

ESTE TRABALHO FOI DEFENDIDO POR
TESE DEFENDIDA POR Beatriz Luci
Fernandes E APROVADA
COMISSÃO JULGADORA EM 29.07.99.
Cecília A. C. Zavaglia
ORIENTADOR

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

**Técnica de Nanorisco para Análise de Adesão de
Revestimento de HA, Depositada através de
Aspersão por Plasma, sobre Liga de Titânio**

Autor : **Beatriz Luci Fernandes**
Orientador: **Cecília A. C. Zavaglia**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
ENGENHARIA MECÂNICA**

**Técnica de Nanorisco para Análise de Adesão de
Revestimento de HA, Depositada através de
Aspersão por Plasma, sobre Liga de Titânio**

Autor : **Beatriz Luci Fernandes**

Orientador: **Cecília A. C. Zavaglia**

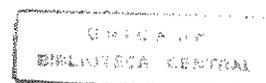
Curso: Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Tese de doutorado apresentada à comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Campinas, 1999

S.P. - Brasil



UNIDADE	70C
N.º CHAMADA:	
V.	Ex
TOMBO	00/39343
PAGE	229/99
	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R \$ 11,00
DATA	29/10/99
N.º CPD	

CM-00136480-2

FICHA CATALOGRAFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA AREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

F981t	<p>Fernandes, Beatriz Luci</p> <p>Técnica de nanorisco para análise de adesão de revestimento de HA, depositada através de aspersão por plasma, sobre liga de titânio / Beatriz Luci Fernandes.-- Campinas, SP: [s.n.], 1999.</p> <p>Orientadora: Cecília A. C. Zavaglia Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.</p> <p>1. Adesão. 2. Plasma de alta temperatura. 3. Hidroxiapatita. 4. Implantes ortopédicos. 5. Quadril artificial. I. Zavaglia, Cecília A. C. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. IV. Título.</p>
-------	---

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

TESE DE DOUTORADO

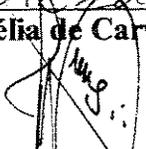
**Técnica de Nanorisco para Análise de Adesão de
Revestimento de Hidroxiapatita Depositada através
de Aspersão por Plasma sobre Liga de Titânio**

Autor : **Beatriz Luci Fernandes**

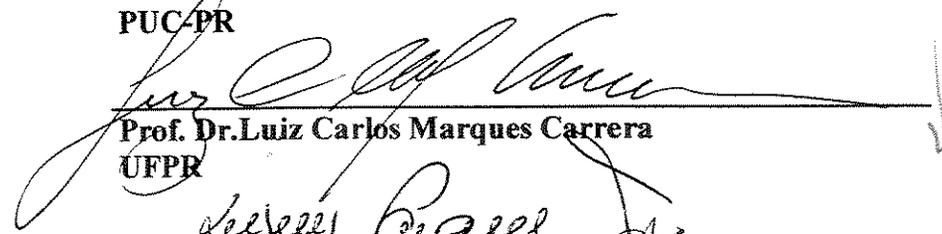
Orientador: **Cecília Amélia de Carvalho Zavaglia**



**Prof. Dr. Cecília Amélia de Carvalho Zavaglia, Presidente
Unicamp**



**Prof. Dr. Ideonor Novaes da Conceição
PUC-PR**



**Prof. Dr. Luiz Carlos Marques Carrera
UFPR**



**Prof. Dr. Rubens Caram Júnior
FEM/UNICAMP**



**Prof. Dr. Eugênio José Zoqui
FEM/UNICAMP**

Campinas, 29 de Julho de 1999

Dedicatória:

Para os meus queridos Carlos, Oralda, Belquis e Lucas.

Dedicatória:

Para os meus queridos Carlos, Oralda, Belquis e Lucas.

Agradecimentos:

Além de muito conhecimento científico, este trabalho me presenteou com a autenticidade de velhos amigos e com o envolvimento de um grande número de novos amigos. Meus sinceros agradecimentos:

À Prof^a Dr^a Cecília Amélia de Carvalho Zavaglia pelo tema , orientação e paciência.

Ao querido amigo e conselheiro de vários anos Luiz Carlos Carrera.

Ao meu querido marido Carlos R. Fernandes pela enorme paciência, incentivo e presença constante.

À minha família, Oralda, Belquis e Lucas pelo pleno e irrestrito apoio.

Aos meus amigos José Antônio Velasquez, Vilma Velasquez, Adrian Bejan, Luiz Lage, Percy Nohama, Túlio Fernandes e Osmar Bagnato pela imensa torcida e auxílios em todos os níveis.

Aos colegas e funcionários da FEM da Unicamp que auxiliaram na instalação do equipamento de aspersão e na manufatura dos corpos de prova.

À Capes pelo apoio financeiro.

À todos aqueles que, embora não tenham sido especificamente mencionados, contribuíram para que este trabalho fosse concluído.

Uma coisa aprendi durante minha longa vida: toda a nossa ciência, se comparada à realidade, é primitiva e infantil...no entanto, é o bem mais precioso de que dispomos.

Albert Einstein

Resumo

FERNANDES, Beatriz Luci, *Técnica de Nanorisco para Análise de Adesão de Revestimento de HA, Depositada através de Aspersão por Plasma, sobre Liga de Titânio*, Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1999, 121 p. Tese (Doutorado).

Apesar dos 30 anos de história, engenheiros e pesquisadores continuam procurando soluções para problemas que persistem até os dias de hoje, em relação à resistência ao desgaste de superfícies articuladas e à fixação aos tecidos ósseos de implantes ortopédicos de quadril. Esses problemas estão interligados, desde que a formação de grandes partículas nas articulações é o principal fator responsável pela perda da prótese e a qualidade da fixação do implante determina a produção dessas partículas. O material das amostras, analisadas neste trabalho, foi um dos empregados atualmente em próteses totais de quadril não cimentadas, ou seja, liga Ti-6Al-7Nb revestida de hidroxiapatita (HA), aplicada através da técnica de aspersão por plasma. O principal objetivo deste trabalho foi apresentar uma alternativa para a avaliação da resistência da interface, utilizando-se uma nova técnica, rápida e confiável. As informações contidas estão relacionadas à técnica de deposição de materiais em forma de pó através de aspersão por plasma; ao estudo da resistência à adesão da HA sobre a liga de titânio através de ensaio de nanorisco e à caracterização superficial das amostras por determinação da rugosidade superficial, difração de raio-X e imagens do Microscópio Eletrônico de Varredura.

Palavras Chave:

Ensaio de Nanorisco, Aspersão Térmica por Plasma, Prótese Ortopédicas de Quadril.

Abstract

FERNANDES, Beatriz Luci, *Nanoscratch test Applied to Adhesion Analysis of HA Coated by Plasma Spray Process over Titanium Alloy*, Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1999, 121 p. Tese (Doutorado).

In spite of 30 years of history, engineers and researchers in general, are still trying to find solutions for the problems related to wear resistance of sliding surfaces and related to biological attachment of hip prostheses. These two questions are connected since the debris released in the joints are the main factor for loosing the prostheses and the fixation quality determines the production of those debris. The samples analyzed on this work were made of materials presently applied on hip prostheses like Ti-6Al-7Nb alloy with hydroxyapatite coating applied by plasma spray method. The main purpose of this work was to present an alternative to analyze the adhesion strength between the HA and the Ti-6Al-7Nb alloy using a new technique, fast and reliable. The information presented are related to the plasma spray's deposition technique using powdered materials, to the evaluation of the interface between the two materials through the nanoscratch test and to the surface characterization using a mechanical profiler (profilometer), an X-Ray Diffractometer and a Scanning Electron Microscope.

Key words:

Nanoscratch test, Plasma Spray Process, Hip Prostheses.

Índice

Dedicatória	iv
Agradecimentos	v
Epígrafe	vi
Resumo	vii
Abstract	viii
Lista de Figuras	xi
Lista de Tabelas	xiv
Nomenclatura	xv
Capítulo 1 – Introdução	1
Capítulo 2 – Revisão da Literatura	6
2.1 Breve Histórico das Próteses de Quadril	6
2.2 Próteses Ortopédicas de Quadril	10
2.3 Hidroxiapatita	17
2.4 Processos de Aspersão Térmica e Plasma	22
2.4.1 <i>Aspersão Térmica</i>	22
2.4.2 <i>Aspersão por Plasma</i>	29
2.4.3 <i>Sistema SULZER-METCO de Aspersão por Plasma</i>	34
2.5 Caracterização Superficial de Biomaterial	37
2.5.1 <i>Difração de raio-X (XRD)</i>	38
2.5.2 <i>Rugosímetro</i>	40
2.5.3 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	43
2.6 Caracterização de Interface entre dois Materiais	45

2.7 Nanoindentação e Ensaio de Risco.....	53
Capítulo 3 – Materiais e Equipamentos para Análise.....	65
3.1 Materiais Utilizados.....	65
3.1.1 <i>Preparação das Amostras</i>	67
3.1.2 <i>Parâmetros de Deposição</i>	67
3.2 Equipamentos para Análise.....	69
3.2.1 <i>Difratômetro de raios-X</i>	69
3.2.2 <i>Rugosímetro</i>	69
3.2.3 <i>Microscópio Eletrônico de Varredura</i>	69
3.2.4 <i>Nanoindentador</i>	69
Capítulo 4 – Resultados e Discussão.....	71
4.1 Difração de raios-X	71
4.2 Rugosidade Superficial	75
4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura	75
4.4 Nanorisco	82
Capítulo 5 – Conclusões e Sugestões para Próximos Trabalhos.....	91
5.1 Conclusões	91
5.2 Sugestões para Trabalhos Futuros	94
Referências Bibliográficas.....	96
Apêndice A.....	102
Apêndice B.....	103
Apêndice C.....	105

Lista de Figuras

Fig. 2.1.1 – Prótese total de quadril.	6
Fig. 2.1.2 – Prótese total de quadril:	8
Fig. 2.1.3 - Posicionamento de uma prótese de quadril	9
Fig. 2.2.1 - Componentes de uma prótese total de quadril atual	11
Fig. 2.3.1 - Padrões de difração de raios-X de hidroxiapatita	18
Fig. 2.3.2 – Fotomicrografia de partículas de HA como fornecidas	19
Fig. 2.3.3 - Componente femural com haste parcialmente revestida em hidroxiapatita para fixação biológica	20
Fig. 2.3.4 - Diagrama de fase de fosfatos cálcicos em água	22
Fig. 2.4.1– Ilustração de uma seção transversal da estrutura lamelar formada por aspensão térmica, mostrando óxidos e inclusões	23
Fig. 2.4.2 – Partícula ejetada por aspensão por plasma	28
Fig. 2.4.3 – Partícula ejetada por aspensão por plasma	28
Fig. 2.4.4 – Ilustração da aparência de uma partícula atingindo um substrato após ejeção em uma distância adequada entre a pistola e o substrato.....	29
Fig. 2.4.5 – Processo de aspensão por plasma para revestimento cerâmico em um Pistão	30
Fig. 2.4.6 – Esquema de uma pistola para aspensão por plasma	31
Fig. 2.4.7 – Câmara de aplicação para o processo de aspensão por plasma	31
Fig. 2.4.8 – Esquema do funcionamento de um sistema de aspensão por plasma	32
Fig. 2.4.9 - Deposição por plasma, mostrando a entrada do pó na chama	37
Fig. 2.4.10 - Detalhe da entrada do pó na chama de plasma	37
Fig. 2.4.11 - Esquema de um sistema completo para aspensão por plasma	38

Fig. 2.5.1 - Esquema do funcionamento do XRD	40
Fig. 2.5.2 – Operação de um Difratorômetro de raios-X	40
Fig. 2.5.3 – Superfícies com a mesma rugosidade superficial média (Ra)	41
Fig. 2.5.4 - Esquema de funcionamento de um rugosímetro	42
Fig. 2.5.5 - Medidas sendo tomadas em um rugosímetro de contato	43
Fig. 2.5.6 - Mapeamento de superfície	43
Fig. 2.5.7 - Descrição esquemática da operação de um MEV	45
Fig. 2.5.8 – Equipamento moderno MEV em operação	45
Fig. 2.6.1 - Diagrama esquemático dos diferentes ensaios de adesão	51
Fig. 2.6.2 - Esquema mostrando um ensaio de adesão por arrancamento	53
Fig. 2.6.3 - Ilustração de um ensaio de destacamento de fita	53
Fig. 2.7.1 – Imagem de uma microindentação	54
Fig. 2.7.2 – Esquema do cabeçote de um nanoindentador	55
Fig. 2.7.3 - Esquema mostrando as grandezas físicas envolvidas na indentação de um filme fino sobre um substrato	57
Fig. 2.7.4 - Esquema da representação dos dados de carga-deslocamento em um ensaio de indentação	57
Fig. 2.7.5 – Micrografia de um risco	58
Fig. 2.7.6 – Esquema de um ensaio de risco	59
Fig. 2.7.7 – Porta amostras do NanoIndenter IIs	60
Fig. 2.7.8 - Representação esquemática de um equipamento de nanoindentação	61
Fig. 2.7.9 – Nanoindentador	62
Fig. 2.7.10 – Procedimento operacional para o ensaio de resistência ao risco	64
Fig. 3.2.1 – Procedimento para o ensaio de risco	70
Fig. 4.1.1 - Difração de raios-X para a HA em pó antes da aplicação	72
Fig. 4.1.2 – Difração de raios-X para amostra 1 (60mm)	72
Fig. 4.1.3 – Difração de raios-X para amostra 2 (90mm)	73
Fig. 4.1.4 - Difração de raios-X para amostra 3 (120mm)	73
Fig. 4.3.1 – Morfologia superficial de partículas de HA depositada, amostra 1 (60mm)	76

Fig. 4.3.2 – Morfologia superficial de partículas de HA depositada, amostra 1 (60mm)	76
Fig. 4.3.3 – Microscopia lateral da interface HA-liga de titânio, deposição, amostra 1 (60mm)	77
Fig. 4.3.4 – Morfologia superficial de partículas de HA após deposição, amostra 2 (90mm)	77
Fig. 4.3.5 – Morfologia superficial de partículas de HA após deposição, amostra 2 (90mm)	78
Fig. 4.3.6 – Microscopia lateral da interface HA-liga de titânio, após deposição, mostrando a boa compactação de partículas. Amostra 2 (90mm)	78
Fig. 4.3.7 – Morfologia superficial de partículas de HA após deposição, amostra 3 (120mm)	79
Fig. 4.3.8 – Morfologia superficial de partículas de HA após deposição, amostra 3 (120mm)	79
Fig. 4.4.1 – Fotomicrografia dos riscos mostrando as diferentes fases no diagrama penetração versus carga	86
Fig. 4.4.2 – Diagrama penetração versus posição obtido em ensaio de risco na amostra 3(120mm).....	87
Fig. 4.4.3 – Diagrama carga versus tempo aplicado a um ensaio de risco	88
Fig. 4.4.4 – Diagrama penetração versus carga obtido através do ensaio de nanorisco para a amostra 1 (60mm)	89
Fig. 4.4.5 – Diagrama penetração versus carga obtido através do ensaio de nanorisco para a amostra 2 (90mm)	89
Fig. 4.4.6 – Diagrama penetração versus carga obtido através do ensaio de nanorisco para a amostra 3 (120mm)	90

Lista de Tabelas

Tab. 2.1.1 – Propriedades Mecânicas do osso cortical	12
Tab. 3.1.1 – Composição Química da Liga Ti-6Al-7Nb.....	65
Tab. 3.1.2 – Propriedades Mecânicas e Físicas da Liga Ti-6Al-7Nb (fabricante).....	66
Tab. 3.1.3 – Parâmetros de Deposição da HA por Aspersão por Plasma.....	68
Tab. 4.1.1 – Picos de Reflexão Principais Indicados para um Ângulo de 2θ da HA e Impurezas (JCPDS).....	71
Tab. 4.2.1 – Rugosidades Superficiais.....	75

Nomenclatura

Letras Latinas

Ra – rugosidade superficial média	[μm]
S - distância entre o bico da pistola e o substrato	[m]
K - condutibilidade térmica média do jato	[$\text{J}/\text{m}^3\text{s}$]
ΔT - gradiente de temperatura médio do jato	[$^{\circ}\text{C}$]
V - velocidade média do efluente	[m/s]
L - conteúdo de calor da partícula por unidade de volume à temperatura de fusão	[J/m^3]
D - diâmetro médio da partícula	[μm]
E – energia de raios-X	[keV]
R – resistência adesiva ou coesiva	[N/m^2]
L – carga de fratura	[N]
A – área da secção transversal à carga	[m^2]
H – dureza	
P_{max} – carga de pico da indentação	[N]
K – fator de forma do indentador	
h_c, h_{max} – profundidade de contato do indentador na carga de pico	[μm]
P – carga	[mN]
S – carga em função do deslocamento para um ensaio de indentação	[N/m]
F_V – vetor de risco	

Letras Gregas

μ - viscosidade cinemática média do efluente	[m^2/s]
--	---------------------------

ρ - massa específica da partícula	[Kg/m ³]
2θ - ângulo de difração do raios-X	[graus]
λ - comprimento de onda do raios-X	[Å]
ε - constante que depende da geometria do indentador	
σ_R - tensões residuais	[MPa]
σ_S - tensões induzidas pela ponta do indentador durante o ensaio de risco	[MPa]
σ_F - tensão de destacamento do revestimento no ensaio de risco	[MPa]

Abreviações

HA – Hidroxiapatita
FEM – Faculdade de Engenharia Mecânica
Unicamp – Universidade Estadual de Campinas
XRD – Difração de Raios-X
HDEP – Polietileno de Alta Densidade
PMMA – Polimetacrilato de Metila
UHMWPE – Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular
TCP – Fosfato tricálcico
C₂P – Fosfato dicálcico
TetrCP – Fosfato tetracálcico
 α -TCP – Fosfato tricálcico em fase α
 β -TCP – Fosfato tricálcico em fase β
FA – Fluorapatita
AWS – American Welding Society
MEV – Microscópio Eletrônico de Varredura
ASTM – American Standard Testing Materials
USA – United States of America
JPDS – Joint Committee on Powder Diffraction Standards

Capítulo 1

Introdução

A ortopedia, como outras especialidades médicas, foi desenvolvida através da necessidade de corrigir deformidades, restaurar funções e aliviar a dor. Os ortopedistas buscam a perfeição, assegurando que o paciente alcance condições ótimas em um curto período de tempo através de métodos mais seguros possíveis.

O tratamento de doenças relacionadas ao sistema estrutural, representa a união entre física e biologia. O reconhecimento do papel das propriedades físicas nas funções do corpo, leva à colaboração entre ortopedistas e engenheiros.

Os aspectos materiais de tecidos e os materiais usados para suporte ou substituição de tecidos doentes, devem ser tão importantes para ortopedistas como para bioengenheiros. A palavra usada para designar um material utilizado como implante é “biomaterial”. Esse termo pode significar muitas coisas, mas uma definição mundialmente aceita é a de um material usado em implantes ou em qualquer aplicação médica, que interage com os sistemas biológicos.

O comportamento mecânico ocupa uma posição principal nos materiais utilizados, já que estes devem possuir integridade suficiente para suportar sem falha as forças impostas sobre os mesmos. As curvas tensão-deformação tornaram-se dados fundamentais, que fornecem parâmetros úteis para a avaliação do potencial de utilização de um determinado material, em uma determinada aplicação de carga. Os materiais possuem uma variedade de respostas mecânicas não

deformação clássicos. Novos materiais mostram diferentes comportamentos mecânicos daqueles preditos teoricamente ou encontrados em “handbooks”, que estão baseados em ensaios limitados. Esses valores variam de acordo com alterações controladas ou não controladas nos processos de manufatura e requerem ensaios em corpos de prova padronizados para determinação de propriedades críticas em aplicações, onde altos esforços mecânicos são exigidos, para assegurar que a seleção assumida foi correta e segura.

Desenvolvidos na Inglaterra há cerca de trinta anos, próteses totais de articulações de quadril, são usadas atualmente em milhões de pacientes em todo o mundo e representam uma das cirurgias de maior sucesso.

Apesar dos 60 anos de história, engenheiros e pesquisadores continuam procurando soluções para problemas que se arrastam até os dias de hoje, referentes aos implantes ortopédicos de quadril. Esses problemas dizem respeito à resistência ao desgaste das superfícies articuladas e à fixação da prótese aos tecidos ósseos. Esses dois problemas estão interligados, já que a formação de grandes partículas nas juntas é o principal problema causador da perda da prótese e a qualidade da fixação determina a produção dessas partículas. Muitos engenheiros pesquisadores têm empregado esforços para melhorar o desempenho de próteses ortopédicas. Desde a melhora no desenho da prótese até o estudo de novos materiais, esforços têm sido empregados para melhorar a eficiência e o conforto para os pacientes.

Existem muitos motivos pelos quais deve-se usar implantes em cirurgias reconstrutivas. Reconstrução pode ser entendida literalmente como a substituição de uma parte do corpo por um biomaterial em sua forma ou ainda como a restauração de algum tecido sem necessariamente ter ocorrido qualquer substituição total. Uma das razões mais comuns para a utilização de cirurgia reconstrutiva é a necessidade da remoção de um tecido que está doente e, portanto, impossibilitado de desempenhar sua função ou desempenhando-a de forma ineficiente ou dolorida.

Uma reconstrução, seja de quadril, de joelho, cotovelo ou ombro, ou outra junta, deve ser apta a substituir as funções mecânicas básicas da articulação. Deve-se notar que os tecidos vivos

diferem de máquinas em relação ao constante fluxo e mudança de componentes, isto é, em sua fisiologia (Ratner, 1996).

Devido à excelente resistência mecânica e resistência à corrosão, ligas de Ti-6Al-7Nb e Ti-6Al-4V, têm sido utilizadas com bastante sucesso em artroplastia total de quadril. No entanto, a liberação de íons e óxidos metálicos, mesmo na mais favorável situação, pode conduzir à necrose de tecidos ao redor do implante. O movimento relativo entre osso e implante, causa desgaste do metal, levando à liberação de partículas estranhas ao corpo (debris). A resposta do tecido vizinho é, então, modificada durante o período de restabelecimento. Mesmo quando cimento é usado para estabilização mecânica entre o osso e a haste da prótese, a desmineralização do osso induz reabsorção óssea na interface em alguns meses.

Para aumentar a resistência à corrosão, alcançar melhor biocompatibilidade e promover aderência biológica do implante, revestimentos porosos de hidroxiapatita sintética (HA) vêm sendo aplicados sobre o terço proximal (parte superior) da haste das próteses de quadril, confeccionadas em ligas de titânio. Em sua forma natural, a HA, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, é um membro da família de minerais apatita, que é o principal constituinte mineral dos tecidos duros do corpo humano.

A técnica de deposição de HA sobre a liga, que vem sendo utilizada com bastante sucesso, é a aspersão por plasma, que fornece revestimentos de boa qualidade e aceitação pelo organismo. Essa técnica tem a importante característica de fazer com que cada material preserve suas propriedades químicas originais, apesar de fortemente aderidos.

O sucesso no uso de implantes de ligas de titânio revestidos de HA aplicados através de aspersão por plasma, requer uma forte aderência entre o material metálico e o cerâmico e a preservação da HA durante o processo de aplicação, para resultar em uma fixação biológica adequada. Um dos grandes problemas relacionados à tais próteses é a perda da mesma, em virtude da falha de adesão entre os dois materiais.

Muitas têm sido as técnicas empregadas para analisar esta falha na adesão, mas os resultados têm sido extremamente diversos, já que muitos são os parâmetros que podem ser

alterados, tanto na aplicação do material cerâmico, como no próprio ensaio mecânico, fazendo com que a comparação entre os resultados seja praticamente impossível.

Existe claramente a necessidade de padronizar-se um ensaio para que os parâmetros de aplicação possam ser alterados e, mesmo assim, os resultados dos ensaios possam ser comparados. Desta forma, será possível um avanço nas pesquisas e obter resultados mais conclusivos em relação aos vários tipos de materiais e técnicas de revestimentos.

As informações fornecidas neste trabalho, estão relacionadas à técnica de deposição por aspersão por plasma, de HA em forma de pó e ao estudo da resistência à adesão da HA sobre a liga de titânio, utilizando-se o ensaio de nanorisco. Este ensaio foi comparado com as técnicas de caracterização desta interface, que vêm sendo empregadas.

Uma descrição ilustrativa foi desenvolvida para a caracterização superficial e interfacial dos biomateriais empregados. As técnicas de caracterização superficial empregadas foram difração de raios-X, rugosidade e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Todas as pessoas envolvidas em ciência de biomateriais são forçadas a despende muito tempo em pesadas pesquisas para encontrar o modo mais adequado de caracterizar um biomaterial. O principal objetivo deste trabalho foi o de apresentar um método de caracterização interfacial que fornece resultados reprodutíveis e rápidos, facilitando, desta forma, o desenvolvimento de novos materiais.

As análises foram aplicadas em amostras confeccionadas em materiais atualmente empregados em próteses de quadril não cimentadas, ou seja, liga Ti-6Al-7Nb revestida de hidroxiapatita (HA), através da técnica de aspersão por plasma. Esses biomateriais foram ensaiados *in vivo* e *in vitro* em um trabalho anterior (Valereto, 1998). Os parâmetros de aplicação selecionados foram os sugeridos pela SULZER METCO, fornecedora do equipamento de aspersão por plasma, com alterações apenas na distância entre o bico da tocha de plasma e o substrato, que é um dos parâmetros que mais têm influência sobre a qualidade da deposição e a estabilidade da HA.

Os resultados foram comparados em relação à essas distâncias e em relação aos resultados encontrados na literatura.

O campo de biomateriais tem fornecido grandes oportunidades no desenvolvimento de idéias. Esperamos que, este trabalho seja mais uma fonte de inspiração para aqueles que estão iniciando neste novo e excitante caminho e que sirva de referência para trabalhos futuros nesta área.

Capítulo 2

Revisão da Literatura

2.1 Breve Histórico das Próteses de Quadril

Desenvolvidas na Inglaterra há cerca de vinte anos, as próteses totais de quadril, como pode ser vista na Figura 2.1.1, são usadas atualmente em milhões de pacientes em todo o mundo e representam uma das cirurgias de maior sucesso, segundo Williams, 1990.



Figura 2.1.1 – Prótese total de quadril. (UNILOC)

No início dos processos de implantes, vidros, ébano, baquelite, borracha, magnésio, zinco, chumbo, prata, folha de ouro, acrílico e muitos outros materiais foram tentados e rejeitados por pacientes e cirurgiões.

Tendo ouvido falar do baixo coeficiente de fricção do Teflon, John Charnley, um cirurgião inglês, usou, nos anos 30, este material para revestir acetábulo e cabeça de fêmur. Artroplastia com materiais revestidos começaram então a ser realizadas.

A escolha de materiais com baixos coeficientes de fricção e a descoberta da biocompatibilidade ilustrou a passagem das considerações mecânicas para as biomecânicas.

As próteses de quadril sofreram sua maior evolução durante a Segunda Guerra Mundial. Harold Bohlman desenvolveu sua prótese de quadril em 1940 confeccionada em Vitalium (Uthoff, 1991).

Charnley usou próteses metal-polímero desde o início. Seus resultados iniciais catastróficos com Teflon, não o fizeram desistir de usar esse polímero em componentes acetabulares. Quando Charnley suspeitou que as partículas de Teflon causavam uma reação severa no tecido, implantou-as em sua coxa e teve uma confirmação dolorosa. Antes de empregar o polietileno de alta densidade (HDPE), fez o mesmo, e apenas quando encontrou ausência de reação, permitiu seu uso clínico (Uthoff, 1991 e Eftekhari, 1986).

Apenas aço inoxidável e liga cobalto-cromo eram utilizadas como metais. Titânio e ligas de titânio foram introduzidas mais tarde, assim como os materiais cerâmicos.

O uso de polimetacrilato de metila (PMMA) foi iniciado também por Charnley. Embora bem tolerado, logo voltou-se a atenção para males causados por este polímero como formação de regiões inflamatórias crônicas, levando à perda dos componentes da prótese (Uthoff, 1991).

Mittelmeier e Singer, em 1956, desenvolveram o aumento da área superficial do implante para permitir o crescimento ósseo, como pode ser visto na Figura 2.1.2 (b), com redução do alívio

de tensões sobre a camada óssea, impedindo, desta forma, a reabsorção e viabilizando o implante em pessoas jovens (Mittelmeier, 1991).

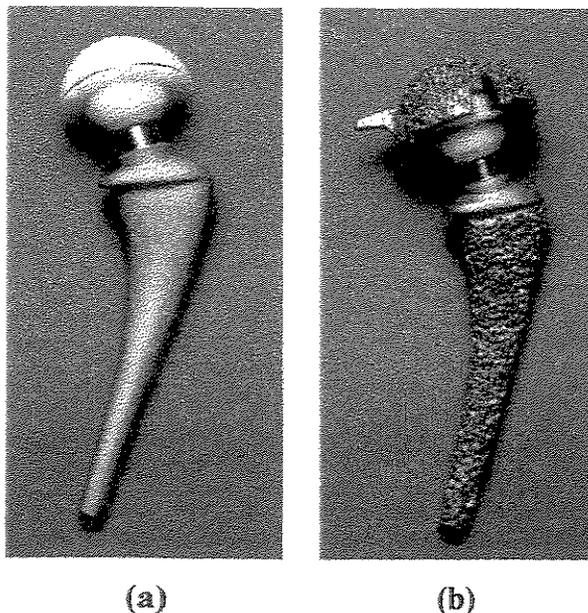


Figura 2.1.2 – Prótese total de quadril: (a) para fixação com cimento e (b) sem cimento.
(Ciro Laia)

Desde o início dos anos 70, artroplastia total de quadril têm acarretado menor desconforto e aumentado a funcionalidade para pacientes envolvidos neste tipo de cirurgia. Tem-se registrado um aumento considerável na qualidade de vida desses pacientes. Atualmente os pacientes permanecem menos tempo no hospital para recuperação, além da operação estar associada à uma diminuição no uso de transfusão de sangue, menos tempo na sala de operações e diminuição de serviços de farmácia, departamento de patologia e laboratórios em geral (Barber, 1993).

O posicionamento de uma prótese de quadril pode ser visto na Figura 2.1.3. A reconstrução de uma articulação, deve ser apta a substituir suas funções mecânicas básicas. Em ortopedia, resistência mecânica, ou ainda, comportamento mecânico adequado, é um requisito necessário, mas não suficiente, desde que fatores elétricos e químicos, bem como resposta biológica, também contribuem para o sucesso do biomaterial.



Figura 2.1.3 - Posicionamento de uma prótese de quadril (Ciro Laia)

Ao desenvolver-se implantes que ofereçam grande eficiência e sofisticação, deve-se considerar sua incorporação ou sua participação ativa nas reações interfaciais com os tecidos. Esse é o principal aspecto do assunto chamado Biocompatibilidade.

A biocompatibilidade pode ser definida, segundo Williams, como a habilidade de um material, que quando em contato com o meio biológico, deve ter um desempenho satisfatório numa aplicação específica. Dentre os fatores considerados, deve-se ter a interação do material com os processos biológicos no local da cirurgia. Quando a reação do sistema vivo à presença de um material e a resposta do material ao sistema vivo são conhecidos, um julgamento final pode ser feito que leva à aceitação ou rejeição do material. Esse requisito, apesar de não qualificar um material, aumenta a confiança no seu uso em aplicações médicas (Williams, 1990).

Artroplastia moderna de quadril vem sendo realizada com próteses confeccionadas em aço inoxidável, liga cobalto-cromo-molibdênio (Co-Cr-Mo), ligas de titânio (Ti-6Al-4V ou Ti-6Al-7Nb) e, em casos muito limitados, compósitos de baixo módulo de elasticidade. Existe um amplo número de publicações teóricas e clínicas que suportam as ligas de titânio como material de escolha para hastes de implantes usados sem cimentos, baseado em sua excelente resistência à corrosão em meios fisiológicos, combinada com um excepcional grau de biocompatibilidade. Além disso, uma importante vantagem das ligas de titânio sobre as de cobalto-cromo-molibdênio

é seu baixo módulo de elasticidade. Isso faz com que não apenas a prótese sofra influência da carga aplicada quando em serviço, diminuindo a proteção sobre o tecido ósseo vizinho favorecendo, desta forma, o remodelamento ósseo do fêmur. Esse efeito é mais significativo com hastes menores usadas na primeira cirurgia, mas persiste mesmo depois de implantadas hastes mais longas em cirurgias de revisão. Ligas como Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb têm sido as escolhidas para utilização com revestimento de haste de próteses ortopédicas, com hidroxiapatita. O desenho da prótese, diâmetro da haste, a composição do metal e aplicação de revestimento poroso, são parâmetros extremamente importantes na resposta do tecido ósseo (Head, 1995).

2.2 Próteses Ortopédicas de Quadril

Um implante típico de quadril, consiste em uma haste de liga de titânio revestida de hidroxiapatita, com a cabeça do fêmur confeccionada em zircônia estabilizada, alumina ou liga de cobalto-cromo e com acetábulo em polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE), como pode ser visto na Figura 2.2.1. Todas estas três classes de materiais podem estar envolvidas na confecção de um sistema altamente eficiente de prótese de quadril (Black, 1988).

O módulo de elasticidade das ligas de titânio são aproximadamente metade do das ligas de cobalto, que por sua vez, são maiores do que o módulo de elasticidade do osso. A utilização de ligas de titânio permite ao cirurgião preservar a proteção ao tecido ósseo, inferior a 40% que é considerado o limite para início de reabsorção óssea, particularmente quando implantes de tamanho intermediário são usados. A tabela 2.1.1 mostra as propriedades mecânicas do osso cortical.

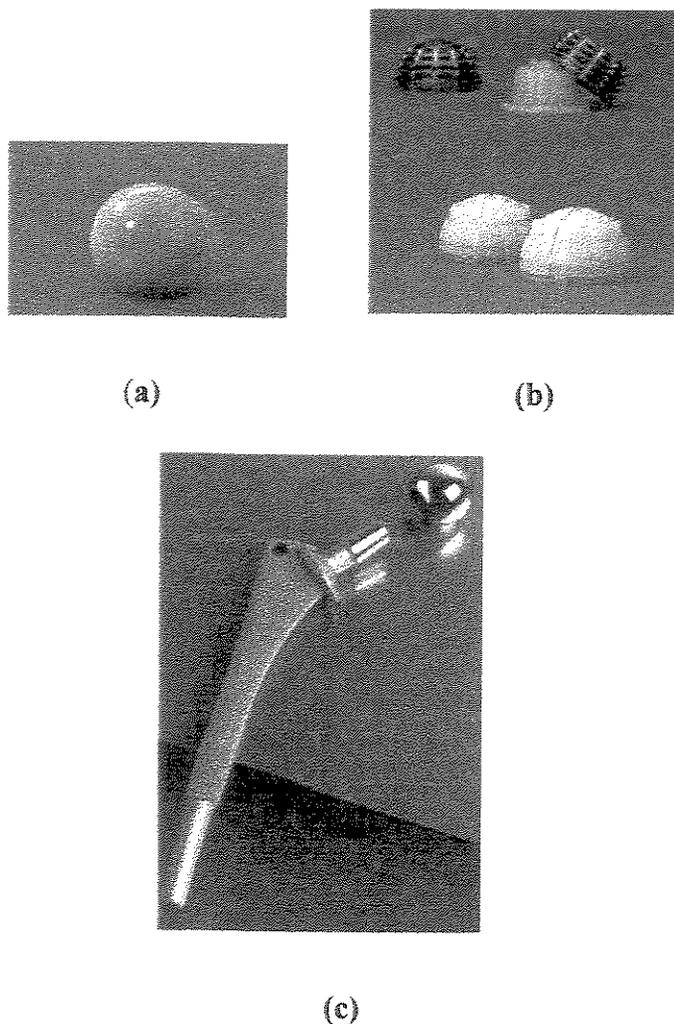


Figura 2.2.1 - Componentes de uma prótese total de quadril atual: (a) cabeça de fêmur em Zircônia, (b) componente acetabular em UHMWPE e (c) haste em liga de titânio revestida de hidroxiapatita para fixação biológica. (DePuy e WALDEMAR LINK)

Um benefício adicional de implantes de ligas de titânio revestidas, é a baixa incidência de dor. Imagina-se ser devido ao movimento relativo da extremidade não fixa da haste.

Existem registros *in vivo* que constataam a superioridade das ligas de titânio como substrato para crescimento ósseo, como mostra o trabalho de Head, 1995. Esse efeito é ainda mais notável quando um revestimento de hidroxiapatita é aplicado em parte da haste. Muitas pesquisas mostram que após a morte do paciente, as próteses retiradas tiveram crescimento ósseo diretamente sobre a liga de titânio, dificultando sua remoção.

Tabela 2.1.1 – Propriedades Mecânicas do osso cortical (Lereim, 1988 e Zavaglia, 1993)

Resistência Mecânica (MPa)	
Modo de Carregamento Longitudinal	
Tração	133
Compressão	193
Cisalhamento	68
Modo de Carregamento Transversal	
Tração	51
Compressão	153
Módulo de Elasticidade (GPa)	
Longitudinal	17,0
Transversal	11,5
Cisalhamento	3,3

Embora as ligas de titânio sejam imperfeitas, são a melhor escolha na atualidade, para utilização em próteses ortopédicas (Head, 1995).

A resistência que é requerida de um implante para junta de quadril, proíbe o uso de uma prótese totalmente porosa. Portanto, a maior parte das técnicas aplicadas em implantes porosos têm sido concentradas na produção de próteses metálicas revestidas por superfícies porosas. As técnicas mais comuns atualmente usadas para produção de tais superfícies são: sinterização, difusão e aspensão térmica.

Sinterização é um processo a alta temperatura que permite ligação entre partícula-partícula e partícula-substrato em pontos de contato. Revestimentos porosos para implantes confeccionados em ligas de cobalto ou titânio podem ser obtidos por esta técnica. No entanto, o processo de sinterização baixa a resistência à fadiga (de 20 a 40%), de um implante em ambos os materiais, por redistribuição de carbono na ligas de cobalto e criação de trincas nos pontos de contato nas ligas de titânio. Outro problema em potencial com o processo de sinterização é que o substrato da haste, na região na qual o revestimento poroso não está sendo aplicado, incluindo o

pequeno diâmetro do pescoço, também sofre uma redução de resistência mecânica devido à transformação de fase.

Difusão é um processo onde se emprega temperatura em combinação com pressão, na manufatura de superfícies porosas de titânio, em forma de fibras. A facilidade de criação de trincas nesta técnica também diminui a resistência à fadiga do implante. Por essa razão, a superfície porosa não pode ser aplicada em áreas de altas tensões, exatamente nas regiões das próteses de quadril onde era aplicada essa técnica há alguns anos atrás.

Aspersão térmica por plasma envolve fusão total ou parcial de partículas em uma chama e a projeção dessas partículas em um substrato, através de um gás de arraste. Essa técnica cria superfícies bem texturizadas, mas produz porosidade menos interconectada do que as conseguidas em revestimentos obtidos por sinterização e difusão.

Utilizando um modelo cerâmico, alguns autores determinaram que um tamanho mínimo de poro de $100\mu\text{m}$ é necessário para que ocorra crescimento ósseo. Implantes com tamanho dos poros variando entre 400 a $800\mu\text{m}$ tiveram maior resposta à fixação do que os variando entre 50 a $400\mu\text{m}$. Através desses estudos, levando-se em conta o aumento da fragilidade do revestimento com o aumento do tamanho de poro, concluiu-se que a melhor faixa de tamanho dos poros, está entre 100 e $400\mu\text{m}$ (Callaghan, 1992 e Ratner, 1996).

A preocupação em relação ao uso de revestimentos de fosfato cálcico, para a melhora no crescimento ósseo, tem sido direcionada à adequação da resistência à adesão na interface substrato-revestimento, na caracterização da estrutura cristalina e na caracterização do processo reparativo que ocorre quando agentes promotores são substituídos pelo tecido hospedeiro. Se a resistência à adesão entre o substrato e o revestimento é inadequada, partículas podem ser liberadas na junta, criando um tecido fibroso ao redor da prótese. Quando esse tecido é formado, a estabilidade da interface prótese-tecido ósseo fica comprometida.

Estudos em próteses retiradas em procedimentos de revisão ou em necrópsias são importantes para a validação de resultados obtidos na utilização de vários animais, no

entendimento dos mecanismos de fixação biológica e no subsequente remodelamento ósseo. As técnicas usadas para análises, a seleção de pacientes e o desenho dos implantes podem contribuir para a grande diferença nos resultados observados. Além disso, exceto para implantes retirados de cadáveres, as próteses recuperadas foram de pacientes onde o implante falhou.

Próteses recuperadas que tiveram aplicação de material poroso (HA), demonstraram excelente ligação com tecido ósseo, com muito pouca ou nenhuma área de reabsorção óssea ou de delaminação do revestimento. Essas próteses recuperadas também forneceram informações em relação ao mecanismo de falhas das próteses revestidas por material poroso.

Apenas através de um acompanhamento clínico por longo tempo, o comportamento de uma prótese em serviço pode ser avaliado. Ao invés de questionar-se sobre a utilização de um cimento, é mais apropriado questionar-se quando um cimento pode ser usado e quando não pode.

Vantagens e desvantagens podem ser argumentadas tanto para próteses cimentadas como para não cimentadas. A vantagem da fixação biológica é sua longevidade em potencial. Em qualquer acompanhamento por longo tempo em próteses cimentadas, perda progressiva de tecido ósseo é observada. Estudos recentes de absorção óssea ao redor de algumas próteses cimentadas têm aumentado o interesse no potencial dos debrís, seja de metal ou polímero, em iniciar perda óssea e causar falha da prótese. Adicionalmente, o tamanho da partícula sólida, mais do que o material, deve ser um importante mediador na resposta do tecido ósseo.

Para tornar válida a comparação entre fixação biológica e polimérica, foi necessário estabelecer-se parâmetros para medida do sucesso e falha das próteses. Investigadores propuseram uma classificação qualitativa ao invés de quantitativa de parâmetros clínicos como dor, nível de trabalho, habilidade de caminhar e satisfação do paciente com o procedimento. Em adição, propuseram a avaliação do desvio da posição dos componentes protéticos, como uma medida de falha (Callaghan, 1992).

Os resultados da revisão em próteses de quadril cimentados não são encorajadores. Em dois ou cinco anos após a revisão, grandes complicações e perdas foram registradas.

Acompanhamentos clínicos têm mostrado falhas mecânicas em cerca de 29% dos pacientes em oito anos. A segunda revisão tem falha de 50% em três anos. Esse problema é atribuído à pobre qualidade do osso e à sua incapacidade de adesão adequada ao cimento. Estudos têm demonstrado uma redução em 79% na resistência mecânica da interface tecido ósseo-cimento após a primeira revisão (Callaghan, 1992) (Santavirta, 1992).

O reconhecimento da alta taxa de falha de próteses de quadril cimentadas, especialmente em pacientes mais jovens, assim como a demonstração da habilidade de crescimento ósseo em superfícies porosas, levaram ao uso de próteses com superfícies porosas, primeiro na porção femural e depois no acetábulo. Os resultados em pacientes jovens são bons ou excelentes na maioria dos casos e, com raras exceções, com falhas nos próprios componentes femurais, a fixação permanece estável. O desafio para as próteses não-cimentadas para o futuro, será determinar os fatores técnicos e de formato necessários para diminuir a incidência de dor. Em adição, a incidência de fraturas femurais ocorrendo durante a inserção da prótese e a durabilidade da interface porosa necessita ser monitorada (Callaghan, 1992).

Osteoblastos são ativados por intensa reação macrofágica e, esta reação, pode preceder a instabilidade mecânica que é a principal causa da perda da prótese. Macrófagos são estimulados por partículas liberadas de polietileno e polimetacrilato de metila. No citoplasma dos macrófagos, em próteses cimentadas, foram encontradas pequenas partículas de polimetacrilato de metila e polietileno.

Alguns autores, em 1987, encontraram uma quantidade consideravelmente menor de macrófagos ao redor de próteses não cimentadas comparativamente às cimentadas. Titânio, que é relativamente inerte, libera partículas sob condições de carregamento cíclico, podendo acelerar uma reação a um corpo estranho. Outro dado interessante foi a completa ausência de alumínio e vanádio, ambos presentes nas ligas de titânio, em tecidos ao redor da prótese, o que provavelmente foi devido às diferentes solubilidades desses metais. Alumínio é mais solúvel do que titânio e pode ter sido transportado para longe da região da prótese.

Alguns pesquisadores analisaram a resposta do tecido ao polimetacrilato de metila e encontraram reações adversas, as quais chamaram de doença do cimento. Necrose do osso e da medula óssea causada pela inserção de uma prótese cimentada inclui deficiência mecânica, trauma químico (resultante de partículas de monômeros e aditivos) e trauma térmico devido à polimerização do cimento (Santavirta, 1992).

Em relação à componentes cerâmicos, os tecidos retirados de próteses em revisão, mostraram que o desgaste da cerâmica ocorreu com liberação de partículas muito pequenas, em uma faixa de 1 a 3 μ m, que são coletadas pelos macrófagos e transportadas aos vasos linfáticos, sendo isso um sinal positivo de resposta orgânica.

Em conclusão, os autores afirmaram que em mais de 15 anos de acompanhamento, a combinação cerâmico-cerâmico superou as expectativas de baixo desgaste e realmente permitiu a implantação em pacientes jovens com severa destruição de articulação de quadril. A introdução de materiais cerâmicos e a técnica de aumento de superfície para ancoragem do tecido ósseo, têm conseguido vários seguidores e parece ser o melhor método para próteses de quadril em pacientes jovens, bem como em pacientes mais velhos com boas condições ósseas (Mittelmeier, 1991).

A prótese de quadril é um corpo estranho, e a resposta do tecido hospedeiro, inclui processo adaptativo e reativo. Tecidos traumatizados pela inserção de um material estranho, têm sua defesa alterada e produzem uma superfície propícia à colonização de bactérias. A deficiência no combate às bactérias é causada pela exaustão de macrófagos provocada pela prévia absorção de partículas de polimetacrilato de metila, polietileno de ultra alto peso molecular e debris metálicos. As superfícies dos corpos estranhos tornam-se susceptíveis e são rapidamente colonizados por bactérias. O processo de colonização é dirigido pela tendência natural das bactérias em aderirem-se em superfícies inanimadas e destruir tecidos. Em tecidos saudáveis, colônias transientes de bactérias são geralmente eliminadas pelo mecanismo de defesa normal do organismo, a menos que o nível de microorganismos tenha ultrapassado o limite, o mecanismo de defesa esteja enfraquecido ou os tecidos estejam traumatizados. Portanto, o primeiro passo para a infecção de biomateriais e destruição de tecidos é a adesão de bactérias em suas superfícies.

Infecção em próteses são geralmente resistentes à antibióticos e sempre requerem a remoção do implante antes de sua total erradicação (Santavirta, 1992).

O fator mais importante na obtenção de resultados ótimos após uma artroplastia, pode ser a habilidade em determinar-se quando usar uma prótese cimentada ou não, ao invés de utilizar-se apenas um tipo de fixação em todos os pacientes (Callaghan, 1992).

Pode-se concluir que, ao contrário das próteses não cimentadas, a perda em próteses cimentadas é acompanhada por uma destruição severa do tecido ósseo, tornando a revisão muito difícil ou impossível (Mittelmeier, 1991).

2.3 Hidroxiapatita (HA)

O nome “apatitas” é dado a um grupo de sólidos caracterizados pela fórmula química $M_{10}(XO_4)_6Z_2$. Cerâmicas bioativas como as apatitas, não apenas interagem com o tecido pela estimulação da osseointegração, ou seja, incorporação do implante ao tecido ósseo, mas, algumas vezes, é reabsorvida e transformada em tecido ósseo calcificado (Heimann, 1997).

Hidroxiapatita (HA), $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, um sal duplo de fosfato tricálcico e hidróxido de cálcio e uma fluorapatita naturalmente isomorfa, $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$, é um membro de uma grande família de substâncias isomorfos. São os principais constituintes inorgânicos dos tecidos ósseos humanos e por isso, tornaram-se objetos de incansáveis investigações biológicas e físico-químicas (Narasaraju, 1996). A Figura 2.3.1 mostra um padrão de raios-X de HA sintética e retirada do tecido ósseo humano.

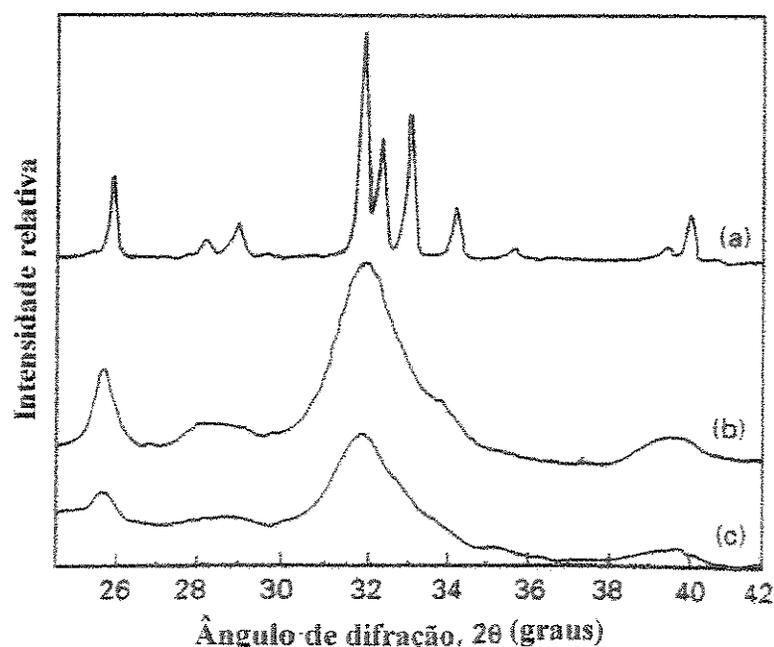


Figura 2.3.1 - Padrões de difração de raios-X de hidroxiapatita: (a) amostra sintética cristalina, (b) amostra sintética amorfa e (c) obtida do osso humano. (Narasaraju, 1996)

Quando o material poroso, em uma prótese, é um metal, o aumento em área superficial pode favorecer um foco de corrosão do implante e perda de íons metálicos dentro dos tecidos. Isto pode ser evitado pelo uso de um biomaterial cerâmico, como revestimento do implante metálico. Partículas de hidroxiapatita (HA), geralmente aplicadas para este fim, são mostradas na fotomicrografia da Figura 2.3.2. Um número grande de poros em qualquer material prejudica sua resistência mecânica. Este problema pode ser resolvido quando o material poroso é utilizado como revestimento, sem nenhuma função estrutural (Ratner, 1996).

Esses materiais cerâmicos vêm sendo usados na forma de revestimento em partes metálicas de próteses ortopédicas, como mostra a fotografia da Figura 2.3.3, criando um composto com um forte substrato metálico proporcionando resistência mecânica, e um revestimento poroso bioativo de hidroxiapatita (HA) ou fosfato tricálcico (TCP), com a função de osseointegração e consequente fixação biológica (Heimann, 1997).

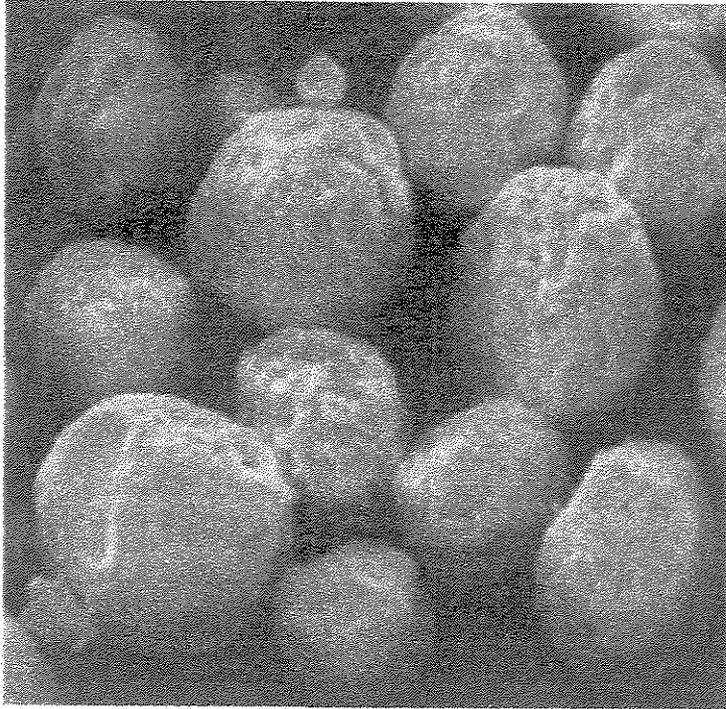


Figura 2.3.2 – Fotomicrografia de partículas de HA como fornecidas. (WU)

A estabilidade das diferentes fases das cerâmicas de cálcio e fosfato depende consideravelmente da temperatura e da presença de água, seja durante o processamento ou durante serviço. Na temperatura do corpo, apenas duas cerâmicas de cálcio e fosfato são estáveis quando em contato com os fluidos biológicos. Em um pH menor do que 4,2, a fase estável é $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (fosfato dicálcico, C_2P), enquanto que em pH maior ou igual a 4,2, a fase estável é $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (hidroxiapatita). Em temperaturas maiores, outras fases como $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (β -fosfato tricálcico, C_3P ou TCP) e $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ (fosfato tetracálcico, tetrCP) estão presentes. As fases de alta temperatura, desidratadas de fosfato cálcico interagem com os fluidos do corpo a 37°C para formar HA.

A reabsorção ou biodegradação de cerâmicas de fosfato cálcico é causada basicamente por três fatores: dissolução físicoquímica, que depende do produto de solubilidade do material e do pH local do meio; degradação física em pequenas partículas como resultado de ataque químico preferencial em limites de grão e fatores biológicos como fagócitos, que causam uma diminuição do pH local.

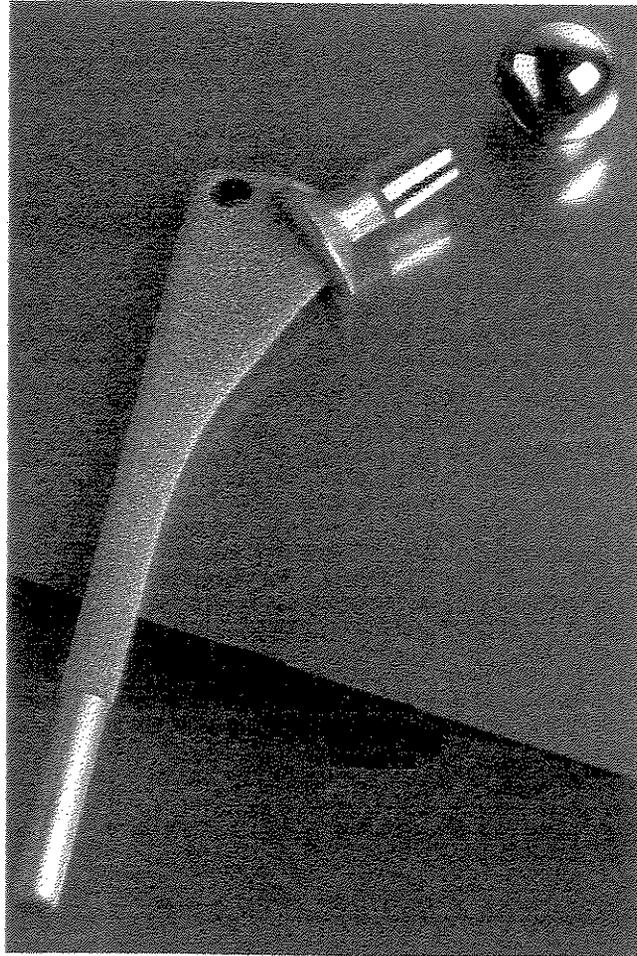
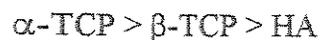


Figura 2.3.3 - Componente femural com haste parcialmente revestida em hidroxiapatita para fixação biológica. (DePuy)

Todas as cerâmicas de fosfato cálcico são biodegradáveis variando em grau na seguinte ordem:



A taxa de biodegradação aumenta com a área superficial (pós > sólidos porosos > sólido denso), decréscimo de cristalinidade, decréscimo da perfeição cristalina, decréscimo de tamanho de grão e existência de substituições iônicas na HA.

Revestimentos aplicados através de aspersão por plasma constituem o estado da arte para otimização da integração biológica de implantes. Hidroxiapatita (HA) e Fluorapatita (FA;

$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$) podem ser aplicadas por esta técnica. FA não se decompõe facilmente na temperatura da chama de plasma e apresenta uma alta cristalinidade, o que espera-se reduzir o risco de reabsorção prematura. Ao contrário, HA, tende a formar fosfato tricálcico (TCP) e/ou fosfato tetracálcico (tetrCP) por decomposição térmica. Porém, estudos histológicos têm mostrado que FA, ao contrário da HA, é intensamente atacada por tecidos macios e o crescimento do tecido ósseo nos poros da FA, não é tão eficiente quanto nos poros da HA.

A alta temperatura da chama de plasma promove, mesmo durante um curto período de tempo de residência das partículas de HA, em sua porção mais quente, uma notável decomposição em TCP, tetrCP ou mesmo em CaO não biocompatível.

Como a decomposição da HA é lenta ao redor de 1300°C , pode ser fundida sem perda significativa de água durante o processo de aspersão. Este revestimento possui uma grande quantidade de material amorfo (fosfato cálcico) produzido durante o rápido resfriamento das partículas superaquecidas (Heimann, 1997).

HA estequiométrica contém 39,9 % em peso de Ca, 18,5% em peso de P e 3,38% em peso de OH. A razão atômica Ca/P é 1,67. O constituinte mineral dos tecidos duros não contém apenas íons Ca, PO_4 e OH, mas também pequenas quantidades de CO_3 , Mg, Na, ou traços de elementos como F e Cl.

Um primeiro exemplo dessas variações estruturais, pertence ao conteúdo de CO_3 . Quanto maior a porcentagem de CO_3 incorporado na apatita biológica, maior sua atividade metabólica. Similarmente, existe um efeito na razão Ca/P. A razão aumenta da região mais ativa para a menos ativa. Na região menos ativa, a razão é tipicamente 1,66. Substituição de Flúor em HA, muda a estrutura de monoclinica para hexagonal e afeta a difusão, diminuindo a reatividade e, presumivelmente, a solubilidade das apatitas.

O mineral constituinte das áreas mais ativas do corpo humano (tecidos ósseos) é muito pouco cristalino ou até amorfo, enquanto que o mineral constituinte de áreas menos ativas (esmaltes) é mais cristalino.

substrato preparado para formar um depósito. O material de revestimento pode estar na forma de pó, bastão ou arame. A pistola do equipamento gera o calor necessário utilizando a combustão de gases ou arco elétrico. À medida em que o material é aquecido, transforma-se para um estado plástico ou fundido, e é acelerado por um gás comprimido. O fluxo de partículas é direcionado para a superfície a ser revestida, o substrato. As partículas atingem em alta velocidade a superfície, achatam-se e formam camadas que conformam-se e aderem-se às irregularidades da superfície preparada e umas às outras. Gradualmente essas camadas vão esfriando e construindo uma estrutura lamelar, formando o revestimento, como mostra esquematicamente a Figura 2.4.1.

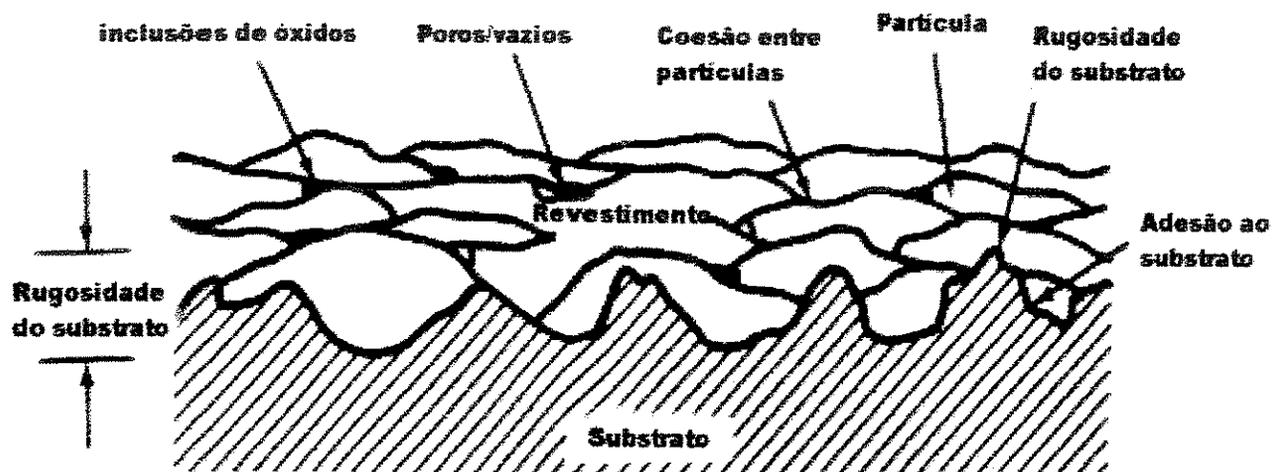


Figura 2.4.1– Ilustração de uma seção transversal da estrutura lamelar formada por aspersão térmica, mostrando óxidos e inclusões. (AWS)

Depósitos por aspersão térmica possuem resistência à compressão maior do que à tração e geralmente de três a quatro vezes maior do que a resistência coesiva. Resistência à compressão é importante quando a peça é submetida à flexão. Os depósitos, no entanto, não fraturam quando são repentinamente submetidos à cargas compressivas. Esses revestimentos são usados para aumentar a resistência ao desgaste de substratos moles, aumentar a resistência à corrosão ou como barreira térmica. São geralmente mais resistentes ao desgaste do que os materiais dos quais são formados. Essa maior resistência é creditada à taxa de resfriamento das partículas, à estrutura resultante e à porosidade. A porosidade permite a formação de um filme de lubrificante e seus

poros seguram os debrís formados durante o processo de desgaste, deixando as superfícies em contato livres desses materiais.

O sucesso na utilização do processo de aspersão térmica está intimamente relacionado com a atenção aos procedimentos específicos de cada processo. Qualquer desvio dos padrões para uma determinada aplicação, causará resultados completamente irreais e inesperados.

Os materiais envolvidos no processo são classificados como substrato e revestimento. Substratos sobre os quais os revestimentos são aplicados incluem metais, óxidos, cerâmicos, vidros e a maioria dos plásticos.

A preparação do substrato antes da aplicação é necessária para qualquer processo de aspersão térmica e é basicamente o mesmo para cada processo. As duas etapas principais são: limpeza da superfície para eliminar contaminantes, que irão inibir a aderência do revestimento sobre o substrato e promoção de irregularidades ou asperezas sobre o substrato, aumentando a área superficial e melhorando a adesão.

A preparação da superfície do substrato é a etapa mais crítica na operação de aspersão térmica. A qualidade na adesão do revestimento está diretamente relacionada à limpeza e à rugosidade dessa superfície.

O calor da aspersão não remove os contaminantes como óxidos, graxas, óleos e tintas e estes podem inibir consideravelmente a adesão. Após a remoção de todas essas impurezas, a limpeza deve ser mantida até que a aplicação tenha sido completada. Vapor quente é um método comum, econômico e eficiente para a remoção de contaminantes orgânicos. As peças devem ser mantidas em contato com o vapor de 15 a 30 minutos para garantir a remoção de óleo de poros e interstícios. Se as peças são muito grandes para utilização de vapor, limpeza com imersão em soluções detergentes quentes, ou limpeza manual com solvente livre de óleo, pode ser utilizada.

Após a limpeza, muitos métodos podem ser utilizados para formar uma superfície rugosa sobre a qual o revestimento irá aderir. Rugosidade apropriada é tão importante quanto a limpeza.

Durante a aspersão térmica, as partículas amolecidas ou fundidas do revestimento formam lâminas, sob impacto, sobre a superfície do substrato. As lâminas, à medida em que se resfriam e endurecem, aderem à superfície que deve estar propícia para a ancoragem mecânica.

Uma superfície rugosa fortalece tanto o revestimento quanto a adesão, promove tensões superficiais compressivas, entrelaça as camadas do revestimento e aumenta a área superficial. O grau de rugosidade requerido para produzir um bom revestimento, depende do material a ser aplicado, do processo, e das condições de serviço da peça acabada.

A rugosidade superficial (R_a) adequada para a maioria dos revestimentos por aspersão é de $2,5\mu\text{m}$ a $13\mu\text{m}$. Para algumas aplicações críticas, especialmente sobre peças de metal muito finas, pode ser necessário uma rugosidade de $1,3\mu\text{m}$. A resistência à adesão geralmente aumenta com a rugosidade superficial, embora a taxa de melhora da adesão comece a diminuir a partir dos $10\mu\text{m}$. A melhor adesão está associada com a dimensão da rugosidade comparável a $\frac{3}{4}$ do diâmetro das partículas do revestimento.

Além das condições de operação relacionadas ao processo de aspersão térmica, as características do material de revestimento devem ser consideradas, especialmente em materiais particulados. Tamanho de partícula, forma, massa específica e conteúdo de óxidos, contribuem para a qualidade do produto final. A temperatura de fusão e de vaporização do material de revestimento são importantes porque restringem a utilização do material e determinam as condições do processo. O critério básico é que as partículas devem fundir-se completamente sem excessiva vaporização, e permanecerem fundidas até atingirem o substrato. Embora partículas menores assegurem completa fusão, existem sérias dificuldades em injetar-se partículas menores do que $5\mu\text{m}$. (AWS, 1985).

O processo de aspersão por plasma consiste na introdução de partículas sólidas em um jato de plasma para acelerá-las e fundi-las para formar um revestimento de estrutura lamelar em um substrato sólido, situado a poucos centímetros da chama. Quase todo material que pode ser fundido sem evaporação ou decomposição excessivas, pode ser usado para formar o revestimento. A produção de um depósito denso e altamente resistente depende de que:

- Uma grande fração do pó ejetado seja aquecido até a fusão antes de atingir o substrato ou as camadas previamente depositadas;
- Além de estarem em um estado fundido, as partículas tenham velocidades suficientes para espalharem-se e fluírem nas irregularidades das camadas previamente depositadas;
- Aconteça uma forte ligação interpartículas e partícula-substrato;
- Um bom controle da distribuição de tensões residuais seja obtido com um resfriamento apropriado do depósito durante o processo (Fauchais, 1989).

Embora existam algumas similaridades entre fluidos comuns e plasmas, calor e quantidade de movimento transferidos entre plasma e partículas são muito mais complexos, devido à presença de partículas carregadas, reações químicas e gradientes de calor abruptos, que são característicos de plasmas.

Nos sistemas de aspersão por plasma com alimentação externa de pó, o gradiente de velocidade da chama de plasma de alta energia, restringe a entrada de partículas pequenas na zona quente. Portanto, algumas partículas são transportadas na periferia do jato e não fundem o suficiente antes do impacto. Além disso, partículas pequenas resfriam-se rapidamente e podem solidificar-se parcialmente antes do impacto. Apenas as partículas apropriadamente alinhadas fundem-se completamente. Através deste processo, consegue-se revestimentos com espessuras de 50 μm ou mais. (Fauchais, 1989) (AWS, 1985).

Alguns modelos simplificados têm sido propostos para descrever a fusão das partículas sólidas no gás aquecido efluente. Parâmetros referentes ao material como o coeficiente de transferência de calor, condutibilidade térmica, e temperatura de fusão, têm sido combinados em equações para dinâmica de fluxo gasoso e condução térmica:

$$\frac{S(K \Delta T)_{\text{efluente}}^2}{V\mu} \geq \frac{\dot{L}^2 \dot{D}^2}{16\rho} \quad (2.4.1)$$

onde:

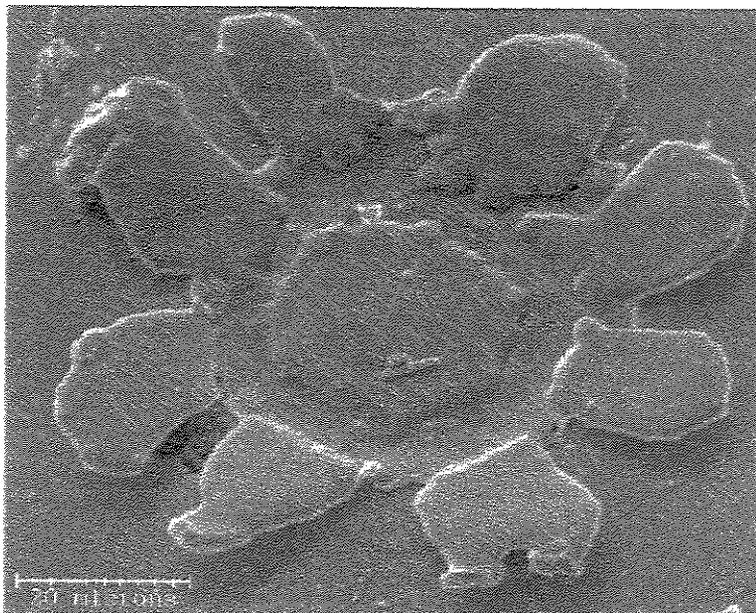


Figura 2.4.2 – Partícula ejetada por aspersão por plasma. A distância de aplicação foi maior do que a adequada. A partícula solidificou-se antes de espalhar-se. (Washington University)

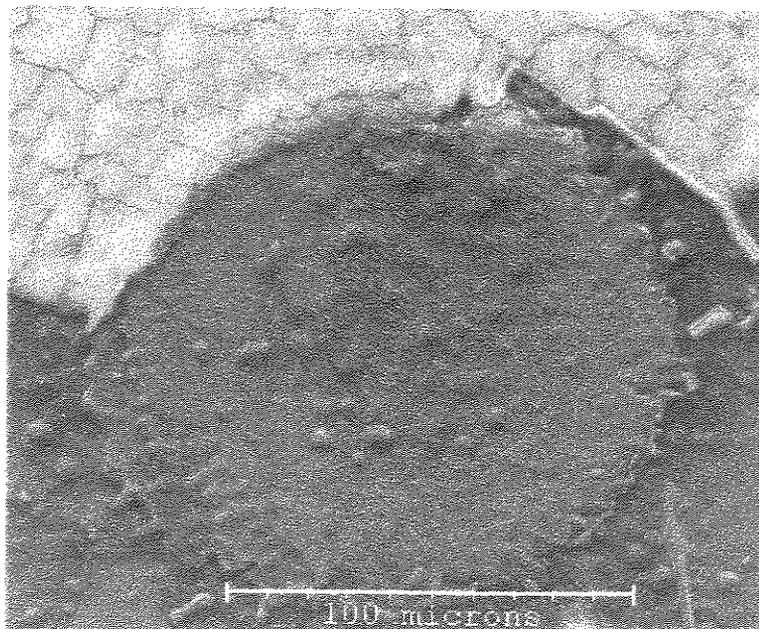


Figura 2.4.3 – Partícula ejetada por aspersão por plasma. A partícula começou a solidificar-se quando ainda em trânsito no jato de plasma. (Washington University)

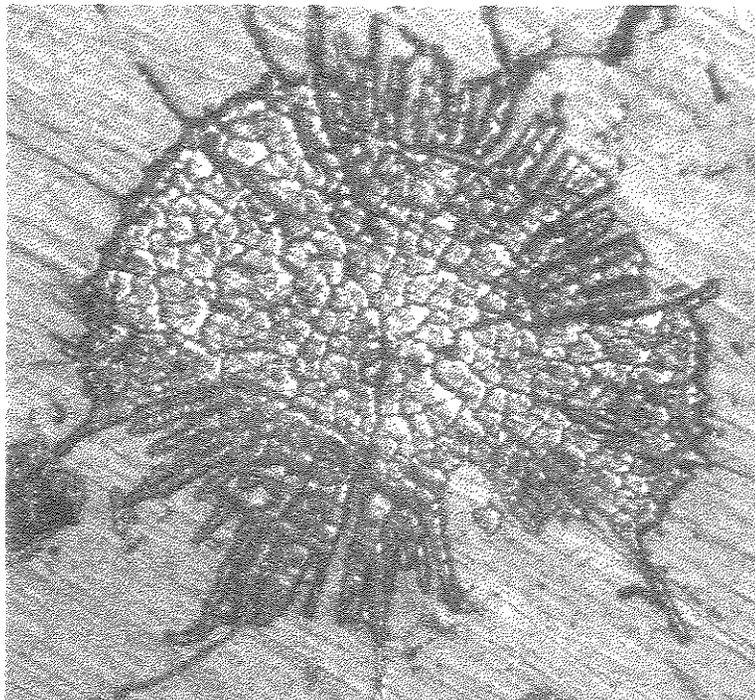


Figura 2.4.4 – Ilustração da aparência de uma partícula atingindo um substrato após ejeção em uma distância adequada entre a pistola e o substrato. (Washington University)

Revestimentos aplicados ao ar têm uma mistura heterogênea de inclusões e porosidade. O depósito adere-se ao substrato por forças de adesão e a ele mesmo por forças coesivas (AWS, 1985).

2.4.2 *Aspersão por Plasma*

Aspersão por plasma é o mais flexível de todos os processos de aspersão térmica, desde que pode desenvolver energia suficiente para fundir qualquer material, tornando sua aplicação ilimitada. A Figura 2.4.5 ilustra uma aplicação de revestimento cerâmico, através da técnica de aspersão por plasma.

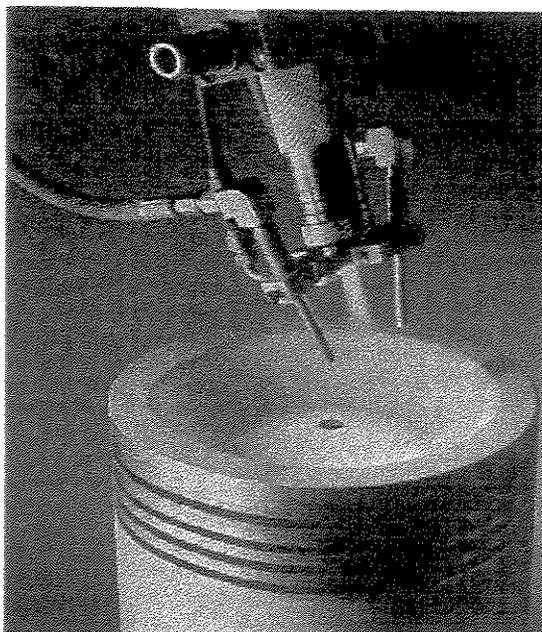


Figura 2.4.5 – Processo de aspersão por plasma para revestimento cerâmico em um pistão, para aumento de resistência à corrosão e, conseqüentemente, melhora na eficiência de combustão. (Valenti, 1993)

A pistola de plasma, cujo esquema é mostrado na Figura 2.4.6, contém um cátodo (eletrodo) e um anodo (bico) separados por um pequeno espaço, formando um câmara entre os dois. Uma corrente contínua é aplicada ao cátodo que gera um arco elétrico com o anodo. Ao mesmo tempo, gases atravessam a câmara. O arco elétrico é potente o suficiente para arrancar os elétrons dos gases e um estado da matéria conhecido como plasma é formado. Quando o plasma, instável deixa a pistola, recombina-se para formar as moléculas dos gases originais e energia térmica é liberada. Neste ponto, a temperatura pode alcançar valores entre 6600 e 16600°C, que excede a temperatura da superfície do Sol. O pó é introduzido no plasma, fundido, e ejetado em direção ao substrato em alta velocidade (200 a 300 m/s) formando com este, imediatamente, uma ligação mecânica.

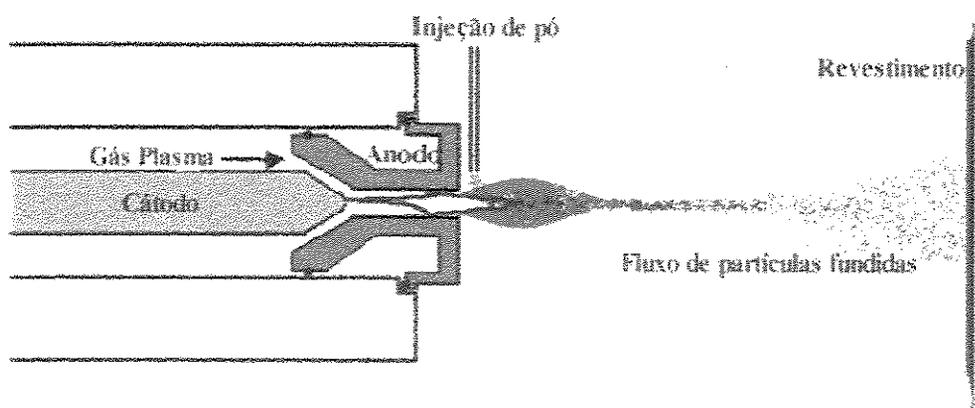


Figura 2.4.6 – Esquema de uma pistola para aspersão por plasma.

O revestimento pode ser aplicado manualmente, como mostra a Figura 2.4.7 ou, quando alta precisão é requerida, por um sistema computadorizado. O revestimento é aplicado em finas camadas até que a espessura desejada é alcançada. A peça pode sofrer algum tratamento posterior à aplicação, como polimento, tratamento térmico, selagem, ou outro processo para desenvolver propriedades superficiais especiais (Mychael, 1993).



Figura 2.4.7 – Câmara de aplicação para o processo de aspersão por plasma.

A quantidade de calor, temperatura, e velocidade do jato de plasma são controlados pelo tipo do bico, a corrente do arco, a razão da mistura de gases e a taxa do fluxo de gases (AWS, 1985).

O arco opera com alimentação direta de uma fonte de energia. A potência elétrica do arco é governada por uma unidade de controle que também regula o fluxo de gás plasma e da água de

refrigeração e a sequência desses elementos para permitir o perfeito funcionamento do equipamento.

Aumentando a potência do plasma a largura do jato e a velocidade do plasma aumentam e, portanto, o tempo de residência das partículas diminui (FAUCHAIS, 1989).

Nitrogênio ou Argônio é usado como gás primário e um segundo gás, hidrogênio ou hélio, pode ser adicionado para aumentar a quantidade de calor e a velocidade do plasma (AWS, 1985). A Figura 2.4.8 mostra um esquema dos componentes necessários para um equipamento de aspersão por plasma.

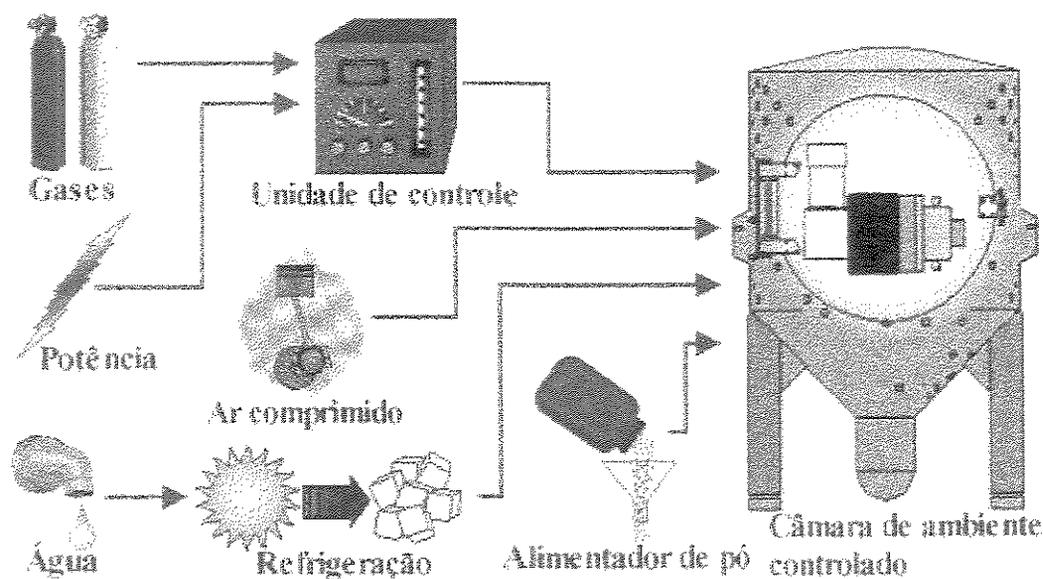


Figura 2.4.8 – Esquema do funcionamento de um sistema de aspersão por plasma.
(SULTZER METCO CO.)

Como o fluxo de cada um dos gases e a corrente aplicada podem ser monitorados, pode-se obter revestimentos reproduzíveis e previsíveis. Além disso, o ângulo sob o qual o material de revestimento é ejetado no gás, bem como a distância entre a pistola e o substrato, podem também ser controlados. Todas essas facilidades fornecem um alto grau de flexibilidade para determinar parâmetros de aspersão apropriados com uma grande faixa de temperatura de fusão. A distância

da pistola ao substrato e resfriamento deste (geralmente através de jatos de ar), mantém a temperatura da peça a ser revestida entre 38 e 260°C.

Uma aplicação em atmosfera inerte oferece a possibilidade de melhora da qualidade do revestimento e resistência à adesão. Os benefícios imediatos são controle de temperatura do substrato e da atmosfera de trabalho e mínimas alterações químicas no material de revestimento, levando a um controle mais adequado da composição e morfologia do mesmo. Isso é demonstrado pela grande homogeneidade estrutural, ausência de óxidos, melhora na dureza, espessura controlada e eficiência do depósito.

Uma forma de alcançar alguma melhora na qualidade da aplicação sem tanto investimento para construção de uma câmara, é aplicar uma corrente de gás inerte sobre a peça a ser depositada durante o processo, diminuindo assim, a quantidade de gás oxidante em contato com o substrato (AWS, 1985).

Este processo apresenta alguns parâmetros variáveis que se ajustam às necessidades do processo de deposição como mistura de gases do plasma, voltagem, distância de aplicação, velocidade de partícula, deslocamento vertical e horizontal da pistola, potência, amperagem, ângulo de projeção, rugosidade superficial do substrato, temperatura do substrato, tamanho de partícula e vazão do pó.

A versatilidade do processo de aspersão por plasma, permite uma liberdade de aplicação em várias geometrias, melhorando as propriedades superficiais de acordo com a necessidade do usuário (Mychael, 1993).

As vantagens específicas de deposição de filmes por aspersão por plasma para aplicações em biomateriais são:

1. São conformáveis, ou seja, geometrias complexas podem ser tratadas.
2. Filmes poliméricos podem ser depositados em quase todos os substratos sólidos. Outras tecnologias de modificação superficial, dependem da natureza química do substrato.

3. Apresentam boa adesão ao substrato. A natureza energética dos gases do plasma podem induzir difusão e reação entre o filme de revestimento e o substrato.
4. Camadas depositadas por plasma apresentam baixo nível de formação de debris e também protegem o substrato de liberar tais partículas.
5. Esses filmes são facilmente preparados. Uma vez que o equipamento esteja instalado e calibrado para uma determinada deposição, tratamentos adicionais são simples e rápidos (AWS, 1985).
6. O processo é a seco, tornando a manufatura bem mais rápido em relação aos processos em meios úmidos;
7. Os revestimentos são altamente localizados na superfície e não afetam as propriedades mecânicas do substrato (Ratner, 1992).

Existem evidências de que os sistemas biológicos (proteínas, células, etc.) são sensíveis à natureza (estrutura e composição) de uma superfície. Se a resposta biológica de um biomaterial não é satisfatória, pode-se alterar apenas a região superficial, utilizando plasma, permitindo que todas as propriedades mecânicas e o desempenho do material permaneçam inalterados, mas com uma nova atividade biológica.

Portanto, a deposição por plasma exhibe uma inigualável biointeração, é econômica e bastante conformável. Isso forma a base para o interesse nesse tipo de processo.

2.4.3 Sistema SULZER-METCO de Aspersão por Plasma

O Sistema de aspersão por plasma da SULTZER-METCO utiliza material de revestimento na forma de pó e um plasma como fonte de calor para fundi-lo.

Fornece temperaturas controláveis em uma faixa bem acima da temperatura de fusão de qualquer substância conhecida. Alta velocidade e perfeita fusão das partículas do pó, produzem revestimentos com excelente adesão inter-partículas e entre o revestimento e o substrato sobre o qual é aplicado.

O plasma é gerado através de um arco elétrico de alta intensidade, confinado na pistola. O arco opera em corrente direta de uma unidade alimentadora de energia, alimentada por corrente contínua. A potência do arco é controlada por uma unidade que também controla o gás plasma.

O gás primário como argônio ou nitrogênio é carregado para unidade de controle, onde é misturado com um gás secundário como hidrogênio e transferido para a pistola. A quantidade de calor pode ser regulada, se necessário, de acordo com a temperatura de fusão do material a ser aplicado através da regulagem da corrente do arco, do fluxo de gás plasma, da escolha dos gases primários e secundários e de suas proporções e através da seleção do bico da pistola.

A quantidade de pó é transferido para a pistola, de forma controlada, por uma unidade alimentadora de pó. O pó é carregado com o auxílio de um gás de arraste (gás primário) e é fundido. As partículas fundidas são ejetadas pelo gás plasma, como pode ser visto pela Figura 2.4.9 e, com maior detalhe, na Figura 2.4.10.

O equipamento do tipo METCO MN PLASMA SPRAY, consiste de alimentadores e controladores do gás plasma, eletricidade, sistema de refrigeração a água e sistema de alimentação de pó. O sistema é utilizado onde parâmetros de aspersão requerem baixo a médio níveis de potência até 500 ampéres e 80 volts (40 kW).

Um sistema de aspersão por plasma típico da METCO incorpora os seguintes equipamentos:

Unidade de Controle

Unidade Alimentadora de Pó

Pistola de Plasma

Unidade Alimentadora de Energia

Equipamento de Refrigeração: trocador de calor

Reguladores de gases

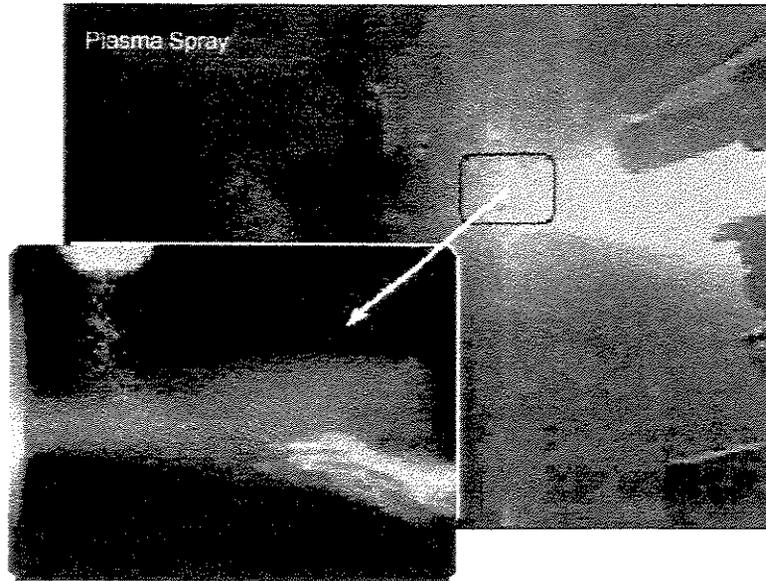


Fig. 2.4.9 - Deposição por plasma, mostrando a entrada do pó na chama (VISION).

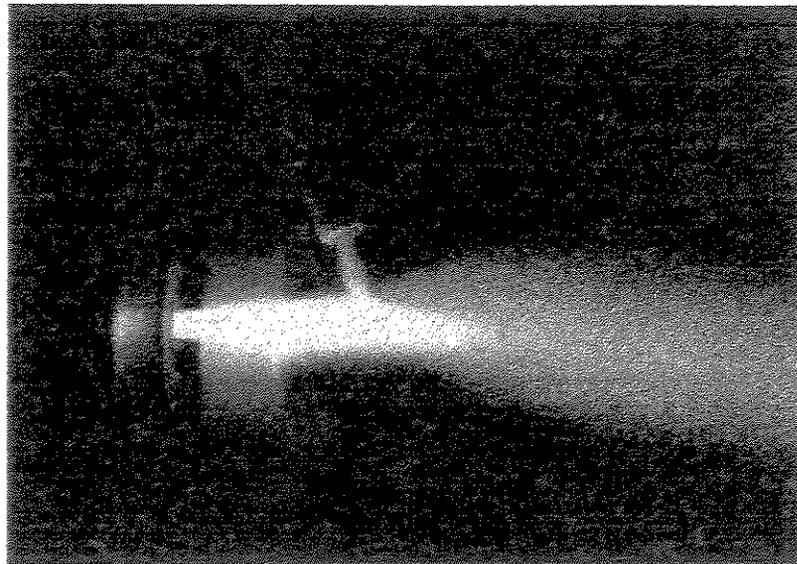


Fig. 2.4.10 - Detalhe da entrada do pó na chama de plasma. (Washington University)

Um esquema mostrando todos as partes do equipamento pode ser visto na Figura 2.4.11.

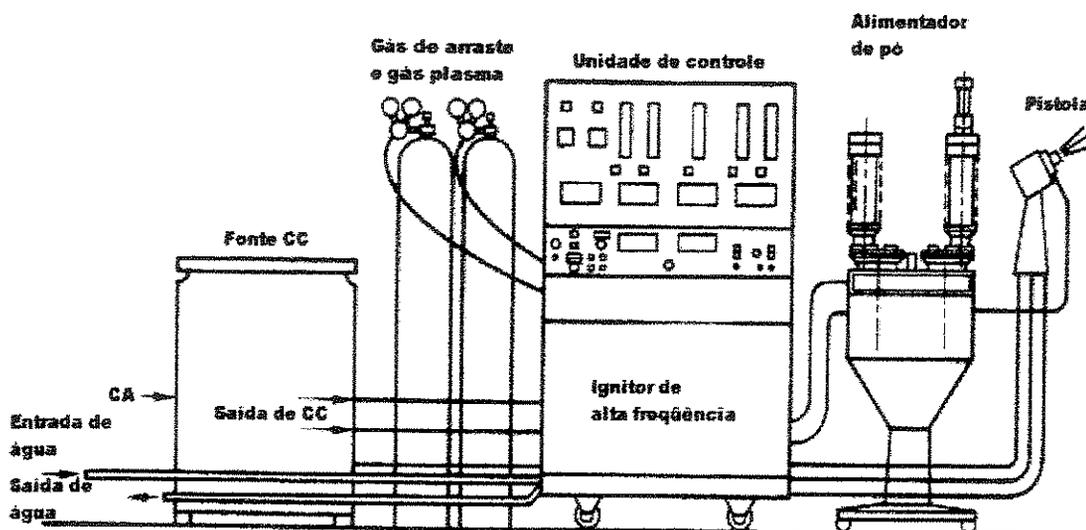


Fig. 2.4.11 - Esquema de um sistema completo para aspersão por plasma. (AWS)

2.5 – Caracterização Superficial de Biomaterial

Uma questão importante a ser respondida, em relação aos biomateriais é como a superfície de um material influencia a resposta de proteínas, células e organismos que atuam sobre ela. Por esta razão, faz-se necessário o conhecimento das estruturas superficiais dos biomateriais.

Muitos parâmetros descrevem uma superfície. Infelizmente, ainda não é possível especificar quais são os mais importantes para o entendimento da resposta biológica. Estudos vêm sendo desenvolvidos sobre a importância da rugosidade, molhabilidade, composição química, cristalinidade, e heterogeneidade à reações biológicas.

As amostras de biomateriais para caracterização, devem ser preparadas de forma a estarem tão próximas possível do material a ser implantado. Impressões digitais sobre a superfície poderá mascarar tudo que pode ser importante. Se as amostras forem estocadas antes da análise, é importante saber se a superfície estará ou não suscetível à contaminantes. Uma perfeita descrição de procedimentos e ensaios para caracterização de biomateriais é extremamente importante

Todos os métodos utilizados para análise de superfície têm o potencial de alterá-la. Além disso, mais de um método deve ser utilizado para que se possa caracterizar-se completamente a

superfície, pois dados retirados de dois ou mais métodos são complementares. Se os dados são contraditórios um terceiro método deve ser usado para chegar-se a uma conclusão (Ratner, 1996).

2.5.1 - Difração de raios-X (XRD)

Difração de raios-X é a mais poderosa técnica para identificação das fases cristalinas presentes em materiais e para medir propriedades estruturais (estado de tensão, tamanho de grão, composição de fases, orientação preferencial e defeitos estruturais) dessas fases. Também é utilizado para determinação de espessura de filmes e arranjos atômicos em materiais amorfos (incluindo polímeros) e em interfaces.

Oferece inigualável precisão na medida de espaçamentos atômicos. É uma técnica que não necessita contato com a amostra e é não destrutiva, o que a torna ideal para estudos *in situ*. Materiais compostos de quaisquer elementos podem ser analisados por XRD.

A Figura 2.5.1 mostra o princípio básico de uma análise em XRD, onde o ângulo de difração 2θ é o ângulo entre os raios-X incidente e difratado. Em uma análise típica, a intensidade difratada é medida como função de 2θ e da orientação da amostra, que fornece o padrão de difração. O comprimento de onda λ do raios-X é tipicamente de 0,7 a 2 Å, o que corresponde a energias de raios-X ($E = 12,4 \text{ keV}/\lambda$) de 6-17 keV (Brundle, 1992).

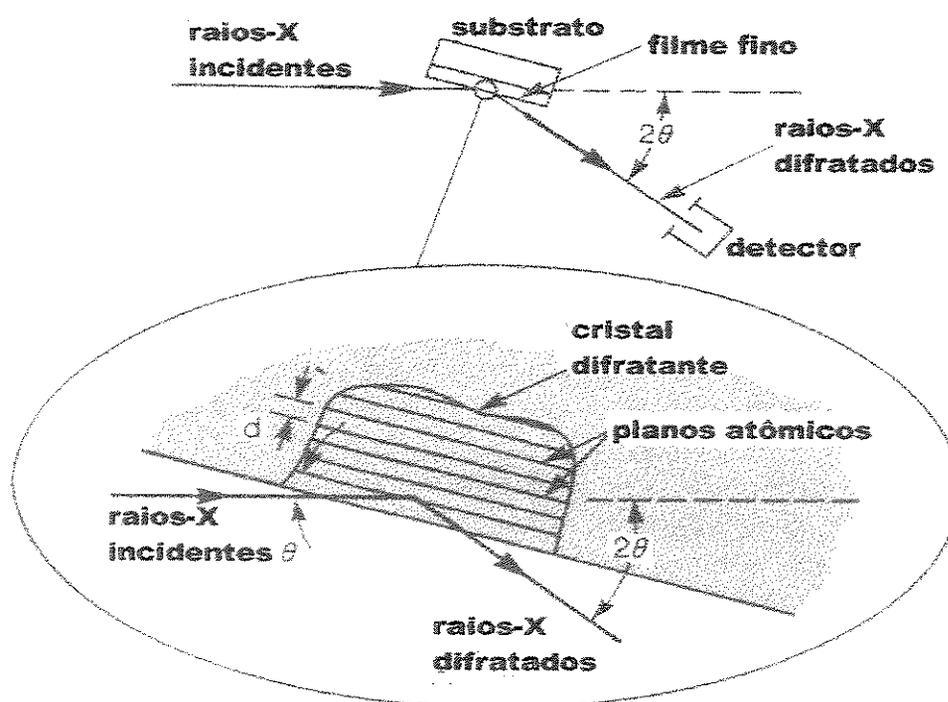


Figura 2.5.1 - Esquema do funcionamento do XRD. (Brundle, 1992)

A Figura 2.5.2 apresenta uma fotografia de um equipamento moderno XRD, com monitoramento por computador.

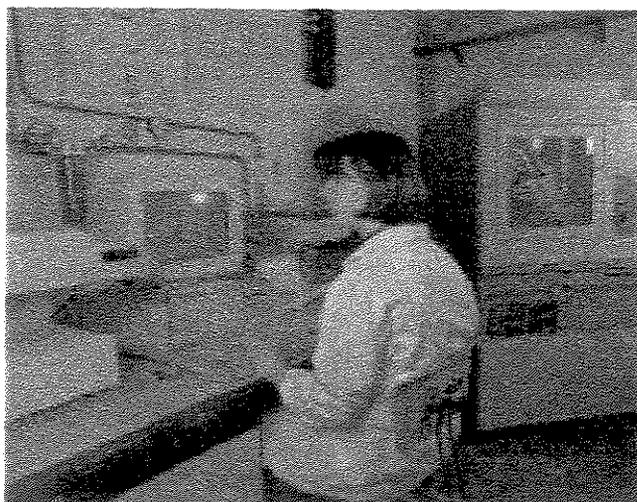


Figura 2.5.2 – Operação de um Difratômetro de raios-X.

2.5.2 – Rugosímetro

Um perfil é, matematicamente, a linha de interseção da superfície com um plano perpendicular a ela. É uma fatia bidimensional de uma superfície tridimensional.

Rugosidade é de significativo interesse em processos, porque é a rugosidade de uma superfície que determina seu coeficiente de fricção quando em contato com outra. A rugosidade de uma superfície define sua aparência e como se comporta em contato com outra ou em relação à revestimentos ou selagem. Para partes em movimento, a rugosidade determina como a superfície irá se desgastar, como irá reter lubrificante e quanto irá suportar de carga. Rugosidade é também extremamente importante na fixação de materiais em tecidos duros.

Um termo normalmente usado em rugosidade superficial é rugosidade média, R_a . Para n medidas de altura z e altura média \bar{z} , a rugosidade média é o desvio médio das alturas medidas.

Uma complicação no uso de parâmetros de rugosidade está na diferenciação entre porosidade e rugosidade e também na apreciação da diferença entre a amplitude média (R_a) e a natureza da rugosidade, como ilustrado na Figura 2.5.3.

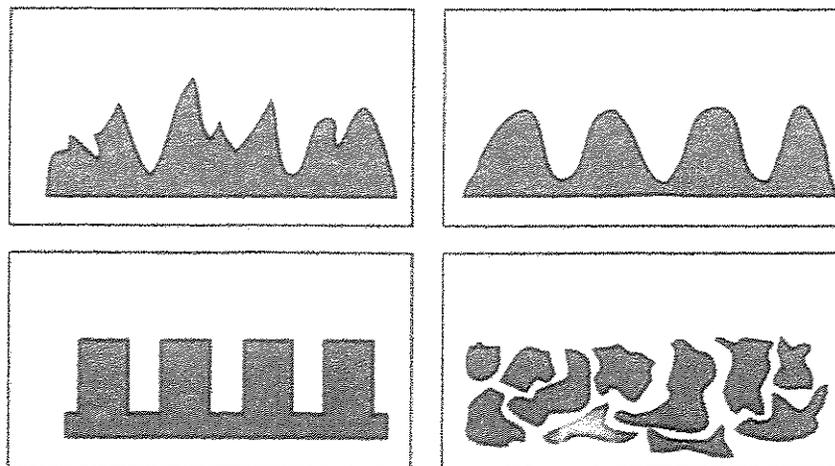


Figura 2.5.3 – Superfícies com a mesma rugosidade superficial média (R_a). (Ratner, 1996)

Existem muitas técnicas de medida de rugosidade superficial e o melhor método depende do tipo e escala de rugosidade a ser medida para uma determinada aplicação.

Rugosímetros medem a rugosidade através do movimento de uma ponta de diamante sobre a superfície da amostra de interesse, como mostra o esquema da Figura 2.5.4.

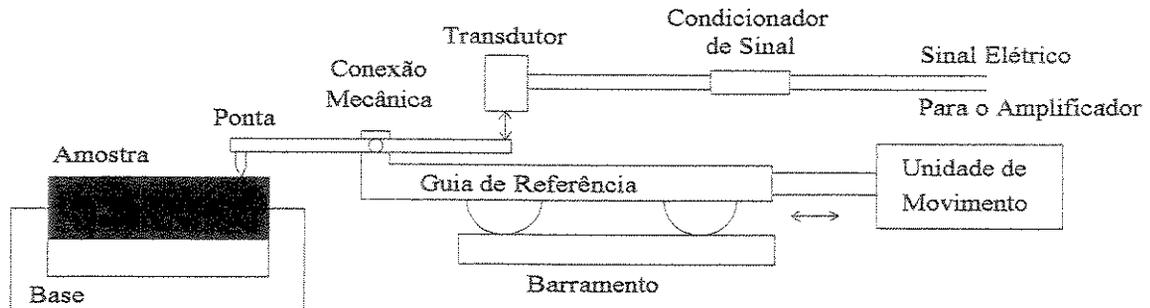


Figura 2.5.4 - Esquema de funcionamento de um rugosímetro.(PREDEV)

Nenhuma preparação anterior da amostra é necessária e praticamente qualquer amostra, que não é deformada pela ponta, pode ser mapeada rapidamente, como mostra a fotografia da Figura 2.5.5. O traçado da superfície é digitalizado e armazenado em um computador para visualização em uma tela ou para impressão. A força aplicada na ponta pode ser monitorada para não causar danos em superfícies delicadas. O peso aplicado normalmente varia de poucos miligramas a dezenas de miligramas, mas pode ser tão pequeno quanto 1mg. Pequenas regiões podem ser localizadas com o auxílio de um microscópio ou câmera montados sobre o rugosímetro. O raio típico de uma ponta é de cerca de $3\mu\text{m}$, mas raios ainda menores são disponíveis (Brundle, 1992).

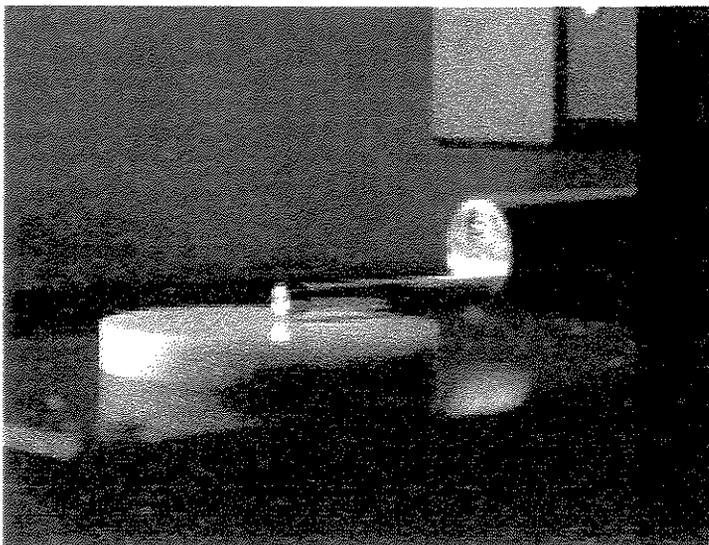


Figura 2.5.5 - Medidas sendo tomadas em um rugosímetro de contato (PREDEV).

A Figura 2.5.6, mostra uma fotografia de um rugosímetro sendo operado.



Figura 2.5.6 - Mapeamento de superfície (PREDEV)

2.5.3 – *Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)*

Tradicionalmente, o primeiro equipamento que vem à mente quando deseja-se caracterizar um material em pequenas escalas é o microscópio ótico. Mas, à medida em que a sofisticação na investigação aumenta, o microscópio ótico é substituído pelo MEV.

Imagens de MEV da superfície têm alta resolução e profundidade de campo, com qualidade tridimensional e pode operar em aumentos que vão de 10 a 300000x. Não apenas informações topográficas podem ser adquiridas pelo MEV, mas informações sobre a composição em regiões próximas à superfície são também adquiridas.

MEV funciona por rastreamento de um feixe de elétrons de relativamente alta energia (5 a 100 keV) sobre uma amostra. Elétrons de baixa energia são emitidos de cada ponto por onde o feixe de elétrons passa. A intensidade de emissão dos elétrons secundários é uma função da composição atômica da amostra e da geometria das amostras em observação. Devido à baixa penetração dos feixes de elétrons, MEV é uma análise apenas superficial. Um esquema do funcionamento de um MEV pode ser visto na Figura 2.5.7 e uma foto de um equipamento moderno na Figura 2.5.8.

Materiais não condutivos são, geralmente, recobertos com uma fina camada metálica para minimizar o acúmulo de cargas negativas do feixe de elétrons. MEV fornece importantes informações sobre as condições superficiais da amostra como rugosidade e textura (Brundle, 1992).

Desenvolvimentos recentes de MEV de baixa voltagem têm oferecido ótimos resultados em análises de não condutores. Com uma voltagem de aproximadamente 1keV, a acumulação de cargas não é tão crítica e a metalização não é necessária (Ratner, 1996).

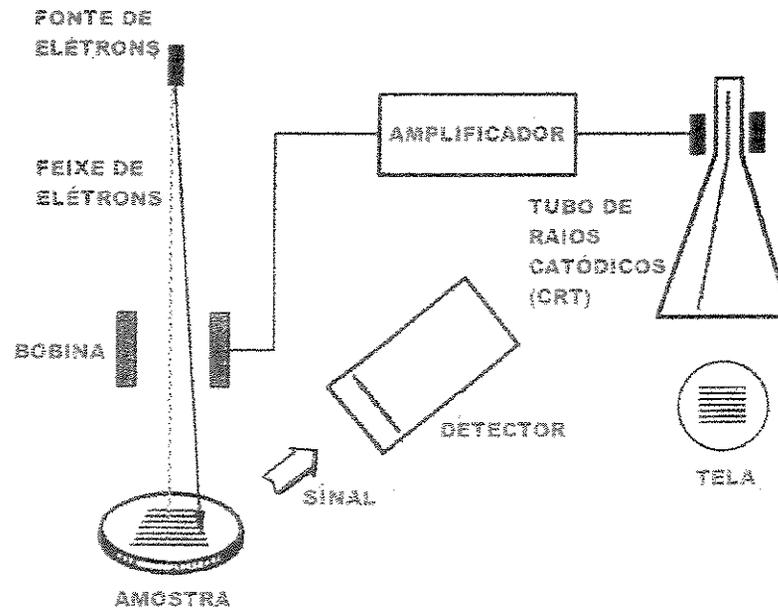


Fig. 2.5.7 - Descrição esquemática da operação de um MEV. (Brundle, 1992)



Fig. 2.5.8 – Equipamento moderno MEV em operação. (UCLA)

2.6 – Caracterização de Interface entre dois Materiais

Revestimentos são utilizados em uma variedade de propósitos com diversas tecnologias. Seja qual for o propósito da aplicação, as propriedades, estrutura, características funcionais e desempenho, dependem da adesão entre o substrato e o revestimento.

A medida da adesão é importante para analisar-se a eficácia das mudanças nas variáveis do processo ou da preparação do substrato e, portanto, otimizar-se as condições melhorando a resistência à adesão, para discriminar-se partes e produtos que apresentem adesão deficiente e para adquirir-se experiência nos mecanismos de adesão. Portanto, o desenvolvimento de métodos reproduzíveis, viáveis e quantitativos para medida da adesão são fundamentais.

Experimentalmente, adesão é medida em termos de forças de trabalho de destacamento ou separação de fases aderidas. A separação pode ocorrer na interface ou no interior do material de revestimento, sendo chamada, neste último caso, falha coesiva e contrações mecânicas do aderente, diferenças em composição química ou morfologia devido ao processo de deposição, são possíveis causas deste tipo de falha.

Um ensaio ideal para medida de adesão prática deve ter boa reprodução, ser quantitativo, facilmente adaptável à rotina de ensaio, relativamente simples de desenvolver, não muito demorado, aplicável a uma larga faixa de espessura do revestimentos, independente da experiência do operador, aplicável à todas as combinações de substratos e revestimentos, válido sob uma larga faixa de tamanho de amostras, aplicável a produtos e processos, capaz de medir larga faixa de resistências de adesão, livre de interpretações complexas e fácil de padronizar (Mittal, 1978).

Para caracterização da resistência interfacial são normalmente utilizados ensaios de acordo com a norma ASTM C 633-79 (ensaio de cisalhamento) e ASTM D 1002-83 (ensaio de arrancamento). Revestimentos sobre metais são ensaiados de maneira similar à descrita na ASTM C633-79. O ensaio consiste em revestir uma face do substrato e fixar uma outra parte de substrato sem aplicação, através de um adesivo, sobre o revestimento. A peça é, então, fixada em um

equipamento que fará tração, de forma a não permitir tensões de cisalhamento na interface. O ensaio é realizado em temperatura ambiente, devido à limitações do adesivo em altas temperaturas. O revestimento deve ter uma espessura maior do que 0,38mm, devido à penetração do adesivo. Este ensaio é fácil de realizar e bom em determinação de qualidade de revestimento em relação aos sistemas de aplicação. O modo de fratura será adesivo ou coesivo. A falha adesiva ocorrerá quando todo o revestimento separar-se do substrato e uma verdadeira falha deste tipo raramente ocorre devido à rugosidade superficial do substrato. Esta falha, neste caso, acontecerá próxima à interface onde a superfície de fratura apresentará partes sem revestimento. Somente se a fratura ocorrer inteiramente dentro do revestimento, é considerada falha coesiva.

A resistência é encontrada através da equação simples:

$$R = L/A \quad (2.6.1)$$

onde:

R = resistência adesiva ou coesiva (força por unidade de área superficial).

L = carga de fratura.

A = área da seção transversal da peça.

Sabe-se que um dos principais problemas quando utiliza-se a técnica de aspersão por plasma, é a determinação da adesão entre o revestimento e o substrato. O modo como um revestimento se adere a um substrato é bastante complexo e não inteiramente entendido. Muitas teorias sobre o mecanismo de adesão existem, mas nenhuma fornece uma explicação coerente para o comportamento de adesão (AWS, 1995).

Através de resultados experimentais, chegou-se à conclusão de que com parâmetros otimizados, consegue-se uma resistência à adesão maior do que 30MPa e decomposição térmica mínima (< 5% tetrCP), em depósitos de HA sobre ligas de titânio. Presumivelmente, as partículas são superaquecidas na chama de plasma, obtendo um grau de plasticidade que permite responderem plasticamente à deformação que ocorre durante o impacto. Como a energia cinética das partículas é parcialmente convertida em trabalho para a deformação, a desintegração das partículas, freqüentemente observada sob condições não otimizadas, é evitada.

Consequentemente, uma camada densa e bem aderida é formada. No entanto, uma camada densa está sujeita à formação de trincas, logo, um outro parâmetro é requerido. Uma opção parece ser o pré aquecimento do substrato para eliminação de tensões residuais no revestimento devido às diferenças entre os coeficientes de expansão térmica entre os materiais. No entanto, em substratos pré aquecidos ocorre um grande aumento da quantidade de poros o que reduz a adesão na interface, próxima a camada de reação de cerca de 10 μ m de espessura.

A determinação da resistência à adesão de revestimentos por aspersão por plasma em geral, e de revestimentos de biocerâmicos porosas em particular, é afetada por problemas relacionados com a infiltração, nos revestimentos, de adesivos usados em ensaios de tração convencionais (ASTM C633-79). Com isto, a resistência à adesão para HA produzida em condições de deposição comparáveis entre si, exibe uma faixa, coberta pela literatura, entre 10 e 70 MPa. As diferenças entre os resultados têm sido explicadas pelos diferentes procedimentos e pelos diferentes adesivos utilizados. Existem duas opiniões contraditórias: a primeira é de que a penetração do adesivo nos poros da HA aumenta a resistência à adesão, portanto, a faixa de valores baixos (entre 10 e 20 MPa) deve ser assumida como a verdadeira. A segunda considera que o adesivo de baixa viscosidade penetrando nos poros da cerâmica, cria um aumento de tensões nas altas temperaturas de cura antes do ensaio, enfraquecendo a microestrutura do revestimento, resultando em um decréscimo da resistência à adesão, e, neste caso, os valores medidos em torno de 70 MPa devem ser considerados verdadeiros.

Apesar da porosidade do revestimento ser importante para o crescimento do tecido ósseo e, portanto, para a fixação biológica do implante, a acumulação de macroporos na interface substrato/revestimento, acarreta um intolerável enfraquecimento da resistência à adesão e à coesão. Para evitar a formação dessa microestrutura interfacial porosa, o pó de HA pode ser densificado pela sinterização a 1300°C por uma hora antes da aplicação. Esse procedimento leva a um revestimento denso mesmo em uma potência baixa, suprimindo consideravelmente a decomposição térmica. Isso leva a um aumento da resistência à reabsorção e aumento da resistência à adesão (duas vezes maior do que com o pó sem sinterização). Conclui-se, portanto, que o tratamento térmico do pó antes da aplicação leva à uma densificação que durante o processo de aspersão por plasma, aumenta a transferência de calor da superfície para o núcleo da

partícula, de forma que o grau de fusão das partículas aumenta, mesmo em uma baixa potência do plasma (Heimann, 1997).

Na deposição por aspersão por plasma, a interface é predominantemente mecânica, isto é, caracterizada por ligação mecânica do filme com a superfície rugosa do substrato. Neste caso, a superfície deve ser tratada de forma a tornar-se rugosa e aumentar a união mecânica. Frequentemente a deposição de filme em uma superfície rugosa resulta em um filme poroso devido ao efeito geométrico de sombras (Mattox, 1978).

Como em outros tipos de deposição, a aspersão térmica contém tensões residuais que resultam da contração durante resfriamento e solidificação. Podem causar formação de trincas e separação dos materiais.

Tensões residuais são tensões existentes dentro de um corpo que não resultam de forças externas. Existem como micro forças atuando dentro dos elementos estruturais ou como forças que afetam a massa total do corpo. A extensão dessas tensões dependem do coeficiente de expansão térmica do material de revestimento. Revestimentos bem finos, raramente apresentam problemas relacionados à tensões residuais, enquanto que em revestimentos mais espessos, esses problemas são bastante comuns. Os métodos que reduzem as tensões residuais nos revestimentos são expansão do substrato antes da aplicação por pré aquecimento do mesmo, seleção de um material com baixa capacidade de contração e preparação de rugosidade superficial (AWS, 1985).

Ensaio de adesão utilizam tensões externamente aplicadas que podem variar de cisalhamento tangencial a tração, embora as tensões apareçam na região interfacial de uma forma complexa, devido à variações nas propriedades físicas do material e à não homogeneidade do filme e material interfacial (Mattox, 1978).

A determinação quantitativa da resistência à adesão é de vital importância para prever-se o desempenho do sistema revestimento/substrato em serviço mas, dependendo da resistência de adesão e da espessura do filme, isso pode ser muito difícil ou até mesmo, impossível. As mais

comuns técnicas de medida dessa adesão, mostradas esquematicamente na Figura 2.6.1, são: métodos indiretos, pela aplicação de um campo complexo de tensões; métodos diretos, pela aplicação de tensões de tração ou de cisalhamento bem definidas e ensaios de mecânica de fratura, pela introdução de uma trinca na interface e medida da resistência do crescimento da trinca.

Ao primeiro grupo, inclui-se o ensaio de microindentação e o ensaio de risco. Esses ensaios são usados para revestimentos finos e duros e o carregamento, geralmente realizado por uma ponta de diamante, resulta em um campo complexo de tensões na interface que pode levar a delaminação do revestimento. Os resultados dependem do material do revestimento e do substrato, bem como da espessura do revestimento. Esses ensaios podem ser aplicados como controle de qualidade da adesão. Já os ensaios diretos são difíceis de realizar devido às dificuldades em se aplicar cargas sobre o revestimento. O ensaio de tração é realizado unindo-se as superfícies revestidas das barras através de um adesivo e submetendo a peça a uma força de tração. Neste caso, a resistência do adesivo deve exceder a resistência da interface. Esse ensaio é padronizado para medida de adesão de revestimentos realizados pela técnica de aspersão térmica, mas podem ser usados em outros sistemas.

O ensaio de cisalhamento é um ensaio não limitado pela resistência de um adesivo. Esse ensaio utiliza peças de corte fácil, cujos revestimentos são arrancados por uma placa, paralelamente à superfície da interface. O fator limitante é a espessura do revestimento que, por razões de posicionamento, deve ter no mínimo $70\mu\text{m}$.

O ensaio de mecânica de fratura determina a habilidade de uma interface em resistir à propagação de uma trinca. Através do abrimento da trinca, pode-se determinar certos parâmetros que levam ao fator intensidade de tensão (Weiss, 1995).

Ensaio de tração são geralmente realizados em amostras que possuem duas junções (cerâmico-metal-cerâmico), enquanto que ensaios de flexão podem ser realizados em junções simples ou duplas. Ensaio de cisalhamento podem ser realizados apenas em juntas simples como consequência de sua geometria.

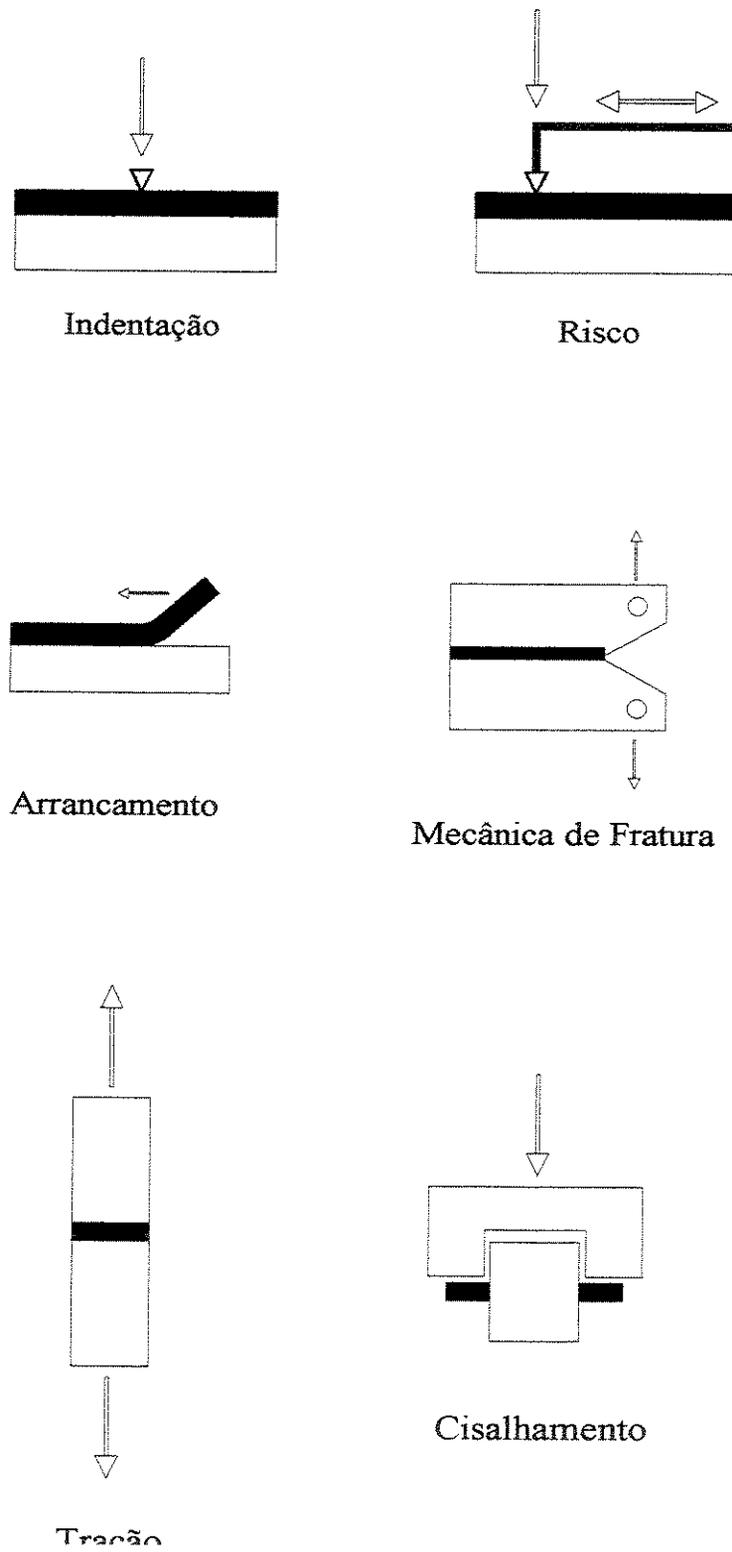


Figura 2.6.1 - Esquemático dos diferentes ensaios de adesão. (Weiss, 1995)

A caracterização da resistência interfacial por arrancamento ou cisalhamento tem muitas limitações. A primeira está relacionada com a variedade de técnicas usadas por diferentes grupos de pesquisadores, dificultando o estabelecimento de comparações de resultados. Esforços para calcular um coeficiente de transferência dos resultados de um ensaio para outro, não têm tido sucesso.

Ensaio de tração, flexão e cisalhamento, chegam à carga de ruptura das junções. Fratura é causada por propagação de defeitos na interface. A carga de fratura é uma função da intensidade de tensão na pré trinca e resistência na propagação da trinca na interface. No entanto, se a trinca se desvia da interface, a fratura torna-se função da superfície da trinca, limitando a precisão da medida de resistência da união na interface. Para forçar a trajetória da trinca na interface, costuma-se criar uma pré trinca na junção entre o metal e a camada cerâmica (Martinelli, 1995).

Os ensaios mecânicos são supostos medirem a tensão requerida para separar um filme de seu substrato por forças mecânicas diretas. Isso requer uma aparelhagem que deve ser firmemente aderida ao filme para a transmissão da força. No ensaio de arrancamento de pino, mostrado na Figura 2.6.2, um cilindro é aderido ou soldado em ângulo reto ao filme e a força de tração necessária à delaminação é monitorada. A maior limitação deste tipo de ensaio é a firmeza com que o pino deve estar preso ao filme e a dificuldade no alinhamento do pino para um perfeito ângulo reto.

O ensaio de destacamento de fita é talvez o mais simples método de análise de resistência à adesão. Consiste na aplicação de uma fita adesiva à superfície do filme, como pode ser visto pela Figura 2.6.3, com conseqüente arrancamento para determinação da tensão de destacamento. Neste ensaio, a limitação está na resistência da fita, que geralmente é muito baixa, limitando o ensaio à resistências de adesão filme-substrato também muito baixas. Além disso, o ensaio não é quantitativo e as tensões requeridas para deformação plástica do filme não podem ser separadas da tensão de destacamento.

Trabalhos com comparações diretas de dados de propriedades mecânicas de filmes finos são raras. As condições das amostras têm um importante papel na determinação das propriedades,

portanto, os resultados de filmes ensaiados em diferentes métodos, podem ser comparados apenas se têm idêntica composição e são confeccionados através de processos idênticos (Brotzen, 1998).

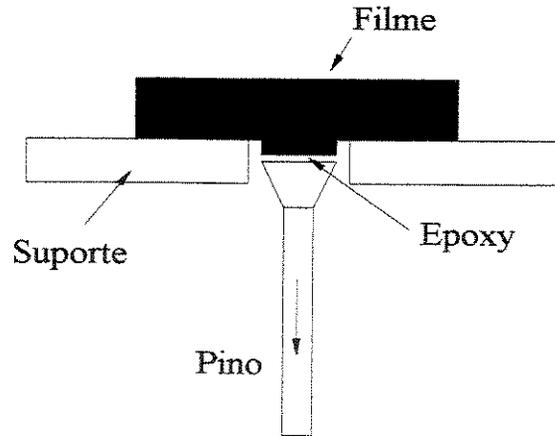


Figura 2.6.2 - Esquema mostrando um ensaio de adesão por arrancamento (Brotzen, 1998).

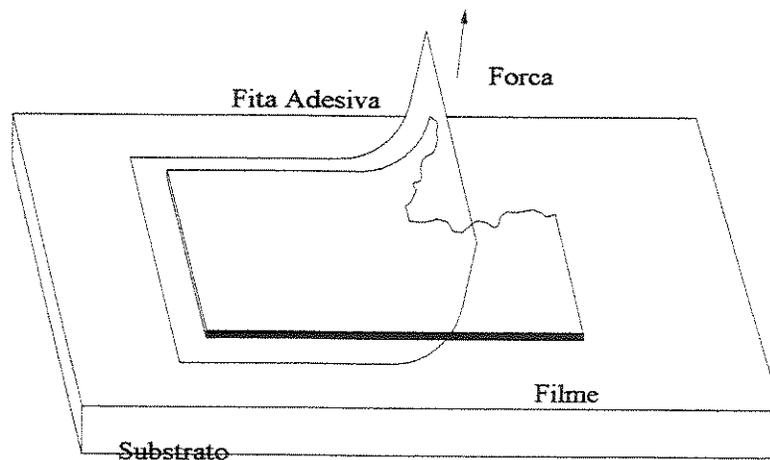


Figura 2.6.3 - Ilustração de um ensaio de destacamento de fita (Brotzen, 1998).

De forma particular, em se tratando de biomateriais, a resistência à adesão parece ser uma propriedade que necessita ser maximizada, para evitar-se formação de trincas com destacamento da HA, durante a fixação do implante. Além disso, a melhora na adesão entre a HA e o metal,

evita a formação de um espaço vazio entre substrato e revestimento, que pode acarretar na invasão de tecido conectivo acelular podendo, desta forma, levar à perda do implante como resultado de micromovimentos, durante a fase inicial do processo de cicatrização (Heimann, 1997).

2.7 – Nanoindentação e Ensaio de Nanorisco

A dureza é uma propriedade mecânica que fornece uma medida de resistência à deformação de um material. As técnicas convencionais de medida de dureza consistem, em geral, na penetração de uma ponta de diamante ou aço, com diversas formas geométricas, em um material mais mole, como mostra a Figura 2.7.1, sob uma carga conhecida e na medição das dimensões da região deformada. A dureza, em geral é dada pela razão entre a carga aplicada e a área da deformação produzida (Lepiensky, 1998).

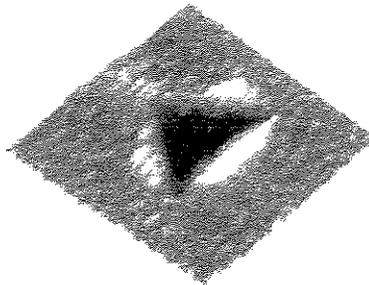


Figura 2.7.1 – Imagem de uma microindentação (CSEM)

A Figura 2.7.2 mostra um esquema do processo de indentação.

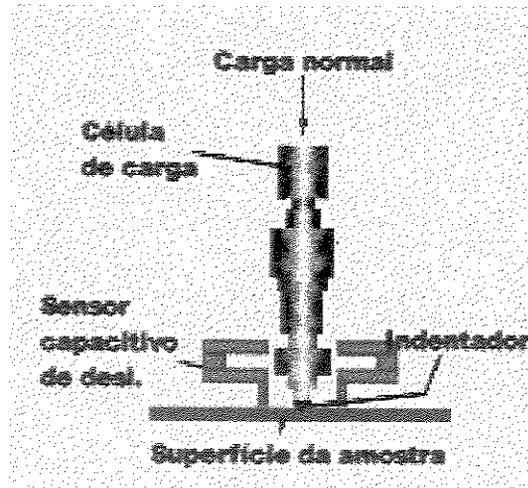


Figura 2.7.2 – Esquema do cabeçote de um nanoindentador. (CSEM)

A dureza, H , pode ser determinada medindo-se a carga de pico e dividindo-a pela área projetada de impressão, A , de acordo com a Equação 2.7.1:

$$H = \frac{P_{\max}}{A} \quad (2.7.1)$$

onde P_{\max} é a carga de pico na indentação. A área, A , é definida como o produto do fator de forma do indentador, k , e o quadrado da profundidade de contato na carga de pico, h_c .

Quando deseja-se medir as propriedades mecânicas de filmes, revestimentos e de materiais submetidos a tratamentos superficiais, muitas vezes os ensaios convencionais não podem ser aplicados, pois as cargas a serem utilizadas devem ser tão pequenas, que as dimensões das deformações não podem ser determinadas por meios óticos (Lepiensky, 1998).

O estudo das propriedades mecânicas destes materiais apresentou um grande salto no início da década de 90, com o advento dos ensaios de penetração com sensores de profundidade, obtidos em equipamentos do tipo Nanoindenter II.

Para medidas de nanoindentação, um indentador de diamante Berkovich (piramidal de base triangular) é aplicado em uma profundidade muito pequena e com carga controlada. A força

aplicada durante a inserção e extração é registrada em função da profundidade. A força necessária para marcar a peça até uma determinada profundidade é o indicativo da dureza do material, enquanto que a recuperação do material durante o descarregamento é o indicativo de suas propriedades elásticas (Knapp,1996).

Ensaio de indentação, torna-se nanoindentação quando o tamanho da impressão é pequena demais para ser analisada em microscópio ótico. Na prática, o termo nanoindentação geralmente implica no registro contínuo da distância percorrida pelo indentador (profundidade de penetração) e da carga, ao invés de área de contato como é comum em ensaios de microindentação (Pollock, 1992).

O processo consiste na aplicação de uma carga concentrada, da ordem de micronewtons, sobre uma pequena área, durante um determinado intervalo de tempo, e na medição da profundidade de penetração correspondente, que é da ordem de nanômetros. A função carga/profundidade de penetração é típica para um experimento de nanoindentação.

O ensaio acontece em três etapas distintas. A primeira é a de carregamento, quando a carga é aplicada, segundo uma determinada taxa de aumento, até atingir o valor máximo e a penetração máxima. Na segunda etapa, a carga é mantida constante por um determinado intervalo de tempo, durante o qual pode-se verificar alguma relaxação do material. Na terceira etapa, acontece o descarregamento, quando a superfície do nanoindentador eleva-se, até atingir um valor de profundidade final h_f , que é função das propriedades plásticas e elásticas do material. A Figura 2.7.3 mostra os parâmetros e as grandezas físicas envolvidas na nanoindentação.

O símbolo P e h são usados para denotar carregamentos e deslocamentos, respectivamente. A dureza e o módulo de elasticidade são registrados através de três parâmetros medidos: a carga de pico, P_{max} , o pico de deslocamento, h_{max} , e $S = dP/dh$. Os dois primeiros dados são tirados diretamente dos dados de carga-deslocamento, e o terceiro é determinado ajustando uma tangente na porção superior da curva de descarregamento e medindo sua inclinação no pico de carga, como mostra a Figura 2.7.4.

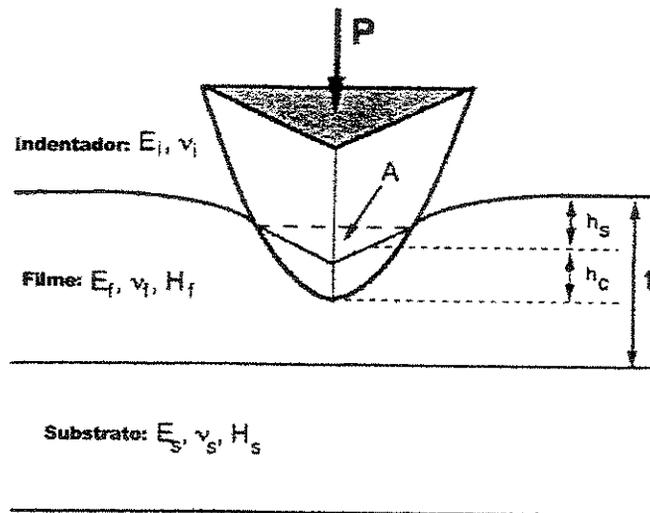


Figura 2.7.3 - Esquema mostrando as grandezas físicas envolvidas na indentação de um filme fino sobre um substrato (Lepiensky, 1998).

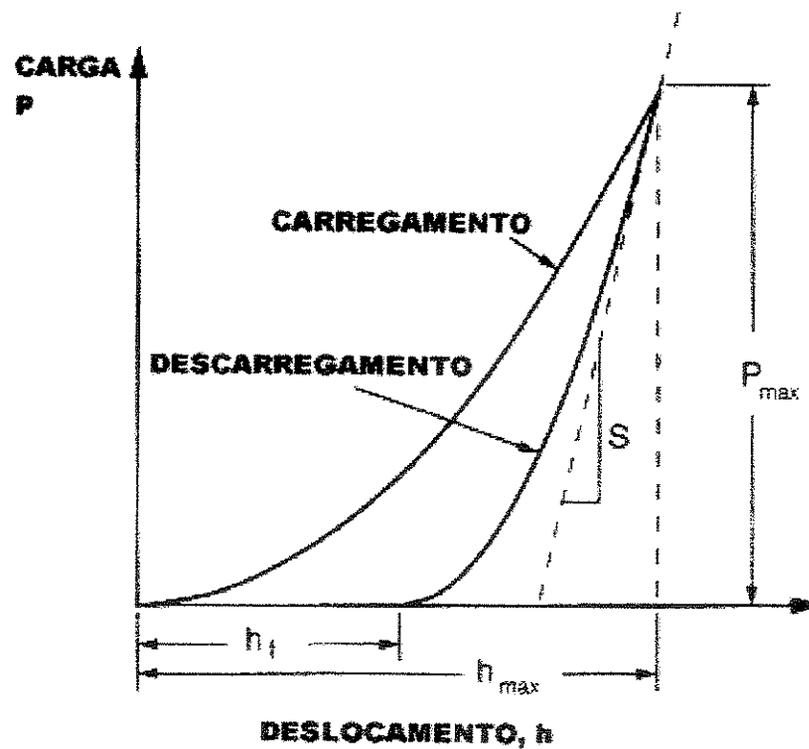


Figura 2.7.4 - Esquema da representação dos dados de carga-deslocamento em um ensaio de indentação (Oliver, 1992).

Com esses parâmetros de medida, o primeiro passo no processo computacional é determinar a profundidade de contato, h_c , definida como a profundidade através da qual o indentedor e a amostra fazem contato na carga de pico. A profundidade de contato é determinada pela relação apresentada na Equação 2.7.2:

$$h_c = h_{\max} - \frac{\varepsilon P_{\max}}{S} \quad (2.7.2)$$

onde ε é uma constante com um valor de cerca de 0,75 para um indentedor Berkovich.

O ensaio de resistência ao risco é utilizado para analisar a adesão de filmes e revestimentos e determinar coeficientes de atrito e resistência dos mesmos à ação de uma ponta penetradora. Posteriormente, com o auxílio do microscópio ótico ou eletrônico, pode-se observar a formação de trincas e morfologia de fratura, causadas pelo risco, como mostra a Figura 2.7.5

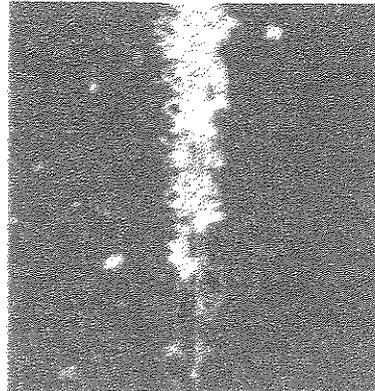


Figura 2.7.5 – Micrografia de um risco (CSEM)

Neste ensaio, um indentedor de diamante percorre a superfície revestida sob uma determinada carga (em etapas ou contínua) até que em uma carga limite, uma falha ocorra, como pode ser visto pelo esquema apresentado na Figura 2.7.6. Se essa falha representa um destacamento do revestimento, então a carga crítica pode ser usada como medida quantitativa da adesão revestimento-substrato (Bull, 1997).

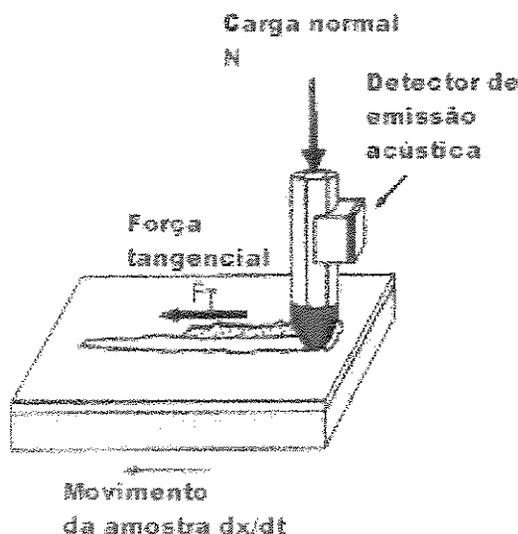


Figura 2.7.6 – Esquema de um ensaio de risco (CSEM).

Uma das esperanças na utilização do ensaio de risco é conseguir-se isolar as propriedades de filmes finos de seus substratos.

Em um nanoindentador, o ensaio de risco, começa da mesma forma que em uma indentação. No entanto, uma vez que a ponta esteja em contato com a superfície da peça, esta começa a mover-se. A ponta do indentador mantém contato com a peça durante todo o ensaio e as seguintes informações são adquiridas: deslocamento normal do indentador, carga aplicada sobre o indentador, tempo, deflexão lateral da ponta e posição da mesa. Em geral, um ensaio de risco leva cerca de 12 minutos (Hay, 1997).

O ensaio de risco é realizado utilizando-se um indentador Berkovich e uma sensor de carga tangencial, conectados ao nanoindentador com um sistema servo para fornecer uma velocidade de indentação constante ou uma taxa de carregamento normal constante enquanto a amostra é transladada em velocidade também constante. Como em ensaios de risco comuns, a carga crítica na qual o filme começa a trincar ou delaminar é usada como medida empírica de adesão. Notou-se que uma indicação desta carga é um valor onde a curva de carregamento do ensaio de risco, sofre uma primeira queda (Pollock, 1992).

A simplicidade da técnica está no fato das propriedades mecânicas poderem ser medidas nas amostras tal como são produzidas, isto é, não há necessidade da remoção do filme do substrato, de preparar corpos de prova especiais e padronizados para os ensaios e nem existe o problema de alinhamento da amostra com o equipamento. A Figura 2.7.7 mostra o porta amostras do NanoIndenter IIs. Grandezas como dureza e módulo elástico (módulo de Young) podem ser determinadas em diferentes regiões da amostra através das nanoindentações, sem a necessidade de visualizar-se a imagem da impressão, como no caso dos ensaios de microdureza (Lepiensky, 1998).

O NanoIndenter IIs é fabricado pela Nano Instruments, Inc. (USA), empresa atualmente pertencente à MTS, e é idealizado para realizar ensaios de penetração de ponta com sensor de profundidade capaz de operar com cargas entre 0,010 mN e 400 mN. As profundidades de penetração da ponta na superfície podem ser medidas com resolução típica melhor que 1nm.

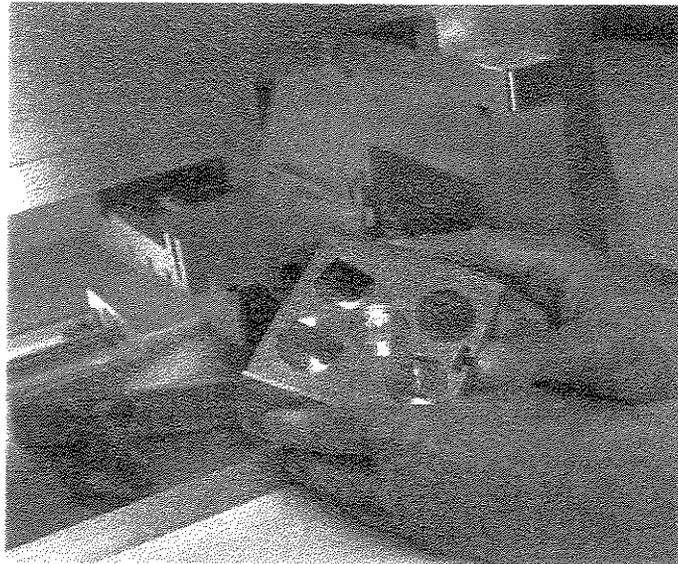


Figura 2.7.7 – Porta amostras do NanoIndenter IIs. (Nano Instruments)

O aparelho é constituído basicamente de três conjuntos principais: o cabeçote do penetrador, o microscópio e a mesa móvel, e é mostrado esquematicamente na Figura 2.7.8. O equipamento completo pode ser visto na fotografia mostrada na Figura 2.7.9.

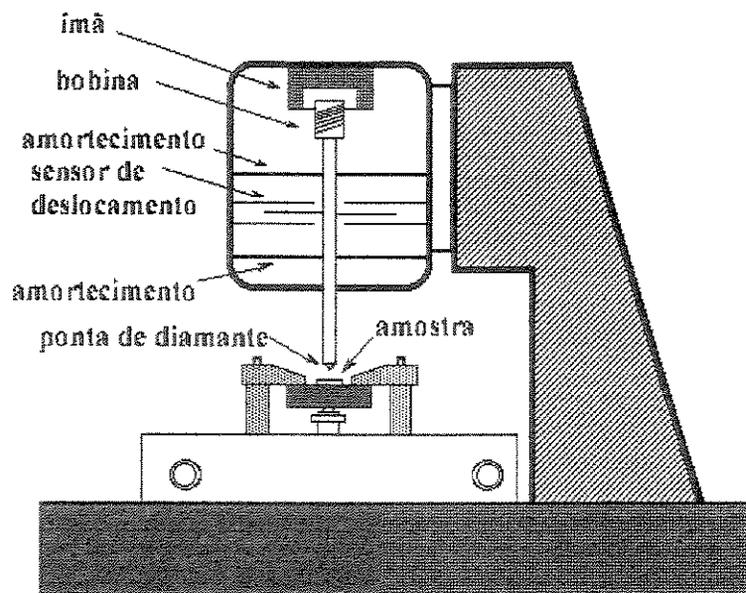


Figura 2.7.8 - Representação esquemática de um equipamento de nanoindentação. (Nano Instruments)

A parte mais importante do equipamento é o cabeçote do penetrador. É composto por uma haste metálica a qual, suspensa por meio de molas em formato de membranas, pode movimentar-se verticalmente, mas possui pequena possibilidade de movimento horizontal. Em uma das extremidades da haste existe uma bobina imersa num campo magnético, e na outra extremidade fica o penetrador de diamante. Por meio da variação da corrente na bobina é possível estabelecer a intensidade da força aplicada pela ponta do penetrador na superfície da amostra.

A medida dos deslocamentos é feita através de um sistema capacitivo formado por três placas planas e paralelas onde a placa central está fixa ao eixo do penetrador e as demais, presas na estrutura do cabeçote. Desta forma, qualquer deslocamento da placa central e, portanto, do penetrador, pode ser medido pela variação da diferença de potencial deste capacitor.

As molas que acoplam o sistema móvel ao cabeçote do penetrador são planas e têm como objetivos alinhar os sistema, mantê-lo suspenso também na ausência de cargas. As constantes elásticas das molas são pequenas na direção vertical e grandes na direção horizontal.

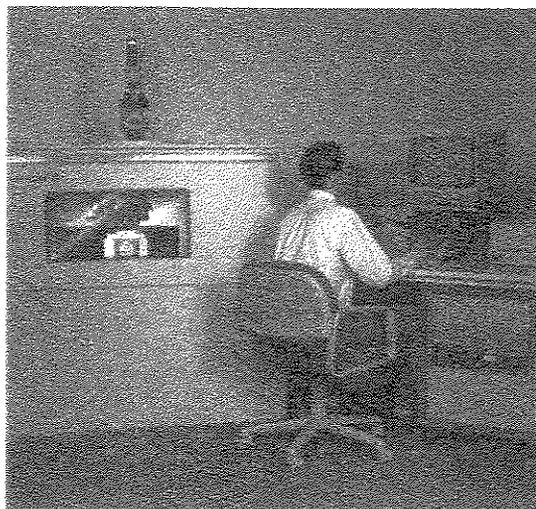


Figura 2.7.9 – Nanoindentador (Nano Instruments)

A posição para a medida de nanodureza na amostra é selecionada utilizando um microscópio ótico que faz parte do equipamento. Uma câmera de TV está montada no topo do microscópio e permite visualizar a imagem da amostra.

As amostras são fixas em um porta amostra situado sobre uma mesa que pode movimentar-se, em relação ao microscópio ou o penetrador, segundo as direções x, y, e z. Este movimento é controlado por um “joystick” durante a programação de um ensaio e é automático durante o mesmo. O movimento em z é utilizado para focalizar a amostra, e também, no processo de determinação da posição da superfície, que precede uma indentação, de forma automática pelo próprio equipamento. O porta amostra é uma placa quadrada, com uma área de 225 cm², contendo 5 furos circulares de aproximadamente 3,20 cm de diâmetro. As amostras podem ser tanto montadas metalograficamente como fixadas em cilindros metálicos.

O cabeçote do penetrador, a mesa e o microscópio devem estar livres de instabilidade de origem térmica e mecânica, devendo-se evitar a transmissão de vibrações do edifício no qual está instalado o equipamento. Para tanto, a cabine possui um isolamento térmico e o conjunto deve ser montado sobre uma plataforma pneumática mantida suspensa em relação ao solo por gás nitrogênio à baixa pressão.

As principais características do equipamento são: aplicação de cargas de $10\mu\text{N}$ até 400mN , com resolução, para pequenas cargas, da ordem de 50nN ; taxa de carregamento mínima de $1\mu\text{N/s}$ e máxima de $7 \times 10^{10} \mu\text{N/s}$; resolução do deslocamento de $0,04\text{nm}$ e profundidade máxima de penetração da ponta maior do que $40\mu\text{m}$.

Por estas razões, o penetrador mais usado é o de ponta de diamante tipo Berkovich que possui a geometria de uma pirâmide regular de base triangular, onde cada lado faz um ângulo de $65,3$ graus com a normal à base.

A caracterização da resistência à adesão de filmes pela técnica de resistência ao risco, já está bem estabelecida nas indústrias para revestimentos duros. O ensaio consiste na combinação de dois movimentos: um correspondente ao processo normal de indentação e outro corresponde ao movimento horizontal executado com precisão pela mesa móvel. O movimento da amostra, enquanto em contato com a ponta de diamante, produz um risco na superfície da mesma cujo comprimento é pré estabelecido.

Durante a realização do ensaio, os seguintes parâmetros podem ser controlados: taxa de deslocamento, taxa de carga e carga total. As seguintes informações podem ser obtidas: carga aplicada ao longo do risco, profundidade de penetração ao longo do comprimento do risco, carga crítica necessária para início de arrancamento do filme, ou de falha sobre o filme, espessura do filme e coeficiente de atrito.

Para a realização do ensaio, o penetrador Berkovich é colocado em contato com a superfície da amostra e o ensaio inicia-se com a aplicação de uma carga muito pequena, uma vez já ajustados a velocidade de movimento e o comprimento do risco. Os principais passos, esquematizados na Figura 2.7.10, são: aproximação do penetrador; pré risco, que corresponde à varredura inicial e é realizada com a aplicação de uma carga muito pequena para mapear a inclinação e a topografia local da amostra, sem entretanto, danificá-la; risco sob condições controladas; pós risco ou terceira varredura, realizado com a mesma carga inicial para verificar as mudanças do perfil superficial resultante do risco.

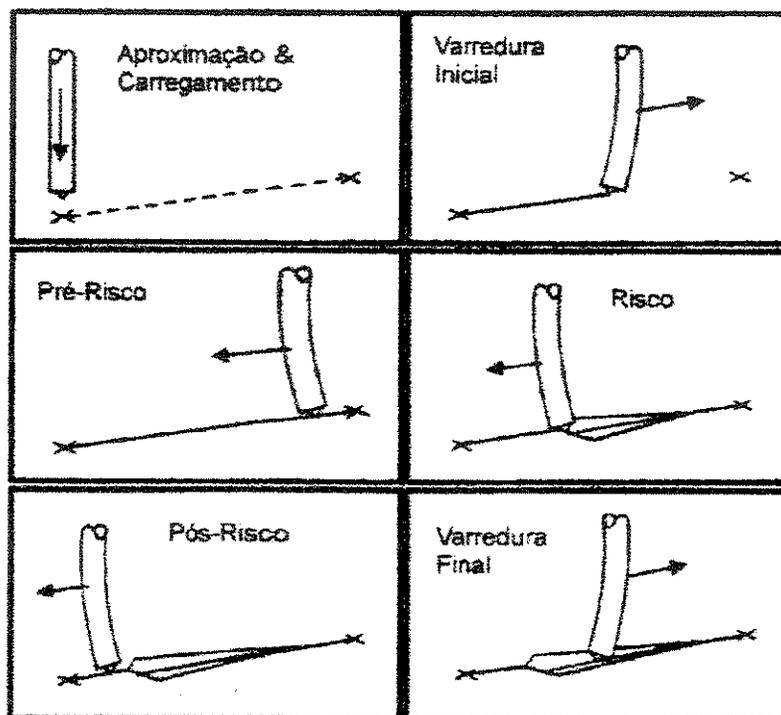


Figura 2.7.10 – Procedimento operacional para o ensaio de resistência ao risco (Lepiensky, 1998).

Concluindo o que foi exposto, em ensaios convencionais de microdureza, é muito difícil medir-se a dureza de filmes finos, e não é possível medir o módulo elástico. A razão desta dificuldade é que, para assegurar que o substrato não exerça influência sobre as medidas, o tamanho da impressão de contato deve ser menor do que a espessura do filme. Uma regra simples e prática utilizada é que a profundidade de impressão deve ser menor do que 10% da espessura, embora em alguns materiais as propriedades já foram determinadas com profundidades de até 25% da espessura do filme sem influência do substrato. Nestes casos, as impressões residuais de dureza para filmes com dimensões micrométricas são tão pequenas que as suas áreas não podem ser determinadas com precisão mediante meios óticos. Essas dificuldades são superadas com ensaios de nanoindentação porque as propriedades são derivadas a partir de análises dos dados de carga-deslocamento, não sendo necessária a utilização de imagens (Lepiensky, 1998).

Capítulo 3

Materiais e Equipamentos para Análise

3.1 Materiais Utilizados

O substrato usado em todas as análises foi a liga Ti-6Al-7Nb, forjada e recozida à vácuo, denominada comercialmente como IMI-367, cuja composição química e propriedades mecânicas e físicas, fornecidas pelo fabricante, são apresentadas na Tabela 3.1.1 e 3.1.2, respectivamente.

Tabela 3.1.1 – Composição Química da Liga Ti-6Al-7Nb (IMI Titanium Ltd. – England)

Ti-6Al-7Nb	Composição (%)
Al	5,50 – 6,50
Nb	6,50 – 7,50
Ta	0,50 máx.
Fe	0,25 máx.
N ₂	0,05 máx.
O ₂	0,20 máx.
C	0,08 máx.
H ₂	0,009 máx.
Ti	balanço

Tabela 3.1.2 – Propriedades Mecânicas e Física da Liga Ti-6Al-7Nb (IMI Titanium Ltd. – England)

Propriedades	Valores
Resistência à tração	1000 MPa
Alongamento	12%
Massa específica	4,52 g/cm ³
Módulo de Young	105 GPa
Fadiga em 10 ⁷ ciclos	± 500 MPa

A escolha deste material deu-se ao fato de que ligas de titânio têm substituído as de cobalto-cromo em implantes devido à sua excelente resistência à corrosão em meios fisiológicos e à sua excelente biocompatibilidade. Das ligas de titânio, as utilizadas em implantes ortopédicos são Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb, sendo esta última, a escolhida para o desenvolvimento deste trabalho.

Em um trabalho anterior, Valereto, 1998, estudou a biocompatibilidade in vitro e in vivo da liga Ti-6Al-7Nb, onde concluiu ter ocorrido fixação biológica, sem efeito citotóxico, em próteses dentárias confeccionadas nesta liga e revestidas com HA através da técnica de aspensão por plasma.

Para as análises de difração de raios-X, de rugosidade superficial, microscopia eletrônica de varredura e nanorisco, foram utilizadas amostras com 5mm de largura, 5mm de comprimento e 6mm de espessura. Evitou-se, com isso, a necessidade de cortar as peças após aplicação da HA, o que resultaria em tensões residuais que poderiam mascarar os resultados de análise de resistência à adesão.

Todas as amostras sofreram deposição de HA comercial 2015-1, fornecida pela F.J. BRODMANN, através do processo de aspensão por plasma. O tamanho de partículas deste pó, comercializado especificamente para aplicações como biomaterial, está na faixa de 44 a 111µm.

3.1.1 *Preparação das Amostras*

Antes de proceder-se à deposição, as superfícies das amostras foram jateadas com partículas de alumina (Al_2O_3) entre 2 e $38\mu\text{m}$ a uma pressão de 75 psi, para produzir-se uma rugosidade superficial com $R_a = 4\mu\text{m}$, eliminando-se, desta forma, os óxidos que poderiam interferir na adesão do revestimento e facilitando a ancoragem mecânica da HA.

Após o jateamento, todas as amostras sofreram limpeza ultrasônica com detergente e acetona, seguindo-se à deposição da HA.

O pó de HA foi levado à estufa a 100°C durante 3 horas para eliminar umidade e melhorar sua fluidez durante a aplicação.

Todas as amostras, após deposição, sofreram um tratamento térmico a 600°C por uma hora, com a intenção de aliviar tensões residuais e aumentar a cristalinidade da HA. O tratamento térmico foi realizado em forno aquecido a uma taxa de 5°C por minuto e resfriamento lento dentro do forno evitando, desta forma, quaisquer choques térmicos que pudessem provocar diferenças em expansão térmica entre os materiais e formação de tensões residuais interfaciais indesejáveis.

3.1.2 *Parâmetros de Deposição*

Os parâmetros de deposição por aspensão por plasma, foram selecionados de acordo com a sugestão fornecida pela SULZER METCO e estão expostos na Tabela 3.1.3.

Tabela 3.1.3 – Parâmetros de Deposição da HA por Aspersão por Plasma.

Parâmetros	Valores
Gás plasma	Ar e H ₂
Tensão	50V
Distância pistola-substrato	60, 90, 120 mm
Corrente	500 A
Pressão do Argônio	100 psi
Pressão do hidrogênio	50 psi
Vazão do argônio	80 L/min
Taxa de pó consumido	90 g/ min
Vazão do hidrogênio	Controlada para manter constante a tensão de 50 V

Optou-se, neste trabalho, pela seleção de parâmetros fornecidos pela SULZER METCO, que tem esses valores já estudados e os recomenda a seus clientes. O único parâmetro que julgou-se poder influenciar de alguma forma a qualidade da adesão, sem alteração dos parâmetros fornecidos, foi a distância entre a pistola e o substrato, ou seja, o tempo de residência da partícula. Este parâmetro pareceu ser o mais sensato a ser discutido, já que, de forma alguma influencia os ajustes do equipamento.

A espessura do depósito foi controlada através do tempo de deposição, já que as amostras eram muito pequenas. Com os parâmetros apresentados, um tempo de deposição de 3 s, garantiu uma espessura mínima de revestimento de 50 μm , que está na faixa de espessura normalmente utilizada pelos fabricantes de próteses revestidas (50 – 80 μm).

Devido ao tamanho das peças e ao curto período de deposição, o pré aquecimento sugerido para evitar o acúmulo de tensões resultantes dos diferentes coeficientes de expansão térmica, foi suprimido.

3.2 Equipamentos para Análises

3.2.1 *Difratômetro de raios-X*

A difração de raios-X, para o revestimento, foi realizada através de um gerador anódico rotatório tipo PW 3710 (40 kV, 30 mA). Anodo de Cu com comprimento de onda $\lambda = 1,54$ foi utilizado.

O mesmo equipamento foi utilizado para a difração de raios-X do pó cerâmico para comparação da cristalinidade antes e depois da aplicação.

3.2.2 *Rugosímetro*

A rugosidade superficial foi realizada utilizando-se um rugosímetro nas amostras acabadas. Uma média da rugosidade foi automaticamente calculada pelo equipamento.

3.2.3 *Microscópio Eletrônico de Varredura*

Fotomicrografias foram realizadas das amostras após a aplicação do pó para caracterização superficial das mesmas. Também foram analisados os riscos para qualificação das fraturas ocorridas durante o ensaio de nanorisco.

3.2.4 *Nanoindentador*

Para o ensaio de nanorisco foi utilizado um NanoIndenter IIs, fabricado pela Nano Instruments, Inc. (USA), empresa atualmente pertencente à MTS. Utilizou-se um indentador Berkovich.

Todos os ensaios de risco foram realizados como ilustrado na Figura 3.2.1. Inicialmente, todo o percurso do risco foi desenhado sob uma condição de carga de $20\mu\text{N}$, com o propósito de calibrar-se o deslocamento e mapear a superfície da amostra. Na segunda etapa, a direção foi

invertida e o ensaio de risco foi realizado. O indentador foi, então, descarregado para $20 \mu\text{N}$, para terminar o último segmento do risco. Finalmente o percurso completo do risco foi refeito.

A faixa de carga aplicada esteve entre $20\mu\text{N}$ e 5mN , a uma taxa de 10mN por minuto.

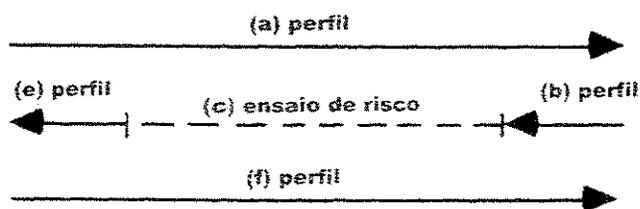


Figura 3.2.1 – Procedimento para o ensaio de risco.

O coeficiente de fricção pode ser calculado dividindo-se o vetor de risco, F_v , pela carga normal no indentador, P .

Capítulo 4

Resultados e Discussão

4.1 Difração de Raios-X

Os resultados das difrações de raios-X das amostras revestidas, são mostradas nas Figuras 4.1.2, 4.1.3 e 4.1.4, para as amostras 1, 2, e 3 com distâncias de aplicação de 60, 90 e 120 mm, respectivamente.

Os picos de hidroxiapatita são identificados através da carta JCPDS 9-432 (Joint Committee on Powder Diffraction Standards), na faixa de 2θ entre 20° - 40° . O padrão de raios-X para a HA é caracterizada por picos pontiagudos, que representam a fase cristalina e o padrão obtido do pó após aplicação mostra consistir de HA. A Figura 4.1.1, mostra o resultado da difração de raios-X realizada no pó antes da aplicação, para comparação da cristalinidade, da HA antes e após aplicação. A Tabela 4.1.1 indica os picos de reflexão principais indicados pelo ângulo 2θ .

Tabela 4.1.1 – Picos de Reflexão Principais Indicados para um Ângulo de 2θ da HA e Impurezas (JCPDS).

Fases	2θ	Número JCPDS
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (HA)	31,8	9-432
$\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (α -TCP)	30,7	9-348
$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (β -TCP)	31,0	9-169
CaO	37,2	4-777

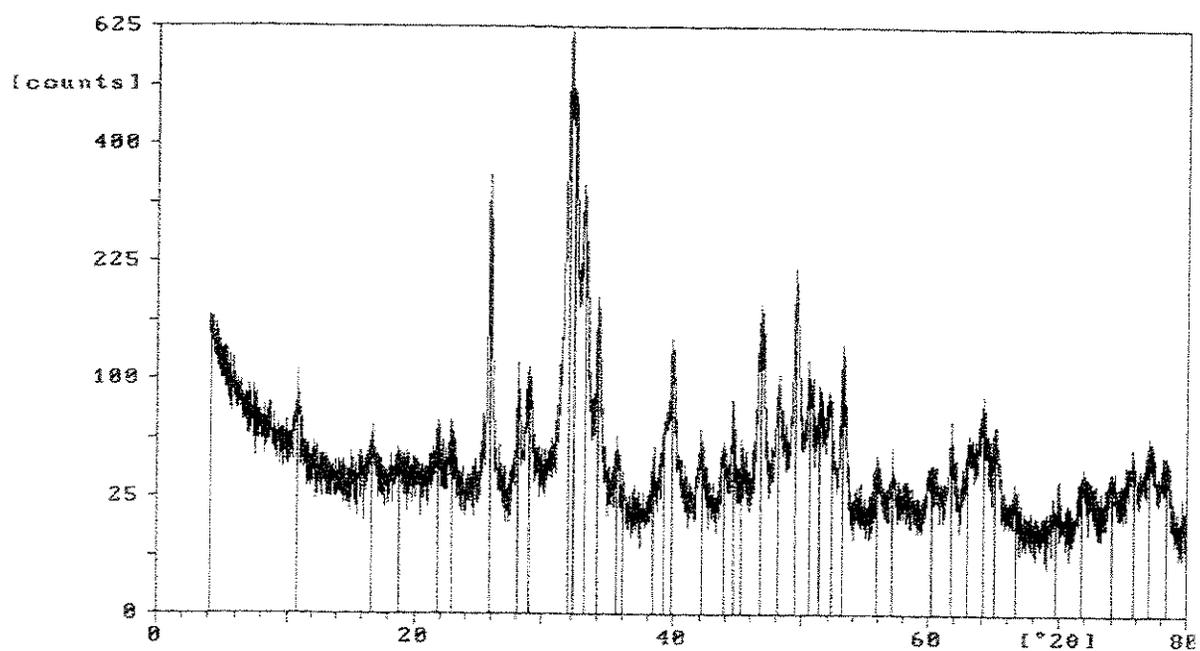


Figura 4.1.1 - Difração de raios-X para a HA em pó antes da aplicação.

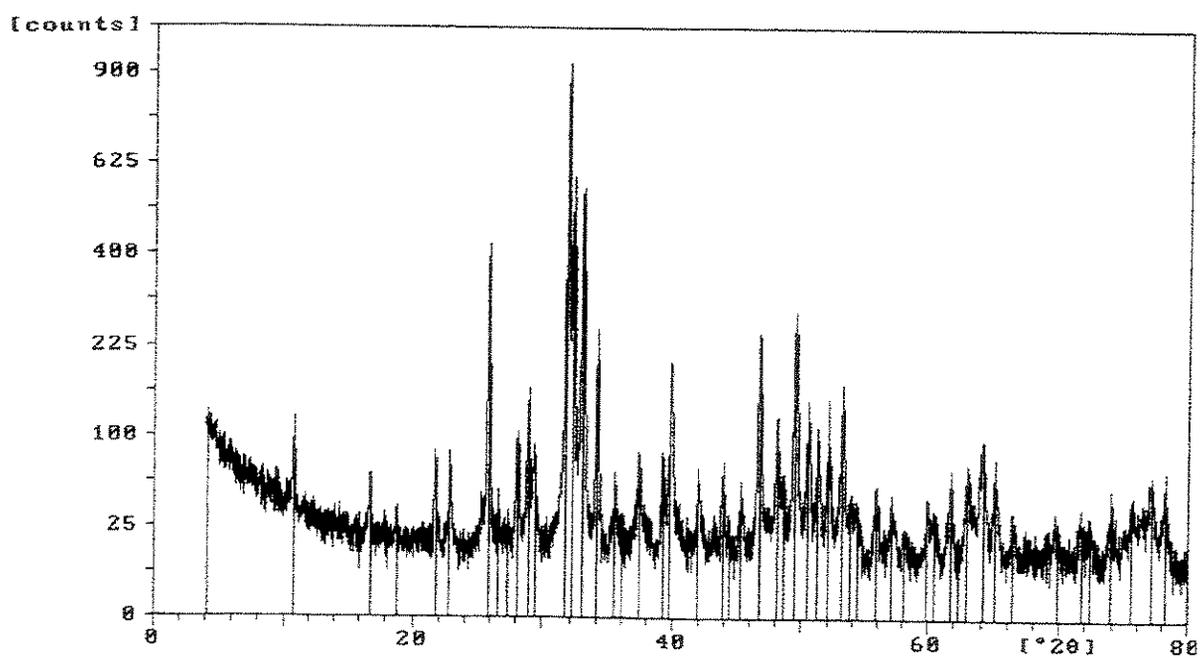


Figura 4.1.2 - Difração de raios-X para amostra 1 (60 mm).

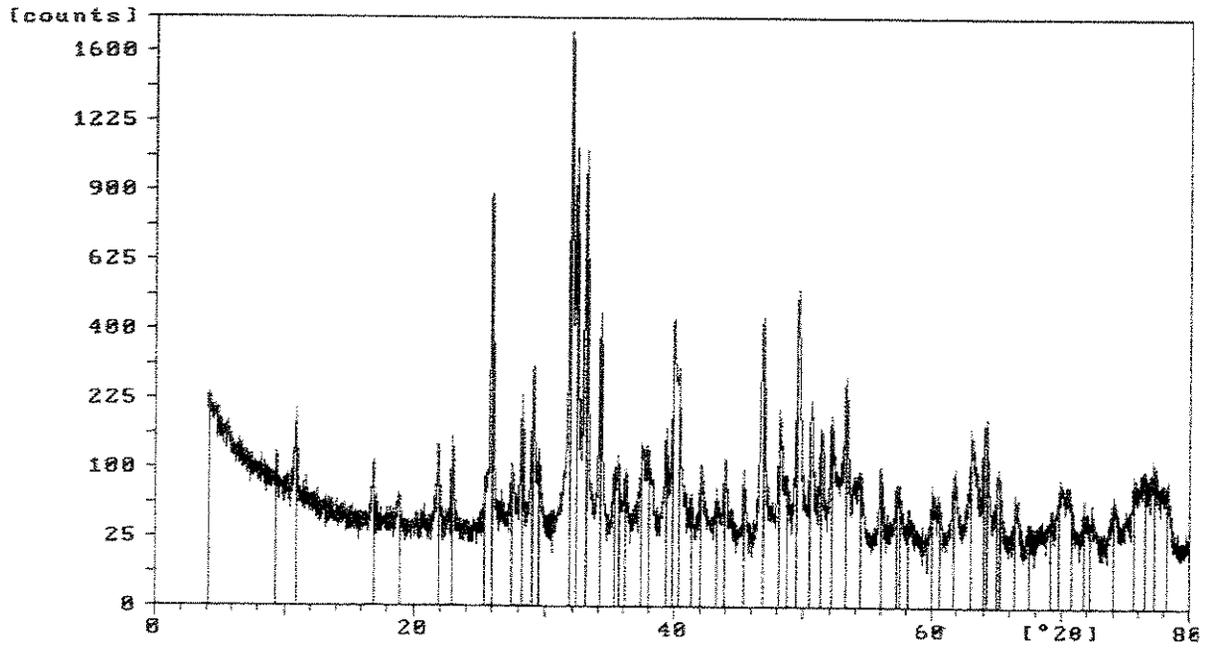


Figura 4.1.3 – Difração de raios-X para amostra 2 (90 mm).

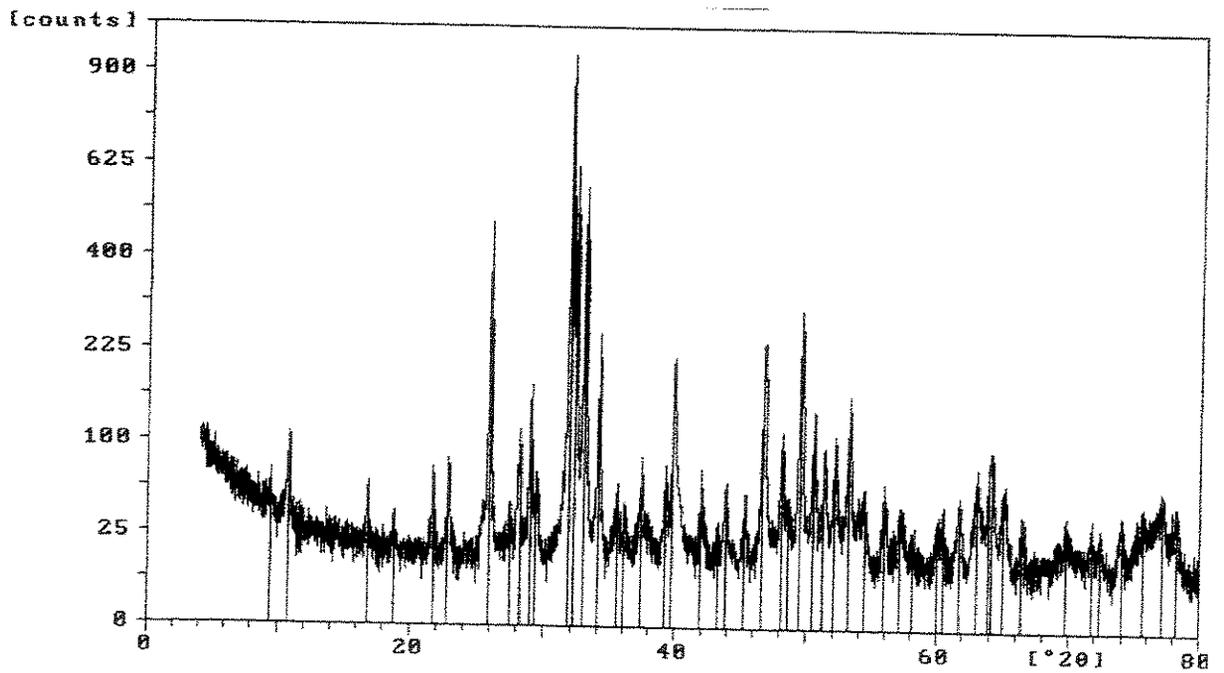


Figura 4.1.3 – Difração de raios-X para amostra 3 (120 mm).

Na Figura 4.1.1, pode-se notar uma banda de picos bastante difusa entre 25 e 36°. Esta banda diminui sensivelmente após a aplicação do pó. Com a diminuição desta banda difusa, a intensidade das linhas de HA aumentam. Basicamente não ocorre aparecimento de novos picos e nem mudanças nas características das linhas adicionais ocorrem. Essas observações mostram que, após o tratamento térmico de 600°C por uma hora, a fase amorfa foi cristalizada e o revestimento estava altamente cristalino.

Segundo Heimann, em 1997, as concentrações de impurezas, o índice de cristalinidade e a rugosidade superficial são usadas como medida da microestrutura do revestimento e são influenciados principalmente pela atmosfera do plasma, ou seja, pela quantidade de calor transferida às partículas pelo plasma. Com o aumento da distância entre o substrato e a chama de plasma, a eficiência da mistura de gases diminui dramaticamente. Portanto, as partículas, ou fundem-se parcialmente no jato de plasma, ou resfriam-se substancialmente antes de atingirem a superfície do substrato.

Pelos resultados apresentados pela difração de raios-X para amostras depositadas em diferentes distâncias entre a pistola e o substrato, pode-se notar não existir diferenças significativas nos padrões de difração com a variação da distância de aplicação.

McPherson, em 1995, observou experimentalmente que revestimentos formados por aspersão por plasma em ar, usando uma granulação de cerca de 45µm deu um padrão de difração de raios-X consistindo de maior parte de material amorfo. No entanto, o padrão de HA foi recuperado após tratamento térmico em ar a 600°C por uma hora.

Os resultados apresentados neste trabalho, concordam com os de McPherson, como pode-se notar, já que todas as amostras foram tratadas termicamente a 600°C por uma hora após aplicação da HA, apresentado cristalinidade comparável com o pó antes da aplicação.

De acordo com os resultados obtidos, dentro dos parâmetros selecionados para aplicação do depósito, a distância entre a pistola e o substrato não interfere, ao menos sensivelmente, na cristalinidade da HA. No entanto, segundo Whitehead, em 1993, algumas alterações estruturais

ocorrem como resultado do processo de revestimento: formação de fosfato cálcico amorfo, perda de grupos OH e formação de fases secundárias de fosfatos cálcicos como TCP.

4.2 Rugosidade Superficial

A Tabela 4.2.1 mostra os resultados das análises de rugosidade superficial realizadas nas amostras, após aplicação da HA.

Tabela 4.2.1 – Rugosidades Superficiais

Amostra	Ra (μm)
1 (60 mm)	$4,57 \pm 0,01$
2 (90 mm)	$4,19 \pm 0,01$
3 (120 mm)	$4,50 \pm 0,01$

Klein em 1994, encontrou rugosidades superficiais de HA aplicada através de aspersão por plasma na faixa de 6,8 a 7,3 μm e Lamy, 1996, encontrou o valor médio de 9,8 μm . Ambos utilizaram pós com tamanho médio de partículas por volta de 50 μm , como o utilizado neste trabalho. A diferença em valores pode ter sido ocasionada por diferenças em parâmetros de deposição.

4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

A morfologia superficial da HA foi analisada através de um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). O principal objetivo foi observar a extensão do material fundido, através da área revestida e a morfologia das partículas aplicadas, que indica a qualidade do revestimento. As Figuras 4.3.1 a 4.3.8 mostram os resultados da análise microscópica realizada nas amostras 1, 2 e 3, representando uma distância de aplicação de 60, 90 e 120 mm, respectivamente.

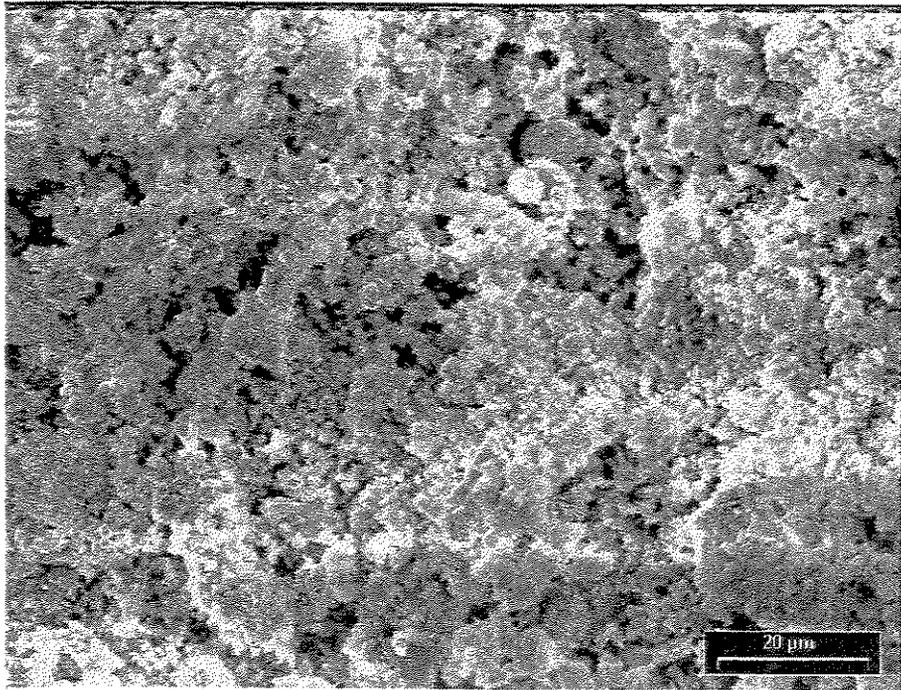


Figura 4.3.1 – Morfologia superficial de partículas de HA depositada, amostra 1 (60 mm).

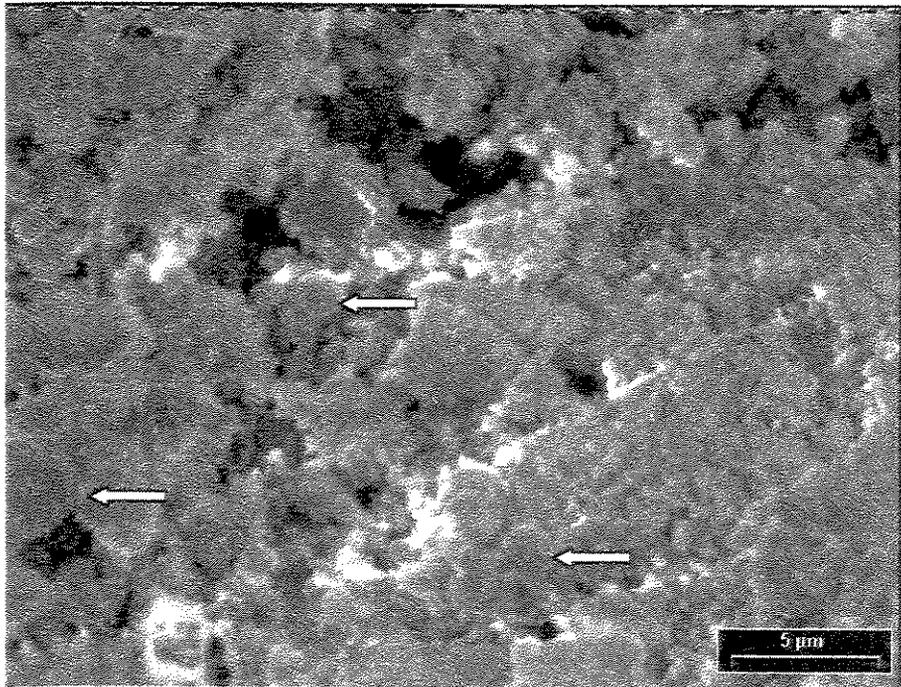


Figura 4.3.2 – Morfologia superficial de partículas de HA depositada, amostra 1 (60 mm). Notar o grande número de partículas não fundidas.

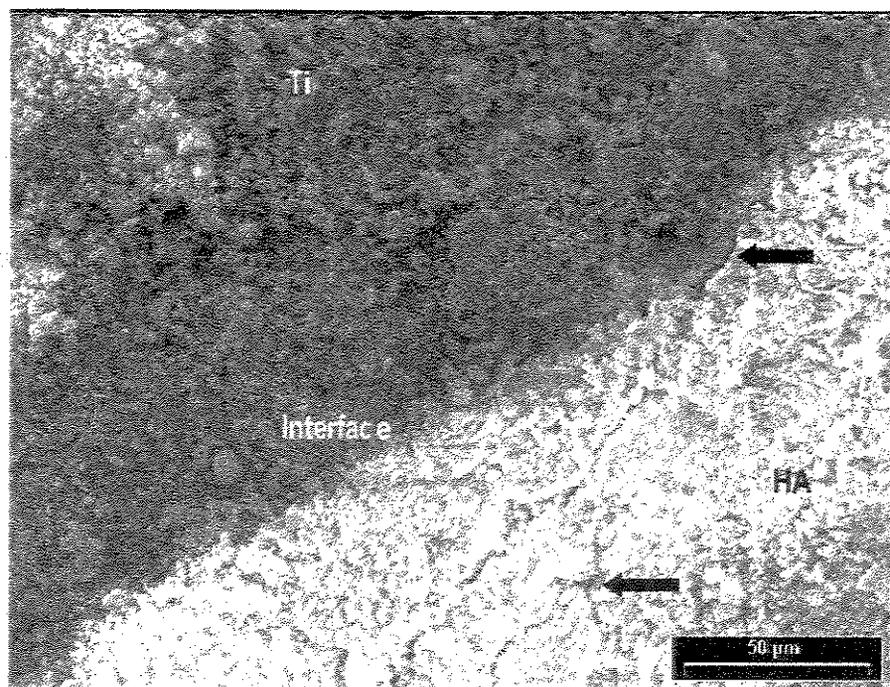


Figura 4.3.3 – Microscopia lateral da interface HA-liga de titânio, deposição, amostra 1 (60 mm).
Nota-se falhas de coesão entre as camadas de HA.

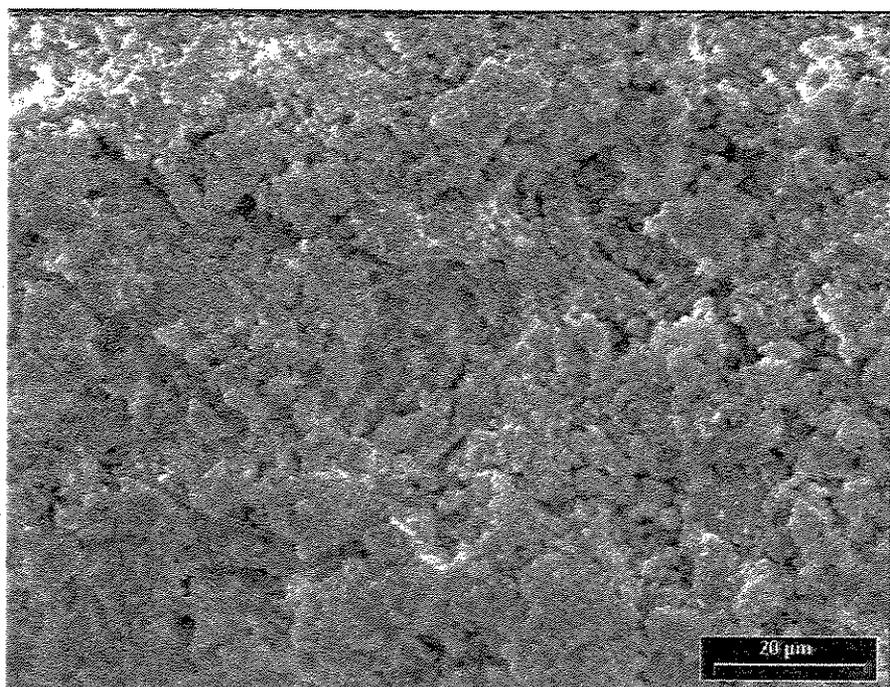


Figura 4.3.4 – Morfologia superficial de partículas de HA após deposição, amostra 2 (90 mm).

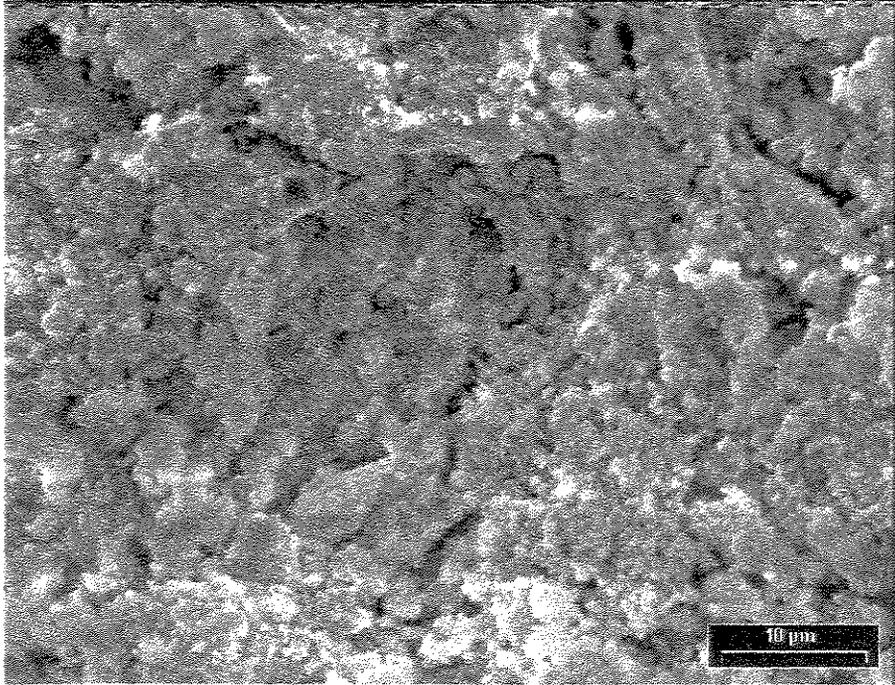


Figura 4.3.5 – Morfologia superficial de partículas de HA após deposição, amostra 2 (90 mm).
Nota-se estrutura lamelar e um menor número de partículas não fundidas em relação à amostra 1.

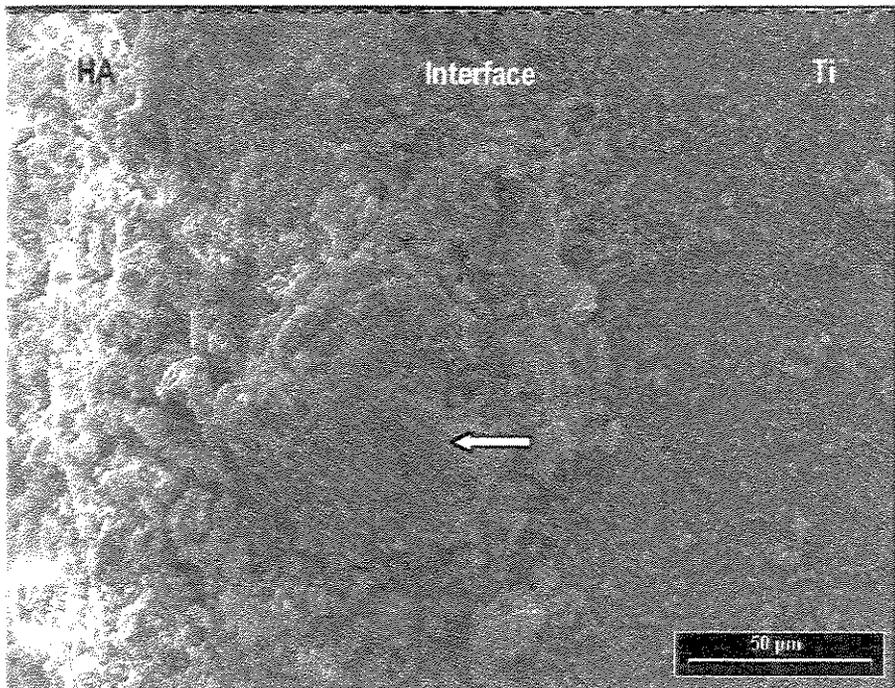


Figura 4.3.6 – Microscopia lateral da interface HA-liga de titânio, após deposição, mostrando a boa compactação de partículas. Amostra 2 (90 mm) .

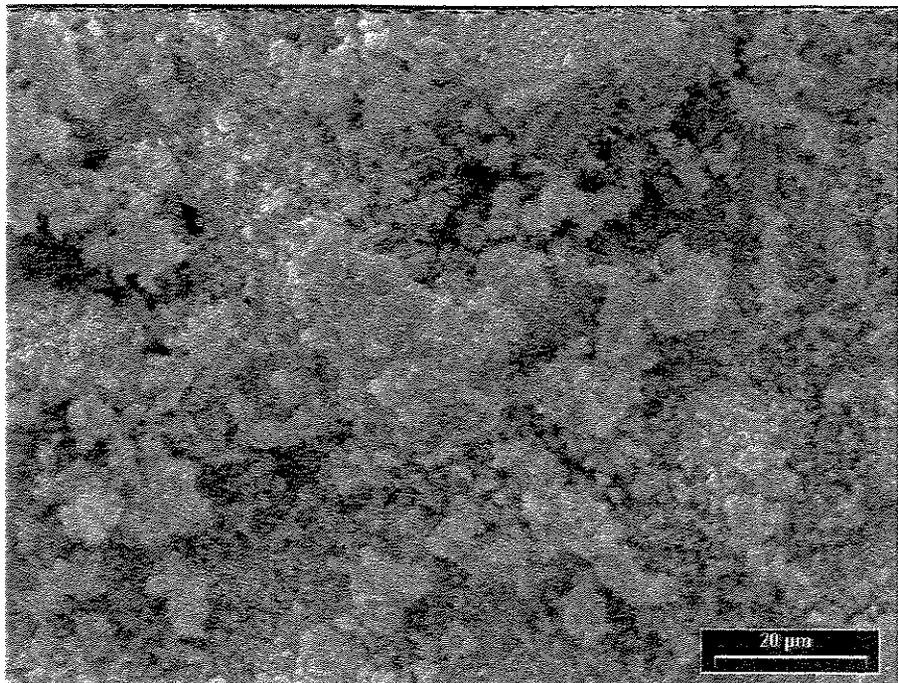


Figura 4.3.7 – Morfologia superficial de partículas de HA após deposição, amostra 3 (120 mm).

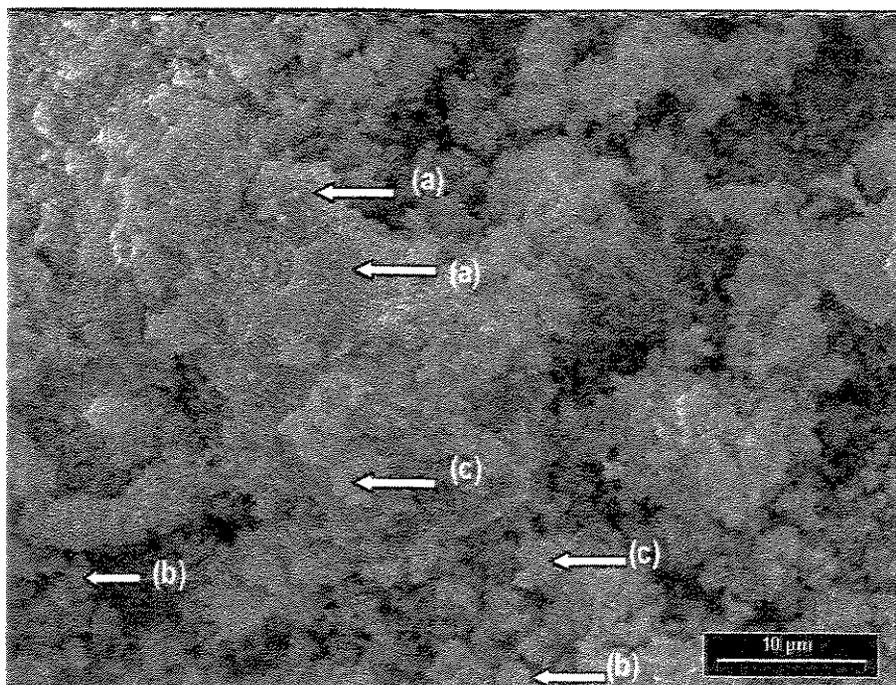


Figura 4.3.8 – Morfologia superficial de partículas de HA após deposição, amostra 3 (120 mm).

(a) partículas fundidas, (b) partículas não fundidas e (c) partículas parcialmente fundidas.

As Figuras 4.3.3 e 4.3.6 mostram uma visão lateral das amostras 1 e 2, respectivamente, onde pode-se notar o nível de compactação, também em função da distância de aplicação.

Nas figuras mostradas, pode-se notar claramente a influência do tempo de residência das partículas na fusão das mesmas e, conseqüentemente, no nível de compactação ou porosidade do revestimento.

De acordo com os parâmetros fornecidos pela SULZER METCO, a distância de aplicação, ou seja, distância entre a pistola e o substrato, para a aplicação de HA, deveria estar entre 101,6 a 152,4 mm (4 a 6 in), para que se pudesse obtenha um revestimento adequado em termos de fusão de partículas e adesão interfacial. A qualidade do revestimento depende da adesão das partículas ao substrato e a elas mesmas e, um dos principais parâmetros que influenciam este resultado é, como discutido anteriormente neste trabalho, a distância de aplicação. Neste trabalho foram selecionadas três distâncias, sendo uma delas bastante afastada do limite mínimo com a intenção de visualizar-se, com maior definição, a influência do tempo de residência das partículas sobre a qualidade do revestimento.

Pode-se notar pelas figuras apresentadas que a melhor característica do revestimento foi conseguida com a distância de 90 mm, onde nota-se a presença de partículas achatadas em maior número do que as parcialmente fundidas.

O sucesso na fabricação de um revestimento, segundo Yankee, 1991 e AWS, 1985, requer que as partículas se espalhem sob impacto, ou seja, espalhamento com braços ou espalhamento sem braços são considerados desejáveis, enquanto que esferas e partes não fundidas são consideradas indesejáveis.

Como pode-se notar através das figuras, existe uma forte dependência dessas duas categorias com a distância de aplicação. A menor distância mostra partículas esféricas não fundidas, indicando um curto tempo de residência e baixa velocidade de impacto, visto que mesmo as partículas parcialmente fundidas não tiveram um bom espalhamento sobre a superfície

do substrato. Com 90 mm de distância, pode-se notar um nível de empacotamento maior com menor incidência de partículas esféricas não fundidas. Esta tendência diminui com o aumento da distância para 120 mm, indicando que uma distância intermediária seria a mais adequada para os parâmetros de aplicação utilizados.

Na distância de 120 mm nota-se claramente a presença de partículas fundidas, não fundidas e parcialmente fundidas. Duas podem ser as causas: uma grande faixa de tamanho de partículas do pó utilizado e, neste caso, partículas menores sofreram fusão total ou parcial, enquanto que as maiores alcançaram o substrato sem fundirem-se; jato do plasma turbulento, fazendo com que algumas partículas atingissem o centro do jato, fundindo-se adequadamente, e outras fossem carregadas nas bordas mais frias do jato, sendo prejudicadas na troca térmica.

Yankee, 1991, realizou aplicações de HA em substrato de liga de titânio, em distâncias de aplicação de 127,0; 191,0 e 254,0 mm, concluindo que o número de partículas adequadamente fundidas diminuiu com a distância. Segundo o autor, esses resultados estão coerentes com a perda de quantidade de movimento com o aumento da distância em partículas de materiais de baixa massa específica, como a HA ($3,16 \text{ g/cm}^3$), e em partículas pequenas, ou seja, existe menor tendência de espalhamento das partículas com o aumento da distância de aplicação.

Com o aumento da distância, a irregularidade da superfície aumenta, aumentando também a porosidade do revestimento e a fragilidade do mesmo, podendo prejudicar a adesão com a liga de titânio e a coesão entre as partículas. Como revestimentos aplicados através de processo de aspersão térmica são formados de sucessivas camadas de partículas espalhadas, formando uma estrutura lamelar, o grau de adesão entre essas camadas afeta de forma decisiva a qualidade da adesão do revestimento ao substrato. Este resultado está de acordo com o trabalho de Yang, 1995, onde concluiu que o aumento do número de partículas fundidas aumenta a irregularidade superficial.

Ainda segundo Yang, 1995, características superficiais do implante influenciam a integração óssea e correlações positivas tem sido mostradas entre crescimento ósseo e rugosidade superficial, ou seja, rugosidade superficial de próteses de liga de titânio revestidas de HA,

causada pelo processo de deposição por aspensão térmica, pode ser benéfico para integração óssea e resistência biomecânica.

Pode-se notar, através das análises laterais das peças, a formação de compactados extremamente irregulares devido ao impacto das partículas no substrato, mostrando uma tendência à turbulência do jato de plasma, na Figura 4.3.6, e a formação de uma trinca, comprometendo a integridade do revestimento, na Figura 4.3.3. Esta trinca foi formada pela fraca coesão entre as partículas do revestimento devido ao curto tempo de residência dessas partículas na chama, o que impediu a fusão adequada das mesmas.

Este tipo de trinca compromete o processo de estabilização da prótese, visto que a delaminação do revestimento causa, não apenas micromovimentos na região do implante, como liberação de partículas grandes o suficiente para não serem fagocitadas, causando uma grave inflamação local.

4.4 Ensaio de Nanorisco

Heimann, em 1997, através de resultados experimentais, conseguiu uma resistência à adesão maior do que 30 MPa. Segundo o autor, as partículas, em condições ideais, são superaquecidas na chama de plasma, obtendo um grau de plasticidade que permite que estas respondam plasticamente à deformação que ocorre durante o impacto. Como a energia cinética das partículas é parcialmente convertida em trabalho para a deformação, a desintegração das partículas, frequentemente observada sob condições não otimizadas, é evitada. Consequentemente, uma camada densa e bem aderida é formada.

As condições ideais, mencionadas por vários autores, dependem de uma série de parâmetros de aplicação, que, muitas vezes são determinações aleatórias dos próprios pesquisadores. Estas seleções aleatórias fazem com que comparações de resistência à adesão do filme de HA sobre a liga de titânio, torne-se pouco confiável.

O ensaio escolhido para a análise de adesão, neste trabalho, foi o nanorisco, pela sua simplicidade, rapidez e nenhuma influência sobre a interface. A determinação da resistência à adesão de revestimentos por aspersão por plasma, em geral, é afetada por problemas relacionados com a infiltração, nos revestimentos, de adesivos usados em ensaios de tração convencionais (ASTM C633-79).

Com isto, segundo Heimann, em 1997, a resistência à adesão para HA produzida em condições de deposição comparáveis entre si, exibe uma faixa, coberta pela literatura, entre 10 e 70 MPa. As diferenças entre os resultados têm sido explicadas pelos diferentes procedimentos e pelos diferentes adesivos utilizados. Existem duas opiniões contraditórias: a primeira é de que a penetração do adesivo nos poros da HA aumenta a resistência à adesão, portanto, a faixa de valores baixos (entre 10 e 20 MPa) deve ser assumida como a verdadeira; a segunda considera que o adesivo de baixa viscosidade penetrando nos poros da cerâmica, cria um aumento de tensões nas altas temperaturas de cura do adesivo antes do ensaio, enfraquecendo a microestrutura do revestimento, resultando em um decréscimo da resistência à adesão, e, neste caso, os valores medidos em torno de 70 MPa devem ser considerados verdadeiros.

Whitehead, em 1993, em ensaios de cisalhamento realizados para analisar a resposta da interface revestimento-substrato, encontrou o valor $14,8 \pm 3,5$ MPa, sendo que falhas ocorreram na interface e dentro das camadas de revestimento, mostrando falhas de coesão e adesão, que são difíceis de identificar.

Em um de seus trabalhos, Bergmann 1989, estudou a resistência à adesão do filme ao substrato, utilizando os conceitos da Mecânica de Fratura. Para tanto, introduziu um entalhe (pré trinca) na interface revestimento-substrato, criando um ponto de concentração de tensões e, segundo o autor, garantindo o início da fratura na interface. Neste tipo de avaliação, que foi realizado por ensaio de flexão, também existe a necessidade da utilização de adesivos, o que mantém os problemas encontrados nos demais ensaios convencionais. Além desse inconveniente, a realização do entalhe é um outro problema, tendo em vista a dificuldade em se fazer uma pré trinca precisa em uma interface de tão pouca espessura. Um desvio do entalhe para dentro do revestimento, pode causar uma falha coesiva com consequentes erros de avaliação.

Uma das grandes vantagens do ensaio de risco, é a utilização da amostra como preparada, sem a necessidade de preparações anteriores e, principalmente, sem a utilização de adesivos que podem mascarar os valores de resistência à adesão. A rugosidade superficial da amostra não tem influência significativa sobre os valores conseguidos nos ensaios, visto que, uma trilha inicial é feita antes do ensaio propriamente dito, como ilustrado na Figura 3.2.1.

No ensaio de risco, a carga foi aumentada gradualmente até que, em uma determinada carga, denominada carga crítica, L_c , uma falha ocorreu. De acordo com Bull, 1997, sendo esta falha representada pelo destacamento do revestimento, a carga crítica pode ser usada como uma medida quantitativa da adesão revestimento-substrato.

A carga crítica na qual o filme começa a trincar ou delaminar é usada como medida empírica de adesão. A indicação desta carga é o valor onde a curva de carregamento do ensaio de risco apresenta flutuações importantes como produto da falha estrutural do revestimento.

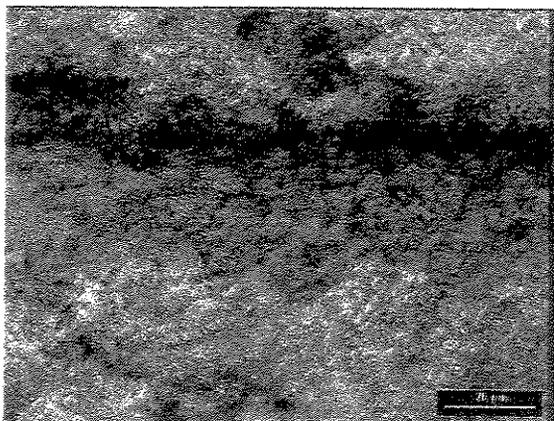
Os tipos de falhas frequentemente observados em um ensaio de risco, dependem das propriedades do revestimento e do substrato. Para revestimentos duros em substratos duros, como é o caso da HA sobre a liga de titânio, as lascas observadas no ensaio de risco são semelhantes às fraturas laterais observadas em ensaios de risco em cerâmicos.

Durante o ensaio de risco, o perfil da superfície pode ser registrado em função do deslocamento vertical. Portanto, a recuperação elástica pode ser avaliada. As forças laterais (forças de fricção) também podem ser registradas durante o ensaio e o coeficiente de fricção pode ser calculado.

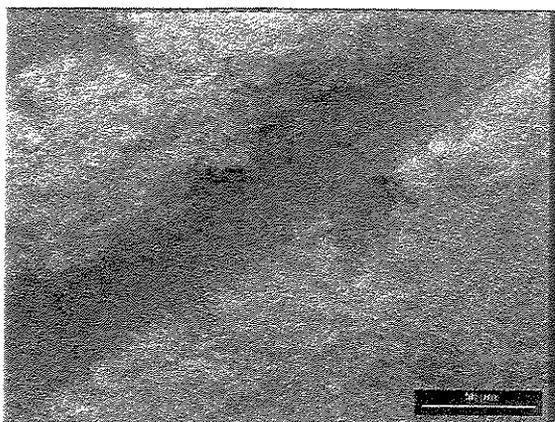
Os riscos nas amostras foram examinados em microscópio eletrônico de varredura, para caracterização do tipo de fratura.

A Figura 4.4.1 mostra o aspecto superficial típico do revestimento de HA, após o ensaio de nanorisco realizado com cargas variando de 0 até 5mN. Observa-se através da morfologia dos riscos apresentadas nesta figura, que o mecanismo de falha superficial e interfacial do

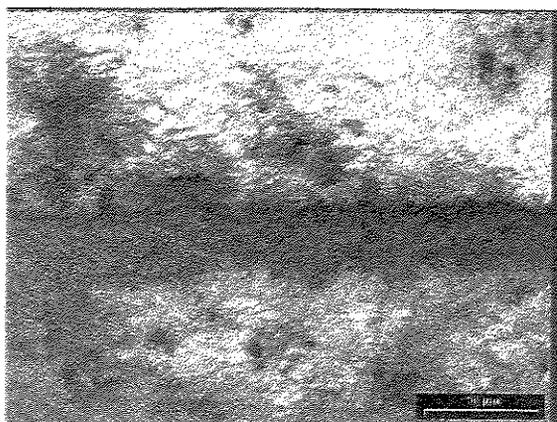
revestimento ocorre por delaminação. As fotomicrografias mostram que o revestimento de HA sobre a liga de titânio é frágil delaminando-se progressivamente sob ação de tensões compressivas do indentador de diamante.



Fase 1



Fase 2



Fase 3

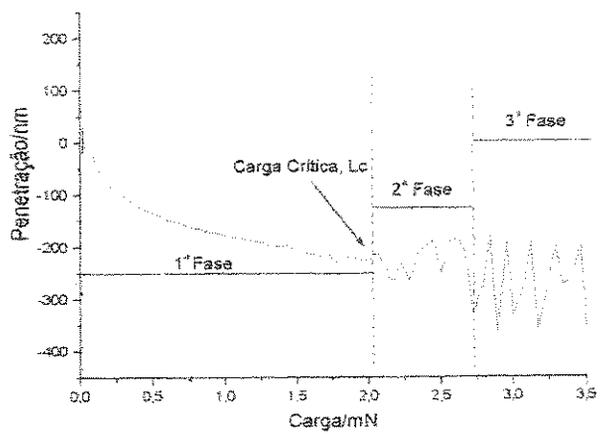


Figura 4.4.1 – Fotomicrografia dos riscos mostrando as diferentes fases no diagrama penetração versus carga.

Observa-se que os efeitos do ensaio de risco sobre a amostra desenvolveu-se em 3 fases distintas, como mostra a Figura 4.4.1. Na primeira fase o revestimento de HA, sob baixa força normal e tangencial, sofreu apenas deformação plástica, com a geração de um risco chamado “limpo”. À medida em que a carga aplicada sobre o revestimento de HA aumenta, ocorre um início de delaminação lateral, cujas proporções acentuam-se, de forma progressiva, sendo que finalmente, numa terceira fase do ensaio, são produzidos e projetados fragmentos de dimensões variáveis sobre a amostra. Como observado, o ensaio de risco oferece a oportunidade de estudar a adesão entre o revestimento e o metal base através da determinação da carga crítica de delaminação, L_c . A Figura 4.4.2 mostra os dados de profundidade de penetração pelo comprimento do risco, fornecidos pelo ensaio. A taxa de aumento de carga pode ser vista na Figura 4.4.3. Nota-se que durante os 100 primeiros segundos, a carga permaneceu constante e igual a $20\mu\text{N}$. Após esse tempo, a carga começou a variar em uma taxa de 10mN por minuto até atingir sua carga máxima de 5mN . Nota-se também que o carregamento inicial do nanoindentador não é zero e a primeira etapa do ensaio acontece sempre com a carga inicial e constante de $20\mu\text{N}$.

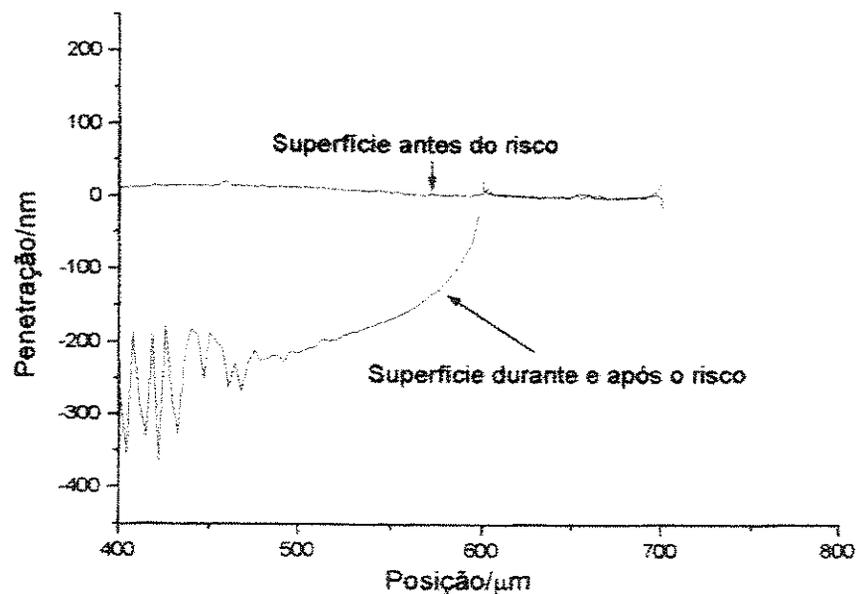


Figura 4.4.2 – Diagrama penetração versus posição obtido em ensaio de risco na amostra 3 (120 mm)

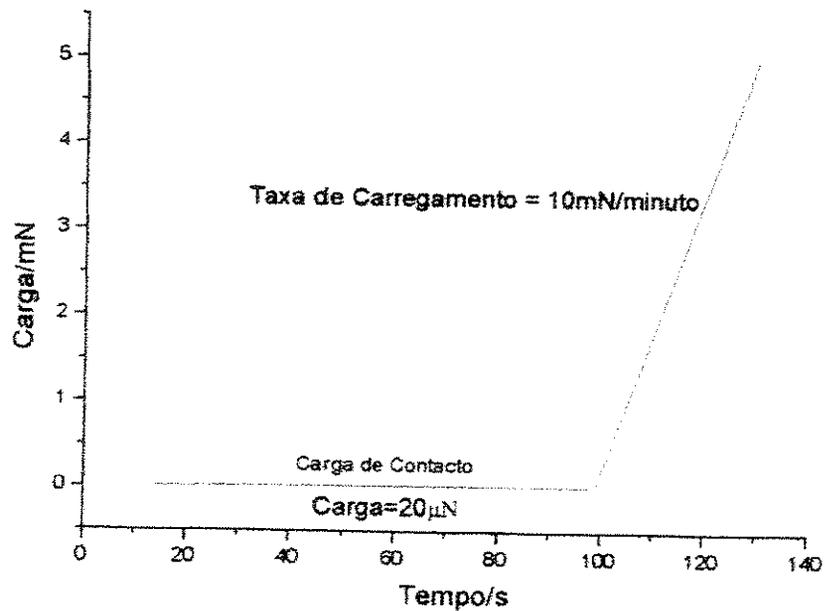


Figura 4.4.3 – Diagrama carga versus tempo aplicado a um ensaio de risco.

As Figuras 4.4.4 a 4.4.6, mostram os resultados do ensaio em termos de profundidade de penetração e carga aplicada. Nestes gráficos pode-se notar claramente a carga crítica, L_c , onde ocorre o início da delaminação do revestimento de HA. Pode-se também distinguir-se as três etapas, que ocorrem durante o ensaio, como mencionadas anteriormente e ilustradas na Figura 4.4.1. As flutuações nos valores da penetração que ocorrem após a segunda etapa, devem-se à grande quantidade de partículas delaminadas que invadem o caminho do indentador.

Como pode-se notar dos resultados obtidos, um valor de carga crítica de delaminação inferior a 2 mN foi observada para os revestimentos de HA aplicados à amostra na distância de 60 mm, enquanto que valores superiores a 2 mN foram obtidos para as amostras que sofreram aplicação a distâncias de 90 e 120 mm. Estes resultados concordam com a análise anterior referente à morfologia superficial dos revestimentos, avaliada por microscopia eletrônica de varredura e discutida na seção 4.3.

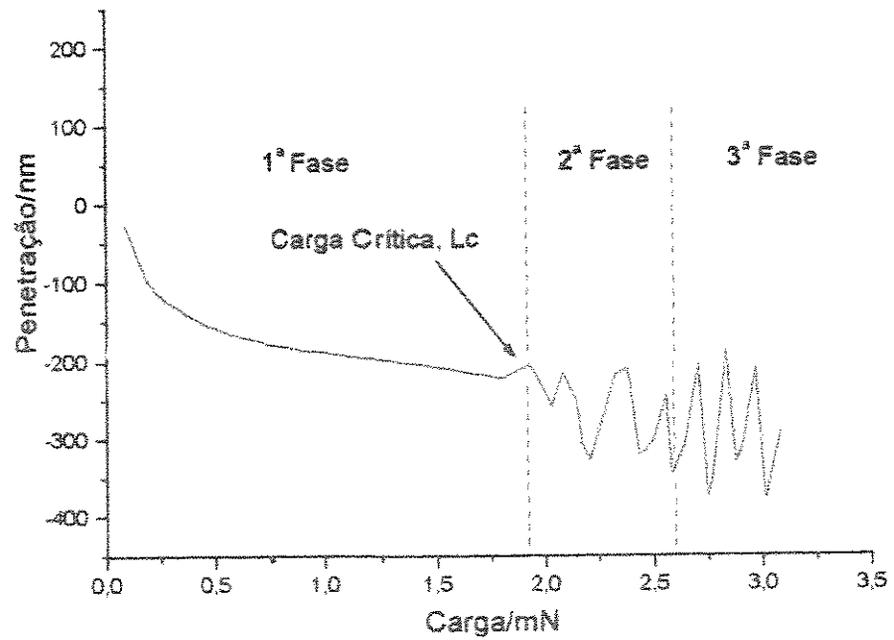


Figura 4.4.4 – Diagrama penetração versus carga obtido através do ensaio de nanorisco para a amostra 1 (60 mm).

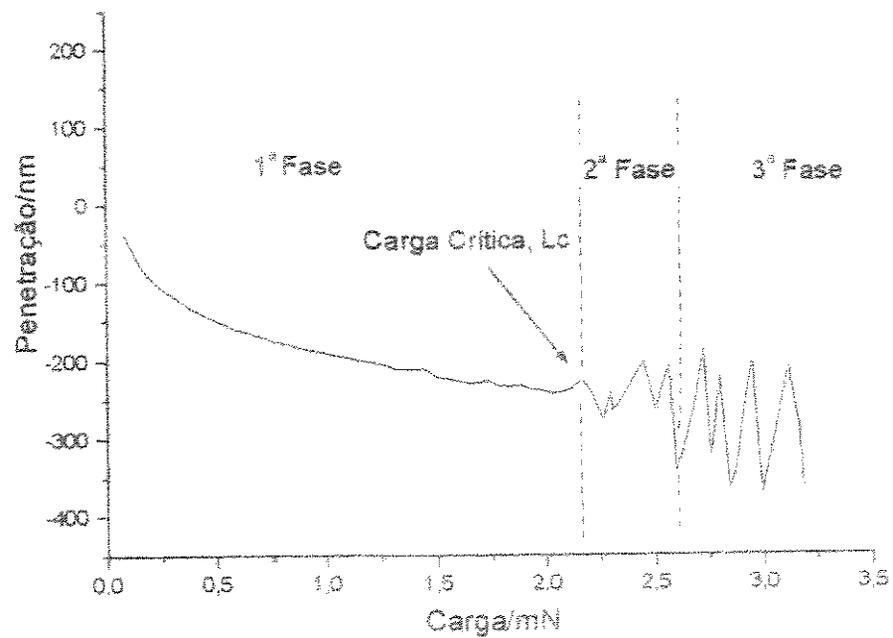


Fig. 4.4.5 – Diagrama penetração versus carga obtido através do ensaio de nanorisco para a amostra 2 (90 mm).

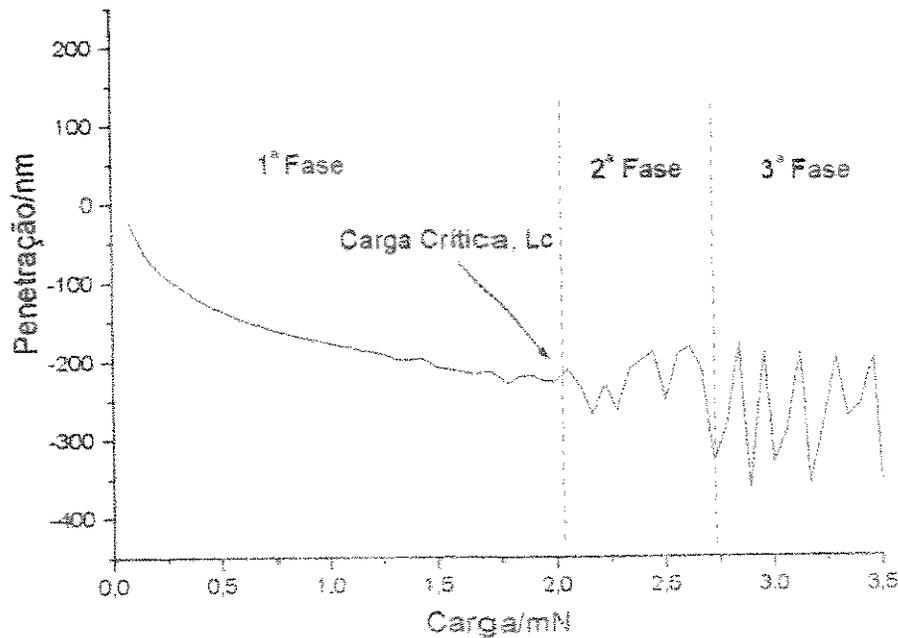


Figura 4.4.6 – Diagrama penetração versus carga obtido através do ensaio de nanorisco para a amostra 3 (120 mm).

A tensão responsável pelo destacamento, σ_F , é uma combinação de tensões residuais que permanecem no revestimento à temperatura ambiente, σ_R , e as tensões introduzidas pela ponta do indentador, σ_S :

$$\sigma_F = \sigma_R + \sigma_S \quad (4.4.1)$$

Portanto, para determinar-se a tensão de destacamento do revestimento, é necessário encontrar-se os valores de cada uma das tensões, sendo que a maior dificuldade está em medir-se as tensões introduzidas pelo indentador. Não existe, atualmente, modelo teórico adequado que prediga as tensões gerada à frente do indentador em movimento para um sistema substrato-revestimento (Bull, 1997).

Capítulo 5

Conclusões e Sugestões para Próximos Trabalhos

5.1 Conclusões

As informações obtidas através dos diversos métodos de caracterização de materiais podem monitorar o nível de contaminação, assegurar a reprodutibilidade superficial durante o processamento e explorar aspectos fundamentais da interação aos sistemas biológicos. Considerando que experimentos clínicos têm um custo enorme, os custos para análises superficiais e interfaciais é pequeno e garante que idênticas superfícies estão sendo examinadas de experimento em experimento.

Os métodos convencionais para análise de adesão de revestimentos envolvem trabalhos de fabricação de corpos de prova especiais, polimento e montagens que despendem muito tempo e raramente permitem boa reprodutibilidade entre os espécimens.

Resultados clínicos correlacionados com propriedades de materiais são raros, em parte devido ao fato dos materiais utilizados em estudos clínicos não serem totalmente caracterizados.

Considerando os requisitos para um revestimento de biomaterial, parece que alguns fatores são difíceis de se alcançar, enquanto outros são conflitantes em natureza. Boa compatibilidade requer que o material de revestimento, HA, seja altamente cristalino. HA altamente cristalina requer a utilização de partículas levemente maiores do que o tamanho crítico para garantir-se fusão durante o processo de aspersão. Sob impacto, partículas parcialmente fundidas aderem-se mecanicamente formando uma complexa rede de poros e compactados irregulares. Devido à

natureza sólida das partículas e do alto grau de porosidade, as propriedades mecânicas pioram favorecendo falhas adesivas e coesivas no revestimento.

Baseado nestes problemas, o presente trabalho sugeriu um método mais prático de análise de adesão interfacial de revestimentos, que pode ser utilizado para comparações de eficiência de tratamentos e processos visando o aumento da resistência à adesão. Os resultados mostraram-se coerentes com o esperado pelo suporte de outras caracterizações complementares, e as seguintes conclusões puderam ser obtidas:

- Os revestimentos depositados através da técnica de aspersão por plasma apresentam variações morfológicas consideráveis, dependendo da distância de aplicação, quando todos os outros parâmetros do processo são mantidos constantes.
- A estrutura do revestimento de HA preparado através da técnica de aspersão por plasma, está relacionado com o ciclo térmico experimentado pelas partículas na corrente de plasma. Os ciclos não são idênticos para todas as partículas em condições fixas de processamento, devido à diferença em diâmetro de partícula e trajetória através da chama de plasma. Isso justifica a variedade de microestruturas encontradas nas micrografias.
- A distância intermediária de 90 mm mostrou ser a distância mais adequada entre as estudadas neste trabalho, visto que apresentou uma microestrutura mais uniforme, com menor incidência de partículas não fundidas. Esta distância de aplicação também apresentou um valor ligeiramente maior de carga crítica de destacamento do revestimento, e portanto, maior resistência à adesão quando comparada com as distâncias de 60 e 120 mm.
- O ensaio de nanorisco, Lepiensky 1998, pode fornecer informações importantes relacionadas à resistência de adesão de revestimentos. O ensaio mostrou-se ser rápido, considerando-se que não existe a necessidade de confecção de corpos de prova especiais, o ensaio em si demora cerca de 15 minutos e a análise dos resultados é direta.

- Através das imagens dos riscos obtidas do microscópio eletrônico de varredura pode-se retirar conclusões em relação à característica frágil ou dútil do revestimento o que complementa a análise retirada do ensaio de risco.
- O tempo de residência das partículas não é o único fator que influencia as características do revestimento, visto que aos 120 mm, embora o tempo de residência tenha sido maior, as características morfológicas observadas não foram tão boas quanto as obtidas na distância de 90 mm. Isto é justificado devido à turbulência do jato de plasma, que aumenta com a distância e faz com um maior número de partículas se desvie do núcleo da corrente, acarretando em um revestimento mais heterogêneo.
- A rugosidade superficial do revestimento não mostrou significativa influência da distância de aplicação, embora a microscopia mostrasse uma superfície mais irregular para uma distância de 60 mm, demonstrando um tempo de residência muito curto para as partículas.
- O ensaio de nanorisco mostrou ser um ensaio adequado principalmente quando utilizado em comparação de resistência à adesão de filmes e revestimentos.
- A carga crítica, que representa a carga de destacamento do filme pode ser facilmente identificada através do diagrama penetração versus carga, obtido diretamente através do ensaio.
- A observação dos riscos em microscópio eletrônico, mostrou modo frágil de falhas adesivas à medida em que o indentador se aprofundou no revestimento, em cada amostra.
- Além da carga crítica de destacamento do revestimento, o ensaio de nanorisco fornece dados referentes ao coeficiente de fricção e mapeamento superficial, que podem ser utilizados para uma caracterização mais completa do revestimento, fornecendo parâmetros tribológicos valiosos.

- Os resultados obtidos no ensaio de nanorisco mostram-se coerentes com as observações da morfologia superficial das amostras antes do ensaio e a microscopia eletrônica do risco forneceu um complemento importante na determinação do tipo de falha ocorrida na interface.

5.2 Trabalhos Futuros

A partir das informações obtidas neste trabalho, algumas sugestões para trabalhos futuros foram idealizadas:

- Desenvolvimento de métodos para a determinação das tensões residuais do revestimento e a tensão na frente do indentador quando em movimento durante o ensaio de nanorisco, para que se consiga estimar a tensão na delaminação.
- Estudo comparativo de várias distâncias de aplicação, utilizando os dados retirados do ensaio de nanorisco, cobrindo as distâncias sugeridas pela literatura.
- Validação do ensaio de nanorisco como método de determinação da resistência à adesão de revestimentos porosos, através de determinação de tensões de destacamento e comparação com a literatura vigente.
- Estudo dos parâmetros de processo de aspersão por plasma que forneçam uma corrente de plasma o menos turbulenta possível, aumentando assim, a homogeneidade do revestimento.
- Utilização do ensaio de nanorisco para a determinação do coeficiente de fricção entre os componentes da prótese que sofrem movimento relativo entre si.
- Utilização de tratamentos após a aplicação do revestimento, com subsequente análise de resposta em relação à adesão interfacial.
- Utilização do nanorisco para mapeamento superficial em baixas cargas (10-20 μ N) para análise de rugosidade e relacionamento com a porosidade ideal para fixação biológica.

- Realização de ensaios de nanorisco utilizando-se geometrias de pontas de indentador diferentes, como por exemplo esféricas e Berkovich com a face e vértice, encontrando-se as correlações entre elas e a carga crítica de destacamento de filmes.
- Utilização dos dados retirados do ensaio de nanorisco em softwares de análise por elementos finitos para simulação do comportamento da interface durante o carregamento e melhor entendimento das forças atuantes no ensaio.
- Utilização do ensaio de nanorisco para análise da influência da espessura do filme de HA sobre a resistência à adesão da interface.

Referências Bibliográficas

- AWS Committee on Thermal Spraying. *Thermal Spraying – Practice, Theory and Application*. Miami, FL: American Welding Society, Inc., 1985, 184 p.
- Bergmann, C. P. *Plasmagespritzte Keramische Schichten auf Keramischen Substraten – Beeinflussung der Haftung durch Grenzflächenphänomene*. Alemanha: RWTH – Aachen, 1989. Tese (Doutorado)
- Black, J. *Orthopaedic Biomaterials in Research and Practice*. Churchill Livingstone Inc., 1988.
- Blau, J. P., *Microindentation Hardness Testing*. ASM Handbook: ASM International, v.18: Friction, Lubrication, and Wear Technology, p. 414 - 418, 1992.
- Brotzen, F. R. *Curso de Propriedades Nanomecânicas*. UFPR, 1998. Parte II: Mechanical Properties of Thin Films, p. 23 – 27.
- Bull, S. J. Failure mode Maps in the Thin Film Scratch Adhesion Test. *Tribology International*, v. 30, n. 7, p. 491 - 498, 1997.
- Callaghan, J. J. The Clinical Results and Basic Science of Total Hip Arthroplasty with Porous-Coated Prostheses. *J. Bone Joint Surg.*, v. 75-A, n. 2, p. 299-310, 1993.
- Callaghan, J. J. Total Hip Arthroplasty: Clinical Perspective. *Clin. Orthop. and Rel. Res.*, v. 276, p. 33 - 40, 1992.

Eftekhar, Nas S. The Life and Work of John Charnley (August 29, 1911-August 5, 1982). Clin. Orthop. Rel. Res., n. 211, p. 10-22, 1986.

Fauchais, P. Plasma Spraying of Ceramic Particles in Argon-Hydrogen D.C. Plasma Jets: Modeling and Measurements of Particles in Flight Correlation with Thermophysical Properties on Sprayed Layers. Metallurgical Transactions B, v. 20B, p. 263 - 276, April 1989.

Hay, J. L., White, R. L., Lucas, B. N., Oliver, W. C. Mechanical Characterization of Ultra-Thin, Hard-Disk Overcoats using Scratch Testing and Depth-Sensing Indentation. MRS Fall Meeting, Boston, MA, Dec. 1997.

Head, W. C. Titanium as the Material of Choice for Cementless Femoral Components in Total Hip Arthroplasty. Clinical Orthopaedics and Related Research, n. 311, p. 85 - 90, 1995.

Heimann, R. B., Vu, T. A., Wayman, L. Bioceramic Coating: State-of-the-art and Recent Development Trends. Eur. J. Mineral, n. 9, p. 597 - 615, 1997.

Horn, R. G., Measurement of Surface Forces and Adhesion. ASM Handbook: ASM International, v. 18: Friction, Lubrication, and Wear Technology, p. 399 - 405, 1992.

Jacobsson, S., Olsson, M., Per Hedenqvist, Vingsbo, O. Scratch Testing. ASM Handbook: ASM International, v. 18: Friction, Lubrication, and Wear Technology, p. 431 - 437, 1992.

Klein, C. P. A. T., Wolke, J. G. C., Blicck-Hogervorst, J. M. A., de Groot, K. Calcium Phosphate Plasma-Sprayed Coatings and their Stability: An in vivo Study. J. Biom. Mater. Res., v. 28, p. 909 - 917, 1994.

Klein, C. P. A. T., Wolke, J. G. C., Blicck-Hogervorst, J. M. A., de Groot, K. Features of Calcium Phosphate Plasma-sprayed Coatings: An in vivo Study. J. Biom. Mater. Res., v. 28, p. 961 - 967, 1994.

- Knapp, J. A. Evaluating Mechanical Properties of Thin Layers using Nanoindentation and Finite-Element Modeling: Implanted Metals and Deposited Layers. MRS Fall Meeting, Dec. 1996.
- Lampert, C., Mehlhoff, M., Reilly, D., Bergman, T., Poss, R. Four-Year Experience with Cemented and Cementless Applications of the Profile Total Hip System: 1/86-12/89. Noncemented THR International Symposium Teibingen 1990, Georg Thieme Verlag, 1991.
- Lamy, D., Pierre, A. C., Heimann R. B. Hydroxiapatite Coating with a Bond Coat of Biomedical Implants by Plasma Projection. J. Mater. Res., v. 11, p. 680 - 686, 1996.
- Lepienski, C. M., Odo, G. Y., Kuromoto, N. K. . Curso de Propriedades Nanomecânicas. UFPR, 1998. Parte I: Introdução às Modernas Técnicas de Medida de Propriedades Mecânicas de Superfícies, p. 4 – 22.
- Lereim, P. Mechanical Properties of Cortical and Cancellous Bone. Acta Orthop. Scand., v. 59, n. 2, p. 215-216, 1988.
- Marques, Paulo Villani. Dano Cavitação em Revestimentos Depositados por Aspersão Térmica a Chama. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1996. 159 p. Tese (Doutorado)
- Martinelli, Antônio Eduardo. Diffusion Bonding of Silicon Carbide and Silicon Nitride to Molybdenum. Montreal: Department of Mining and Metallurgical Engineering, McGill University, 1995. Tese (Doutorado)
- Mattox, D. M. Thin-Film Adhesion and Adhesive Failure - A Perspective. Adhesion Measurement of Thin Films, Thick Films, and Bulk Coatings, ASTM STP 640, p. 54 - 62, 1978.

- McPherson, G. N., Bastow, T. J. Structural Characterization of Plasma-Sprayed Hydroxyapatite Coatings. *Journal . Mat. Sc: Materials in Medicine*, n. 6, p. 327 -334, 1995.
- Mittal, K. L. Adhesion Measurement: Recent Progress, Unsolved Problems, and Prospects. *ASTM STP 640*, 1978, p. 5 - 17.
- Mittelmeier, H., Heisel, J. Fifteen Years of Experience with Ceramic Hip Prostheses. Noncemented Total Hip Replacement: International Symposium Tübingen, Georg Thieme Verlag, 1991, p. 142 - 150.
- Mychael, V. Plasma-Spray Coatings Spread their Wings. *Mechanical Engineering*. v. 115, n. 9, p. 60 - 63, 1993.
- Oliver, W.C., Pharr, G. M. An Improved Technique for Determining Hardness and Elastic Modulus using Load and Displacement Sensing Indentation Experiments. *J. Mate. Res.*, v. 7, n. 6, p. 1564 - 1583, 1992.
- Parrini, L. Le Protesi Totali D'Anca. LIX Congresso della Società Italiana di Ortopedia e Traumatologia, Cagliari, 30 Sett-03 Ott., 1974.
- Pharr, G. Curso de Propriedades Nanomecânicas. UFPR, 1998. Parte III: Nanoindentation, p.28-54.
- Pollock, H. M. Nanoindentation. *ASM Handbook: ASM International*, v. 18: Friction, Lubrication, and Wear Technology, p. 419 - 429, 1992.
- Raemdonck, W. Van, Ducheyne, P., De Meester, P. Calcium Phosphate Ceramics. *Metal and Ceramic Biomaterials*. Vol. II: Strength and Surface, 1982, Cap. 6, p. 143 -165.
- Ratner, B. D. Plasma Deposition for Biomedical Applications: A Brief Review *J. Biomater. Sci. Polymer Edn*, v. 4, n. 1, p. 3 - 11, 1992.

- Ratner, B. D., Roffman, A. S., Schoen, F. J., Lemons, J. E. *Biomaterials Science – An Introduction to Materials in Medicine*. San Diego, CA: Academic Press, 1996, 484 p.
- Richard, C. Study of the Residual Stress in Plasma-Sprayed NiCrAlY Coatings and Characterization of the Interface Toughness. *Surface Modification Technologies IV*, The Minerals, Metals and Materials Society, p. 225 - 245, 1991.
- Santavirta, S. Cemented versus Cementless Hip Arthroplasty. *Acta Orthop. Scand.*, v. 63, n. 2, p. 225 - 232, 1992.
- Silva, Fernando de Azevedo. *Obtenção e Caracterização de Hidroxiapatita Sintética para Utilização como Biomaterial*. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1992. 180 p. Dissertação (Mestrado).
- Silva, P. L., Santos, J. D., Monteiro, F. J., Knowles, J. C. Adhesion and Microstructural Characterization of Plasma-Sprayed Hydroxyapatite/Glass Ceramic Coatings onto Ti-6Al-4V Substrates. *Surf. and Coating Technology*, v. 102, p. 191-196, 1998.
- Tsui, T.Y., Oliver, W. C., Pharr, G. M. Influences of Stress on the Measurement of Mechanical Properties Using Nanoindentation: Part I. Experimental Studies in an aluminum alloy. *J. Mat. Res.* v. 11, n. 3, p. 752 - 768, 1996.
- Uthoff, H. K. *The Evolution of Total Hip Replacement. Noncemented Total Hip Replacement: International Symposium Tübingen*, Georg Thieme Verlag, 1991, p. 3 - 5.
- Valereto, Ivone de Camargo Lavos. *Caracterização de Implantes Dentários de Liga Ti6Al7Nb Revestidos por Hidroxiapatita pela Técnica Plasma-Spray*. São Paulo: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, CNEN, 1998. 128 p. Tese (Doutorado).

- Weiss, H. Adhesion of Advanced Overlay Coatings: Mechanisms and Quantitative Assessment. *Surface and Coating Technology*, n. 71, p. 201 - 207, 1995.
- Whitehead, W. R., Lacefield, W. R., Lucas L. C. Structure and Integrity of a Plasma Sprayed Hydroxylapatite Coating on Titanium. *J. Biom. Mat. Res.*, v. 27, p. 1501 - 1507, 1993.
- Williams, D. F. Biocompatibility: Performance in the Surgical Reconstruction of Man. *Interdisciplinary Science Review*, v. 15, n. 1, p. 20 -33, 1990.
- Yang, C. Y., Wang, B. C., Chang, E., Wu, J. D. Bond Degradation at the Plasma-Sprayed HA Coating/ Ti-6Al-4V Alloy Interface: an in vitro study. *J. Mat. Sc: Materials in Medicine*, n. 6, p. 258 - 265, 1995.
- Yang, C. Y., Wang, B. C., Chang, E., Wu, J. D. The Influences of Plasma Spraying Parameters on the Characteristics of Hydroxyapatite Coatings: a quantitative study. *J. Mat. Sc: Materials in Medicine*, v. 6, p. 249 - 257, 1995.
- Yankee, S. J., Pletka, B. J. Microstructural Investigation of Hydroxylapatite Splats Produced via Plasma Spraying. *Surf. Mod. Tech. IV*, The Minerals, Metals & Materials Society, p. 271 - 285, 1991.
- Zavaglia, Cecília Amélia de Carvalho. Aplicações de Biocerâmicos em Próteses Ortopédicas. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1993. Tese (Livre Docência).

Apêndice A

Comparação entre os diversos materiais metálicos normalmente utilizados em próteses ortopédicas (Zavaglia, 1993).

Materiais	Lim. Escomanento (MPa)	Lim. Resistência à Tração (MPa)	Alongamento (%)	Módulo Elástico (GPa)	Resistência à Fadiga (MPa)	Massa Específica (g/cm³)
Inox 316L (recozido)	207	517	40	200	250-320	8,0
Inox 316L (encruado)	689	862	12	200	350-415	8,0
Co-Cr (fundido)	450	655	8	248	500-860	8,3
Co-Cr (forjado)	379	896	15	242	500-800	9,1
Ti (grau 4)	485	550	15	100	300-480	4,5
Ti-6Al-4V	830	895	10	124	500-660	4,4

Apêndice B

Normas Internacionais para Implantes Ortopédicos

- ISO 5832-1 Implantes para cirurgia – Materiais metálicos – Parte 1: Aço inoxidável.
- ISO 5832-2 Implantes para cirurgia – Materiais metálicos – Parte 2: Titânio puro.
- ISO 5832-3 Implantes para cirurgia – Materiais metálicos – Parte 3: Liga Ti-6Al-4V.
- ISO 5832-4 e Implantes para cirurgia – Materiais metálicos – Parte 4: Liga Co-Cr-Mo.
- ISO 5832-12
- ISO 5832-5 Implantes para cirurgia – Materiais metálicos – Parte 5: Liga Co-Cr-W-Ni.
- ISO 5832-6 Implantes para cirurgia – Materiais metálicos – Parte 6: Liga Co-Ni-Cr-Mo.
- ISO 5832-7 Implantes para cirurgia – Materiais metálicos – Parte 7: Liga Co-Cr-Ni-Mo-Fe.
- ISO 5832-8 Implantes para cirurgia – Materiais metálicos – Parte 8: Liga Co-Ni-Cr-Mo-W-Fe.
- ISO 5832-9 Implantes para cirurgia – Materiais metálicos – Parte 9: Liga Aço inoxidável com alto teor de nitrogênio.
- ISO 5832-10 Implantes para cirurgia – Materiais metálicos – Parte 10: Liga Ti-5Al-2,5Fe.
- ISO 5832-11 Implantes para cirurgia – Materiais metálicos – Parte 11: Liga Ti-6Al-7Nb.
- ISO 5833-1 Implantes para cirurgia – Cimentos acrílicos – Parte 1: Aplicações ortopédicas.
- ISO 5834-1 e Implantes para cirurgia – Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular – Parte 1:
- ISO 5834-2 Composição.

- ISO 6474 Implantes para cirurgia – Materiais cerâmicos baseados em alumina de alta pureza.
- ASTM F746 Métodos para ensaios de corrosão em implantes metálicos.
- ASTM F897
- ASTM F1147 Método para ensaio de tração em revestimentos porosos.
- ASTM F1223 Método para determinação de tensões em implantes totais de joelho.
- ASTM F370 Especificações para próteses femurais proximais.
- ASTM F604 Classificação de silicones utilizados em aplicações médicas.
- ASTM F997 Classificação de resinas policarbonadas para aplicações médicas.
- ASTM F1185 Composição de hidroxiapatita para implantes cirúrgicos.
- ASTM F1147 Método para ensaio de tração em revestimentos porosos.

Apêndice C

Páginas Web relacionadas a Materiais e Biomateriais

Materials of Interest	www.intercorr.com
Materials Education Library	www.mseww2.engin.umich.edu:591
Materials Technology Journal	www.materials-technology.com
MatWeb – Free Online Materials Property Database	www.matweb.com
Metallography	www.metallography.aasp.net
Nano Instruments	www.nanoinst.com
NACE International	www.nace.org
Microscopy courses	www.mme-microscopy.com
The Copper Page	www.copper.org
The Aluminum Association	www.aluminum.org
Teaching Guide X-Ray	www.kri.physik.unimuenchen.de
Virtual Library Microscopy	www.ou.edu
Biomaterials	www.doll.eng.sunysb.edu
Microhardness Application	www.ccsi-inc.com
Almaden Storage \systems and Technology	www.almaden.ibm.com
Atomic Force Microscopy	www.blv.colorado.edu www.zurich.ibm.com
Composites	www.compositesnews.com
Finishing Processess	www.finishing.com
MIT	www.mit.edu
Introduction to Quasicrystals	www.nirim.go.jp

International Society of Coating Science and Technology (ISCST)	www.cee.umn.edu
Links for Materials Scientists	www.met.mat.ethz.ch
Materials science Resources on the Internet	www.mse.stanford.edu/links.html
Materials Research Society	www.dns.mrs.org
BME Research Areas	www.nwu.edu
Center for Nanotechnology	www.nano.washington.edu
Centro Ceramico Bologna	www.cencerbo.it
Medscape	www.medscape.com
US National Library of Medicine (NLM)	www.nlm.nih.gov
Metals and Ceramic Division	www.msornl.gov
ASM international	www.csm-intl.org
Cambridge Scientific Abstracts	www.csa.com
Challenge of Materials	www.nmsi.ac.uk
Crystal Land	www.crystal-land.com
Quantitative Analysis	www.spm.aif.ncsu.edu
Nix Group Nanoindentation	www.mse.stanford.edu
Nanoindenter	www.instrumat.ch
Surface Metrology	www.predev.com
Orthopaedic Web Links	www.worldortho.com
Surface Science	www.ukesca.org
BioResearch Online	www.bioresearchonline.com
Biosites	www.library.ucsf.edu
Ceramics Tribology	www.ncl.ac.uk
Nanofabrication	www.nanotech.ucsb.edu
American Standards for Testing Materials	www.astm.org
American Welding Society	www.aws.org
Society for Biomaterials	www.biomaterials.org