

OBTENÇÃO DE MATERIAIS POROSOS DA LIGA Ti-Nb-Zr

Marco C. Bottino¹, Vinicius A. R. Henriques², Ana H. A. Bressiani¹, Jose C. Bressiani¹

¹IPEN - Instituto de Pesquisas Energeticas e Nucleares - CCTM 05508-000, São Paulo - SP, Brasil.

²AMR - Divisão de Materiais - IAE - CTA 12228-904, São Jose dos Campos - SP, Brasil.

mbottino@ipen.br

Resumo. O desenvolvimento de materiais com módulo elástico próximo ao apresentado pelas estruturas ósseas vem sendo muito pesquisado no campo de biomateriais. Dentre os materiais com maior destaque estão as ligas à base de titânio, como por exemplo a Ti-13Nb-13Zr, por apresentar excelente biocompatibilidade, ótimas propriedades de resistência mecânica e à corrosão e baixo módulo elástico. O objetivo deste estudo foi a obtenção de materiais porosos da liga Ti-Nb-Zr, via metalurgia do pó (M/P) para aplicações cirúrgicas. A partir da mistura de pós de Ti, Nb e Zr, produzidos por hidratação-desidratação, foram preparadas amostras cilíndricas por prensagem uniaxial isostática e sinterização a vácuo a 1000 °C. A análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) indicou homogeneidade microestrutural da liga com a presença das fases α e β e pequenas regiões com nióbio não dissolvido. Ainda com relação à análise por MEV, esta revelou a presença de porosidade interconectada, e em torno de 100 μm . A formação da liga Ti-Nb-Zr nas fases α e β foi confirmada por difração de raios-X. Esses resultados mostram que o processo de M/P demonstrou ser bastante atrativo para a obtenção de materiais porosos à base de Ti-Nb-Zr, promissores para aplicações como implantes.

Palavras-chave: Implantes porosos, Ligas de titânio, Metalurgia do pó, Osteointegração

1. INTRODUÇÃO

O titânio puro e suas ligas são biomateriais adotados comercialmente para a confecção das partes endósseas dos implantes dentais, por apresentarem excelentes características de biocompatibilidade, boa relação resistência mecânica/massa específica e resistência à corrosão. O bom desempenho destes materiais está relacionado sobretudo, à formação do óxido de titânio (TiO_2) na superfície (Kasemo & Lausmaa, 1985), possibilitando a interação do tecido ósseo com o implante, característica básica do fenômeno da osteointegração (Branemark et al. 1983).

De acordo com Oh et al. (2003) um dos problemas relacionados aos implantes metálicos é a diferença existente entre o módulo elástico do material (Ti-110 GPa) e o do tecido ósseo (10-30 GPa), que normalmente provoca um inadequado carregamento do osso de suporte. Este esforço, conhecido como escudo de tensão (*stress-shielding*), retarda o remodelamento e a cicatrização óssea (Moyen et al. 1978). Neste sentido, a liga Ti-13Nb-13Zr, rica em fase β , destaca-se devido à excelente resistência à corrosão, baixo módulo de elasticidade (41-80 GPa) e por conter, três dos quatro elementos metálicos (Ti, Nb, Zr, Ta) de maior biocompatibilidade (Long & Rack, 1998).

Nos últimos anos, a utilização da tecnologia de metalurgia do pó (M/P) para a obtenção de implantes de ligas de titânio, tem possibilitado a produção de materiais com baixo módulo elástico a partir da introdução de poros na estrutura do mesmo (Wen et al., 2002; Kutty et al. 2004). Visa-se desta forma, não apenas a fixação do implante pelo crescimento de tecido ósseo no interior dos poros, mas também a melhor distribuição de tensões na interface osso-implante (Schneider et al. 1989). Neste sentido, a proposta deste estudo é a obtenção de corpos porosos da liga Ti-Nb-Zr por metalurgia do pó, com aplicação em materiais de implantes dentais ou ortopédicos.

11234

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Para a obtenção da liga Ti-13Nb-13Zr foram utilizados pós de Ti, Nb e Zr produzidos pelo processo de hidretação. As etapas de obtenção dos pós e processamento da liga foram realizadas no Centro Técnico Aeroespacial (São José dos Campos-SP). A produção de pós envolveu as etapas de: obtenção de cavacos (Nb) e finos de esponja (Ti e Zr), hidrogenação e moagem. Foram utilizados pós dos hidretos dos metais visando uma redução nos custos de fabricação e maior ativação do processo de sinterização, oriunda de uma maior movimentação atômica. A obtenção desses hidretos basearam-se em parâmetros específicos para cada elemento (Henriques et al., 2003).

Foi realizada a mistura dos pós nas proporções pré-estabelecida Ti-13%Nb-13%Zr (em peso) por 15 minutos em agitador mecânico. Os pós foram prensados uniaxialmente a frio (80 MPa) em matrizes cilíndricas. As amostras foram encapsuladas a vácuo em moldes flexíveis de látex e prensadas isostaticamente a frio (300 MPa) durante 30 s. Por fim, foram sinterizadas, a 1000 °C, por 5 horas em forno a vácuo (10^{-7} torr) com taxa de aquecimento de 20 °C/min.

Após a sinterização a densidade das amostras foi determinada pelo método de Arquimedes e a análise microestrutural foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (Philips XL 30) associada à espectroscopia de energia dispersiva (EDS). A prática metalográfica envolveu as etapas de: embutimento em baquelite, lixamento na seqüência de lixas: 80, 120, 320, 400 e 600, polimento mecano-químico realizado em pano de feltro com ácido oxálico e ataque químico (Kroll) na proporção de 3 mL HF; 6 mL HNO₃; 100 mL H₂O (Boyer, 1994). A análise de difração de raios-X foi realizada para determinação das fases presentes no material. Vale ressaltar que a microscopia eletrônica de varredura é de fundamental importância no tocante a apreciação da morfologia dos poros uma vez que a determinação do tipo de porosidade servirá de parâmetro para correlação com a osteointegração em estudos futuros.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O resultado da análise de difração de raios-X, do material sinterizado, é mostrado na Fig 1. Não foram encontrados dados de difração catalogados no banco JCPDS para as fases da liga em estudo. As reflexões obtidas foram comparadas aos resultados de Schneider (2001), que identificou as fases presentes no material com base nos dados do JCPDS da fase α do Ti pois apresenta a mesma estrutura cristalina da fase α ou α' da liga. Com base nestes dados, foram detectadas as fases α e β -TiNbZr utilizando-se as fichas JCPDS (35789) e (441288) respectivamente para Ti- β e nióbio, bem como pequenas regiões contendo nióbio não dissolvido.

As amostras apresentaram porosidade relativa entre 25 e 30% homogeneamente distribuída. Após as etapas de processamento empregadas neste trabalho, as amostras apresentaram formato cilíndrico bem definido, com pequena retração após tratamento térmico. Assim sendo, a obtenção de amostras bem acabadas, com homogeneidade e precisão dimensionais, superiores às obtidas por outras técnicas, mostra-se como uma das principais vantagens da tecnologia da metalurgia do pó. Além disso, é considerada uma alternativa viável para a fabricação de estruturas porosas, característica de extrema importância para a osteointegração de implantes.

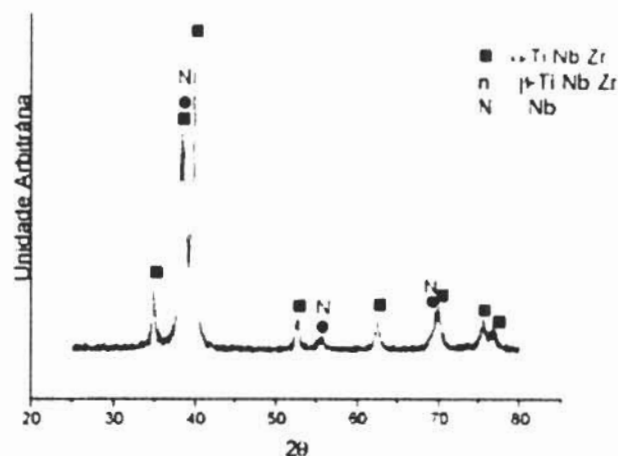


Figura 1. Difratoograma de raios-X da amostra sinterizada.

Com base nas micrografias apresentadas na Fig. 2, é possível ressaltar que os poros apresentam-se na sua grande maioria interconectados e da ordem de 100 μ m, valores estes de extrema importância para se obter o crescimento do tecido ósseo nas porosidades garantindo a manutenção e nutrição das células ósseas (Pilliar et al., 1991, Sepulveda et al., 2002).

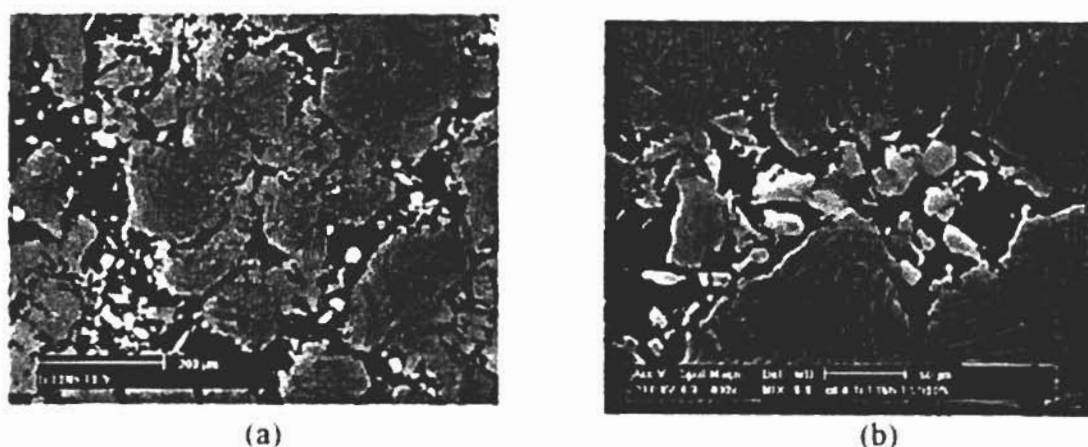


Figura 2 - Porosidade interconectada, superfícies atacadas quimicamente.

A Fig. 3(A) apresenta micrografia na qual foi realizada análise por energia dispersiva revelando que a amostra é constituída basicamente da mistura das fases α e β -TiNbZr. A microanálise semiquantitativa obtida por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) revela a presença dos elementos Ti, Nb, Zr nas fases α e β (Tabela 2), indicando considerada dispersão, o que está de acordo com a observação de picos alargados na difração de raios-X.

Tabela 2 – Teores de Ti, Nb e Zr em áreas α e β (EDS)

	Ti (wt.%)	Nb (wt.%)	Zr (wt.%)
Fase- β	66,8	16,6	16,7
Fase- α	85,0	4,9	10,3

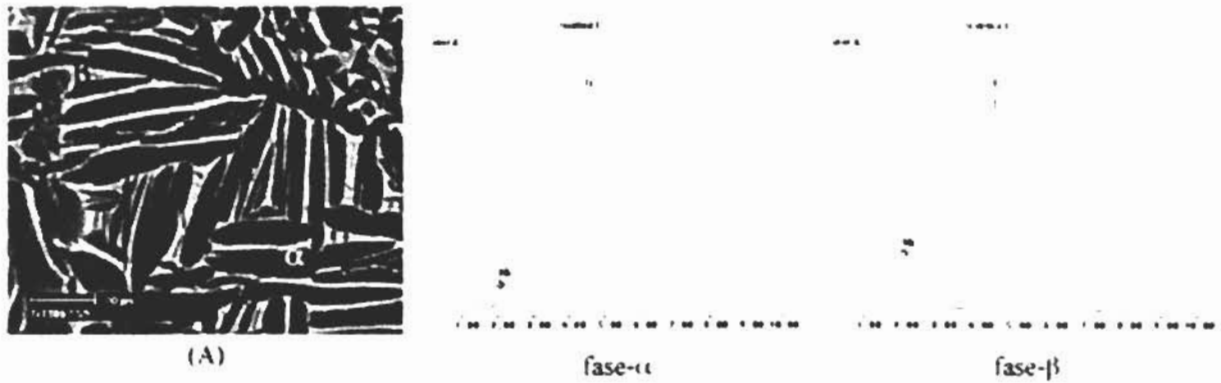


Figura 3A- Micrografia de regiões representativas das fases α e β -TiNbZr.

A micrografia representada pela Fig. 3(B) revela a obtenção de uma microestrutura homogênea, com pequenas regiões contendo nióbio não totalmente dissolvido. A análise por energia dispersiva desta região (Tabela 3), representada com os números 1 e 2 apontam os respectivos teores dos elementos Ti, Nb e Zr nestes sítios.

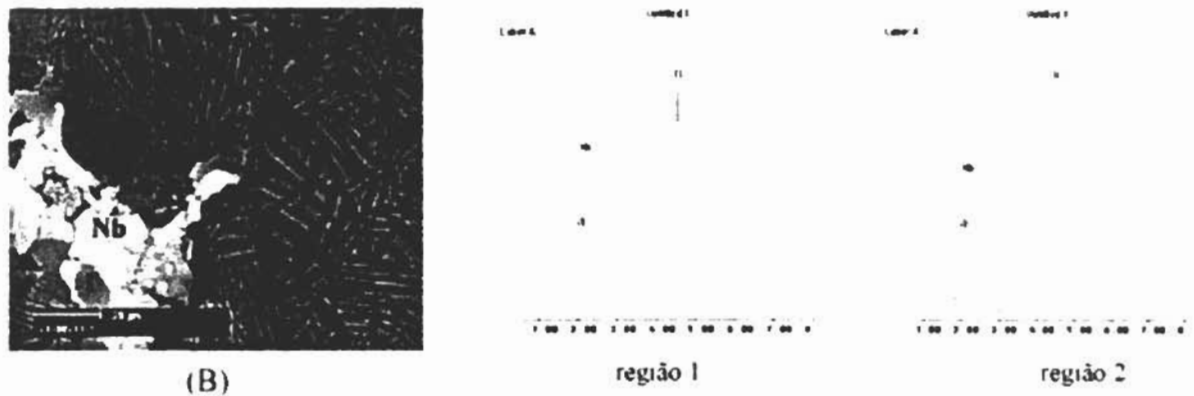


Figura 3B- Micrografia mostrando regiões de Nb não dissolvido e análise por EDS dos sítios 1 e 2 conforme apontado na micrografia.

Tabela 3 - Teores de Ti, Nb e Zr na área de transição (EDS).

	Ti (wt.%)	Nb (wt.%)	Zr (wt.%)
Região 1	51,9	37,5	10,7
Região 2	53,3	31,7	15,1

Com relação a biocompatibilidade do nióbio, Pypen et al. (1998) demonstraram "in vitro" tanto a não citotoxicidade deste elemento como a formação de matriz mineralizada sobre corpos-de-prova confeccionados puramente em nióbio.

4. CONCLUSÕES

As condições de processamento empregadas neste trabalho, permitiram a obtenção de materiais porosos homogêneos da liga Ti-Nb-Zr próximo ao seu formato final, onde será necessária apenas a usinagem do mesmo para a confecção de cilindros de diâmetro semelhante aos preconizados por inúmeros fabricantes. Alguns parâmetros de processamento poderão ser otimizados para que ocorra dissolução total das partículas de Nb.

REFERÊNCIAS

- Boyer, R.R. (1994) "Aerospace applications of beta titanium alloys" *Jom-J Min Met Mat S.*, 46, 20-23
- Branemark, P-I, Adell, R., Albrektsson, T., Lekholm, U. e Lundquist, S. (1983) "Osseointegrated titanium fixtures in the treatment of edentulousness" *Biomaterials*, 4, 25-8
- Henriques, V A R., Cairo, C A A., Silva, C R M., Bressiani, J C (2003) "Microstructural evolution of Ti-13Nb-13Zr alloy during sintering" *Proceedings of the Fourth International Latin-American Conference on Powder Technology*, 49
- Kasemo, B e Lausmaa, J (1985) *Metal selection and surface characteristics*. In Brånemark, P-I, Zarb, G A., Albrektsson, T (eds) *Tissue-integrated prostheses: osseointegration in clinical dentistry*. Chicago Quintessence, 1985 99-116
- Kutty, M.G., Bhadani, S. e Bhadani, S. B. (2004). "Gradient surface porosity in titanium dental implants: relation between processing parameters and microstructure". *J Mater Sci-Mater M.* 15, 145-150
- Long, M e Rack, HJ (1998) "Titanium alloys in total joint replacement - a materials science perspective" *Biomaterials*, 19, 1621-1639
- Moyen B J., Lahey, P J Jr., Weinberg, E H. e Harris, W. H. (1978) "Effects on intact femora of dogs of the application and removal of metal plates: A metabolic and structural study comparing stiffer and more flexible plates" *J Bone Joint Surg Am.*, 60, 940-7
- Oh, I.K., Nomura, N. e Hanada, S. (2003) "Mechanical properties of porous titanium compacts prepared by powder sintering" *Scripta Mater*, 49, 1197-1202
- Pilliar, R.M., Deporter, D.A., Watson, P.A. e Valiquette, N. (1991) "Dental implant design--effect on bone remodeling" *J Biomed Mater Res.* 25, 467-483
- Pypen, C M J M., Desein, K., Helsen, J A., Gomes, M., Leenders, H e Bruijn, J. D. (1998) "Comparison of the cytotoxicity of molybdenum as powder and as alloying element in a niobium-molybdenum alloy" *J Mater Sci-Mater M.* 9, 761-765
- Schneider, E., Kinast, C., Eulenberger, J., Wyder, D., Eskilsson, G e Perren S M (1989) "A comparative study of the initial stability of cementless hip prostheses" *Clin Orthop.* 248, 200-209
- Schneider, S. G (2001) *Obtenção e caracterização da liga Ti-13Nb-13Zr para aplicação como biomaterial* *Tese de Doutorado (IPEN/USP)*, 141p
- Sepulveda, P., Bressiani, A H., Bressiani, J C., Meseguer, L., König Jr., B. (2002) "In vivo evaluation of hydroxyapatite foams" *J Biomed Mater Res.* 62, 587-592
- Thieme, M., Wieters, K.P., Bergner, F., Scharnweber, D., Worch, H., Ndop, J., Kim, T J e Grill, W. (2001) "Titanium powder sintering for preparation of a porous functionally graded material destined for orthopaedic implants" *J Mater Sci-Mater M.* 12, 225-231
- Wen, C E., Yamada, Y., Shimojima, K., Chino, Y., Asahina, T e Mabuchi, M. (2002). "Processing and mechanical properties of autogenous titanium implant materials" *J Mater Sci-Mater M.* 13, 397-401

AGRADECIMENTOS

À Fapesp, Capes e CNPq, pelo apoio financeiro

OBTENTION OF POROUS MATERIALS BASED ON Ti-Nb-Zr ALLOY

Marco C. Bottino¹, Vinicius A. R. Henriques², Ana H. A. Bressiani¹, Jose C. Bressiani¹

¹IPEN - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - CCTM 05508-000, São Paulo - SP, Brasil

²AMR - Divisão de Materiais - IAE - CTA 12228-904 - São José dos Campos - SP - Brasil

mbottino@ipen.br

Abstract. *The development of materials with low modulus of elasticity, next to the bone, has been intensely researched in the Biomaterials field. Among the most used implant materials are pure titanium and titanium alloys, such as, Ti-13Nb-13Zr due its excellent biocompatibility, low modulus of elasticity and also great mechanical and corrosion resistance properties. The purpose of this study was the obtention of porous materials based on Ti-Nb-Zr for clinical applications by using the powder metallurgy technology (P/M). Cylindrical samples were prepared by mixing Ti, Nb and Zr metallic powders followed by uniaxial and cold isostatic pressing and vacuum sintering at 1000 °C. The scanning electron microscopy analysis (SEM) indicated the presence of α and β -phases and sites with non dissolved niobium particles. The material porosity is interconnected and the pores diameter is around 100 μ m. The obtention of the α and β -phases in the Ti-Nb-Zr alloy was confirmed by X-ray diffraction analysis. These results demonstrate that the powder metallurgy is an attractive process for the obtention of porous materials based on Ti-Nb-Zr, being very promising for implant applications.*

Keywords: *Porous implants, Titanium alloys, Powder metallurgy, Osseointegration*