

**ESTUDO DO REVESTIMENTO DE HIDROXIAPATITA
DEPOSITADO POR ASPERSÃO TÉRMICA NA LIGA Ti6Al7Nb
PARA APLICAÇÃO ODONTOLÓGICA¹.**

VALERETO, I. C. L.²

LIMA, R. S.³

BERGMANN, C. P.⁴

ZAVAGLIA, C. A. C.⁵

RESUMO

A técnica *plasma spray* pode ser usada para produzir comercialmente revestimentos biocerâmicos na área biomédica. A aspersão térmica é um assunto recente nesta área, sendo muito complexo e com muitas variáveis; algumas não dominadas totalmente.

O revestimento foi realizado por *plasma spray*, com pó de hidroxiapatita sobre a liga biomédica Ti6Al7Nb. Durante o revestimento houve uma queima dos aglomerantes poliméricos contidos na hidroxiapatita, o que ocasionou um escurecimento na camada depositada. Posteriormente, fez-se um tratamento térmico para recuperar a cor natural da hidroxiapatita.

Neste trabalho foram realizadas análises para verificar a viabilidade desse tratamento térmico. A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi usada para verificar a adesão do revestimento no substrato. A caracterização qualitativa do revestimento no substrato foi realizada pela análise EDS (Energy-Dispersive X-ray Spectrometer), observando-se que não houve alteração significativa da composição química no revestimento.

A Difração de Raios-X foi realizada para verificar se houve alteração na cristalinidade do revestimento antes e depois do tratamento térmico. A Fluorescência de Raios-X foi feita para caracterizar quantitativamente o revestimento antes e após tratamento térmico.

Palavras-Chave: aspersão-térmica, revestimento biomédico e raios-X.

¹Trabalho apresentado no 2º Congresso Internacional de Tecnologia Metalúrgica e de Materiais

²Engenhaira Química Mestra e doutoranda-IPEN/USP - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Travessa R. 400 Cidade Universitária-São Paulo-SP-Brasil - CEP.: 05508-900 - E-mail iclvaler@usp.br

³Físico e Mestre - UFRGS-Univ. Fed. do Rio Grande do Sul.

⁴Professor, Doutor e Pesquisador em Engenharia de Materiais UFRGS-Univ. Fed. do Rio Grande do Sul

⁵Professora, Doutora e Pesquisadora do Departamento de Engenharia de Materiais da Univ. Est. de Campinas(Unicamp) - SP

INTRODUÇÃO

Aspersão térmica é uma técnica de deposição de revestimento que teve início na primeira década do século XX SMITH & NOVAK (1991) e que atualmente está sendo muito difundida nos países tecnologicamente avançados e pouco conhecida no Brasil.

Este processo consiste em um material (metal, cerâmica, polímero ou composto) que sob a forma de pulverização de pequenas gotas é depositado sobre uma superfície previamente preparada (substrato). Inicialmente este material pode ser encontrado na forma de pó, fio ou vareta e será alimentado em uma pistola de aspersão que possui uma fonte de calor que depende do tipo de equipamento. Esta fonte de calor tem a função de fundir o material a ser depositado, cuja origem pode ser por combustão de gases, arco elétrico ou plasma. Os gases do plasma, ar comprimido ou os gases de combustão aceleram as partículas do material fundido e/ou semi-fundido contra a superfície do substrato. As partículas ao saírem da pistola irão atingir a superfície do substrato em um estado altamente energético, arrefecendo e aderindo a esta superfície formando o revestimento. A espessura da camada é variável dependendo da sua aplicação. As ligações entre o material depositado por aspersão e o substrato podem ser mecânicas, metalúrgicas, químicas ou uma combinação delas.

Em alguns casos há a necessidade de um tratamento térmico adicional para aumentar a força de ligação por difusão ou reação química entre o material aspergido e o substrato.

A densidade do material aspergido depende do tipo de material, do método e do procedimento de aspersão. Suas propriedades podem depender da densidade, da coesão das partículas depositadas, da adesão ao substrato e entre outros.

A aspersão térmica pode ser usada como barreira térmica, restauração dimensional, proteção contra o desgaste, proteção contra a corrosão, obtenção de superfícies com propriedades elétricas especiais, revestimentos lubrificantes, implantes médicos e revestimentos decorativos.

Devido à complexidade do processo de aspersão, existe um grande número de parâmetros de processamento os quais precisam ser controlados para se obter os revestimentos com as propriedades desejadas e somente um número limitado destes podem ser controlados com exatidão. Os parâmetros podem ser analisados sob o ponto de vista do substrato, do material a ser aspergido e do equipamento de aspersão. Geralmente apenas as condições do substrato, a natureza física do pó e as variáveis do equipamento podem ser reguladas LIMA (1995).

Existem vários processos de aspersão térmica, entre os quais se destacam oxi-acetileno (*flame-spray*), arco elétrico, detonação, *plasma-spray* e hipersônico (HVOF).

A principal característica dos processos de aspersão térmica é a origem da sua fonte de calor. No caso da aspersão térmica por *plasma-spray*, sua fonte de calor tem origem na reação de gases altamente energéticos. É uma técnica na qual um arco elétrico de corrente contínua é formado entre dois eletrodos, enquanto que um fluxo de gases passa através desse arco. Um gás inerte, geralmente o argônio, mistura-se com o gás hidrogênio e esse fluxo passa através do espaço entre os eletrodos e é ionizado para formar um plasma HERMAN (1988). Em uma pistola plasma a temperatura pode atingir 15000 °C. A temperatura do plasma diminui rapidamente em função da

distância. por exemplo, dentro do arco são encontrados valores de 15000 °C, enquanto que 60 mm fora do mesmo as temperaturas estão na faixa de 1093 a 1649 °C. A tecnologia do plasma geralmente usa os gases como Ar, N₂, H₂ ou mistura deles os quais serão levados ao estado plasma através de um arco elétrico. Este estado manifesta-se como um gás incandescente e freqüentemente é chamado de chama de plasma, tocha de plasma ou jato de plasma. O estado de plasma está sempre associado a altas temperaturas, dependendo do gás usado como plasma pode-se chegar a temperatura de até 39727 °C JAMES (1987). Embora as temperaturas do arco de plasma sejam elevadas, as temperaturas de aplicação são relativamente baixas. Isso possibilita a aplicação de revestimentos por plasma até sobre materiais poliméricos.

Um pó metálico, cerâmico ou polimérico, suspenso num gás de arraste, é alimentado ao plasma depositando-se na superfície do substrato.

Técnicas apropriadas de resfriamento mantém a superfície a ser revestida por volta de 100 a 150°C, embora a temperatura das partículas seja mais alta.

O processo de revestimento por plasma é bastante versátil e quase todos os materiais, que possam ser obtidos na forma de pó, que não se decomponham e nem sublimem quando aquecidos, podem ser aplicados em equipamentos convencionais.

A espessura das camadas depositadas podem variar de poucos micrômetros a alguns milímetros, atingindo a ordem de centímetros em casos especiais LIMA (1995). A aplicação de uma camada relativamente fina, isto é, entre 0,2-0,4 mm de espessura de um material cerâmico (por exemplo Al₂O₃) sobre uma superfície metálica, já é suficiente para alterar significativamente a sua resistência ao desgaste e à corrosão.

Devido ao seu caráter relativamente descontínuo, essa região interfacial é muito complexa e não é apenas difícil de estudar, mas também exerce maior influência no comportamento dos materiais, determinando sua utilidade em várias aplicações.

A adesão é uma propriedade macroscópica e microscópica que depende das interações ao longo da interface (ligações mecânicas, químicas) e tensões locais.

O modo de fratura depende do tipo de tensão a que a região interfacial é submetida. Tensões típicas encontradas em amostras em serviço, podem ser resultantes de carregamento mecânico (tensão, cisalhamento e fadiga), variação térmica (ciclos de temperatura) e meio químico (corrosão); assim, o modo de fratura pode ser determinado pelo meio, propriedades químicas, eletroquímicas, defeitos morfológicos da região interfacial e a forma como as tensões externas são aplicadas.

O tipo de região interfacial formada durante a deposição depende da morfologia da superfície do substrato, contaminação, interações químicas, energia necessária durante a formação da interface e o comportamento de nucleação dos grãos depositados.

A interface mecânica é caracterizada pelo entrelaçamento do filme cerâmico com a rugosidade de superfície do substrato metálico.

A resistência dessa superfície dependerá das propriedades mecânicas dos materiais.

Pode-se provocar rugosidade ou porosidade sobre a superfície metálica para aumentar o entrelaçamento interfacial.

Os fatores que mais fortemente influenciam o comportamento mecânico do revestimento são: microestrutura, impurezas incorporadas e tensões internas. Todos esses dependem dos parâmetros de deposição TOYA (1991).

A técnica *plasma-spray* utiliza β -fosfato tricálcio (β -TCP) como material de partida. O β -TCP transforma-se em α -TCP pelo calor do plasma. Após o revestimento, o α -TCP se transforma em hidroxiapatita LeGEROS (1991).

Essa técnica é usada para revestir uma superfície metálica com partículas cerâmicas, através de uma aspersão térmica e como fonte de calor o plasma. A espessura final do revestimento, em implantes odontológicos, geralmente esta em torno de 20-30 μm SCHROEDER et al. (1994).

As partículas de hidroxiapatita são fundidas e aderem-se ao metal. A taxa alta de fusão resulta em uma melhor aderência entre metal e hidroxiapatita.

O sucesso no uso do revestimento da hidroxiapatita por *plasma-spray* em implantes de liga de Ti, requer uma forte aderência da cerâmica ao metal FILIAGGI (1991).

MATERIAIS E MÉTODOS

Os pós aplicados em revestimentos são comercialmente preparados e especificados para a aspersão térmica; estes devem apresentar características especiais destacando-se, por exemplo, considerável fluidez e um controle rígido na distribuição de partícula.

O pó empregado neste trabalho foi a hidroxiapatita (HA) da F.J. BRODMANN 2015M-1 com tamanho de partículas na faixa de -140/+325 mesh (44-111 μm). Esse pó foi preparado especificamente para a comercialização de aspersão térmica em biomateriais.

A liga Ti6Al7Nb usada como substrato foi obtida de tarugo metálico, IMI Titanium Limited-England; liga forjada e denominada comercialmente como IMI-367.

Os substratos foram jateados com partículas de alumina (Al_2O_3) na faixa de 2mm até 38 μm e 75 psi. Este jateamento é necessário para dar rugosidade no substrato e conseqüentemente maior adesão ao revestimento.

Após o jateamento realizou-se a aspersão térmica por chama de plasma (*plasma-spray*) usando argônio pré aquecido e depois hidrogênio como combustível primário e nitrogênio como carregador de gás. O equipamento utilizado para a produção dos revestimentos foi a pistola de aspersão por plasma MILLER, modelo SG100.

O pó foi levado à estufa a 40 °C por 24 horas para perda da umidade e maior fluidez. No processo de deposição o substrato era inicialmente pré aquecido por 30 segundos para apresentar uma dilatação inicial e diminuir o choque térmico. A pistola foi operada manualmente com movimentos de translação longitudinal ao comprimento do substrato e perpendicular em relação ao solo. O tempo de deposição foi de 30 segundos para o pré aquecimento do substrato e de 2,0 minutos para o revestimento.

patamares foi aberto e verificado se houve alteração na coloração da amostra; manteve-se por 20 minutos nos respectivos patamares e novamente foi verificado se houve alteração da coloração da mesma.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os revestimentos obtidos com pós de hidroxiapatita (HA) mostraram-se de fácil aspersão com a técnica *plasma-spray*, conforme pode ser verificado, no implante, na Figura 1. Na Figura 2 pode ser observado que o implante ficou totalmente revestido e a rosca do implante foi revestida e manteve a forma.

Os espectros das microanálises do pó de HA e da liga Ti6Al7Nb revestida por HA podem ser observados nas Figuras 3 e 4, respectivamente. Esta análise permite a determinação qualitativa dos elementos químicos. Os picos de maiores intensidades do pó de HA e da mostra revestida são dos elementos cálcio seguido do fósforo, e os de menores intensidades são dos elementos carbono e oxigênio. Este aparelho não detecta o hidrogênio. No espectro do pó de HA ocorreu o aparecimento do elemento magnésio e traços de zinco; conforme pode ser observado na Figura 3. O elemento magnésio não é tóxico e pode aparecer em pós de HA. Nesses espectros não foram detectados elementos tóxicos.

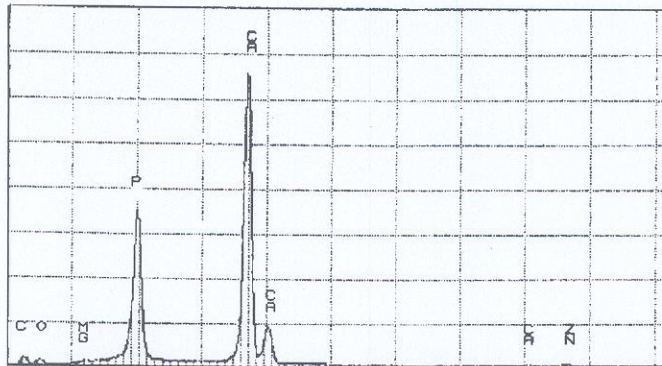


Figura 3 - Espectro da microanálise por EDS do pó de hidroxiapatita.

Durante a deposição, não foi utilizado nenhum dispositivo especial de refrigeração do sistema revestimento/substrato, ou seja, o resfriamento do sistema se dava unicamente por perda de calor para o meio atmosférico. Ao término de cada deposição, o sistema revestimento/substrato era deixado resfriar à temperatura ambiente.

A tabela I apresenta os parâmetros do processo utilizados nessa aspersão térmica com os seus respectivos valores.

PARÂMETROS DE REVESTIMENTO	VALORES
Distância de projeção	75 (mm)
Tensão	37 (Volts)
Corrente	800 (Ampéres)
Pressão de argônio	50 (psi)
Pressão de hidrogênio	15 (psi)
Pressão de nitrogênio	40 (psi)
Fluxo de Ar	82 (scfh)
Fluxo de hidrogênio	8,5 (scfh)
Taxa de alimentação do pó	2,0(rpm)
Granulometria do pó	-140/+325(mesh)
Granulometria do pó	44-111 μ m

Tabela I - Parâmetros utilizados pelo processo de aspersão térmica (*plasma-spray*).

A análise microestrutural foi realizada por microscopia eletrônica de varredura para verificar a distribuição espacial da porosidade, o grau de uniformidade microestrutural e a adesão da camada revestida.

A microanálise qualitativa foi realizada por microsonda EDS (Energy-Dispersive Spectrometer), para identificar qualitativamente os elementos químicos presentes no pó de hidroxiapatita e na liga Ti6Al7Nb revestida com HA.

As análises de microestrutura e microanálise qualitativa foram realizadas através dos equipamentos da marca JEOL, modelo JXA-840A.

A estrutura cristalina da hidroxiapatita e da liga Ti6Al7Nb revestida com hidroxiapatita com e sem tratamento térmico foram determinadas por um difratômetro RIGAKU modelo RINT 2000 com radiação da linha $K\alpha$ do Cobre ($Cu K\alpha \rightarrow \lambda = 1,5406 \text{ \AA}$).

A análise quantitativa por fluorescência de raios-X pela técnica de dispersão de comprimento de onda (WD-XRF) foi realizada, por um RIGAKU modelo RIX 3000 com tubo de Ródio (Rh); para proporcionar a porcentagem em massa (peso) dos elementos químicos presentes nas amostras de pó de hidroxiapatita e da liga de Ti6Al7Nb revestida por HA com e sem tratamento térmico.

O tratamento térmico foi realizado em um forno EDG, modelo FC-2 durante 1 hora e 40 minutos, com fluxo contínuo de O_2 e as temperaturas foram elevadas aos patamares de 200°C, 400 °C e 600°C. O forno ao atingir as temperaturas dos

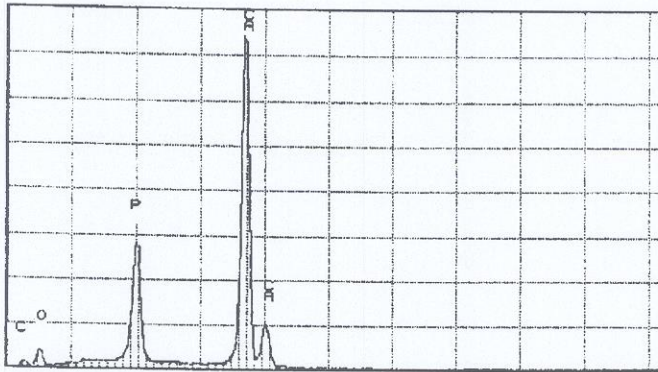


Figura 4 - Espectro da microanálise por EDS da liga Ti6Al7Nb revestida com hidroxiapatita.

As micrografias do material revestido por HA estão representadas nas Figuras 5 e 6. Nestas micrografias é possível observar que a maioria das partículas de HA se fundiram totalmente ou parcialmente durante o processo de aspensão térmica. Com a superfície inicialmente do substrato estava rugosa, o espalhamento das partículas não é uniforme. Isso vai se repetindo nas camadas posteriores, por isso as lamelas vistas (de cima) parecem bastante irregulares.

Nas Figuras 7 e 8 podem ser verificadas a adesão do revestimento de HA sobre o substrato (Ti6Al7Nb), a primeira camada depositada está mais sinterizada e nas demais camadas nem todas sofreram a mesma edificação. Os limites entre a camada revestida e o substrato são visíveis e na Figura 8 pode-se observar as gotas achatadas e o arrancamento de partículas provavelmente devido ao corte e ao polimento; etapas necessárias na preparação do material para a microscopia eletrônica de varredura (MEV). A parte superior dessas Figuras apresentam o material de embutimento (baquelite).

Os espectros de difração de raios-X do pó de HA e da liga Ti6Al7Nb revestida por HA sem e com tratamento térmico estão apresentados na Figura 9. Estes apresentaram resultados bastante significativos. O espectro A, da liga Ti6Al7Nb revestida por HA com tratamento térmico e o espectro B, da liga Ti6Al7Nb revestida por HA sem tratamento térmico apresentam a formação de hidroxiapatita e óxido de cálcio (CaO). O espectro C apresenta somente pó de hidroxiapatita (HA). Nesses espectros sobrepostos é possível observar que a estrutura cristalina das amostras revestidas são aproximadamente semelhantes e com uma pequena alteração do grau de cristalinidade do pó de HA; uma parte da HA se decompôs transformando-se em CaO.

Trabalho: Zavaglia.

Autor: Estudo do revestimento de hidroxiapatita depositado por aspensão térmica na liga Ti6Al7Nb para aplicação odontológica.

Pag. 8

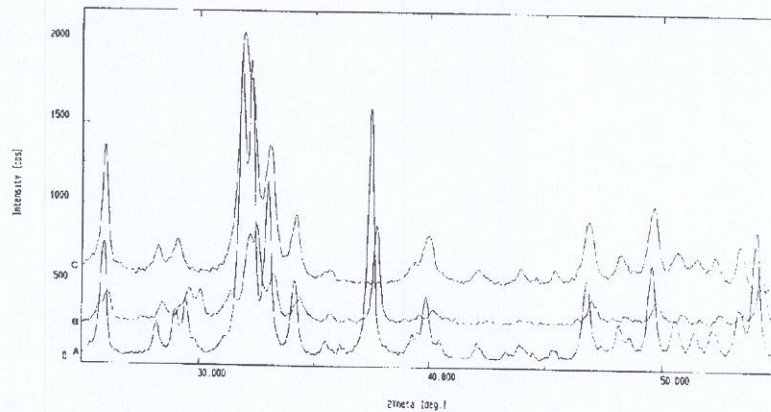


Figura 9 - Espectro de difração de raios-X. [A] liga Ti6Al7Nb revestida por HA com tratamento térmico; [B] liga Ti6Al7Nb revestida por HA sem tratamento térmico; [C] somente pó de hidroxiapatita.

A análise semiquantitativa pela técnica de fluorescência de raios-X determinou a porcentagem dos elementos químicos existente no pó de HA e nas amostras revestidas por HA com e sem tratamento térmico, conforme tabela abaixo.

Elementos Químicos	Hidroxiapatita (%)	Liga + HA Sem Tratamento Térmico (%)	Liga + HA Com Tratamento Térmico (%)
Al	0,018	0,106	0,052
Si	0,057	0,496	0,147
P	10,1	6,437	6,26
Ca	37,2	45,03	46,7
Cr	0,024	0,068	0,107
Mn	0,009	0,025	<0,010
Fe	0,019	0,046	0,049
Ni	0,011	<0,010	0,049
Nb	---	1,25	1,25
Mg	27,9	0,057	<0,010
Na	0,074	---	<0,010
S	0,05	0,057	<0,010
K	0,074	---	<0,010

Tabela II - Análise semiquantitativa pela técnica de fluorescência de raios-X do pó de HA e da liga Ti6Al7Nb revestida por HA com e sem tratamento térmico.

As amostras revestidas por HA com e sem tratamento térmico apresentam uma porcentagem aproximadamente iguais dos principais elementos que compõem a HA $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$, isto é, Ca e P. Essa amostras comparadas com o pó de HA

Trabalho: Zavaglia.

Autor: Estudo do revestimento de hidroxiapatita depositado por aspersão térmica na liga Ti6Al7Nb para aplicação odontológica.

Pag. 9

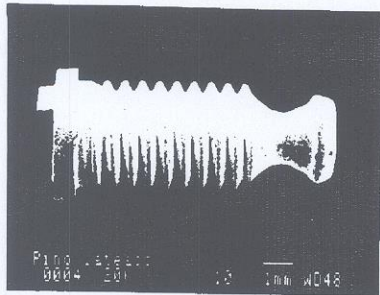


Figura 1 - Implante odontológico revestido por hidroxiapatita.

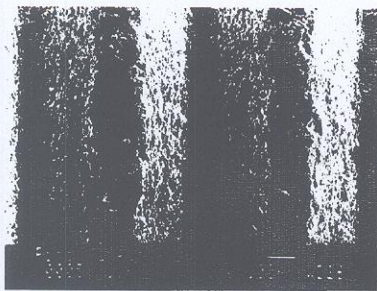


Figura 2 - Micrografia de MEV da rosca do implante odontológico revestido por hidroxiapatita.

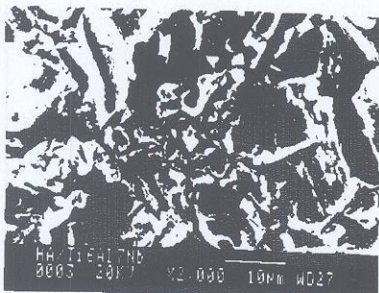


Figura 5 - Micrografia de MEV da liga Ti6Al7Nb revestida por hidroxiapatita.

Trabalho: Zavaglia.

Autor: Estudo do revestimento de hidroxiapatita depositado por aspersão térmica na liga Ti6Al7Nb para aplicação odontológica.

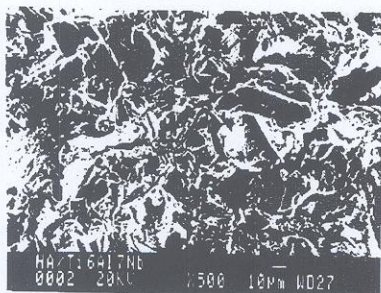


Figura 6 - Micrografia de MEV da liga Ti6Al7Nb revestida por hidroxiapatita.



Figura 7 - Micrografia de MEV da adesão da liga Ti6Al7Nb revestida por hidroxiapatita.



Figura 8 - Micrografia de MEV da adesão da liga Ti6Al7Nb revestida por hidroxiapatita.

apresentam uma porcentagem maior do elemento Ca e menor do elemento P, confirmando que ocorreu uma decomposição da HA durante a aspersão térmica.

Durante a aspersão ocorreu a formação de óxido de carbono, devido a queima de aglomerante (PVA) existente no pó de HA, ocorrendo uma alteração da cor do revestimento. A hidroxiapatita é de cor branca e o revestimento obtido possui a cor chumbo claro. No tratamento térmico conseguiu-se um reduzido clareamento do revestimento que ocorreu no início do patamar de 400 °C.

CONCLUSÕES

Neste trabalho foi usado o processo de aspersão térmica com a fonte de calor plasma para produzir revestimento de hidroxiapatita no substrato da liga Ti6Al7Nb e durante este processo obteve-se uma coloração escura, por isso, realizou-se um tratamento térmico e com isso conclui-se que:

- as microanálises permitiram verificar que se tratava de uma cerâmica de cálcio e fósforo.

- o revestimento apresentou boa adesão na interface da camada revestida sobre o substrato.

- as amostras revestidas sem e com o tratamento térmico apresentaram estruturas cristalinas semelhantes, pela análise de difração de raios-X. Nessa análise pode-se verificar que a camada produzida pelo revestimento é constituída de HA e CaO. A formação de CaO ocorre devido a aspersão e houve uma ligeira alteração com o tratamento térmico.

- a análise semiquantitativa pela técnica de fluorescência de raios-X verificou que o revestimento com tratamento térmico não é viável devido as pequenas alterações observadas e também por se tratar de um processo caro, isto é, não é viável economicamente.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor, Doutor e Pesquisador Nelson B. de Lima e a técnica Marilene M. Serna pela colaboração e interpretação na realização das análises de difração de raios-X do IPEN/CNEN-São Paulo.

À técnica Rita H. B. Jacón pela colaboração nas análises referentes a microscopia eletrônica de varredura do Laboratório de Caracterização de Materiais do Depto. de Engenharia de Materiais (DEMA) - Univ. Est. de Campinas (Unicamp).

À Mestra Vera Lúcia Ribeiro Salvador pela cooperação e concessão do Laboratório de Fluorescência de raios-X do IPEN/CNEN-São Paulo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1-FILIAGGI, M. J. Characterization of the Interface in the Plasma-Sprayed

- HA Coating/Ti6Al4V Implant System. *J Biomed Mat Res*, 25:1211-29, 1991.
- 2-HERMAN, H. Plasma-sprayed Coatings. *Scientific American*, september: 78-83, 1988.
- 3-JAMES, S. Flame and Plasma-spraying. *Supplement to Intereram*, 36(1.4.6.):1-10, 1987.
- 4-LeGEROS, R.Z. *Calcium Phosphates in Oral Biology and Medicine*. San Francisco, Calif.: Howard M. Myers, 1991.
- 5-LIMA, R.S. *Microestrutura de Aluminas Processadas por Aspersão Térmica*. Porto Alegre, 1995. Dissertação (Mestrado) - Univ. Fed. do Rio Grande do Sul.
- 6-SCHROEDER, A. SUTTER, F.; KREKELER, G. *Implantologia Dental*. São Paulo, SP.: Medicina Panamericana, 1994.
- 7-SMITH, R.W. & NOVAK, R. Advance and Applications in U.S. Thermal Spray Technology I. Technology and Materials. *Powder Metallurgy International*, 23(3):147-156, 1991.
- 8-TOYA M. Fracture Mechanics of Interface. *JSME Int. J.*, Series I 33(4), 1990.

ABSTRACT

Nowadays, the plasma spray technique is commercially used to produce bioceramic coating for the biomedical field. Thermal spray is a recently subject in this field and this technique is quite complex with many variables, not totally controlled yet.

The hydroxyapatite (HA) coating on Ti6Al7Nb alloy was carried out using the plasma spray technique. During the coating the agglomerates contained in the hydroxyapatite was burned, what caused the coating layer darkening. Lately a thermal treatment to recover the natural colour of hydroxyapatite was carried out.

In this study, some analyses were performed to verify the feasibility of the thermal treatment. A Scanning Eletron Microscopy (SEM) results show that adhesion of the hydroxyapatite coating on the substrate (Ti6Al7Nb) was observed. Energy-Dispersive X-ray Spectrometer (EDS) studies were undertaken to analyse qualitatively the samples. Qualitative chemical composition changes did not occur during the coating process. The X-Ray Diffraction results show that there was no structural changes due to the spray process and the thermal treatment. Analysis by X-ray Fluorescency technique was carried out for quantitatively characterization of the coating before and after the thermal treatment. Quantitatively chemical composition changes did not occur during the coating process.

Keywords: Plasma spraying, biomedical coating e X-ray.