substrato tipo 3 (amostras B1, B2, B4) e tipo 4 (amostra B8): a – amostra B1; b – amostra B2; c – amostra B4; d – amostra B8.

A microtopografia da superfície dos revestimentos compactados com diferentes pressões não apresenta diferença significativa, conforme se observa nas figuras 4.13a,b,c (aumento 50X), relativa as amostras B1 e B6, compactadas com pressão de 200 MPa e amostra B2, compactada com pressão de 450 MPa. Observa-se na amostras B1 e B3 com maior aumento (figuras 4.13d e 4.13e), que além de poros da ordem de 20 a 40 μm , existem poros pequenos da ordem de 5 a 10 μm , cuja origem

são provavelmente os poros das partículas de titânio. Os pescoços entre as partículas estão consolidados, no caso de todas as amostras dessa fase, conforme ilustra a figura 4.13e com maior aumento.

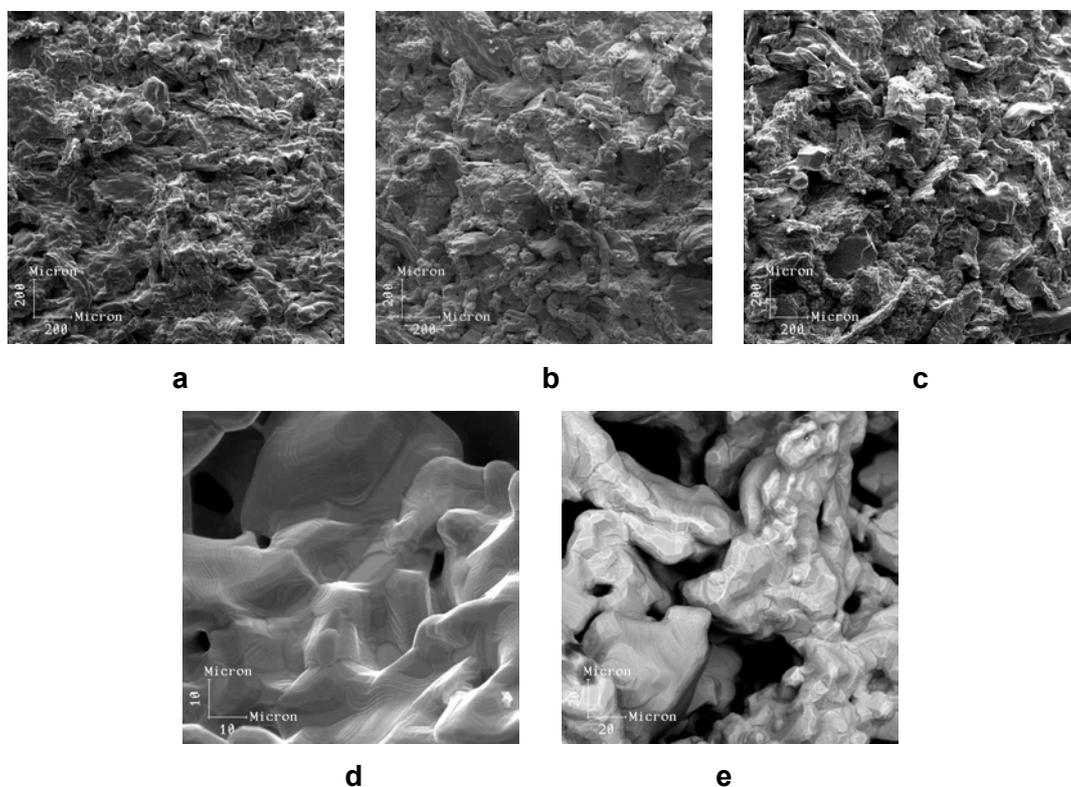


Figura 4.13 – Microtopografia em MEV da superfície das amostras da fase B com substrato tipo 3 (amostras B1, B2) e tipo 4 (amostra B6): a, d – amostra B1; b – amostra B2; c – amostra B6; e – amostra B3.

A partir das micrografias das amostras B1 e B3 que possuem substrato tipo 3 (CP de titânio puro conformado) com superfície como recebida e superfície lixada, respectivamente, é possível comparar a região da interface substrato/revestimento e a influência da condição da superfície na adesão do revestimento. A amostra B1 (figura 4.14a,b,c) apresenta linhas descontínuas na interface sem adesão do revestimento, enquanto que a amostra B3 (figura 4.14d,e) apresenta maior número de pontos de contato do revestimento com o substrato. Dentre as amostras compactadas com carga mais baixa, 200 MPa, a amostra B6 (figuras 4.14f,g) com substrato do tipo 4 (CP de Ti-6Al-7Nb sinterizado), apresenta interface substrato/revestimento com ausência de linhas de descontinuidades. As amostras B2 e B8 (figuras 4.14h,i), compactadas com carga mais alta (450 e 400 MPa), apresentam poros esferoidizados.

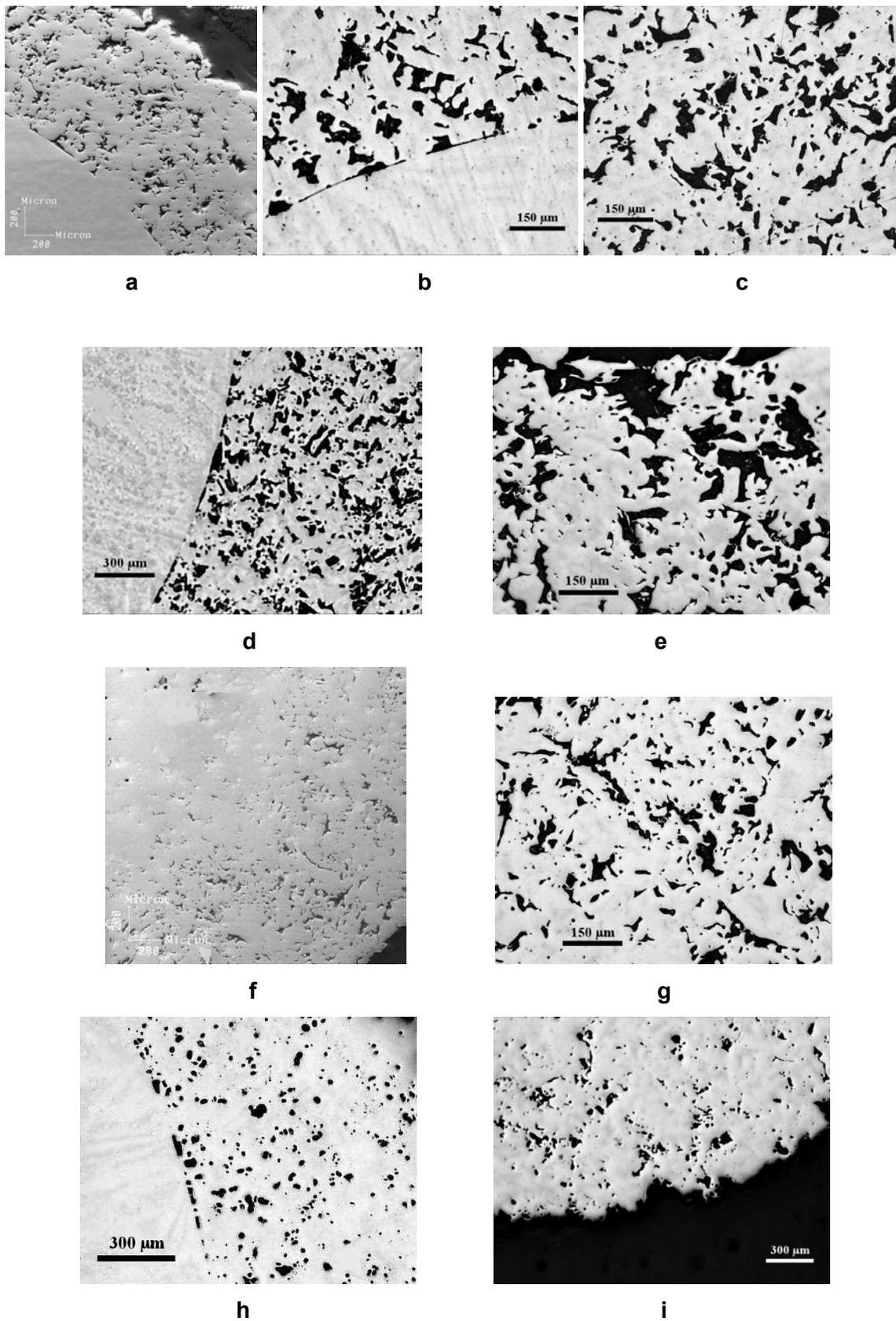


Figura 4.14 – Micrografias da seção transversal de amostras da fase B com substrato tipo 3 (amostras B1, B2, B3) e tipo 4 (amostra B6, B8): a, b, c – amostra B1; d, e – amostra B3; f, g – amostra B6; h – amostra B2; i – amostra B8.

Após a realização da fase B foi feita uma tentativa de utilizar um molde com diâmetro interno de 8 mm em substituição do molde com 12 mm, com a finalidade de reduzir a espessura do revestimento. Durante a compactação, o revestimento foi fragmentado aderindo ao molde e não ao substrato (tipo 4/ CP cilíndrico de Ti-6Al-7V), conforme se observa na figura 4.15, que mostra o interior do molde após compactação. Esse resultado foi atribuído ao espaço reduzido entre o substrato e o molde que não foi suficiente para acomodar as camadas de partículas de pós de titânio com tamanho na faixa de 210 – 270 μm . A partir dessa experiência passou-se a ser utilizado um molde de tamanho intermediário, com 10 mm de diâmetro interno.

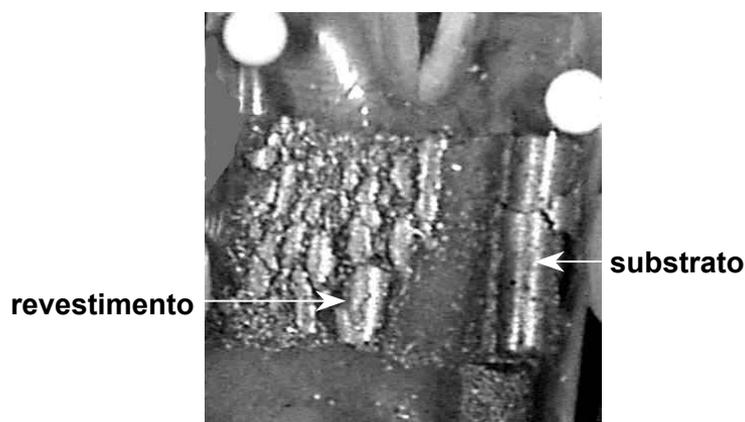


Figura 4.15 – Fotografia do interior do molde mostrando o revestimento fragmentado que aderiu ao molde e não aderiu ao substrato.

Fase C

O objetivo dessa fase foi a avaliação da influência do aumento do tamanho de partícula do pó de titânio finos de esponja no aumento do tamanho dos poros após sinterização. A figura 4.16 ilustra as fotografias de amostras da fase C, com substrato tipo 4 (CP cilíndrico de Ti-6Al-7Nb) e pó de titânio com tamanho na faixa de 420 a 590 μm . As microtopografias da superfície dos revestimentos e as micrografias da seção transversal relativas a essas amostras estão ilustradas nas figuras 4.17 e 4.18, respectivamente. Observa-se na figura 4.17a que os poros na superfície da amostra C1, compactada com pressão de 200 MPa, são maiores do que o da amostra B1, compactada com a mesma pressão, devido ao aumento do tamanho dos pós de titânio. O tipo de porosidade também se modificou em relação às amostras da fase B. Nas micrografias relativas à amostra C1 (figura 4.18b), observa-se que embora existam redes de poros sendo delineadas, grande parte dos poros são do tipo fechado e não foi obtida porosidade interconecta ao longo do revestimento. Como não é

possível reduzir a pressão de compactação e também não é possível aumentar o tamanho de partículas, devido ao pequeno espaço existente entre o molde e o substrato, passou-se a estudar a possibilidade de utilização de um ligante adicionado à mistura, a fim de possibilitar o aumento do tamanho de poros e a obtenção de porosidade interconectada.

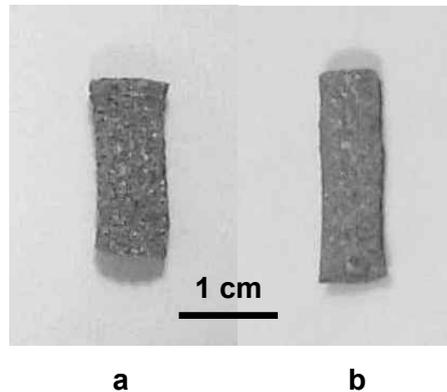


Figura 4.16 – Fotografias de amostras da fase C: a – amostra C1; b – amostra C2.

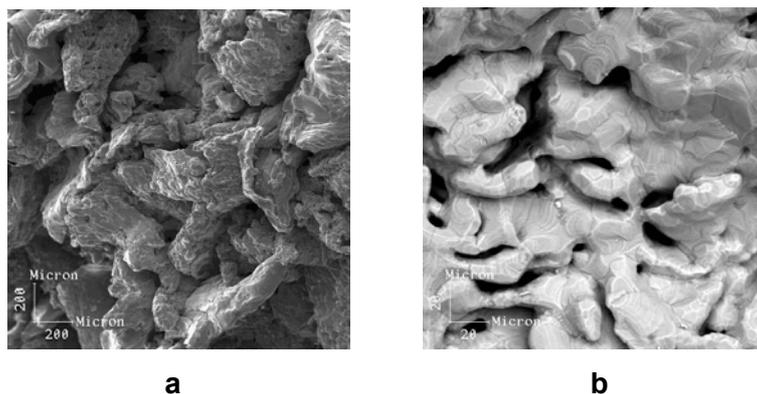


Figura 4.17 – Microtopografia em MEV das amostras da fase C: a, b – amostra C1.

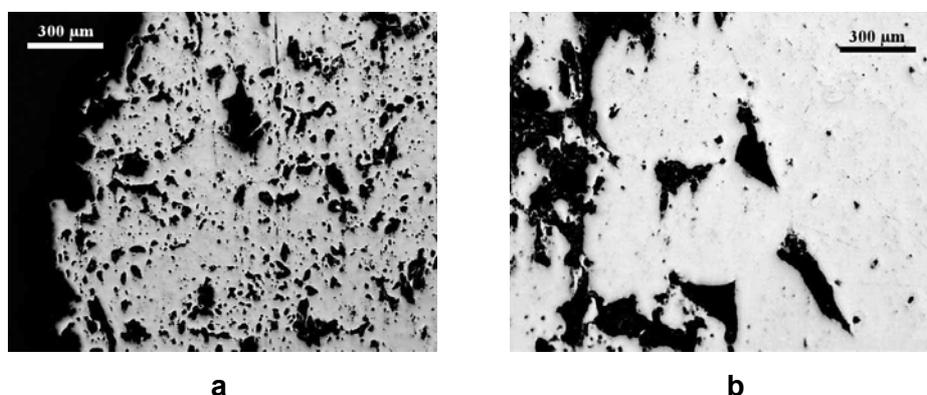


Figura 4.18 – Micrografias da seção transversal das amostras da fase C: a,b – amostra C1.

Fase E

Essa fase teve como objetivo a avaliação da adição do ligante tipo 1 (parafina + cera + ácido esteárico) e ajuste dos parâmetros de temperatura e pressão. A figura 4.19 ilustra as fotografias de amostras da fase E, com substrato tipo 3 (CP cilíndrico de Ti-6Al-7Nb) e mistura de pós de titânio finos de esponja com ligante tipo 1. As micrografias da seção transversal, relativas as amostras com 30% (amostra E1) e 40% de ligante (amostra E2) estão ilustradas na figura 4.20. O tamanho dos pós de titânio foi reduzido para 350 a 420 μm , que é uma faixa intermediária com relação àquelas utilizadas nas fases B e C, para adaptação ao tamanho do pós da mistura de ligantes que possuem tamanhos variados. Com a adição de ligante a porosidade fica menos dependente do tamanho do pó e da pressão de compactação e espera-se que o aumento do tamanho de poro e da fração volumétrica de poros ocorra em função do ligante.

Observa-se na figura 4.19 que o revestimento das duas amostras aderiu apenas parcialmente ao substrato e também que ocorreu remoção de partículas do revestimento, durante a retirada do molde, tornando a sua superfície bastante irregular. Na microestrutura das amostras E1 e E2 (figura 4.20) nota-se que em algumas regiões os pontos de contato entre as partículas não formaram o pescoço característico da sinterização de pós e em outras regiões os pescoços apresentaram crescimento incipiente. Esse resultado pode ter sido causado pela alta viscosidade da mistura de ligantes, cuja principal aplicação é a moldagem por injeção de pós que necessita de grande fluidez da mistura e alto percentual de ligante. Sabe-se também que sistemas mal misturados podem apresentar alta viscosidade [59]. No caso dos ligantes utilizados nessa pesquisa, seria adequada a homogeneização do tamanho das partículas dos ligantes para evitar a aglomeração dos componentes da mistura e um estudo da variação percentual dos ligantes e dos parâmetros de processamento.

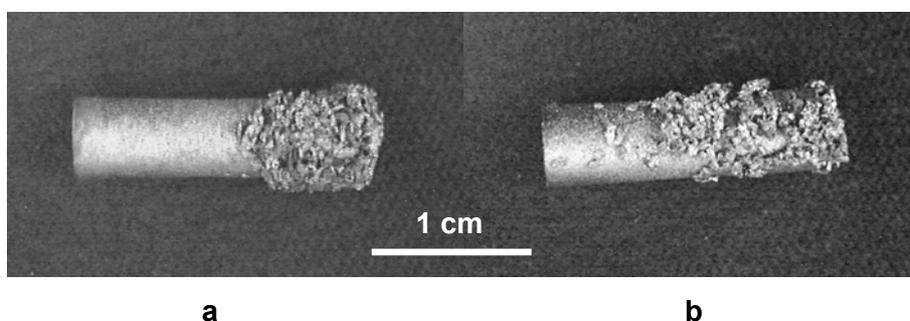


Figura 4.19 – Fotografias das amostras da fase E com ligante, parafina, cera de carnaúba e ácido esteárico: a – amostra E1; b – amostra E2.

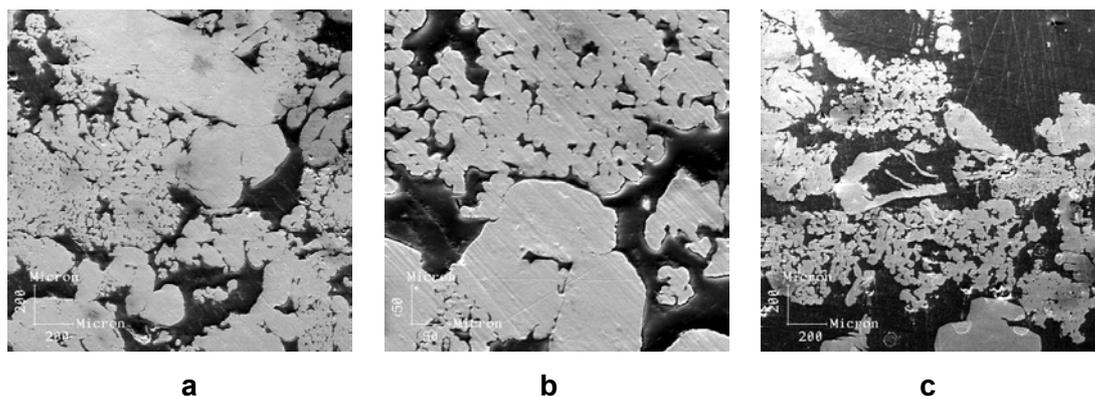


Figura 4.20 – Micrografias da seção transversal das amostras da fase E com ligante, parafina, cera de carnaúba e ácido esteárico: a, b – amostra E1; c – amostra E2.

Fase F

Considerando os resultados da fase anterior, o objetivo dessa fase foi avaliar a adição do ligante tipo 2 (naftaleno), bem como a introdução de pó tipo HDH para comparação com o pó finos de esponja. A figura 4.21 ilustra as fotografias de amostras da fase E, com substrato tipo 3 (CP cilíndrico de Ti-6Al-7Nb) e ligante tipo 2 (naftaleno). A mistura de pó finos de esponja com 5, 10 e 20% de ligante corresponde as amostras F1, F2 e F3, respectivamente, e a mistura de pós tipo HDH com 5, 10 e 20% de ligante, corresponde as amostras F4, F5 e F6, respectivamente. As microtopografias da superfície dos revestimentos relativas as amostras F1, F2, F3 F4, F5 e F6 estão ilustradas na figura 4.22 e as micrografias da seção transversal das amostras estão ilustradas na figuras 4.23. Nas amostras F5 e F6 nota-se que parte do revestimento se desprende do substrato, enquanto que nas amostras F1, F2 e F3, apenas nas extremidades ocorreu desprendimento de partículas do revestimento.

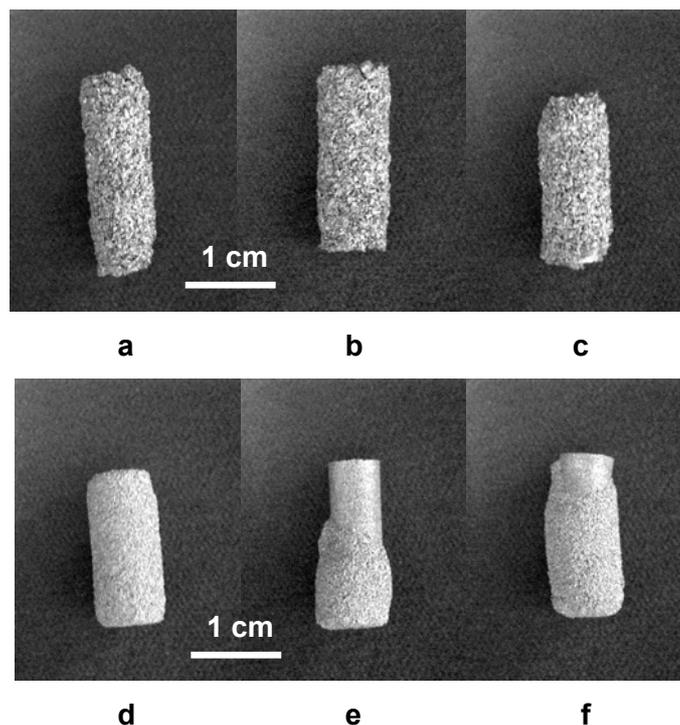


Figura 4.21 – Fotografias das amostras da fase F com ligante naftaleno: a – amostra F1; b – amostra F2; c – amostra F3; d – amostra F4; e – amostra F5; f – amostra F6.

A microtopografia da superfície das amostras F1, F2 e F3 (figuras 4.22a,b,c) apresenta poros de grande tamanho (maior que $100\ \mu\text{m}$), devido ao maior tamanho do pó de titânio (350 a $420\ \mu\text{m}$), quando comparado com as amostras F4, F5 e F6 (figuras 4.22d,e,f), que foram fabricados com pós de menor tamanho (149 a $177\ \mu\text{m}$). Observa-se na microestrutura das amostras dessa fase (figura 4.23) que a interface substrato/revestimento não apresenta linhas de descontinuidade. As amostras fabricadas com pó finos de esponja (figura 4.23a,b,c) possuem maior heterogeneidade na distribuição de tamanho de poros, quando comparado com as amostras fabricadas com pó HDH (figura 4.23a,b,c), o que pode estar relacionada com a mistura não uniforme entre o pó e o ligante.

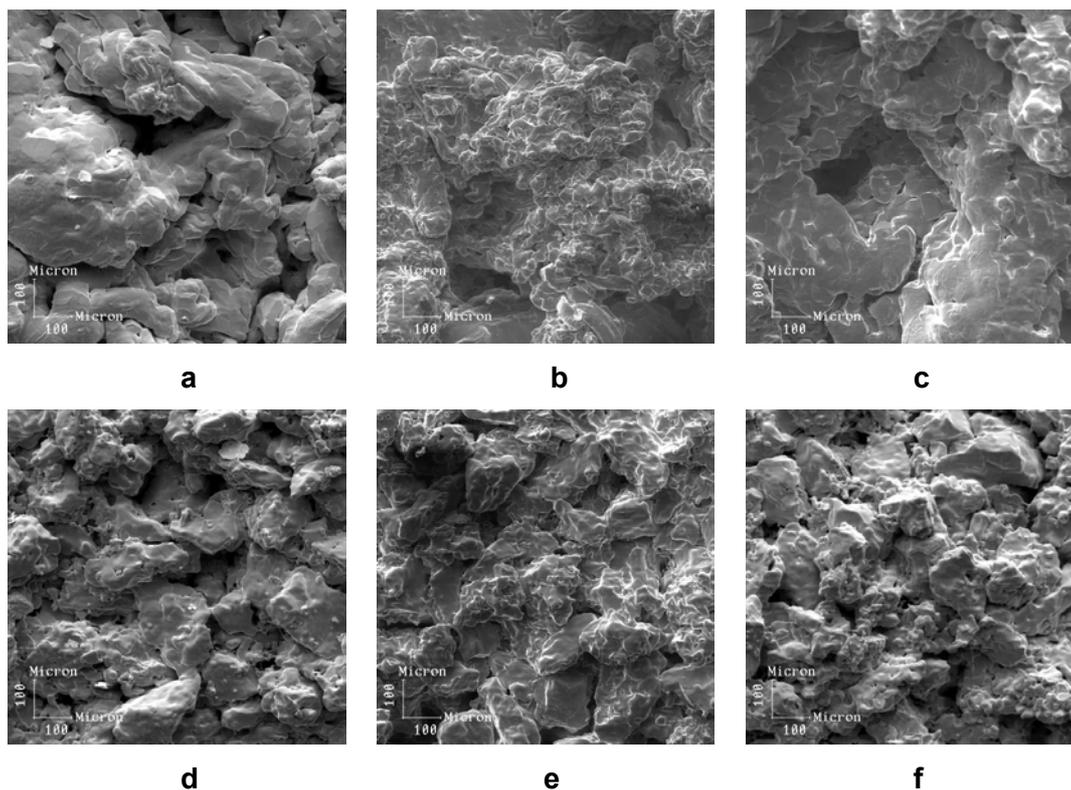


Figura 4.22 – Microtopografia em MEV das amostras da fase F com pó finos de esponja e ligante tipo 2 (naftaleno): a – amostra F1; b – amostra F2; c – amostra F3; d – amostra F4; e – amostra F5; f – amostra F6.

Nas misturas com mais de um componente, o tamanho e a forma das partículas influenciam significativamente a homogeneidade da mistura. A mistura com maior tamanho de partícula e partícula com formato mais uniforme (ou menos irregular), tende a apresentar uma maior homogeneidade de mistura [59]. Cada um dos pós utilizados apresenta uma dessas características, o pó finos de esponja possui maior tamanho de partícula e o pó HDH possui formato mais uniforme. Na medida em que tanto os ligantes quanto às quantidades utilizadas são os mesmos para os dois tipos de pó e que houve variação tanto no tipo como no tamanho de partículas do pó de titânio, o fato de terem sido variado dois parâmetros simultaneamente dificulta a comparação entre os resultados obtidos. O pó HDH apresentou o pior resultado com relação à adesão do revestimento, enquanto que o pó finos de esponja apresentou o pior resultado com relação à homogeneidade microestrutural. O baixo percentual de ligante utilizado, de 5 a 20%, pode também dificultar a distribuição dos componentes da mistura, conforme se verifica na micrografia da amostra F4 com 5% de ligante (figura 4.23), que apresenta poros dispersos de maior tamanho do que o das amostras F5 e F6, com maior teor de ligante, provavelmente devido à aglomeração do ligante.

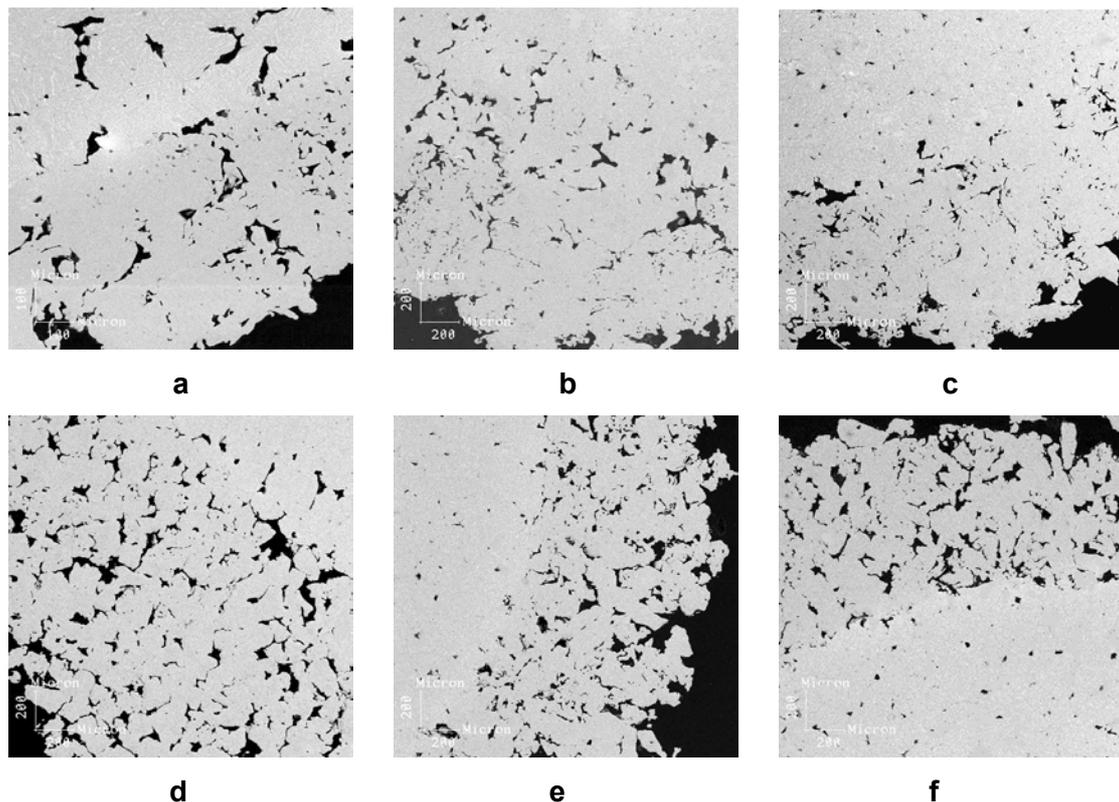


Figura 4.23 – Micrografia da seção transversal das amostras da fase F com pós finos de esponja e ligante naftaleno: a – amostra F1; b – amostra F2; c – amostra F3; d– amostra F4; e – amostra F5; f – amostra F6.

Fase G

Essa fase teve como objetivo avaliar a adição da uréia como ligante, na forma de grânulos com tamanho na faixa de 1190 a 1680 μm , conforme recebido. O tamanho de pó de titânio foi mantido na faixa de 149 a 177 μm , em vez de se utilizar um tamanho mais próximo dos grânulos de uréia, com a finalidade de formar uma estrutura de pós ao redor dos grânulos com alto grau de consolidação e conseqüentemente com alta resistência mecânica. Esse modelo teve como referência o processamento de espumas metálicas de titânio com poros de grande tamanho e propriedades mecânicas compatíveis com diversos tipos de aplicações [37].

A figura 4.24 ilustra as fotografias de amostras da fase G, com substrato tipo 3 (CP cilíndrico de Ti-6Al-7Nb) e ligante tipo 3 (uréia). A mistura de pó finos de esponja com 10, 20 e 30% de ligante corresponde as amostras G1, G2 e G3, respectivamente, e a mistura de pó HDH com 10 e 20 % de ligante, corresponde as amostras G4 e G5, respectivamente. Algumas amostras foram feitas sem substrato, a exemplo da amostra G2 (figura 4.24). Essas amostras foram fraturadas durante a compactação, provavelmente devido à alta relação h/d (2,2) do compactado. Não houve

arrancamento de partículas do revestimento em todas as amostras dessa fase, que apresentaram superfície com forma regular, incluindo as amostras fraturadas.

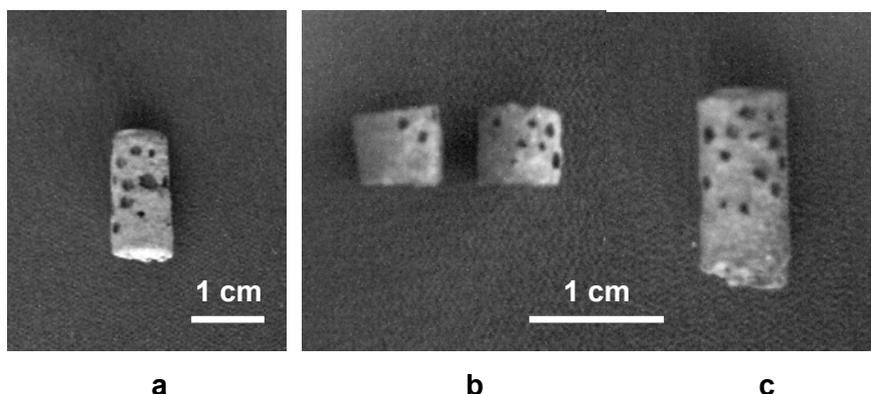


Figura 4.24 – Fotografias das amostras da fase G com ligante uréia/grânulos: a – amostra G1; b – amostra G2; c – amostra G3.

A microtopografia da superfície dos revestimentos relativas as amostras G1, G2, G4 e G5 estão ilustradas na figura 4.25, onde se nota que os pós de titânio aderiram aos grânulos de uréia, de tal forma que os poros apresentaram o tamanho e a forma inicial do ligante. Nesse sentido, a técnica de imersão do ligante em um solvente (acetona) foi eficiente, aumentando a molhabilidade do ligante com relação aos pós de titânio. Uma vantagem do uso da uréia foi o fato da pressão de compactação mínima, para obtenção das amostras com densidade a verde adequada ao manuseio, ter sido inferior (250 MPa), com relação às misturas com os outros dois ligantes testados (300 MPa). A vantagem nesse caso é que com menor pressão de compactação é possível utilizar uma menor quantidade de ligante para se obter a mesma porosidade. A microscopia ótica das amostras não foi realizada, uma vez que a distribuição dos grânulos não foi homogênea devido ao seu grande tamanho, conforme mostra a figura 4.24.

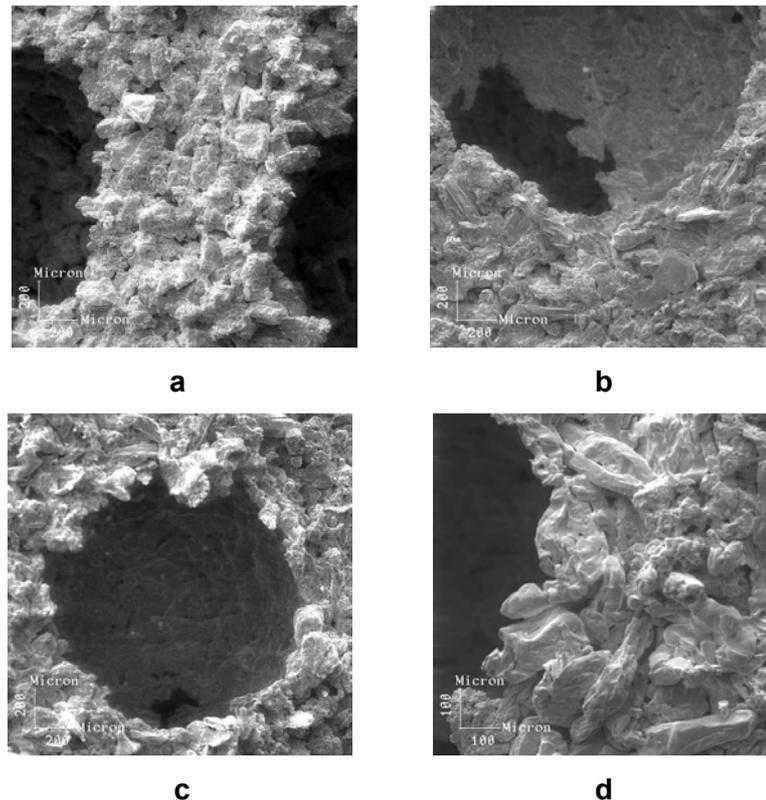


Figura 4.25 – Microtopografia em MEV das amostras da fase G com ligante tipo 3 (uréia/grânulos): a – amostra G1; b – amostra G2; c – amostra G4; d – amostra G5.

Fase H

Na fase anterior constatou-se que o espaço existente entre o substrato e o molde era, muitas vezes, inferior ao tamanho dos grânulos. A fim de reduzir a relação entre o espaço útil de compactação e o tamanho dos grânulos, estes foram desintegrados na forma de partículas e peneirados para serem utilizados nesta fase e em fases posteriores. Assim, o objetivo principal dessa fase foi a avaliação da adição do ligante tipo 3a (uréia em pó com tamanho $< 840 \mu\text{m}$) e a comparação entre amostras porosas (sem substrato) com amostras com substrato e revestimento. A figura 4.26 ilustra as fotografias de amostras da fase H, com substrato tipo 3 (CP cilíndrico de Ti-6Al-7Nb), pó finos de esponja ou pó HDH, ligante tipo 1 (naftaleno) ou ligante tipo 2 (uréia em pó). A mistura de pó finos de esponja com 30 e 40% de naftaleno e 40 e 50% de uréia corresponde as amostras H1, H2, H4, H5, H8 e H10 e a mistura de pó HDH com 30, 40% de naftaleno e 40, 50% de uréia corresponde as amostras H3, H6, H7, H9, conforme descrição das amostras na tabela 3.2 do capítulo III. As microtopografias da superfície dos revestimentos e amostras porosas estão ilustradas nas figuras 4.27 e 4.28 e as micrografias da seção transversal das amostras estão ilustradas na figuras 4.29 e 4.30.

Todas as amostras sem substrato fraturaram na etapa de compactação, da mesma forma que as amostras similares da fase G. Observa-se na figura 4.26, que as amostras com ligante naftaleno (figura 4.26a,b,c,d) apresentaram formato regular, enquanto que as amostras com ligante uréia apresentaram remoção de partículas na sua superfície ou de parte no revestimento. Comparando o uso da uréia nessa fase com a fase G, observou-se que ocorreu separação entre as partículas de uréia e os pós de titânio na etapa de enchimento do molde, resultando em heterogeneidade da mistura e como decorrência a fragmentação da superfície das amostras.

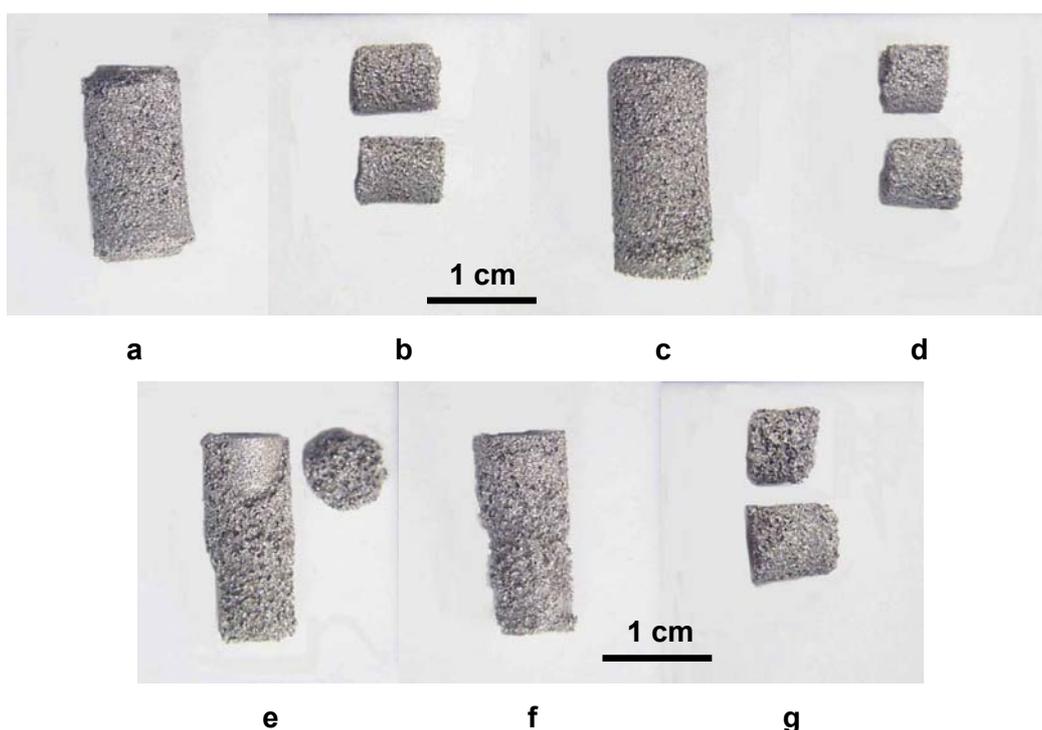


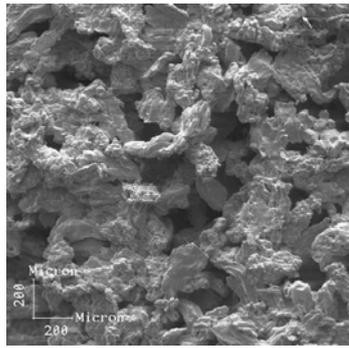
Figura 4.26 – Fotografias das amostras da fase H com ligante tipo 2 (naftaleno) e ligante tipo 3 (uréia em pó): a – amostra H1; b – amostra H2; c – amostra H4; d – amostra H5; e – amostra H7; f – amostra H 9; g – amostra H10.

Comparando as microtopografias das amostras, verifica-se que aquelas processadas com pó HDH possuem formato de poro mais arredondado (figuras 4.27c,d,g,h), do que as amostras com pó finos de esponja (figuras 4.28a,b,e,f), tanto para as misturas com naftaleno quanto para as misturas com uréia. As amostras com 30% de naftaleno misturadas com pó finos de esponja e HDH (figuras 4.27a,b,c,d) não apresentam diferença significativa em sua microtopografia, nos aumentos observados (50X e 100X). O mesmo aconteceu com as amostras com 40% de naftaleno (figuras 4.27e,f,g,h). Da mesma forma, não se observa aumento do tamanho de poro entre as amostras com 30 e 40% de naftaleno. Com relação as amostras com ligante uréia, as

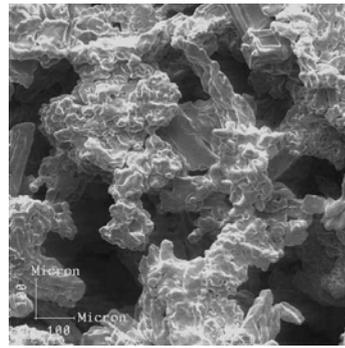
amostras com pó HDH (figuras 4.28a,b,e,f), apresentaram nitidamente um tamanho de poro maior do que as amostras com pó finos de esponja (figuras 4.28c,d,g,h).

Nas micrografias das amostras processadas com pó finos de esponja e ligante naftaleno (30% e 40%), observa-se que as amostras com substrato e revestimento (figuras 4.29a,c) apresentam alto percentual de poros, enquanto que as amostras porosas sem substrato (figuras 4.29b,d) apresentam porosidade inferior, comparando-se amostras com o mesmo teor de ligante. As amostras porosas com ligante uréia também apresentam porosidade inferior com relação às amostras com substrato e revestimento com o mesmo teor de ligante, conforme se observa nas figuras 4.30a,b (40% de uréia) e 4.30c,d (50% de uréia).

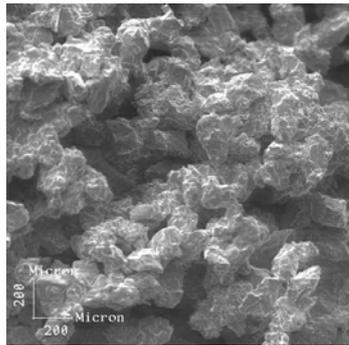
A partir da análise metalográfica não é possível identificar aumento da porosidade entre as amostras com 30% e 40% de naftaleno e entre as amostras com 40 e 50% de uréia. Também não é possível avaliar alguma diferença entre as amostras com pó finos de esponja e pó HDH. Todas as amostras apresentam alta quantidade de poros (fração volumétrica), do tipo interconecta além de poros de menor tamanho ($< 20 \mu\text{m}$). Devido ao alto teor de ligante e grande tamanho de partícula de uréia ($< 840 \mu\text{m}$), apesar do peneiramento, as amostras H7 e H9 formaram revestimentos com apenas 1 ou 2 camadas de poros (figuras 4.29a,c).



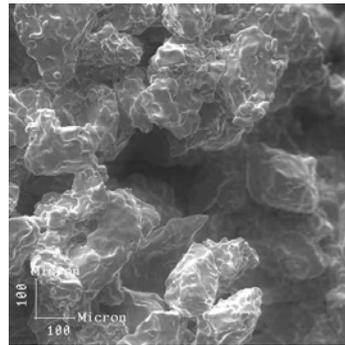
a



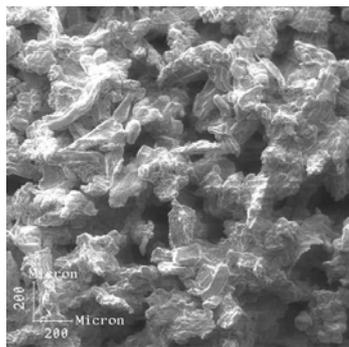
b



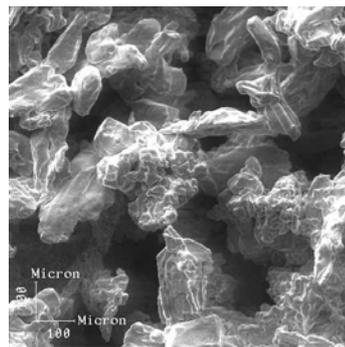
c



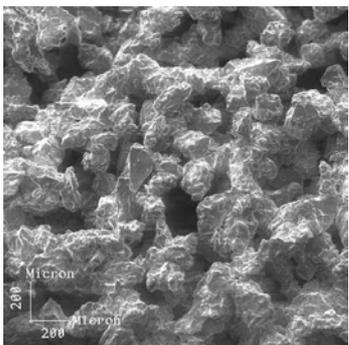
d



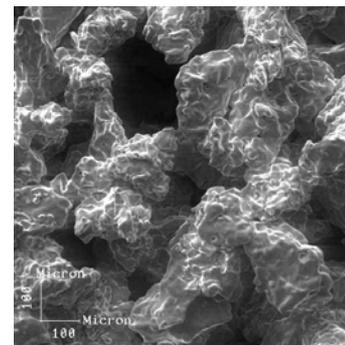
e



f



g



h

Figura 4.27 – Microtopografia em MEV das amostras da fase H com ligante naftaleno: a, b – amostra H1 (30%); c, d – amostra H3 (30%); e, f – amostra H5 (40%); g, h – amostra H6 (40%).

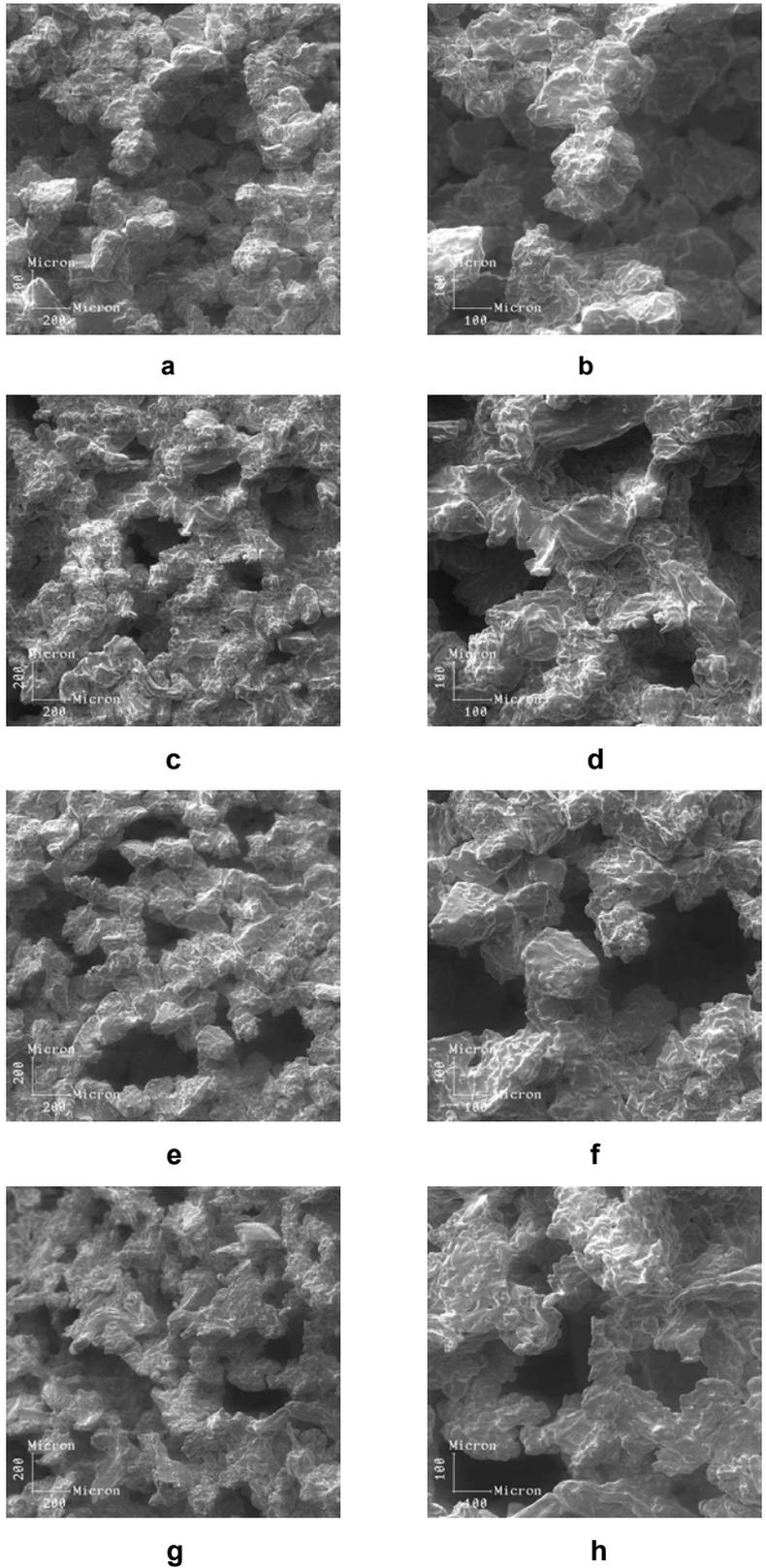


Figura 4.28 – Microtopografia em MEV das amostras da fase H com ligante uréia/pó: a, b – amostra H7 (40%); c, d – amostra H8 (40%); e, f – amostra H9 (50%); g, h – amostra H10 (50%).

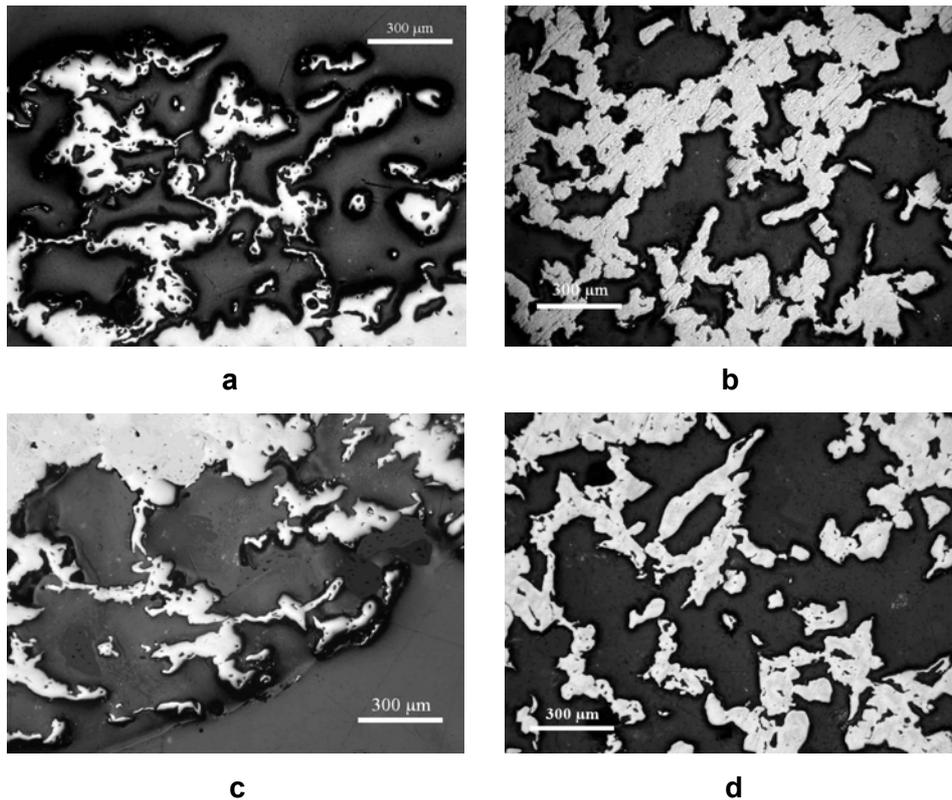
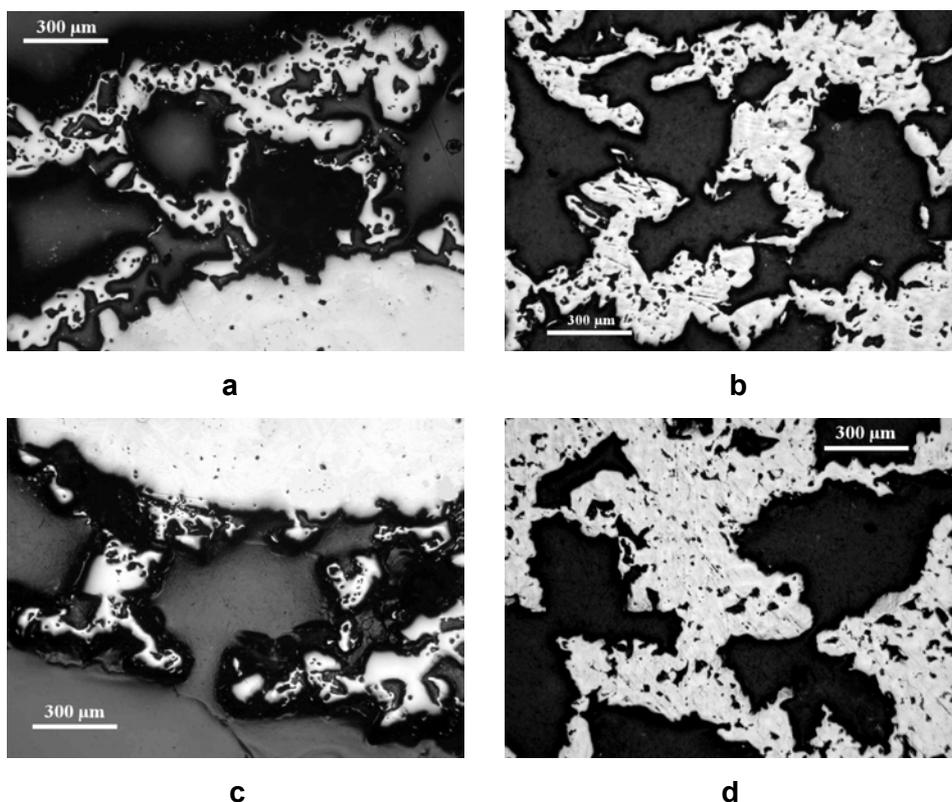


Figura 4.29 – Micrografias da amostras da fase H com ligante naftaleno: a – amostra H1 (30%); b – amostra H2 (30%); c – amostra H4 (40%); d– amostra H5 (40%).

Fase I

A fase I teve como objetivo a redução de tamanho de partícula de uréia para uniformização da porosidade e a utilização de substrato de titânio puro com alta densidade, nas formas compactada e sinterizada (tipo 5). Foi também utilizado o substrato de liga Ti-6Al-7Nb sinterizado (tipo 4). Após a etapa de mistura dos pós, observou-se que a mistura se apresentava heterogênea, com separação entre o pó de titânio e a uréia devido à diferença de densidade entre as partículas. O problema, já identificado na fase anterior, foi atribuído à rápida evaporação do solvente utilizado (acetona), resultando na separação dos componentes durante as etapas de mistura e enchimento do molde. Esse comportamento ocorreu provavelmente pelo fato da uréia na forma de pó, utilizada nessa fase (tipo 3b – 500 – 590 µm, 3c – < 420 µm) e na fase H (tipo 3a – < 840 µm), apresentar menor tamanho de partícula que possui maior superfície específica, com relação à uréia em grânulos usada na fase G (1190 – 1680 µm). Além do grânulo ter maior tamanho, é composto de um aglomerado de partículas, possuindo maior capacidade de absorção do solvente do que o pó de uréia.

Por esse motivo a aderência do pó de titânio ao grânulo foi superior ao das partículas de uréia.



0Figura 4.30 – Micrografias das amostras da fase F com ligante uréia em pó: a – amostra H7 (40%); b – amostra H8 (40%); c – amostra H9 (50%); d– amostra H10 (50%).

A figura 4.31a ilustra o molde, o substrato tipo 4 e a mistura de pós após compactação de uma amostra, com vista do topo do molde, onde se nota que a mistura de pós se encontra fragmentada e que o revestimento não aderiu ao substrato. Nas amostras compactadas com o substrato 5, também não ocorreu aderência da mistura de pós ao substrato (ou ocorreu aderência parcial), conforme ilustra a figura 4.31b com parte do revestimento de uma amostra com substrato do tipo 5 (compactado) e a figura 4.31c com aderência parcial do substrato 5 (sinterizado).

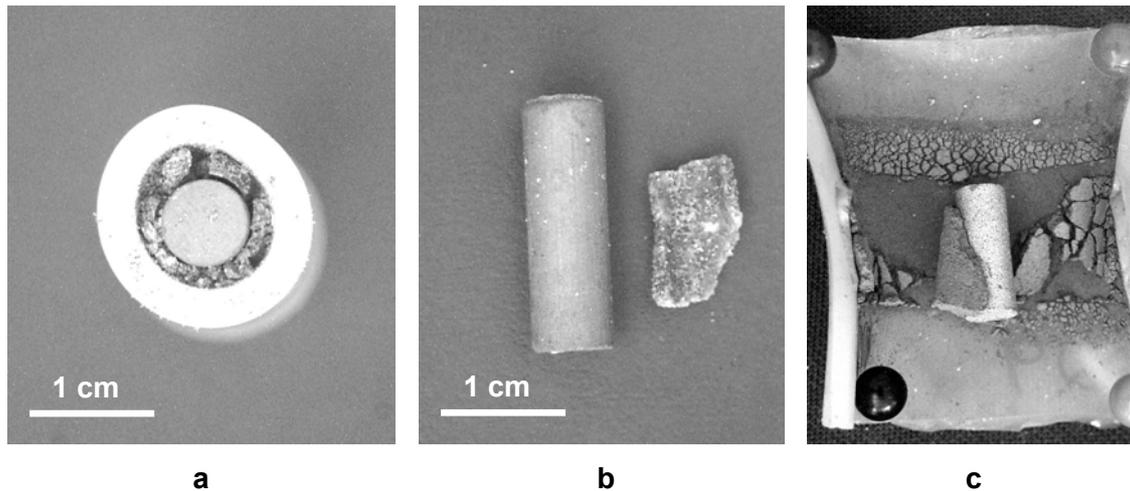


Figura 4.31 – Fotografias de amostras mostrando a falta de aderência do revestimento; a – topo do molde; b – substrato compactado e parte do revestimento; c – interior do molde com aderência parcial do revestimento.

Foi feita a tentativa de aumentar a quantidade de solvente na mistura a fim otimizar a aglomeração dos pós de titânio ao ligante, porém apenas as amostras com substrato tipo 4 (Ti-6Al-7Nb) apresentaram revestimento com aderência ao substrato adequada ao seu manuseio. As amostras com substrato tipo 5 (compactadas e sinterizadas), não apresentaram adesão do revestimento ao substrato, o que indica que outros fatores também poderiam estar influenciando, além da mistura de pós, a exemplo da baixa rugosidade desse substrato. A mistura de pó finos de esponja com 30 e 40% de uréia tipo 3b e pó HDH com 30 e 40% de uréia tipo 3b, corresponde as amostras I1, I2, I3 e I4, respectivamente. A mistura de pó HDH com 30% de uréia tipo 3c corresponde à amostra I5. Nas fotografias das amostras, ilustradas na figura 4.32, com substrato tipo 3 (CP cilíndrico de Ti-6Al-7Nb), observa-se que em todas as amostras ocorreu remoção de partículas na etapa de retirada do molde, ao longo do revestimento e principalmente nas regiões que ficam em contato com a rolha.

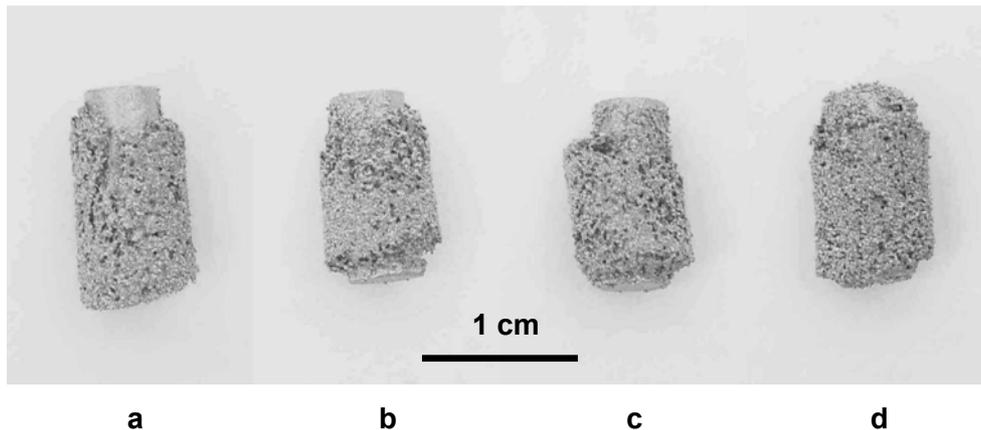


Figura 4.32 – Fotografias das amostras da fase I com ligante uréia/pó: a – amostra I1; b – amostra I3 ; c – amostra I4 ; d – amostra I5.

As microtopografias da superfície dos revestimentos da fase I estão ilustradas na figura 4.33. Devido à remoção das partículas na superfície, a porosidade se apresentou heterogênea e a microtopografia pode não ser representativa da porosidade das amostras. Na amostra I2 (figura 4.33c,) percebe-se um tamanho de poro muito superior com relação à amostra I1 (figura 4.33a), típico de partículas que foram arrancadas da superfície, porém as duas amostras possuem o mesmo teor de uréia. Comparando as amostras I3 e I5 que possuem o mesmo teor de ligante, porém com tamanhos de partícula de uréia diferentes, não é possível observar diferença significativa entre as microtopografias (figuras 4.33d,e). Na microtopografia da amostra I5 com maior aumento, observa-se pescoços entre as partículas, que indicam que ocorreu a consolidação dos pós, apesar dos problemas de mistura mencionados anteriormente.

A figura 4.34 mostra as micrografias relativas as amostras I1, I3 (figuras 4.34a,b), processadas com pó finos de esponja e 30 e 40% de uréia, respectivamente. As micrografias relativas às amostras I5, I4 (figuras 4.34c,d), processadas com pó HDH e 30 e 40% de uréia, respectivamente, correspondem às figuras 4.34c e 4.34d. Observou-se em todas as amostras algumas regiões da interface substrato/revestimento com linhas de descontinuidade, que indicam que a adesão do revestimento não foi boa, a exemplo das micrografias nas figuras 4.34a e 4.34d. Comparando as amostras com 30% de uréia e 40% de uréia verificou-se que as amostras com maior teor de uréia não apresentavam necessariamente maior porosidade, devido provavelmente a heterogeneidade de distribuição de poros observada em algumas regiões do revestimento de todas as amostras. Todas as amostras possuem revestimento com microestrutura de microporos fechados e macroporos interconectos (poros abertos), porém algumas regiões apresentam

diferentes proporções entre os tipos de poros (microporos ou poros abertos), em relação ao restante do revestimento, conforme ilustra a figura 4.34b. As figuras 4.34a e 4.34c mostram algumas regiões dos revestimentos das amostras I1 e I4 que se apresentaram homogêneas. A heterogeneidade microestrutural observada, bem como as linhas de descontinuidades na interface substrato/revestimento, podem estar relacionadas com as dificuldades na mistura dos pós de titânio e uréia mencionadas anteriormente. Não foi verificada diferença significativa entre a microestrutura das amostras processadas com pó finos de esponja e pó HDH.

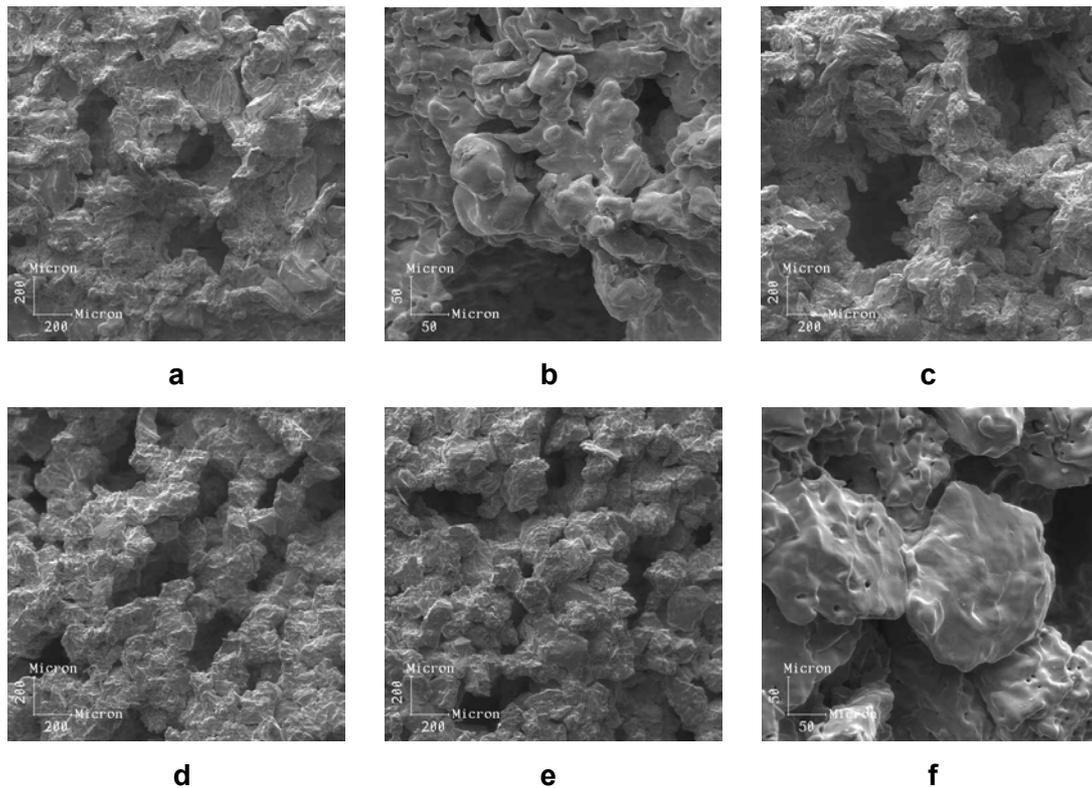


Figura 4.33 – Microtopografia em MEV das amostras da fase I com ligante uréia/pó: a, b – amostra I1 (30%-3b); c – amostra I2 (40%-3b); d – amostra I3 (30%-3c); e, f – amostra I5 (30%-3c).

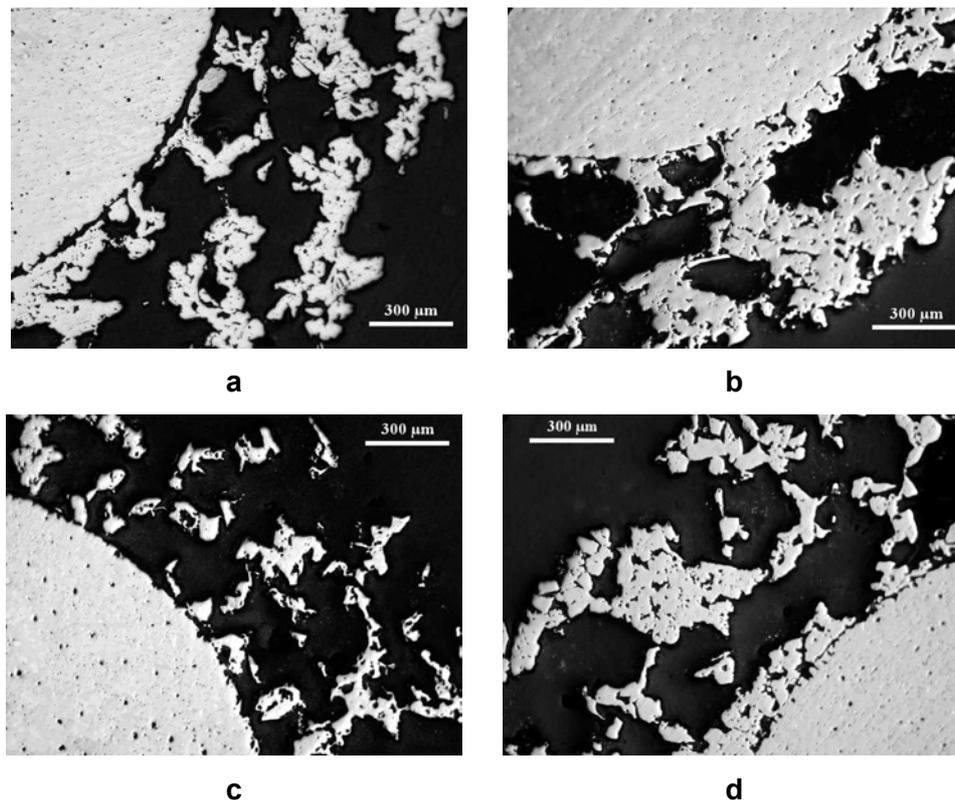


Figura 4.34 – Micrografias da seção transversal das amostras da fase I com ligante tipo 3 (uréia/pó): a – amostra I1; b – amostra I3; c – amostra I4; d – amostra I5.

Fase J

A finalidade dessa fase foi à otimização da mistura de pós de titânio e uréia em pó, com modificação do solvente para éter de petróleo, a fim de melhorar a aderência do pó de titânio as partículas de uréia e otimizar a distribuição de poros ao longo do revestimento. Nessa fase foi processada apenas a amostra porosa, na medida em que não havia mais disponibilidade de substratos tipo 4 e que os substratos tipo 5 não apresentaram aderência ao revestimento na fase anterior. A figura 4.35 mostra a fotografia das amostras J1 e J2, correspondentes à mistura de pó de titânio HDH com 40% de uréia, compactados com pressão de compactação de 250 MPa e 300 MPa, respectivamente. As microtopografias da superfície dos revestimentos estão ilustradas na figura 4.36 e as micrografias da seção transversal das amostras estão ilustradas na figura 4.37.

Na figura 4.35 observa-se que as amostras dessa fase foram fraturadas na etapa de compactação, assim como as amostras porosas sem substrato de outras fases. Não foi observado remoção de partículas na superfície, após a retirada do molde, sendo visível a uniformidade da superfície das partes das amostras J1 e J2 que apresentam tamanho e forma similares. As microtopografias das amostras I1 e I2 com

baixo aumento apresentam aspecto similar. Com maior aumento, observa-se os pescoços formados entre as partículas, que indicam a consolidação do material.

A microestrutura da amostra é composta por poros pequenos fechados e macroporos interconectos (poros abertos), similar às amostras das fases H e I. Porém, ao contrário das amostras da fase H e I, observou-se que a distribuição de poros ao longo do revestimento se apresentou homogênea em toda a extensão da seção transversal das amostras, conforme ilustra as micrografias das amostras J1 e J2 (figuras 4.37a,b,c,d). Esse resultado é consequência da otimização da etapa de mistura com melhor aderência do pó de titânio ao ligante.

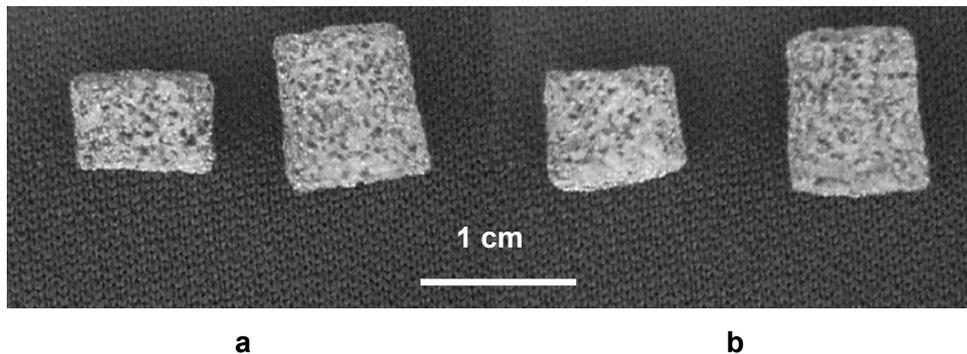


Figura 4.35 – Fotografias das amostras da fase J com ligante tipo 3b (uréia/pó): a – amostra J1; b – amostra J2.

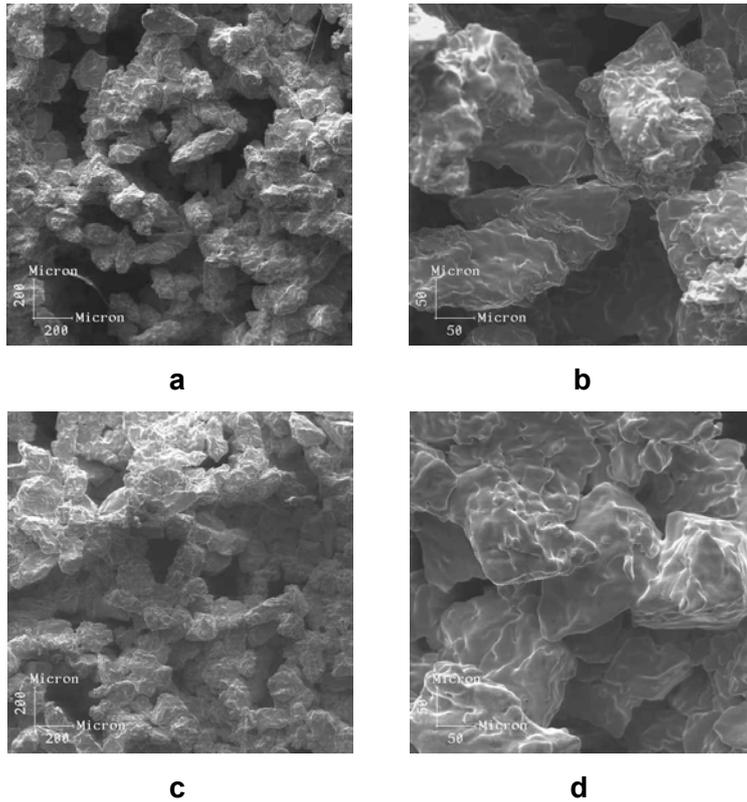


Figura 4.36 – Microtopografia em MEV das amostras da fase J com ligante tipo 3b (uréia em pó): a, b – amostra J1; c, d – amostra J2.

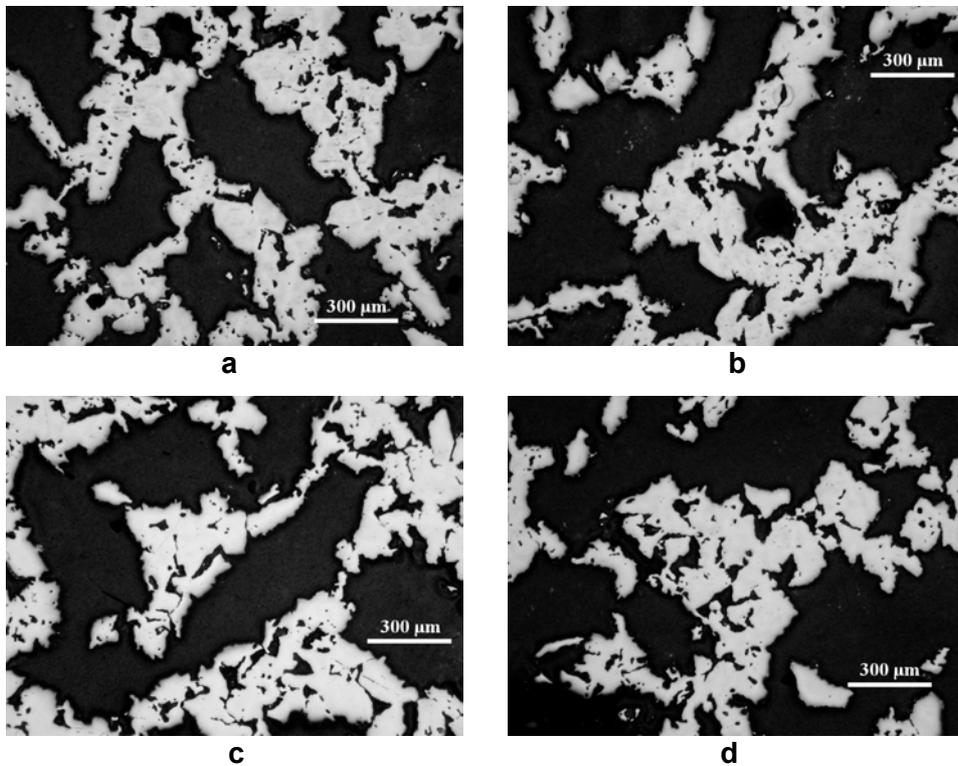


Figura 4.37 – Micrografias da seção transversal das amostras da fase I com ligante tipo 3 (uréia/pó): a, b – amostra J1; c, d – amostra J2.

4.2.3 – Análise Quantitativa da Porosidade

A tabela 4.5 ilustra os resultados da análise quantitativa da porosidade dos revestimentos e amostras porosas. O tamanho mínimo e máximo dos poros das amostras das fases H, I e J não foram determinados, devido a sua porosidade do tipo interconecta (poros abertos) com alguns poros de pequeno tamanho (poros fechados). Para a porosidade aberta, um parâmetro importante a ser determinado é a conectividade dos poros, por meio de análise estereológica volumétrica a partir de várias seções consecutivas de amostras metalográficas. Não foi possível realizar essa análise no escopo dessa pesquisa.

Comparando-se a fração volumétrica das amostras sem uso de ligantes (fases B e C), que foram sinterizadas numa mesma temperatura, verifica-se que a pressão de compactação é o fator mais importante na obtenção da porosidade final. A porosidade variou no mínimo de 46% (amostras B6, B7 e B8) até o máximo de 79% (amostras C1 e C2), com o aumento da pressão de 200 MPa para 400 MPa. A maior fração volumétrica de poros e o maior tamanho de poro obtido foi o da fase C, cujas amostras foram processadas utilizando pó de titânio de maior tamanho (420 a 590 μm), o que atesta que quanto maior o tamanho das partículas do pó, maior é o tamanho do poro e maior é a porosidade. O tamanho máximo de poro em alguns casos varia de acordo com a pressão aplicada, porém em outros casos essa variação não é coerente, a exemplo das amostras B6, B7 e B8. Isso se deve provavelmente à existência de poros de grande tamanho cuja origem são defeitos do compactado a verde (aglomerados). Nesse sentido, o gráfico de distribuição de tamanho de poros é mais eficiente para a visualização do tamanho médio de poros.

Tabela 4.5 – Resultados da análise quantitativa de poros: tamanho de poro, fração volumétrica de poros, densidade relativa (DT) e espessura do revestimento.

AMOSTRA	TEOR (%) - TIPO DO LIGANTE ¹	PRESSÃO DE COMPACTAÇÃO (MPa)	TAMANHO DE PORO MIN. – MAX. (μm)	FRAÇÃO DE POROS - DT ² (%)	ESPESSURA DO REVESTIMENTO (μm)
B1	---	200	3,9 – 91,3	19,3 – 80,7	1045
B2	---	450	3,1 – 38,4	5,9 – 94,1	1031
B3	---	200	2,9 – 79,4	20,8 – 79,2	1051
B4	---	300	2,9 – 64,9	10,8 – 89,2	1018
B5	---	400	2,9 – 57,5	4,3 – 95,7	1141
B6	---	200	3,2 – 55,7	14,7 – 85,3	1179
B7	---	300	2,9 – 77,6	7,9 – 92,1	1101
B8	---	400	3,1 – 43,5	8,4 – 91,6	1034
C1	---	200	2,9 – 222,1	23,6 – 76,4	1140
C2	---	300	6,8 – 210,0	15,7 – 84,3	1214
F1	5 – tipo 2	300	2,9 – 52,7	15,9 – 84,1	580
F2	10 – tipo 2	300	2,9 – 85,6	17,0 – 83,0	630
F3	20 – tipo 2	300	2,9 – 51,3	17,3 – 82,7	685
F4	5 – tipo 2	300	2,9 – 82,0	13,7 – 86,3	561
F5	10 – tipo 2	300	2,9 – 47,7	10,5 – 89,5	642
F6	20 – tipo 2	300	2,9 – 73,3	14,3 – 85,7	727
H1	30 – tipo 2	300	---	82,5 – 17,5	976
H2 ³	30 – tipo 2	300	---	45,0 – 55,0	---
H3 ³	30 – tipo 2	300	---	49,0 – 51,0	---
H4	40 – tipo 2	300	---	75,5 – 24,5	895
H5 ³	40 – tipo 2	300	---	70,6 – 29,4	---
H6 ³	40 – tipo 2	300	---	42,8 – 57,2	----
H7	40 – tipo 3a	250	---	66,3 – 33,7	749
H8 ³	40 – tipo 3a	250	---	59,2 – 40,8	---
H9	50 – tipo 3a	250	---	88,6 – 11,4	715
H10 ³	50 – tipo 3a	250	---	58,4 – 41,6	---
I1	30 – tipo 3b	250	---	66,9 – 33,1	773
I2	30 – tipo 3b	250	---	82,0 – 18,0	782

AMOSTRA	TEOR (%) - TIPO DO LIGANTE ¹	PRESSÃO DE COMPACTAÇÃO (MPa)	TAMANHO DE PORO MIN. – MAX. (μm)	FRAÇÃO DE POROS - DT ² (%)	ESPESSURA DO REVESTIMENTO (μm)
I3	40 – tipo 3b	250	---	40,1 – 59,9	786
I4	40 – tipo 3b	250	---	61,7 – 38,3	855
I5	30 – tipo 3c	250	--	74,4 – 25,6	769
J1 ³	40 – tipo 3b	250	---	62,3 – 37,7	---
J2 ³	40 – tipo 3b	300	---	60,2 – 39,8	---

¹ Ligante 2 – naftaleno em pó; ligante 3a – uréia /pó (< 840 μm); ligante 3b – uréia em pó (500 – 590 μm); ligante 3c – uréia em pó (< 420 μm);

² Densidade relativa das amostras porosas e revestimentos;

³ Amostras porosas sem substrato.

As amostras da fase F, processadas com o ligante naftaleno, apresentaram fração volumétrica de poros máxima da ordem de 17,35%, inferior a fração máxima da fase B sem uso de ligante (20,8%). As amostras processadas com pó de titânio HDH apresentaram valores de fração volumétrica de poros inferiores às amostras com pó finos de esponja. Pelo fato dos teores de ligante utilizados terem sido baixos, deduz-se que o efeito da adição do ligante pode ter sido anulado pelo efeito da maior pressão de compactação, 300 MPa, quando comparado com as amostras sem uso de ligante compactadas a 200 MPa. Além do teor de ligante, outra razão para a baixa fração de poros dessas amostras é o pequeno tamanho das partículas de naftaleno (100 μm), aliado a contração natural do compactado durante a sinterização. Tanto a fração volumétrica quanto o tamanho máximo de poros não se apresentaram consistentes com o teor de ligante utilizado, embora a diferença do teor de ligante entre uma amostra e outra tenha sido pequena. Verificou-se uma diferença significativa em algumas dessas amostras, em relação às fases anteriores, devido à obtenção de porosidade interconecta, embora essa conectividade ainda seja incipiente (figuras 4,23d,e,f). A conectividade entre os poros em misturas com componentes orgânicos, de uma forma geral, é formada pela volatilização desses componentes, que causa o arraste dos gases aprisionados entre os pós na compactação.

As amostras da fase H com teor de 30% de naftaleno apresentaram fração volumétrica na ordem de 45,0 a 82,5%, que são valores muito superiores às amostras da fase F com 20% de naftaleno (14,29% e 17,35%). Esse resultado pode indicar que maiores teores do ligante conferem a mistura um comportamento diferente com maior volatilização dos ligantes durante a sinterização. Comparando os resultados das

amostras com diferentes teores de ligante (de mesmo tipo), observa-se que nem sempre a amostra com maior teor de ligante apresenta maior fração volumétrica de poros. A causa dessa inconsistência pode estar relacionada com a mudança do tipo de estrutura onde nas fases iniciais, sem uso de ligante, os poros são envolvidos por material e no caso das amostras com ligante o material é circundado por poros apresentando porosidade interconecta. Dessa forma, a análise da fração volumétrica das amostras pode induzir a um erro maior do que o erro habitual em análise quantitativa. Um resultado consistente, foi o fato de todas as amostras porosas apresentaram valores inferiores de fração volumétrica, quando comparadas com as amostras com substrato e revestimento com mesmo tipo e teor de ligante. Isso indica que a resposta ao ciclo de processamento utilizado é diferente quando o molde é preenchido com a mistura de pós, com relação ao molde preenchido com substrato envolvido pela mistura de pós. Não foi identificada diferença significativa entre os resultados das amostras processadas com pó finos de esponja e HDH.

Os valores da fração volumétrica das amostras da fase I não apresentaram consistência com relação ao teor de ligante das amostras, devido provavelmente a dificuldade encontrada na etapa de mistura com a separação entre as partículas do pó de titânio e o ligante, que deu origem à heterogeneidade microestrutural identificada na análise metalográfica. Contudo observa-se que o nível de porosidade é similar ao da fase H (min. 42,8 e max. 88,6) com mínimo de 40% e máximo de 82%. Não foi possível identificar a influência da redução do tamanho da partícula de uréia na porosidade das amostras devido à heterogeneidade microestrutural observada.

A fração volumétrica das amostras da fase J foi coerente com a análise microestrutural e com a variação da pressão de compactação. A amostra compactada a menor pressão apresentou maior fração volumétrica de poros. O resultado mais importante nessa fase foi a homogeneidade microestrutural obtida, como resultado de modificação na metodologia da etapa de mistura dos pós.

A tabela 4.6 ilustra o resultado da análise quantitativa de defeitos e poros da interface substrato/revestimento (nº de poros e defeitos/fração volumétrica de poros do revestimento) e a avaliação qualitativa da adesão do revestimento ao substrato, com base na análise metalográfica das amostras. Observa-se que nas fases sem uso de ligante (B e C) a relação de poros e defeitos na interface para amostras com diferentes tipos de substrato se encontra na mesma faixa de valores, apesar de terem sido submetidas a diferentes pressões de compactação. Esse resultado indica que o tipo de substrato/condição da superfície e conseqüentemente a sua rugosidade, influencia a adesão do revestimento, independente dos parâmetros de processamento, e que quanto maior a rugosidade do substrato melhor é a adesão do revestimento.

Tabela 4.6 – Resultados da análise quantitativa da relação entre poros e defeitos da interface e a fração volumétrica de poros do revestimento.

AMOSTRA	PRESSÃO DE COMPACTAÇÃO (MPA)	POROS E DEFEITOS NA INTERFACE (%)	RUGOSIDADE DO SUBSTRATO (μm)	ADESÃO AO SUBSTRATO (μm)
B1	200	3,4	1,30	ruim
B2	450	3,1	1,30	boa
B3*	200	2,8	1,08	boa
B5*	400	2,8	1,08	boa
B6	200	1,9	3,22	ótima
B8	400	1,4	3,22	ótima
C1	200	2,5	3,22	ótima
C2	300	2,0	3,22	ótima
F1	300	4,2	5,52	ótima
F2	300	4,1	5,52	ótima
F3	300	3,3	5,52	ótima
F4	300	4,3	5,52	ótima
F5	300	8,0	5,52	ótima
F6	300	6,0	5,52	ótima

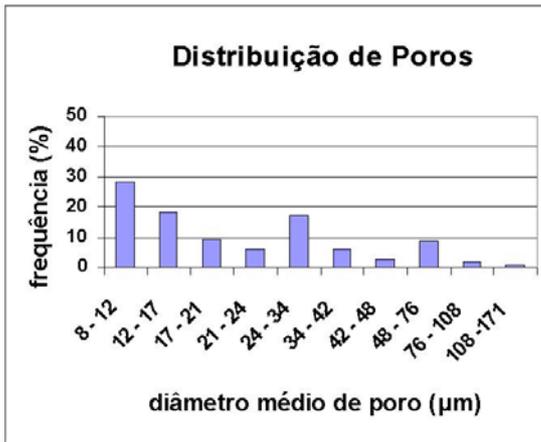
* Superfície lixada.

As amostras compactadas com alta carga (acima de 400 MPa) apresentaram adesão qualitativa boa ou ótima, provavelmente devido ao melhor acomodamento dos pós na superfície do substrato. Nas amostras das fases B e C, os menores valores encontrados da relação de poros e defeitos na interface foram os das amostras B6, B8, C1 e C2, cujo substrato foi o tipo 4 (liga Ti-6Al-7Nb sinterizada), que possui a maior rugosidade dentre os substratos (nas fases sem uso de ligante) e como consequência maior aderência ao substrato. Outro resultado importante está relacionado ao fato de que as amostras de todas as fases (B, C, F) com substrato do tipo 4 (liga Ti-6Al-7Nb sinterizada) apresentarem adesão ao substrato considerada ótima, em termos qualitativos. Esse resultado está relacionado com a alta rugosidade dos substratos sinterizados, quando comparados com os substratos de titânio fundido (tipo 3) das amostras B1, B2, B3 e B5. Contudo, não apenas a rugosidade superficial pode afetar a adesão do revestimento, uma vez que o maior valor dentre as amostras das fases B e C foi o da amostra B1 com substrato tipo 3 (titânio fundido

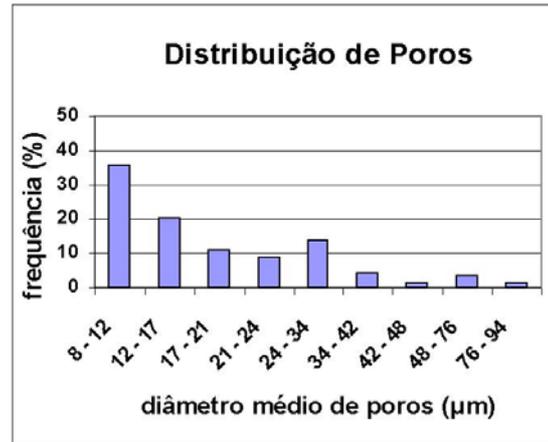
sinterizado/superfície como recebida) que foi também a única amostra com adesão qualitativa considerada ruim. Essa amostra apresentou rugosidade um pouco superior ao das amostras B3 e B5 com o mesmo substrato, porém na condição de superfície lixada. Dessa forma, a contaminação da superfície com produtos lubrificantes para conformação mecânica, a exemplo da amostra B1, também é um fator que deve ser considerado na adesão do revestimento ao substrato.

As amostras da fase F foram compactadas com substrato do tipo 4 com maior rugosidade, porém apresentou maior relação de poros e defeitos na interface quando comparado com as amostras das fases B e C. O resultado esperado seria que essas amostras apresentassem a menor relação entre todas as demais devido a rugosidade do substrato e também pelo resultado da análise metalográfica. Uma explicação para esse comportamento pode ser a maior quantidade de poros na superfície do substrato tendo em vista que foi fabricado por metalurgia do pó, com lotes que possuem densidade relativa da ordem de 89,2 a 92,2%. Assim, a porosidade inicial dos substratos fabricados por metalurgia do pó é um parâmetro que também deve ser considerado na avaliação da relação de poros e defeitos na interface, quando comparados com outros substratos. O ideal é que se compare a interface de amostras com substratos de mesmo nível de porosidade.

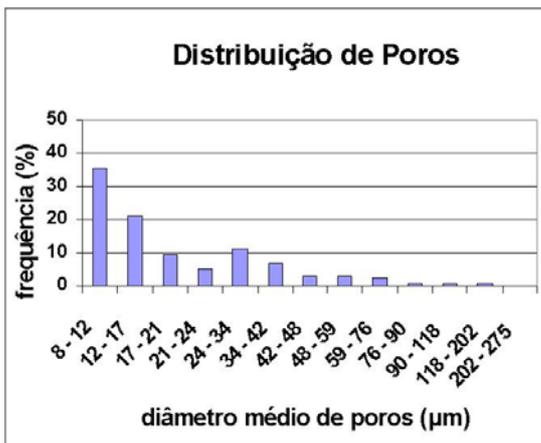
A figura 4.38 mostra os gráficos de distribuição de tamanho de poros ao longo do revestimento das amostras da fase B com a frequência de poros (número de poros) em cada faixa de tamanhos de poros. Observa-se que, embora o tamanho máximo de poro das amostras da fase B tenha ficado na faixa de 43,5 a 91,3 μm (tabela 4.5), todas as amostras apresentaram alta frequência de poros na faixa de tamanho de 8 a 12 μm . Essa frequência foi reduzida na medida em que o tamanho de poro aumentava, para todas as amostras analisadas. Na faixa de tamanho de poro acima de 100 μm , a frequência de poros ficou abaixo de 5%. Os resultados dessa análise comprovaram que o tamanho médio e o tamanho máximo de poro não são representativos da porosidade da amostra e que a verificação da frequência de poros em faixas de tamanhos é o procedimento mais indicado para a seleção de estruturas que possam atender os requisitos de implantes porosos. Nesse sentido é importante que seja estudada uma metodologia para análise de fator de conectividade entre poros de amostras com porosidade interconecta (aberta). A metodologia adotada considera o poro como um objeto isolado e por esse motivo, as amostras com maior fração de poros não foram submetidas a essa análise.



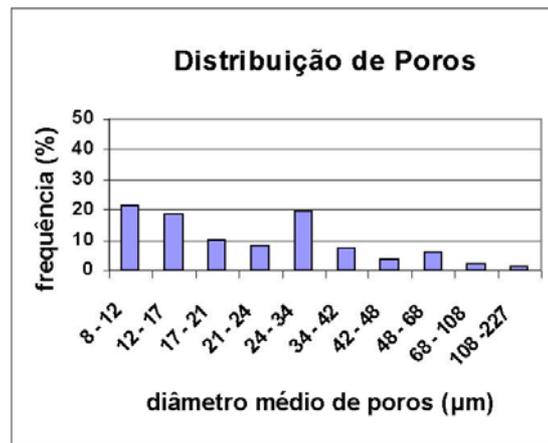
a



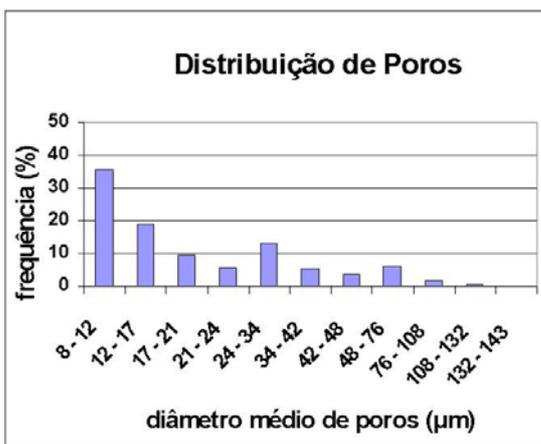
b



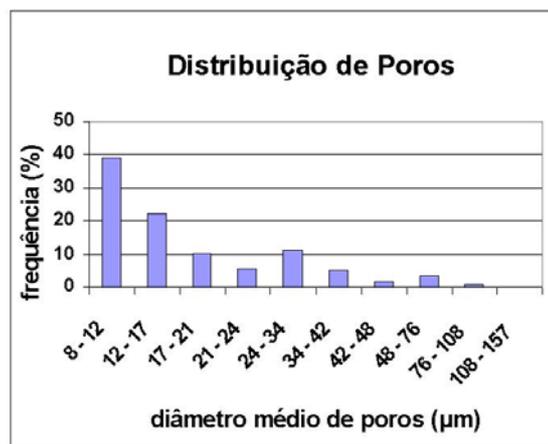
c



d



e



f

Figura 4.38 – Gráficos de distribuição de poros no revestimento de amostras da fase B. a – amostra B1; b – amostra B2; c – amostra B3; d – amostra B4; e – amostra B6; f – amostra B7.

4.2.4 – Considerações sobre os Substratos

Com relação aos parâmetros relativos aos substratos - composição química, dureza, rugosidade e condição da superfície, apenas os aspectos superficiais que influenciam na adesão do revestimento foram avaliados, considerando-se a adequação do material à metodologia de processamento de revestimento adotada. A composição química afeta indiretamente a superfície dos substratos devido a sua relação com a dureza dos materiais.

Analisando a rugosidade dos substratos e o resultado da avaliação qualitativa da adesão dos revestimentos nas tabelas 4.3 e 4.6, respectivamente, verifica-se que, dentre os substratos com rugosidade inferior a 2,0 μm (tipos 1, 2, 3 e 5), os substratos tipo 1 e 5 com rugosidade 0,48 e 1,62 μm , respectivamente, não apresentaram adesão do revestimento ao substrato. No caso do substrato tipo 1 a baixa rugosidade, enquanto no substrato tipo 5 a baixa rugosidade aliada com a alta dureza do material se apresentam como fatores responsáveis por essa ausência de adesão. Nos substratos tipo 2 e 3, com rugosidade de 1,86 e 1,30, respectivamente, ocorreu adesão do revestimento em diferentes graus, dependendo da condição da superfície, e nos substratos com rugosidade acima de 3,0 μm a adesão do revestimento foi avaliada qualitativamente como ótima em todas as amostras.

Esses resultados indicam que uma combinação de fatores tais como a condição da superfície, que inclui a contaminação superficial e a rugosidade, além da dureza, podem influenciar a adesão do revestimento. Nesse sentido, para uma boa adesão do revestimento, o substrato deveria ter uma superfície limpa (livre de contaminantes), com alta rugosidade e dureza compatível, a fim de permitir uma boa acomodação dos pós na superfície. É desejável que a dureza do substrato seja alta, para utilização em implantes cirúrgicos, a fim de suportar as altas solicitações impostas. Dessa forma, uma possibilidade para os implantes com maior dureza seria o aumento da sua rugosidade superficial.

Os resultados obtidos atestam que os revestimentos apresentaram adesão qualitativa de acordo com o tipo de substrato e condições da superfície, embora a dureza possa também ter afetado a adesão dos pós, devido à maior ou menor facilidade de acomodação das partículas ao substrato. Devido à variação da rugosidade e dureza em alguns substratos, não foi possível determinar com maior exatidão a influência exercida por cada um, o que também dificultou a comparação entre os diversos substratos. Para a avaliação dos fatores que influenciam a adesão do revestimento seja feita de forma isolada, o ideal seria fixar alguns parâmetros dos

substratos (ex. material, dureza e limpeza da superfície), variando-se de apenas um parâmetro (ex. rugosidade). Isso muitas vezes não é possível, pois a rugosidade é consequência do processo de fabricação, que nem sempre pode ser controlado. Uma das alternativas é a utilização de técnicas que modifiquem a sua superfície após a fabricação do material.

A dureza dos substratos após sinterização sofreu redução variável de 4,5 a 12,8%, de acordo com o processo de fabricação, com a microestrutura inicial do substrato e com os parâmetros de sinterização. Esses dados demonstram a necessidade de otimizar o processamento do revestimento, bem como as características iniciais do substrato (ex. redução do tamanho de grão), de forma que a dureza do substrato após sinterização não sofra uma redução que possa comprometer a sua aplicação em implantes cirúrgicos.

Com relação ao substrato tipo 5 no estado compactado e sinterizado, utilizado na fase I, em ambos substratos a etapa de compactação uniaxial não foi realizada devido à não adesão dos pós aos substratos, provavelmente relacionada com associação da sua baixa rugosidade com a alta dureza. A possibilidade de fabricação do revestimento e substrato em um mesmo ciclo térmico introduz as vantagens da utilização dos mesmos pós metálicos como matéria prima tanto para o substrato quanto para o revestimento e a possibilidade de controle das características superficiais do substrato. Adicionalmente, a utilização do substrato compactado traz a inovação da realização da sinterização do revestimento e substrato em uma única etapa, reduzindo uma etapa do ciclo térmico, além de apresentar a vantagem das propriedades do substrato não serem modificadas no processamento do revestimento.

4.2.5 – Considerações sobre o Processamento do Revestimento

Pós de Titânio e Ligantes

Os pós de titânio finos de esponja e HDH não apresentaram diferença significativa na sua resposta a metodologia de processamento utilizada. Algumas amostras se fragmentaram após a compactação, principalmente aquelas com uso de ligante na mistura de pós, porém isso aconteceu com misturas com os dois tipos de pó de titânio, com predominância para as misturas com pó HDH (fases F, H e I). O teor de oxigênio do pó HDH (0,22%) é superior ao do pó finos de esponja (0,078%) o que confere ao pó HDH maior resistência mecânica e inferior compactabilidade. Contudo a comparação entre os pós ficou prejudicada pelo fato de algumas amostras em determinadas fases apresentarem variação tanto do tipo de pó quanto da faixa

granulométrica. Além disso, o número de amostras analisado não foi suficiente para que se possa afirmar que tenha havido um comportamento diferenciado para qualquer dos dois tipos de pós.

Pequenas partículas ($< 50 \mu\text{m}$) e larga distribuição de tamanho de partículas apresentam dificuldades no processamento devido à tendência a aglomeração que causa heterogeneidade microestrutural após a sinterização [57]. Devido ao tamanho de partícula utilizado ser superior a esse tamanho, não foi observada a ocorrência de aglomerados nas misturas de pós com ou sem ligante. Os pós de titânio finos de esponja utilizados nas primeiras fases do trabalho (fase A e D) apresentavam larga distribuição granulométrica, (correspondente à condição de recebimento do material). Em decorrência, essas fases apresentaram maior heterogeneidade de distribuição de poros. Nas fases seguintes, os pós foram substituídos por distribuições mais estreitas, $420 - 590 \mu\text{m}$, $350 - 420 \mu\text{m}$, $210 - 297 \mu\text{m}$ e $149 - 177 \mu\text{m}$, com o objetivo de estabelecer uma ligação mais forte entre os pós de titânio. Uma das vantagens de utilização de distribuições granulométricas mais estreitas é a menor tendência de separação de componentes com diferente densidade, em misturas com uso de ligante [59]. Essa pode ser uma vantagem no caso de estruturas porosas utilizadas para implantes cirúrgicos, que apresentam porosidade adequada aos requisitos para o crescimento ósseo, porém as propriedades de resistência mecânica não são adequadas.

Contudo, a desvantagem da distribuição de tamanho estreita é que a matéria prima fica mais onerosa, pelo motivo dos pós metálicos serem geralmente fabricados com distribuição ampla de tamanho de partículas e o pó remanescente da separação de pós necessita de ser reciclado ou reutilizado.

A mistura de pó metálico com o ligante deve resultar na aderência do pó metálico ao ligante, e uma forte ligação entre as partículas de pós metálicos, formando um material com alta resistência após a retirada do ligante. Para que isso ocorra, a distribuição do tamanho de partícula do pó metálico tem que ser inferior a do ligante e para que seja atingida a estabilidade do compactado após a remoção do ligante o ideal é que a partícula de pó metálico tenha alta ductilidade. Nesse sentido, o pó de titânio é adequado para mistura com ligantes orgânicos, o que pode ser confirmado pelo fato de não terem sido observadas distorções nas amostras com ligante, como decorrência da etapa de remoção do ligante.

Na fase B o tamanho de pó de titânio utilizado ficou na faixa de $210 - 297 \mu\text{m}$. Para aumentar o tamanho de poros, na fase C o tamanho do pó de titânio foi aumentado para a faixa de $420 - 590 \mu\text{m}$. Com a introdução do ligante nas fases E e

F, o tamanho de pó foi reduzido para a faixa de 350 a 420 μm . Devido aos problemas encontrados nessas duas fases, relativos a fragmentação do revestimento e heterogeneidade de distribuição de poros, nas fases posteriores a faixa de tamanho de pó foi reduzida para 149 a 177 μm , sendo esta faixa utilizada em todas as fases de processamento que se seguiram. Essa evolução do tamanho de pó de titânio durante a pesquisa, aliada a redução do tamanho de pó do ligante uréia, conduziu a uma microestrutura considerada qualitativamente homogênea na última fase (fase J), com relação às fases anteriores.

Compactação e Sinterização

As amostras com revestimento processado por compactação uniaxial apresentaram resultados variáveis de acordo com o tipo de substrato. A técnica de colocação do pó sobre o substrato não permitiu o nivelamento do pó, na medida em que o conjunto estava inserido na matriz. Como consequência, a espessura do revestimento não foi homogênea com a tendência de falhas de revestimento nos cantos das amostras (figura 4.9c). A forma encontrada para evitar esse tipo de falha foi a colocação de grande quantidade de pó, que deu origem a uma espessura de revestimento muito grande, com relação à faixa de espessura usual para revestimentos em implantes cirúrgicos (figuras 4.9a,b).

A compactação uniaxial a frio permitiu a obtenção de revestimentos de formato cilíndrico regular. Em grande parte dessas fases de processamento as amostras não apresentam falhas ou remoção na sua superfície, principalmente nas fases sem adição de ligante (figuras 4.12 e 4.16).

O molde flexível utilizado na compactação isostática proporcionou adequada transferência de carga a mistura de pós, porém em algumas amostras com adição de ligante ocorreu remoção de pós e fragmentação de parte do compactado. Não foi possível identificar se o problema estava na mistura ou no material do molde. Nas fases com adição de ligante as amostras com ausência de falhas foram aquelas com ligante uréia que não apresentaram problemas relativos à mistura do pó de titânio com a uréia (fases G e J – figuras 4.24 e 4.35).

A compactação em misturas sem uso de ligante, com baixa pressão, tem a vantagem da menor possibilidade de contaminação do material além da maior facilidade de mistura e manuseio das amostras. Entretanto, as amostras compactadas com maior pressão apresentam uma vantagem adicional, na medida em que é maior a possibilidade de atingir dois estágios consecutivos de compactação: rearranjo de partículas e deformação localizada das partículas. Com o aumento da pressão, a zona

de deformação se expande para eventualmente atingir a partícula inteira, aumentando a resistência do material [59].

Os pós de titânio finos de esponja e HDH possuem porosidade interna e são mais difíceis de compactar, quando comparado com partículas lisas. Na etapa de compactação, inicialmente ocorre o colapso dos poros grandes entre as partículas ou aglomerados. Em pressões mais elevadas, ocorre a eliminação dos poros dentro das partículas [57]. Esses pequenos poros dentro das partículas são desejados em microestruturas de materiais utilizados em implantes, para otimização da adesão celular e, portanto, deve-se garantir que a segunda etapa não seja finalizada. Entretanto, deve também ser garantido que a primeira etapa de compactação seja atingida por completo, para que ocorra a homogeneização da macroporosidade final. Dessa forma, a compactação ideal é aquela que permite a obtenção de microestrutura com macroporos e microporos. Nesse sentido a maior pressão utilizada nas amostras com uso de ligante (250 e 300 MPa), em comparação com as amostras sem ligante (200 MPa), pode ter beneficiado o processamento dessas amostras, permitindo a obtenção de estrutura porosa com resistência adequada aos requisitos de implantes cirúrgicos.

O primeiro estágio de sinterização é rápido, devido à difusão na superfície da partícula e no contorno de grão. Ocorrem nesse estágio a fase inicial do crescimento do pescoço de sinterização e um pequeno percentual de densificação. O estágio intermediário é o mais importante para da sinterização, caracterizado pela densificação e pelo início do arredondamento de poros e crescimento de grão [57]. Com a redução da temperatura de sinterização de 1400°C para 1200°C, a partir da fase D, onde foi feito o estudo da sinterabilidade do pó finos de esponja, ficou assegurado que o terceiro estágio de sinterização não é atingido e que a sinterização ocorre até o segundo estágio, onde é possível atingir baixa densificação e porosidade do tipo interconecta.

A conectividade entre poros é desejável em revestimentos e amostras porosas para aplicação em implantes cirúrgicos, pois permite o crescimento do tecido ósseo e vascularização dos fluidos corpóreos. Em misturas com componentes orgânicos, a conectividade entre os poros é formada pela volatilização desses componentes, que causa o arraste dos gases aprisionados entre os pós na compactação. A partir dos resultados encontrados nas fases com uso de ligante, constatou-se que os fatores mais relevantes para se atingir porosidade interconecta são: a temperatura de sinterização, a pressão de compactação, que determina a porosidade inicial do compactado, o teor de ligante e o tamanho da partícula do ligante.

A contaminação de oxigênio e nitrogênio detectada na análise química das amostras sinterizadas com ligante uréia indicou que o ciclo térmico utilizado, que incluiu a etapa de eliminação do ligante, não foi adequado para a sua completa remoção. O mais indicado seria que a retirada do ligante fosse feita em etapa anterior à sinterização em um forno ou mufla com controle de temperatura e velocidade de aquecimento e tempo necessário à completa eliminação do ligante.

Porosidade

A avaliação da massa específica das amostras foi prejudicada pelo fato dessas amostras serem constituídas de um substrato com revestimento poroso. Nesse caso a análise metalográfica quantitativa da porosidade foi a única possível. Amostras totalmente porosas foram processadas visando a análise por outras técnicas, além da metalografia quantitativa, possibilitando uma comparação dos resultados entre as diversas técnicas. Porém, essas amostras apresentaram porosidade inferior aos revestimentos, quando processadas em igual condição e por esse motivo não são representativas da porosidade do revestimento.

A metalografia ótica não distingue entre a porosidade aberta e fechada além de induzir a erros devido ao corte dos poros não necessariamente atingir o diâmetro do poro. No caso de porosidade interconecta (aberta) são indicados os ensaios baseados na permeabilidade de fluidos, a exemplo do porosímetro de mercúrio. O método de picnometria de hélio avalia a porosidade fechada sendo indicado para comparação com os resultados da análise metalográfica quantitativa. As amostras porosas apresentaram dois tipos de porosidade, fechada e aberta, mas apesar de haver disponibilidade desses equipamentos citados, não foi possível a realização dos ensaios, pela dificuldade de obtenção de amostra com 500 μm de espessura (porosímetro de mercúrio) e falta de material (picnometro de hélio).

Os resultados de fração volumétrica de poros e distribuição de tamanho de poros permitiram a constatação de que as amostras processadas sem uso de ligante não atingem porosidade do tipo interconecta, com fração de poros máxima de 23,6% e tamanho máximo de poro da ordem de 210 e 222 μm , em duas amostras apenas. Na maior parte das amostras o tamanho máximo de poros esteve na faixa de 38,4 a 85,6 μm . De acordo com dados da literatura, esse nível de tamanho de poros é baixo e não permite a ocorrência de crescimento de tecido ósseo dentro dos poros. A adesão celular requer ligações químicas e microporosidade (1 – 50 μm) ou macroporosidade (100 – 500 μm). Porém, apenas com a macroporosidade e fração de poros da ordem de 30 a 90%, ocorre a deposição da matriz óssea e a mineralização do osso dentro

dos poros [20]. Apesar de não terem sido alcançados os requisitos de estrutura porosa desejados, as fases sem uso de ligante foram de grande importância na pesquisa, na medida em que foi desenvolvida uma metodologia, que foi adotada para os revestimentos e amostras porosas com uso de ligante, além da determinação dos parâmetros de processamento.

Nas amostras processadas com ligante foi possível atingir frações de poros mais elevadas, até 88,6% (densidade relativa – 11,4%), porém o processamento da mistura de pós apresentou um controle muito mais difícil, devido ao maior número de parâmetros, com relação as fases sem uso de ligantes, tais como: tamanho de partículas do pó metálico, tamanho de partículas do ligante, material do ligante, percentual do ligante na mistura, parâmetros da etapa de eliminação do ligante na sinterização. A partir da combinação desses fatores é possível obter um material que apresente os requisitos para o crescimento intraósseo de implantes cirúrgicos. Nos implantes com uso de ligante, as amostras porosas da fase H, I e J com frações de poros da ordem de 40 a 88,6%, foram as que apresentaram características mais próximas a esses requisitos. Dentre todas as amostras, as amostras porosas da fase J foram as que apresentaram a melhor reprodutibilidade e melhor homogeneidade microestrutural com porosidade da ordem de 60 a 62%.

A microestrutura observada nas amostras com uso de ligante, que apresentaram porosidade interconecta, foi constituída de poros pequenos e isolados (microporosidade fechada) e uma rede de poros interconectos (macroporosidade aberta). Essa estrutura além de porosa é também rugosa, conforme se observa nas microtopografias das amostras, devido às partículas de pó de titânio serem porosas e terem formato irregular quando comparado com pós esféricos. Os microporos têm origem na porosidade interna dos pós e na contração que ocorre durante a sinterização e os macroporos são formados a partir da saída do ligante. De acordo com dados da literatura, esse tipo de microestrutura é adequado para aplicação em implantes cirúrgicos, podendo proporcionar a adesão celular e o crescimento de tecido ósseo novo dentro dos poros. Além do emprego como biomaterial, as amostras porosas obtidas podem ser utilizadas em componentes denominados “espumas metálicas”, que requerem alta porosidade, baixa densidade e excelentes propriedades acústicas e elétricas, para emprego nas indústrias química, petrolífera, automotiva e de construção civil.

4.2.6 Considerações sobre a adesão do revestimento

Para avaliação da adesão do revestimento ao substrato foi feita a tentativa de utilizar o teste de acordo com a norma ASTM D 3359 – 92, “Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test”. O teste se aplica a revestimentos em substratos metálicos com o objetivo de estabelecer se a adesão do revestimento ao substrato metálico se insere em um nível adequado. Embora as normas que utilizam os ensaios de tração e cisalhamento sejam mais adequadas para avaliação da adesão do revestimento, o tamanho e a forma das amostras utilizadas não é compatível com os dispositivos utilizados nos ensaios e a fabricação de amostras com formato diferente não foi possível dentro do contexto dessa pesquisa. O procedimento do ensaio consiste em efetuar um corte na forma de um X no revestimento a partir da sua superfície até o substrato, aplicar manualmente uma fita transparente (largura 25 mm) de boa qualidade (os fabricantes são indicados na norma) pressionando-a firmemente e em seguida puxa-se a fita. O tipo de ferramenta de corte, ângulo de corte, tempo de aplicação da fita e escala de taxa de adesão são descritos na norma. Após inspeção da superfície do revestimento em luz natural ou em microscópio estereoscópio, a taxa de adesão é definida na escala de 1 (maior adesão) a 5 (menor adesão).

O ensaio de adesão, conforme especificado na norma ASTM D 3379-92, não foi realizado pelo fato de não ter sido possível efetuar o corte do revestimento até a superfície do substrato com o tipo de lâmina indicado na norma. Outros fatores que dificultaram a realização do corte foi a espessura do revestimento (média de 800 μm), que é grande quando comparada com outros processos de fabricação de revestimentos. O formato cilíndrico da amostra com pequeno diâmetro (< 8 mm), também dificultou o corte.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

❖ A rota de processamento utilizada, incluindo as etapas de mistura, compactação isostática a frio e sinterização, se mostrou eficaz no sentido de produzir revestimento com boa adesão ao substrato, sob o ponto de vista microscópico, com microestrutura e nível de porosidade adequado. Com a inovação da possibilidade de fabricação do revestimento pelo mesmo processo do substrato (metalurgia do pó), introduz-se as vantagens da utilização de pós metálicos como matéria prima tanto para o substrato quanto para o revestimento, além do controle das características superficiais do substrato e de suas propriedades mecânicas, tornando o conjunto compatível com os requisitos para implantes cirúrgicos.

❖ O material do substrato e a condição da superfície exercem forte influência na adesão do revestimento ao substrato. A contaminação, a rugosidade média aritmética da superfície e a dureza do material foram consideradas fatores importantes na adesão do revestimento, embora não tenha sido possível avaliar cada fator separadamente. Considerando os materiais dos substratos e os pós de titânio e ligantes utilizados, a rugosidade da superfície deve ser maior do que 1 μm para uma boa adesão do revestimento e o material deve apresentar valor de dureza que possibilite a acomodação dos pós na superfície do substrato.

❖ Não foi identificada diferença significativa na resposta ao processamento de pós de titânio finos de esponja e HDH. Ambos apresentam estrutura porosa interna e formato irregular e se mostraram apropriados ao processamento realizado. A separação dos pós em faixas estreitas de tamanho permitiu um melhor controle e a obtenção de uma microestrutura mais homogênea das amostras.

❖ No caso da utilização de pó de titânio sem uso de ligantes, a compactação isostática a frio com baixas pressões, seguida de sinterização produziu amostras com substrato e revestimento poroso de formato cilíndrico regular, sem falhas na sua superfície. Todavia, a fração de poros máxima alcançada foi inferior ao percentual de poros ideal para a ocorrência de crescimento de tecido ósseo no seu interior, com uma microestrutura constituída de microporos e macroporos fechados sem interconectividade entre os poros.

❖ As misturas com pó de titânio e adição de ligante apresentaram maior dificuldade de processamento com a presença de falhas na superfície de várias

amostras. Dentre os ligantes utilizados, a uréia foi a que apresentou os melhores resultados. A microestrutura das amostras foi constituída de microporos fechados e macroporos interconectos com fração volumétrica de 40,0 a 88,6% e densidade relativa de 60,0 a 11,4%. Com o ajuste do tamanho de partículas do pó de titânio, do tamanho de partícula da uréia e modificação do solvente utilizado na mistura, foi possível a obtenção de amostras com alta homogeneidade de distribuição de poros e ausência de falhas na sua superfície. O tipo de microestrutura alcançado possui microporos fechados e macroporos abertos, que favorecem a osteointegração do material e o crescimento de tecido ósseo dentro dos poros do revestimentos e atende aos requisitos de implantes cirúrgicos porosos. Esses requisitos envolvem a existência simultânea de microporos e macroporos do tipo interconectos com fração relativa de poros na faixa de 30 a 90% e tamanho de poros acima de 100 μm .

SUGESTÕES PARA A CONTINUIDADE DA PESQUISA

A continuidade da pesquisa já está sendo realizada, a partir da elaboração de um projeto com a participação do INT, UFRJ, CTA e CBPF, cujo objetivo é o desenvolvimento de produtos a base de titânio para fins biomédicos. Além do projeto, está sendo realizada uma tese de doutorado na Faculdade de Odontologia da UNESP/São José dos Campos, com objetivo de avaliar a biocompatibilidade do material desenvolvido nessa tese por meio de ensaios “in vivo” em coelhos. Algumas sugestões que surgiram a partir dos resultados da tese são apresentadas abaixo.

1 – Avaliar amostras e revestimentos porosos com diferentes parâmetros de porosidade (fração volumétrica, tamanho e distribuição de poros), com relação a sua biocompatibilidade a partir de ensaios “in vivo” ou “in vitro”, a fim determinar parâmetros ótimos para o crescimento ósseo na estrutura porosa;

2 – Para que se possa avaliar com maior rigor a influência dos parâmetros relativos aos substratos, no caso de substratos fabricados por diferentes processos, estes devem apresentar variação de apenas um parâmetro (ex. rugosidade, dureza, limpeza da superfície...).

3 – Utilizar substratos fabricados por metalurgia do pó no estado compactado, para que a sinterização do substrato e do revestimento seja feita em uma só etapa, a fim de reduzir a perda de propriedades mecânicas após a sinterização do revestimento. Comparar os resultados obtidos com os substratos sinterizados;

4 – Modificar a superfície dos substratos com baixa rugosidade, nos quais não se consegue aderência dos pós, por meio de tratamentos químicos e outras técnicas;

5 – No caso da utilização de diferentes pós de titânio e ligantes, procurar manter a similaridade de outros parâmetros que possam influenciar os resultados, tais como, distribuição granulométrica ou tamanho médio de pós;

6 – A fim de complementar a caracterização da microestrutura porosa, comparar os valores de fração volumétrica e tamanho de poros obtidos por metalografia quantitativa, com outras análises, tais como, porosímetria de mercúrio e picnometria de hélio, as quais não foram realizadas na tese devido a limitações técnicas. Nesses sentido, já está prevista a análise de amostras porosas com a utilização de modelo computacional específico para estruturas porosas, desenvolvido por pesquisador do CDTN/CNEN. O modelo permite a determinação de parâmetros estruturais volumétricos, tais como conectividade entre poros, volume de poros abertos e distribuição de tamanho de poros.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. WILLIAMS, D.F., "Titanium and Titanium Alloy". In: Williams, D.F., *Biocompatibility of Clinical Implant Materials*, 1ª ed., v.1, chapter 2, Boca Raton, Flórida-EUA, 1981.
2. KASEMO, B., LAUSMAA, J., "Biomaterial and Implant Surfaces: A Surface Science Approach", *The Int. Journal of Oral & Maxillofacial Implants*, v. 3, nº 4, pp. 247 – 259, 1998.
3. LONG, M., RACK, H.J., "Titanium Alloys in Total Joint Replacement – A Materials Science Perspective", *Biomaterials*, nº19, pp.1621 – 1639, 1998.
4. TOYOSHIMA, T., Biomaterial Research in Japan, *Report National Technology Agency*, February, 22, 2001.
5. LI, Y., LI, Y., RONG, L., "Pore Characteristics of Porous NiTi Alloy Fabricated by Combustion Synthesis", *Journal of Alloys and Compounds*, nº325, pp. 259 – 262, 2001.
6. RAVAGLIOLI, A., KRAGEWSKI, A., "A Historical and Philosophical Outline for the Applications of Biomaterials". In. *Bioceramics: Materials, Properties, Applications*, 1ª ed, chapter 1, Chapman & Hall, London, 1992.
7. WILLIAMS, D.F., "Biofunctionality and Biocompatibility". In: *Materials Science and Technology – A Comprehensive Treatment – Medical and Dental Materials*, 1 ed., chapter 1, Weinheim, VCH, 1992.
8. WILLIAMS, D.F., "Clinical Application of Orthopedic Implants". In: *Biocompatibility of Orthopedic Implants*, 1ª ed., v.1, chapter 1, Boca Raton, Flórida-EUA, 1981.
9. SAVITCH, V.V., ILYUSCHENKO, A., "Porous and Nonporous for Surgical Implants of Various Applications", *PM World Congress*, pp. 352-355, Granada-Spain, 1998.
10. SYKARAS, N., IACOPINO, A.M., MARKER, V.A. "et al.", "Implant Materials, Designs, and Surface Topographies: Their Effect on Osseointegration. A Literature Review", *The Int. Journal of Oral & Maxillofacial Implants*, v.15, nº 5, pp. 675 – 690, 2000.
11. BRÈME, J., "Titanium and Titanium Alloys, Biomaterials of Preference", *Mem. et Études Scientifiques Rev. de Met.*, October, pp.625 – 637, 1989.
12. HELSEN, J.A., BREME, H.J., "Selection of Materials". In: *Metals as Biomaterials*, chapter 1, New York, U.S.A, John Wiley & Sons, 1998.
13. PILLIAR, R. M., "Manufacturing Processes of Metals: The Processing and Properties of Metal Implants". In: Ducheyne, P., Hastings, G.W., *Metal and Ceramic Biomaterials*, chapter 4, v. I, Boca Raton, 1984.

14. HELSEN, J.A., BREME, H.J., LAFFARGUE P. "et al.", "Retrieval Analysis". In: Helsen J.A., Breme H.J., *Metals as Biomaterials*, chapter 15, New York , U.S.A, John Wiley & Sons, 1998.
15. CAVALCANTI, E., COELHO, S. M., "Implantes Ortopédicos Temporários de Aços Inoxidáveis", *Inox*, ano V, Maio, nº 8, 1997.
16. NINOMI, M., "Recent Metallic Materials for Biomedical Applications", *Metallurgical and Materials Trans.A*, v. 33 A, pp.477- 486 march, 2002.
17. BRANEMARK, P.I., "Osteointegration and its Experimental Background", *Journal of Prosthetic Dental*, 50, pp. 399 – 410, 1983.
18. NIKLAUS, P.L., *Periodontology 2000 - Implant Dentistry*, 1º ed., Munksgaard, Copenhagen - Denmark, 1998.
19. CHEHROUDI, B., BRUNETTE, D.M., "Effects of Surface Topography on Cell Behavior", In: Wise D. L., Trantolo D.J., Altobelli D.E "et al.", *Encyclopedic Handbook of Biomaterials and Bioengineering*, part A: Materials, v 1, chapter 22, Marcel Dekker, Inc, 1995.
20. JONES, F.H.," Teeth and Bones: Applications of Surface Science to Dental Materials and Related Biomaterials", *Surface Science Reports* 42, pp.75-205, 2001.
21. GATICA, N.L.H., JONES, G.L., GARDELLA, J. A., "Surface Characterization of Titanium Alloys Sterilized for Biomedical Applications", *Applied Surface Science*, pp. 107 – 121, 1993.
22. ANSELME, K., "Osteoblast Adhesion on Biomaterials", *Biomaterials*, 21, pp. 667-668, 2000.
23. BOYAN, B.D., HUMMERT, T.W., DEAN, D.D. "et al.", "Role of Materials Surfaces in Regulating Bone and Cartilage Cell Response", *Biomaterials* 17, pp. 137-146, 1996.
24. FUJITA, T., OGAWA, A., OUCHI, C., "et al.", "Microstructure and Properties of Titanium Alloy Produced in the Newly Developed Blended Elemental Powder Metallurgy Process", *Materials Science and Engineering*, A213, pp. 148 – 153, 1996.
25. KIRK J., LUEDEMANN, R.E., "Characterization of the Corrosion Behavior of Porous Biomaterials by A-C Impedance Techniques", *Corrosion and Degradation of Implant Materials - Snd Symposium*, ASTM STP 859, pp.137 – 150, 1985.
26. ELIAS, C.N., "Limpeza e Preparação da Superfície dos Implantes Osseointegráveis Master Screw", *Rev. Bras. Implant.*, Abril , pp.10 – 12, 1999.
27. ANDRADE, M.C., OLIVEIRA, M.V., PEREIRA, L.C., SILVA, M.P.H., SOARES, G.D.A., "Implantes Odontológicos Revestidos com Hidroxiapatita". Em: Anais do 12º COBEQ (CD), Porto Alegre, Setembro, p. 1 – 8 ,1998.

28. SITIG, C., TEXTOR, M., SPENCER, N.D. "et al.", "Surface Characterization of Implant Materials C.P. Ti, Ti-6Al-7Nb and Ti-6Al-4V with Different Pretreatments", *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, v.10, pp. 35 – 46, 1999.
29. HOMSY, C.A., CAIN, M.D., KESSLER, M.D. "et al.", "Porous Implant Systems for Prosthesis Stabilization", *Clinical Orthopedics and Related Research*, n° 89, Dezembro, pp. 220 – 235, 1972.
30. BUDDY, D. R. & HOFFMAN, A. S., "Dental implantation". In: *Biomaterials Science – An Introduction to Materials in Medicine*, Part I, Academic Press, pp. 426 – 435, 1996.
31. MANIATOPOULOS, C., PILLIAR, R.M., SMITH, D. C., "Thread Versus Porous – Surfaced Designs for Implant Stabilization in Bone – Endodontic Implant Model", *Journal of Biomedical Materials Research*, v.20, pp.1309-1333, 1986.
32. DEPORTER, D.A., WATSON, P. A., PILLIAR, R.M., "A Prospective Clinical Study in Humans of an Endosseous Dental Implant Partially Covered with a Powder-Sintered Porous Coating: 3 to 4 Year Results", *The Int. Journal of Oral and Maxillofacial Implants*, v. 11, n° 1, pp. 87 – 95, 1996.
33. DEPORTER, D. A., WATSON, P. A., PILLIAR, R.M., "et al.", "A Histological Assessment of the Initial Healing Response Adjacent to Porous – Surfaced, Titanium Alloy Dental Implants in Dogs", *J. Dent. Res.*, v. 65, n° 8, pp. 1064 – 1070, 1986.
34. PILLIAR, R.M., "Overview of Surface Variability of Metallic Endosseous Dental Implants: Textured and Porous Surface-Structured Designs", *Implant Dentistry*, v.7, n°4, pp. 305 – 312, 1998.
35. Catálogo de produtos da "Interpore International", Irvine, CA-EUA.
36. Catálogo de produtos da "Serson Implant", São Paulo, Brasil.
37. STILLER, C., BUCHKREMER, H.P., JOOS, R. "et al.", "Manufacturing and Characterization of Low Density Titanium Parts", *PM World Congress Porous Materials*, pp.189-194, 1998.
38. DUSTOOR, M. R. & HIRSCHHORN, J. S., "Porous Surgical Implants", *Powder Metallurgy Int.*, v. 5, n° 4, pp. 183 – 188, 1973.
39. VINCENT, J., "Biological Ceramics". In: *Structural Biomaterials*, Revised Edition, chapter 6, Princeton University Press, 1990.
40. WILLIAMS, D. F., "Materials for Bone and Joint Replacement", In: *Materials Science and Technology – A Comprehensive Treatment*, V 14, *Medical and Dental Materials*, chapter 2, Cambridge Edition, 1992.
41. NIINOMI, M., "Mechanical Properties of Biomedical Titanium Alloys", *Materials Science and Engineering A243*, pp.231-236, 1998.

42. Fotografia do catálogo de produtos da empresa ASTRO MET INC, E.U.A.
43. DONACHIE, M., "Biomedical Alloys", *Advanced Materials & Process*, v. 7, pp. 63 – 65, 1998.
44. SEAH, K. H. W., CHEN, X.A., "Comparison Between the Corrosion Characteristics of 316 Stainless Steel, Solid Titanium and Porous Titanium", *Corrosion Science*, v. 34, nº 11, pp. 1841 – 1851, 1993.
45. MATTEW, J.D., "Understanding Ti's Metallurgy", *Titanium - A Technical Guide*, ASM International, Ohio-USA, 2^a ed., chapter 3, 1989.
46. BRÈME, H.J., BIEHL, V., "Metallic Biomaterials", In: Black, J., Hastings, G., *Handbook of Biomaterial Properties*, chapter 2, Chapman & Hall, 1998.
47. HELSEN, J.A., BRÈME, H.J., BIEHL, V., "Metals and Implants" In: Helsen J.A., Brème H.J., *Metals as Biomaterials*, chapter 2, New York, U.S.A, John Wiley & Sons, 1998.
48. SUTHERLAND, D.S., FORSHAW, P.D., ALLEN, G.C. "et al.", "Surface Analysis of Titanium Implants", *Biomaterials*, v. 14, nº12, pp.893-899, 1993.
49. SCHWANKE, C.M., SCHAEFFER, L., "Titanium Alloys Obtained by Powder Metallurgy", *Materials Science Forum*, v. 299 – 300, p. 190 – 199, 1997.
50. TOLOUI, B., WOOD, J.V., "Semi-Solid Processing of Titanium for Biomedical Applications", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, MRS , v. 55, pp. 361 – 368, 1986.
51. FROES, F. H., EYLON, D., "Powder Metallurgy of Titanium Alloys – A Review", *Powder Metallurgy Int.*, v. 17, nº 5, pp. 163 – 238, 1985.
52. OLIVEIRA, M.V., "Metalurgia do Pó: Materiais Tradicionais e Perspectivas para os Novos Materiais", *Nota Técnica nº 25/99 INT/MCT*, 1999.
53. GERMAN, R.M., *Powder Metallurgy Science*, 2 ed MPIF, 1994.
54. CLAPP, D., "Overview of Conventional Powder Metallurgy Processing", *Advanced Materials & Processes*, nº 8, pp. 60-61, 1995.
55. GERMAN, R.M., "Pore Size and Shape". In: *Particle Packing Characteristics MPIF*, Chapter 11, New Jersey, USA, 1999.
56. JACKSON, H.C., "Isostatic Pressing of Powdered Materials". In: Hanser H.H., *New Methods for the Consolidation of Metal Powders*, chapter 2, Plenum Press, New York, 1967.
57. GERMAN, R.M., "Sintering Practice". In: John Wiley & Sons, *Sintering Theory and Practice*, chapter 10, New York, USA, 1996.
58. GERMAN, R. M., "Sintering Measurement Techniques". In: John Wiley & Sons, *Sintering Theory and Practice*, chapter 2, New York, USA, 1996.
59. GERMAN, R.M., "Particle Deformation and Compaction". In: *Particle Packing Characteristics MPIF*, chapter 9, New Jersey, USA, 1999.

60. BRÈME, H.J., WADEWITZ, V., FÜRbacher, B., "Production and Mechanical Properties of Porous Sintered Specimens of the Implant Alloy TiAl5Fe2,5", *Advances in Biomaterials*, v. 9, pp. 63 – 68, 1989.
61. WACK, T., BIEHL, V., BREME, J. "et al.", "Comparison of TiTa and TiNb Alloys for Application as Dental Implants", *The Int. Journal of Oral and Maxillofacial Implants*, v. 4, pp. 113 – 118, 1989.
62. BRÈME, H.J., "Surfaces, Surface Modification and Tailoring". In: Helsen J.A., Brème H.J., *Metals as Biomaterials*, chapter 5, New York, U.S.A , John Wiley & Sons, 1998.
63. JEE, C.S.Y., OZGUVEN, N., GUO, Z.X., "et al.", "Preparation of High Porosity Metal Foams", *Metallurgical and Materials Transactions B*, v. 31B, pp.1345-1352, December 2000.
64. BRAM, M., STILLER C., PETER, H.B. "et al.", "High Porosity Titanium, Stainless Steel and Superalloy Parts", *Advanced Engineering Materials*, v. 2, n° 4, pp. 196-199, 2000.
65. WEN, C.E., MABUCHI, M., YAMADA, Y. "et al.", "Processing of Biocompatible Porous Ti and Mg", *Scripta Materialia*, v 45, pp. 1147 – 1153, November, 2001.
66. SEAH, K.H.W., CHEN, X.A., "Comparison Between the Corrosion Characteristics of 316 Stainless Steel, Solid Titanium and Porous Titanium", *Corrosion Science*, v. 34, n° 11, pp. 1841 – 1851, 1993.
67. TOLOUI, B., WOOD, J.V., Semi-Solid Processing of Titanium for Biomedical Applications, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, MRS, v. 55, pp. 361 – 368, 1986.
68. HANSON, A.D., RUNKLE, J.C., WIDMER, R. "et al.", "Titanium Near Net Shapes from Elemental Powder Blends", *The International Journal of Powder Metallurgy*, v. 26, n° 2, pp. 157 – 164, 1990.
69. MOXSON, V.S., SENKOV, O.N., FROES, F.H., "Production and Applications of Low Cost Titanium Powder Products", *The International Journal of Powder Metallurgy*, v.34, n° 5, pp.45 – 53, 1998.
70. DONACHIE, Jr. M.J., "Powder Metallurgy". In: *Titanium A Technical Guide*, chapter 9, ASM International, USA, 1998.
71. GERMAN, R.M., "Microstructure and Processing Relations in Solid-State Sintering", In: John Wiley & Sons, *Sintering Theory and Practice*, chapter 4, New York, USA, 1996.
72. SHORS, E.C., WHITE, E.W., EDWARDS, M.R., "A Method for Quantitative Characterization of Porous Biomaterials Using Automated Image Analysis", *Quantitative Characterization and Performance of Porous Implants for Hard Tissue Applications*, ASTM- STP 953, pp.347 – 358, 1987.

73. PIATTELLI, A., SCARANO, A., PIATTELLI, M., “Microscopical Aspects of Failure in Osseointegrated Dental Implants: A Report of Five Cases”, *Biomaterials*, v. 17, n° 12, 1996.
74. DUCHEYNE, P., MEESTER, P., AERNOUDT, E. “et al.”, “Influence of a Functional Dynamic Loading on Bone Ingrowth into Surface Pores of Orthopedic Implants”, *J. Biomed. Mater. Res. Symposium*, v. 11, pp. 811 – 838, 1977.
75. HADDAD, R.J., COOK, S.D. & THOMAS, K.A., “Biological Fixation of Porous – Coated Implants”, *The J. of Bone and Joint Surgery*, v. 69, n° 9, pp.1459-1465, 1987.
76. ANDERSEN, P.J., “Medical and Dental Applications”. In: *Metals Handbook*, v. 7, ASM, 9th ed., pp. 657 – 663, 1984.
77. KAWAHARA, H., “Biomaterials for Dental Implants”. In: *Encyclopedic Handbook of Biomaterials and Bioengineering*, Part B, v. 2, pp. 1465-1524, 1995.
78. SMITH, T., “The Effect of Plasma-Sprayed Coatings on Fatigue of Titanium Alloys Implants”, *Journal of Materials*, February, pp. 54 – 56, 1994.
79. SPECTOR, M., “Historical Review of Porous – Coated Implants”, *The Journal of Arthroplasty*, v 2, n°2, pp. 163-177, June, 1987.
80. PILLIAR, R.M, CAMERON, H.U., MACNAB, I., “Porous Surface Layer for Prosthetic Devices”, *Biomedical Engineering*, April, pp. 126 – 131, 1975.
81. CHANG, Y. S., OKA, M., KOBAYASHI, M. “et al.”, “Significance of Interstitial Bone Ingrowth Under Load-Bearing Conditions: A Comparison Between Solid and Porous Implant Materials”, *Biomaterials*, v. 17, n° 11, pp. 1141 – 1148, 1996.
82. PILLIAR, R.M., “Powder Metal-Made Orthopedic Implants with Porous Surface for Fixation by Tissue Ingrowth”, *Clinical Orthopedics and Related Research*, n° 176, June, pp. 42 – 51, 1983.
83. WILLIAMS, D.F, “Metals Used in Total Joint Replacement”. In: Cambridge Edition, *Materials Science and Technology – A Cophrensive Treatment – Medical and Dental Materials*, 1 ed., chapter 1, Weinheim, VCH, 1992.
84. PILLIAR, R.M., LEE, J.M., MANIATOPOULOS C., “Observations on the Effect of Movement on Bone Ingrowth into Porous – Surfaced Implants”, *Clinical Orthopedics and Related Research*, n° 208, pp.108-113, 1986.
85. BRANEMARK, P.I., ADELL, R., ALBREKTSSON, T. “et al.”, “Osseointegrated Titanium Fixtures in the Treatment of Edentulousness”, *Biomaterials* 1983, v. 4, pp. 25 – 28), 1983.
86. CALLAGHAN, J.J., “The Clinical Results and Basic Science of Total Hip Arthroplasty with Porous – Coated Prostheses”, *The Journal of Bone and Joint Surgery*, v. 75, n° 2, pp.299-305, 1993.

87. PILLIAR, R.M., "Porous – Surfaced Metallic Implants for Orthopedic Applications", *Journal of Biomedical Materials Research*, v. 21, n° A1, pp. 1 – 33, 1987.
88. ROBERTSON, D.M., PIERRE, L., CHAHAL, R., "Preliminary Observations of Bone Ingrowth into Porous Materials", *Journal of Biomed. Mater. Res.*, v. 10, pp. 335 – 344, 1976.
89. HIRSCHHORN, J.S., McBEATH, A.A., DUSTOOR, M.R. "Porous Titanium Surgical Implant Materials" *J. Biomed. Mater. Res. Symposium*, n° 2, pp. 49 – 67, 1971.
90. DUCHEYNE, P., MEESTER, P., AERNOUDT, E., "Isostatically Compacted Metal Fiber Porous Coatings for Bone Ingrowth", *Powder Met. International*, v.11, 3, pp. 115 – 119, 1979.
91. DUCHEYNE, P., CUCKLER, J. M., Flexible Porous Titanium for Revision Surgery: Concept and Initial Data, *Quantitative Characterization Performance of Porous Implants for Hard Tissue Applications*, ASTM STP 953, pp. 303 – 314, 1987.
92. WOLFARTH, D., FILIAGGI, M., DUCHEYNE, P., "Parametric Analysis of Interfacial Stress Concentrations in Porous Coated Implants", *Journal of Applied Biomaterials*, v. 1, pp. 3 – 12, 1990.
93. KOHN, D. H., DUCHEYNE, P., "A Parametric Study of the Factors Affecting the Fatigue Strength of the Porous Coated Ti-6Al-4V Implant alloy", *Journal of Biomedical Materials Research*, v. 24, pp. 1483 – 1501, 1990.
94. BOBYN, J. D., PILLIAR, R. M., CAMERON, H. U. "et al.", "The Effect of Porous Surface Configuration on the Tensile Strength of Fixation of Implants by Bone Ingrowth", *Clinical Orthopedics and Related Researches*, n°149, pp.291-298, 1980.
95. DEPORTER, D. A., TODESCAN, R., NARDINI, K., "Use of a Tapered, Porous – Surfaced Dental Implant in Combination with Osteotomes to Restore Edentulism in the Difficult Maxilla", *Implant Dentistry*, v. 8, n° 3, pp.233-238, 1999.
96. DEPORTER, D. A., WATSON, P. A., PILLIAR, R.M. "et al.", "A Histological Comparison in the Dog of Porous – Coated vs. Threaded Dental Implants", *J. Dent. Res.*, v. 69, n° 5, pp. 1138 – 1145, 1990.
97. BOBYN, J. D., PILLIAR, R.M., CAMERON, H.U. "et al.", "The Optimum Pore Size for the Fixation of Porous-Surfaced Metal Implants by the Ingrowth of Bone Tissue", *Clinical Orthopedics and Related Research*, Julho, n° 150, pp. 263 – 270, 1980.
98. PILLIAR, R. M., LEE, J. M., DAVIES, J. E., "Factors Influencing its Structure for Cementless Implants", *Biological, Material and Mechanical Considerations of Joint Replacement*, pp.225-235,1993.
99. PILLIAR, R. M., DEPORTER, D. A., WATSON, P. A., "et al", "The Effect of Partial Coating with Hydroxyapatite on Bone Remodeling in Relation to Porous – Coated

- Titanium – Alloy Dental Implants in the Dog”, *J. Dent. Res.*, v. 70, nº 10, pp. 1338 – 1345, 1991.
100. SIMMONS, C.A., MEGUID, S.A., PILLAR, R.M., “Differences in Osseointegration rate due to implant surface geometry can be explained by local tissue strains”, *Journal of Orthopaedic Research*, 19, pp. 187-194, 2001.
 101. COOK, S. D., RUST-DAWICKI, A.M., “In Vivo Evaluation of CSTi Dental Implant: A Healing Time Course Study”, *Journal of Oral Implantology*, v. 21, nº 3, pp.182 – 190,1995.
 102. STORY, B. J., WAGNER, W. R., GAISSER, D. M., “et al.”, “In Vivo Performance of a Modified CSTi Dental Implant Coating”, *The Int. Journal of Oral & Maxillofacial Implants*, v. 13, nº 6, pp.749 – 756, 1998.
 103. Fotomicrografia retirada do “site” da empresa “Sulzer Medica”, cuja razão social foi modificada para “Centerpulse”, www.centerpulseorthopedics.com.
 104. HAHN, H., “Mechanical Properties and Structure of Ti-6Al-4V with Graded-Porosity Coatings Applied by Plasma Spraying for Use in Orthopedic Implants”, *Corrosion and Degradation of Implant Materials - Snd Symposium*, ASTM STP 859, pp. 179 – 191, 1985.
 105. MIURA, I., “Artificial Bone Made of Porous Titanium”, *New Materials Developed in Japan*, nº 130, pp. 351 – 353, 1985.
 106. CLEMON, A.J.T., WEINSTEIN, A.M., KLAWITTER, J.J. “et al.”, “Interface Mechanics of Porous Titanium Implants”, *Journal of Biomedical Materials Research*, v. 15, pp.73 – 82, 1981.
 107. GEARAD, D.A., KOSS, D.A, “The Influence of Porosity on Short Fatigue Crack Growth at Large Strain Amplitudes”, *Int. Journal Fatigue*, v. 13, nº 4, pp.345-352, 1991.
 108. LUCAS, L.C., LEMONS J.E., LEE J. “et al.”, “In Vitro Corrosion of Porous Alloys”, *American Society for Testing and Materials*, pp. 124-136, Philadelphia, 1987.
 109. COOK, S. D., DALTON, J.E., “*Biocompatibility e Biofuntionality of Implanted Materials*”, AO, *Scientific*, v. 85, pp.41 – 47, 1992.
 110. RECUM, A.F.V., BROWN, C.E., SHANNON, C.E. “et al”, “Surface Topography”, In: Recum, A.F., *Handbook of Biomaterials Evaluation*, 2^a ed., chapter 13, U.S.A., Taylor & Francis, 1999.
 111. ANDERSEN, P.E., LEVINE, D.L., “Adhesion of Fiber Metal Coatings”, *Quantitative Characterization of Porous Implants for Hard Tissue Applications*, ASTM STP 953, pp. 7 – 15, 1987.

112. QIU, J., DOMINICI, J. T., LIFLAND, M. I. "et al.", "Composite Titanium Dental Implant Fabricated by Electro-Discharge Compaction", *Biomaterials*, v. 18, nº 2, pp. 153-160, 1997.
113. ILYUSCHENKO, A., SAVITCH, V.V., " Technology of Powder Metallurgy and Spraying Protective Coating for Implants Production", In: *Proceedings of III Symposium IOP 2001*, pp. 57 – 64, Bialystok- Poland, June , 2001.
114. PILLIAR, R.M., "Metals, Alloys and Ceramics", In: Recum, A.F., *Handbook of Biomaterials Evaluation*, 2ª ed., chapter 1, U.S.A., Taylor & Francis, 1999.
115. NSONGO, T., GILLET, M., "Adhesion Characterization of Titanium and Titanium Nitride Thin Coatings on Metals Using the Scratch Test", *Int. J. Adhesion and Adhesives*, v. 15, nº 3, pp.191-196, 1995
116. BREME, J., SCHULTE, W., DONATH, K., "Development of Endosseous Implants on The Base of Titanium Alloys", *The Minerals, Metals e Materials Society*, 1993.
117. SMITH, T. S., "Characterization of Porous Coating", *30th National SAMPE Symposium*, pp.19 – 21, March, 1985.
118. HAMMAN, G., "Comparison of Measurement Methods for Characterization of Porous Coatings", *Quantitative Characterization and Performance of Porous Implant*, ASTM STP 953, pp. 77 – 91, 1987.
119. SILVA, T.C., *Estudo do Processamento de Pós de Titânio para Aplicações em Implantantes Cirúrgicos*, Dissertação, MSc., UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, Setembro de 2001.
120. BELLINATI, C.E., *Obtenção de Ti e Suas Ligas por Metalurgia do Pó*, tese de MSc., ITA, São José dos Campos, SP, Brasil, 1999.
121. HENRIQUES, V.A.R., CAIRO, C.A.A., SILVA, C.R.M. "et al.", "Otimização da Densificação de Ligas de Titânio Processadas por Metalurgia do Pó". Em: Anais do XV CBECIMAT (CD), Natal, Nov., p. 1 – 6, 2002.
122. PETZOLDT, F., EIFERT, H., HARTWIG, T. "et al.", "Binder Design and Process Control for High Performance MIM-Materials", *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials*, v. 6, pp. 3 – 13, 1995.