



Estudo das modificações na superfície do Ti cp titânio comercialmente puro e da liga Ti-6Al-4V usados como biomateriais utilizando-se deposição por plasma spray.

Anselmo Colombo de Alencar 2002

Tese apresentada ao Instituto de Química de Araraquara como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química, área de concentração: Físico-Química.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Guastald

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. ANTÔNIO CARLOS GUASTALDI (ORIENTADOR)
Professor Adjunto do Instituto de Química /UNESP/Araraquara

Prof. Dr. CARLOS ROBERTO SOBREIRA BEATRICE
Professor Assistente Doutor do Instituto de Química /UNESP/Araraquara

Dr. NORBERTO ARANHA
Jovem Pesquisador(FAPESP), Departamento de Química
Inorgânica/UNESP/Araraquara

Prof. Dr. PETR MELNIKOV
Professor Doutor da Universidade Federal do Mato Grosso do Sul/ Campo Grande

Prof^aDr^a CECILIA AMÉLIA DE CARVALHO ZAVAGLIA
Professor Livre-Docente do Departamento de Engenharia de
Materiais/UNICAMP/Campinas

*A meus pais:
Antônio e Helena
À minha irmã Ivette
Que sempre me apoiaram e incentivaram*

*À minha esposa :
Delany(in memorian)
Que fez um sonho tornar realidade*

Ao meu filho:

*Daniel
pela ajuda na montagem e
digitação da tese e
principalmente
pela paciência e compreensão*

AGRADECIMENTOS

Prof. Dr. Antônio Carlos Guastaldi pela orientação, amizade e conhecimento transmitido na área de ciências dos materiais e biomateriais.

Prof. Dr. Petr Melnikov pelas sugestões no decorrer do trabalho, amizade e pela minha formação em química.

Prof.^a Dr.^a Cecília Amélia de Carvalho Zavaglia pela atenção e disponibilidade no uso do laboratório e equipamento de plasma spray.

Sebastião Dametto pela realização das microscopias.

Ricardo e Neide pela obtenção dos difratogramas de raios X.

Valéria Novelli e Priscilla pela correção das referências bibliográficas.

Izolina, Sandra e Vilma da seção de pós-graduação, Regina secretária do grupo de biomateriais e Eva secretária do departamento de físico-química pelos serviços prestados e pela amizade.

Paulo César Rioli Duarte de Souza pela amizade, discussões e desafios na realização do trabalho.

Braúlio L. Galdeano pela revisão e sugestões na correção ortográfica da tese.

Carmen pelo carinho e compreensão nos momentos difíceis de nossa convivência.

Aos colegas do grupo de biomateriais: Geraldo, Ivan, Heloísa, Márcio, Luci e Lucina que contribuíram para meu aperfeiçoamento, fazendo com que eu tivesse dúvidas a respeito do que julgava saber.

A todos que de alguma forma contribuíram na conclusão deste trabalho.

Ao CNPQ pelo auxílio financeiro.

A DEUS por mais esta conquista.

Símbolos e Abreviaturas

TiO₂ - Dióxido de titânio

Ti cp - Titânio comercialmente puro

hc - Hexagonal compacta

ccc - Cúbica de corpo centrado

Ti α - Titânio alfa

Ti β - Titânio beta

bcc - Cúbica de corpo centrado

α - Alfa

β - Beta

γ - Gama

NaCl - Cloreto de sódio

O - Oxigênio

Cu₂O - Óxido de cobre

F - Força

K - Fator de proporcionalidade

δ - Espessura da camada

s - Segundos

OH - Hidroxila

M - Metal

Al - Alumínio

V - Vanádio

Al_2O_3 - Óxido de alumínio

$^{\circ}\text{C}$ - Graus Celsius

A - Amperé

V - Tensão Volt

Mach - Velocidade do som

Kw - Quilowatt

MPa - Milipascal

cm - centímetros

I.C.P - Inductively coupled Plasma

Mev - Microscopia eletrônica de varredura

Eds - Espectroscopia dispersiva de elétrons

Drx - Difractometria de raios X

λ - lambda

Cu - cobre

d_{hkl} - Distância interplanar

ASTM - American society testing materials

Å - Ângstron

μm - Micrometro

SE1 - Elétrons secundários

QBSD Elétrons retroespalhados

Wds - Espectroscopia dispersiva de comprimento de onda

HV Dureza na Escala Vickers

ev - électron-volt

kev - Kilo électron-volt

ICDD - International centre for diffraction data

Resumo

Neste trabalho estudou-se a superfície do Ti cp e a liga metálica de Ti-6Al-4V usados como biomateriais para implantes, antes e após a modificação superficial (revestimento) empregando-se a aspersão térmica de dióxido de titânio por meio da técnica de plasma spray. A finalidade deste tratamento foi produzir um suporte funcional e quimicamente adequado possuindo grande área específica favorável para uma posterior osseointegração, o que garante uma melhor adesão do osso regenerado à superfície do implante usado para a prótese.

A caracterização realizou-se usando métodos instrumentais: análise química, microscopia eletrônica, análise metalográfica, ensaios de dureza e difratometria de raios X do Ti cp, da liga, do composto de partida e do revestimento após a deposição. Conforme a microscopia eletrônica de varredura - MEV com EDS – a superfície do revestimento apresenta uma morfologia porosa e altamente homogênea. Os difratogramas de raios X do revestimento mostraram a presença de monóxido de titânio defeituoso e Ti_2O_3 . Na análise pontual de EDS, na região da interface, observou-se a difusão dos elementos Al e V da liga para o revestimento, e do oxigênio do revestimento para o substrato. Conclui-se que a presença de TiO e Ti_2O_3 na superfície está relacionada com a decomposição térmica do dióxido de titânio no jato de plasma spray com uma posterior recombinação dos seus componentes na forma de sesquióxido Ti_2O_3 e intercalação de oxigênio formando soluções sólidas superficiais de composição TiO_{1-x} . A morfologia porosa e a presença destas fases no revestimento permite recomendar esta metodologia para a fixação do implante quando aplicado clinicamente.

Abstract

The surface of cp Ti and Ti-6Al-4V alloy for implants was studied before and after the superficial modification (coating) using the technique of titanium dioxide spraying with plasma-gun. The purpose of such a treatment was to create functional and chemically appropriate metal support having large specific area favorable for the posterior osseointegration which will guarantee a better adhesion of the regenerated bone to the surface of the implant used for the prostheses.

The characterizations have been carried out by using instrumental techniques: chemical analysis, electron microscopy, metallography, hardness tests and X rays diffraction study of cp Ti, alloy, starting oxide and coating after the deposition. According to the morphology studies performed by scanning electron microscopy, the coating surface is porous and exhibits high homogeneity. The coating X ray pattern showed the presence of both defectuous titanium monoxide and Ti_2O_3 . Point EDS analysis of the interface region permitted to observe aluminum and vanadium diffusion from alloy to the coating and that of oxygen from the coating to substrate. It is to conclude that the presence of TiO and Ti_2O_3 on the surface is owing to the thermal decomposition of titanium dioxide in the plasma jet spray followed by the recombination of its components in the form of Ti_2O_3 and oxygen insertion producing superficial solid solutions of the composition TiO_{1-x} . The porous morphology and the presence of the above phases in the coating allows to recommend this technique for the implant fixation in clinics.

Sumário

<u>Introdução</u>	1
<u>Revisão Bibliográfica</u>	4
<u>Biocompatibilidade</u>	6
<u>Bioadesão</u>	7
<u>Titânio e suas Ligas</u>	9
<u>Óxidos de Titânio</u>	14
<u>Interação TiO₂/Ti</u>	17
<u>Aspersão Térmica por Arco Plasma - Plasma Spray</u>	20
<u>Propriedades Mecânicas</u>	23
<u>Objetivos</u>	25
<u>Materiais e Métodos</u>	25
<u>Revestimento por Plasma Spray</u>	25
<u>Análise Química</u>	26
<u>Análise Metalográfica</u>	27
<u>Dureza</u>	28
<u>Difratometria de raios X</u>	29
<u>Resultados e Discussões</u>	30
<u>Análise Química</u>	30
<u>Análise Metalográfica</u>	31
<u>Análise Metalográfica Ti cp</u>	32
<u>Microscopia Eletrônica de Varredura</u>	39
<u>Ensaio de Dureza</u>	63
<u>Difratometria de raios X</u>	65
<u>Conclusões</u>	68
<u>Referências Bibliográficas</u>	68

Índice de Figuras

Figura 1 Esquema dos fatores que afetam o sucesso do implante dentário.....	02
Figura 2 Representação do processo de osseointegração.....	09
Figura 3 Esquema representativo da transformação de fase do Titânio.....	09
Figura 4 Diagrama de fase do titânio e oxigênio	12
Figura 5 Parte do diagrama de fase parcial da liga Ti-6Al-4V.....	13
Figura 6 Diagrama de fase do titânio e oxigênio.....	14
Figura 7 Intercalação do oxigênio no retículo hexagonal do Titânio.....	16
Figura 8 Estrutura cristalina do TiO ₂	16
Figura 9 Processo químico presente na interface entre substrato/revestimento.....	19
Figura 10 Mostra da deposição e a inclusão de óxidos	21
Figura 11 Esquema representativo do sistema plasma spray.....	22
Figura 12 Esquema da tocha de deposição por arco plasma.....	23
Figura 13 Micrografia do Ti cp sem e com revestimento de óxido de Titânio	31
Figura 14 Micrografia mostrando o substrato, depósito Ti /TiO ₂ e a interface.....	32
Figura 15 Micrografia da porosidade do revestimento sobre Ti-6Al-4V e Ti cp.....	32

Figura 16 Micrografia da superfície do filme sobre o Ti cp sem revestimento.....	33
Figura 17 MEV do filme sobre o Ti cp após a remoção do revestimento.....	34
Figura 18 Micrografia mostrando o substrato Ti cp e o revestimento de TiO ₂	34
Figura 19 Análise de EDS mostrando os elementos no substrato e revestimento.....	35
Figura 20 Micrografia da interface onde foram realizadas as microanálises por EDS.....	36
Figura 21 Mapeamento elementar da imagem referência e imagem da linha O(K α).....	37
Figura 22 Mapeamento elementar da linha Ti(k α).....	37
Figura 23 Micrografia onde foram realizadas as análises de varredura em linha.....	38
Figura 24 Análise do perfil de varredura em linha doTi/TiO ₂ para o oxigênio e titânio	39
Figura 25 Micrografia do substrato(Ti-6Al-4V) com o revestimento de TiO ₂ sinal SE1.....	40
Figura 26 Análise de EDS dos elementos presentes no substrato/revestimento.....	40
Figura 27 Micrografia do substrato(Ti-6Al-4V)/ revestimento deTiO ₂ , com o sinal SE1....	41
Figura 28 Micrografia do substrato(Ti-6Al-4V) com o revestimento de TiO ₂ , sinal QBSD..	41
Figura 29 Micrografia do revestimento (TiO ₂), com o sinal SE1.....	42
Figura 30 Análise de EDS dos elementos presentes no revestimento da figura 30.....	42
Figura 31 Análise de WDS do revestimento, mostrando a presença dos elementos químicos Ti(L α , β) e O(k α), sob a figura 30.....	43

Figura 32 Análise de WDS do revestimento, mostrando a presença dos elementos químicos Ti($k\alpha$), Ti($k\beta$) e V($k\alpha$), sob a figura 30.....	44
Figura 33 Micrografia do substrato (liga Ti-6Al-4V), com o sinal do elétrons secundários, mostrando o aspecto morfológico deste biomaterial.....	45
Figura 34 Análise de EDS dos substrato, mostrando a presença dos elementos químicos sob à figura 34.....	45
Figura 35 Mapeamento elementar do revestimento/substrato imagem da linha O($k\alpha$).....	46
Figura 36 Mapeamento elementar da linha Al($k\alpha$).....	47
Figura 37 Mapeamento elementar da linha Ti($k\alpha$).....	47
Figura 38 Mapeamento elementar da linha V($k\alpha$).....	48
Figura 39 Micrografia do substrato(Ti-6Al-4V) com revestimento mostrando uma linha no sentido longitudinal onde se realizou as análises de varredura em linha.....	49
Figura 40 Análise do perfil da Varredura em linha do revestimento, interface e substrato da região mostrada na figura 40, para o elemento oxigênio.....	50
Figura 41 Análise do perfil da Varredura em linha do revestimento, interface e substrato da região mostrada na figura 40, para o elemento Alumínio.....	52
Figura 42 Análise do perfil da Varredura em linha do revestimento, interface e substrato da região mostrada na figura 40, para o elemento Titânio.....	54
Figura 43 Análise do perfil da Varredura em linha do revestimento, interface e substrato da região mostrada na figura 40, para o elemento Vanádio.....	56

Figura 44 Micrografia do substrato Ti-6Al-4V com o revestimento de óxido de titânio, mostrando os 60 pontos onde realizou-se as análises de EDS.....	58
Figura 45 Gráfico das médias do O e do Ti, resultantes das microanálises, através do EDS.....	61
Figura 46 Gráfico das médias do Al e do V, resultantes das microanálises, através do EDS.....	62
Figura 47 Análise das fases identificadas nas reflexões do difratograma do pó TiO ₂ , Ti cp revestimento e filme sobre a interface	64
Figura 48 Difratogramas do TiO ₂ pó, Ti-6Al-4V sem deposição e Ti-6Al-4V com deposição.....	66

Índice de Tabelas

Tabela 1 Combinações de materiais usados nas prótese de fêmur.....	05
Tabela 2 Possíveis reações histológicas na interface osso/implante	07
Tabela 3 Propriedades físicas e químicas do titânio.....	10
Tabela 4 Composição química do titânio.....	11
Tabela 5 Composição química da liga de Ti-6Al-4V(ASTM F136).....	13
Tabela 6 Resumo da estequiometria dos óxidos de titânio.....	15
Tabela 7 Composição química do Ti cp, Pó de TiO ₂ e depósito.....	30
Tabela 8 Composição química da liga metálica Ti-6Al-4V.....	30
Tabela 9 Resultados da microanálise do EDS para Ti cp.....	35
Tabela 10 Resultados das microanálises por EDS do substrato/revestimento.....	59
Tabela 11 Medias dos resultados do percentual atômico das microanálises.....	60
Tabela 12 Dureza do Ti cp antes e após a deposição.....	62
Tabela 13 Dureza da liga de Ti-6Al-4V após a deposição.....	63
Tabela 14 Dureza de Materiais Dentários.....	63
Tabela 15 Entalpia de formação dos óxidos de titânio.....	65

Introdução

Pesquisa realizada em várias instituições, relacionada com o desenvolvimento e aplicação de materiais metálicos amplamente usados como biomateriais, envolve muitas áreas do conhecimento, tais como: Química, Física, Biologia, Biotecnologia, Ciências dos Materiais, Odontologia e Medicina, etc.

A área dos biomateriais em sua constante evolução científica tem desenvolvido novos materiais que apresentam um conjunto de propriedades que permitem o desempenho e aplicações não atingidas pelos materiais ditos convencionais ou tradicionais, para serem empregados como materiais de implantes ortopédicos ou dentários.

A aplicação de um biomaterial envolve a criação de uma interface entre o material e o sistema biológico. Em um implante a interface é a zona de ancoragem entre o osso e a prótese, região onde se encontram os constituintes moleculares do biomaterial e os do sistema biológico.

Os efeitos da interação molecular são eventualmente observados em escala macroscópica e em microscopia óptica, sendo que estes dependem dos detalhes da interação, da natureza do tecido e das propriedades do biomaterial, onde a resposta pode ser funcional ou não funcional[1].

A utilização de materiais artificiais em aplicações clínicas tem crescido muito nos últimos anos, tornando-se cada vez mais complexa e diversificada. Na especialidade médica de ortopedia, são implantados materiais para a estabilização de partes ósseas.

Para este fim são usados parafusos, placas, fios, hastes intramedulares, etc, confeccionados a partir de diversos materiais, metálicos, cerâmicos, poliméricos e, mais recentemente compósitos[2]. Na realidade nem sempre são novos materiais no sentido estrito da palavra. São materiais dos quais se utilizam novas propriedades melhoradas ou ainda não utilizadas e obtidas mediante diferentes composições ou processo de fabricação.

Já na década de 60, um dos materiais mais vislumbrados como o metal do futuro, era o titânio, por ser o nono elemento mais abundante, constituindo cerca de 0,63% da crosta terrestre, sendo inferior apenas ao alumínio, ferro e magnésio [3].

Recentemente os pesquisadores se interessaram pelo titânio, devido às suas propriedades favoráveis como biomaterial metálico, principalmente por sua biocompatibilidade e resistência à corrosão, quando comparado com as ligas metálicas

convencionais, tais como Co-Cr e aço inoxidável. Pesquisas desenvolvidas[3,4], mostram que ainda há muito que fazer para se encontrar uma liga metálica ou ligas para as diversas aplicações como biomateriais que sejam de baixo custo.

A utilização do titânio na confecção de próteses ortopédicas não alcançou o mesmo sucesso que os demais materiais metálicos como platina e aço inoxidável, devido a problemas de fundibilidade.

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

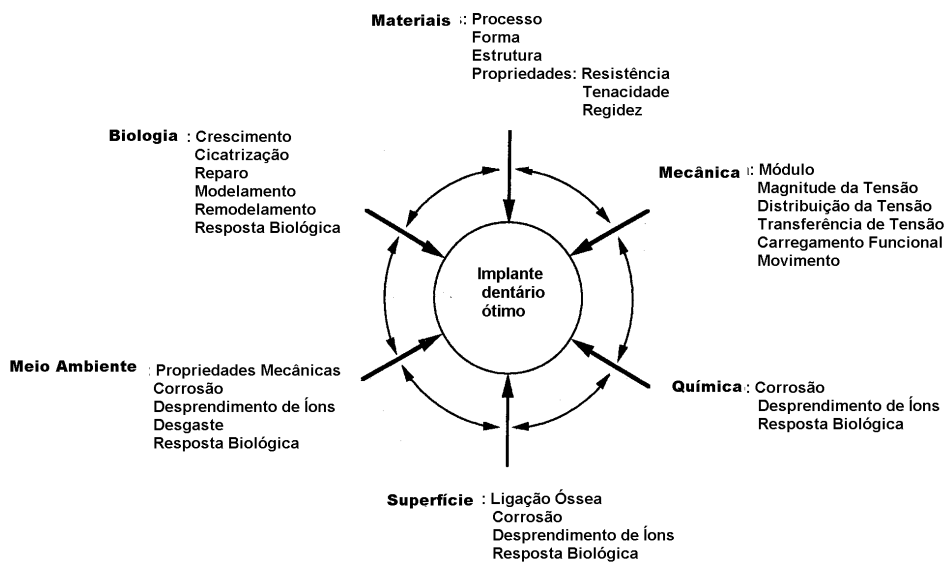


Figura 1- Esquema dos fatores que afetam o sucesso do implante dentário[5]

Nas últimas duas décadas a ciência da superfície teve um desenvolvimento revolucionário, principalmente sobre técnicas de preparação e modificação de superfícies.

Encontramos na literatura um vasto número de estudos que indicam a natureza química e morfológica da superfície e as reações físico-químicas que ocorrem nas suas proximidades.[6].

Uma das formas de melhorar o sucesso de implantes tem sido a modificação superficial pela aplicação de revestimento na superfície do titânio e da liga Ti-6Al-4V [7],

sendo que o objetivo desta modificação é um posterior estudo do fenômeno de fixação do implante-osso, que freqüentemente leva a osseointegração. Uma das formas utilizadas por pesquisadores para otimizar o uso de implantes tem sido a modificação superficial do Ti cp e da liga Ti-6Al-4V pela deposição de óxido de titânio (TiO_2) empregando-se aspersão térmica. A razão para o emprego deste revestimento é aumentar a área superficial do implante que melhora muito o seu poder de ancoragem no osso e possibilita a osseointegração.

Branemark introduziu o termo “osseointegração” para descrever tal fenômeno e definiu como uma conexão direta entre osso vital organizado e a superfície de um implante de titânio capaz de receber carga funcional [8,9]. A finalidade dos produtos da pesquisa dos Biomateriais são dispositivos e materiais que são produzidos em larga escala para uso em humanos.

Uma das formas usadas para o recobrimento de implantes metálicos é a técnica de aspersão térmica - plasma spray, que são gases ionizados. Nesta técnica o pó penetra numa chama que atinge altas temperaturas sendo então fundido(ou semi fundido) e acelerado em direção a superfície a ser recoberta [10-12].

No desenvolvimento de dispositivos e materiais para implantes, estamos interessados na durabilidade e biocompatibilidade, a qual é obtida através da modificação superficial do Ti cp e da liga Ti-6Al-4V [6].

Os estudos quanto a alteração superficial do titânio são relativamente recentes, à partir da década de 80 [9,13], havendo a necessidade de se caracterizar o material, entender suas propriedades e interpretar o seu comportamento, para que a sua aplicação como implante tenha sucesso.

Revisão Bibliográfica

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

Os biomateriais, utilizados para reparar certos tipos de fraturas, estando em contato com o corpo humano devem apresentar certas propriedades. Na tabela 1, são apresentadas algumas combinações de materiais utilizados em próteses. Entre os requisitos essenciais[15] ao emprego dos metais e ligas metálicas, como biomaterial, a serem utilizados em implantes têm-se :

biocompatibilidade;

biofuncionalidade;

bioadesão;

propriedades mecânicas adequadas,

processabilidade;

preços compatíveis com a realidade brasileira.

Tabela 1 Combinações de materiais usados nas prótese totais de fêmur hemipróteses[16].

Componente Femural ¹	Componente Acetabular ²	Observações
	PTFE(Teflon)	Falhas por fluência, desgaste e reação dos tecidos (teflonoma).
Aço Inox 316L	Teflon carregado com sílica	Falhas devido a alto desgaste dos componentes acetabular e metálico.
Aço Inox 316L VM	UHMWPE ³	Combinação muito usada.
Aço Inox (23Cr-9Ni-5Mn)	UHMWPE	Poucos dados; parece satisfatório.
Liga Cr-Co-Mo (fundida)	Liga Cr-Co-Mo (fundida)	Vem sendo abandonada, por alto desgaste e desprendimento de material, que provoca reação nos tecidos.
Liga Cr-Co-Mo ⁴	PET	Combinação melhor que a anterior, mas o poli(tereftalato de etileno) foi substituído por polietileno.
	Poliacetil	Usada com sucesso para apenas um desenho de prótese.
	UHMWPE ³	Combinação muito usada.
Liga Cr-Co-Mo ⁵	UHMWPE ³	Combinação muito usada.
Liga Ti-6Al-4V	UHMWPE	Usada com sucesso em próteses odontológicas.
Teflon ⁶	cartilagem	Falha devido a grande desgaste dos polímeros.
UHMWPE ⁶	cartilagem	Falha devido a grande desgaste dos polímeros.
	Liga Cr-Co-Mo (fundida)	Alto desgaste da cabeça da prótese.
PET ⁶	Liga Cr-Co-Mo	Falha devido a desgaste e reação dos tecidos.
Alumina ⁶	UHMWPE	Usada em base restrita.
	Alumina	Usada em base restrita.

1- Parte da prótese fixada ao fêmur lesado

2- Peça de geometria hemisférica cuja parte côncava é articulada com a cabeça esférica da parte convexa é fixada ao íliaco.

3- Usinagem ou moldagem direta do UHMWPE

4- Fundida ou forjada (processo por metalurgia do pó iniciando aplicações).

5- Cabeça femural em Cr-Co-Mo e haste em liga Co-Ni

6- Cabeça femural com haste metálica

PET – poli(tereftalato de etileno)

PTFE (Teflon) – poli(tetra-fluor-etileno)

UHMWPE – Polietileno de ultra-alto peso molecular

Biocompatibilidade

A questão da biocompatibilidade envolve o estudo das diferenças profundas que existem entre os tecidos vivos e os outros materiais. Nas interações biomaterial – hospedeiro devemos observar os efeitos deletérios e os benéficos da presença do material no meio biológico, levando-se em conta tanto os efeitos do material implantado sobre o hospedeiro quanto os efeitos do meio fisiológico sobre o biomaterial. Assim, a caracterização de um material como material biocompatível envolve um processo de avaliação de desempenho desse material no meio biológico, onde a questão chave não é a reação adversa do organismo ao material implantado mas se o biomaterial desempenha adequadamente a função para a qual foi designado, em presença do ambiente fisiológico hostil. A avaliação do desempenho biológico dos biomateriais é o campo principal de estudo da chamada biocompatibilidade. Os testes de biocompatibilidade são de extrema importância no desenvolvimento de um material para implante, não apenas como um critério que aprova ou rejeita um material ou dispositivo (no controle de materiais comerciais implantáveis é imprescindível), mas como um conjunto de procedimentos que permite caracterizar corretamente o desempenho biológico de um material e estabelecer critérios para identificação, eliminação ou determinação de limites toleráveis de reações adversas para determinado material ou dispositivo[6]. Além da biocompatibilidade, os biomateriais devem possuir biofuncionalidade, ou seja, a capacidade de desempenhar apropriadamente a função desejada dadas as suas propriedades mecânicas, físicas e químicas. Na determinação das propriedades mecânicas são realizados vários ensaios para avaliar a resistência mecânica dos metais e ligas, como o de tração, função da carga máxima atingida pelo dispositivo, se peça metálica for submetida a tensões repetitivas, tem se a ruptura por fadiga.

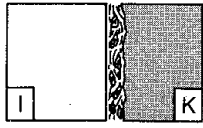
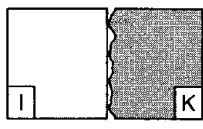


Atualmente, entende-se como biocompatibilidade a característica do material que, usado em aplicações específicas, desenvolve respostas teciduais adequadas aos sistemas hospedeiros. Observa-se que este conceito evoluiu e não mais se supõe que materiais biocompatíveis devem ser absolutamente inertes e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

Os biomateriais, utilizados em odontologia quando implantados, estão permanentemente em contato com ambientes bastantes agressivos, como a placa bacteriana e a saliva na cavidade bucal e os fluidos fisiológicos.

A biocompatibilidade dos materiais que são usados em implantes endosteais é avaliada principalmente pela reação do osso ao material[13]. Uma classificação simplificada quanto à compatibilidade dos biomateriais com o osso é apresentada na Tabela 2.

Nesta tabela, verifica-se que o titânio apresenta melhor biocompatibilidade do que os metais nobres, pelo fato deste sofrer um revestimento que melhora sensivelmente a sua bioadesão.

Tabela 2. Possíveis reações histológicas na interface osso/implante para vários materiais para implante [13].

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

Bioadesão

A adesão é a propriedade macroscópica que depende da ligação em torno da região interfacial entre materiais. A bioadesão, é obtida com o uso de um material bioativo, o qual produz a união entre o implante e o osso. O implante precisa ter uma estrutura superficial micromorfológica que deve ser obtida pela produção de rugosidades ou porosidades no material, não só para assegurar o travamento do osso na superfície do implante, como também, ativar a osseointegração.

A melhor bioadesão possível ocorre quando se tem a osteogênese, na qual ocorre uma união físico-química do material ao osso apresentado na Tabela 2. Esse tipo de união também é denominada de união anquilótica, ou seja, o implante não pode ser separado por meios mecânicos do osso sem que haja fratura nestes.

O processo de osseointegração apresenta vários estágios que são mostrados na Figura 2 e pode ser descrito[17] como :

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

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

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

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

Branemark [5,18], realizou vários estudos em cachorros, e observou após a osseointegração que os implantes de titânio não podiam ser removidos da mandíbula sem primeiro cortar o osso. Quaisquer tentativas de remoção do implante resultaram na fratura do osso na interface do implante.

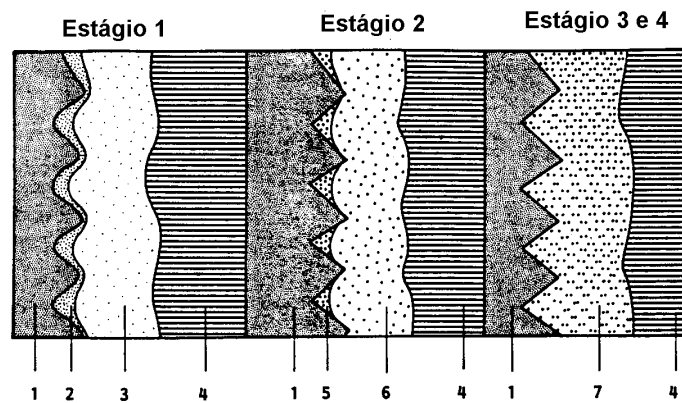


Figura 2- Representação do processo de osseointegração adaptado de Branemark [18], onde os números representam: (1) Implante de titânio; (2) Hematoma; (3) Osso danificado; (4) Osso saudável; (5) Hematoma transformado em um novo osso; (6) Osso danificado cicatrizado pela desmineralização e remineralização; (7) Novo osso saudável.

Titânio e suas Ligas

Titânio elementar. O titânio é um metal com aparência do aço quando em estado sólido. Quando puro, o titânio possui considerável dutibilidade mesmo a frio; do contrário, é quebradiço a frio. Em forma de pó, o titânio apresenta coloração cinza e preta [19].

O titânio cristaliza com estrutura hexagonal compacta (hc) (Ti- α); acima de 885° C, o metal se transforma em uma estrutura cúbica de corpo centrado (ccc) (Ti- β), como mostra a figura 3, que permanece até a temperatura de fusão a 1668°C [17,20-23]. A Tabela 3 relaciona algumas características numéricas do elemento.

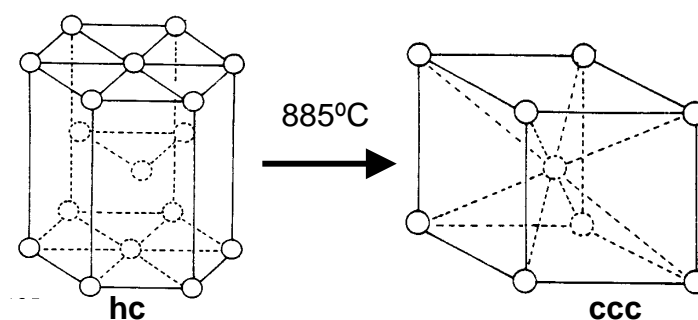


Figura 3. Esquema representativo da transformação de fase do titânio.

Tabela 3 Propriedades físicas e químicas do Titânio [19].

Propriedades	Ti
Número atômico	22
Configuração eletrônica externa	3d ² 4s ²
Peso atômico	47,90
Densidade do sólido a 20°C, g/cm ³	4,43
Volume atômico, cm ³	10,81
Ponto de fusão, °C	1668
Ponto de ebulição, °C	3260
Potencial de ionização, eV Ti ⁴⁺	6,83
Ti ³⁺	13,58
Ti ²⁺	27,49
Eletronegatividade	1,6
Potenciais padrões, ε°, volts	
Para M + 2H ₂ O ⇌ MO ₂ + 4H ⁺ + 4e	0,86
M ⇌ M ⁴⁺ + 4e	
M ⇌ M ²⁺ + 2e	1,63
Raio iônico, Å Ti ⁴⁺	0,68
Ti ³⁺	0,76
Ti ²⁺	0,80
Raio metálico (coordenação 12), Å	1,47

O titânio e suas ligas têm sido usados para o tratamento de fraturas na ortopedia e na odontologia na confecção de coroas, próteses e implantes dentários. A biocompatibilidade do titânio é devida a sua estabilidade química no organismo ocasionada por um recobrimento óxido, o qual torna-se resistente a corrosão [23,24]. Pode-se considerar este material como adequado para implantes, uma vez que:

- ◆ É um metal reativo, isto significa que, no ar, água ou qualquer outro eletrólito forma-se uma camada de óxido espontaneamente na superfície do metal [22].

- ◆ É “inerte” nos tecidos, posto que a película de óxido em contato com o tecido é praticamente insolúvel [5,6]. O titânio não se comporta simplesmente de forma passiva nos tecidos e no osso, cresce na superfície rugosa e liga-se ao metal, numa reação que normalmente é atribuída apenas aos chamados materiais bioativos [13].

É dessa inércia biológica da superfície oxidada que resulta a propriedade de biocompatibilidade [25].

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

O titânio comercialmente puro (Ti-cp) grau 1 apresenta teores entre 98 a 99,5% de pureza em relação aos contaminantes e está disponível em quatro categorias ou graus de pureza, que podem ser observados pelos dados da Tabela 4, variando de acordo com os teores de oxigênio, hidrogênio, nitrogênio, carbono e ferro [21].

Tabela 4- Composição Química do Titânio (ASTM F1108) [22].

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

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

O hidrogênio, nitrogênio e carbono tem uma grande solubilidade na estrutura hexagonal compacta, (fase α) e na estrutura cúbica de corpo centrado, (fase β). Estes elementos formam uma solução sólida intersticial com o titânio e ajudam a estabilizar a fase α [21-24]. O hidrogênio não fica na estrutura hexagonal, forma um hidreto, TiH_2 , que antes era considerado como uma solução de hidrogênio no Ti, agora é confirmado como composto.

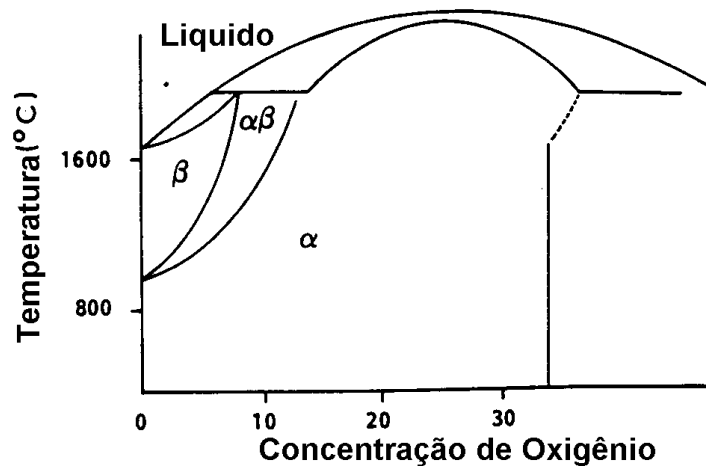


Figura 4 - Diagrama de fase do titânio e oxigênio [23].

Elementos de transição tais como molibdênio, nióbio, vanádio atuam como estabilizadores da fase β [24]. O elemento alumínio, por outro lado, é estabilizador da fase α [17,23].

Quando o alumínio e vanádio são adicionados em pequenas quantidades ao titânio, melhoram-se as propriedades mecânicas, o que lhe garante utilidade em aplicações, desde aero-espaciais até implantes cirúrgicos [21].

Com a adição de alumínio e vanádio a temperatura de transição α/β é diminuída, e ambas as fases, α e β , podem coexistir à temperatura ambiente nas ligas Ti-6Al-4V [23].

A figura 5 mostra um diagrama de fase parcial para o processo de formação da fase α e da fase β para a liga de Ti-6Al-4V, no qual varia-se apenas a concentração do alumínio na liga. Nota-se nesta Figura 5, que até a concentração de aproximadamente 6,4% de Al, existem apenas as fases α e β .

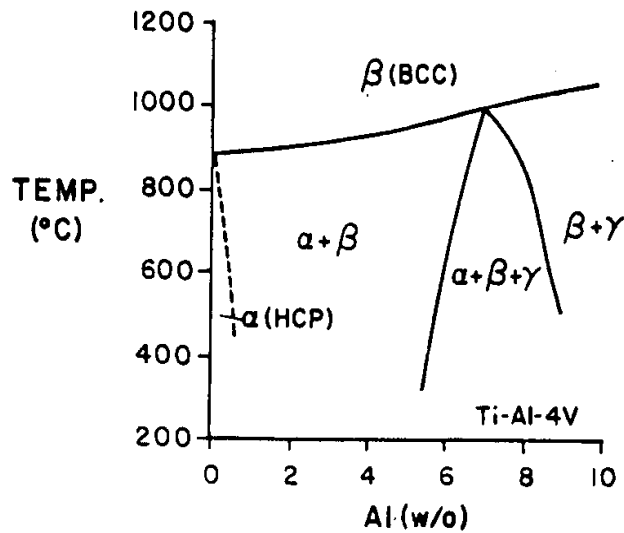


Figura 5 - Parte do diagrama de fase parcial da liga Ti-6Al-4V [17].

A Norma ASTM F136, estabelece a faixa de concentração do Al, V, Fe e outros elementos para a liga Ti-6Al-4V, como apresentada na Tabela 5.

Tabela 5- Composição Química da Liga de Ti-6Al-4V (ASTM F136) [25].

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

Óxidos de Titânio

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

O Ti é capaz de absorver no seu retículo cristalino cerca de 40% atômico de O em solução sólida [26], como pode ser observado no diagrama de fase da Figura 6.

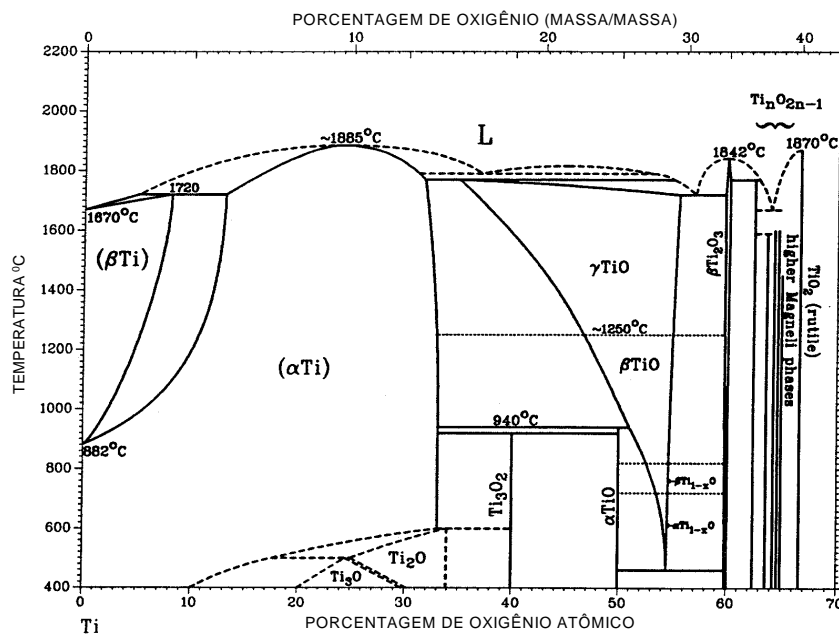


Figura 6 - Diagrama de fase do titânio e oxigênio [27].

Na absorção do O pelo Ti, apesar do material, continuar ser um metal, observa-se uma perda da condutividade elétrica do titânio. As propriedades metálicas são preservadas mas o retículo cristalino sofre uma ligeira expansão. No Ti a célula unitária aumenta de 2.949 para 2.958 Å ao longo do eixo a e de 4.727 para 4.801 Å ao longo do eixo c [26].

Os átomos de oxigênio estão distribuídos aleatoriamente entre os espaços do retículo hexagonal do titânio, o qual forma um empacotamento fechado hexagonal levemente distorcido.

Quando o conteúdo de oxigênio excede o que corresponde a um composto não estequiométrico $TiO_{0,42}$, o titânio forma uma fase não metálica adicional do tipo NaCl (ccc)[28], a qual pertence ao composto TiO. A segunda fase que existe tem área de existência muito estreita nesta região.

Do $TiO_{0,6}$ para frente, a fase TiO (fase δ) do tipo NaCl (ccc) prevalece sozinha, o que se pode dizer, é que o TiO é capaz de formar com o Ti uma mistura de cristais. Esta fase possui uma região extremamente larga e uniforme. Ela se estende entre a composição TiO até $TiO_{1,46}$. Uma região com uma segunda fase, que resulta na fase γ que vai do $TiO_{1,46}$ à $TiO_{1,70}$, é do tipo coríndon, que aparece próxima da fase δ , que pertence ao composto Ti_2O_3 . Esta fase possui somente uma pequena região homogênea.

Há ainda outras duas regiões com diferentes fases. Antes da região de formação do composto final TiO_2 , rutilo(fase α), há uma região que interfere na fase β , com um baixo teor de oxigênio, sendo denominada de fases de Magnelli (ver Figura 6), que se caracterizam pela deslocação dos átomos na rede cristalina, formando compostos não estequiométricos defeituosos. Para teores acima do $TiO_{1,90}$ têm-se a fase α , correspondente ao TiO_2 . [26]

A Tabela 6, apresenta pormenorizadamente as possíveis transições que podem ocorrer na Figura 6.

Tabela 6 - Resumo da estequiometria dos óxidos de Titânio [26].

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

A figura 7 é um esquema mostrando como ocorre a intercalação do oxigênio nos espaços octaédricos do retículo hexagonal do titânio com expansão do retículo e alongamento do eixo.[26]

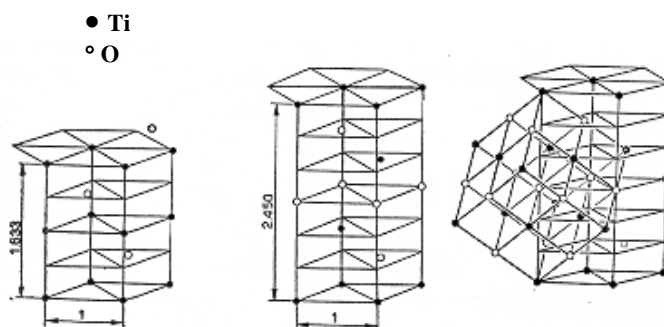


Figura 7. Intercalação do oxigênio no retículo hexagonal do titânio.

O dióxido de titânio, TiO_2 , é polimórfico, ou seja pode ter várias formas cristalinas.

Ocorre na natureza, principalmente, como rutilo (fase tetragonal) e raramente, como anatásio (tetragonal) e brookita (ortorrômbica) [19].

A rede iônica comum em compostos de fórmula geral AB_2 é a do dióxido de titânio cristalino, TiO_2 , que ocorre na natureza como o mineral rutilo. A estrutura cristalina do TiO_2 , figura 8, é uma rede tridimensional, na qual cada íon Ti^{4+} está cercado por seis íons O^{2-} , e cada íon O^{2-} está cercado por três íons Ti^{4+} . O íon Ti^{4+} está localizado no centro de um octaedro e cercado por seis íons O^{2-} localizados nos vértices.

Cada íon O^{2-} está localizado no centro de um triângulo equilátero, com um íon Ti^{4+} em cada um dos vértices do triângulo. Desta forma, como a estrutura de TiO_2 consiste em seis íons O^{2-} , octaedricamente dispostos em torno de cada íon central Ti^{4+} , e três íons Ti^{4+} , trigonalmente dispostos em torno de cada íon central O^{2-} , o dióxido de titânio tem um número de coordenação 6.[29], que é o número de grupos de átomos ou íons que coordena o átomo central com a condição de que o comprimento de ligação não seja maior que 4Å .

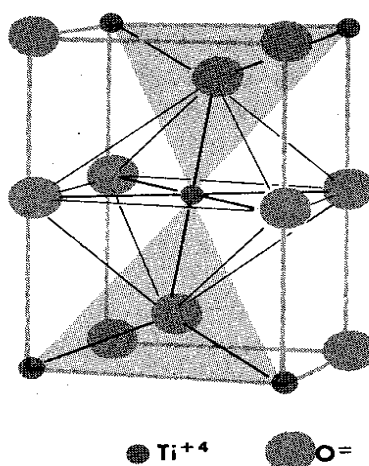


Figura 8. Estrutura cúbica de corpo centrado do TiO_2

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

Interação TiO_2/Ti

A união entre o substrato e o revestimento pode ser mecânica, metálica, química ou uma combinação destas. Um tratamento térmico após o revestimento pode ser necessário para melhorar a adesão, por difusão ou reação química entre o revestimento e o substrato [20].

O processo de aderência do substrato da camada depositada através do plasma spray é muito complexo [30]. Estudos sobre a integração do revestimento, interface e substrato levaram a seguinte conclusão: um dos fatores limitantes da aderência do revestimento é a sua espessura. A experiência supõe os seguintes efeitos na criação da aderência [9,30]:

- ◆ Interação química principalmente nas partículas microsoldadas, ou seja, interação química forte do tipo metálica ou covalente.

- ◆ Ancoragem mecânica de partículas fundidas ao substrato.

- ◆ Contribuição da interação física com forças de Van der Waals.

A maioria dos sólidos quase nunca se caracteriza por uma ligação simples, mas sim por tipo de interações intermediárias bem mais complexas, tais como: iônica - covalente (sais, óxidos, entre eles TiO_2) e iônica – metálica (Cu_2O , TiO). Este fato precisa ter em conta já que em muitos casos permite interpretar adequadamente os resultados dos experimentos onde pode haver mais de um tipo de ligação, em particular no estudo dos processos de interesse químico e tecnológico, como por exemplo, na preparação de biomateriais [31-33].

A força de adesão no revestimento pode ser avaliada pela seguinte equação:

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

na qual,

F – força na interface necessária para arrancar a camada.

K – fator de proporcionalidade.

δ - espessura da camada.

Segundo Zaat [1], a adesão é determinada pela preparação da superfície do substrato, pela distância da tocha à peça (fluidez e momento), a composição da partícula e tipo do processo de aspersão térmica utilizada.

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

Ainda segundo Zaat, como resultado do efeito térmico, tensões residuais são geradas, originando a formação de trincas e/ou falhas de aderência [1].

O principal mecanismo para o crescimento da camada de óxido é a difusão do átomo metálico para a superfície do óxido, e a difusão do oxigênio iônico da superfície do óxido para a interface metal/óxido. A camada também pode crescer pela participação dos átomos de hidrogênio (prótons), pela formação de hidróxido (OH^{1-}) e pela inclusão de íons minerais de cálcio e fósforo [34], como pode ser observado na figura 9.

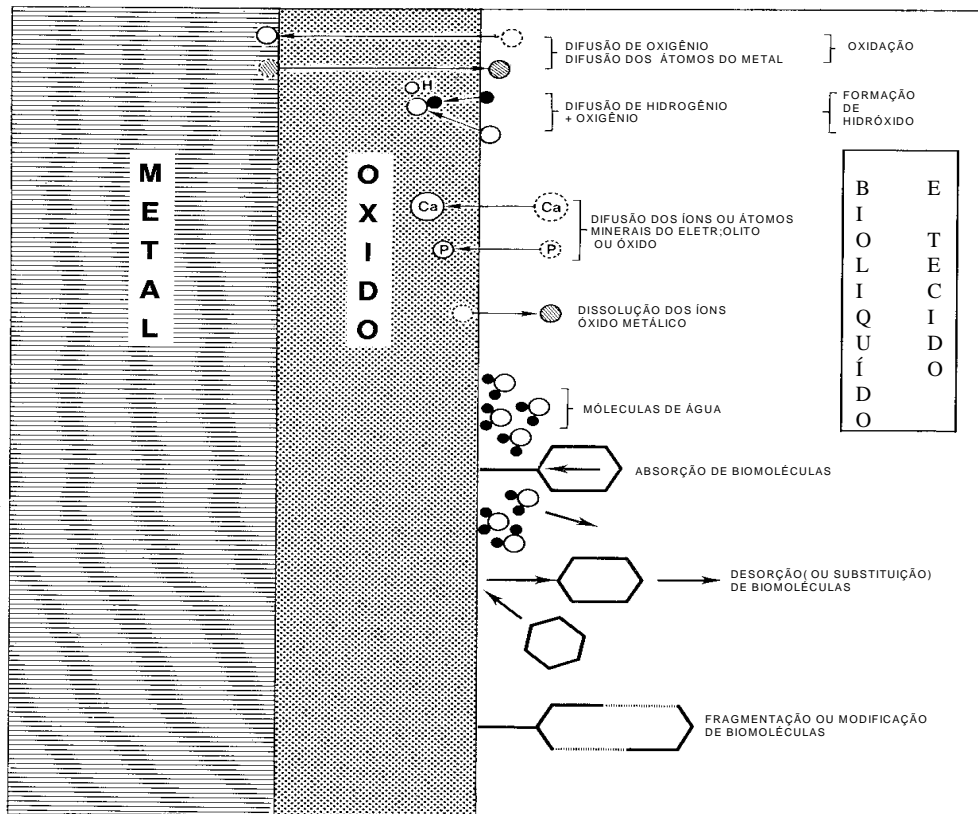
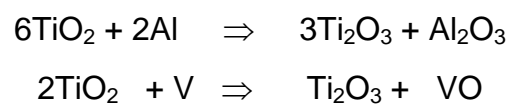


Figura 9 - Processo químico que pode estar presente na interface entre substrato/revestimento [34].

Demri et al, estudando a interface do filme do TiO_2 com o metal, observaram que houve uma interação do TiO_2 com o Al e V presente no substrato de acordo com as seguintes reações [35]:

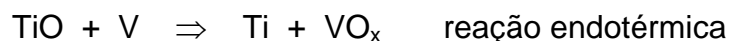


A interação do Al com o TiO_2 , foi estudada por Dake e Lad [36], e estes observaram que o Al, tem uma forte interação com o oxigênio, reduzindo o TiO_2 e formando o Al_2O_3 [36].

Zhang e Henrich [24], mostraram que o V tende a reduzir o TiO_2 , conforme a reação:



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



Botha [22], analisando as propriedades da superfície e a bioaceitabilidade do Ti_2O_3 , observou a formação de diferentes óxidos de Ti e Al_2O_3 na superfície do substrato, destacando que não houve formação de óxido de V, por ele não competir no processo de oxidação da superfície do substrato [22].

Aspersão Térmica por Arco Plasma - Plasma Spray

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

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

Quando as partículas fundidas atingem o substrato, elas deformam em placas finas que recobrem as irregularidades em toda a geometria da peça. As placas se resfriam e solidificam rapidamente, e sucessivas camadas são necessárias para se atingir a espessura desejada, formando no final uma estrutura lamelar, como mostra a Figura 10.

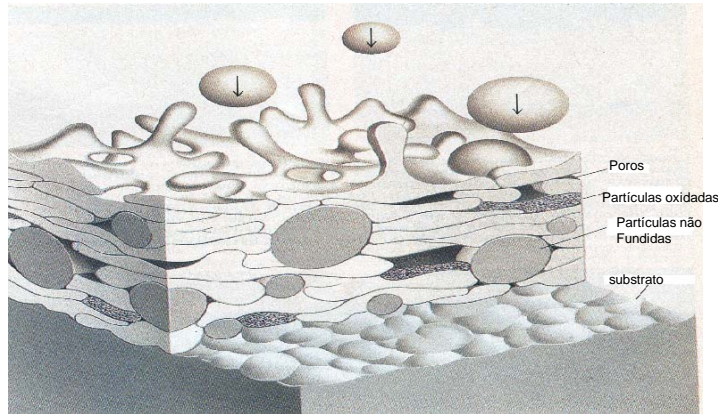


Figura 10. Esquema da deposição e inclusão de óxidos [37].

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

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

Para aplicação do revestimento utiliza-se o processo de aspersão térmica, o qual pode ser dividido em dois grupos, de acordo com o método de aquecimento. O primeiro utiliza gases combustíveis como fonte de calor, e o segundo usa a energia produzida por um arco elétrico. Os processos com gases combustíveis apresentam uma desvantagem em relação ao arco elétrico, que é a contaminação do substrato por gases produzidos na combustão, não sendo indicado para aplicações em metais reativos como o titânio[38].

Como é necessário que os revestimentos possuam uma boa aderência, uniformidade na superfície e espessura definida, utilizamos o equipamento de aspersão térmica com plasma a arco elétrico[38], que consiste geralmente de uma pistola, transformador, sistema de comando, alimentador de pó e gás, associado a um dispositivo para fixação do material, como é mostrado esquematicamente na figura 11.

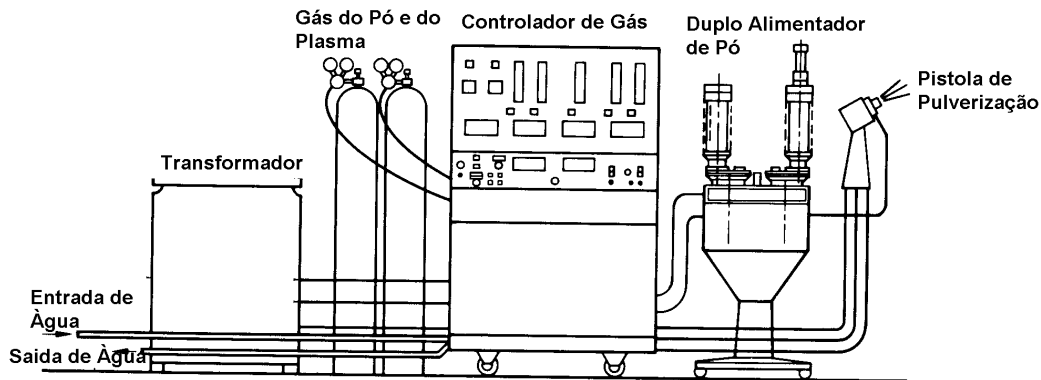


Figura 11 - Esquema representativo do sistema de plasma spray[38]

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

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

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

O princípio básico de funcionamento da pistola de arco plasma na pulverização do substrato, consiste em introduzir um gás inerte no interior da câmara, o qual entra no espaço anular entre ânodo e o cátodo, onde é ionizado por uma descarga elétrica no arco, que atinge temperaturas até 17.000 °C. O plasma a alta temperatura passa através do bocal como um jato de alta velocidade, atingindo uma velocidade de até Mach 2 (Mach, velocidade do som). O plasma pode conduzir uma corrente tão alta quanto uma direta de 2000 A, com uma série de tensão de 30 a 80 V.

As pistolas mais recentes de arco plasma atingem uma potência em torno de 80 kW. O material de revestimento, na forma de pó é injetado no jato de plasma, onde se funde e é impulsionado para o substrato Figura 12.

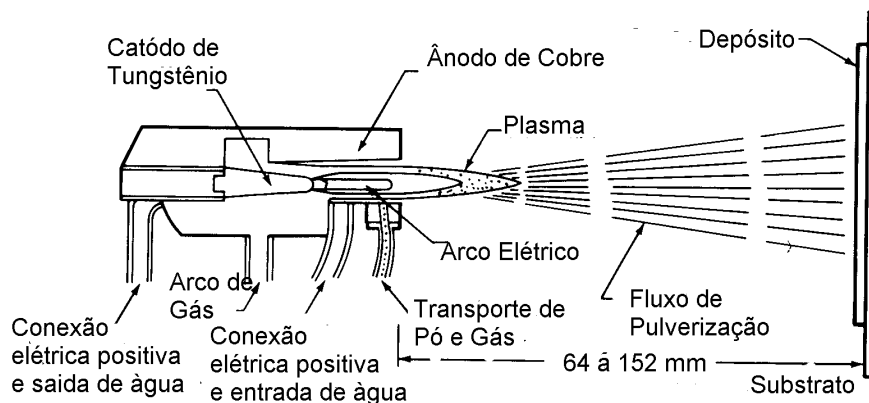


Figura 12 - Esquema da tocha de deposição por arco plasma[38]

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

Os gases monoatômicos em altas temperaturas são produzidos pela simples passagem de corrente através do plasma. Para alcançar estas altas temperaturas, gases como o nitrogênio, hélio e hidrogênio são adicionados no plasma, pois estes aumentam o potencial de ionização da mistura de gás no arco, e sua energia, produzindo altas temperaturas com potência menor.

Propriedades Mecânicas

Em um biomaterial atuam diversos tipos de esforços que podem ser: Tração, Compressão, Fadiga, Fluência, Cizalhamento e suas possíveis interações.

As propriedades físicas e mecânicas do Ti-cp. e das ligas de titânio podem variar grandemente com pequenas adições de oxigênio, nitrogênio, hidrogênio, ferro, carbono, alumínio e vanádio.

As propriedades mecânicas do Ti e suas ligas superam os requerimentos de um material para implante. É desejável que implantes ortopédicos e dentários tenham níveis de resistência mecânicos maiores e módulos de elasticidade próximo ao do osso.

A resistência ao escoamento do Ti-cp e da liga Ti-6Al-4V variam entre 240 a 890 MPa*, enquanto que a resistência máxima a fratura do osso varia de 83 (osso esponjoso) a 117 MPa (osso cortical). O baixo módulo de densidade do titânio é crítico para a aceitação do titânio, pois minimiza a geração adicional de tensão e maximiza a vida útil do sistema [39].

A resistência a fadiga é uma propriedade importante que também deve ser considerada na utilização do titânio e suas ligas. O Ti-cp não deve ser usado em situações que excedam a tensão de 100 MPa, e para a liga Ti-6Al-4V o limite de fadiga é aproximadamente de 620 MPa[8].

O material pode ser removido de uma superfície sólida por três caminhos: fusão, dissolução química ou por separação física; os processos químicos e mecânicos podem ser operados juntos ou separadamente.

Na superfície dos materiais ocorrem vários tipos de danos:

1-Sem troca de material : mudança estrutural, deformação plástica e quebramento de superfície.

2-Envolvendo ganho de material : - Corrosão.

3-Envolvendo perda de material : - Desgaste.

A perda de material na superfície deixa marcas de várias formas, sendo que os principais processos de remoção de material são: tração, fratura, flexão, torção, dobramento e dissolução química[40, 41].

Uma das principais características do revestimento é proteger a superfície e oferecer uma barreira contra a perda de material.

*Pascal, medida de tensão $\Rightarrow Pa = N/m^2$; N = Newton, m = metros.

Objetivos

1. Estudar a morfologia da superfície e da interface do Ti cp e da liga metálica antes e após o tratamento com plasma spray;
- 2 Estudar a composição de fases formadas na camada superficial das amostras;
- 3 Propor os mecanismos para explicar a composição das fases superficiais;

Materiais e Métodos

Revestimento por Plasma Spray

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

Realizamos o jateamento, que é um tradicional e eficiente processo de limpeza da superfície, o qual foi feito com alumina (óxido de alumínio). Em seguida depositamos o óxido de titânio sobre a superfície do Ti cp. e da liga Ti-6Al-4V. O Ti cp utilizado é uma peça cilíndrica com 7 cm de comprimento por 4,5 cm de diâmetro e a liga uma chapa retangular com 20 cm de altura por 2,5 cm largura. Na deposição por arco plasma, a peça de Ti-cp. e a liga foram fixados em um suporte a uma distância de 50 cm da tocha. Após a deposição cortamos os corpos de prova nas seguintes proporções: o cilíndrico com altura de 3mm e 4,5cm de diâmetro e o retangular com 0,5 cm de altura por 1,4cm de largura.

As deposições foram realizadas no equipamento **Plasma Spray Gun – Metco Perkin Elmer**, da Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade de Campinas – Unicamp.

Os depósitos foram realizados com condições de trabalho escolhidas segundo a literatura[38], com uma corrente na tocha entre 50A, pressão do argônio 37 carrier flow, potência 400A, vazão do argônio 80 u/a, taxa de carregamento do pó 30 a/u, velocidade na faixa de 1000 a 2000 Mach 2(duas vezes a velocidade do som) e temperatura variando entre 2200 a 8300 °C.

Análise Química

Ao longo das últimas décadas, muitos trabalhos têm sido realizados no sentido de se compreender o papel dos elementos químicos no desempenho das ligas metálicas. Atualmente são bem conhecidos os efeitos de alguns elementos como o Al e V, sobre as propriedades físico-químicas das ligas a serem analisadas.

Após a digestão da amostra o Ti, Al e V foram determinados através da técnica de emissão atômica de plasma induzido em argônio. I.C.P. é um instrumento de apoio à pesquisa e produção de ligas especiais, visto possibilitar análise de micro adições, de elementos residuais ou traços de elementos químicos contaminantes[42].

O objetivo desta análise no trabalho foi obter informações sobre a composição química do material depositado sobre a superfície, e a sua interação com os elementos da superfície.

As análises químicas foram todas realizadas no equipamento THERMO JARREL ASH IRIS/AP do Instituto de Química -UNESP- Araraquara -SP, Departamento de Química Analítica.

Análise Metalográfica

A metalografia, um dos principais ramos da metalurgia física, estuda a constituição, a estrutura e a textura dos metais, suas ligas e produtos metálicos e seu relacionamento com as propriedades mecânicas, físicas, químicas e processos de fabricação[43].

Para análise metalográfica da liga, Ti-6Al-4V e Ti-cp foram utilizados os métodos de microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura(MEV), com sistema de microsonda acoplado, permitindo mapeamento de elementos e análises localizadas semi-quantitativas e qualitativas.

Após serem realizadas as deposições, os corpos de prova foram seccionados e as amostras destes embutidas em uma resina acrílica. A seguir submetidas ao polimento mecânico com lixa de granulação de 100 mesh até 1000 mesh, e a um polimento com óxido de alumínio (alumina) de granulação 1 a 0,3 μm . Estes procedimentos permitiram obter uma superfície plana e polida, adequada para se proceder aos diversos ensaios da maneira mais criteriosa possível.

Visando a revelação das microestruturas dos materiais metálicos foram realizados ataques químicos com reagente de Kroll ($\text{HF} + \text{HNO}_3$), indicado para o Ti e suas ligas.

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

A microscopia eletrônica de varredura MEV foi realizada num microscópio JEOL-JSM, modelo T 330 A, no qual está acoplado um analisador dispersivo de energia. Foram realizadas, também as análises de EDS - espectroscopia por espalhamento de energia dispersiva de raios X e mapeamento elementar.

Ensaio de Dureza

Dureza é uma propriedade de conceituação difícil. Podemos interpretar a dureza como sendo uma medida da resistência de um material metálico à deformação permanente(plástica), ou a resistência à penetração.

Não existe relação definida entre dureza e resistência ao corte ou ao desgaste, devido a falta de homogeneidade dos materiais que podem ter constituintes diversos[44]. A resistência ao desgaste, ou a abrasão, podem ser grosseiramente avaliadas pela dureza de um metal ou liga metálica; em geral, alta dureza é indicativa de resistência à abrasão e ao desgaste elevados.

Podem se dividir os ensaios de dureza em três tipos principais, que dependem da maneira com que o ensaio é conduzido[45]:

- por penetração;
- por choque;
- por risco.

O teste mais usado é o de penetração estática, no qual uma esfera, cone de diamante ou pirâmide é forçada para dentro de um material testado. Neste trabalho foram realizados testes de dureza Vickers, utilizando-se um microdurometro **BUEHLER**, no qual se utiliza uma pirâmide de diamante para a realização do teste de penetração.

A relação entre a carga e a área da profundidade dá a medida de dureza. Deste tipo são os testes de Rockwell, Brinell, Knopp e Vickers[46].

Os corpos de prova foram cortados em um equipamento de corte **ISOMET 1000 Precision Saw BUEHLER**. O Ti cp ficou com forma cilíndrica: altura de 3 mm por 4,5 cm de diâmetro e a liga com forma retangular: 0,5 cm de altura por 1,4 de largura. Os corpos de prova para os ensaios de dureza foram embutidos em uma resina e submetidos aos procedimentos de lixamento e polimento descrito na análise metalografica pagina 27.

Realizamos ensaios de dureza no Ti cp e na liga Ti-6Al-4V com e sem revestimento. Nos corpos de prova com revestimento foram realizados ensaios de microdureza da secção transversal, de forma a incluir o revestimento, substrato e a interface entre os dois.

Difratometria de raios X

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

A difração de raios X é de grande importância na análise microestrutural, pois fornece informações sobre a natureza e os parâmetros do retículo cristalino, além de detalhes a respeito do tamanho, da perfeição e da orientação dos cristais, permitindo identificar as fases presentes no material analisado [47]. Esta técnica é muito eficiente pois permite o estudo de detalhes do retículo cristalino, o qual tem a ver com dimensões de Ângstrons, e detecta defeitos da ordem de até 0,1 mm.

A difração de raios X pelos cristais resulta de um processo em que a radiação é dispersa pelos elétrons dos átomos, sem alteração no comportamento de onda, conhecida com dispersão coerente ou de Bragg. Um feixe difratado é obtido apenas quando algumas condições geométricas, expressas pela lei de Bragg, são satisfeitas :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin\theta$$

Se um feixe monocromático de raios X atinge um plano de átomos com comprimento de onda λ , só ocorrerá reflexão construtiva se a distância percorrida por cada feixe for um múltiplo inteiro de λ . A distância interplanar d_{hkl} é o único fator não conhecido na equação de Bragg, e que deve ser determinado. As distâncias interplanares de um material são características, do mesmo modo como são a densidade e outras constantes, de maneira que um conjunto de valores de d_{hkl} pode identificá-lo[40].

A difratometria de raios X foi realizada no Instituto de Química - UNESP, Departamento de Físico - Química. Utilizamos um difratômetro de raios X Kristalloflex D5000 com varredura angular entre 4 e 70⁰, na montagem de Bragg- Brentano, utilizando-se radiação de Cu(K α).

Resultados e Discussões

Análise Química

Os resultados obtidos na análise química do Ti comercialmente puro são apresentados na tabela 7. Comparando-se estes com a norma ASTM F1108-88[25], verificou-se que a composição do Ti está dentro das especificações para aplicação como biomaterial. Foi analisado também o depósito e o dióxido de titânio em pó (TiO_2), da Metco, que apresentaram como principais constituintes os componentes Ti e O.

**Tabela 7 - Composição química do Ti cp, Pó de TiO_2 e depósito
(% massa/massa)**

Elementos	Ti cp(Grau 1)	PÓ de TiO_2	depósito
O	0,0129	25,13	19,54
N	0,0032	1,663	0,01098
C	0,0096	-	-
H	21,2*	-	-
S	0,0005	-	-
Ti	Balanço		

* ppm

Através da análise química obteve-se a composição química da liga que está de acordo com as normas da ASTM (F1108-88)[25], que especificam as faixas de concentração máxima permitida para cada componente da liga como mostra a tabela 8.

Tabela 8 - Composição química da liga metálica Ti-6Al-4V

Elementos	% m/m	% ASTM
O	0,05	0,20
N	0,013	0,05
C	0,03	0,10
Fe	0,15	0,20
Al	5,80	5,5 a 6,75
V	3,5	3,5 a 4,5
Ti	Balanço	

Análise Metalográfica

Foram realizadas análises de caracterização microestrutural com auxílio da técnica de microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e difratometria de raios X.

As microestruturas dos materiais cristalinos é constituída de defeitos, tais como: vazios, trincas, contornos de grão, defeitos puntiformes e de constituintes microestruturais, como fases e inclusões que são fatores determinante nas análises quantitativas. A resolução do microscópio óptico é determinada pelo comportamento de onda da luz visível (4000 - 8000 Å) com uma faixa útil de aumento de 1 - 1500 x dando condições de observar grande parte dos defeitos cristalinos (contorno de grão e subgrão) e constituintes microestruturais maiores que 0,5 μ m [47].

A figura 14 apresenta a microestrutura bruta de fusão do Ti cp (substrato) e o depósito de TiO₂ sobre o Ti cp.

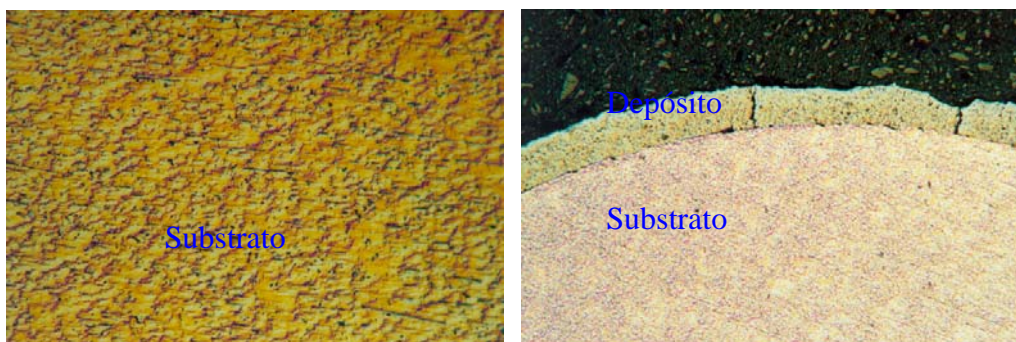


Figura 14 - Micrografia do Ti cp sem e com revestimento de óxido de titânio(TiO₂) aumento 20X.

Não sendo observado contorno de grãos devido o aumento (20x), e que no momento não é de interesse no trabalho. Notamos que no depósito ocorrem rupturas, devido a não homogeneidade.

Usando a microscopia eletrônica de varredura, podemos identificar revestimento, material base e interface com uma maior definição, figura 15 , e medir a espessura do revestimento que é de aproximadamente 340 μ m, observamos que o revestimento é poroso e apresenta uma boa adesão por não aparecer trincas paralelas na interface, figura 16, que é uma característica importante para que o material possa ser utilizado como biomaterial.

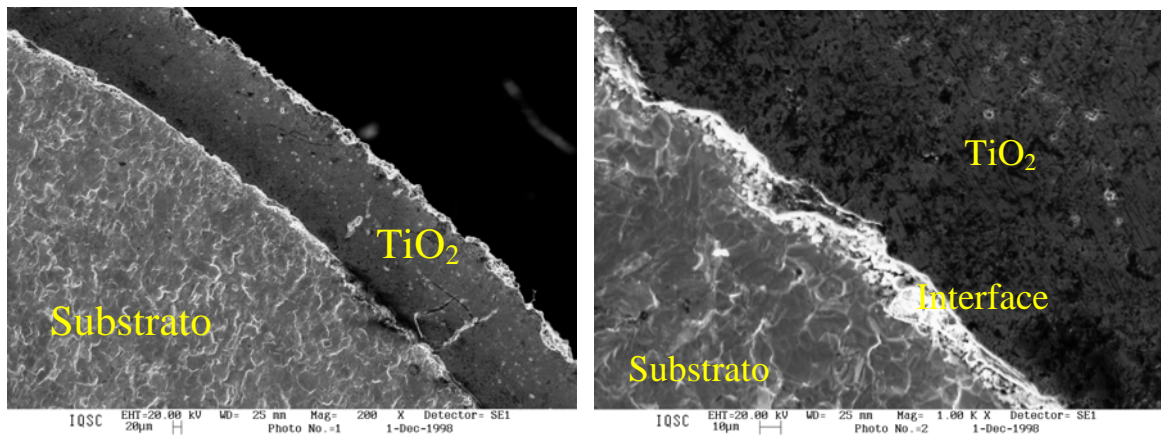


Figura 15 - Micrografia mostrando o substrato e o depósito Ti /TiO₂ aumento de 200X, e a interface entre Ti /TiO₂ aumento de 1000X.

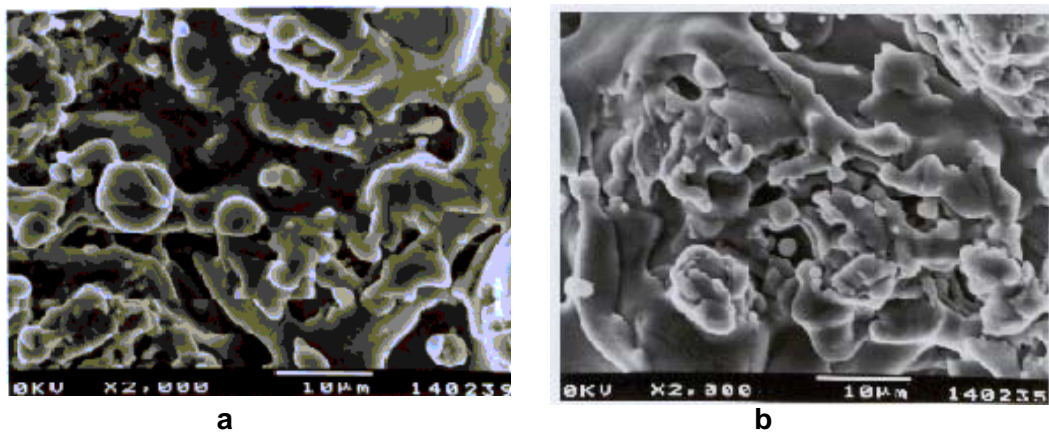
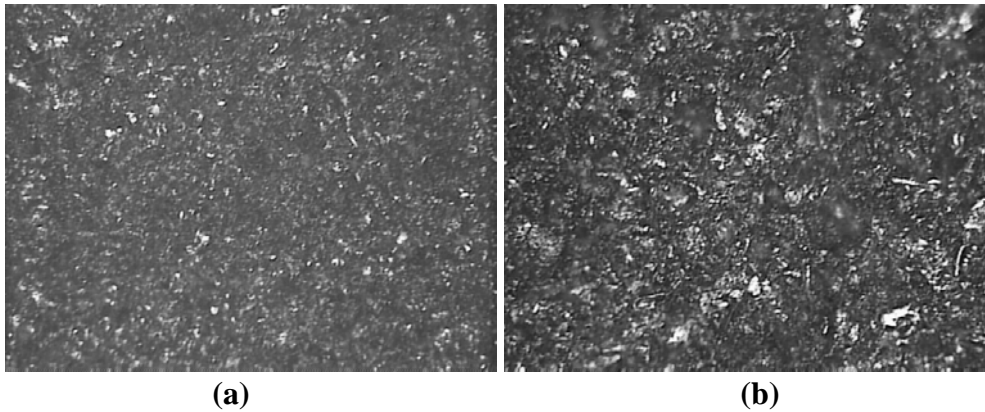


Figura 16. Micrografia mostrando a porosidade do revestimento sobre a (a)Ti-6Al-4V e (b)Ti cp aumento 2000x.

Análise Metalográfica Ti cp

A figura 17 mostra a imagem da microscopia óptica da superfície do filme sobre o Ti cp (substrato) após ser retirado o revestimento de TiO₂ .

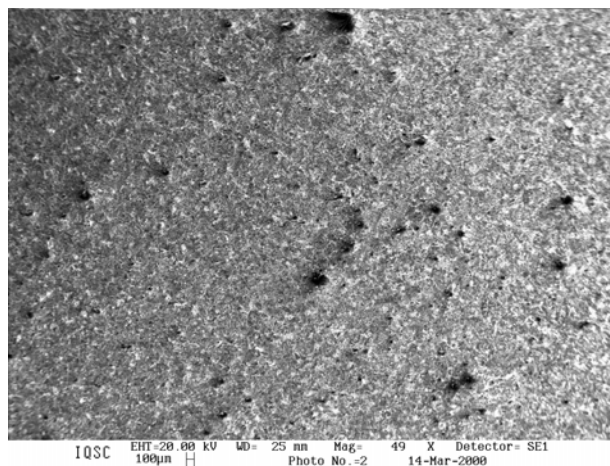


**Figura 17. Micrografia da superfície na interface sobre o Ti cp sem revestimento.
Aumento (a) 50 X e (b) 100X**

Nota-se nas micrografias a rugosidade na superfície do substrato, confirmando a interação após a deposição por aspersão térmica plasma spray.

Na imagem da microscopia eletrônica de varredura - MEV, figura 18, podemos observar que a rugosidade, a presença de pequenos poros e a homogeneidade são mantidas.

Após retirarmos o revestimento realizamos ensaios de MEV e DRX na superfície sem revestimento, onde foi constatado que além da interação física ocorre também interações químicas.



**Figura 18. MEV do filme sobre o Ti cp após a remoção do revestimento.
Aumento 49 X**

A figura 19 mostra a região do substrato/revestimento onde foram realizadas as análises de EDS.

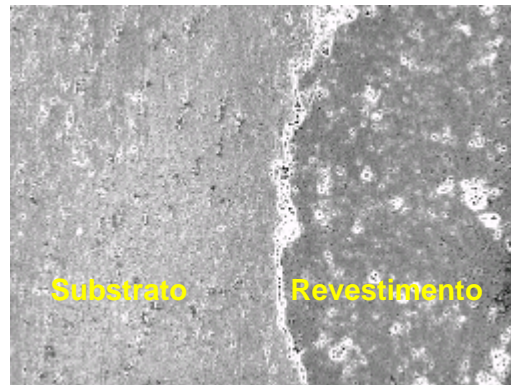


Figura 19. Micrografia mostrando o substrato Ti cp e o revestimento de TiO_2

Na análise de EDS do Ti cp, figura 20, foram identificados os elementos constituintes do substrato/revestimento, e feito um monitoramento para acompanhar se houve formação de outros elementos durante o processo de deposição.

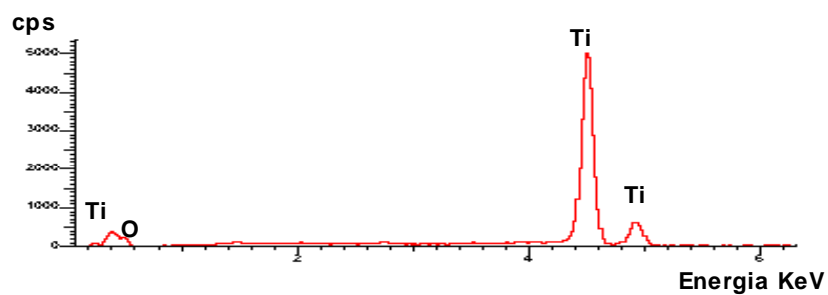


Figura 20. Análise de EDS mostrando os elementos presentes no substrato e revestimento, na região mostrada na figura19.

A imagem da micrografia, figura 21, está os pontos onde foram realizadas as microanálises pontuais por EDS, a tabela 9 apresenta os resultados obtidos em cada ponto com a respectiva porcentagem dos elementos monitorados, titânio e oxigênio.

Nos pontos de 1-4, região que abrange o substrato temos predominantemente Ti, com uma porcentagem baixa de oxigênio. Na região da interface ponto 5, tem uma porcentagem significativa de oxigênio em relação ao ponto 4, isto nos leva a concluir que houve nesta região a difusão do elemento oxigênio do revestimento para o substrato.

No revestimento, pontos 6-9, a quantidade de oxigênio aumentou abruptamente em relação aos pontos 4-5, por ser a região em que foi realizado o processo de deposição do TiO_2 .

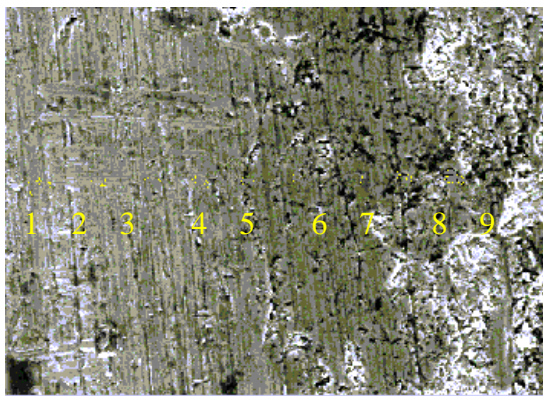


Figura 21. Micrografia da interface do Ti cp/revestimento mostrando os pontos nos quais foram realizadas as microanálises empregando-se EDS. Aumento 6000X

Tabela 9 - Resultados da microanálise do EDS para Ti cp

Pontos	Elementos (% Elemento)	
	Titânio	Oxigênio
1	94,18	5,82
2	92,44	7,56
3	92,24	7,76
4	92,10	7,9
5	84,87	15,13
6	64,82	35,18
7	65,27	34,73
8	62,96	37,04
9	54,22	45,78

Na figura 22, tem-se o mapeamento elementar na região da interface para os elementos Ti cp e O respectivamente. A figura 22-a, imagem referência, foi usada como base para a aquisição do mapeamento dos elementos O e Ti, assim ela se fará presente em todas as imagens dos elementos analisados. Na figura 22-b, imagem, onde através do sinal de raios X, apresenta-se o sinal pontual para a linha O($k\alpha$), observa-se, a sua presença de modo mais concentrado no revestimento, o que era de se esperar, pois o mesmo faz parte da composição do TiO_2 ; nota-se também a presença bem menos acentuada deste elemento na região interfacial do substrato, mostrando que ocorreu a difusão deste elemento para dentro do substrato. Pelas análises pontuais de EDS temos a confirmação de estar ocorrendo difusão do oxigênio do revestimento para o substrato, o que vem sugerir a presença de interação (ligação) química entre o substrato e o revestimento.

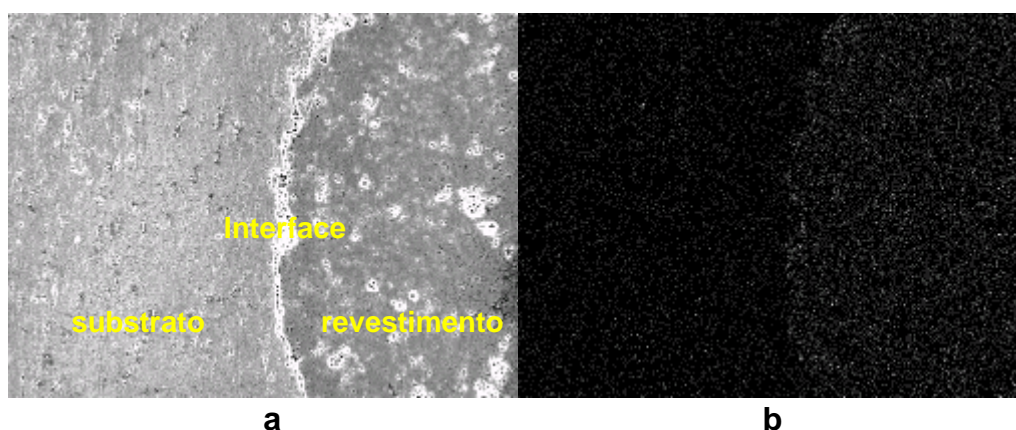


Figura 22 – Mapeamento Elementar, (a) imagem referência mostrando o revestimento/substrato, (b) imagem da linha O($k\alpha$), mostrando sua região preferencial de concentração, aumento 1500x.

Figura 23, apresenta sinais pontuais para o Ti($k\alpha$), mostrando a sua presença, no revestimento, e em maior concentração no substrato, devido ao fato que este elemento é o principal componente do biomaterial em estudo.

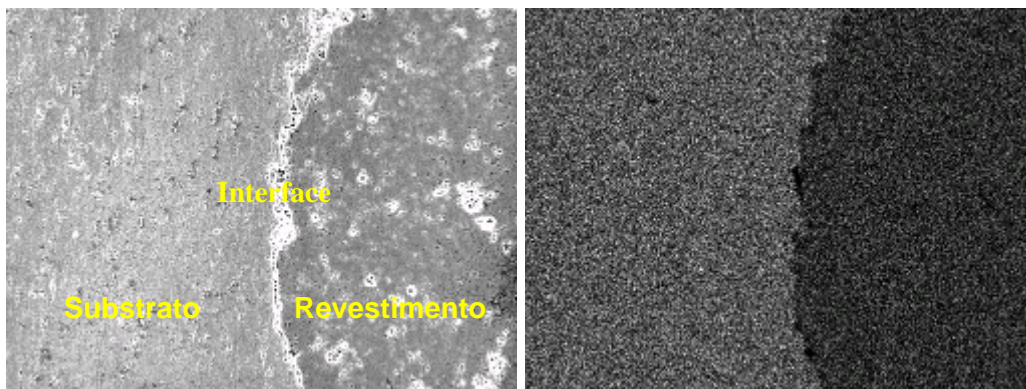


Figura 23 – Mapeamento Elemental, da linha Ti($K\alpha$), mostrando sua região preferencial de concentração, aumento 1500x.

A figura 24 mostra, a micrografia do substrato/revestimento, com aumento 2000x, onde foram realizadas as análises, por EDS, em linha, no sentido longitudinal sobre a linha demarcada na figura, com comprimento de $138\mu\text{m}$. No modulo varredura em linha, o feixe é varrido ao longo de um vetor da amostra, numa direção pré - estabelecida. O sinal gerado é varrido e usado para uma varredura horizontal no computador.

A resultante deste sincronismo da linha varrida na amostra e no computador produz uma correspondência um a um entre uma série de pontos no espaço visual da tela. A linha varrida é um tipo simples de sobreposição da imagem em duas dimensões no MEV.

As varreduras em linha são muito usadas para diagnóstico de trabalhos, onde o sinal da sonda necessita atravessar falhas de fraturas, podendo ainda ser usada para mostrar mudanças de pequenos sinais que podem ser facilmente detectadas, na modulação Y, que permite melhorar o contraste da imagem devido à possibilidade de distinguir pequenas mudanças na amostra e capta-las na imagem, neste caso a relação sinal/ruído aumenta significativamente e são perceptíveis, na conversão da área da imagem com a intensidade modulada [47].

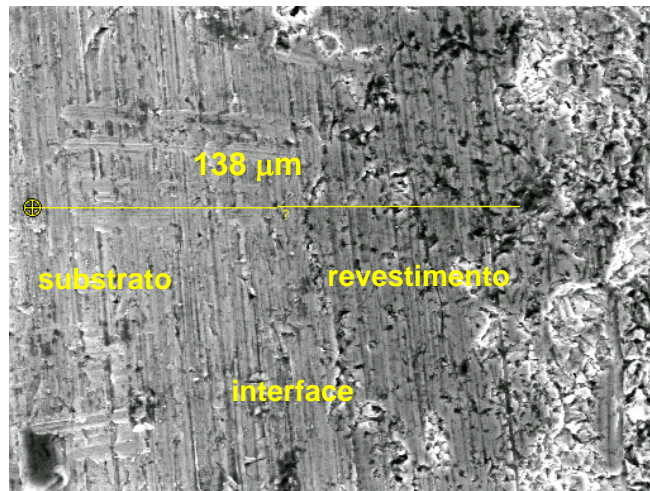


Figura 24. Micrografia do substrato, interface e revestimento (TiO_2/Ti), mostrando a linha no sentido longitudinal ($138 \mu\text{m}$), onde realizaram as análises de varredura, em linha. (2000X)

A figura 25, mostra o espectro da imagem do background e dos elementos químicos titânio e oxigênio, mostrando o perfil da análise semi-quantitativa de varredura em linha por EDS, que se inicia no substrato, passa pela interface e termina no revestimento.

Na figura 25, observa-se os perfis da análise de varredura em linha do oxigênio e do titânio com as seguintes conclusões ::

Observa-se que o teor de oxigênio no revestimento (TiO_2) é alto, enquanto que no substrato é bem menor.

Na região interfacial substrato/revestimento a quantidade de oxigênio diminui, com um pequeno decréscimo em relação ao substrato. Isto sugere que houve difusão deste elemento do revestimento para o substrato durante o processo de deposição por aspersão térmica.

As observações estão coerentes com o mapeamento elemental mostrado na figura 22-b. Fato que evidencia a difusão de oxigênio para o substrato.

A análise de EDS figura 25, empregando-se a técnica de varredura em linha, observa que o teor de titânio; em relação aos patamares do substrato/revestimento, é relativamente pequeno, comparado com o patamar do oxigênio, sendo que o Ti, é o principal componente do substrato, como foi verificado na análise química, notando-se também um leve declive entre os patamares na região interfacial o que constata a difusão deste elemento.

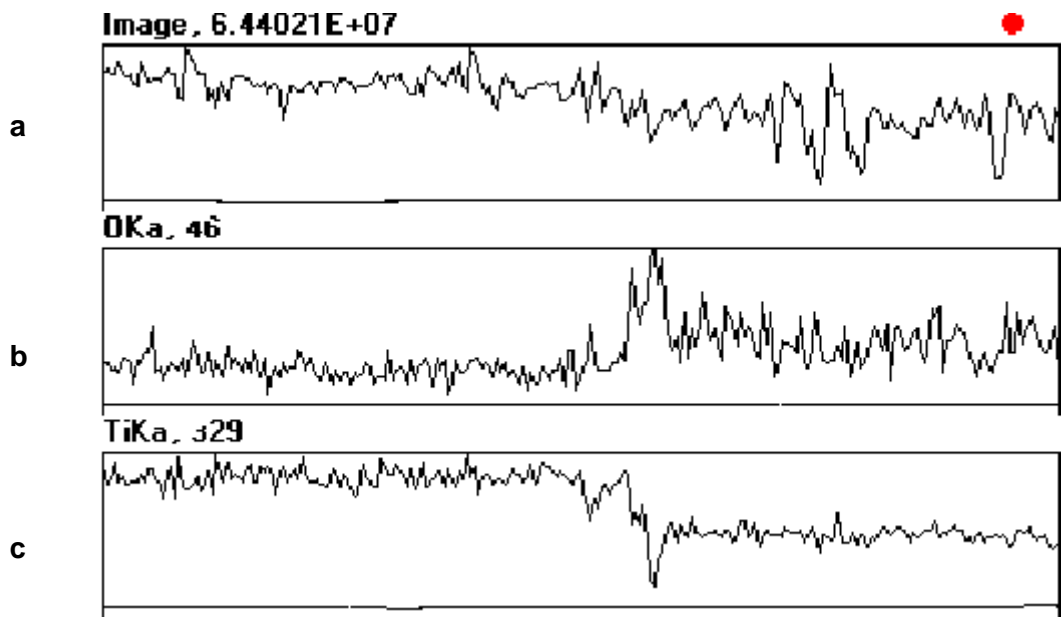


Figura 25 – Análise do perfil da Varredura em linha: a) background b) Oxigênio e c)Titânio.

Microscopia Eletrônica de Varredura da liga Ti-6Al-4V

Analisando-se a micrografia obtida por MEV, figura 26, utilizando-se o detector de elétrons secundários (SE1), pode-se identificar o revestimento e o substrato. Neste caso a espessura do revestimento é de aproximadamente 380 μm . Como visto na figura 15, a superfície do revestimento também mostra-se porosa, o que aumenta sua área específica [37] fortalecendo o poder de ancoragem do osso, possibilitando uma melhor osseointegração.

Pela equação 1 (página 18), a adesão do revestimento ao substrato depende da espessura deste. Quanto maior a espessura menor será a força necessária para se remover a camada do revestimento. Este valor obtido de aproximadamente 380 μm , pode ser considerado muito elevado, a literatura recomenda uma espessura de 30 a 50 μm [13, 34].

Pela análise de EDS, toda área mostrada na figura 26, pode-se constatar a presença dos elementos Ti, Al, V e O (figura 27) que compõem o substrato e o revestimento, como era esperado.

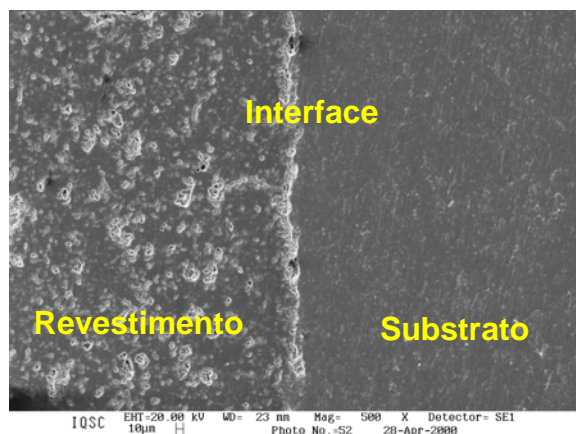


Figura 26 - Micrografia do substrato Ti-6Al-4V com o revestimento de óxido de titânio, com o sinal do SE1.

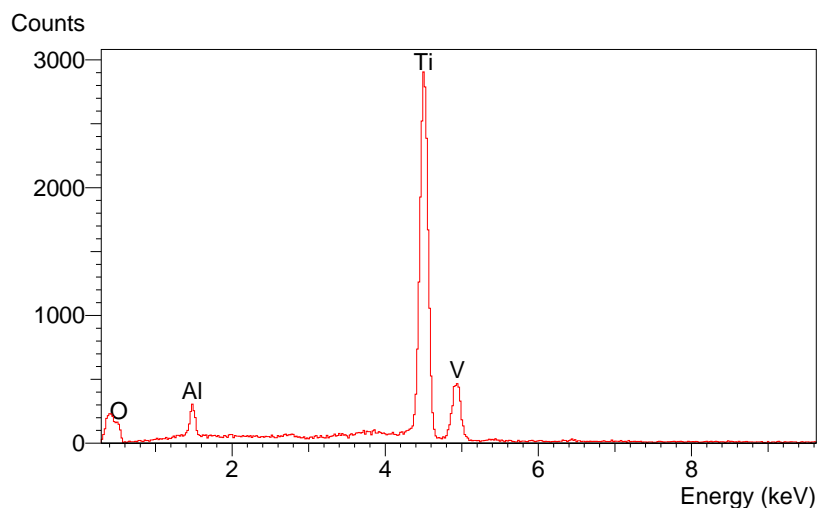


Figura 27 - Espectro de EDS dos elementos, presentes no substrato/revestimento.

Nas figuras 28 e 29, temos a mesma imagem do substrato/revestimento, utilizando os detectores que serão especificados a seguir:

Na figura 28 verifica-se o aspecto geral do substrato/revestimento utilizando-se o detector SE1 (elétrons secundários), mostrando em melhor detalhe, a morfologia da figura 26. Neste aumento, ficam mais evidentes os poros e as falhas na interface. Sendo que a presença de poros e óxidos não estequiométricos nesta região torna o material ideal para ser usado como biomaterial.

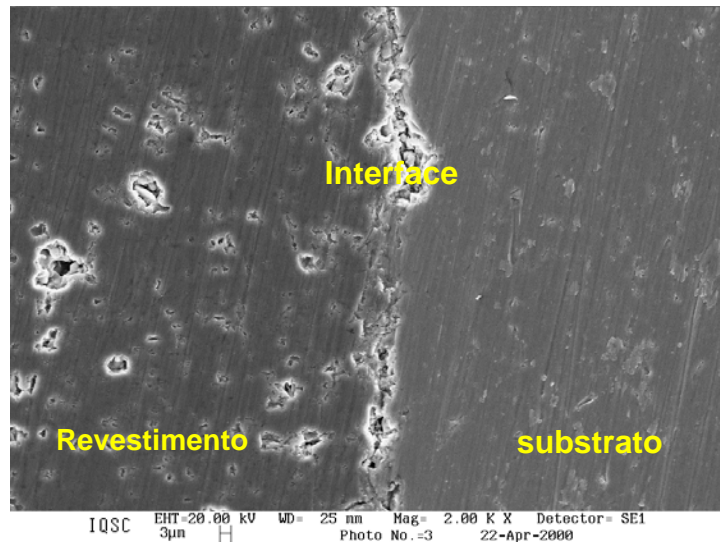


Figura 28. Micrografia do substrato Ti-6Al-4V, interface e revestimento de óxido de titânio, com o sinal dos elétrons secundários.

Na figura 29, apresenta a imagem utilizando-se o detector QBSD (elétrons retroespalhados), que mostra um contraste entre regiões; na região escura, apresenta o elemento de peso atômico leve, no caso oxigênio e na região clara, a presença dos elementos de peso atômico elevado no caso titânio e o vanádio. Nesta figura confirmamos a existência dos elementos oxigênio e titânio presente na liga e no revestimento.

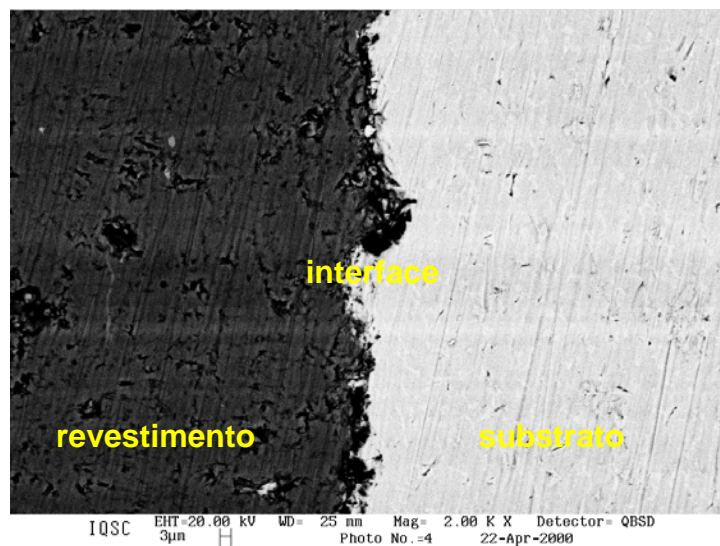


Figura 29 Micrografia do substrato Ti-6Al-4V com o revestimento de óxido de titânio, com o sinal dos QBSD.

A figura 30, apresenta a superfície do revestimento em melhor detalhe, indicando a presença de porosidade e imperfeições na área superficial, mesmo após o polimento e mostrando que o revestimento tem morfologia e propriedades adequadas para ser utilizado como um biomaterial.

A figura 31 mostra a análise qualitativa da composição química, através do EDS da região já mostrada na figura 30. Nota-se a presença dos elementos Ti e O. Observamos também um pequeno pico da interpretação ambígua que pode pertencer ao Ti ou V. Em princípio, o V não deveria estar presente, mas devido à limitação da técnica, supõe-se estar ocorrendo uma sobreposição de linhas $Ti(k\beta)$, com o $V(k\alpha)$, que possuem os valores bem próximos de energia de emissão, ou seja 4.931 e 4.949 eV, respectivamente.

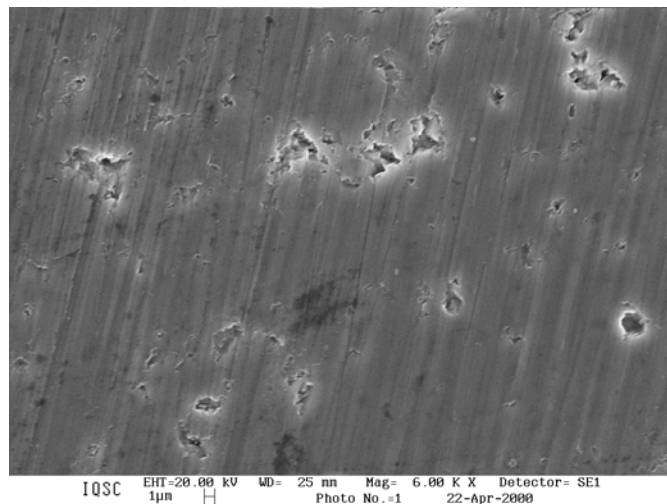


Figura 30 - Micrografia do revestimento (óxido de titânio), com o sinal SE1, mostrando o aspecto morfológico do biomaterial.

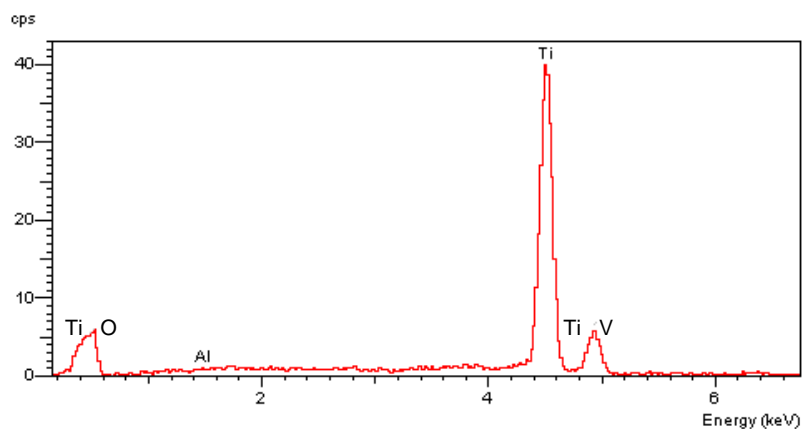


Figura 31. Espectro de EDS, abrangendo todo o campo visual da figura 30, para os elementos presentes no revestimento.

Nas figuras 32 e 33, apresenta-se a análise qualitativa da composição química do revestimento utilizando-se espectroscopia dispersiva de comprimento de onda - WDS.

A figura 32, a análise de WDS, da região espectral onde ocorre a sobreposição das linhas do Ti e O no EDS entre 0,2 e 0,6 KeV. Observamos uma maior resolução das linhas do Ti(L α , β) e O(K α), que estão situadas em uma frequência de 0,454 e 0,523 KeV respectivamente. O sinal mais intenso deve-se ao Ti.

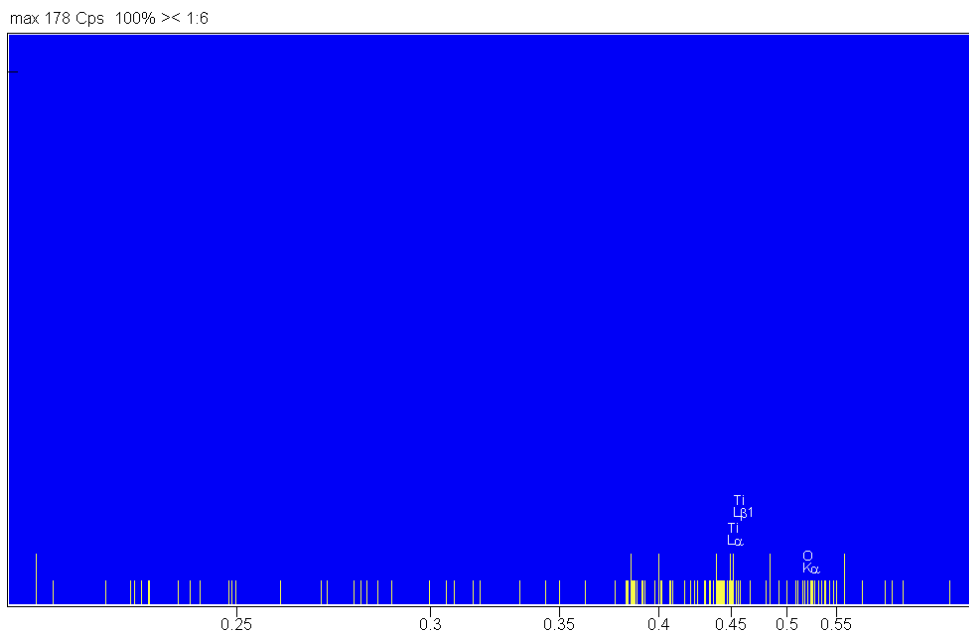


Figura 32 - Análise de WDS do Revestimento, mostrando a presença dos elementos químicos Ti(L α , β) e O(K α), sob a figura 30.

Na figura 33, a análise de WDS, da região espectral, onde há sobreposição das linhas do Ti e V no EDS entre 4,0 e 5,1 KeV. Este espectro apresenta uma maior resolução as linhas do Ti(K α), Ti(K β) e V(K α), que estão situadas numa frequência de 4.508, 4.931 e 4.949 KeV respectivamente. Observamos que os sinais para o Ti(K β) e V(K α), são muito pequenos quase no limite de detecção da técnica.

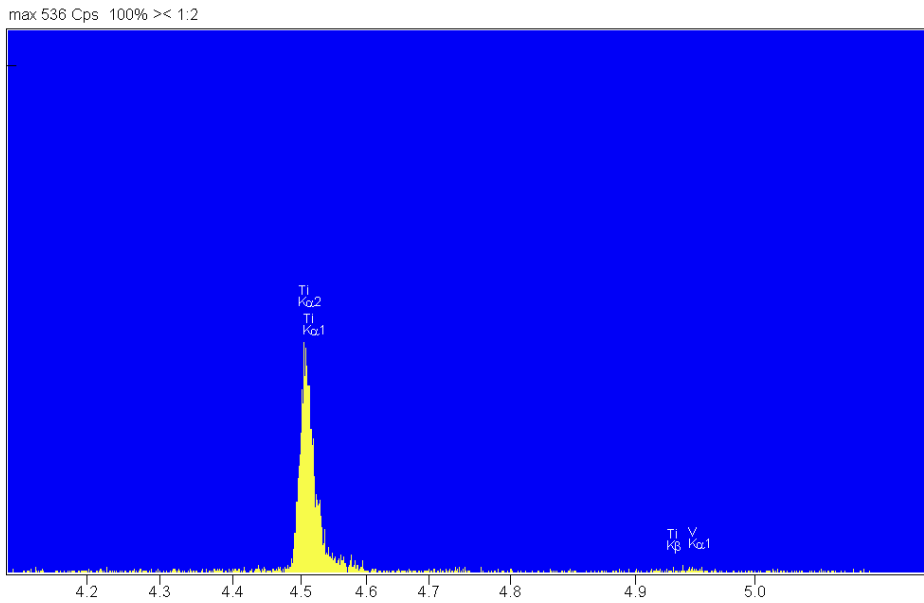


Figura 33 Análise de WDS do revestimento, mostrando a presença dos elementos $Ti(K\alpha)$, $Ti(K\beta)$ e $V(K\alpha)$, correspondente a figura 30.

A análise da figura 33, não mostra evidências claras a respeito do pico em torno de 4,9 KeV, para esclarecer se é devido ao Ti ou V ou ambos.

A figura 34 apresenta em maior detalhe a superfície do substrato onde aparecem alguns poros na área superficial que favorece a interação com o revestimento, para que ocorra os processo de fixação e integração desejada.

A seguir, na figura 35, a análise de EDS mostra a presença dos elementos Al, Ti e V que compõem o substrato, verificando que a análise de EDS, está coerente com a análise química anteriormente utilizada e portanto é confiável

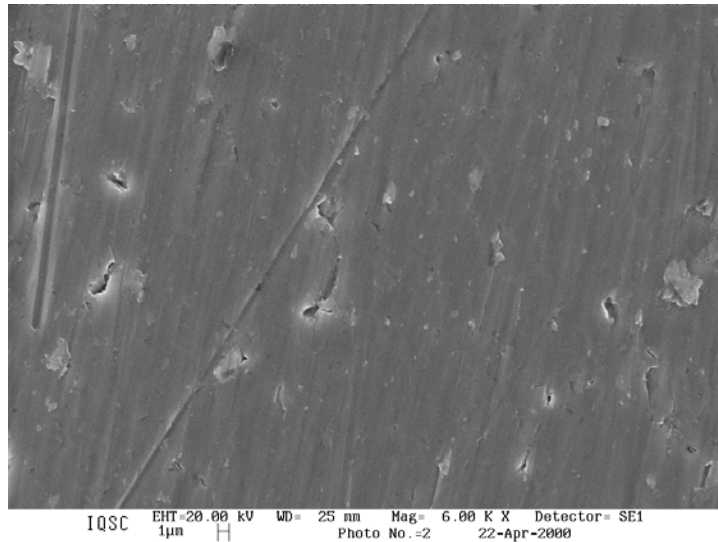


Figura 34 - Micrografia do substrato (liga Ti-6Al-4V), com o sinal do elétrons secundários, mostrando o aspecto morfológico deste biomaterial.

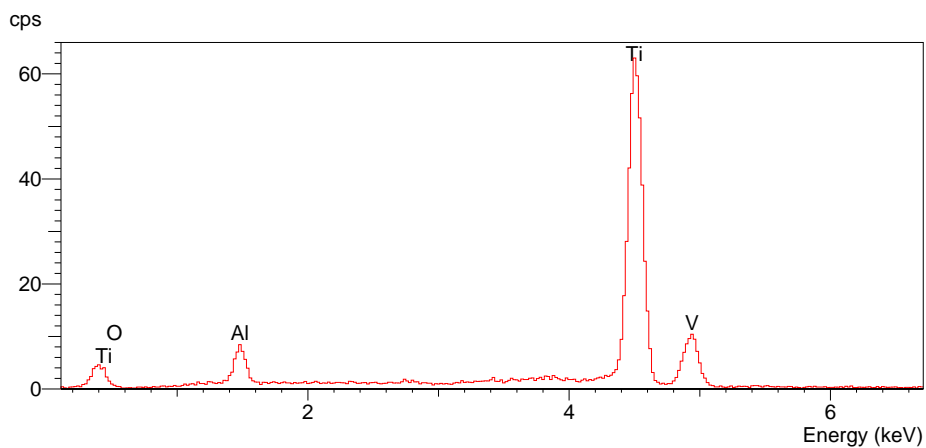


Figura 35 - Espectro de EDS do substrato, mostrando a presença dos elementos constituintes referente à região da figura 34.

Nas figuras 36 a 39, tem-se o mapeamento elementar na região da interface dos elementos O, Al, Ti e V, respectivamente.

A figura 36-a, imagem de referência foi usada como base para a aquisição do mapeamento dos elementos O, Al, Ti e V, e portanto se fará presente em todas as imagens dos elementos analisados.

A imagem da figura 36-b obtida através do sinal de raios X, apresenta o sinal pontual para a linha O(K α). Observamos que a concentração de oxigênio no revestimento é bem mais acentuada, pois o mesmo é composto de TiO₂; nota-se também a presença bem menos acentuada deste elemento na região interfacial. Com relação aos resultados obtidos há evidências de que houve um processo de difusão deste elemento para dentro do substrato, ou devido à formação espontânea e inevitável do óxido de titânio, soluções sólidas intersticiais e fases de Magnéli.

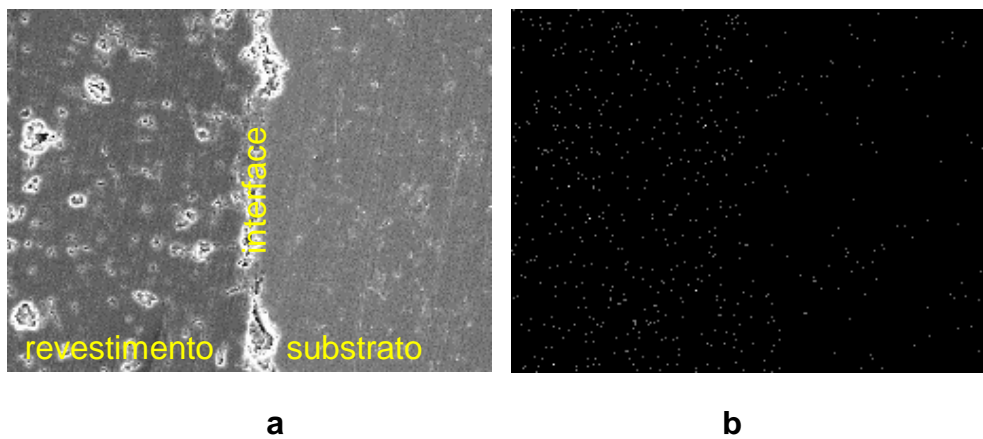


Figura 36 – Mapeamento lementar, (a) imagem referência mostrando o revestimento/substrato, (b) imagem da linha O(K α), mostrando sua região preferencial de concentração, aumento 1500x.

Na figura 37 apresentam-se os sinais pontuais para o Al(K α). Observa-se a presença deste elemento em maior concentração no substrato do que no revestimento, o que também é coerente com os resultados da análise química, Tabela 8. Verifica-se que existe regiões na interface entre o revestimento e o substrato, onde se tem uma alta concentração de Al, igualmente que há evidências da presença deste elemento no próprio revestimento.

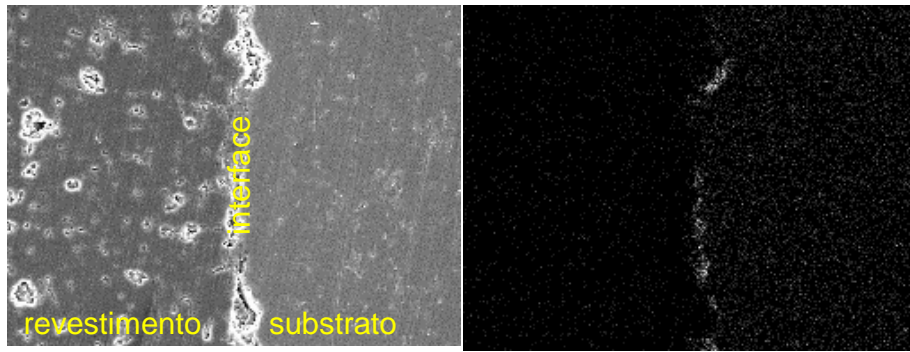


Figura 37 – Mapeamento elementar, da linha Al(K α), mostrando sua região preferencial de concentração, aumento 1500x.

A imagem da figura 38 apresenta os sinais pontuais para a Ti(K α), observando a sua presença tanto no revestimento quanto no substrato, em maior concentração, de acordo com este fato confirmamos que o Ti é o principal componente do biomaterial em questão.

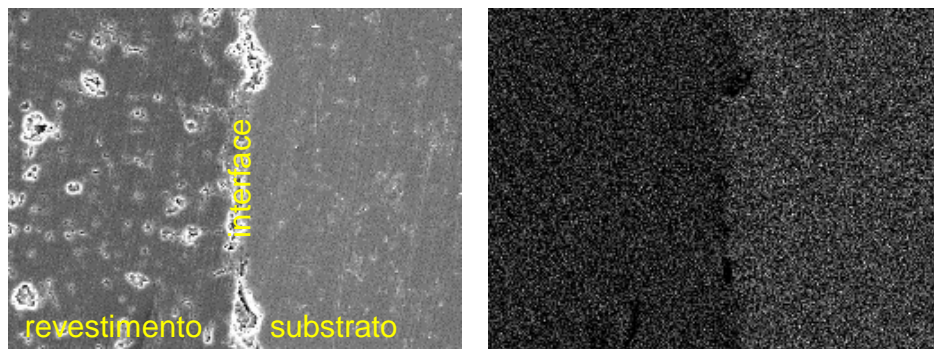


Figura 38 – Mapeamento elementar, da linha Ti(K α), mostrando sua região preferencial de concentração, aumento 1500x.

Na figura 39, a imagem apresenta sinais pontuais referentes ao V(k α), observando, que este está presente preferencialmente no substrato. Notamos ainda que na região do revestimento e interface ele está presente de uma maneira homogênea distribuindo-se em toda a área observada.

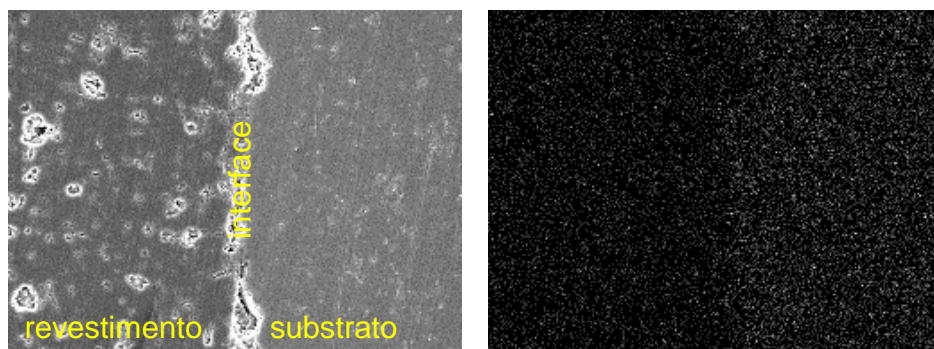


Figura 39 – Mapeamento elemental, da linha V(K α), mostrando sua região preferencial de concentração, aumento 1500x.

Pelas análises pontuais de EDS, temos um indicio muito forte de estar ocorrendo difusão dos elementos químicos, tanto do substrato para o revestimento, como o vanádio, e do revestimento para o substrato, como o oxigênio, que vem sugerir a existência de interação (ligação) química entre as duas camadas.

Outro fato interessante é a grande quantidade de alumínio na interface, que pode ser explicada pelo gradiente de temperatura do processo de aspersão térmica. A idéia se baseia no fato do Al apresentar baixo ponto de fusão fundindo-se próximo à superfície durante o processo de deposição e conseqüentemente formando rapidamente o Al₂O₃ na interface.

A figura 40 apresenta a micrografia das regiões do revestimento/substrato onde foram realizadas as análises de varredura em linha no sentido longitudinal sobre a linha demarcada na figura, com comprimento de 44,00 μ m.

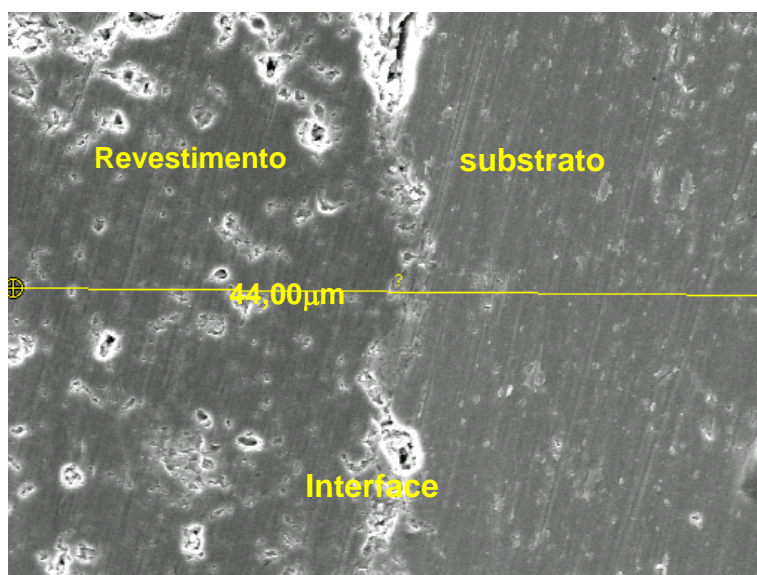


Figura 40 - Micrografia do substrato (Ti-6Al-4V), com o revestimento de (TiO₂), mostrando uma linha no sentido longitudinal (44 µm), onde realizaram as análises de varredura em linha, aumento 6000x.

Nas figuras 41 a 44, estão apresentados os espectros dos elementos químicos em estudo, mostrando o perfil da análise semi-quantitativa da varredura em linha por EDS, (figura 40), que se inicia no revestimento, passa pela interface e terminando no substrato (Ti-6Al-4V).

Na figura 41, observam-se os perfis da análise de varredura em linha do oxigênio onde concluímos que estas análises estão coerentes com o mapeamento elementar mostrado na figura 36-b, que confirma uma suave diminuição na quantidade de oxigênio.

Outro fato que colabora com a evidência que existe difusão de oxigênio para o substrato reside na avaliação semi-quantitativa de oxigênio na região interfacial da liga que é da ordem de 40%, enquanto que pela análise do substrato na ausência do revestimento foi detectado um teor de oxigênio da ordem de 0,05% (ver Tabela 8).

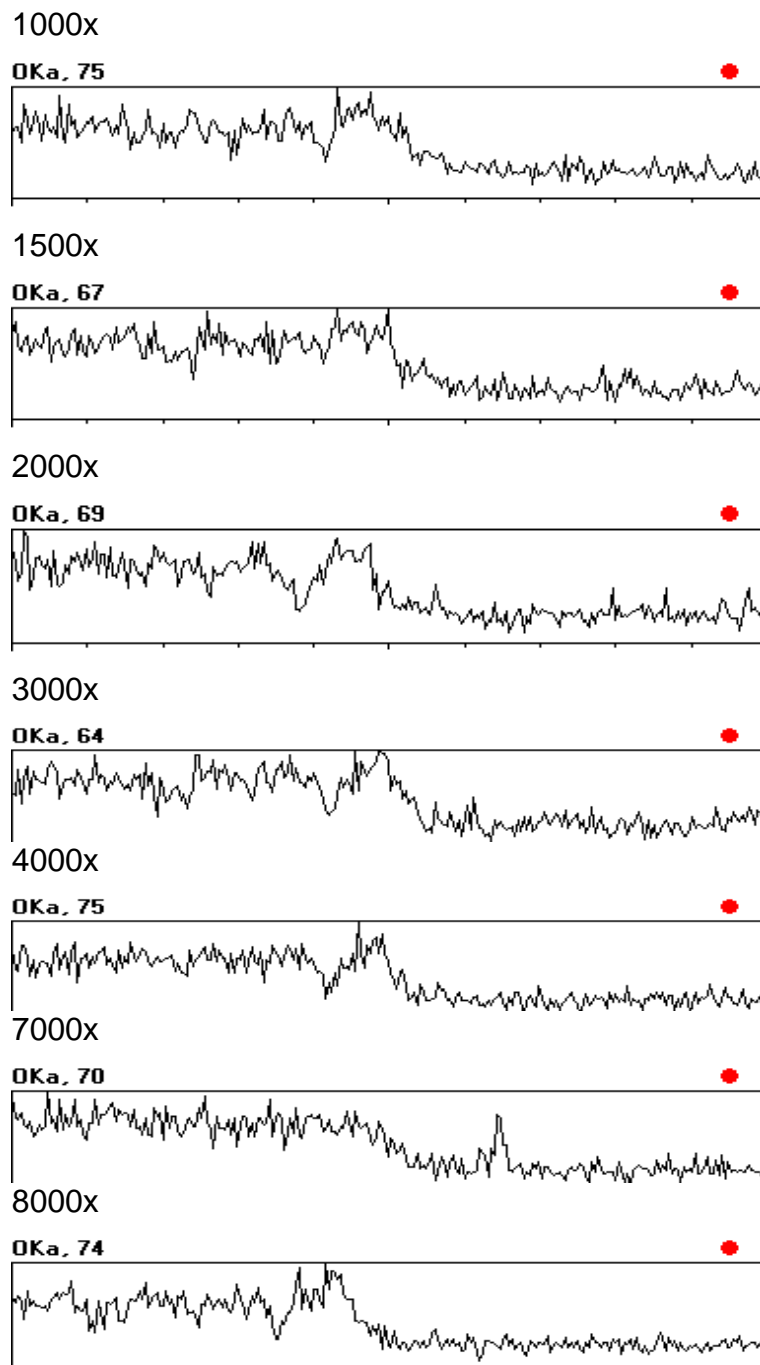


Figura 41 – Análise do perfil da varredura em linha do revestimento, interface e substrato da região mostrada na figura 40, para o oxigênio.

Na figura 42, observamos os perfis da análise de varredura em linha do alumínio, onde concluímos que o teor de alumínio no revestimento é baixo, já na região da interface a concentração é mais alta, este fato se deve provavelmente a alta reatividade do alumínio com o oxigênio e a formação de Al_2O_3 [36], sendo que o alumínio possui ponto de fusão mais baixo em relação ao titânio e vanádio, vai fundir primeiro e conseqüentemente reagirá com o oxigênio ficando retido na interface durante o processo de aspersão térmica. Resultados compatíveis com o mapeamento elementar da figura 37.

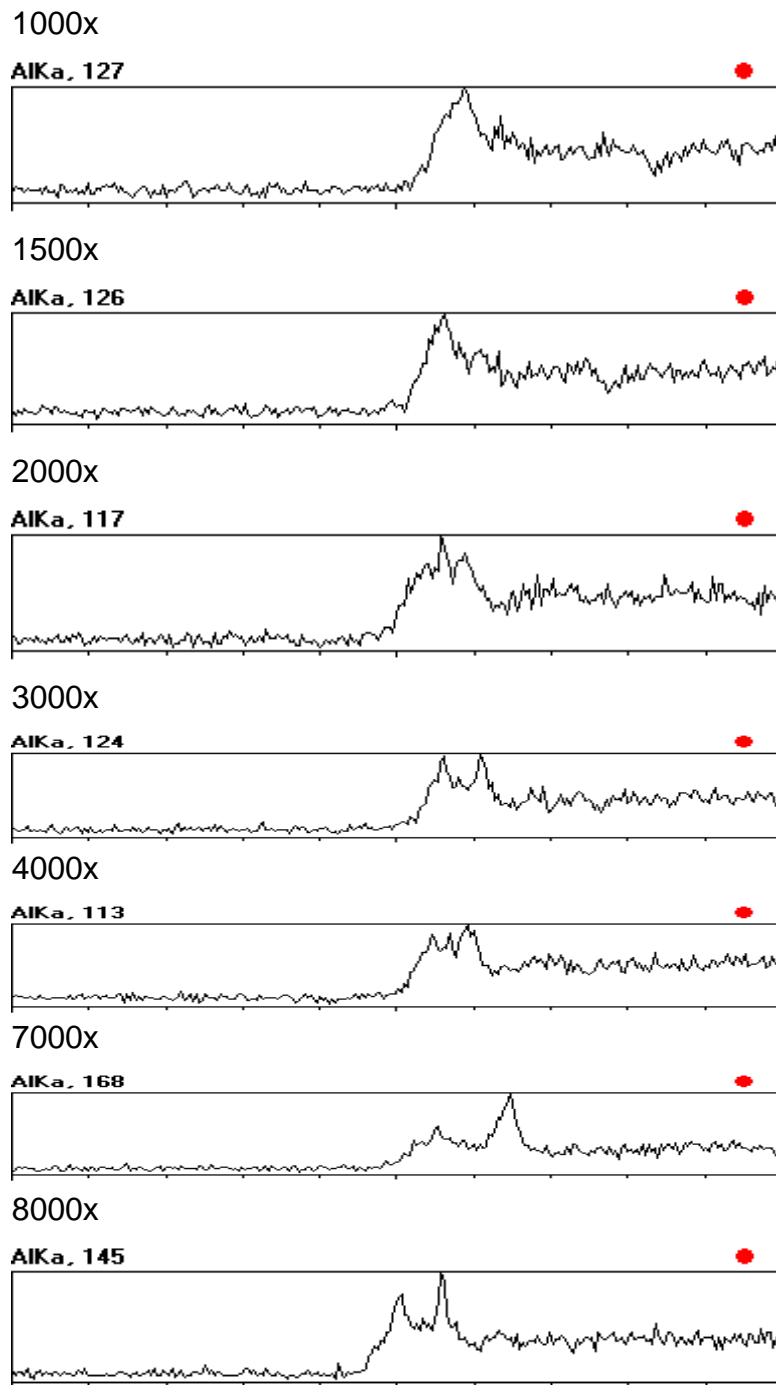


Figura 42 – Análise do perfil da Varredura em linha do revestimento, interface e substrato da região mostrada na figura 40, para o alumínio.

Na figura 43 observamos os perfis de varredura em linha do titânio onde concluímos que a diferença entre os patamares substrato/revestimento, é relativamente pequena, isto é, um declive suave entre os patamares, que também é verificado anteriormente na análise química, estes resultados são devido o substrato/revestimento ter como elemento principal o titânio.

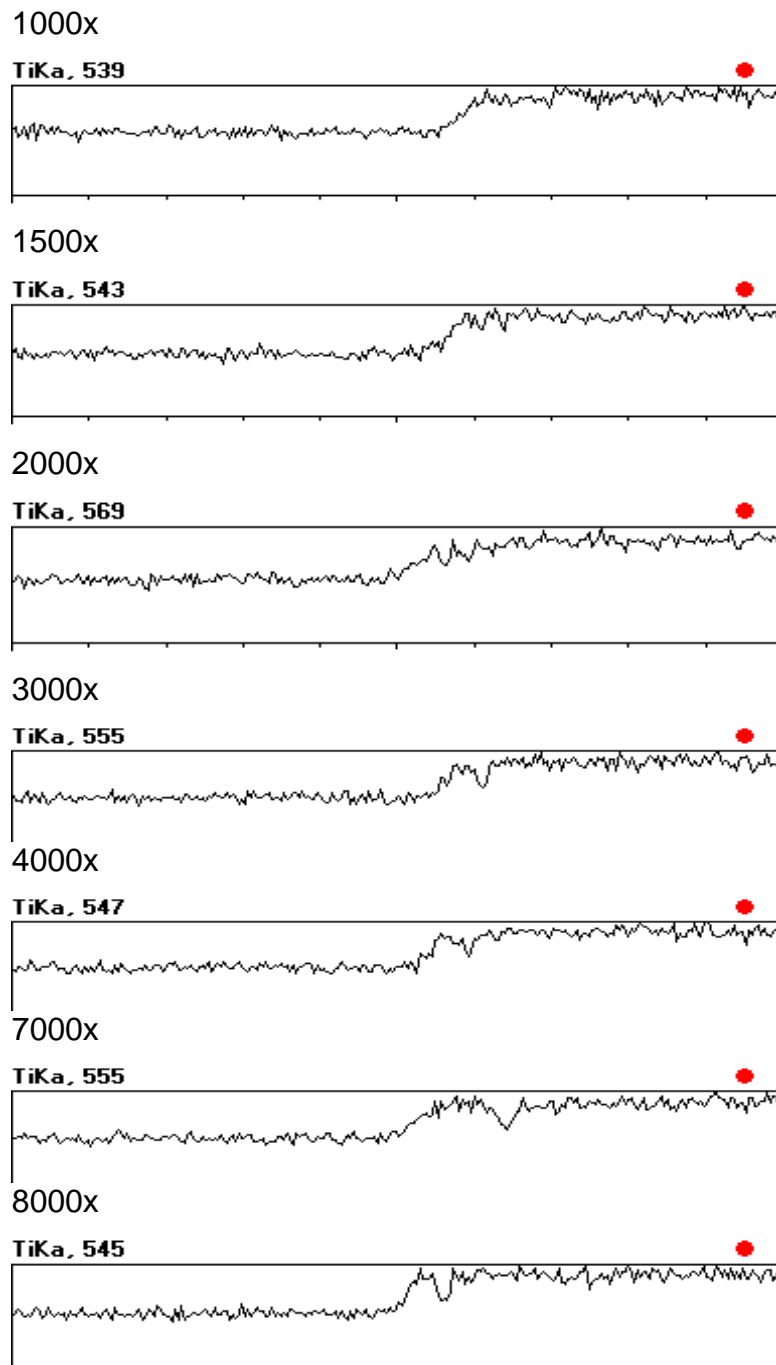


Figura 43 – Análise do perfil da varredura em linha do revestimento, interface e substrato da região mostrada na figura 40, para o titânio.

A figura 44 mostra os perfis de varredura em linha do vanádio, onde observamos um leve declive, entre o substrato e o revestimento, o que é um indicativo de estar havendo uma significativa difusão do vanádio no sentido substrato/revestimento, o que de modo qualitativo está mostrado na figura 39. Isto indica que o V está homogeneamente espalhado pelo revestimento.

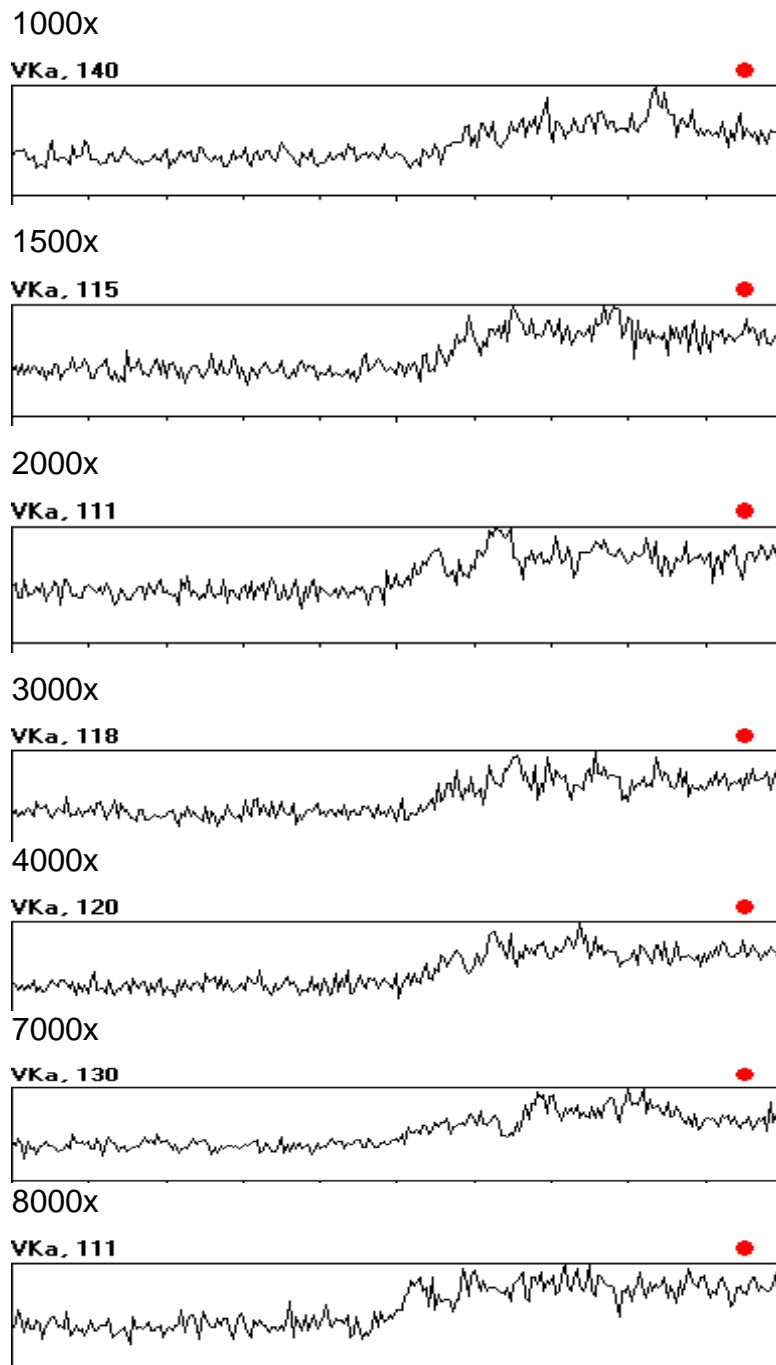


Figura 44 – Análise do perfil da varredura em linha do revestimento, interface e substrato da região mostrada na figura 40, para o vanádio.

A partir das análises em linhas de EDS. Sugerimos que há indícios de um processo de interdifusão de espécies químicas, como por exemplo o oxigênio o qual apresenta três regiões distintas de concentração: revestimento, interface e substrato, respectivamente do mais concentrado ao menos.

O alumínio como é bem conhecido, possui uma alta afinidade pelo oxigênio, formando Al_2O_3 , este fato explicaria as diferenças de concentração do alumínio entre interface e substrato, onde tudo leva a crer que o alumínio tende a se difundir para o revestimento, contudo uma parte fica retida na interface na forma de Al_2O_3 [36].

O perfil de concentração do vanádio é surpreendente, pois essa espécie química está presente quase que homogeneamente em todo revestimento observado, com um patamar bem definido entre substrato e revestimento. Uma possível explicação para a presença do vanádio em toda a extensão do revestimento pode ser devida à tendência deste elemento interagir pouco com o oxigênio [22], tendendo a difundir do substrato para o revestimento, não formando óxido na região de interface, o que de modo qualitativo, está mostrado na figura 39. É possível também a formação de V_2O_3 isoestrutural.

Realizaram análises quantitativas de EDS na região da interface e substrato/revestimento, para se verificar semi-quantitativamente a variação numérica de concentração dos elementos ali presentes.

Para isto foram realizadas análises pontuais, alinhadas em 10 pontos eqüidistantes horizontalmente e 6 pontos, também eqüidistantes verticalmente, totalizando uma matriz de 60 pontos, como ilustrado na figura 45. A distância entre os pontos de cada linha foi de aproximadamente $4,0 \mu m$, e as médias destes pontos determinaram-se de modo que representassem estatisticamente o comportamento da concentração dos elementos analisados na região de interface.

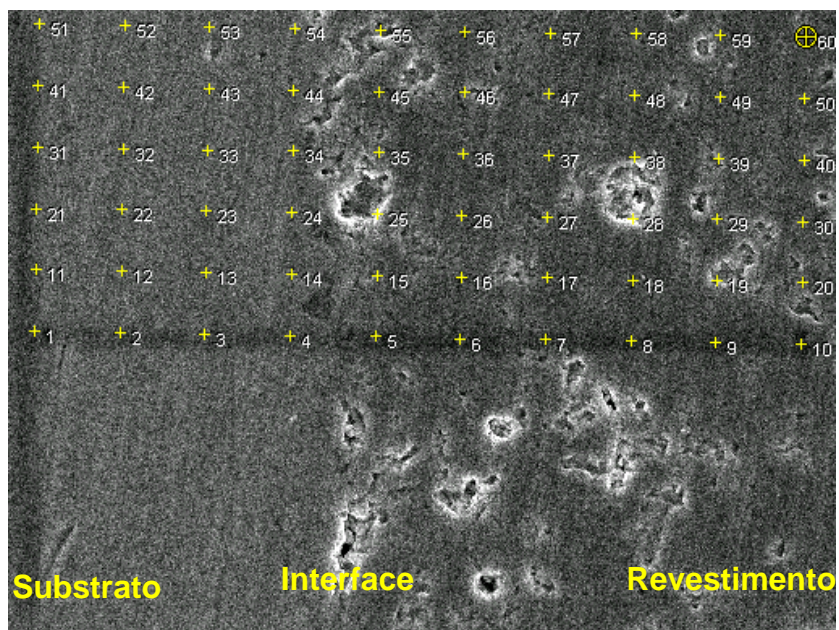


Figura 45 - Micrografia do substrato Ti-6Al-4V com o revestimento de óxido de titânio, que mostra os 60 pontos onde realizou-se, as análises pontuais de EDS, aumento 6000x

A tabela 10 apresentam-se os resultados desta análise pontual e a média com o respectivo desvio padrão dos pontos. Na tabela 11 apresentam-se as médias dos resultados do percentual atômico das microanálises.

Tabela 10 - Resultados das microanálises por EDS do substrato/revestimento para uma matriz de 60 pontos.(%)

Linha 0										
Elem	Substrato			Interface			Revestimento			
O	39,92	42,28	43,09	37,85	73,37	72,49	69,30	71,42	72,68	71,43
Al	5,35	4,06	5,02	4,23	0,02	0,72	0,01	0,00	0,02	0,15
Ti	53,08	50,06	50,71	53,96	26,05	26,25	30,21	28,49	26,83	27,69
V	1,64	3,57	1,18	3,96	0,55	0,53	0,38	0,01	0,48	0,74
Linha 1										
Elem	Substrato			Interface			Revestimento			
O	39,12	39,42	43,36	42,92	74,72	83,75	72,42	70,77	70,77	69,94
Al	5,46	4,83	5,15	4,90	0,24	0,11	0,16	0,07	0,00	0,25
Ti	52,85	53,77	49,89	50,54	24,60	15,88	26,93	28,98	28,90	29,41
V	2,57	1,98	1,60	1,65	0,44	0,25	0,49	0,18	0,18	0,40
Linha 2										
Elem	Substrato			Interface			Revestimento			
O	40,40	44,31	44,08	41,95	81,45	72,81	70,39	68,22	71,87	69,94
Al	5,14	5,16	5,39	5,21	0,18	0,00	0,02	3,15	0,15	0,33
Ti	52,92	49,12	49,33	51,04	18,09	26,95	29,01	27,99	27,66	29,68
V	1,54	1,41	1,20	1,80	0,28	0,38	0,57	0,64	0,33	0,41
Linha 3										
Elem	Substrato			Interface			Revestimento			
O	40,66	39,09	43,62	44,17	84,05	69,53	72,01	84,01	83,52	71,46
Al	4,36	5,53	5,19	5,40	0,04	0,00	0,15	0,04	0,00	0,06
Ti	51,39	53,25	49,68	49,08	15,62	30,01	27,21	15,72	16,20	27,82
V	3,59	2,13	1,51	1,35	0,28	0,51	0,63	0,24	0,32	0,66
Linha 4										
Elem	Substrato			Interface			Revestimento			
O	39,60	40,03	42,54	44,97	71,75	74,71	72,93	72,93	71,40	83,63
Al	5,40	5,59	5,44	5,90	0,15	0,12	0,09	0,00	0,03	0,00
Ti	52,45	53,06	50,91	47,88	27,78	24,82	26,84	26,72	27,66	16,08
V	2,55	1,32	1,12	1,24	0,32	0,35	0,14	0,43	0,91	0,31
Linha 5										
Elem	Substrato			Interface			Revestimento			
O	41,93	41,73	39,13	42,46	83,64	70,15	73,41	75,33	72,36	73,72
Al	4,65	5,38	5,35	4,53	0,00	0,23	0,18	0,00	0,04	0,02
Ti	50,93	51,19	53,68	50,75	16,07	28,92	25,70	24,44	27,24	25,68
V	2,48	1,70	1,85	2,27	0,31	0,70	0,71	0,23	0,37	0,58

Tabela 11 – Resultados das medidas do percentual atômico a partir de microanálises, realizadas através do EDS.(%)

Média											
Elem	Substrato			Interface			Revestimento				
O	40,27	41,14	42,63	42,38	78,16	73,90	71,74	73,78	73,79	73,35	
Al	11,27	5,09	5,25	5,02	0,10	0,19	0,10	0,54	0,04	0,13	
Ti	44,43	51,74	50,70	50,54	21,36	25,47	27,65	25,39	25,74	26,06	
V	2,40	2,01	1,41	2,04	0,36	0,45	0,48	0,28	0,43	0,51	

Desvio Padrão											
Elem	Substrato			Interface			Revestimento				
O	0,7	1,6	1,2	1,7	4,8	3,6	1,3	3,9	3,2	3,6	
Al	0,4	0,4	0,1	0,5	0,1	0,2	0,1	0,9	0,0	0,1	
Ti	0,7	1,6	1,1	1,4	4,8	3,4	1,3	3,5	3,2	3,5	
V	0,5	1,0	0,2	0,7	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,1	

As figuras 46 e 47 apresentam os gráficos das médias das concentrações dos elementos O, Al, Ti e V na região de interface, onde o eixo das abscissas representa a posição dos 10 pontos e o eixo das ordenadas representa as concentrações dos elementos. Observa-se nestas figuras que:

- (a) Oxigênio: A concentração que é alta no lado do revestimento é compatível com o composto TiO_2 ($\pm 70\%$), e sofre uma queda na região de interface permanecendo com uma concentração equivalente a metade presente no revestimento, sendo ainda relativamente alta na região do substrato, resultado que está de acordo com o mapeamento elementar deste elemento, figura 22-b, e o perfil de concentração da figura 40. No substrato a concentração de oxigênio está próxima do TiO . É curioso observar que a concentração de O, é da ordem de 40% compatível com o limite de absorbilidade deste em Ti [26,49], como foi previamente discutidos no item Óxidos de Titânio.
- (b) Titânio: A concentração do titânio no revestimento é compatível com TiO_2 e no substrato é compatível com o TiO , tal comportamento já era esperado, pois no substrato o Ti é o principal componente e no revestimento ele está presente ligado ao oxigênio.

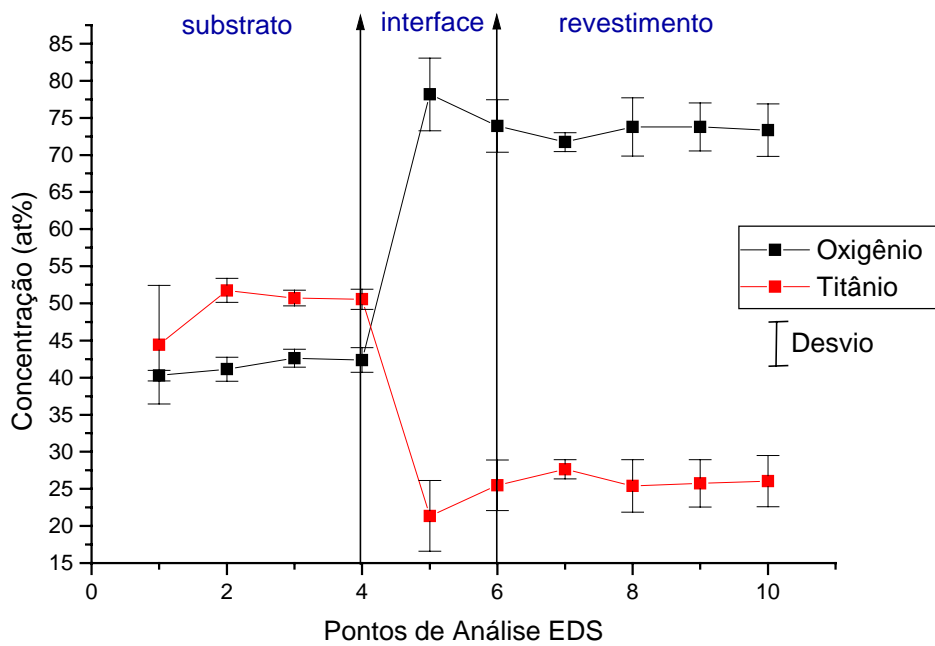


Figura 46 – Gráfico das médias do O e do Ti, resultantes das microanálises realizadas através do EDS.

- (c) Alumínio: A concentração do alumínio sofre um ligeiro aumento quando analisado do revestimento para o substrato. O seu teor no revestimento em relação ao O e Ti é muito inferior, mas este elemento está presente em baixas concentração por toda a extensão do revestimento.
- (d) Vanádio: Da mesma forma que o alumínio, o vanádio sofre ligeiro aumento e o seu teor no revestimento em relação ao O e Ti é muito inferior, mas a sua concentração é relativamente maior que o Al. O elemento está homogeneamente distribuído no revestimento.

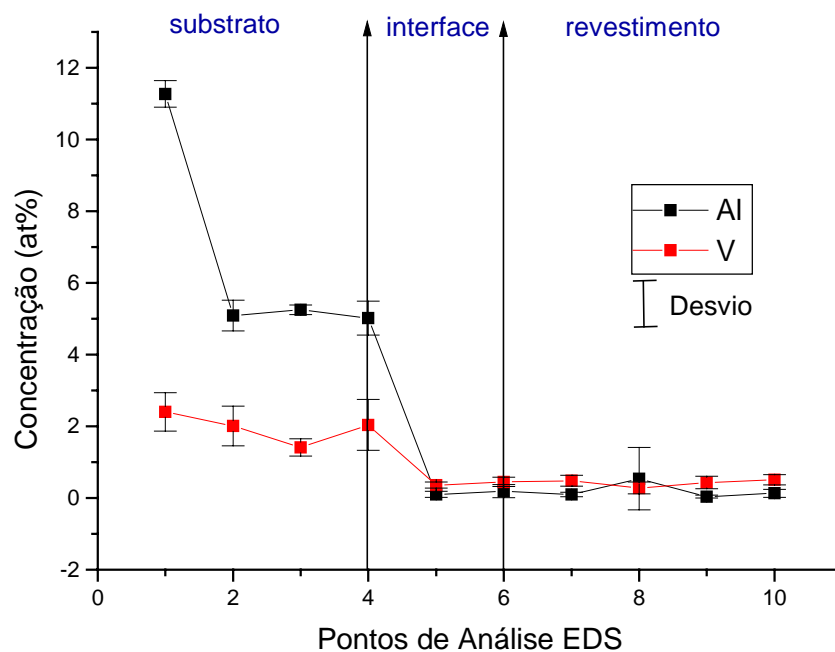


Figura 47 – Gráfico das médias do Al e do V resultantes das microanálises através do EDS.

Ensaio de Dureza

Foram realizados ensaios de dureza nas três regiões identificadas do material : Ti cp, interface e o depósito, tabela 12. A dureza no depósito é superior ao Ti cp, e a interface apresenta um valor intermediário. Com esses valores apresentados nos ensaios de microdureza podemos constatar que o revestimento altera as propriedades da superfície em particular a dureza em partículas.

Tabela 12 - Dureza do Ti cp antes e após a deposição

Região	Dureza HV
Ti cp	160 ± 3
Revestimento	548 ± 16
Interface	288 ± 3

Foram realizados ensaios de dureza para a liga nas três principais regiões do material: liga, interface e depósito. A dureza no revestimento é superior a da liga. A interface apresenta valor menor do que a liga, quando era esperado um valor intermediário como ocorreu com o Ti cp, isto se deve provavelmente a algumas trincas que surgem nesta região.

Com estes resultados podemos afirmar que o depósito altera de forma significativa a superfície da liga em termos de endurecimento. Os resultados dos ensaios de dureza da liga, interface e depósito são apresentados na tabela 13. Podemos observar o aumento em cada uma das regiões e comparar estes valores de dureza com os dos materiais odontológicos apresentados na tabela 14[5,39].

Comparando os valores de dureza encontrados experimentalmente, tabela 13, com os valores de dureza de alguns materiais usados em restaurações odontológicas, tabela 14. Observamos que a dureza do depósito é próximo a porcelana e inferior da alumina e sendo superior ao osso e esmalte.

Tabela 13 - Dureza da liga de Ti-6Al-4V após a deposição

Região	Dureza (HV)
Ti-6Al-4V	370± 10
Interface	302± 37
Depósito	926± 89

Tabela 14- Dureza de Materiais Dentários[39]

Material	Dureza (HV)
Osso	430
Esmalte	290-408
Dentina	60
Porcelana	611-775
Alumina	1200

Difratometria de raios X

Na figura 48 estão apresentados os difratogramas das amostras : a - óxido de Titânio (TiO_2), b – Ti cp sem revestimento; c – Ti cp com revestimento e d – Interface.

A análise de fases, composição colocada sobre as reflexões do difratograma da figura 48 (a) mostra que no difratograma do pó estão presentes as reflexões do dióxido de titânio TiO_2 na forma de rutila que corresponde à ficha nº 34.0180 deste composto no banco de dados ICDD [50]. O difratograma da Ti cp, figura 48 (b), apresentou reflexões características deste material, segundo o ICDD [50] corresponde à ficha nº 43.1154. Na figura 48 (d) Difratograma do Ti cp apresenta as reflexões do Ti_2O_3 e do TiO após ser removido o revestimento, isto constata a ocorrência de interações químicas na interface do Ti cp.

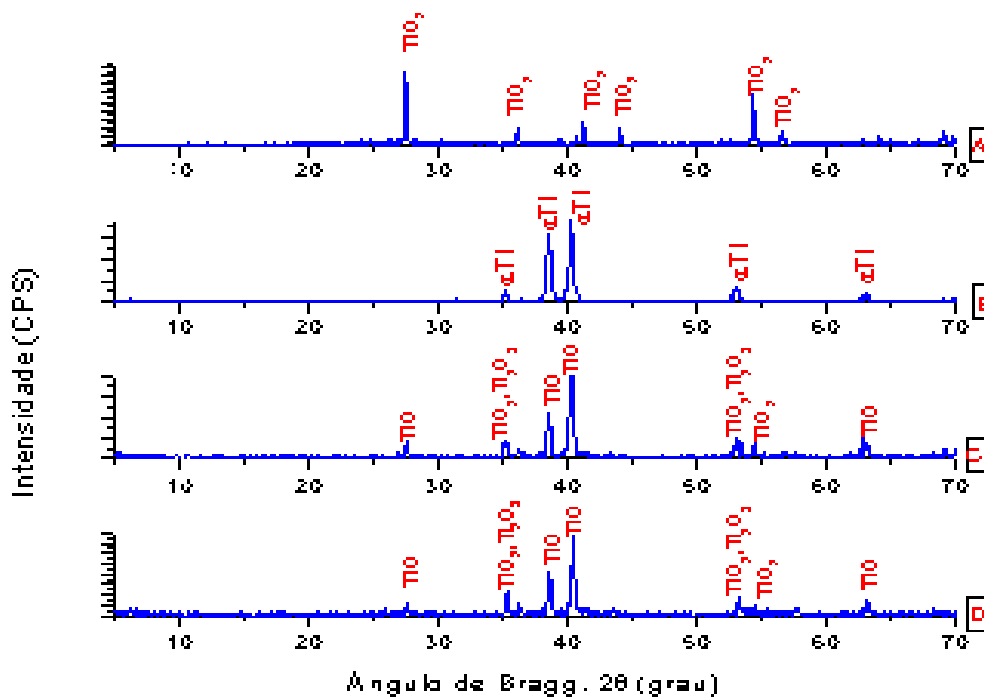


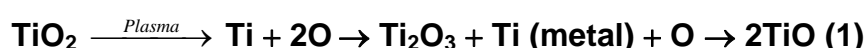
Figura 48. Análise das fases identificadas nas reflexões do difratograma (a) pó TiO_2 , (b) Ti cp sem revestimento, (c) Ti cp com revestimento (d) interface.

Na amostra com revestimento figura 48c, observa-se que a superfície desta, após o tratamento com plasma spray, não identifica-se mais o TiO₂ e sim uma mistura de óxidos.

No revestimento observa-se as reflexões correspondentes ao trióxido de titânio hexagonal[50] ficha n^o 43.1033 Ti₂O₃ e a um óxido inferior, o qual no banco de dados é registrado como TiO[49] ficha n^o 12.0754.

Este é um aspecto importante a ser considerado, sendo que o material depositado TiO₂ é o óxido mais estável, não deveria, portanto, ter a sua composição de fase alterada.

Levando-se em conta as condições de temperatura no “plasma-gun” o qual pode alcançar aproximadamente 15000^oC, segundo a reação 1, o dióxido de titânio dissocia-se em átomos que posteriormente se recombina na superfície com os elementos presentes no metal[51].



No plasma o processo de atomização dos constituintes, interação e formação de compostos é muito rápido, não permitindo que o equilíbrio termodinâmico se estabeleça, podendo haver a formação de compostos metaestáveis não estequiométricos.[52]

O primeiro óxido a se formar é o trióxido Ti₂O₃, cuja presença foi comprovada pela difratometria de raios X, figura 48c. Como no processo estão envolvidas variações de entalpia de formação dos óxidos, tabela 15, e por ser uma reação exotérmica o Ti₂O₃ apresenta um valor de entalpia maior, portanto, se formará primeiro, conseqüentemente o próximo óxido a se formar é o TiO, que possui um valor de entalpia menor, resultados coerentes com o difratograma da figura 48(c).

Tabela 15. Entalpia de Formação dos óxidos de Titânio[49,53]

óxidos	$-\Delta H_{298} \text{ (Kcal/mol}^{-1}\text{)}$
TiO _(s)	123,9±0,8
Ti ₂ O _{3(s)}	362,9±0,8
TiO ₂	225,5±1,0

Comparando-se os resultados provenientes dos difratogramas, figura 49 com os padrões do ICDD[50],do revestimento, da liga Ti-6Al-4V e do pó de dióxido de titânio, nota-se que o pó é composto de TiO_2 (ficha nº 34-0180)[50] e o revestimento consiste em uma mistura de óxidos, onde identificamos principalmente o Ti_2O_3 e TiO (ficha nº 12-0754) [50] como os óxidos predominante na superfície da liga.

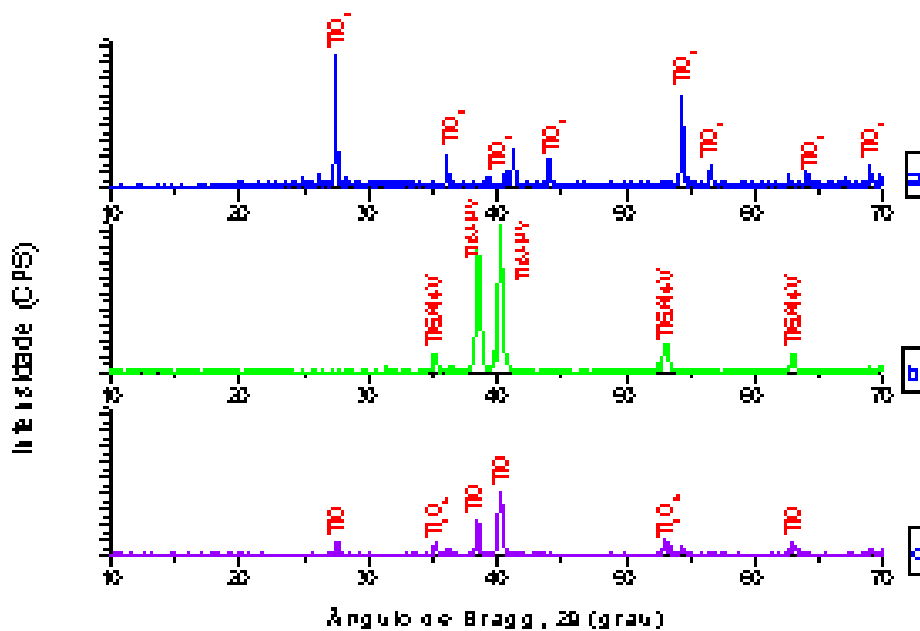


Figura 49- Difratogramas : (a) do TiO_2 pó, (b)Ti-6Al-4V sem revestimento, (c)Ti-6Al-4V com revestimento

Através dos difratogramas da figura 49, observamos que no revestimento por aspersão térmica há formação do TiO e Ti_2O_3 que tornam a superfície altamente reativa, o que favorece posteriores reações com compostos inorgânicos Este composto pode ter sido originado, segundo a literatura[26], pela decomposição do TiO_2 , como descrito anteriormente na reação 1.

Conclusões

1. O processo de plasma spray permite obter uma interface e uma superfície com poros de tamanho definido e uniforme; que é uma característica da técnica e principalmente do material para que possa ser utilizado como biomaterial
2. Na superfície do revestimento obtido foi comprovada a presença da mistura de óxidos : TiO defeituoso junto a Ti_2O_3 ;
3. A presença de TiO e Ti_2O_3 na superfície está relacionada com a decomposição térmica do dióxido no jato de plasma spray com uma posterior recombinação dos seus componentes na forma de sesquióxidos Ti_2O_3 e intercalação de oxigênio formando soluções sólidas intersticiais de composição TiO_{1-x} ;
4. A morfologia porosa e a presença destes óxidos no revestimento definem uma área altamente reativa permitindo a deposição de outros compostos inorgânicos o que leva a recomendar esta metodologia para a fixação do implante quando aplicado clinicamente.

Referências Bibliográficas

1 ZAAT, J. H. A quart of a century of plasma spraying. **Ann. Rev. Mater. Sci.**, v. 13, p. 9-42. 1983

2 CANALE, I.C.F.; SANTOS, H.M. O estudo dos fenômenos básicos metalúrgicos na especialidade de cirurgia ortopédica. In: SEMINÁRIO SOBRE ENSINO DE METALURGIA E MATERIAIS, São Paulo, ABM, p. 30-5, 1991

3 ASM Handbook - **Materials Characterization**, Ninth Edition: v. 10, p. 297-320, 1992.

4 CODARO, E.N., VILCHE, J.R. GUASTALDI, A.C. **In compatibility of biomedical implants**. In : Kovacs P.,. Istephanous N.S, Eds., The Electrochemical Society Inc., Pennington. 1994, ,p. 276-284

5 O BRIEN W. **Dental materials and their selection**. Chicago, Quintessence Publishing, 1997

6 RATNER, B.D. Surface characterization of biomaterials. In: SYMPOSIUM ON SURFACE ANALYSIS OF BIOMATERIALS. **Proceedings(1997)**. Michigan, June 21-24. New York. Elsevier Science, 1988.

7 SAHAY, V., HAHN, H., Physical and mechanical characterization of porous coatings for medical and dental devices. thermal spray reserarch and applications. **Proceedings**, , USA : Long Beach, 20 - 25 May 1990.

8 FRANCISCHONE, C. E. **Osseointegração e as próteses unitárias** : Como otimizar a estética. São Paulo : Artes Médicas, 1998. v. 21

9 SPIEKERMANN, H. et al. **Implantology**. Germany: Stuttgart. Thieme Verlag, 1995.

- 10 LIMA, C.R.P.; ZAVAGLIA, C.A.C.; SILVA, R.F. e SANTOS, J.A. Deposição de hidroxiapatita através de plasma spray. In: WORKSHOP DE BIOMATERIAIS FACULDADE ENGENHARIA MECÂNICA DA UNICAMP. 1. 1999 . **Proceedings**. Campinas
- 11 VIDIGAL, G. e GROISMAN, M. Avaliação da interface do osso com implantes de titânio cp e de titânio revestido com hidroxiapatita. In: WORKSHOP DE BIOMATERIAIS FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA DA UNICAMP. 1. 1999. . **Proceedings**. Campinas.
- 12 VALERETO, I.C.L. e ZAVAGLIA, C.A.C. Aplicação de ligas alternativas de titânio em implantes dentários. In: WORKSHOP DE BIOMATERIAIS FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA DA UNICAMP. 1. 1999. **Proceedings**. Campinas.
- 13 SCHROEDER, A, SUTTER, F, KREKELER, G. **Implantologia dental**. São Paulo. Editorial Médica. Panamericana. 1994.
- 14 WILLIAMS, D. F. (Ed.), **Definitions in biomaterials**. Amsterdam: Elsevier, 1987. (Progress in biomedical engineering; 4).
- 15 BREME, J. Titanium and titanium alloys the biomaterials of preference. **Plenary Lecture**. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON TITANIUM, 6., Cannes, 1988.
- 16 DUMBLETON, J. H. **Protheses materials and devices** : a review biocompatible polymers metals and composites. Ed. M. Szycher, p. 430, 1983.
- 17 WORTHINGTON, P., LANG, B.R., LAVELLE, W.E. **Osseointegration in dentistry: an introduction**. Illinois: Quintessence. cap.2, 4. 1994.
- 18 BRANEMARK, P.I., **Journal Prosthetic Dentistry** , v. 70, n. 3, 1995.
- 19 OHLWEILER, O. A. **Química inorgânica**. São Paulo: Edgard Blucher,. 1973. v. 2.
- 20 WELDING HANDBOOK. 7. ed. Miami: American Welding Society. 1992. cap.6,10 e 11

21 DONACHIE, M.J., **Titanium : a technical guide**. ASM International Metals Park, 1988.

22 BOTHA, S.T. Surface properties and bio-acceptability of Ti_2O_3 surfaces. **Materials Science & Engineering**, v. A243 p. 221-230, 1998.

23 VAN NOORT, R. Titanium:the implant material of today. **Journal of Materials Science**, v. 22, p.3801-3811, 1987.

24 ZHANG, Z.; HENRICH, V.E. Electronic interactions in the vanadium/ $TiO_2(110)$ and vanadia/ $TiO_2(110)$ model catalyst systems. **Surface Science**, v. 289, p 297–306, 1992.

25 ASTM. **Standard specification for Ti6Al4V alloy casting for surgical implants**. F1108-88, 1998.

26 HUCKEL, W. **Structural chemistry of inorganic**. v 2. Compounds. London: Elsevier Publishing Company, 1951. v 2.

27 MASSALSKI, T. B. (Ed). **Binary alloy phase diagrams**. 2nd ed. USA: ASM International, 1992. v. 3, p. 2926.

28 VAN VLACK, L.H., **Propriedades dos materiais cerâmicos**. São Paulo: Edgard Blucher, 1973, p 32-41.

29 QUAGLIANO, J. V. **Química**. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, , 1985.

30 METEJKA, D., BENKO, B., **Plasma spraying of metallic and ceramic materials**.New Yorq: John Wiley & Sons, 1998, p 91 – 96.

31 COX, P. A. **The electronic structure and chemistry of solids**. Oxford: Science Publications, 1987.

- 32 HARVEY, K. B., PORTER, G. B. **Introduction to physical inorganic chemistry**. Oxford: Reading, Mass addison 1963.
- 33 LEE, J. D. **Concise inorganic chemistry**. Gordon Chapman and hall, 1991
- 34 BRANEMARK, P.I., **Tissue-Integrated Prostheses**. Berlin, Quintessence Publishing, 1986. p 99-116.
- 35 DEMRI; et al. X-ray Photoemission study of calcium/titanium dioxide Interface. **Applied Surface Science**, v. 108, p 245–249, 1996.
- 36 DAKE, L.S.; LAD, R.J. Electronic and chemical interactions at aluminum/TiO₂(110) Interfaces. **Surface Science**, v. 289, p 297–306, 1993.
- 37 HERMAN, H. Plasma - spray coatings. **Scientific American**, v. 259, n. 3, p. 78, 1988.
- 38 **WELDING HANDBOOK**. 8th ed. American Welding Society. 1991, v. 2
- 39 WANG, R., FENTON, A. **Titanium for prosthodontic applications**: a review of the literature. Quintessence International, v.27, n.6. 1996.
- 40 ASM Handbook. **Friction, lubrication, and wear technology**. 9th ed, v. 18,1992.
- 41 ASTM. **Wear and erosion; metal corrosion**. v. 03.02,1997.
- 42 FERREIRA, L.A.M; ROSSITI, S.M., Espectrometria a plasma na elaboração de superligas. CONGRESSO NACIONAL DE FUNDIÇÃO, 1991.
- 43 COUTINHO, T. A., **Metalografia de não-ferrosos: análise e prática**. São Paulo: Ed. Edgard Blücher, 1980.
- 44 DIETER, G. E. **Metalurgia mecânica**. São Paulo: Mc Graw-Hill Book.1961.

- 45 ASM. Handbook **Mechanical testing**, 9th ed, ,1992, v. 8
- 46 SOUZA, S. A. **Ensaio mecânicos de materiais metálicos**. São Paulo: Edgard Blucher,1995.
- 47 PADILHA, A. F., FILHO, A. F. **Técnicas de análise micro estrutural**. São Paulo: Hemus Editora. 1985.
- 48 GOLDSTEIN, J.I., et al. **Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis**. New York: Plenum Publishing Corporation, 1992.
- 49 WALDNER, P., ERIKSSON, G. Thermodynamic modelling of the system titanium – oxygen, **Calphad**, v. 23, n 2, p 189–218, 1999.
- 50 International Centre for Diffraction Data. **Power Diffraction File**. Newton Square. 1994 CD-Room.
- 51 PASCAL, P. Nouveau **Traité de chemie minerale**. Tome IX. Titane, Zirconium, Hafnium, Thorium. Massonet Et.CIE, Editeurs. Saint German, Paris. 1963.
- 52 GARNER, W. E. **Chemistry of the solid state**. New York: Academic Press, 1955.
- 53 ROSENQUIST, T. **Principles of extractive metallurgy**. Tokio: Macgraw-Hill Kogakusha,. 1974.