

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

COMPORTAMENTO MECÂNICO DA LIGA Ti-6Al-4V
COM SUPERFÍCIE MODIFICADA POR LASER DE FEMTOSEGUNDO
PARA USO BIOMÉDICO

Alan dos Santos

São Carlos

2012

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**COMPORTAMENTO MECÂNICO DA LIGA Ti-6Al-4V
COM SUPERFÍCIE MODIFICADA POR LASER DE FEMTOSEGUNDO
PARA USO BIOMÉDICO**

Alan dos Santos

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais como requisito
parcial à obtenção do título de MESTRE EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Claudemiro Bolfarini

São Carlos
2012

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar
Processamento Técnico
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

S237c Santos, Alan dos
Comportamento mecânico da liga Ti-6Al-4V com
superfície modificada por laser de femtosegundo para
uso biomédico / Alan dos Santos. -- São Carlos :
UFSCar, 2012.
77 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de
São Carlos, 2015.

1. Aço inoxidável. 2. Ligas de titânio. 3.
Biomateriais. 4. Prótese. 5. Laser. I. Título.

DEDICATÓRIA

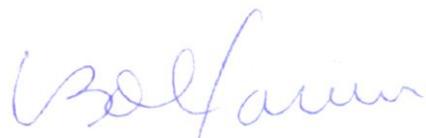
À minha esposa Vanessa, aos meus pais Paulo e Marilda
e a toda minha querida família.

VITAE DO CANDIDATO

Engenheiro de Materiais pela UFSCar (2008)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE Mestrado DE
ALAN DOS SANTOS
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 10 DE FEVEREIRO DE 2012.

BANCA EXAMINADORA:

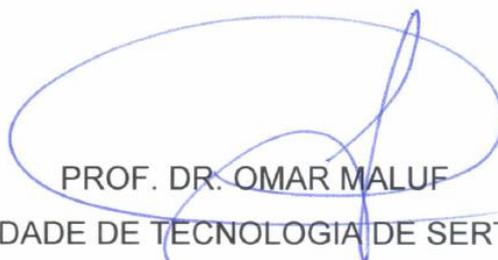


PROF. DR. CLAUDEMIRO BOLFINI
ORIENTADOR

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS



PROF. DR. PAULO SÉRGIO CARVALHO PEREIRA DA SILVA
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS



PROF. DR. OMAR MALUF
FACULDADE DE TECNOLOGIA DE SERTÃOZINHO

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Claudemiro Bolfarini pela orientação, pelas oportunidades e por toda a confiança depositada em mim.

Ao Prof. Dr. Paulo Sergio Carvalho Pereira da Silva, pela amizade, pelas discussões técnicas e por todos os conselhos de extrema valia.

Ao Laboratório de Processamento de Materiais por Laser do Instituto Superior Técnico de Lisboa – Portugal e à doutoranda do PPG-CEM, Márcia Moreira Medeiros, pela modificação dos corpos de prova.

A todo o pessoal do CCDM – DEMa/UFSCar, pelo auxílio na realização dos ensaios e pela presteza habitual.

A toda minha família, em especial aos meus pais, que me apoiaram e torceram por mim durante toda a vida.

A minha esposa Vanessa pelo amor e paciência.

RESUMO

Os implantes ortopédicos de aço inoxidável ainda são – em razão do menor custo - os mais utilizados no Brasil, mas há uma tendência em se ampliar a utilização de ligas especiais, como as de titânio, devido às vantagens clínicas que apresentam, destacando-se o baixo módulo de elasticidade e a melhor biocompatibilidade dentre os biomateriais metálicos. Os tratamentos de superfície buscam desenvolver substratos adequados ao crescimento ósseo, evitando assim a implantação da prótese por cementação com PMMA, que resulta em uma eficiente fixação mecânica, porém não há interação biológica entre o implante e o osso. Existem diversas técnicas de modificação superficial, todas elas melhorando em algum nível o processo de osseointegração. Entretanto, as pesquisas têm se concentrado nos aspectos biológicos do processo e, a despeito da durabilidade do implante, não há atualmente na literatura informações objetivas sobre a influência destes tratamentos de superfície no comportamento mecânico sob esforços cíclicos. A modificação superficial por LASER surge como uma alternativa promissora, pois permite um controle preciso de parâmetros, oferece regularidade, induz reduzidos danos mecânicos e térmicos e conseqüentemente promove a osseointegração. O LASER de femtosegundo, em especial, permite pulsos de curtíssima duração (10^{-15} s), reduzindo ainda mais os danos decorrentes do aporte térmico. Este trabalho avaliou a influência da modificação superficial por LASER de femtosegundo na resistência à fadiga de corpos de prova da liga Ti-6Al-4V. Foram levantadas as curvas S-N para amostras de referência e com a superfície modificada. A topografia formada e as superfícies de fratura foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura. O laser de femtosegundo desenvolveu uma superfície regular bimodal de microcolunas e *ripples*, não causou danos metalúrgicos severos nas adjacências da superfície, porém, reduziu significativamente a resistência à fadiga.

MECHANICAL BEHAVIOR OF Ti-6Al-4V TITANIUM ALLOY WITH SURFACE MODIFIED BY FEMTOSECOND LASER FOR BIOMEDICAL USE

ABSTRACT

Stainless steel orthopedic implants are still the most widely used in Brazil due to their lower cost. There is, however, a tendency to expand the use of special alloys such as titanium-based, due to clinical advantages that they present, notably the low modulus of elasticity and the best biocompatibility among the metallic biomaterials. The surface treatments aim to develop substrates suitable for bone growth, thus preventing the implantation of the prosthesis with PMMA cement, which results in an efficient mechanical fixing, but there is no biological interaction between implant and bone. There are several surface modification techniques, all of them improving at some level the process of osseointegration. However, researches have focused on biological aspects of the process and, despite the durability of the implant, there is currently no objective information in the literature about the influence of surface treatments on the mechanical behavior under cyclic stresses. The laser surface modification emerges as a promising alternative, since it permits precise control of parameters, regular surface development, induces reduced mechanical and thermal damage, and is known to promote osseointegration. The femtosecond laser, in particular, allows pulses of short duration (10^{-15} s), reducing even more the damage caused by heat input. This study evaluated the influence of surface modification by femtosecond LASER in the fatigue resistance of Ti-6Al-4V alloy samples. S-N curves were determined for the reference samples and for the samples with modified surface. The topography developed and the fracture surfaces were analyzed by scanning electron microscopy. The femtosecond LASER has developed a regular surface with a bimodal distribution of microcolumns and ripples, and did not cause severe damage adjacent to the modified surface, however, has significantly reduced fatigue resistance.

PUBLICAÇÃO

- SANTOS, A.; MEDEIROS, M.M.; VILAR, R.; ALMEIDA, A.; SILVA, P.S.C.P.; BOLFARINI, C. Mechanical Behavior of titanium alloy with surface modified by femtosecond laser for biomedical use. Em submissão: *Materials Research*, janeiro/2012.

SUMÁRIO

	Pág.
BANCA EXAMINADORA	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	iv
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÃO	ix
SUMÁRIO	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xv
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xvii
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO DA LITERATURA	5
2.1 Biomateriais Metálicos	5
2.1.1 Titânio e Suas Ligas	8
2.2 Fixação do Implante	9
2.3 Modificação Superficial	10
2.3.1 Processos Mecânicos	12
2.3.2 Processos Químicos	13
2.3.2.1 Tratamentos Químicos	13
2.3.2.2 Revestimentos Sol-Gel	15
2.3.2.3 Oxidação Anódica	16
2.3.2.4 Deposição Química de Vapor – CVD	17
2.3.3 Processos Físicos	18
2.3.3.1 Laser	18
2.3.3.2 Laser de Femtosegundo	21
2.3.3.3 Aspersão Térmica	23
2.3.3.4 Deposição Física de Vapor – PVD	25
2.3.3.5 Deposição Iônica	26
2.3.4 Comparando os Processos	27
2.4 Fadiga	29
2.4.1 Ensaios laboratoriais	33

2.5 Mecanismos de Falhas em Implantes	35
2.5.1 Falhas em Implantes com Superfície Modificada	38
3 MATERIAIS E MÉTODOS	41
3.1 Matéria Prima e Corpos de Prova	41
3.2 Modificação Superficial	42
3.3 Ensaio de Fadiga	44
3.3.1 Determinação da curva S-N	47
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
4.1 Conformidade da Matéria Prima	51
4.2 Caracterização da Superfície Modificada	53
4.3 Ensaio de Fadiga	60
5 CONCLUSÕES	69
6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	71
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 2.1 Compilação de características dos processos de modificação superficial	28
Tabela 3.1 Parâmetros do laser de femtosegundo	43
Tabela 3.2 Amostragem para determinação da curva S-N (ASTM E739)	48
Tabela 3.3 Níveis de tensão avaliados	48
Tabela 4.1 Composição química das amostras	51
Tabela 4.2 Propriedades mecânicas da matéria prima	52
Tabela 4.3 Resultados dos ensaios de fadiga	61

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1 Exemplos de próteses femorais	6
Figura 2.2 Superfície de titânio jateada com alumina	12
Figura 2.3 Superfície de titânio submetida ao ataque ácido	13
Figura 2.4 Superfície de titânio submetida ao ataque com peróxido de hidrogênio	14
Figura 2.5 Superfície de titânio submetida ao tratamento alcalino	15
Figura 2.6 Superfície de titânio submetida à oxidação anódica com H_2SO_4	17
Figura 2.7 Superfície de titânio com diamante depositado por CVD	18
Figura 2.8 Superfícies de titânio modificadas por laser	19
Figura 2.9 Superfície de titânio modificada por laser de femtosegundo ..	22
Figura 2.10 Interface de adesão implante / hidroxiapatita / osso	24
Figura 2.11 Interface entre a camada de titânio aspergida e o osso	25
Figura 2.12 Tipos de camadas formadas por deposição iônica	27
Figura 2.13 Curvas do tipo S-N resultantes do trabalho de Wöhler	30
Figura 2.14 Exemplo de ciclo senoidal e definição dos componentes	31
Figura 2.15 Ciclo de tensão irregular e aleatório	31
Figura 2.16 Evidências de fratura por fadiga	32
Figura 2.17 Perfil de tensão residual determinado por <i>Robinson et. al.</i> para trilhas adjacentes modificadas por laser do tipo CO_2 em uma amostra da liga Ti-6Al-4V	40
Figura 3.1 Corpos de prova para o ensaio de fadiga	42
Figura 3.2 Corpo de prova com face modificada por laser de femtosegundo	43
Figura 3.3 Corpo de prova de fadiga ensaiado axialmente	44
Figura 3.4 Tensão versus distância do ponto de aplicação da carga	45
Figura 3.5 Simulação por elementos finitos da solicitação do corpo de prova	46
Figura 3.7 Dispositivos usinados e dispostos na base do equipamento ..	47
Figura 4.1 Micrografia obtida da matéria prima, constituída por uma fina dispersão das fases <i>alpha</i> e <i>beta</i>	52

Figura 4.2 Curva tensão versus alongamento obtida para a matéria prima	53
Figura 4.3 Aspecto geral da superfície modificada por laser de femtosegundo	53
Figura 4.4 Presença de <i>ripples</i> cobrindo todas as microcolunas	54
Figura 4.5 Perfil de fluência energética para diferentes velocidades de varredura	56
Figura 4.6 Interface entre as regiões sem modificação e modificada por laser de femtosegundo	57
Figura 4.7 Diferença de desempenho no processo de osseointegração entre amostras de controle e amostras com superfície modificada	58
Figura 4.8 Comparação da acumulação de osteopontina entre superfícies sem modificação e com topografia nanométrica	59
Figura 4.9 Seção transversal do corpo de prova modificado por laser de femtosegundo	60
Figura 4.10 Curvas S-N obtidas para as amostras de referência e para as amostras modificadas por laser de femtosegundo	62
Figura 4.11 Corpo de prova modificado por laser do tipo Nd:YAG utilizado por Potomati e colaboradores.	63
Figura 4.12 Corpo de prova sem modificação – nucleação da trinca de fadiga na aresta	64
Figura 4.13 Corpo de prova modificado por laser de femtosegundo – nucleação da trinca de fadiga na região modificada	65
Figura 4.14 Região de nucleação da trinca de fadiga	65
Figura 4.15 Destacamento da camada modificada na região de nucleação da trinca de fadiga	66

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

BDP	bandas de deslizamento persistente
CVD	chemical vapor deposition
F	fluência energética
laser	light amplification by stimulated emission of radiation
MEV	microscópio eletrônico de varredura
OPN	osteopontina
PMMA	polimetilmetacrilato
PVD	physical vapor deposition
R	razão entre cargas
R_a	roughness average
R_z	roughness height
α	<i>alpha</i>
β	<i>beta</i>
σ_a	amplitude de tensão
σ_m	tensão média

1 INTRODUÇÃO

Cerca de 30% dos gastos no Brasil com produtos da área de saúde, classificados como biomateriais, são oriundos de implantes ortopédicos destinados à fixação de fraturas ou substituição de partes do esqueleto. Atualmente, somente o mercado de ortopedia, incluindo próteses e instrumentais cirúrgicos, movimenta acima de R\$400 milhões anuais no Brasil, com previsão de crescimento anual acima de 10%. O maior cliente das empresas do setor é o governo, através do SUS [1,2,3].

No contexto mundial, o aumento da expectativa de vida e das atividades físicas em pacientes idosos é apontado como a principal causa do crescimento do número de cirurgias envolvendo implantes ortopédicos. De acordo com a American Academy of Orthopaedic Surgeons (AAOS), nos próximos 10 anos a demanda por cirurgias de artroplastia de quadril e joelho tende a duplicar nos EUA [4]. No caso do Brasil, há mais um agravante: o aumento da frota de motos. A incidência de fraturas em vítimas de acidentes de motos é altíssima. Levantamento recente realizado pelo Hospital das Clínicas de São Paulo indica que diariamente morrem 23 pessoas vítimas de acidente de moto no Brasil [5]. O aumento do seguro obrigatório DPVAT para motos é reflexo direto do fato: quase triplicou de valor nos últimos anos, passando de R\$96,00 em 2005 para R\$279,25 em 2011.

Apesar de no Brasil, assim como em outros países em desenvolvimento, os implantes de aços inoxidáveis ainda serem os mais utilizados, devido ao menor custo [7] - justificando a opção do SUS - há uma tendência de se ampliar a utilização de ligas especiais (ligas de titânio e ligas de cobalto), espelhando países desenvolvidos, que preteriram os aços inoxidáveis por motivos clínicos [1]. Documento publicado em 2005 pelo CGEE – Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, durante o fórum de Biotecnologia – Biomateriais, mostra, através de pesquisa à base de patentes do INPI, que existiu, especialmente na década de 90, iniciativas brasileiras na área de

“design”, projeto ou material [1]. Entretanto, a maioria dos processos foi arquivada após 5-10 anos de tramitação. Atualmente existem 23 pedidos de patente em tramitação, contendo *implante* no título e *titânio* no resumo. Invertendo as expressões de busca, ou seja, *titânio* no título e *implante* no resumo, retornaram somente 8 processos, dentre os quais 4 deles tratavam de modificação superficial [6].

O titânio e suas ligas, originalmente desenvolvidos para aplicações aeronáuticas, recentemente ganharam destaque em aplicações como biomateriais por apresentarem excelente resistência mecânica, baixa densidade, alta resistência à corrosão, ausência de reações alérgicas e a melhor biocompatibilidade dentre os biomateriais metálicos. Outro fator de extrema importância no desempenho de um implante ortopédico é o módulo de elasticidade. A solicitação mecânica imposta a dois materiais diferentes, porém acoplados, é dividida entre esses materiais proporcionalmente ao módulo de elasticidade e à seção resistente, portanto, o implante ortopédico ideal deveria apresentar módulo de elasticidade o mais próximo possível ao do osso humano – 10 a 30GPa. As ligas de cobalto apresentam módulo de elasticidade ao redor de 230GPa, os aços inoxidáveis 210GPa e a liga de titânio mais utilizada atualmente como implante ortopédico, Ti-6Al-4V, 110GPa. [8,9]

Há dois métodos principais de fixação do implante ortopédico ao osso: cementação com PMMA (polimetilmetacrilato) do implante no osso e utilização de superfícies modificadas (biopassivas e bioativas) a fim de promover osseointegração [21,22]. O primeiro método é utilizado normalmente em pacientes idosos e com capacidade de regeneração óssea debilitada; são utilizadas próteses polidas e o resultado obtido é uma excelente fixação primária, não havendo, porém, interação biológica de fixação entre a prótese e o osso [10]. O segundo método consiste em modificar a superfície do implante de modo a obter-se um substrato adequado para o crescimento celular ósseo; as técnicas utilizadas para tal propósito são variadas e existem vantagens clínicas para sua utilização [10,11].

Do ponto de vista mecânico, entretanto, superfícies modificadas por quaisquer dos processos convencionais de melhora da osseointegração (jateamento, ataque químico, oxidação, laser, camadas de revestimento bioativo, etc.) podem reduzir drasticamente a vida em fadiga da prótese, alterando seu comportamento mecânico e condenando a integridade estrutural, já que o comportamento em fadiga é dependente das características da superfície e adjacências. Assim, a conciliação e o balanço entre a melhora da osseointegração e o comportamento mecânico da prótese constituem um desafio no desenvolvimento de implantes ortopédicos [11,12].

Avanços recentes nas técnicas de modificação superficial e de caracterização, corroborados pelo notório interesse atual em nanotecnologia e suas aplicações, indicam que superfícies modificadas em escala nanométrica promovem de maneira mais eficaz a osseointegração quando comparadas às superfícies modificadas pelas técnicas atuais [13].

A modificação superficial por laser mostra-se promissora no intento de melhorar a osseointegração, devido a permitir um controle preciso de parâmetros, oferecer regularidade, induzir danos mecânicos e térmicos reduzidos e ser um processo limpo [14,15].

Considerando o exposto nos dois parágrafos anteriores, o advento do laser de femtosegundo, isto é, um equipamento de laser hábil a produzir topografia em nanoescala, revela-se uma promissora alternativa aos tratamentos de superfície atualmente utilizados em escala industrial [16]. No entanto, apesar da capacidade de produzir superfícies modificadas com excelente osseointegração, essa mesma modificação é capaz também de alterar a vida em fadiga do componente e esse aspecto ainda não foi estudado para essa técnica. Portanto, este trabalho teve por objetivo avaliar a influência da modificação superficial por laser de femtosegundo na resistência à fadiga de corpos de prova da liga Ti-6Al-4V.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Biomateriais Metálicos

As características fundamentais esperadas de um implante ortopédico, a fim de substituir partes do esqueleto, são desempenho mecânico adequado e compatibilidade com o organismo humano. Durante a maior parte do século passado, os materiais disponíveis para a confecção de implantes eram os mesmos disponíveis para aplicações industriais. Devido ao corpo humano apresentar um ambiente altamente corrosivo, as restrições impostas à escolha da classe de materiais mais adequada para aplicações ortopédicas recaíram sobre os metais, especificamente sobre os aços inoxidáveis e as ligas cobalto-cromo, resistentes à corrosão em função da camada passivadora de óxido formada na superfície [9,10].

O titânio e suas ligas surgiram comercialmente nos idos de 1940, desenvolvidos para aplicações aeroespaciais, porém, devido à excelente combinação de propriedades desejadas para um biomaterial, começaram a ser utilizados para tal fim após a publicação do estudo realizado por *Branemark e colaboradores*, em 1963, que avaliou com sucesso o fenômeno do osso humano desenvolver-se sobre a superfície de titânio, denominado por ele como osseointegração [9].

Os implantes ortopédicos podem ser categorizados por sua função no corpo humano, resultando em dois grupos principais: os implantes temporários destinados à fixação de fraturas (Figura 2.1a) e os destinados a substituição de articulações (Figura 2.1b). O primeiro grupo desempenha papel estrutural em um segmento de osso fraturado até este consolidar-se, sendo removido cirurgicamente após o final do processo. O segundo grupo demanda propriedades mecânicas adicionais devidas ao implante estar submetido às solicitações cíclicas oriundas do movimento do corpo humano e à transmissão de cargas [10].

O primeiro metal utilizado rotineiramente em artroplastias totais com sucesso foi o aço inoxidável, por *Charnley*, no período final da década de 1950 [9,10]. A resistência à corrosão provém do alto teor de cromo e o tipo austenítico foi o mais utilizado na confecção de implantes, através da classe AISI 316L.



(a) Placa tubo 95° em aço inoxidável ASTM F138. Fixada na extremidade do fêmur a fim de proporcionar fixação até a fratura consolidar-se. Fabricante: Traumédica.

(b) Prótese permanente de quadril não cementada em liga de titânio ASTM F136. Fixação biológica por osseointegração nas regiões modificadas. Fabricante: Baumer.

Figura 2.1 Exemplos de próteses femorais.

Atualmente, porém, os aços inoxidáveis são utilizados principalmente em implantes temporários. Essa tendência tem origem na existência de biomateriais metálicos com propriedades mecânicas e de resistência à corrosão superiores, como as ligas de titânio e as de cobalto-cromo [9,10]. Além disso, a baixa resistência ao desgaste em juntas metal-metal, como as utilizadas em artroplastias femorais antigamente, resultavam em uma grande produção de *debris* – partículas formadas durante a fricção que podem

acumular-se no organismo, ocasionado reações adversas ou infecciosas, e também ficarem impregnadas em tecidos, atrapalhando seu desenvolvimento e atividade normal [9,17].

A baixa resistência ao desgaste apresentada pelos aços inoxidáveis foi uma das razões principais da introdução da ligas de cobalto-cromo nas artroplastias de quadril, que possuem elevada dureza e resistência ao desgaste superior. Adicionalmente, apresentam excelente resistência à corrosão, inclusive em meios salinos, e alta resistência mecânica, refletida no bom desempenho em fadiga. Combinadas com acetábulos poliméricos, surgiram com uma alternativa vantajosa em relação aos aços inoxidáveis. Entretanto, o módulo de elasticidade das ligas cobalto-cromo é muito elevado (220-230GPa). O osso é um material piezoelétrico de módulo de elasticidade baixo (10-30GPa) e os esforços aos quais é submetido durante a movimentação do corpo humano geram estímulos necessários à sua manutenção por parte do organismo; em regime elástico, quando combinado com um material de rigidez significativamente superior, as solicitações mecânicas são divididas proporcionalmente aos módulos de elasticidade e à seção resistente de cada material, reduzindo os estímulos produzidos pelo osso e, portanto, atrofiando-o. Esse processo reduz a integridade da interface osso-implante e pode acarretar na sua falha [9,18].

As ligas de titânio combinam as melhores propriedades desejadas para um biomaterial utilizado em implantes ortopédicos: boas propriedades mecânicas, elevada resistência à corrosão e à fadiga-corrosão, baixa densidade, excelente biocompatibilidade / osseointegração e módulo de elasticidade relativamente baixo. Seu processamento, porém, não é trivial e exige etapas de usinagem, conformação e tratamento térmico significativamente complexas [9]. A resistência à abrasão não é elevada e, portanto, não é recomendado o uso em regiões que sofram atrito [10]. Pelas razões positivas apresentadas, mundialmente são as ligas mais utilizadas na confecção de implantes ortopédicos na atualidade.

2.1.1 Titânio e Suas Ligas

O titânio representa aproximadamente 0,6% da crosta terrestre, sendo o quarto metal estrutural mais abundante, atrás somente do alumínio, do ferro e do magnésio. As fontes minerais mais comuns são a ilmenita (FeTiO_3) e o rutilo (TiO_2). Devido à elevada reatividade, muitas foram as tentativas de obter-se titânio metálico sem sucesso. *Kroll* desenvolveu um processo viável comercialmente somente no final da década de 1930 [19].

O titânio puro apresenta transformação de fase alotrópica a 882°C , passando de uma estrutura cúbica de corpo centrado (β) em altas temperaturas para uma hexagonal compacta (α) em baixas temperaturas. Os elementos de liga utilizados nas ligas de titânio são usualmente classificados como estabilizadores de α ou β , dependendo da sua capacidade de alterar a temperatura de fase alotrópica. Alumínio (substitucional), oxigênio, nitrogênio e carbono (intersticiais) são fortes estabilizadores da fase α ; o alumínio é certamente o mais utilizado para este propósito, uma vez que possui alta solubilidade tanto na fase α quanto na fase β . Os elementos estabilizadores da fase β podem ser divididos em dois grupos: isomorfos e eutetóides. O primeiro grupo inclui vanádio, molibdênio, tântalo e nióbio, que são os mais utilizados. O segundo grupo inclui ferro, tungstênio, cromo, silício, níquel, cobalto, manganês e hidrogênio. Dependendo dos teores destes elementos, a fase β pode ser estabilizada a temperatura ambiente [19,20].

As ligas α possuem excelente resistência à corrosão, porém, não são apropriadas à confecção de implantes ortopédicos devido à baixa resistência mecânica a temperatura ambiente. As ligas β possuem alta resistência mecânica, boa conformabilidade e capacidade de endurecimento – são as únicas capazes de combinar alta resistência à corrosão e baixo módulo de elasticidade. As ligas $\alpha + \beta$ combinam as propriedades das duas fases, possuindo alta resistência mecânica. Suas propriedades dependem da composição química, das frações relativas das fases α e β e das condições de

tratamento térmico e processamento termo-mecânico as quais foram submetidas [19,20].

A liga mais utilizada atualmente, ASTM F136 – Ti-6Al-4V, é do tipo $\alpha + \beta$. Foi desenvolvida originalmente para aplicações aeronáuticas e obteve sucesso como biomaterial devido à excelente biocompatibilidade combinada com elevada resistência mecânica e à corrosão. Alguns estudos, porém, apontaram o vanádio como um potencial elemento citotóxico. A fim de solucionar esse problema, ligas similares à Ti-6Al-4V foram desenvolvidas, com destaque para Ti-6Al-7Nb e Ti-5Al-2,5Fe, de propriedades similares, mas isentas de vanádio. Tentativas de reduzir o módulo de elasticidade das ligas de titânio resultaram em ligas do sistema Ti-Nb-Ta-Zr, de reduzido módulo elástico e excelente biocompatibilidade. Comercialmente, entretanto, as ligas alternativas ainda não têm expressão significativa [8,9,19,20].

2.2 Fixação do Implante

A artroplastia total é um dos procedimentos cirúrgicos mais bem sucedidos atualmente, pois tem a capacidade de anular rapidamente a dor sofrida pelo paciente e aumentar sua qualidade de vida de maneira significativa. No início, direcionada aos pacientes idosos - mais suscetíveis às doenças ósseas degenerativas e contusões com incidência de fratura, vem sendo agora aplicada substancialmente em pacientes jovens e ativos [10,21].

A vida útil do implante ortopédico é influenciada pelo material do qual é construído, pelo projeto de sua forma e geometria, por aspectos clínicos da implantação, pela qualidade do osso hospedeiro e pela intensidade da atividade física exercida pelo paciente. Além disso, pode ser dividida em dois períodos distintos: os meses iniciais, durante os quais deve ser desenvolvida uma fixação rígida entre o implante o osso, e o período subsequente, durante o qual essa fixação pode ser mantida ou perdida. O implante deve oferecer

condições que facilitem a bioadesão inicial, sem, contudo, interferir na sua vida útil [21].

Considerando o exposto anteriormente, fica evidente a importância da fixação do implante no osso e sua influência na vida útil deste. Os métodos cirúrgicos utilizados comumente a fim de estabelecer a fixação inicial são a cementação do implante no osso com PMMA (polimetilmetacrilato), a modificação superficial do implante a fim de oferecer um substrato no qual células ósseas possam se desenvolver, e a deposição de uma camada bioativa no implante, como a hidroxiapatita [21]. Todos os métodos exercem de maneira adequada a fixação inicial do implante no osso, entretanto, os processos de modificação superficial para promoção da osseointegração possuem vantagens clínicas [10,11 21,22].

Os implantes cementados são utilizados normalmente em pacientes idosos, que não apresentam capacidade de regeneração óssea suficiente para fixação do implante através de osseointegração. A superfície do implante neste caso é polida e a fixação se dá através da adesão do osso e do implante no PMMA; não há interação biológica [10,22]. Durante o uso, pequenas regiões podem perder a adesão sem necessariamente interferir na estabilidade do implante, porém, quando a perda de adesão é suficientemente grande para permitir micro-movimentos do implante, são produzidos *debris* de PMMA e de metal que podem resultar em reações adversas e inflamatórias [21,22].

2.3 Modificação Superficial

Propriedades como resistência à corrosão, módulo de elasticidade, resistência à fadiga e biocompatibilidade há tempos são consideradas como importantes na seleção e projeto de biomateriais. É na superfície, porém, que ocorrem as reações e interações entre o meio biológico e o implante, ficando evidente o papel extremamente importante da condição superficial do implante

no sucesso do procedimento cirúrgico. A manufatura usual de implantes ortopédicos metálicos normalmente contamina a superfície, induz oxidação e produz uma camada superficial deformada e heterogênea; condições estas inapropriadas para uso biomédico. São necessárias, portanto, etapas de modificação superficial capazes de tornar a superfície do implante apta à utilização biomédica [12,22]. Ademais, a superfície do implante deve apresentar propriedades específicas diferentes do núcleo, de modo a promover, por exemplo, osseointegração e biocompatibilidade. A modificação superficial, além de melhorar as propriedades específicas da superfície, deve também preservar as propriedades do núcleo [22].

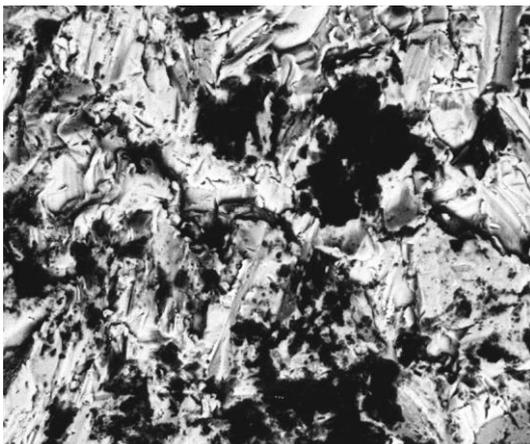
São três os tipos de modificação superficial, classificados de acordo com o mecanismo empregado: processos mecânicos, químicos e físicos [22]. São descritas abaixo as principais características de cada um:

- I. Os processos mecânicos contemplam usinagem, lixamento, polimento e jateamento. Normalmente são utilizados a fim de remover contaminações superficiais e produzir rugosidade;
- II. Os processos químicos envolvem tratamentos químicos, eletroquímicos, *sol-gel*, modificação bioquímica e deposição por vapor químico (CVD). Podem promover descontaminação, passivação, biocompatibilidade, resistência ao desgaste e à corrosão;
- III. Durante processos físicos de modificação, como, por exemplo, aspersão térmica, deposição física por vaporização (PVD) e laser, as camadas modificadas são formadas por fenômenos dependentes de energia térmica, cinética e elétrica. São produzidas superfícies de topografia específica ou bioativas.

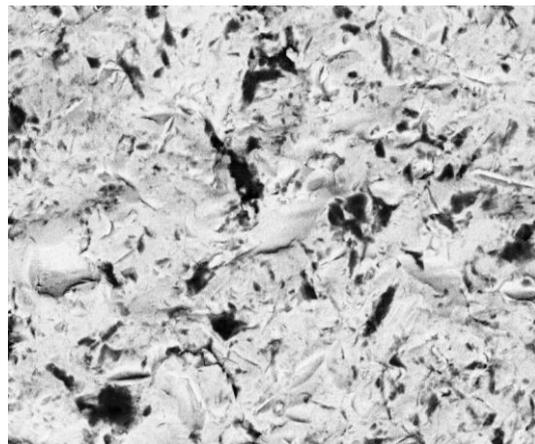
2.3.1 Processos Mecânicos

Superfícies modificadas por processos mecânicos como usinagem, lixamento, polimento e jateamento geralmente oferecem dificuldades de caracterização devido à irregularidade e aleatoriedade da topografia formada em escala microscópica. Entretanto, é consenso e já foi amplamente relatado o fato de que implantes rugosos oferecem resistência à remoção superior quando comparados aos implantes polidos. Este efeito pode ser atribuído a diversos fatores como, por exemplo, retenção micro-mecânica de estrutura óssea e maior área superficial para osseointegração [22,23].

Apesar do benefício na osseointegração, estes processos apresentam diversas características indesejadas em implantes, tais como irregularidade, introdução de danos físicos severos e contaminações superficiais. A Figura 2.2a apresenta uma superfície de titânio jateada com óxido de alumínio e a Figura 2.2b a mesma superfície após processo de decapagem. Fica evidente a grande quantidade de partículas residuais de óxido de alumínio incrustadas na superfície, que perduram mesmo após a decapagem ácida.



(a) *Jateada*



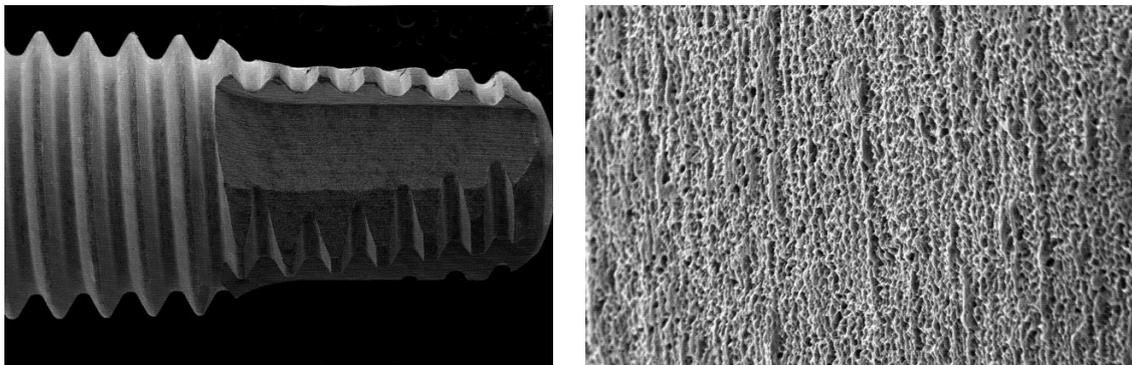
(b) *Jateada e decapada*

Figura 2.2 Superfície de titânio jateada com alumina. Mesmo após a decapagem, ainda perduram partículas de alumina impregnadas (partículas escuras). Cortesia CCDM.

2.3.2 Processos Químicos

2.3.2.1 Tratamentos Químicos

Os tratamentos químicos de superfície mais simples consistem em submeter o implante ao contato com uma solução química. Soluções ácidas são normalmente utilizadas na remoção de óxidos e contaminações, resultando em uma superfície limpa e uniforme, entretanto, podem introduzir hidrogênio na camada superficial do implante, fragilizando-a. Além disso, resíduos de decapagem são frequentes, especialmente em ácidos que contenham flúor. A Figura 2.3 apresenta um parafuso de titânio submetido ao ataque ácido. Atualmente, soluções ácidas vêm sendo utilizadas como etapa inicial de tratamentos subsequentes [22].



(a) *Aspecto geral*

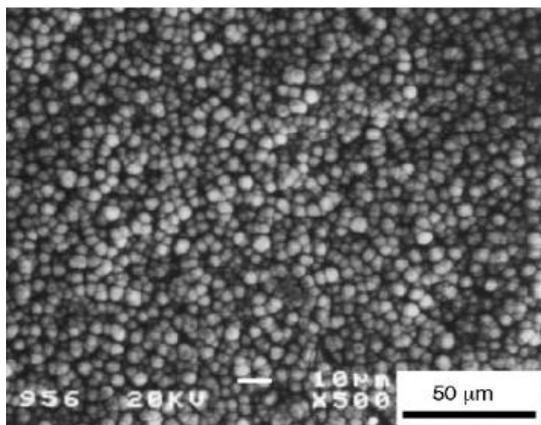
(b) *Superfície em detalhe - rugosidade*

Figura 2.3 Superfície de titânio submetida ao ataque ácido.

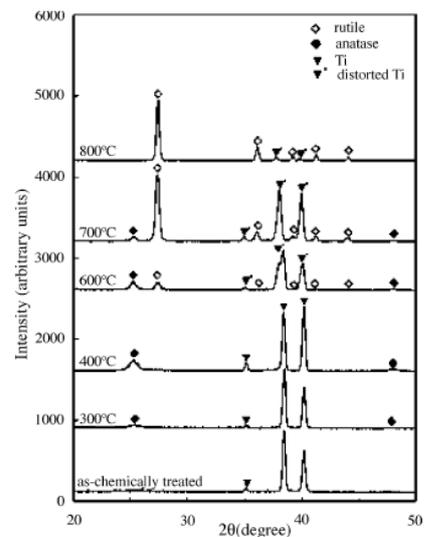
Cortesia CCDM.

O tratamento químico com peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é utilizado na formação de uma camada de gel $Ti-H_2O_2$. Essa camada promove a osseointegração induzindo a formação de apatita e sua espessura depende diretamente da duração do tratamento. A camada de gel formada é amorfa e pode ser submetida a tratamentos térmicos a fim de cristalizá-la e formar um substrato poroso.

A apatita desenvolve-se preferencialmente em frestas e microcavidades, portanto, camadas mais espessas de gel normalmente permitem uma deposição de apatita maior quando comparadas às camadas mais finas. A Figura 2.4a apresenta partículas de apatita depositadas em uma superfície de titânio tratada com H_2O_2 associado com HCl e a Figura 2.4b mostra a fase cristalina formada em função da temperatura de tratamento térmico [22].



(a) Partículas de apatita

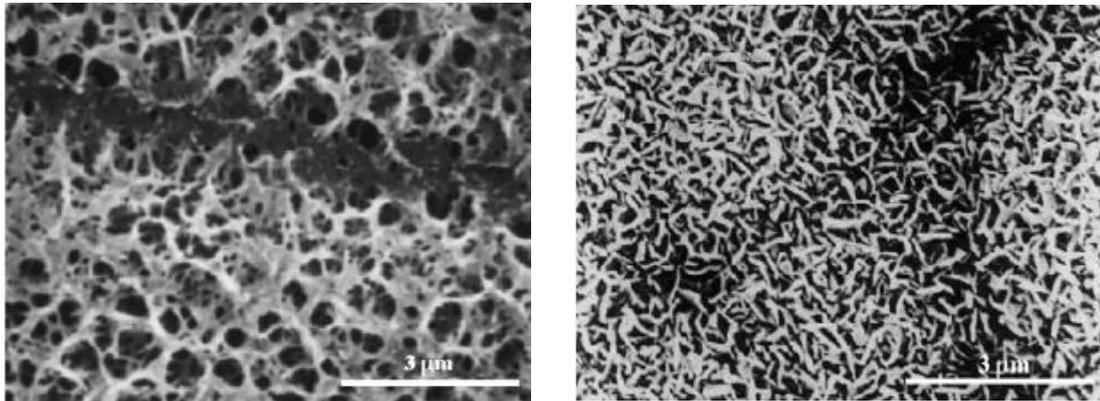


(b) Fase formada em função da temperatura

Figura 2.4 Superfície de titânio submetida ao ataque com peróxido de hidrogênio. Imagens extraídas da referência [22].

Os tratamentos alcalinos foram introduzidos na década de 1990 e permitem o desenvolvimento de uma camada de apatita biologicamente ativa no substrato tratado. O processo consiste em imergir a superfície em uma solução alcalina, como, por exemplo, NaOH ou KOH, por um tempo determinado, resultando na formação de uma camada de hidrogel de titanato. Após limpeza em equipamento de ultra-som, é realizado um tratamento térmico à vácuo, formando uma camada porosa na superfície do implante (Figura 2.5a) que promove o crescimento ósseo (Figura 2.5b) de maneira controlada e seletiva. A formação da camada porosa aumenta significativamente a osseointegração e a carga necessária à remoção do implante. Apesar de

promover a osseointegração de maneira controlada, o processo é caro, complexo e pouco atraente do ponto de vista da viabilidade econômica-industrial [22].



(a) *Camada porosa*

(b) *Crescimento ósseo na mesma camada*

Figura 2.5 Superfície de titânio submetida ao tratamento alcalino.

Imagens extraídas da referência [22].

2.3.2.2 Revestimentos Sol-Gel

O termo *Sol* é menção a uma suspensão coloidal que possui partículas dispersas com dimensões da ordem de nanômetros, sobre as quais as forças gravitacionais podem ser consideradas desprezíveis. O termo *Gel* é referente a uma estrutura sólida porosa que envolve uma fase líquida contínua em seu interior. Devido ao tamanho reduzido das partículas em solução, as forças gravitacionais podem ser consideradas desprezíveis e as interações predominantes são forças de curto alcance, como atração de Van der Waals e cargas superficiais. O objetivo do processo é a formação de uma camada cerâmica fina e com poros livres. As camadas depositadas têm espessura usualmente menor que $10\mu\text{m}$ [22].

O processo Sol-Gel é recente na área biomédica e apresenta vantagens significativas quando comparado aos processos convencionais de deposição

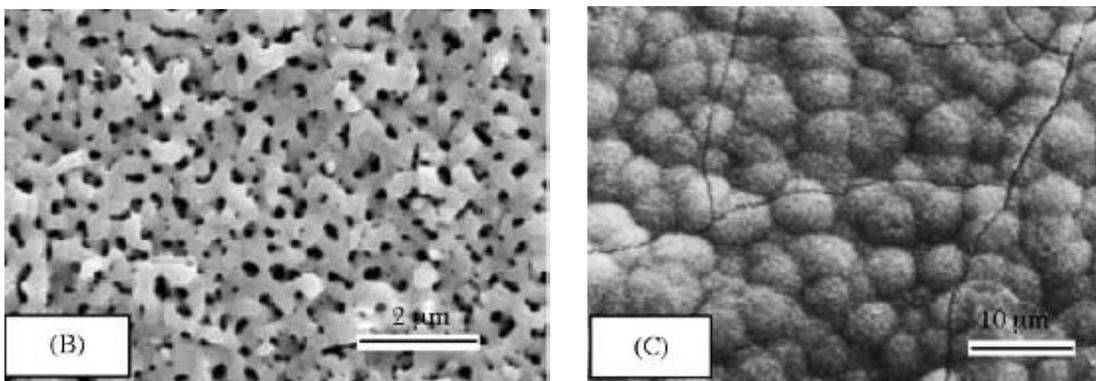
de camada cerâmica, tais como: controle da composição química e da microestrutura do filme, homogeneidade, baixa temperatura de densificação e utilização de equipamentos relativamente simples e de baixo custo. Através deste processo podem ser depositados filmes de óxido de titânio – TiO_2 e fosfato de cálcio - CaP, além de compósitos TiO_2 – CaP. Filmes de óxido de titânio depositado por Sol-Gel, utilizados originalmente em aplicações óticas e elétricas, e filmes de fosfato de cálcio demonstraram ótima biocompatibilidade e osseointegração, entretanto, seu comportamento mecânico ainda não foi estudado e os estudos recentes balizam preferencialmente seu desempenho biológico [22]. A morfologia porosa e a fragilidade do composto cerâmico sugerem que o comportamento em fadiga seja comprometido.

2.3.2.3 Oxidação Anódica

Os processos de oxidação anódica são bem estabelecidos como método de produção de filmes de óxidos a fim de proteger superfícies metálicas. O metal a ser recoberto atua como ânodo em um sistema de eletrodos, imersos em uma solução aquosa ácida e submetidos a um campo elétrico. Vários tipos de ácidos diluídos podem ser utilizados como eletrólitos, como, por exemplo, H_2SO_4 , H_3PO_4 e ácido acético, dentre outros. É bastante utilizado na indústria aeronáutica, pois melhora a aderência e a adesão da superfície de peças de titânio. Em aplicações biomédicas, é utilizado no intuito de aumentar a espessura da camada passiva de óxido, melhorando a resistência à corrosão e diminuindo a liberação de íons metálicos. Adicionalmente, pode criar colorações e revestimentos porosos. As propriedades das camadas de óxido formadas podem ser variadas significativamente alterando parâmetros do processo, como temperatura e corrente, por exemplo [22].

Yang e colaboradores mostraram que a oxidação anódica em solução de H_2SO_4 combinada com posterior tratamento térmico é um método eficiente na formação de superfícies de titânio bioativas (Figura 2.6). Foi observada

redução no tempo de formação de apatita em fluido corporal simulado com o aumento das fases anatase e/ou rutilo, formadas durante o tratamento térmico [34]. A oxidação anódica é um tratamento simples e efetivo na modificação de superfícies de titânio, melhorando a biocompatibilidade e a osseointegração. Adicionalmente, tem condições em potencial de promover estas melhorias sem afetar significativamente a vida em fadiga, ainda que tal constatação não seja consenso entre pesquisas recentes [11,22,32].



(a) Filme de óxido após tratamento térmico

(b) Crescimento ósseo no filme

Figura 2.6 Superfície de titânio submetida à oxidação anódica com H_2SO_4 .
Imagens extraídas da referência [34].

2.3.2.4 Deposição Química por Vapor – CVD

Trata-se de um processo que envolve reações químicas entre substâncias no estado gasoso e a superfície do metal. É amplamente utilizado no meio industrial na produção de filmes orgânicos e inorgânicos em metais, semicondutores e outros materiais de interesse tecnológico. Envolve a adsorção e a difusão de espécies químicas na superfície do metal, resultando em um filme de características específicas. Originalmente desenvolvido para aplicação em componentes e dispositivos microeletrônicos, tem sido utilizado também na modificação de superfícies de titânio para fins biomédicos, alterando propriedades mecânicas e biológicas [22].

Filmes de diamante poli-cristalino têm sido depositados em superfícies de titânio (Figura 2.7) a fim de melhorar as propriedades tribológicas do implante. Entretanto, a dureza extremamente elevada do diamante pode acarretar desgaste abrasivo severo no osso e em tecidos do corpo humano durante o processo de osseointegração. Esse processo pode ser atenuado controlando-se os parâmetros do processo de modo a permitir uma superfície saturada de hidrogênio, que reduz o coeficiente de atrito. A biocompatibilidade continua similar à do titânio, entretanto, a adesão celular é reduzida e foram reportadas algumas reações clínicas adversas [22].

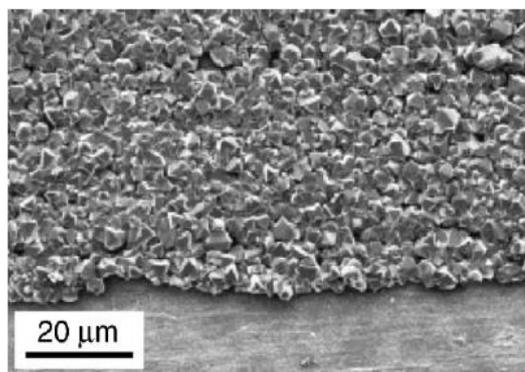


Figura 2.7 Superfície de titânio com diamante depositado por CVD.

Imagem extraída de S.S. Park, J.Y. Lee, J. Appl. Phys. 69 (1991).

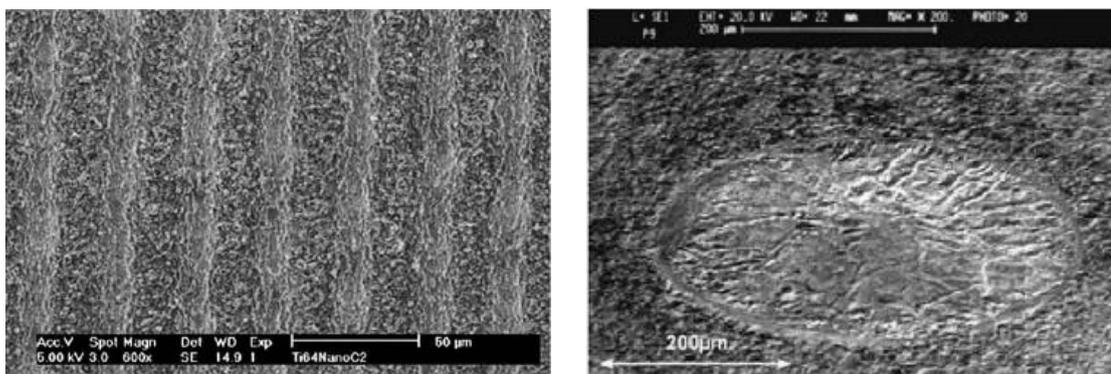
2.3.3 Processos Físicos

2.3.3.1 Laser

O laser é um equipamento capaz de gerar luz coerente, ou seja, em fase, através de fótons paralelos, direcionais e monocromáticos. O processo se dá pela amplificação da luz por emissão estimulada de radiação, ou *light amplification by stimulated emission of radiation* – de acrônimo laser. Apesar de existirem vários tipos de laser, todos apresentam características de funcionamento semelhante: é fornecida energia ao material gerador através de uma fonte de luz ou elétrica. Dessa maneira, átomos são excitados a um nível

energético maior, deixando uma lacuna. Quando retornam ao nível energético de origem, emitem radiação eletromagnética na forma de fótons, que possuem comprimento de onda (cor) específico, dependendo do estado de energia do elétron quando o fóton é emitido [17]. Os tipos principais de lasers existentes são os seguintes: estado sólido, a gás, *Excimer*, de corantes (*dye*) e semicondutores (diodo). Outros lasers específicos derivam de um destes tipos. Adicionalmente, podem ser classificados como pulsado ou contínuo, com relação ao tipo de feixe emitido. Os fatores de influência essencial no equipamento de laser são o comprimento de onda, a energia do feixe e a duração do pulso. Na interação com o material a ser modificado superficialmente, são importantes propriedades do material como o ponto de fusão, refletividade ótica e difusividade térmica [17,23].

A modificação superficial por laser (Figura 2.8) exhibe atrativos que a projetam como excelente alternativa aos tratamentos de superfície concorrentes, pois permite controle preciso de parâmetros, é um processo limpo, não deixa vestígios de contaminação, oferece regularidade e induz danos mecânicos e térmicos reduzidos [14,15,22,23,24,35]. Os lasers mais utilizados em estudos envolvendo modificação superficial de implantes são os de CO₂, Nd:YAG e de diodo [15].



(a) Laser Excimer UV Nd:YVO₄
Fluência de 67,7 J/cm²

(b) Laser Nd:YAG – Fluência de 140 J/cm²

Figura 2.8 Superfícies de titânio modificadas por laser.

Imagens extraídas das referências [35] e [15].

O fator de influência direta na bioadesão óssea ao implante e na biocompatibilidade é a molhabilidade, devido à relação direta com a adsorção de proteínas e à formação de adesão por osteoblastos. A molhabilidade pode ser promovida por topografia e rugosidade adequadas. A modificação superficial por laser aumenta a molhabilidade da superfície do titânio e suas ligas através dos seguintes mecanismos: formação de rugosidade, aumento do teor de oxigênio superficial e aumento do componente polar da energia de superfície. Superfícies modificadas por laser têm aumento considerável na adesão e proliferação de osteoblastos quando comparadas à superfície polida, sendo uma excelente alternativa frente aos demais tratamentos de superfície, sobretudo aos mecânicos [25].

A interação do feixe de laser com a superfície do metal envolve diversos fenômenos físicos. Há um parâmetro importante denominado taxa de termalização, que simplificada corresponde a taxa de absorção de energia dos nêutrons pelo meio interagido. Quando a taxa de excitação do laser é menor que a taxa de termalização, pode se considerar que toda a energia do laser está sendo convertida em calor, nesse caso a resposta do material é puramente térmica, resultando em um gradiente de temperatura. Quando taxas de aquecimento maiores são atingidas, outros fenômenos ocorrem, a saber [41]:

- ✓ **processos termicamente ativados**, como aumento das taxas de difusão que podem resultar na absorção de impurezas, sinterização de materiais porosos e reorganização da estrutura cristalina;
- ✓ **fusão superficial**, resultante de fluência energética acima de um valor crítico, promovendo um aumento brusco na solubilidade atômica ou ainda a formação de uma poça fundida. As taxas de resfriamento são elevadíssimas devido ao material frio adjacente e podem levar a microestruturas metaestáveis;

- ✓ **ablação**, ou seja, remoção de material do substrato devido à absorção de energia do laser. Pode ocorrer por diversos mecanismos, dependentes da fluência energética, como evaporação, sublimação e formação de bolhas de vapor. Para tempos de excitação pequenos a ponto de não se estabelecer a termalização, pode ocorrer quebra de ligações químicas e de redes cristalinas.

2.3.3.2 Laser de Femtosegundo

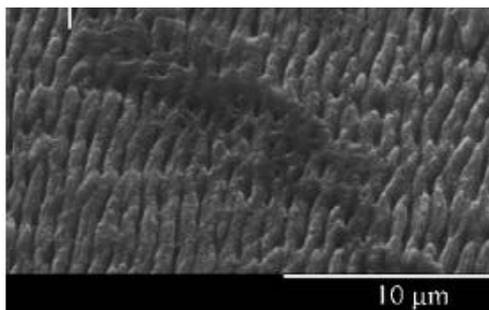
Um femtosegundo corresponde a 10^{-15} s. Os equipamentos de laser capazes de emitir pulsos com duração entre alguns femtosegundos e centenas de femtosegundos são denominados Lasers de femtosegundo. O desenvolvimento destes equipamentos é recente e podem ser conhecidos também por *ultrafast lasers* ou *ultrashort pulse lasers*. Os tipos estabelecidos de lasers de femtosegundo são os descritos brevemente a seguir [27]:

- ✓ **Bulk Lasers**: emitem pulsos de alta qualidade com duração típica entre 30fs e 30ps. Vários equipamentos do tipo estado sólido e diodo operam nesse regime. A potência de saída aproximada pode variar entre 100mW e 1W. A taxa de repetição normalmente situa-se entre 50MHz e 500MHz;
- ✓ **Fiber Lasers**: a duração do pulso pode variar entre 50 e 500fs com taxa de repetição entre 10 e 100MHz. Trabalha em regime de baixa potência – alguns mW. O nome é oriundo do material gerador na forma de fibra. Apresentam custo relativamente competitivo;
- ✓ **Dye Lasers**: equipamento do tipo corante que atualmente representa a maioria do *ultrashort pulse lasers*. Possuem duração de pulso da ordem de 10fs e diferem dos lasers do tipo corante convencionais

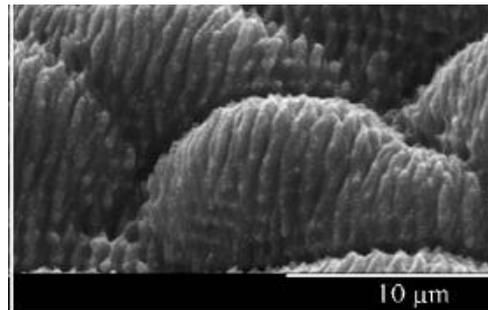
devido à possibilidade de operarem em uma grande faixa de comprimentos de onda, freqüentemente no espectro visível. Dificuldades e restrições na operação reduzem substancialmente sua utilização;

- ✓ **Semiconductor Lasers:** a saída primária gera pulsos usualmente com centenas de femtosegundos, entretanto, é normalmente utilizado em associação com um compressor de pulso externo. Possui uma interessante combinação entre a duração dos pulsos, a taxa de repetição elevada e a potência de saída elevada em algumas condições. Normalmente não é adequado para grandes energias de pulso.

Os principais parâmetros de operação dos lasers de femtosegundo são a duração do pulso, a taxa de repetição (normalmente fixa ou ajustável em um pequeno intervalo), a potência média de saída e a energia do pulso [26,27]. A Figura 2.9 apresenta duas superfícies de liga de titânio Ti-6Al-4V modificadas por laser de femtosegundo.



(a) Fluência de $0,5 \text{ J/cm}^2$.
Periodicidade de 700 nm .



(b) Distribuição bimodal com
fluência de 1 J/cm^2 e $0,5 \text{ J/cm}^2$.

Figura 2.9 Superfície de titânio modificada por laser de femtosegundo.

Imagens extraídas da referência [16].

Devido à pequena duração do pulso desse tipo de equipamento, há menos tempo para transferência de energia da região de interação para o material adjacente, portanto, a fração de material que sofreu ablação torna-se

mais bem definida e o material remanescente tem menos energia residual, resultando assim em uma menor zona termicamente afetada [41].

2.3.3.3 Aspersão Térmica

O processo de aspersão térmica consiste em recobrir uma superfície com gotículas de material fundido. Estas gotículas solidificam quando alcançam a superfície. O revestimento é formado pela acumulação de camadas de gotículas aspergidas. O equipamento utilizado produz as gotículas fundidas submetendo partículas do material à passagem por uma chama de alta temperatura ou por um jato de plasma. A diferença principal entre as modalidades é a temperatura máxima atingível, muito superior no plasma. Os processos são usualmente divididos em aspersão por chama ou por plasma, apesar de existirem técnicas alternativas [22].

A técnica por plasma foi desenvolvida em meados da década de 1950 e era usada majoritariamente na aspersão de revestimentos cerâmicos, sendo de extrema utilidade na década seguinte com o avanço da pesquisa aeroespacial, pois era utilizada na criação de barreiras térmicas de cerâmica para fuselagens. No campo biomédico, é amplamente utilizada em revestimentos cerâmicos para próteses ortopédicas de titânio, tais como Al_2O_3 , ZrO_2 e TiO_2 . Estes revestimentos apresentam excelente resistência ao desgaste e à corrosão, entretanto, Al_2O_3 e ZrO_2 são bioinertes, ou seja, não interagem com o organismo, limitando as aplicações [22].

Devido às limitações apresentadas, surgiram tentativas de aspersão de cerâmicas bioativas, como, por exemplo, a hidroxiapatita. O osso humano apresenta cerca de 70% da sua composição similar à estrutura da hidroxiapatita, daí esta ser considerada bioativa, fato esse já clinicamente demonstrado. A hidroxiapatita desenvolve uma ligação coesa e resistente com o osso em um curto período de tempo, porém a resistência da ligação entre a

hidroxiapatita e a superfície de titânio é extremamente reduzida, sendo relatada normalmente abaixo de 20MPa - a Figura 2.10 ilustra a região de interface. Outra preocupação clínica do uso da hidroxiapatita diz respeito à absorção do revestimento pelo organismo, comprometendo sua integridade estrutural e podendo resultar na perda de fixação do implante. As vantagens da rápida osseointegração da hidroxiapatita a fizeram despontar como um excelente método de modificação superficial para implantes, porém a durabilidade da fixação é fator preocupante [22].

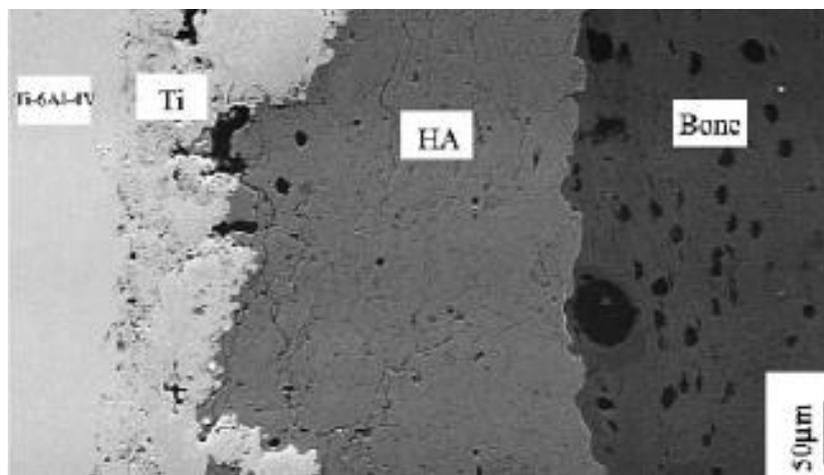


Figura 2.10 Interface de adesão implante / hidroxiapatita / osso.

Imagem extraída da referência [22].

A técnica de aspersão térmica também pode ser utilizada para criar revestimentos porosos de titânio, que promovem a fixação do implante devido ao crescimento ósseo no interior dos poros. A técnica tem sido aplicada em implantes dentários e próteses ortopédicas. A baixa integridade da camada porosa, entretanto, oferece riscos durante e após a colocação do implante, pois partículas do revestimento podem soltar-se no organismo. Aperfeiçoamentos recentes da técnica permitem a criação de camadas porosas que minimizam a ocorrência de falhas deste tipo [22]. A vida em fadiga, entretanto, é reduzida por fatores comuns a qualquer camada porosa ou de modificação grosseira. A Figura 2.11 apresenta o aspecto da camada de titânio aspergida, evidenciando

a presença de poros e descontinuidade de geometria propensa à concentração de tensão.

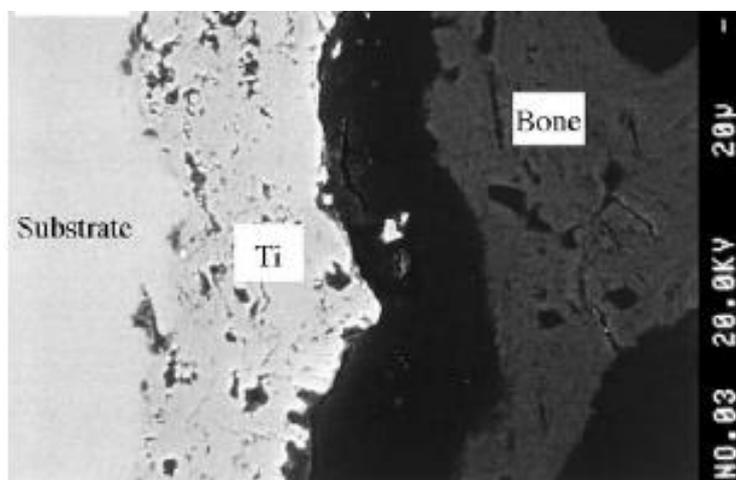


Figura 2.11 Interface entre a camada de titânio aspergida e o osso.
Imagem extraída da referência [22].

2.3.3.4 Deposição Física por Vapor – PVD

Neste processo, o material a ser depositado é evaporado ou excitado por corrente elétrica a fim de formar átomos, íons ou moléculas que serão atraídos para o substrato, ocorrendo reações na superfície que acarretam o crescimento de filmes. As camadas formadas por PVD são caracterizadas por apresentarem alta densidade e elevada adesão. Podem ser formados revestimentos multi-camadas e há uma vasta diversidade de materiais apropriados para o substrato e para o revestimento. O processo ocorre normalmente sob vácuo e o substrato é aterrado [22]. Os processos PVD podem ser divididos em três técnicas principais: evaporação, metalização iônica e pulverização catódica (*sputtering*).

Na evaporação, o vapor é formado à temperatura inferior à de ebulição devido à pressão reduzida; o filme formado pode apresentar composição química diferente da composição do alvo, pois a taxa de evaporação varia em

função de cada elemento. Utilizando alvo de titânio em associação com atmosferas de plasma de acetileno e nitrogênio, podem ser formados filmes de TiC e TiN, respectivamente [22].

A técnica de metalização iônica (*ion plating*) consiste de bombardear o substrato com partículas energéticas que alteram a superfície e influenciam o processo de formação do filme. Essas partículas são usualmente do plasma de alvos de ligas variadas. Podem ser formados filmes inertes de TiC, TiN, BN e a-C:H (carbono amorfo hidrogenado), que são caracterizados pela elevada dureza e pelo baixo coeficiente de atrito. Apesar de aparentemente interessante, a técnica não é significativamente explorada para aplicações biomédicas e apresenta algumas desvantagens clínicas [22].

A pulverização catódica (*sputtering*) é a técnica mais disseminada de PVD, devido à simplicidade e à versatilidade do processo. O alvo é submetido a uma corrente elétrica, produzindo plasma e permitindo o desprendimento de íons que são atraídos pelo substrato aterrado. Foram realizados estudos com titânio e suas ligas no intuito de produzir filmes que melhorassem a biocompatibilidade e a resistência à corrosão e ao desgaste. As tentativas mais exploradas tratavam da deposição de filmes finos de hidroxiapatita amorfa em substrato de titânio, entretanto, ensaios *in vivo* com coelhos constataram que os revestimentos foram absorvidos após três semanas de implantação. A fim de reduzir a elevada absorção observada, revestimentos multi-camadas foram desenvolvidos com relativo sucesso clínico, porém, não comercial [22].

2.3.3.5 Deposição iônica

O processo de deposição iônica consiste de introduzir íons na superfície do substrato através de bombardeamento. Uma grande variedade de espécies atômicas pode ser introduzida, sendo possível obter concentração e distribuição controlada de íons pela superfície. Alguns elementos apresentam

propriedades de interesse particular para aplicações biomédicas, como oxigênio, nitrogênio, carbono e alguns metais. A técnica de deposição iônica pode ser dividida em duas categorias: formação de uma camada modificada e formação de um filme fino (Figura 2.12) [22].

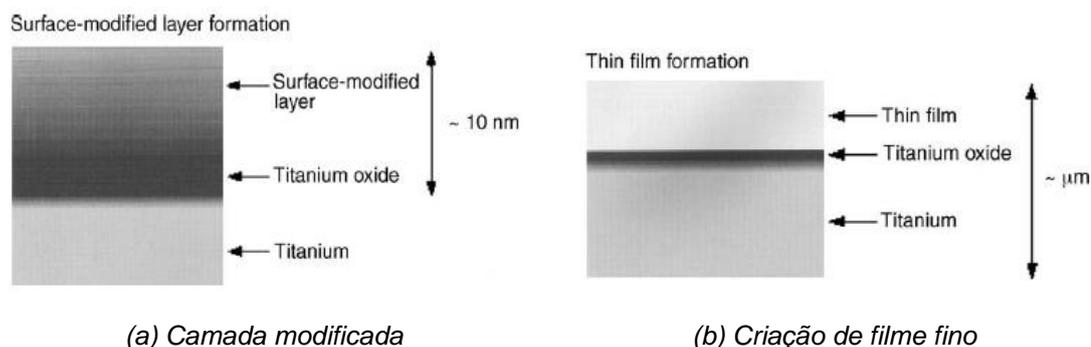


Figura 2.12 Tipos de camadas formadas por deposição iônica.

Imagem extraída de T. Hanawa, Mater. Sci. Eng. A267 (1999) 260.

A introdução de íons de nitrogênio e de cálcio pode melhorar a resistência ao desgaste e a condutividade óssea, respectivamente, através da formação de precipitados dispersos pela superfície. Filmes finos de apatita, TiO_2 e TiN podem melhorar a condutividade óssea, a resistência à corrosão e ao desgaste, respectivamente. Entretanto, os filmes finos formados apresentam baixa aderência ao substrato e podem tornar-se um problema em potencial, especialmente quando submetidos a solicitações mecânicas elevadas [22].

2.3.4 Comparando os Processos

A Tabela 2.1 apresenta as principais características, vantagens e desvantagens dos processos de modificação superficial de implantes.

Tabela 2.1 Compilação de características dos processos de modificação superficial.

Processo	Tipo	Camada	Vantagens	Desvantagens
Usinagem, lixamento e jateamento	M	Irregular e de elevada rugosidade	Melhora a osseointegração	Irregularidade, danos físicos severos e contaminações
Tratamentos químicos	Q	Passivas ou bioativas, de espessura entre 5nm e 1µm	Melhora osseointegração e permite camada bioativa	Pode introduzir H ₂ e fragilizar a superfície. Processo alcalino complexo
Revestimentos Sol-Gel	Q	Espessura de ~10µm de TiO ₂ ou fosfato de cálcio	Promove biocompatibilidade e osseointegração	Camada cerâmica frágil e comportamento mecânico desconhecido
Oxidação Anódica	Q	TiO ₂ com espessura entre 10nm e 40µm	Melhora a resistência à corrosão e diminui a liberação de íons metálicos	Pode reduzir a vida em fadiga com a espessura de interesse
Deposição Química de Vapor - CVD	Q	Revestimento com ~1µm de diamante, TiN, TiC e TiCN	Melhora as propriedades tribológicas, como resistência ao desgaste	Reduz a adesão celular e pode ocasionar reações clínicas adversas
Laser	F	Rugosidade decorrente de micro-fusão localizada. Regularidade excelente	Aumenta a molhabilidade. Processo controlado e limpo. Danos reduzidos	Dificuldade de aplicação em geometrias complexas
Femtosecond Laser	F		Idem ao laser comum. Forma nanotopografia	Idem ao laser comum. Equipamento caro
Aspersão Térmica	F	Espessura entre 30 e 200µm. Camadas de Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , TiO ₂ e HA	Promove a resistência à corrosão e as propriedades biológicas	Camada grosseira e possibilidade de absorção da HA pelo organismo
Deposição Física de Vapor PVD	F	Revestimento com ~1µm de diamante, TiN, TiC e TiCN	Aumenta a resistência à corrosão, ao desgaste e a compatibilidade sanguínea	Pouco explorada para fins biomédicos. Adversidades clínicas
Deposição Iônica	F	Espessura entre ~10nm (camada modificada) e alguns µm (filme)	Pode melhorar a resistência à corrosão, ao desgaste e a biocompatibilidade	Filmes com baixa aderência ao substrato

M – mecânico Q – químico F – físico

2.4 Fadiga

O dano acumulado no material causado por solicitação de esforços cíclicos é denominado fadiga. Mesmo quando as tensões induzidas situam-se abaixo do limite de resistência ou mesmo do limite de escoamento do material, os danos acumulados podem, eventualmente, culminar na nucleação de uma trinca. Esta trinca, quando alcança um tamanho crítico - função da tenacidade do material, propaga-se instavelmente e leva à fratura [28,29,30].

O termo fadiga já era utilizado e o assunto discutido e estudado em meados do século 19 devido às falhas ocorridas em componente de carruagens, eixos de rodas ferroviárias e outros componentes metálicos que fraturavam por motivos desconhecidos à época. Entre 1850 e 1860, o engenheiro ferroviário *August Wöhler* realizou os primeiros estudos experimentais e sistemáticos sobre fadiga, ensaiando eixos ferroviários e examinando as superfícies de fratura [28,29].

Wöhler construiu uma máquina de ensaios, que é utilizada até hoje e conhecida pelo seu nome. A máquina submetia corpos de prova à solicitação do tipo flexão-rotação. É de Wöhler também o conceito da quantidade de ciclos até a fratura (N) como função da tensão (S), através das curvas universalmente conhecidas como S-N (Figura 2.13). Além disso, Wöhler chegou a uma série de conclusões e constatações que são corretas e válidas até hoje, como, por exemplo, o fato de que materiais ferrosos apresentam um limite de fadiga, ou seja, uma tensão definida e abaixo da qual não ocorreria fratura mesmo para uma quantidade infinita de ciclos. Constatou também o efeito do entalhe em fadiga, afirmando que a trinca seria nucleada prematuramente e a vida em fadiga reduzida, devido à concentração de tensões nessa região [28,29].

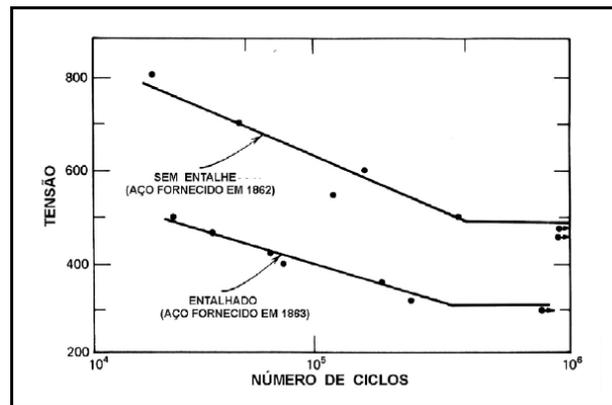


Figura 2.13 Curvas do tipo S-N resultantes do trabalho de Wöhler.

Imagem extraída da referência [28].

Avanços nas técnicas de caracterização, como a microscopia eletrônica, evidenciaram que o carregamento cíclico está associado ao surgimento de bandas de deslizamento com grande quantidade de deformação plástica concentrada, denominadas bandas de deslizamento persistente – BDP, que promovem acidentes topográficos na superfície do material metálico, os quais freqüentemente atuam como sítios de nucleação de trincas por fadiga em materiais dúcteis. A nucleação da trinca está normalmente associada à defeitos ou discontinuidades ao nível microscópico, como inclusões, fases e microrregiões submetidas à solicitações severas, devido à concentração de tensão oriunda da geometria da peça [29,30].

Um ciclo de tensão pode apresentar diversas formas, mas alguns componentes são comuns a todas delas. A tensão média é a tensão ao redor da qual os valores de tensão máxima e mínima são iguais em magnitude – a soma destas magnitudes constitui a variação total da tensão por ciclo. A Figura 2.14 apresenta um ciclo de tensão do tipo senoidal e ilustra os componentes. Vale ressaltar que o dano por fadiga é função do número de ciclos e não do tempo, desde que não atuem mecanismos externos de dano, como, por exemplo, corrosão [28].

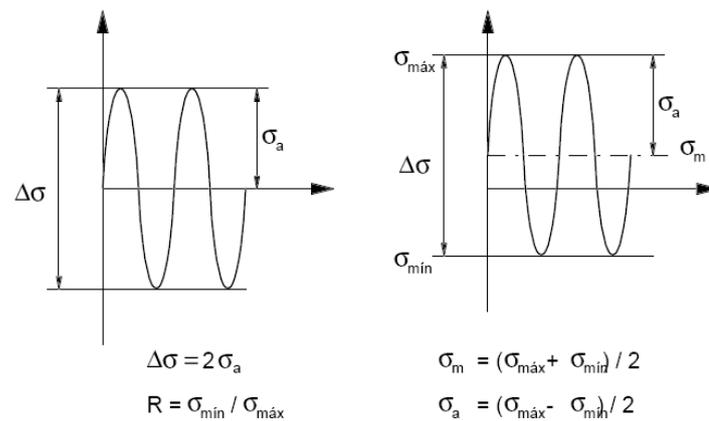


Figura 2.14 Exemplo de ciclo senoidal e definição dos componentes.

Em situações reais, a maioria dos componentes mecânicos, porém, está submetida à ciclos não uniformes e freqüentemente aleatórios (Figura 2.15). Ademais, trata-se de um fenômeno dependente de condições locais, tanto macroscópicas quanto microscópicas. Portanto, verifica-se uma dispersão estatística na vida em fadiga de componentes mecânicos solicitados sob parâmetros mecânicos iguais, inclusive para corpos de prova laboratoriais [28].

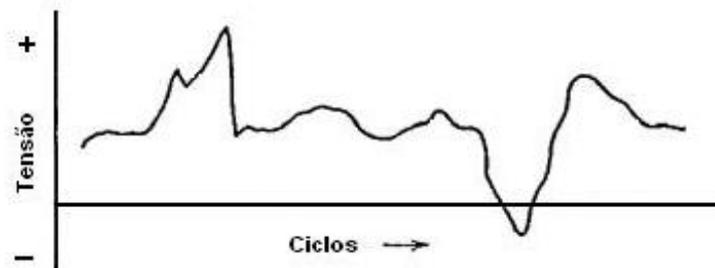
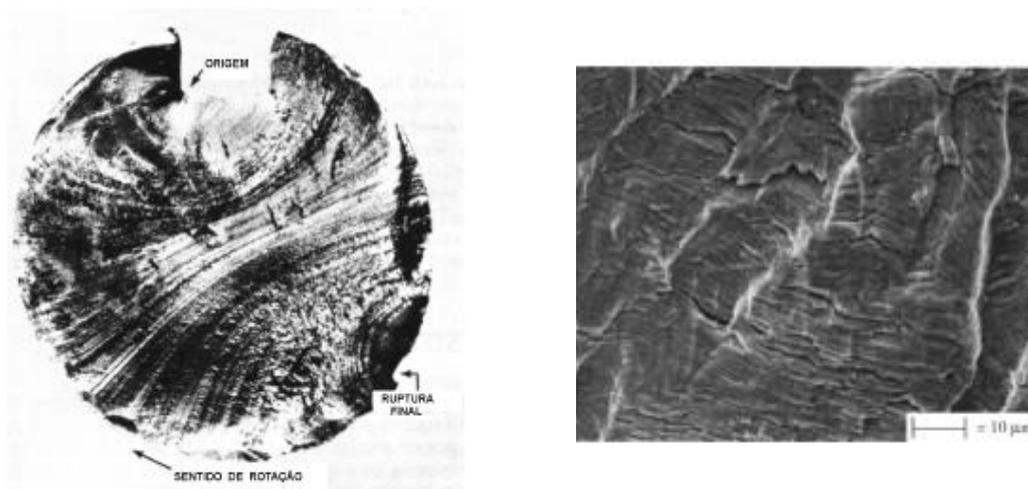


Figura 2.15 Ciclo de tensão irregular e aleatório.

Adaptado de Smith, W. F. Foundations of Materials Science and Engineering. 3.ed. New York: McGraw-Hill, 2004.

O aspecto macroscópico mais característico de uma fratura por fadiga são as chamadas *marcas de praia* (Figura 2.16a), formadas sempre na ocorrência de qualquer alteração significativa no ciclo de carregamento. Corpos de prova ensaiados sobre condições controladas e uniformes, portanto, podem não apresentar marcas de praia. A superfície de fratura fornece várias

informações importantes na análise da falha, como, por exemplo, o tipo de sollicitação, a origem da trinca e a região de ruptura final. Microscopicamente, a evidência mais marcante da fratura por fadiga é a presença de *estrias* (Figura 2.16b), que correspondem à posição da frente de propagação da trinca num dado instante e surgem independentemente do ciclo ser uniforme ou não. Podem ser observadas com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura [28,30].



(a) Marcas de praia em eixo sollicitado por flexão-rotação.

(b) Estrias de fadiga em aço temperado e revenido.

Figura 2.16 Evidências de fratura por fadiga [28].

Imagens extraídas de: ASM International- Metals Handbook Vol. 11
- Failure Analysis and Prevention – 9th ed.

A vida em fadiga de um componente mecânico depende de diferentes fatores, sendo os mais significativos: presença de concentradores de tensão (entalhes, furos, rasgos, etc.), rugosidade ou topografia superficial (atuam como concentradores de tensão localizados), tensão residual e condição metalúrgica da superfície e/ou presença de revestimentos, e agressividade do meio (fadiga-corrosão) [28,29 30].

Existem algumas técnicas estatísticas de extrapolação de resultados que permitem estimar a vida em fadiga para determinadas condições de sollicitação

(tensão, quantidade de ciclos e razão entre tensões máxima e mínima) a partir de dados obtidos laboratorialmente. As técnicas mais representativas usualmente são aplicadas segundo normas técnicas e os resultados são expressos por diagramas, a fim de facilitar a compreensão [28,30,31].

2.4.1 Ensaio Laboratoriais

Dependendo do tipo de solicitação à qual o componente mecânico será destinado em uso, há um regime de operação laboratorial adequado. A fadiga de baixo ciclo pode ter duração de até 10^5 ciclos, sendo realizada normalmente com base em ciclos de deformação, onde efeitos de deformação plástica, predominantes para o nível de carregamento, são considerados. A fadiga de alto ciclo é realizada com duração entre 10^5 e 10^8 ciclos e com nível de tensão suficientemente baixo, a ponto de considerar o comportamento macroscópico do material linearmente elástico [29,31].

Os equipamentos mais versáteis para a realização de ensaios de fadiga são as máquinas com sistema servo-hidráulico. Normalmente possuem deslocamento axial, mas podem realizar outros tipos de ensaios com a utilização de dispositivos. Há possibilidade de controle de carga, deformação, deslocamento e frequência [29]. Existem equipamentos eletromagnéticos de funcionamento semelhante que operam geralmente com cargas baixas e frequências altas.

Os métodos de ensaios envolvem conceitos estatísticos e uma das técnicas utilizadas consiste em levantar curvas S-N de probabilidade constante a partir dos resultados de um grande número de corpos de prova ensaiados. A norma ASTM E 468 traz técnicas estatísticas para o tratamento dos resultados, que podem ser expressos através de diagramas como os de vida constante [29,31]. Outro método, denominado *escada* e descrito na publicação ASTM STP 91A, não demanda muitos corpos de prova e baseia-se em determinar a

quantidade de ciclos onde a fratura tem mais probabilidade de ocorrer. Inicia-se o teste com uma tensão próxima à estimada como limite de fadiga. Caso ocorra falha para um número de ciclos menor que 10^7 , subtrai-se um valor fixo de tensão $\Delta\sigma$ – degrau da escada – sistematicamente até que não ocorra falha. A partir deste ponto, incrementa-se $\Delta\sigma$ até que ocorra falha para o próximo patamar de ciclos desejado, repetindo o procedimento até o término dos corpos de prova programados.

Um método alternativo que vem sendo adotado recentemente nos estudos de fadiga de biomateriais é o de amplitudes sucessivas, do inglês *Stepwise Load Increase Test* ou *Stepwise Increasing Strain Test*. Emprega-se somente um corpo de prova, submetido a uma seqüência crescente e ordenada de cargas ou deformações. O ensaio tem início com uma baixa amplitude e perdura nela até que seja atingida a estabilidade ou saturação. Aplica-se em seguida uma amplitude de deformação superior e assim por diante. Obtêm-se uma curva da deformação *versus* a quantidade de ciclos, sendo adequada na avaliação comparativa de corpos de prova. No caso de biomateriais, usualmente estes ensaios são realizados em soluções que simulem o ambiente corrosivo do corpo humano e associados com sistemas capazes de medir o potencial de corrosão e identificar a quebra da camada passiva [11,29].

Os ensaios de fadiga convencionais são utilizados como triagem inicial na avaliação do biomaterial ou do tratamento superficial e não representam a complexidade das solicitações impostas ao implante no interior do corpo humano. Os testes mais representativos envolvem a articulação artificial completa fixada em dispositivos que simulem o corpo humano. Estes ensaios, obviamente, são extensivamente onerosos e são realizados nas etapas finais de desenvolvimento. Os estudos recentes de avaliação da influência em fadiga de superfícies modificadas adotam condições variadas de ensaio. [20].

2.5 Mecanismos de Falhas em Implantes

A maioria das falhas em implantes ortopédicos ocorre através de uma combinação de mecanismos, entretanto, diferentes condições superficiais, modos de fixação e geometrias de projeto tendem a apresentar diferentes mecanismos predominantes, os quais podem ser classificados em seis tipos básicos: infecção, desgaste, solitação mecânica inadequada, fadiga na interface osso/implante, movimentação do implante e pressão hidrodinâmica [36].

Infecção: Entre 1% e 5% de todos os pacientes submetidos à cirurgia de artroplastia primária desenvolvem infecção. Estes processos infecciosos são mais frequentes em artroplastias de joelho e em cirurgias de revisão. Pacientes com artrite, diabetes ou com sistema imunológico debilitado estão sujeitos a um risco significativamente mais elevado de desenvolver infecção após a cirurgia. Estudos experimentais indicam que bactérias são facilmente capazes de instalar-se nos biomateriais utilizados em implantes ortopédicos, incluindo titânio, aço inoxidável, ligas cobalto-cromo e PMMA. Não há exame clínico simples que diagnostique de maneira precisa o processo infeccioso no implante [36].

Desgaste: A perda de material com consequente geração de *debris* decorrente da movimentação entre dois componentes do implante ortopédico pode ser definida como desgaste e constitui um importante mecanismo de falha. A geração de *debris* pode ser atribuída, por sua vez, a três mecanismos diferentes: adesivo, abrasivo e fadiga. A cabeça femoral pode, por exemplo, temporariamente aderir-se ao acetábulo polimérico, arrancando partículas na ocorrência de movimentação. O mecanismo abrasivo é devido à diferença de dureza entre componentes e atua mesmo em micro-movimentações do implante, podendo produzir partículas metálicas, de osso ou de PMMA. O desgaste por fadiga ocorre através do dano acumulado na superfície do implante, resultando no desprendimento de partículas [36].

A maior fonte de *debris* são os componentes de polietileno sujeitos ao desgaste abrasivo. Evidências clínicas sugerem que a principal causa de absorção óssea pelo organismo nas adjacências do implante sejam os processos inflamatórios desenvolvidos devidos à presença de *debris*. Estudos biológicos laboratoriais constataram a presença de bilhões de partículas de *debris* junto aos tecidos próximos à região de ocorrência da falha [36].

Solicitação mecânica inadequada: A influência da solicitação mecânica na manutenção do volume ósseo é conhecida desde o século XIX. O osso é um material piezoelétrico e a solicitação mecânica imposta induz a produção de um estímulo necessário à sua manutenção pelo organismo. Portanto, ossos submetidos a esforços inadequados podem ser reabsorvidos pelo organismo devido à falta destes estímulos – fenômeno conhecido como *stress shielding*. Artroplastias alteram de maneira significativa a magnitude e a orientação das cargas atuantes na articulação. São vários os fatores que podem acarretar uma solicitação mecânica inadequada, como o *design* do implante, o mecanismo de fixação e a rigidez do material [9,18,36].

A reabsorção óssea pelo organismo reduz a integridade estrutural da interface de fixação e pode causar o afrouxamento do implante, resultando em uma falha catastrófica. O fenômeno ocorre geralmente durante os dois primeiros anos após a cirurgia, estabilizando-se após este período, que pode ser suficiente para originar uma falha. Exames radiográficos convencionais dificilmente identificam a perda óssea [36].

Fadiga na interface osso/implante: Esforços repetitivos podem causar danos ao material do implante ou na interface osso/implante. A regeneração óssea tem a capacidade, dentro de certos limites, de restabelecer a coesão da interface, entretanto, danos acumulados na superfície do implante podem originar falhas localizadas, como a nucleação de uma trinca, e permitir a micro-movimentação do implante. O processo de fadiga na interface de

implantes cimentados é conhecido e constitui um dos principais mecanismos de falhas de implantes com este tipo de fixação [36].

A importância da falha por fadiga originada na interface de implantes não cimentados ainda não é completamente conhecida, entretanto, como sugerido por Bauer [36], parece razoável que o dano acumulado possa originar microtrincas passíveis de propagação tanto para o osso quanto para implante metálico, este sujeito a uma condição mais desfavorável, pois não possui capacidade regenerativa como a do osso. Assim, fica evidente a influência do bom desempenho da interface de fixação na vida útil do implante [11,32,36].

Movimentação do implante: A movimentação do implante pode ser considerada uma consequência de falhas antecedentes, como uma má fixação inicial do implante, reabsorção óssea pelo organismo, desgaste acentuado do implante, etc. A ausência de *debris* normalmente indica que a causa da movimentação está associada à reabsorção óssea. Como agravante, a movimentação na presença de *debris* acelera o processo de reabsorção óssea.

Contudo, a má fixação inicial do implante pode ser considerada a condição mais desfavorável, pois a maioria dos implantes com evidência de movimentação inicial acabou por falhar clinicamente [36,37]. Implantes com superfícies porosas ou bioativas normalmente apresentam uma fixação inicial mais resistente e inibem a movimentação do implante durante o período de osseointegração, entretanto podem afetar a vida em fadiga em longo prazo [36].

Pressão hidrodinâmica: Alguns casos de afrouxamento do implante que não apresentaram evidências de outros mecanismos de falhas podem ser atribuídos à pressão hidrodinâmica. Movimentos entre componentes do implante, como, por exemplo, o acetábulo polimérico e a cabeça femoral metálica, podem forçar fluídos corporais com pressão suficiente para a criação de orifícios em ossos esponjosos adjacentes. Ainda não existem estudos que

embasem a relevância clínica da pressão hidrodinâmica no afrouxamento do implante [36].

2.5.1 Falhas em implantes com Superfície Modificada

Modificações superficiais em ligas de titânio a fim de promover osseointegração podem reduzir a vida em fadiga de forma considerável [11,12,32,33,38]. Já na década de 1980, Yue e colaboradores [33] concluíram que partículas depositadas na superfície de um corpo de prova de titânio concentravam tensão localizadamente e atuavam como sítios de nucleação de trincas de fadiga, consistindo a causa principal na redução da vida em fadiga de implantes modificados superficialmente. Adicionalmente a esse efeito, métodos convencionais de modificação superficial normalmente aumentam a área superficial do implante e podem culminar em taxas de corrosão maiores, agravando o dano por fadiga [12].

A influência que superfícies modificadas exercem na vida em fadiga do implante vem ganhando destaque, sobretudo em próteses para substituição de articulações como quadril e joelho, submetidas às elevadas solicitações mecânicas oriundas do movimento do corpo humano. Portanto, conciliar a melhora da osseointegração e a manutenção do bom desempenho em fadiga constitui um desafio no projeto e desenvolvimento de implantes ortopédicos [11,12,38].

A modificação superficial convencional que menos influencia a vida em fadiga atualmente são os tratamentos por eletro-anodização. Leinenbach e Eifler [11] relataram, inclusive, que amostras modificadas por esse processo podem apresentar um desempenho em fadiga tão bom quanto amostras polidas. Mais recentemente, Apachitei e colaboradores [32] concluíram que micro-trincas pré-existentes no filme de óxido formado podem propagar-se e reduzir a vida em fadiga.

Os estudos realizados sobre a influência da modificação superficial na vida em fadiga não são consensuais, pois as condições avaliadas para um mesmo tipo de tratamento comumente não são compatíveis. Como exemplo de disparidade, Pazos [38] relatou recentemente que amostras jateadas com alumina apresentavam um excelente comportamento em fadiga devido à presença de tensões residuais compressivas induzidas pela severa deformação superficial. Entretanto, como mencionado por Fleck [39], tais tensões podem experimentar relaxação localizada durante o carregamento cíclico do implante, passando a topografia irregular a atuar de maneira extremamente indesejada, antecipando a nucleação de trincas de fadiga.

Não foram encontrados resultados publicados sobre a influência dos tratamentos a laser na vida em fadiga. Espera-se, porém, um bom desempenho devido às características exibidas por superfícies modificadas por estes processos, como a ótima regularidade e danos mecânicos e térmicos reduzidos, sobretudo no laser de femtosegundo [14,15,22,23,24,35].

Um fator importantíssimo no comportamento mecânico de componentes metálicos, particularmente quando submetidos a esforços cíclicos, é o conhecimento das tensões residuais presentes na superfície. Apesar de comumente não serem consideradas em projetos e especificações técnicas, as tensões residuais podem ser predominantes no desempenho em fadiga de um componente, reduzindo substancialmente sua vida no caso da presença de tensões residuais trativas, pois considera-se as tensões residuais como uma tensão média aplicada ao ciclo, ainda que possam sofrer alívio durante a ciclagem [28].

Apesar de tratar-se de propósito, equipamento e parâmetros de operação diferentes, Robinson et. al. [40] estudaram a distribuição de tensões residuais em corpos de prova da liga Ti-6Al-4V modificados por laser do tipo CO₂, conseguindo importantes informações que contribuem para a análise

deste trabalho. Eles determinaram o perfil de tensão residual ao longo de trilhas adjacentes modificadas por laser, concluindo que há um incremento na tensão residual trativa a cada nova trilha aplicada, até que se atinja um patamar máximo de valor significativo ($\sim 560\text{MPa}$), como ilustrado pela Figura 2.17. O laser de femtosegundo desenvolve estruturas de escala bem menor do que as estudadas por Robinson et. al., resultando, possivelmente, em danos mecânicos e térmicos reduzidos; contudo, não se sabe ainda se reduzidos ao ponto de não prejudicar o desempenho em fadiga.

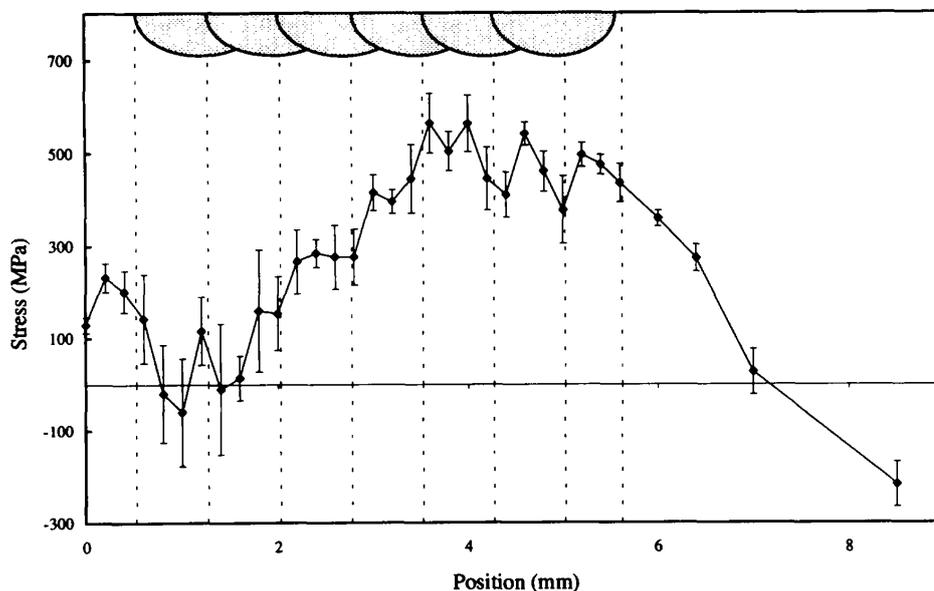


Figura 2.17 Perfil de tensão residual determinado por *Robinson et. al.* [40] para trilhas adjacentes modificadas por laser do tipo CO_2 em uma amostra da liga Ti-6Al-4V.

A melhora na osseointegração promovida pela modificação superficial por laser de femtosegundo já é conhecida. Entretanto, a influência no comportamento mecânico da liga ainda não foi avaliada laboratorialmente. Como investigação inicial da viabilidade desta técnica, este trabalho tem como objetivo o estudo da vida em fadiga de corpos de prova modificados superficialmente por laser de femtosegundo e submetidos à solicitação cíclica através de ensaios de fadiga.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

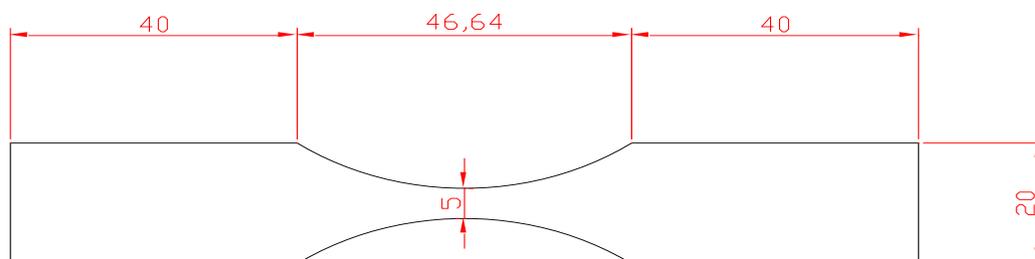
3.1 Matéria Prima e Corpos de Prova

Foi utilizada a liga de titânio Ti-6Al-4V como material de estudo, na forma de chapas laminadas com espessura de 3mm. Trata-se de uma liga do tipo $\alpha+\beta$, sendo a mais utilizada na confecção de implantes ortopédicos. Possui a melhor combinação de propriedades mecânicas e clínicas. Suas características são descritas pela norma ASTM F136 – *Standard Specification for Wrought Titanium-6 Aluminum-4 Vanadium ELI (Extra Low Interstitial) Alloy for Surgical Implant Applications*.

A composição química da chapa utilizada para confecção dos corpos de prova foi determinada em um espectrômetro de emissão óptica por centelha (SPECTRO MAXx). A amostra metalográfica utilizada para avaliação da microestrutura foi preparada de forma usual, passando-se pelas etapas de corte transversal, embutimento em baquelite, lixamento (granas 320, 400, 600 e 1500) e polimento (suspensão oleosa de diamante 1 μ m), sendo observada em um microscópio ótico modelo Leitz Laborlux 12ME S – Leica. As propriedades mecânicas em tração foram determinadas a temperatura ambiente, em uma máquina de ensaios universal INSTRON, modelo 5585H, com capacidade de 250 kN, em um corpo de prova com dimensões conforme a norma NBR ISO 6892:2002.

Devido à limitação técnica do laser de femtosegundo disponível na oportunidade, que não dispunha de dispositivo para modificação de superfícies cilíndricas, optou-se por corpos de prova do tipo *raio contínuo*, adequados para ensaios de fadiga do tipo axial. As dimensões são dadas pela norma ASTM F1160 - *Standard Test Method for Shear and Bending Fatigue Testing of Calcium Phosphate and Metallic Medical and Composite Calcium Phosphate/Metallic Coatings*, que trata de ensaios de fadiga para avaliação de camadas metálicas e/ou fosfato de cálcio sobre biomateriais metálicos. Todos

os corpos de prova foram usinados por eletroerosão a fio. A Figura 3.1 apresenta as dimensões dos corpos de prova e um corpo de prova já usinado.



(a) Dimensões em mm



(b) Corpo de prova usinado

Figura 3.1 Corpos de prova para o ensaio de fadiga.

3.2 Modificação Superficial

A modificação superficial dos corpos de prova foi realizada no Laboratório de Processamento de Materiais por Laser do Instituto Superior Técnico de Lisboa – Portugal, sob supervisão do Prof. Dr. Rui Vilar. Trata-se de um equipamento do tipo Yb:KYW da empresa Amplitude Systemes modelo S-Pulse HP, com duração do pulso menor que 500 fs. Os parâmetros de operação do equipamento estão apresentados na Tabela 3.1 e foram determinados a partir de experiência prévia em modificação de ligas de titânio para aplicações biomédicas do grupo de pesquisa do Laboratório de Processamento de Materiais por Laser do Instituto Superior Técnico de Lisboa.

Tabela 3.1 Parâmetros do laser de femtosegundo.

Função de onda	Quadrada
Taxa de repetição	50 Hz
Potência média antes dos espelhos	0,800 W
Potência média depois dos espelhos	0,770 W
Aceleração	50 mm/s ²
Velocidade de varredura	0,01 mm/s
Deslocamento	0,09 mm

Foram modificadas regiões retangulares (aproximadamente 10x4mm) localizadas nas faces dos corpos de prova, como mostrado pela Figura 3.2.

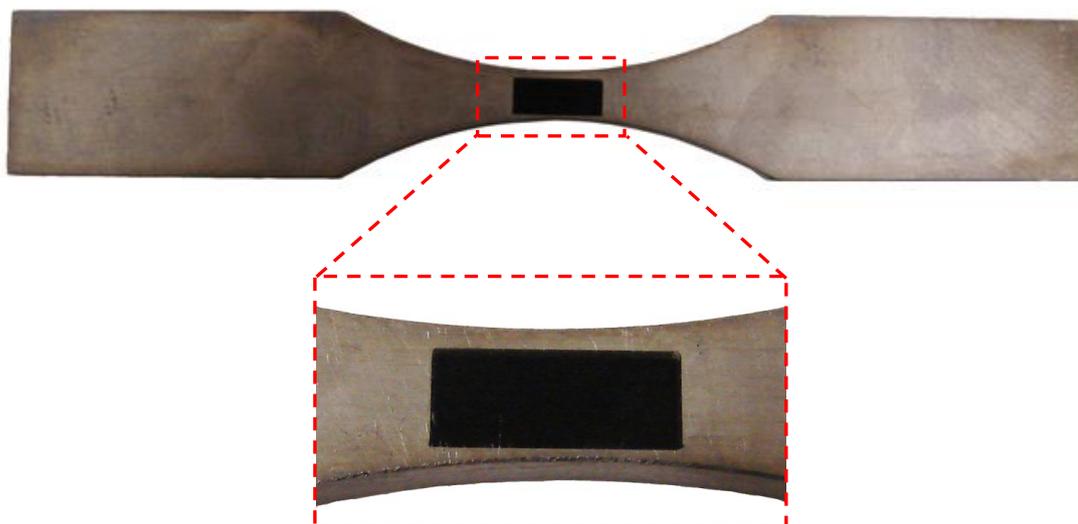


Figura 3.2 Corpo de prova com face modificada por laser de femtosegundo.

A fim de caracterizar a topografia formada, observar aspectos morfológicos e possíveis alterações microestruturais, os corpos de prova modificados foram avaliados em um microscópio eletrônico de varredura, modelo Quanta 400 – FEI. As medidas de rugosidade foram obtidas por um equipamento portátil Mitutoyo modelo SurfTest SJ-201P com resolução de 0,01 μ m.

3.3 Ensaio de Fadiga

Como a seção transversal do corpo de prova é retangular, a solitação do tipo axial muito provavelmente induziria a nucleação da fratura por fadiga nas arestas, comprometendo a avaliação da influência da modificação por laser de femtosegundo no comportamento mecânico. A fim de avaliar essa possibilidade, foi ensaiado axialmente um corpo de prova fixado às garras do equipamento – foi utilizado um gabarito junto aos mordentes da garra para garantir o alinhamento do corpo de prova ao eixo axial da máquina. Mesmo nessa disposição, a fratura teve início da aresta (Figura 3.3).

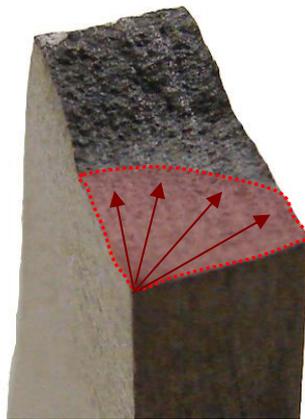


Figura 3.3 Corpo de prova de fadiga ensaiado axialmente. Nota-se a nucleação da fratura na aresta.

Considerando o modo de aplicação do laser na superfície, a alternativa possível foi a realização de ensaios de fadiga por flexão engastada, ou seja, fixa-se o corpo de prova em uma extremidade e aplica-se a carga na extremidade oposta. Dessa maneira, a tensão será a mesma no fibramento da superfície para cada seção transversal.

Foi realizado um cálculo da tensão no fibramento superior do corpo de prova quando submetido ao esforço de flexão. A tensão (Equação 3.1) é função da carga aplicada, do momento de inércia (Equação 3.2) da seção transversal e da distância em relação ao ponto de aplicação da carga:

$$\sigma = \frac{P \times L \times t}{2 \times I} \quad (3.1)$$

$$I = \frac{b \times t^3}{12} \quad (3.2)$$

P – carga aplicada t – espessura b – largura da seção transversal
 L – distância a partir do ponto de aplicação da carga

Foi constatado que a seção de ocorrência da tensão máxima está situada na região de modificação por laser. A Figura 3.4 mostra o gráfico da tensão *versus* a distância em relação ao ponto de aplicação da carga (convencionada em 100N), indicando a posição no corpo de prova.

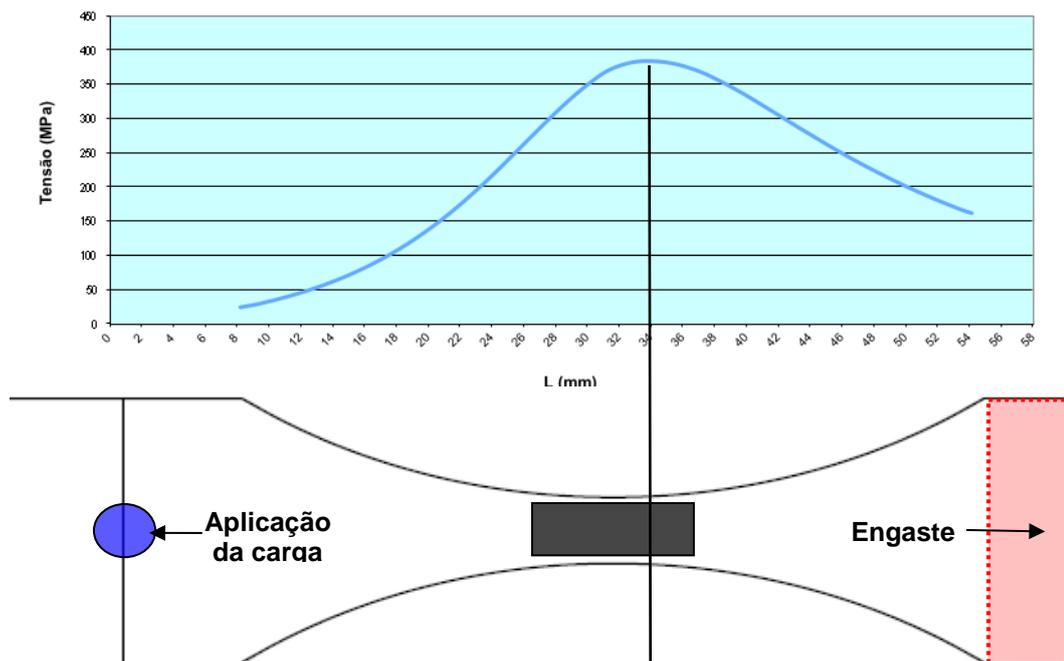


Figura 3.4 Tensão versus distância do ponto de aplicação da carga.

A fim de verificar os cálculos realizados, foi realizada uma simulação por elementos finitos através do software *Solid Edge ST3* (Siemens PLM), utilizando as mesmas condições (carga convencionada em 100N). O resultado

pode ser observado na Figura 3.5. Nota-se que a magnitude da tensão e sua região de ocorrência são compatíveis com os valores calculados.

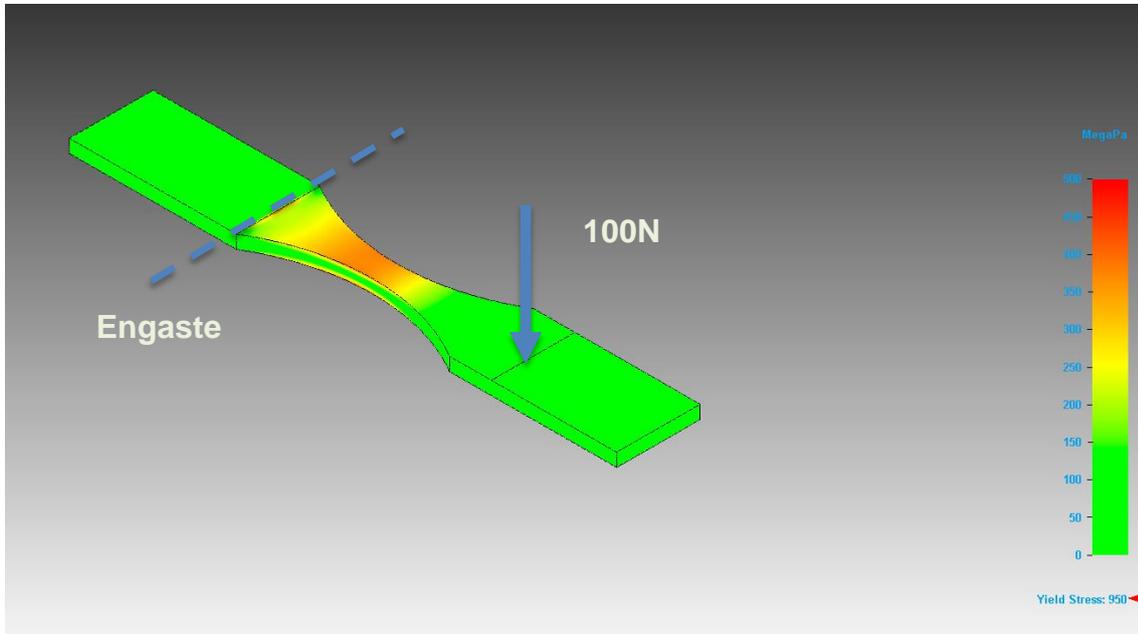
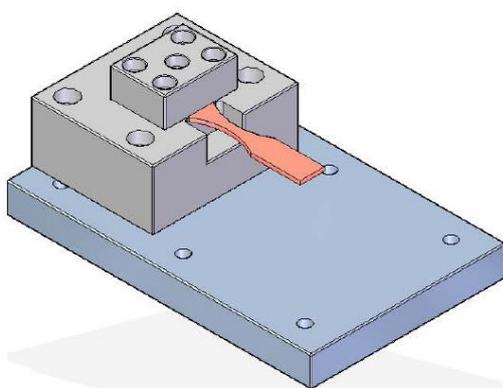
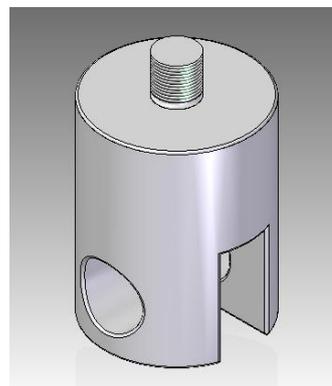


Figura 3.5 Simulação por elementos finitos da solicitação do corpo de prova.

Foi desenvolvido por modelamento 3D, através do software *Solid Edge ST3* (Siemens PLM), um dispositivo para a realização do ensaio de fadiga por flexão engastada, cujo projeto pode ser observado na Figura 3.6.



(a) Base de fixação do corpo de prova



(b) Aplicador de carga

Figura 3.6 Projeto dos dispositivos para ensaio de fadiga do tipo flexão engastada.

A Figura 3.7 mostra os dispositivos já usinados e dispostos na base do equipamento. Um eixo retificado suportado por rolamentos auto-compensadores foi utilizado para a aplicação da carga.

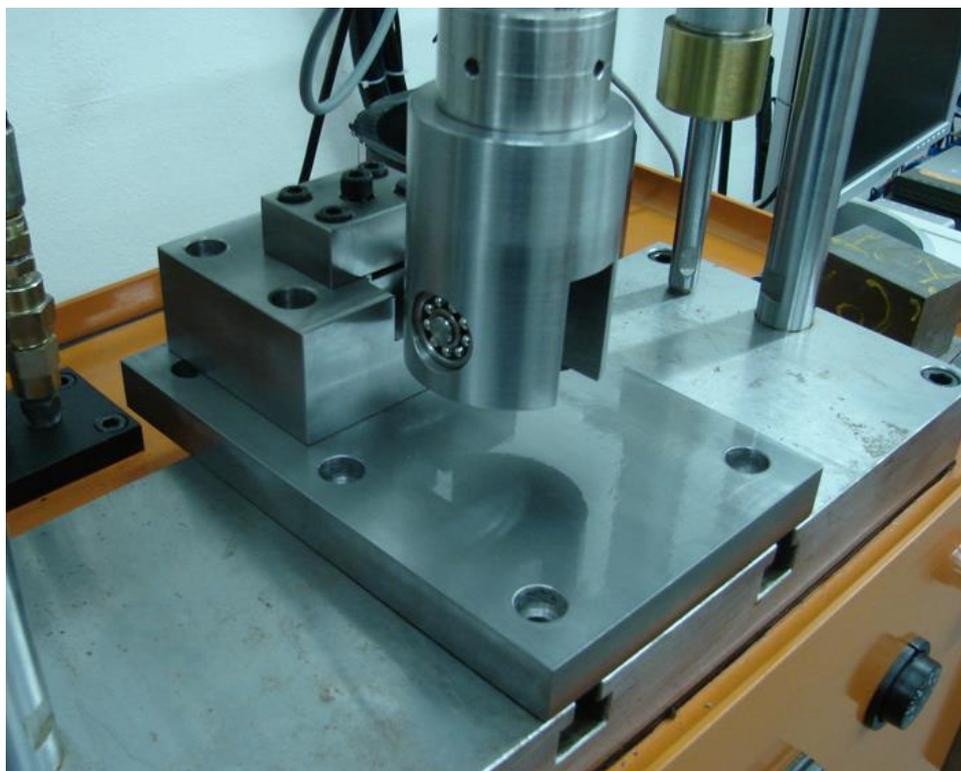


Figura 3.7 Dispositivos usinados e dispostos na base do equipamento.

3.3.1 Determinação da Curva S-N

A norma ASTM E739 – 91 (2004) – *Standard Practice for Statistical Analysis of Linear or Linearized Stress-Life (S-N) and Strain-Life (ϵ -N) Fatigue Data* estabelece, com base no objetivo do ensaio, uma quantidade mínima de corpos de prova necessária à determinação da curva S-N. Adicionalmente, fornece também a reprodutibilidade (*replication*) correspondente a cada um dos tipos de ensaio, a saber:

Tabela 3.2 Amostragem para determinação da curva S-N (ASTM E739).

Tipo de ensaio	Quantidade mínima de corpos de prova	Reprodutibilidade mínima (%)
Pesquisa preliminar e ensaios de desenvolvimento exploratório	6 - 12	17 – 33 mín.
Testes de componentes e amostras em pesquisa e desenvolvimento	6 - 12	33 – 50 mín.
Obtenção de dados para projetos	12 - 24	50 – 75 mín.
Dados para confiabilidade	12 - 24	75 – 88 mín.

O cálculo da porcentagem de reprodução envolve a fração entre o número de níveis de tensão/deformação analisados e o número total de corpos de prova, segundo a Equação 3.3:

$$\% \text{ de reprodução} = 100 \times \left[1 - \left(\frac{\text{número de níveis de tensão}}{\text{número total de corpos de prova}} \right) \right] \quad (3.3)$$

Foram ensaiados no total 20 corpos de prova, sendo 12 corpos de prova modificados por laser de femtosegundo (divididos em 6 níveis de tensão) e oito corpos de prova sem modificação (divididos em 5 níveis de tensão). Essa distribuição corresponde a uma reprodução entre 37,5% e 50%, perfeitamente adequada à proposta deste trabalho.

A escolha dos níveis de tensão avaliados foi orientada pelas informações publicadas na literatura para avaliação de outros tratamentos de superfície, de modo a permitir a comparação de resultados.

Tabela 3.3 Níveis de tensão avaliados.

Corpos de prova	Níveis de tensão (MPa)
Sem modificação	700 / 750 / 800 / 850 / 900
Modificados laser de femtosegundo	600 / 650 / 700 / 750 / 800 / 850

Os ensaios de fadiga foram realizados a temperatura ambiente no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais – CCDM – UFSCar/DEMa, em uma máquina servo-hidráulica modelo BME 05 40 150 / AT MNB – Brasválvulas, com capacidade de 5kN. A frequência foi mantida em 4Hz e a razão entre as cargas mínima e máxima foi de 0,1 ($R=0,1$). O limite do ensaio foi fixado em 5 milhões de ciclos.

Os corpos de prova fraturados foram observados no microscópio eletrônico de varredura (Quanta 400 – FEI) a fim de se avaliar a região de nucleação da trinca de fadiga e o micromecanismo de falha.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Conformidade da Matéria Prima

A composição química determinada para a chapa de titânio utilizada na confecção dos corpos de prova está apresentada na Tabela 4.1 e atende ao especificado na norma ASTM F136 – 11 [41].

Tabela 4.1 Composição química das amostras.

Elemento	Matéria Prima	ASTM F136
Al	6,17	5,5 – 6,5
V	4,25	3,5 – 4,5
N	0,008	0,05 máx.
C	0,027	0,08 máx.
H	0,0072	0,012 máx.
Fe	0,09	0,25 máx.
O	0,086	0,13 máx.
Ti	balanço	

A microestrutura pode ser observada na Figura 4.1, sendo constituída de uma fina dispersão das fases *alpha* e *beta*. Não foi notada rede contínua de fase *alpha* nos contornos de *beta* primário, tampouco plaquetas grosseiras e alongadas de *alpha*; também foi constatada ausência de *alpha-case*, atendendo, portanto, ao especificado na norma ASTM F136 – 11. A norma ABNT NBR ISO 5832-3:1997 [42] estabelece que a microestrutura do material recozido deve corresponder às micrografias entre A1 e A9 da publicação ETTC-2 (publicada pelo Technical Committee of European Titanium Producers); a microestrutura da matéria prima utilizada foi classificada como A1.

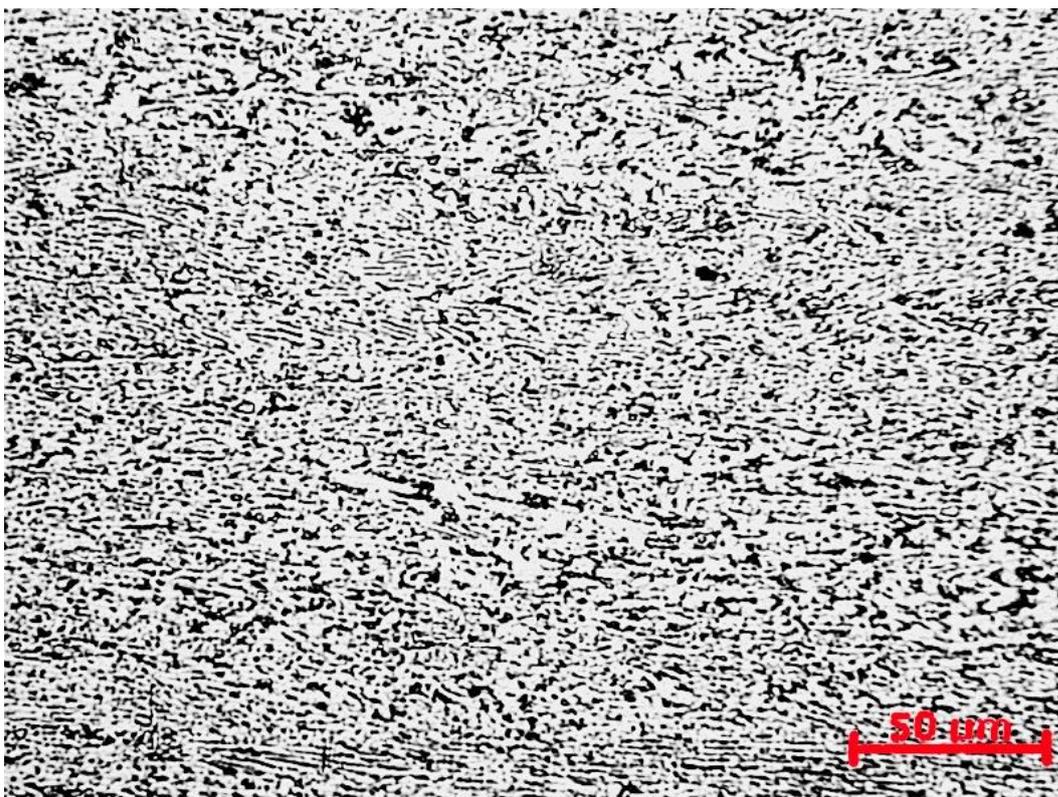


Figura 4.1 Micrografia obtida da matéria prima, constituída por uma fina dispersão das fases *alpha* e *beta*.

As propriedades mecânicas determinadas para a matéria prima utilizada e os valores especificados na norma ASTM F136 – 11 estão apresentados na Tabela 4.2. Nota-se que a especificação é atendida.

Tabela 4.2 Propriedades mecânicas da matéria prima.

	Limite de escoamento 0,2% (MPa)	Limite de resistência (MPa)	Alongamento (%)
Matéria prima	950,0	1038,0	11,5
ASTM F136	795 mín.	860 mín.	10 mín.

A Figura 4.2 apresenta a curva tensão versus alongamento obtida do ensaio de tração realizado na matéria prima.

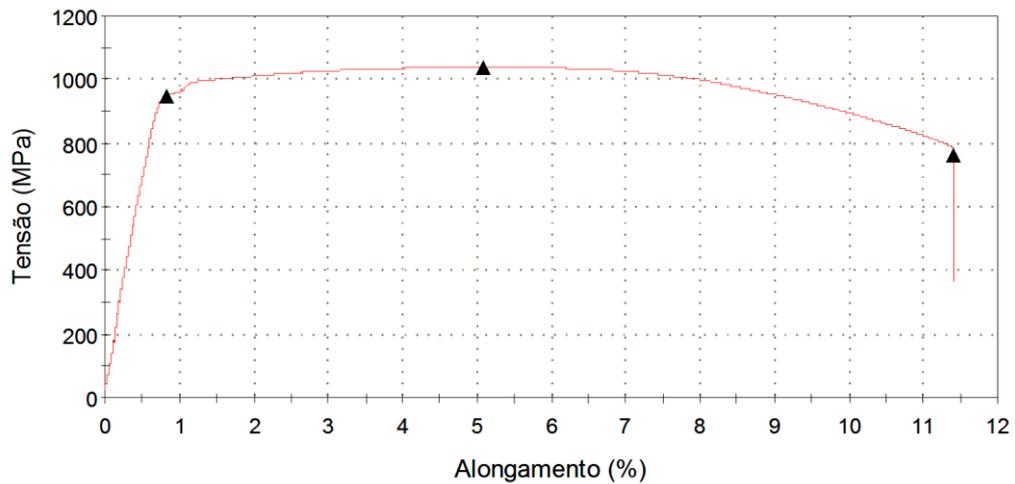


Figura 4.2 Curva tensão versus alongamento obtida para a matéria prima.

4.2 Caracterização da Superfície Modificada

A Figura 4.3 apresenta uma imagem obtida por MEV da superfície modificada por laser de femtosegundo. Nota-se uma topografia de ótima regularidade, constituída por microcolunas cujas bases medem, em sua maioria, de $4\mu\text{m}$ a $7\mu\text{m}$.

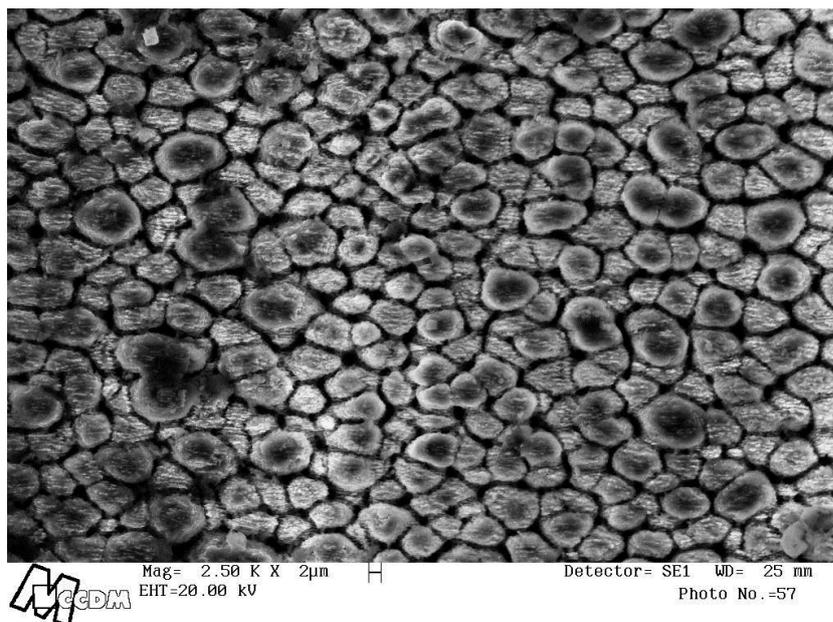


Figura 4.3 Aspecto geral da superfície modificada por laser de femtosegundo.

Observando as microcolunas com uma ampliação maior (Figura 4.4), nota-se também a presença de *ripples* orientados cobrindo toda a superfície, com dimensão de aproximadamente 700nm.

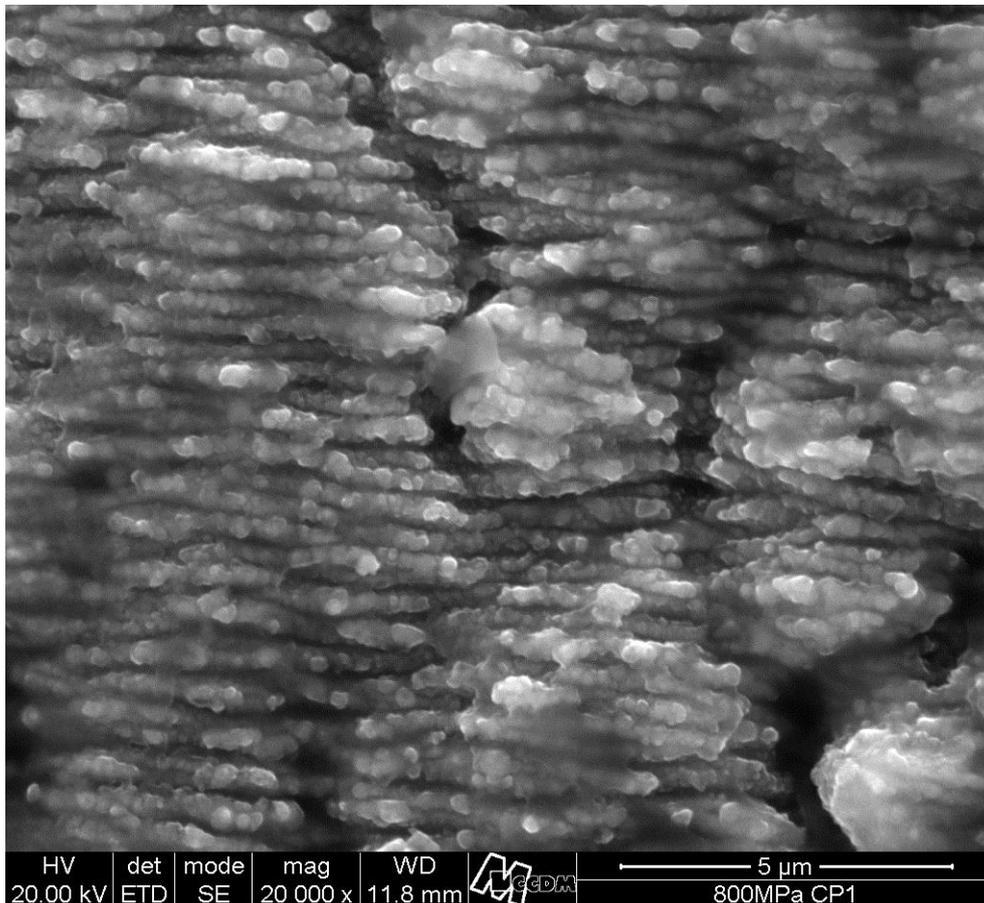


Figura 4.4 Presença de *ripples* cobrindo todas as microcolunas.

Para um determinado material, a topografia resultante da interação entre o feixe de laser e a superfície depende predominantemente da fluência energética associada ao processo. Ambos desenvolvidos por laser de femtosegundo, *ripples* de periodicidade bem definida e microcolunas de dimensões micrométricas já foram relatados na literatura [43,44]. Para a liga de titânio Ti-6Al-4V, o limiar de fluência energética para que ocorra fusão é de aproximadamente $0,7\text{J}/\text{cm}^2$ [14], sendo que a formação da estrutura de *ripples* ocorre a um patamar de fluência energética imediatamente acima; já as microcolunas estão associadas a um intervalo superior de fluência energética [26,45].

Diante do fato de que houve formação de microcolunas, a estrutura de *ripples* não era esperada, haja vista que a fluência energética atingida durante a modificação superficial estabeleceu-se a um patamar significativamente superior ao necessário para a formação dos *ripples*. No entanto, a modificação por laser de femtosegundo ocorreu em regime não estacionário, demandando considerações adicionais no entendimento do fenômeno. Oliveira e colaboradores [16] elucidaram a questão.

Considerando a seção transversal cilíndrica do feixe de laser, seu perfil energético Gaussiano e irradiação não estacionária ao longo da direção x , o valor da fluência energética em determinado ponto da superfície pode ser calculado pela equação 4.1:

$$F = 2F_0 e^{-2[(x-x_0-vt)^2+(y-y_0)^2]/r^2} \quad (4.1)$$

onde r é a distância a partir do eixo axial do feixe de laser até onde a intensidade ótica se reduz à $1/e^2$ do valor no eixo axial, t é o tempo, x_0 e y_0 são as coordenadas do centro do feixe de laser no tempo $t=0$, F_0 é a fluência energética média e v é a velocidade de varredura. Tratando-se de um laser pulsado, é importante notar que a velocidade de varredura tem uma influência essencial na fluência energética experimentada por uma determinada região durante a passagem do feixe de laser, como muito bem ilustrado na Figura 4.5 pelo gráfico extraído do trabalho de Oliveira e colaboradores [16]. Alterando somente a velocidade de varredura e mantendo as demais variáveis, fica evidente a diferença no perfil energético, mais concentrado quanto maior a velocidade de varredura.

As explicações anteriores justificam a formação da estrutura bimodal de microcolunas cobertas por *ripples* observada neste trabalho. Em função da velocidade de varredura relativamente baixa ($10\mu\text{m/s}$), cada região da superfície modificada experimentou uma fluência energética elevada a ponto

de ocorrer formação de microcolunas, entretanto, durante o final da passagem do feixe de laser, houve tempo suficiente de exposição a uma fluência energética inferior, adequada à formação de *ripples*. Em suma, os eventos ocorrem na seguinte ordem: formação de microcolunas com posterior formação de *ripples*.

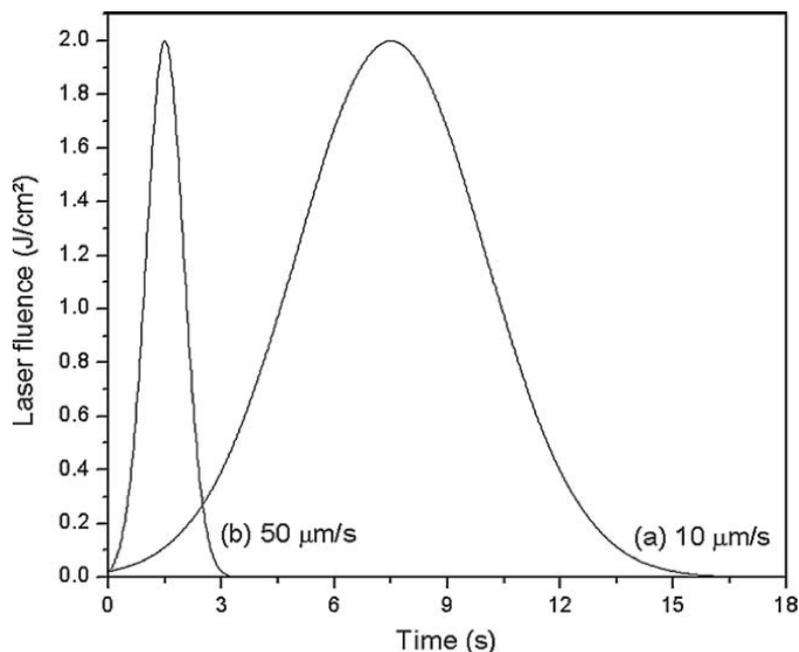


Figura 4.5 Perfil de fluência energética para diferentes velocidades de varredura. Gráfico extraído da referência [16].

Quando a velocidade de varredura é elevada, a queda na fluência energética é abrupta, não havendo, portanto, tempo suficiente de exposição para a formação de *ripples*, resultando somente na estrutura de microcolunas.

Devido ao perfil energético Gaussiano do feixe de laser, nas regiões de interface entre superfícies modificada e sem modificação houve somente desenvolvimento da estrutura de *ripples*, pois a fluência energética não foi elevada o suficiente para a formação de microcolunas. Nota-se, também devido ao gradiente energético, que os *ripples* são mais refinados quanto menor a fluência energética, como mostrado pela Figura 4.6.

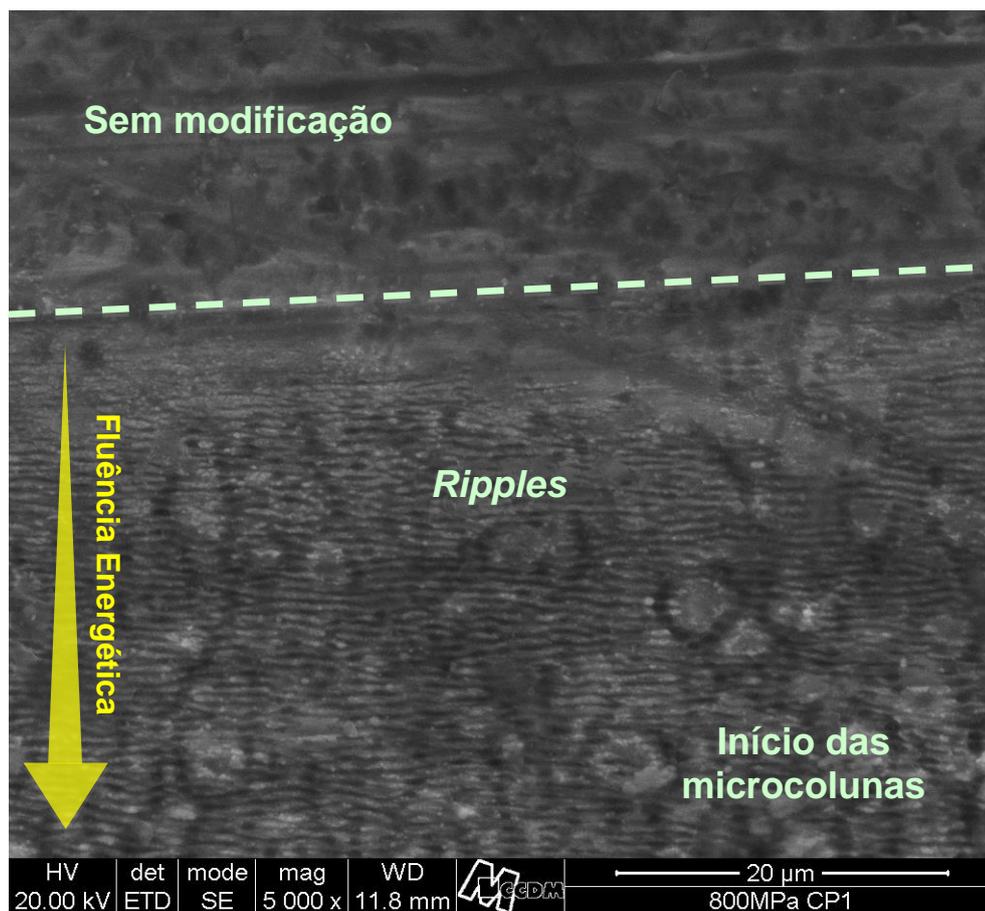
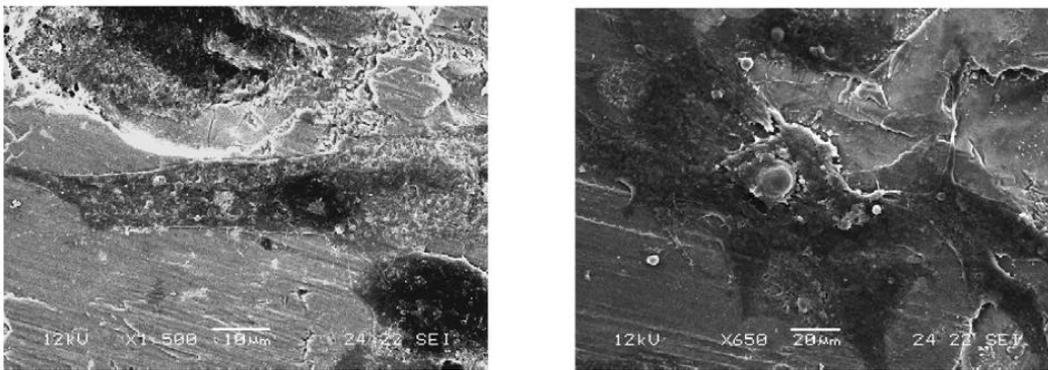


Figura 4.6 Interface entre as regiões sem modificação e modificada por laser de femtosegundo.

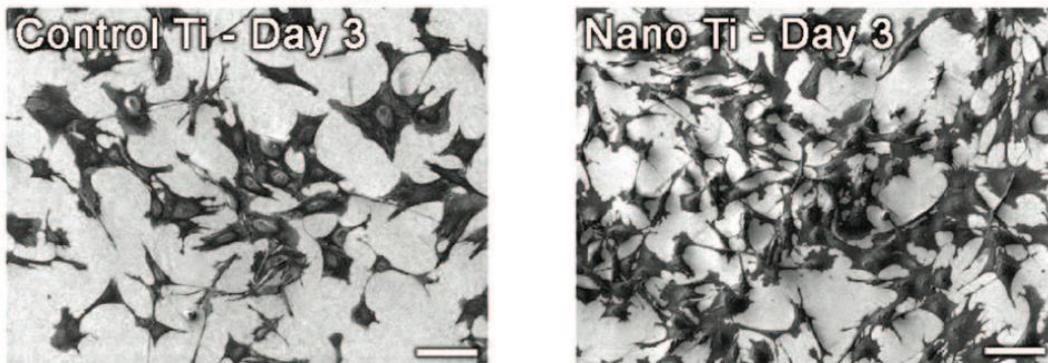
A melhora na osseointegração promovida por modificações superficiais que formam topografias em escala micrométrica já é amplamente conhecida e relatada [14,15,22,23,25,35]. Já o desenvolvimento de topografias em escala nanométrica é uma abordagem recente, porém promissora, como demonstrado pelo estudo publicado por Vetrone, Variola, Tambasco e colaboradores [13]. Eles modificaram superfícies de titânio através de diversos ataques químicos a fim de se desenvolver topografias nanoestruturadas. Diversos aspectos biológicos foram avaliados, como, por exemplo, a capacidade de crescimento celular seletivo oferecida por superfícies de topografia nanométrica. Diretamente ligado ao escopo deste trabalho, destaca-se o excelente resultado obtido nos testes de osseointegração.

Além dos ensaios mecânicos, como o do torque necessário para a retirada da prótese implantada, comumente se observa no MEV a eficiência do processo de osseointegração. A Figura 4.7 ilustra esse comportamento comparando amostras sem tratamento, modificadas por laser do tipo Nd:YAG (topografia micrométrica) e modificadas por ataque químico (topografia nanométrica).



(a) Modificação por laser do tipo Nd:YAG – topografia micrométrica [15].

A superfície sem modificação (esquerda) apresenta células de osteoblastos ainda no estágio inicial do processo, cobrindo uma pequena área e sem espalhamento. A superfície modificada por laser (direita) apresenta células de osteoblastos num estágio mais avançado de adesão e há espalhamento significativo, cobrindo uma área maior da superfície.



(b) Modificação química com H_2SO_4 / H_2O_2 – topografia nanométrica [13].

A superfície modificada (esquerda) apresenta uma maior quantidade de células e maior espalhamento. O resultado é atribuído não somente à topografia, mas também à combinação de alterações físicas e químicas promovidas pelo ataque.

Figura 4.7 Diferença de desempenho no processo de osseointegração entre amostras de controle e amostras com superfície modificada.

Contudo, a realização de ensaios biológicos é mais adequada no intuito de quantificar realmente qual a melhora na osseointegração promovida por uma superfície nanoestruturada. A osteopontina (OPN) é uma proteína

multifuncional não colágena, que está associada à adesão celular e ao crescimento de cristais de apatita; adicionalmente, se acumula em interfaces ósseas, como, por exemplo, a interface osso-implante. A Figura 4.8 apresenta resultados obtidos por Vetrone, Variola, Tambasco e colaboradores [13].

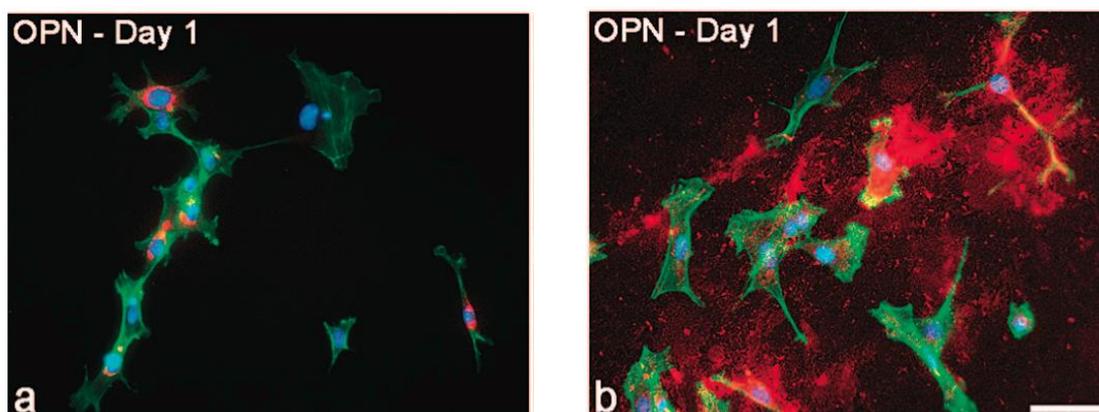


Figura 4.8 Comparação da acumulação de osteopontina entre superfícies sem modificação (esquerda) e com topografia nanométrica (direita). Imagens extraídas da referência 13.

É evidente o aumento drástico na quantidade de osteopontina acumulada pela amostra com superfície de topografia nanométrica. É razoável se esperar, portanto, que os ripples nanométricos desenvolvidos na superfície modificada por laser de femtosegundo promovam melhoras nesse sentido.

Por ter sido processado ao ar, a modificação por laser de femtosegundo induziu também a formação de uma camada de óxido superficial (Figura 4.9). Dependendo dos parâmetros utilizados no equipamento de laser, podem-se obter diferentes óxidos, como o rutilo e o anatásio. Sabe-se que a formação desses óxidos proporciona aumento na resistência à corrosão e aumenta a molhabilidade da superfície, propriedade desejada no processo de osseointegração [22,34]. A observação da seção transversal do corpo de prova por MEV mostrou que não ocorreram modificações microestruturais severas nas adjacências da superfície modificada, com exceção de uma provável dissolução de fase beta, com a formação de uma diminuta camada de

alpha-case. Entretanto, ainda que esse efeito tenha ocorrido, não excedeu um alcance de 1-2 μm .

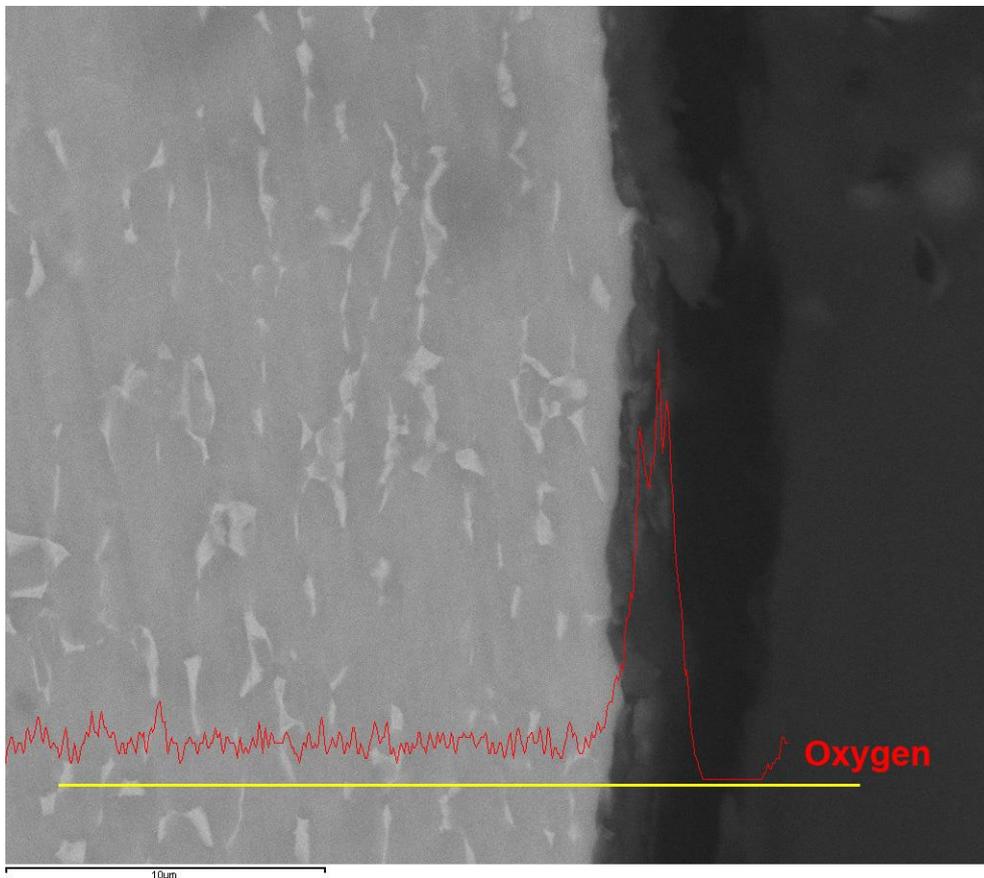


Figura 4.9 Seção transversal do corpo de prova modificado por laser de femtosegundo. Nota-se a formação de uma camada de óxido superficial e ausência de alterações microestruturais severas.

4.3 Ensaio de Fadiga

A Tabela 4.3 apresenta os resultados obtidos dos ensaios de fadiga realizados nas amostras de referência (sem modificação) e nas amostras cuja superfície foi modificada por laser de femtosegundo.

Tabela 4.3 Resultados dos ensaios de fadiga.

Corpos de prova modificados por laser de femtosegundo			Corpos de prova sem modificação superficial		
					
Tensão (MPa)	Corpo de prova	Ciclos	Tensão (MPa)	Corpo de prova	Ciclos
600	1	5000000			
650	1	5000000			
675	1	178466			
700	1	161075	700	1	5000000
	2	169412			
750	1	129903	750	1	1187103
	2	104049		2	5000000
800	1	106211	800	1	594454
	2	68799		2	2637000
	3	103051			
850	1	43401	850	1	296273
	2	55417			
			900	1	259028

Observando a Figura 4.10, que apresenta as curvas S-N construídas a partir dos dados da Tabela 4.3, a diferença de comportamento imposta pela modificação superficial por laser de femtosegundo fica evidente. Para um mesmo nível de tensão, a queda na resistência à fadiga é de aproximadamente uma ordem de grandeza, em termos da quantidade de ciclos até a fratura. Essa redução, apesar de extremamente significativa, poderia ser ainda maior, haja vista que as amostras de referência não passaram por processo de melhora do acabamento superficial, possuindo, portanto, o mesmo acabamento da chapa laminada, de aspecto grosseiro e cheio de riscos de manuseio e transporte. O limite de fadiga, ou seja, nível de tensão abaixo do qual a probabilidade de ocorrer fratura tende a zero, ficou situado ao redor de 650MPa.

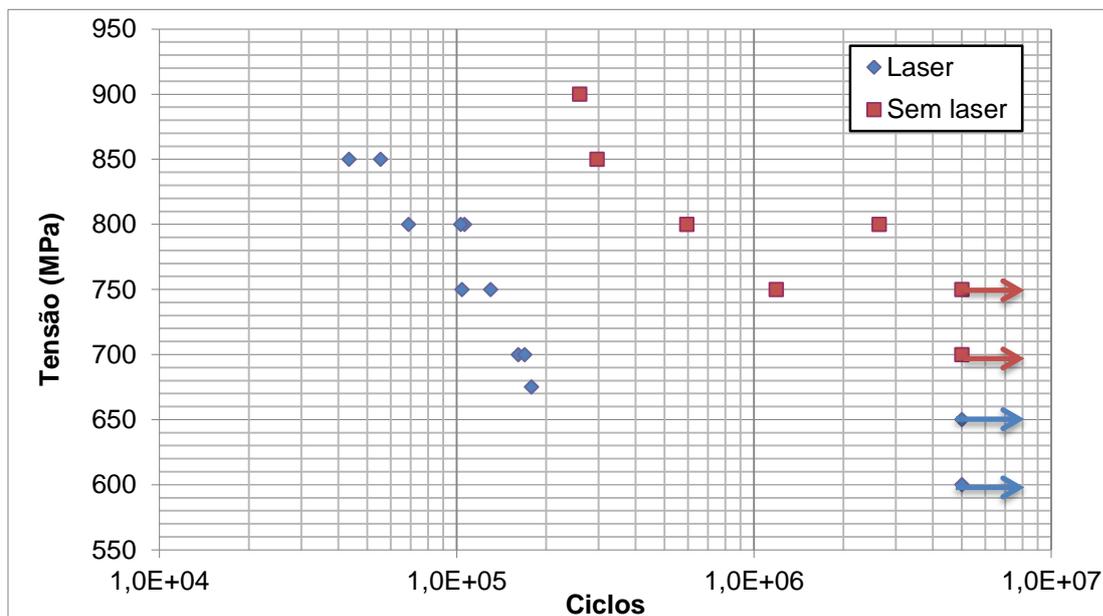


Figura 4.10 Curvas S-N obtidas para as amostras de referência e para as amostras modificadas por laser de femtosegundo.

Potomati e colaboradores (doutoranda PPG-CEM e participante do grupo de pesquisa do professor orientador deste trabalho) recentemente avaliaram a influência na resistência à fadiga da modificação superficial por laser do tipo Nd:YAG para fins biomédicos; a modificação, como mostrado na Figura 4.11, compreendeu uma helicoidal em um corpo de prova cilíndrico e os parâmetros de operação utilizados foram bem diferentes dos adotados neste trabalho, tomando como exemplo a fluência de $358\text{J}/\text{cm}^2$. Contudo, também foi notada uma queda substancial na resistência à fadiga, atribuída pelos autores à rugosidade superficial introduzida pelo laser. Os resultados citados estão contidos na tese (já defendida) e em artigos em processo de submissão.

Os valores de rugosidade determinados para as amostras avaliadas neste trabalho não justificam a significativa redução na resistência à fadiga observada, pois são equivalentes:

- Superfície sem modificação: (Ra = $0.80\ \mu\text{m}$ / Rz = $5.56\ \mu\text{m}$)
- Modificada por laser de femtosegundo: (Ra = $0.78\ \mu\text{m}$ / Rz = $6.28\ \mu\text{m}$)

onde R_a (*roughness average*) corresponde à média aritmética dos valores absolutos dos desvios do perfil em relação à linha média, sendo o parâmetro mais utilizado pela indústria e também pelos trabalhos correlatos à este. R_z corresponde à média aritmética dos cinco valores de rugosidade parcial (soma dos valores absolutos das ordenadas dos pontos de maior afastamento), sendo importante por descrever pontos com possivelmente maior efeito de entalhe.

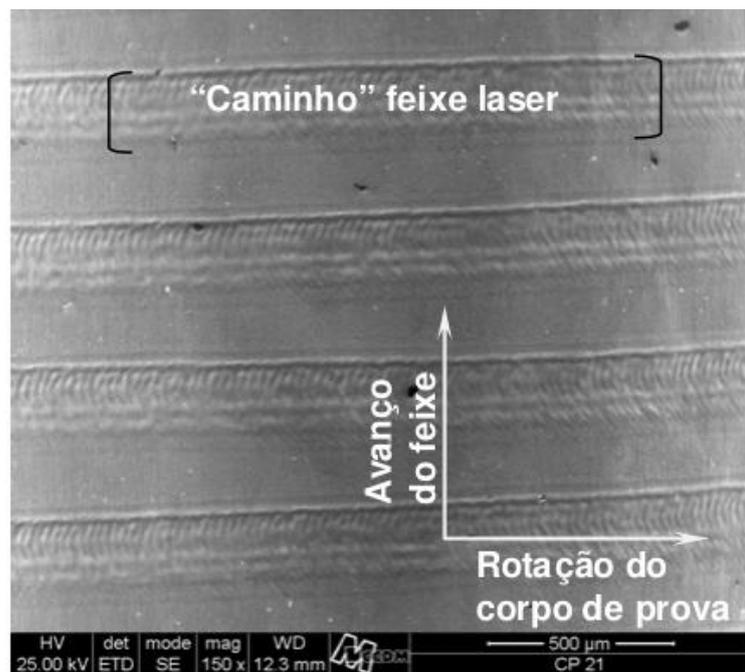


Figura 4.11 Corpo de prova modificado por laser do tipo Nd:YAG utilizado por Potomati e colaboradores.

Todos os corpos de prova de referência (sem modificação) apresentaram nucleação da trinca de fadiga na aresta, como mostrado pela Figura 4.12, representativa dessa condição. Esse comportamento é previsível, pois na flexão engastada a tensão no fibramento superior é a mesma para uma dada seção, e o efeito concentrador de tensão devido à geometria da aresta foi suficiente para induzir a nucleação da trinca de fadiga.

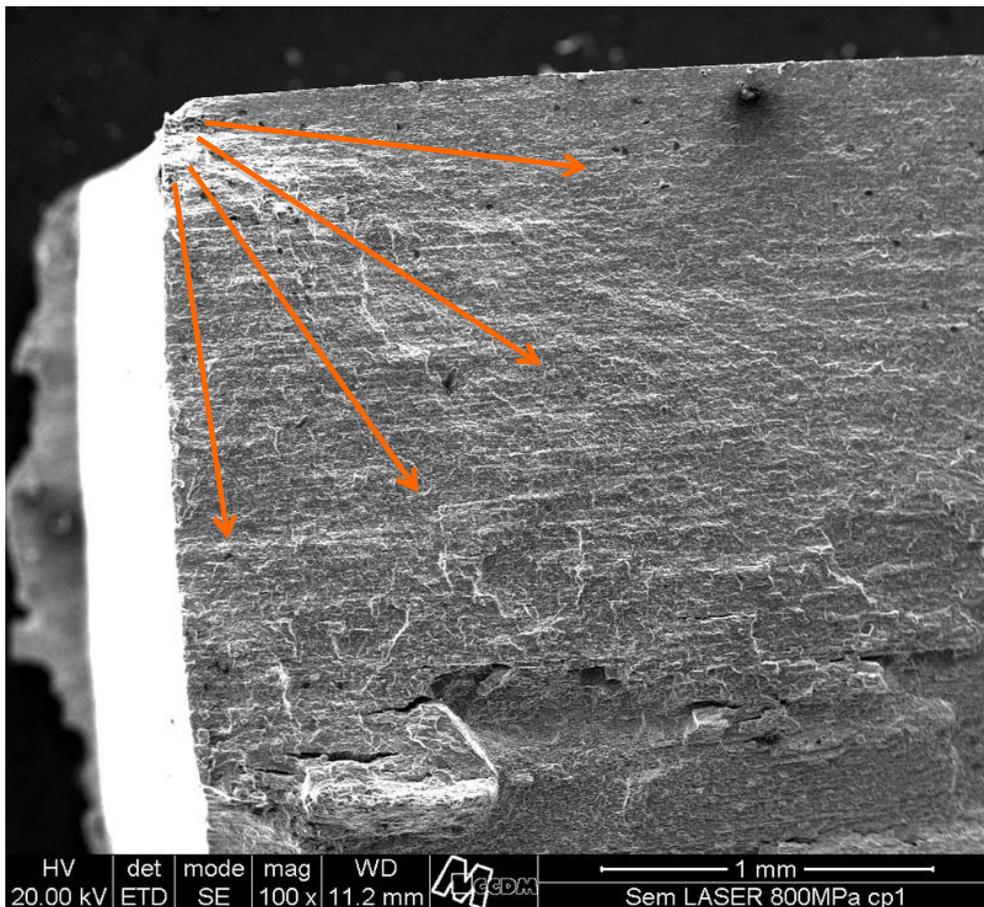


Figura 4.12 Corpo de prova sem modificação – nucleação da trinca de fadiga na aresta.

Todos os corpos de prova com modificação superficial por laser de femtosegundo apresentaram nucleação da trinca de fadiga no terço médio da largura, ou seja, aproximadamente no centro da região modificada, como ilustrado pela Figura 4.13. Essa constatação é essencial na análise dos resultados, pois indica uma predominância do efeito do laser sobre os efeitos concentradores de tensão relacionados à geometria retangular (aresta) e ao acabamento superficial grosseiro da chapa laminada.

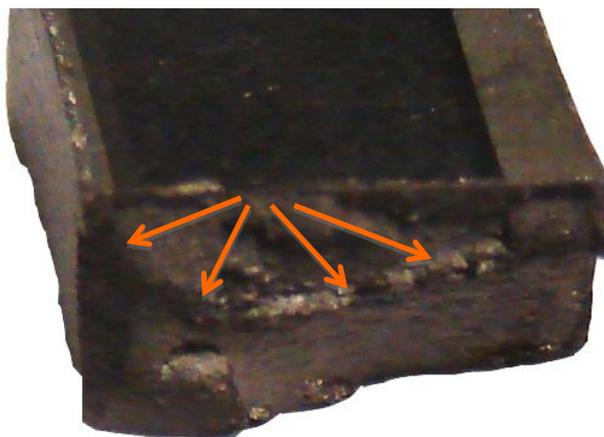


Figura 4.13 Corpo de prova modificado por laser de femtosegundo – nucleação da trinca de fadiga na região modificada.

Observando superfície de fratura no MEV, nota-se que a nucleação da trinca de fadiga ocorreu em um pequeno intervalo que compreende dezenas de microcolunas, e não de modo concentrado, como deveria ocorrer, por exemplo, em um defeito ou entalhe concentrador de tensão.

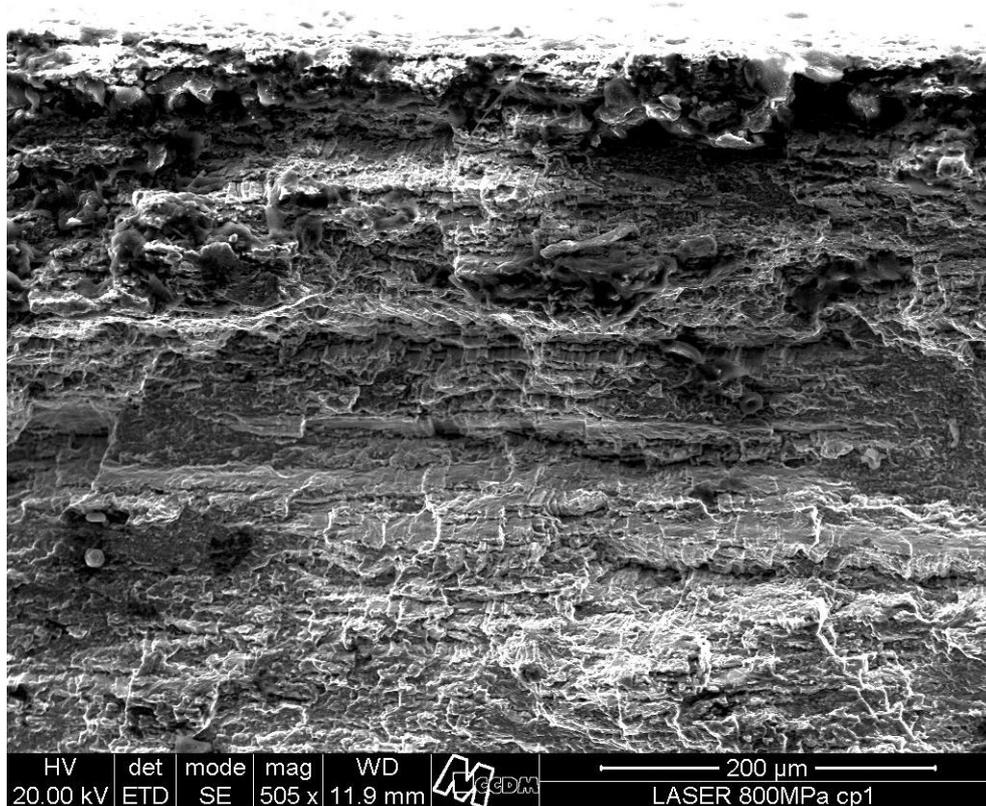


Figura 4.14 Região de nucleação da trinca de fadiga.

Ampliando mais ainda a região de nucleação (Figura 4.15), percebe-se uma espécie de destacamento da camada modificada, cujo aspecto é diferente do perfil plano normalmente esperado para uma trinca de fadiga. Essa observação sugere uma diferente condição metalúrgica da camada modificada e também indica uma profundidade afetada pelo aporte térmico do laser. Há possibilidade, inclusive, da nucleação da trinca ter ocorrido sub-superficialmente.

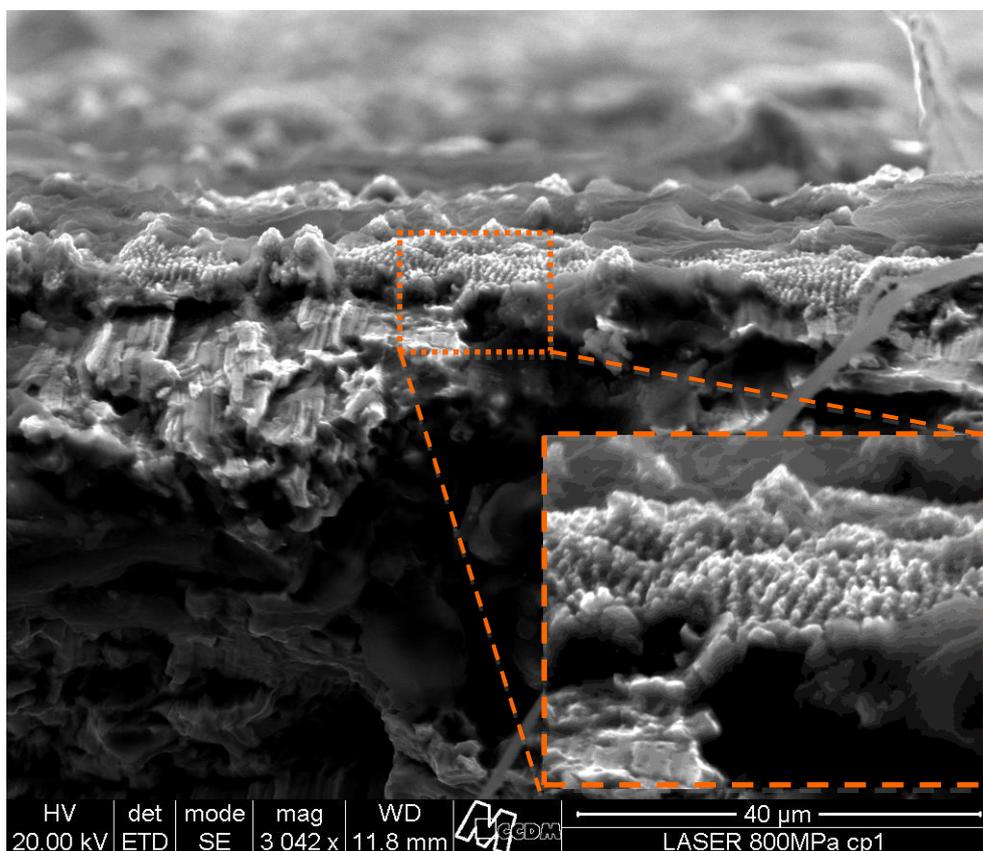


Figura 4.15 Destacamento da camada modificada na região de nucleação da trinca de fadiga.

Em uma superfície fundida por laser, a região adjacente ao material fundido será afetada termicamente e experimentará uma deformação plástica caracterizada por um fluxo não uniforme, que tem como consequência o desenvolvimento de tensões residuais. Durante o resfriamento, a região fundida começará a se solidificar a partir da interface sólido-líquido em direção ao centro da pista modificada por laser, havendo também uma fina camada

superficial que solidificou com extração de calor por radiação com o meio. A contração que ocorre durante o resfriamento induz tensões trativas que, quando ultrapassam o limite de escoamento do material adjacente, provocam deformação plástica [45]. É razoável se esperar então a presença de tensões residuais trativas nos corpos de prova modificados por laser de femtosegundo, haja vista que houve fusão superficial.

Apesar dos parâmetros de operação diferentes e do aporte térmico bem mais intenso, as considerações feitas por Robinson e colaboradores [40] parecem compatíveis com os resultados observados neste trabalho, sobretudo pelo fato da nucleação da trinca de fadiga ter ocorrido no terço médio da região modificada, justamente o segmento indicado por Robinson e colaboradores como sendo o exposto ao maior patamar de tensões residuais trativas quando se trata de trilhas adjacentes modificadas por laser (Figura 2.17).

Considerando todas as evidências observadas e o mecanismo de fusão superficial pode-se, portanto, atribuir a significativa queda na resistência à fadiga dos corpos de prova modificados por laser de femtosegundo predominantemente à presença de tensões residuais trativas desenvolvidas durante a solidificação da camada fundida.

Apesar desse estudo ser inicial e não ter englobado outras topografias possíveis de serem obtidas pelo laser de femtosegundo, os resultados mostram inequivocamente que a modificação superficial por esse processo, apesar de reconhecidamente melhorar a osseointegração, terá como efeito associado uma diminuição da vida em fadiga do componente. Isso não significa que o processo deve ser excluído na fabricação desses componentes, mas, sim, que no projeto dos mesmos, quando sujeitos a tensões cíclicas, a região modificada deverá permanecer restrita aos locais de menor nível de tensões. Com um projeto adequado, será possível aproveitar todos os benefícios que o processo fornece para a osseointegração, sem comprometer a integridade estrutural do componente.

5 CONCLUSÕES

Nas condições de operação adotadas para o equipamento, a modificação superficial da liga Ti-6Al-4V por laser de femtosegundo desenvolveu uma topografia bimodal, de ótima regularidade e composta por microcolunas micrométricas cobertas por *ripples*, cuja periodicidade é de aproximadamente 700nm.

Houve uma queda substancial na resistência à fadiga das amostras modificadas por laser de femtosegundo. Em termos de número de ciclos até a fratura, a redução foi de aproximadamente uma ordem de grandeza, para um mesmo nível de tensão.

Todas as amostras de referência apresentaram nucleação da trinca de fadiga na aresta do corpo de prova (seção transversal retangular). Todas as amostras modificadas por laser de femtosegundo apresentaram nucleação da fratura de fadiga na região modificada.

A análise dos resultados indicou que a redução na resistência à fadiga das amostras modificadas por laser de femtosegundo deve-se predominantemente à presença de tensões residuais trativas desenvolvidas durante a solidificação da camada fundida, haja vista que as rugosidades das amostras modificadas e de referência são equivalentes.

6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Realizar um amplo estudo de resistência à fadiga de amostras modificadas superficialmente por laser de femtosegundo, variando parâmetros do equipamento de modo a se obter diferentes topografias.

Considerando a tendência à indução de tensões residuais trativas do mecanismo de solidificação, orientar a seleção dos parâmetros do equipamento a fim de se desenvolver uma topografia constituída somente por *ripples*. Nesse caso, é particularmente interessante uma redução da rugosidade superficial antes da modificação por laser.

Modificar por laser de femtosegundo a superfície de implantes ortopédicos comerciais, exclusivamente em regiões cuja solicitação seja inferior aos valores críticos determinados nos estudos iniciais, caso deste trabalho. Submeter esses implantes a ensaios de fadiga normalizados a fim de se comparar o desempenho com o de componentes não modificados, estabelecendo também uma representatividade para os estudos iniciais na predição do comportamento do produto final.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SOARES, G. A. Biomateriais. In: Fórum de Biotecnologia Biomateriais, Dezembro, 2005, Rio de Janeiro.
- [2] ANVISA – Gerência Geral de Regulamentação Econômica e Monitoramento de Mercado. Ortopédicos. In: Fórum de Biotecnologia Biomateriais, Dezembro, 2005, Rio de Janeiro.
- [3] ANVISA – Gerência Geral de Regulamentação Econômica e Monitoramento de Mercado. Uso Racional de Tecnologias em Saúde: Perspectivas para o Brasil. In: Seminário Nacional de Controle de Infecção em Serviços de Saúde, Maio, 2006, Brasília.
- [4] American Academy of Orthopaedic Surgeons – Press Release: Orthopaedic Surgeon Shortage Predicted Due to Soaring Joint Replacement Procedures. Anual Meeting 2009, Las Vegas, NV , USA. Disponível em <http://www6.aaos.org/news/Pemr/releases/release.cfm?releasenum=743>
- [5] G1. 23 pessoas morrem em acidentes de moto por dia no Brasil. Disponível em <http://g1.globo.com/brasil/noticia/2010/06/23-pessoas-morrem-em-acidentes-de-moto-por-dia-no-brasil.html>. Acessado em 23 Jun. 2010.
- [6] Instituto Nacional da Propriedade Industrial – INPI. Busca de patentes acessada em 25 Jun. 2010. Disponível em http://www.inpi.gov.br/menu-esquerdo/patente/copy_of_index_html.
- [7] JONES, J. R, HENCH, L. L. **Biomaterials, artificial organs and tissue engineering**. Institute of Materials, Minerals, and Mining. Woodhead Publishing Ltd, 2005.
- [8] NIINOMI, M. Recent research and development in titanium alloys for biomedical applications and healthcare goods. **Science and Technology of Advanced Materials**, V.4, p.445-454, 2003.
- [9] NAVARRO, M., et al., Biomaterials in orthopaedics. **Journal of The Royal Society Interface**, 2008. 5(27): p. 1137-1158.
- [10] CHOIFI, M., et al., Prótese metal/metal: uma tendência?. **Revista Brasileira de Ortopedia**. Vol. 32, Nº10 – Outubro, 1997;

- [11] LEINENBACH, C., EIFLER, D. Fatigue and cyclic deformation behaviour of surface-modified titanium alloys in simulated physiological media. **Biomaterials** 27 (2006) 1200-1208.
- [12] RYAN, G.; PANDIT, A.; APATSIDIS, D. P. Fabrication methods of porous metals for use in orthopaedic applications [J]. **Biomaterials**, 2006, 27(13): 2651–2670.
- [13] VETRONE, F., VARIOLA, F.; OLIVEIRA, P. T., S.F.; et. al. Nanoscale Oxidative Patterning of Metallic Surfaces to Modulate Cell Activity and Fate, **Nano Letters**, 9, 659-665 (2009).
- [14] MIRHOSSEINI, N.; CROUSE, P. L.; SCHMIDT, M. J. J.; LI, L.; GARROD, D. Laser surface micro-texturing of Ti-6Al-4V substrates for improved cell integration. **Applied Surface Science**. v. 253, p. 7738-7743, 2007.
- [15] KHOSROSHAHI, M. E.; MAHMOODI, M.; TAVAKOLI, J. Characterization of Ti6Al4V implant surface treated by Nd:YAG laser and emery paper for orthopaedic applications. **Applied Surface Science**. v. 253, p. 8772-8781, 2007.
- [16] OLIVEIRA, V.; AUSSET, S.; VILAR, R. Surface micro/nanostructuring of titanium under stationary and non-stationary femtosecond laser irradiation, **Applied Surface Science** 255 (2009), p.7556-7560.
- [17] CALLISTER-JUNIOR, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 5.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.
- [18] GEETHA, M., et al., Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants—A review. **Progress in Materials Science**, 2008.
- [19] LUTJERING, G.; WILLIAMS, J.C. **Titanium**, Second Edition, New York, Ed. Springer, cap. 2, 2002.
- [20] LONG, M.; RACK, H. J. Titanium alloys in total joint replacement – a materials science perspective. **Biomaterials**. v. 19, p. 1621-1639. 1998.
- [21] BAUER, T. W.; SCHILS, J. The pathology of total joint arthroplasty – I Mechanisms of implant fixation. **Skeletal Radiol**. n. 28, p.423-432. 1999.

- [22] LIU, X.; CHU, P. K.; DING, C. Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. **Materials Science and Engineering**. v. 47R, p. 49-121, 2004.
- [23] KURELLA, A.; DAHOTRE, N. B. Surface modification for bioimplants: the role of laser surface engineering. **Biomaterials Applications** 20 (2005), pp. 5–50.
- [24] FILHO, E.A.; FRAGA, A.F; et al. Influência do espaçamento do feixe de laser Nd:YAG na obtenção de óxidos e nitretos na superfície do titânio em pressão atmosférica. **Revista Matéria**, v.14, n.2, PP. 787-794, 2009.
- [25] LAWRENCE, J.; HAO, L.; CHEW, H. R. On the correlation between Nd:YAG laser-induced wettability characteristics modification and osteoblast cell bioactivity on a titanium alloy. **Surface and Coatings Technology**. v. 200, p.5581-5589, 2006.
- [26] OLIVEIRA, V.; CUNHA, A.; VILAR, R. Multi-scaled femtosecond laser structuring of stationary titanium surfaces. **Journal of optoelectronic and advanced materials**, v.12, n.3, p. 654-658, 2010.
- [27] PASCHOTTA, R. **Encyclopedia of Laser Physics and Technology**. Acessado em 30 Jul. 2010. Versão integral disponível em <http://www.rp-photonics.com/encyclopedia.html>.
- [28] SILVA, P.S.C.P. **Comportamento mecânico e fratura de componentes e estruturas metálicas**. Apostila didática. Universidade Federal do Paraná, 1999.
- [29] LOPES, L. C. R.; GODEFROID, L. B. **Fadiga e Fratura de Materiais Metálicos: Aplicação para Componentes Estruturais Soldados**. ABM, 1996.
- [30] ASM International. **Metals Handbook, Vol. 19: Fatigue and Fracture**, 10th ed., American Society for Metals, Metals Park, OH, 1996.
- [31] ASM International. **Metals Handbook, Vol. 8: Mechanical Testing and Evaluation**, American Society for Metals, Vol.8, 2000.
- [32] APACHITEI, I. et al. Fatigue Response of Porous Coated Titanium Biomedical Alloys. **Scripta Materialia**, n.61, p.113-116, 2009.

- [33] YUE, S.; PILLIAR, R. M.; WEATHERLY, G.C. The fatigue strength of porous-coated Ti-6%Al-4%V implant alloy. **Journal of Biomedical Materials Research**. v. 18, p.1043-1058, 1984.
- [34] YANG, B.; UCHIDA, M.; KIM, H. M.; ZHANG, X.; KOKUBO, T. Preparation of bioactive titanium metal via anodic oxidation treatment. **Biomaterials** 25 (2004) 1003.
- [35] FASASY. A.Y. et al. Nano-second UV laser processed micro-grooves on Ti6Al4V for biomedical applications. **Materials Science and Engineering**, C 29 (2009) 5–13.
- [36] BAUER, T. W.; SCHILS, J. The pathology of total joint arthroplasty – II Mechanisms of implant failure. **Skeletal Radiol**. n. 28, p 483-497. 1999.
- [37] RYD, L.; ALBREKTSSON, B.E.; CARLSSON, L.; et al. (1995). Roentgen stereophotogrammetric analysis as a predictor of mechanical loosening of knee prostheses. **Journal of Bone and Joint Surgery (Br)** 77:3 , p. 377-383.
- [38] PAZOS, L.; CORENGIA, P.; SVOBODA, H. Effect of surface treatments on the fatigue life of titanium for biomedical applications. **Journal of the mechanical behavior of biomedical materials** 3, p.416-424. 2010.
- [39] FLECK, C.; EIFLER, D. Corrosion, fatigue and corrosion fatigue behavior of metal implants materials, especially titanium alloys. **International Journal of Fatigue** 32, p.929-935. 2010.
- [40] ROBINSON, J. M.; VAN BRUSSEL, B. A.; DE HOSSON, TH. M.; REED, R. C. X-Ray measurement of residual stresses in LASER surface melted Ti-6Al-4V alloy. **Materials Science and Engineering**, A208, p.143-147. 1996.
- [41] ASTM INTERNATIONAL. **ASTM F136 - 11** Standard Specification for Wrought Titanium-6 Aluminum-4 Vanadium ELI (Extra Low Interstitial) Alloy for Surgical Implant Applications (UNS R56401).
- [42] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR ISO 5832-3:1997** Implantes para cirurgias – materiais metálicos / Parte 3: liga conformada de titânio 6-alumínio 4-vanádio.
- [43] NAYAK, B.K.; GUPTA, M.C.; KOLASINSKI, K.W. Formation of nano-

- textured conical microstructures in titanium metal surface by femtosecond laser irradiation, **Applied Physics A**, Volume 90, Issue 3, p.399-402.
- [44] TSUKAMOTO, M.; ASUKA, K.; NAKANO, H.; HASHIDA, M.; KATTO, M.; ABE, N.; FUJITA, M.; Periodic microstructures produced by femtosecond laser irradiation on titanium plate, **Vacuum 80** (2006), p. 1346-1350.
- [45] VAN BRUSSEL, B.A; NOORDHUIS, J.; DE HOSSON, TH.M. Reduction of the tensile stress state in laser treated materials, **Scripta Metallurgica et Materialia**, Vol. 25 (1991), p.1719-1724.