

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

KARINA ANDRESSA ALVES SEDANS

**UM BREVE ESTUDO DA POROSIDADE EM LIGAS DE TITÂNIO APLICADO
COMO BIOMATERIAL**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

LONDRINA

2019

KARINA ANDRESSA ALVES SEDANS

**UM BREVE ESTUDO DA POROSIDADE EM LIGAS DE TITÂNIO APLICADO
COMO BIOMATERIAL**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Fabiano Moreno Peres

Co-orientador: Prof. Dr. Odney Carlos Brondino

LONDRINA
2019



TERMO DE APROVAÇÃO

KARINA ANDRESSA ALVES SEDANS

UM BREVE ESTUDO DA POROSIDADE EM LIGAS DE TITÂNIO APLICADO COMO BIOMATERIAL

Trabalho de conclusão de curso apresentado no dia 08 de julho de 2019 como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Londrina. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Prof. Dr. Claudio Takeo Ueno
(UTFPR – Departamento Acadêmico de Alimentos)

Prof. Dr. Walmir Eno Pöttker
(UTFPR – Departamento Acadêmico de Matemática)

Prof. Dr. Fabiano Moreno Peres
(UTFPR – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais)

Profª. Drª. Silvia Midori Higa
(UTFPR – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais)
Coordenadora do Curso de Engenharia de Materiais

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais pelo apoio e incentivo para que seguisse com meus estudos e alcançasse o sucesso, não importando a dificuldade que o caminho apresentasse. À minha irmã pelas longas chamadas de vídeo para que não me sentisse sozinha.

Ao Ricardo Cardoso pelo apoio e compreensão durante os momentos difíceis.

Ao meu orientador Prof. Dr. Fabiano Moreno Peres pelos conhecimentos compartilhados e por todo apoio dado durante os anos de graduação.

Aos Professores do Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais, por me ensinarem com dedicação.

Ao Instituto Nacional de C&T em Biofabricação (INCT-BIOFABRIS) pelo fornecimento da amostra. Em especial aos Drs. Andre Luiz Jardim Munhoz e Aulus Bineli pelo contato e parceria.

À banca por dispor do seu tempo para sugestões e melhorias neste trabalho.

Ao prof. Dr. Avacir Andrello, da Universidade Estadual de Londrina, pelo auxílio prestado na análise por microtomografia de raios X. E ao prof. Dr. Jaquiel Salvi Fernandes, do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Catarinense, pelo auxílio na reconstrução das imagens e geração da estrutura tridimensional.

Agradeço também aos meus colegas de classe e às amizades feitas nesse período por todos os momentos bons que passamos juntos e pelas inúmeras horas de estudo

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Câmpus Londrina, pelo apoio e estrutura concedida para o desenvolvimento deste trabalho.

“Nunca desista de seus sonhos”.

RESUMO

SEDANS, K. A. A. **Um breve estudo da porosidade em ligas de titânio aplicado como biomaterial.** 2019. 49f. Trabalho de conclusão de curso - Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2019.

Este trabalho envolve o estudo da porosidade em ligas de titânio para aplicação médica. O objetivo do trabalho é aferir valores como: porosidade total, distribuição de tamanho de poros e interconectividade, a fim de relacioná-los com as propriedades mecânicas e biológicas do implante. As primeiras tratam da inclusão de poros na estrutura para que se diminua o módulo elástico do material, o que leva à diminuição do desgaste e aumento de sua vida útil; enquanto a última está relacionada à fixação da prótese, pois os poros servem como pontos de ancoramento para o crescimento interno do osso. Assim, foi analisada uma amostra da liga Ti-6Al-4V fabricadas por sinterização direta de metais por laser (DMLS). É apresentada a técnica de microtomografia de raios X como importante técnica de análise não destrutiva para se identificar a estrutura interna do material. Através desta, foram identificados os parâmetros de porosidade da amostra: percentual de porosidade, tamanho médio dos poros, distribuição de tamanhos de poro. Também foi gerado um modelo tridimensional da amostra para melhor visualização da interconectividade dos poros. As fases presentes na amostra foram confirmadas pela difratometria de raios X. Foram realizados os ensaios mecânicos de microdureza e tração, acrescida da análise fractográfica da amostra ensaiada sob tração.

Palavras-chave: Porosidade. Ligas de titânio. Microtomografia de raios X. Metalurgia do pó. Manufatura aditiva.

ABSTRACT

SEDANS, K. A. A. **A brief study of the porosity in titanium alloys applied as biomaterial.** 2019. 49p. Graduation final work - Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2019.

This work involves the porosity study of titanium alloys for medical application. The purpose of the work is to gauge values as: total porosity, pore size distribution and interconnectivity, in order to relate them with the mechanical and biological properties of the implant. The first one deals with pore inclusion in the structure to decrease the elastic material modulus, that takes to decrease of wear and improves the lifespan; while the last one is related to the prosthesis fixation, because the pores serves as anchor point to the bone ingrowth. Therefore, it was analyzed one sample of Ti-6Al-4V alloys manufactured by direct metal laser sintering (DMLS). It's presented the X-ray microtomography technique as an important non-destructive analysis for the identification of the material's internal microstructure. Through this, the porosity parameters of the sample were identified: percentage of porosity, average pore size, pore size distribution. It was also generated a three-dimensional sample's model for the better visualization of pore interconnectivity. The present phases in the sample were confirmed by diffraction of X-rays. Mechanical tests of microhardness and tension were realized. Furthermore, it was performed the fractography analysis of the tension sample.

Keywords: Porosity. Titanium alloys. X-ray microtomography. Powder metallurgy. Additive manufacturing.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 – Aplicação dos biomateriais metálicos na área médica..... | 17 |
| Figura 2 – Microestruturas de ligas de titânio (aumento de 500x). (a) Liga α recozida. (b) Ti6Al4V, liga $\alpha + \beta$, recozida. (c) Liga β recozida. (d) Ti6Al4V, tratado termicamente a 1650 °C. | 18 |
| Figura 3 – Próteses fabricadas por manufatura aditiva. (a) Cabeça do fêmur. (b) Junção de joelho. (c) Junção de quadril. (d) Dispositivo para a coluna vertebral. | 23 |
| Figura 4 - Representação esquemática dos poros. | 25 |
| Figura 5 – (a) Recobrimento com microesferas sinterizadas. (b) Revestimento com fibras. (c) Recobrimento por spray a plasma. (d) Superfície porosa de um metal (e) Crescimento ósseo sobre a superfície porosa de um componente femoral de titânio. | 27 |
| Figura 6 - Aparato esquemático da microtomografia de raios X..... | 27 |
| Figura 7 – Representação 3D de uma espuma metálica..... | 29 |
| Figura 8 – Amostra liga Ti-6Al-4V produzida por DMLS. | 30 |
| Figura 9 – Amostra de dureza com as regiões em que foi realizada a medida. | 31 |
| Figura 10 – Detalhamento da seção interna do sistema Skyscan com a amostra. | 32 |
| Figura 11 – Difratoograma da amostra da liga Ti-6Al-4V produzida por DMLS. | 33 |
| Figura 12 – Identação resultante. | 34 |
| Figura 13 – Curva força x deslocamento resultante do ensaio de tração. | 35 |
| Figura 14 – Imagem da superfície de fratura feita pelo estereoscópio..... | 36 |
| Figura 15 – Micrografias feitas em microscópio óptico (campo escuro). (A) Aumento de 50 vezes. (B) Aumento de 100 vezes (C) Aumento de 500 vezes. | 36 |
| Figura 16 – Diagrama de fase da liga Ti-6Al-4V, em que Ms representa o início da transformação martensítica e o final, Mf. | 38 |
| Figura 17 – Módulo de Young, tenacidade à fratura e iniciação da fratura do titânio poroso como uma função da densidade relativa. | 39 |
| Figura 18 – Imagem em tom de cinza da fatia da amostra de Ti. | 40 |
| Figura 19 – Distribuição de tamanho de poro da amostra. | 40 |
| Figura 20 – Modelo 3D da amostra da liga Ti-6Al-4V, com detalhamento da seção em que foi possível visualizar a porosidade. | 41 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1 – Aplicações típicas dos biomateriais..... | 15 |
| Tabela 2 – Resultados da análise de microdureza Vickers..... | 34 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CAD *Computer Aided Design*

CCD *Charged-Coupled Devices*

DED *Direct Energy Deposition*

DMLS *Direct Metal Laser Sintering*

DRX Difractometria de Raios X

PBF *Power bed fusion*

SLS *Selective Laser Sintering*

SUMÁRIO

| | | |
|--------------|--|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 11 |
| 2 | OBJETIVOS | 13 |
| 2.1 | Objetivo geral | 13 |
| 2.2 | Objetivos específicos | 13 |
| 3 | JUSTIFICATIVA | 14 |
| 4 | REFERENCIAL TEÓRICO | 15 |
| 4.1 | Biomateriais | 15 |
| 4.2 | Biomateriais metálicos | 16 |
| 4.3 | Titânio | 17 |
| 4.4 | Metalurgia do pó | 19 |
| 4.4.1 | <i>A produção de titânio poroso por metalurgia do pó</i> | 20 |
| 4.5 | Manufatura aditiva | 22 |
| 4.6 | Porosidade | 24 |
| 4.7 | Osseointegração | 25 |
| 4.8 | Microtomografia de raios X | 27 |
| 5 | MATERIAIS E MÉTODOS | 30 |
| 5.1 | Difração de raios X (DRX) | 30 |
| 5.2 | Ensaio de Microdureza | 31 |
| 5.3 | Ensaio de tração | 31 |
| 5.4 | Microtomografia de raios X | 32 |
| 6 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 33 |
| 6.1 | Difração de raios X (DRX) | 33 |
| 6.2 | Ensaio de Microdureza | 34 |
| 6.3 | Ensaio de tração | 35 |
| 6.4 | Microtomografia de Raios X | 40 |
| 7 | CONSIDERAÇÕES FINAIS | 42 |
| 8 | CONCLUSÃO | 43 |
| 9 | SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS | 44 |
| | REFERÊNCIAS | 45 |

1 INTRODUÇÃO

A Ciência e Engenharia de Materiais atua em diversas áreas, inclusive no estudo de materiais para a área médica. Neste campo, a otimização dos materiais existentes e o desenvolvimento de novos materiais pode proporcionar melhoria da qualidade de vida de pessoas acometidas por doenças e acidentes.

Os chamados biomateriais – materiais compatíveis com sistemas biológicos – têm evoluído através dos tempos: ouro, ossos de animais, ligas metálicas e até mesmo madeira têm sido empregados; recentemente, os estudos avançaram para o uso de cerâmicas técnicas e engenharia de tecidos. Porém, as pesquisas mais significativas voltadas a essa área fazem parte da história recente, restringindo-se aos últimos 50 anos. O que antes tratavam-se de inovações médicas individuais afim de salvar a vida dos pacientes, hoje conta com um esforço multidisciplinar liderado por universidades e laboratórios industriais (RATNER et al., 2013).

Os estudos iniciais envolvendo materiais para a área médica tinham como objetivo proporcionar propriedades biológicas aos materiais já existentes. Esta estratégia orientou a primeira geração de biomateriais, cuja preocupação era simplesmente que o material fosse inerte de modo a reduzir ao mínimo a probabilidade de rejeição. A segunda geração, compreendida entre os anos de 1980 e 2000, caracterizou-se pelo desenvolvimento de materiais bioativos - aqueles que de alguma forma interagem com o ambiente biológico. Por fim, vieram os materiais capazes de estimular respostas celulares específicas; estes combinam conceitos de bioatividade e biodegradabilidade, assim como bioabsorção (NAVARRO et al., 2008).

Ao longo desses anos, os problemas enfrentados pela área médica não mudaram muito. Por outro lado expandiram-se as possibilidades de soluções devido ao surgimento novos materiais, à regeneração e de tecidos e órgãos bem como à modificação da superfície com componentes em escala nano (NAVARRO et al., 2008).

Mesmo o mais seguro dos biomateriais metálicos não exhibe biofuncionalidade; para isso, são necessárias modificações superficiais para que sejam compatíveis com o sistema biológico, apresentem respostas necessárias, e possam facilitar a osseointegração e a compatibilidade sanguínea (NIINOMI; NARUSHIMA; NAKAI, 2015). Dessa forma, a porosidade superficial se faz necessária para a boa fixação da prótese óssea - esta atua como pontos de ancoragem para que o osso cresça sobre o material.

A produção de poros na estrutura do implante resolve outra adversidade das próteses metálicas: a grande diferença entre o módulo elástico do metal e o do osso. No caso do titânio, seu módulo de elasticidade é de 110 GPa, contra a faixa 10-30 GPa do osso (DE VASCONCELOS et al., 2012).

Neste trabalho será feita uma breve revisão sobre a porosidade das próteses ortopédicas e sua importância no desempenho do metal como biomaterial, bem como será avaliada a porosidade na liga de titânio produzida por manufatura aditiva.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Analisar a porosidade obtida por manufatura aditiva, relacionando-a com o comportamento mecânico da amostra.

2.2 Objetivos específicos

- Apresentar a microtomografia de raios X como técnica potencial para análise de biomateriais
- Aferir a porosidade da amostra por microtomografia de raios X
- Analisar o comportamento mecânico da amostra porosa

3 JUSTIFICATIVA

Nos Estados Unidos, o consumo de pinos, placas e parafusos de fixação na área médica chega a 1,5 milhão por ano. No Brasil, o mercado de biomateriais teve um crescimento de 20% em 2015; cuja maior representação econômica está no setor ortopédico, o qual chegou a quase 300 mil cirurgias no ano de 2011 (PIRES; BIERHALZ; MORAES, 2015).

Devido ao aumento da longevidade e o conseqüente envelhecimento da população vivenciado por muitos países, também se aumentou a demanda por biomateriais, principalmente em relação a juntas artificiais e instrumentos para cirurgia na coluna. Os principais objetivos clínicos incluem desde fraturas nas extremidades do corpo a doenças degenerativas, como artrite e osteoporose. Nesse sentido, os implantes contribuem para o aumento da qualidade de vida dos idosos (ITO; ONODERA; FUNAKOSHI, 2015).

Embora o assunto tenha sido muito estudado, ainda há contribuições relevantes a serem feitas nessa área, em especial em relação às ligas de Ti. Principalmente relacionado ao papel desempenhado pela porosidade: sua interação com o ambiente biológico e comportamento mecânico do material. Temas esses que justificam o desenvolvimento deste trabalho.

4 REFERENCIAL TEÓRICO

4.1 Biomateriais

Dentre as várias definições existentes para essa classe específica de materiais, todas concordam que eles existem para cumprir uma função ou substituir uma parte do corpo humano. Na Tabela 1, encontram-se exemplos de aplicações típicas dos biomateriais, divididas por áreas da medicina.

Tabela 1 – Aplicações típicas dos biomateriais.

| Problema | Exemplos |
|--|---|
| Substituição de parte doente ou danificada | Junção artificial de quadril, máquinas de hemodiálise |
| Auxílio na cura | Suturas, placas e parafusos |
| Melhorar a função | Marca-passo, lentes intraoculares |
| Corrigir anormalidade funcional | Marca-passo |
| Corrigir problema estético | Aumento das mamas, aumento do maxilar |
| Auxiliar diagnósticos | Sondas, cateteres |
| Auxiliar tratamento | Cateteres, drenos |

Fonte: Adaptado de PARK; BRONZINO, 2002.

De forma geral, todos os materiais utilizados em contato com o corpo humano precisam ser biocompatíveis, de baixa toxicidade, resistentes à corrosão e ao desgaste. Entretanto, para algumas aplicações específicas, podem ser necessários outros requisitos ou mesmo ser o oposto dos citados, como quando se deseja que o material seja biodegradável para que o organismo produza células e se recupere (TEOH, 2004).

Como em muitos casos da engenharia de materiais, as definições e decisões a serem tomadas dependem muito da aplicação; é o que acontece com a biocompatibilidade: por definição, o material não deve perturbar ou induzir a uma resposta hostil do organismo, além de promover a boa integração tecido-implante. Porém, não há medidas precisas que a definam; um exemplo seria a inflamação, que pode ser considerada uma reação adversa, entretanto, ela é sempre esperada no pós-operatório e, às vezes, considerada essencial ao processo de cura. Assim, não é possível dizer que não houve compatibilidade apenas pela ocorrência de uma reação inflamatória (TEOH, 2004).

Os requisitos necessários a um biomaterial podem ser agrupados em três categorias: desempenho mecânico, durabilidade e propriedades físicas, como

permeabilidade e lubricidade. Em relação às propriedades mecânicas, estas podem ser descritas pelo módulo de elasticidade do material, resistência à tração, percentual de alongamento e tenacidade à fratura. Os metais possuem alta dureza e alta tenacidade à fratura, se comparados com os polímeros, por exemplo. Entretanto, sua alta dureza pode ser uma desvantagem, já que pode levar ao *stress shielding*¹ no reparo ortopédico. Este fenômeno é conhecido como a perda óssea (diminuição da densidade) quando o osso é colocado em contato com um material mais duro que o osso (RATNER, 2013; TEOH, 2004).

4.2 Biomateriais metálicos

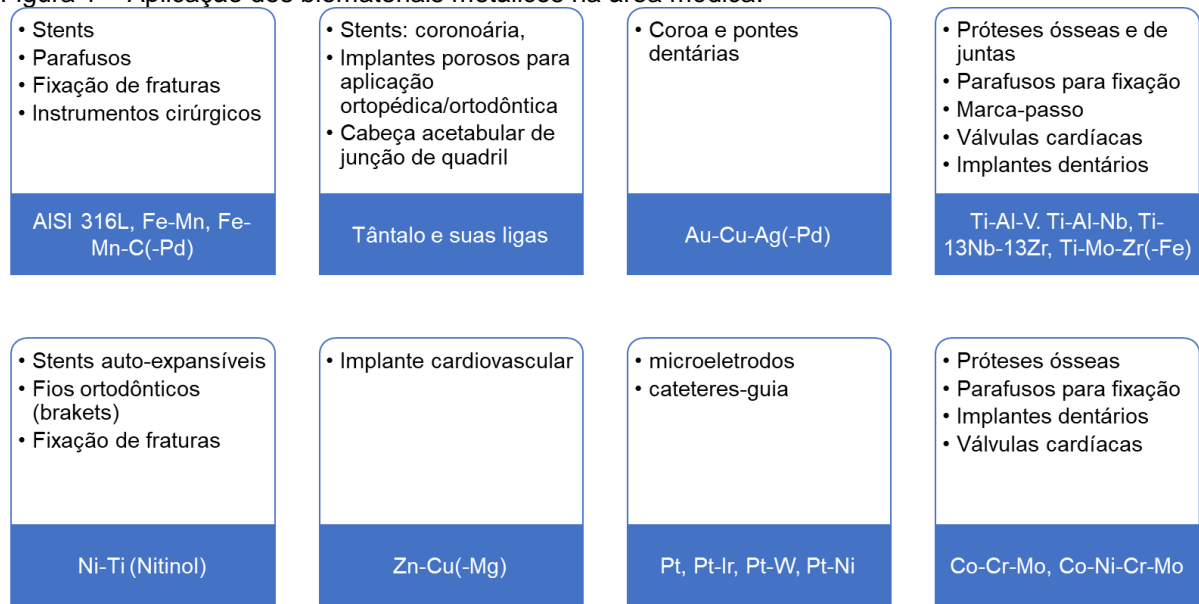
Os materiais metálicos, tais como aço, titânio (Ti) e cobalto (Co), são utilizados como biomateriais devido a sua boa biocompatibilidade, boas propriedades mecânicas, assim como bons valores de resistência térmica e elétrica. Os metais são muito utilizados para substituição de tecidos duros como as junções do quadril e do joelho, auxílio na recuperação de fraturas como placas e parafusos, fixação da coluna vertebral e implantes dentários, devido a boa resistência à corrosão. Assim como algumas ligas metálicas são aplicadas em *stents* vasculares e cateteres (PARK; BRONZINO, 2002).

A primeira liga metálica desenvolvida especificamente para uso no corpo humano foi o “aço de vanádio”, utilizado na fabricação de placas e parafusos. Atualmente, os biomateriais metálicos mais utilizados são aços inoxidáveis, como o 316L, ligas a base de Co e a base de Ti; estudos recentes trazem também ligas a base de Zr (PARK; BRONZINO, 2002; POPESCU; VIDU; BRATU, 2017). Na Figura 1 são expostas algumas ligas metálicas e suas aplicações mais comuns na medicina.

Apesar de seu amplo uso, a durabilidade desses materiais é dependente de sua resistência à corrosão e ao desgaste; propriedades essas que são afetadas pelo método de fabricação e pelo tratamento térmico aplicado. O processo de corrosão, por exemplo, pode liberar íons de níquel, o que causa preocupações consideráveis (TEOH, 2004).

¹ O significado de alguns termos fica mais preciso quando estes são expressos em inglês, em virtude de não possuírem expressões adequadas em português. Portanto, os termos deste trabalho que possuem esta característica serão empregados em inglês, grafados em itálico.

Figura 1 – Aplicação dos biomateriais metálicos na área médica.



Fonte: Adaptado de POPESCU; VIDU; BRATU, 2017.

À exceção das placas e parafusos utilizados para fixação, os implantes metálicos são feitos para permanecer dentro do organismo durante toda a vida do paciente. Dessa forma, a vida útil de um implante depende de dois fatores: o grau de danos causados ao implante devido ao ambiente do organismo humano e os efeitos colaterais negativos do próprio implante sobre o ambiente biológico. O primeiro inclui problemas como corrosão e fadiga, que podem levar a falha do implante; claro que este é substituído antes disso. Os danos causados ao organismo são devidos a íons metálicos e detritos que são desprendidos do material após muito tempo de uso, o que pode levar a reações adversas, como a formação de tumores, alergias e outras anomalias. Essas são apenas algumas das inúmeras causas que levam à reposição de um implante (TEOH, 2004).

4.3 Titânio

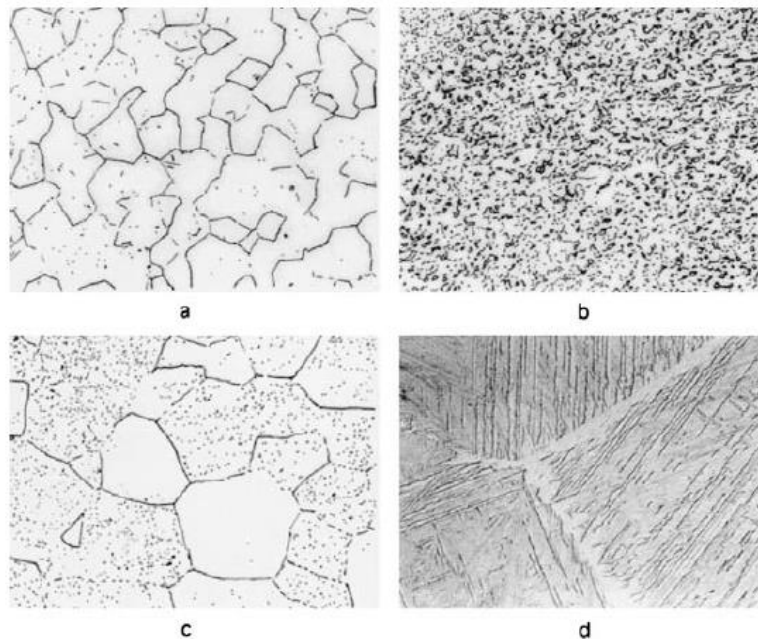
O titânio comercialmente puro pode apresentar-se em duas fases distintas: α , com estrutura hexagonal compacta e estável a temperatura ambiente, e β , cuja transformação ocorre a 883 °C e possui estrutura cúbica de corpo centrado. Baseado nisso, as ligas de titânio são classificadas entre ligas α , ligas β e ligas $\alpha+\beta$ (DESTEFANI, 1992). A Figura 2 ilustra estas diferentes microestruturas.

A fase α é estabilizada por elementos como Al e Sn, estes inibem a mudança de fase quando na temperatura de transformação. As ligas α possuem boa resistência, dureza e soldabilidade; porém menor forjabilidade que as ligas β . Geralmente sua resistência à fluência é maior, e são preferidas para aplicações em elevada temperatura; assim como em aplicações criogênicas, pela ausência da transição dúctil-frágil. Não podem ser endurecidas por tratamento térmico, sendo normalmente utilizadas recozidas para eliminar as tensões residuais geradas pelo trabalho a frio (DESTEFANI, 1992).

Elementos como V, Nb e Mo são estabilizadores da fase β ; eles tendem a diminuir a temperatura de transição entre as fases e promover a formação da estrutura cúbica de corpo centrado. As ligas do tipo β possuem excelente forjabilidade em uma grande faixa de temperatura e também respondem rapidamente ao tratamento térmico (DESTEFANI, 1992).

As ligas $\alpha + \beta$ possuem uma mistura de ambas as fases, contendo entre 10 e 50% da fase β estabilizada a temperatura ambiente. Suas propriedades podem ser controladas por tratamento térmico, que visa ajustar o teor de fase β presente (DESTEFANI, 1992).

Figura 2 – Microestruturas de ligas de titânio (aumento de 500x). (a) Liga α recozida. (b) Ti6Al4V, liga $\alpha + \beta$, recozida. (c) Liga β recozida. (d) Ti6Al4V, tratado termicamente a 1650 °C.



Fonte: PARK; BRONZINO, 2002.

Dessa forma, a liga do tipo α apresentará microestrutura com uma única fase (Figura 2.a), enquanto a microestrutura da liga do tipo β está representada na Figura 2.c, sendo que esta última pode ser endurecida por tratamento térmico. A adição de um grande percentual de estabilizantes da fase β faz com essa exista abaixo da temperatura de transformação, formando um sistema de duas fases (Figura 2.b). A estrutura da martensita, como observada na Figura 2.d, é resultado de uma têmpera em água seguida por envelhecimento da liga Ti13Nb13Zr, que apresentou alta resistência à corrosão e baixo módulo elástico: 79 MPa (PARK; BRONZINO, 2002).

O titânio comercialmente puro está dividido em quatro categorias, cujo critério é o teor de impurezas presente; particularmente, oxigênio, ferro e nitrogênio devem ser controlados cuidadosamente. Quanto maior o teor de impurezas, maior será a resistência e menor a ductilidade do material. Mesmo assim, se comparada sua resistência específica com outros biomateriais metálicos, o titânio se sobressai (PARK; BRONZINO, 2002).

Em relação ao processamento, o titânio é muito reativo em altas temperaturas. Assim, é necessária atmosfera inerte para seu processamento ou que a fusão do material ocorra sob vácuo. O oxigênio difunde-se rapidamente em sua estrutura, levando à fragilização. A usinagem a temperatura ambiente também não é a melhor forma de processamento, visto que o titânio tende a desgastar a ferramenta de corte (PARK; BRONZINO, 2002). Dessa forma, técnicas ditas convencionais como a fundição e a usinagem não são as melhores opções para o processamento do titânio.

4.4 Metalurgia do pó

A metalurgia do pó é uma técnica que está tornando-se cada vez mais conhecida entre os processos de fabricação. O processamento é feito nesta sequência: obtenção dos pós, dosagem e mistura, seguido do processo de consolidação, o qual compreende desde a etapa de compactação aos processos pós sinterização.

A principal vantagem deste método em relação aos convencionais é produção de peças muito próximas de seu formato final (*near net shape*), sendo uma razão econômica para sua escolha; também é interessante pela possibilidade de controle do percentual e da distribuição da porosidade. Na área médica é considerada como uma técnica alternativa, principalmente na produção de implantes ósseos, como na

ortopedia e ortodontia, em que é necessária resistência a carregamentos cíclicos e uma fixação rígida do implante no osso (POPESCU; VIDU; BRATU, 2017).

As propriedades mecânicas dos produtos da metalurgia do pó dependerão da composição da liga e da microestrutura final do compacto, que por sua vez, depende do tipo de pó utilizado, da forma de compactação, como também da compactação secundária e de tratamentos térmicos realizados (EYLON; FROES; ABKOWITZ, 1998).

Apesar de poder ser produzida por diferentes rotas, a metalurgia do pó convencional é a mais interessante, devido a seu baixo custo e simplicidade. Torna-se ainda mais vantajosa quando se é comparada com técnicas tradicionais como a fundição. A principal dificuldade de se processar titânio no estado fundido é que este reage com a maioria dos materiais utilizados como cadinhos de fundição, sendo necessária atmosfera de argônio de alta pureza em todas as etapas do processo. Além disso, a metalurgia do pó é atrativa devido às melhores propriedades mecânicas que podem ser obtidas graças ao tamanho de grão menor e maior homogeneidade química dos pós de titânio (POPESCU; VIDU; BRATU, 2017).

4.4.1 A produção de titânio poroso por metalurgia do pó

Yu et al (1998) já viam a técnica como promissora para usos biomédicos, principalmente no que se refere a ligas de alta temperatura como níquel e titânio. Eles estudaram a produção de espumas metálicas para aplicação em componentes aeronáuticos e viram que a porosidade em metalurgia do pó vai além da utilização de pós de diversos tamanhos e do controle da pressão aplicada na etapa de prensagem.

Seu trabalho procedeu-se pela adição de agentes espumantes, como hidretos e carbonatos metálicos, aos pós metálicos. O compacto foi então aquecido a uma temperatura próxima a da fusão da matriz, levando a decomposição do agente espumante. Ao se decompor, o agente libera gás e força a expansão do compacto, o que gera as espumas de alta porosidade. O Percentual de porosidade pode ser controlado variando-se a quantidade de agente adicionado bem como a temperatura e a taxa de aquecimento (YU et al., 1998).

Citada por muitos autores, a produção de materiais porosos utilizando *space-holders* é feita de forma semelhante com a citada para a produção de espumas: é

adicionado um material de menor temperatura de fusão ao pó metálico. A diferença está no fato deste ser cuidadosamente selecionado, pois servirá como um molde para o poro desejado. Possibilitando uma vantagem desta técnica: ajustar o formato, a distribuição e uma faixa de tamanho de poro desejada (NIU et al., 2009).

Polímeros podem ser utilizados como *space-holders*, porém o que foi percebido é que geravam materiais de baixo módulo e baixa resistência mecânica, prejudicando sua aplicação como biomaterial devido ao carregamento cíclico imposto pelo osso ao qual estaria sujeito. O estudo traz a utilização de partículas esféricas de carbamida, as quais também poderiam ser de ureia. Estas foram efetivas na produção de titânio poroso, na faixa de 55% a 75%, com tamanho médio de poro de 410 μm , ideal para a osseointegração. Apesar de eficiente na redução do módulo elástico, ainda era preocupante a resistência mecânica do material produzido (NIU et al., 2009).

Outros autores investigaram *space-holders* de diferentes tipos e tamanhos; com isso ficou evidenciada a influência direta que o percentual de porosidade e tipo de material utilizado afetam diretamente a resistência mecânica. Foram analisados como formadores de poros cloreto de sódio, amido e ureia. Enquanto a ureia levou a resultados bastante inferiores, o amido foi capaz de produzir um material poroso de boa resistência e ductilidade, o que se deve à precipitação de carbetos de titânio durante a sinterização. Provando, assim, que é possível combinar baixo módulo elástico com alta resistência mecânica apenas escolhendo o material adequado (LEE et al., 2014).

Em estudo de Wang e colaboradores (2017), é trazido o fio de molibdênio como material formador de poros. A manufatura deu-se por fundição seguida de corrosão ácida, para retirar o molibdênio da estrutura. Processamento este que se mostrou vantajoso por ser possível controlar o tamanho exato do poro, bem como sua distribuição e interconectividade. O trabalho também contou com testes *in vitro*, os quais revelaram a boa adesão do biomaterial.

Além da manufatura aditiva, explicada na próxima seção, podem ser citadas outras formas de processamento: *freeze-cast*, sinterização de fibras, enchimento com polímero, expansão por fluência e agentes orgânicos fugitivos formadores de poros (LEE et al., 2014; WANG et al., 2017). Entretanto, estas técnicas não serão tratadas neste trabalho.

4.5 Manufatura aditiva

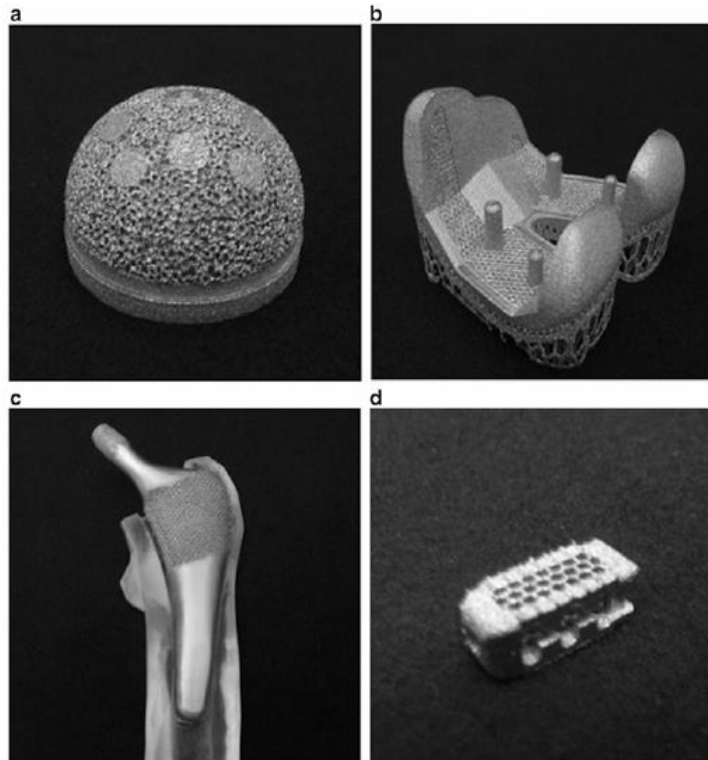
A tecnologia da manufatura aditiva foi desenvolvida no início dos anos 1980, com o objetivo de acelerar a produção de protótipos e modelos de design. Atualmente, podem ser produzidas peças de formato complexo e com grande precisão dimensional, utilizando pós metálicos e resinas (NIINOMI; NARUSHIMA; NAKAI, 2015). Isso permite a personalização de acordo com as necessidades de cada paciente, sendo muito útil para a confecção de próteses.

Comumente chamada de prototipagem rápida devido a seu objetivo inicial, a técnica de manufatura foi difundindo-se e passou a receber vários nomes, como fabricação aditiva, manufatura digital direta, impressão 3D, entre outros (NIINOMI; NARUSHIMA; NAKAI, 2015). Pode ser definida como um processo de fabricação através da adição de material baseado no princípio da manufatura por camada. Permite, assim, fabricar componentes em três dimensões com informações obtidas do sistema CAD (*computer aided design*) (AHRENS; VOLPATO, 2007).

O pó possui grande importância nos resultados obtidos. Não importa o quão perfeito sejam o equipamento e o software utilizados, se o pó utilizado como matéria-prima não tiver as características adequadas em termos de tamanho médio de partícula, densidade e cristalinidade os resultados poderão não ser satisfatórios. Geralmente, usam-se pós esféricos produzidos por atomização a gás, a plasma ou centrífuga (NIINOMI; NARUSHIMA; NAKAI, 2015).

As inúmeras técnicas existentes podem ser divididas entre os processos baseados em líquido, sólido e pó (AHRENS; VOLPATO, 2007). Ainda assim, a maioria das técnicas disponíveis no mercado está baseada na sinterização, disposição de camadas ou deposição (NEGI; DHIMAN; SHARMA, 2014). Os processos mais utilizados para produção de próteses fabricam as estruturas utilizando fontes de energia como laser ou feixe de elétrons com o objetivo de sinterizar ou fundir a matéria-prima (NIINOMI; NARUSHIMA; NAKAI, 2015). Na Figura 3 são apresentados exemplos de próteses produzidas por manufatura aditiva.

Figura 3 – Próteses fabricadas por manufatura aditiva. (a) Cabeça do fêmur. (b) Junção de joelho. (c) Junção de quadril. (d) Dispositivo para a coluna vertebral.



Fonte: NIINOMI; NARUSHIMA; NAKAI, 2015.

As diversas técnicas de processamento que aplicam a manufatura aditiva podem ser divididas em dois grandes grupos: *powder bed fusion (PBF)* e *direct energy deposition (DED)*. A primeira utiliza como fontes de energia feixes de elétrons ou laser para construir as estruturas tridimensionais; enquanto a última utiliza um laser de altíssima potência para fundir o pó metálico enquanto o vai empilhando em camadas (ITO; ONODERA; FUNAKOSHI, 2015).

As amostras utilizadas neste trabalho foram produzidas por sinterização seletiva (*selective laser sintering - SLS*) ou *direct melting laser sintering (DMLS)*. Por esta técnica, o pó do material é fundido por um feixe de laser somente nas áreas correspondentes ao modelo produzido no CAD. Inicialmente o pó é pré-aquecido a uma temperatura ligeiramente abaixo do ponto de fusão do material, a fim de facilitar a ligação entre os grãos e diminuir a distorção do produto final. Assim, a peça vai sendo construída camada a camada, e os pós que permanecem soltos são varridos para fora (NEGI, DHIMAN, SHARMA, 2014; GROOVER, 2012).

Se por um lado a técnica mostra-se vantajosa pela facilidade de processamento e por não necessitar de uma estrutura de suporte, por outro possui a desvantagem de

altos custos e do produto sinterizado apresentar superfície abrasiva. Apesar disso, é uma técnica adequada para a produção de implantes dentários, ortopédicos e dispositivos médicos (NEGI; DHIMAN; SHARMA, 2014).

4.6 Porosidade

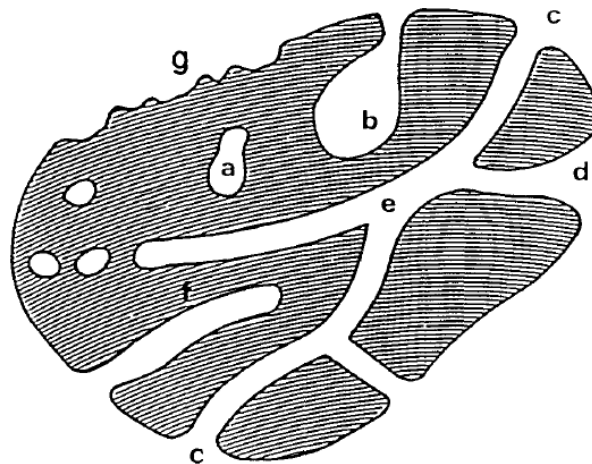
Em linhas gerais, a porosidade é a fração do volume de vazios em relação ao volume total do material. O que parece ser fácil por definição, não é tão simples de ser medido, ainda mais considerando a existência de mais de um tipo de poro, que será discutido mais a frente. Propriedades como densidade, condutividade térmica e resistência mecânica são dependentes da porosidade existente, além de influenciar a reatividade e a interação do sólido com gases e líquidos (ANOVITZ; COLE, 2015; ROUQUEROL et al, 1994). No que se refere a materiais aplicados no corpo humano, em especial para substituição óssea, a porosidade também serve como ponto de ancoramento para o crescimento do osso danificado e fixação da prótese.

Há uma grande variedade de métodos para se medir a porosidade, assim como uma grande complexidade para defini-la. É importante ressaltar que cada método se baseia em diferentes pressupostos. Dessa forma, diferentes abordagens para análise dos poros podem levar a resultados diversos; o que pode ser vantajoso à medida que se combinam várias técnicas para elucidar características distintas da estrutura do poro. Ainda assim, há poucos estudos comparando os resultados das técnicas para um mesmo material (ANOVITZ; COLE, 2015).

Uma forma de classificar os poros presentes na estrutura é de acordo com a sua disponibilidade a um fluido externo, ou seja, se permite a passagem ou é isolado. A Figura 4 exemplifica como podem se apresentar os poros. Estes podem ser completamente isolados de sua vizinhança (a), que são chamados de poros fechados; ou podem formar um canal de conexão com o meio externo (b, c, d, e, f), caso dos poros abertos; dentre esses, há os que são abertos somente em uma extremidade (b e f), algumas referências os chamam de poros cegos.

A classificação também pode ser feita de acordo com seu formato: cilíndrico (c e f), em formato de garrafa (b), em forma de funil (d) ou formato de fechadura (ROUQUEROL et al, 1994).

Figura 4 - Representação esquemática dos poros.



Fonte: ROUQUEROL et al, 1994.

Quanto à forma de análise, há métodos baseados na adsorção de gás, no fluxo de algum fluido, na dispersão de radiação, na análise de imagens (microscopias: óptica, eletrônica de varredura e de transmissão). Técnicas mais simples como a porosimetria de mercúrio e o método de Arquimedes, estão presentes em diversos trabalhos, porém acabam por medir somente os poros abertos, não sendo uma representação total da amostra.

Rouquerol et al (1994) enfatizam que o método escolhido para a análise deve ser utilizar um parâmetro o mais próximo possível dos fenômenos envolvidos na aplicação do material. Sendo assim, este trabalho propõe a análise das estruturas pelo método de Arquimedes, por ser uma análise simples de ser realizada, e traz também duas técnicas mais sofisticadas: a análise das imagens obtidas por microscopia óptica e a microtomografia de raios X.

4.7 Osseointegração

Essa propriedade é caracterizada pela conexão direta entre o osso e a superfície do implante; semelhante ao processo de regeneração, o tecido ósseo é depositado diretamente sobre o tecido formado na região da fratura, sem que haja formação de tecido fibroso. Se esta não ocorrer, pode acarretar na perda do implante e na necessidade de cirurgia de substituição. Assim, faz-se necessário que o material do implante possua superfície adequada para a promoção dessa integração ao osso

adjacente. Para o desenvolvimento de boa osseointegração, consideram-se a química, a rugosidade e a topografia da superfície do implante (GEETHA et al., 2009; MACHADO, 2008).

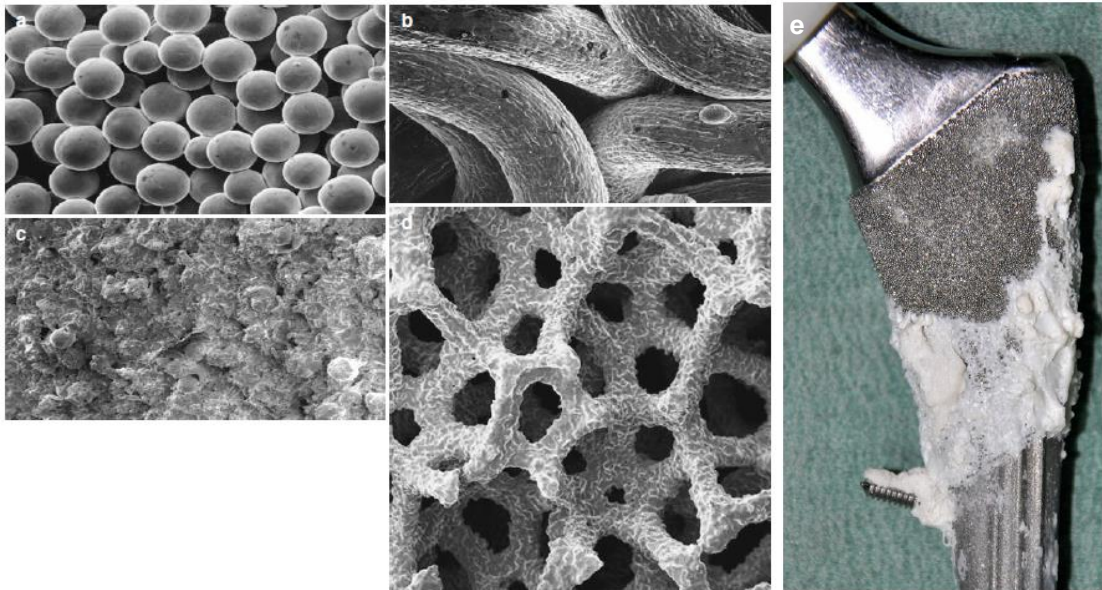
Para que o implante seja bem-sucedido, devem ser evitados: adesão de fibrina, crescimento de vasos sanguíneos e micromovimentações. Além do desenvolvimento de uma superfície porosa, várias metodologias foram adotadas para o aumento das propriedades biomecânicas, como recobrimentos de hidroxiapatita, nano partículas de cerâmica, óxidos e tratamentos térmicos superficiais para reduzir o tamanho de grão. Além de reduzir rejeição do implante, estruturas porosas vêm sendo estudadas para aumentar a fixação de longo prazo, o que leva ao aumento da vida útil do implante (GEETHA et al., 2009).

O crescimento ósseo interno, ou seja, a formação de tecido ósseo dentro da superfície porosa do implante, pode ocorrer em implantes inertes com poros maiores que 25 μm , tamanho necessário para acomodar um osteon – unidade básica da estrutura do osso. Entretanto, casos clínicos mostram que para melhores resultados são necessários poros na faixa de 100 a 350 μm , com aberturas semelhantes e interconectados (PARK; BRONZINO, 2002).

Aqui também se evidencia a precisão necessária à cirurgia, já que o crescimento ósseo se dá a uma taxa de 1 $\mu\text{m}/\text{dia}$ e não ocorre se a distância for maior que 50 μm . Dessa forma, a fixação inicial geralmente leva de três a seis meses para ocorrer, enquanto o crescimento do osso em direção à profundidade do poro perdura pelos próximos um ou dois anos, formando uma estrutura conforme a da Figura 5 (a - d). Como o crescimento depende da superfície do implante, algumas estão exemplificadas na Figura 5 (e), como o recobrimento com microesferas sinterizadas, fibras e metais porosos (PAKOS; XENAKIS, 2014).

O processo de cicatrização inicia-se com a formação de um osso imaturo de tecido macio entre os vazios ou poros, seguido por uma fase de remodelação com a formação do osso maduro e rígido, com as fibras de colágeno perfeitamente alinhadas a fim de promover resistência mecânica. Dessa forma, para a completa união biológica entre o osso e o implante, deve ser mantida uma rígida estabilização da fratura por vários meses (ITO; ONODERA; FUNAKOSHI, 2015).

Figura 5 – (a) Recobrimento com microesferas sinterizadas. (b) Revestimento com fibras. (c) Recobrimento por spray a plasma. (d) Superfície porosa de um metal (e) Crescimento ósseo sobre a superfície porosa de um componente femoral de titânio.

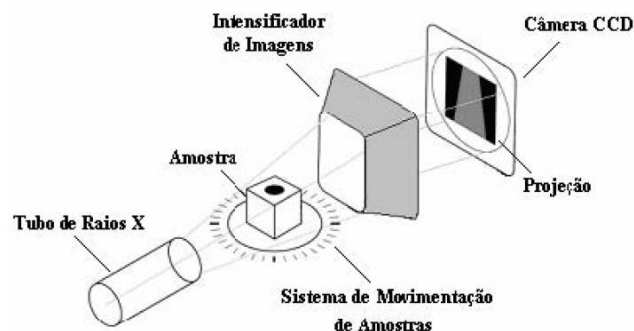


Fonte: PAKOS; XENAKIS, 2014.

4.8 Microtomografia de raios X

Assim como a metodologia utilizada em diagnósticos médicos, a microtomografia computadorizada de raios X produz imagens detalhadas da região interna da amostra através da translação de uma fonte e um detector em torno desta. A forma de aquisição destas imagens está esquematizada na Figura 6. Os raios X provenientes da fonte são atenuados pela amostra e a estrutura é projetada em uma câmera CCD (*charged-coupled devices*), que geralmente é formada por detectores de silício (MOREIRA, 2006).

Figura 6 - Aparato esquemático da microtomografia de raios X.



Fonte: MOREIRA, 2006.

Esta técnica foi apresentada em seu surgimento como uma solução à desvantagem apresentada pela radiografia comum, a qual era um amontoado de informações num único plano, resultando numa imagem de difícil interpretação caso a microestrutura fosse complexa. Sua vantagem está no fato de tratar-se da combinação de muitas radiografias, cada uma feita em uma orientação da amostra em frente ao detector; com resolução em torno de 300 μm (MAIRE et al., 2001).

A cada projeção obtida da amostra, é aplicado um algoritmo de reconstrução que origina seções 2D desta. A imagem 3D é formada a partir do empilhamento destas seções 2D; enquanto as projeções são realizadas através da exposição da amostra ao feixe de radiação por um tempo pré-estabelecido, repetido várias vezes até a rotação completa da amostra. Esta é uma técnica de análise não destrutiva e a análise das imagens é realizada com o auxílio de um programa computacional que faz o processamento destas (MOREIRA, 2006).

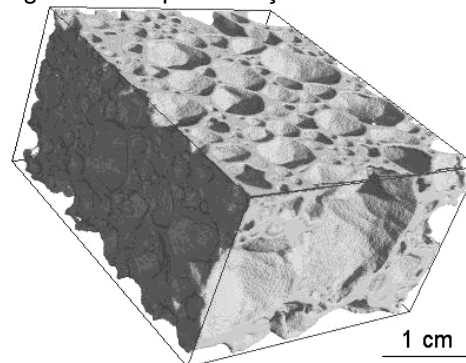
Uma análise de média resolução (limite na ordem de 8 μm) é feita com o sistema exemplificado na Figura 6, conhecido como *cone-beam system*, que utiliza tubos convencionais de raios X. Neste, a fonte é policromática, o que pode levar a alguns problemas na reconstrução das imagens como a existência de artefatos não pertencentes à amostra devido ao efeito *beam-hardening* (endurecimento do feixe). Este efeito ocorre nas extremidades do material, tornando-as mais claras que a região central; o que pode ser danoso pois altera o nível de cinza do material, e pode levar a uma análise quantitativa equivocada (FERNANDES, 2009; MAIRE et al., 2001).

O tempo de aquisição das imagens em microtomógrafos que utilizam tubos convencionais pode ser longo, pois este é dependente do fluxo de raios X do equipamento e quanto menor a energia aplicada, menor será o tamanho do foco, resultando numa imagem de maior resolução. Imagens de alta resolução e com bom tempo de aquisição podem ser feitas em equipamentos que utilizam a radiação síncroton. Nesse caso, a origem dos raios X é completamente diferente: a radiação é produzida por elétrons ultra relativísticos que foram acelerados por um campo magnético (MAIRE et al., 2001).

Este tipo de análise é possível porque cada material possui um coeficiente de atenuação intrínseco, o que faz com que absorvam a radiação de forma diferente, dependendo de sua composição química e densidade (NASCIMENTO-DIAS, 2017). O que torna possível a identificação de fases presentes, poros, inclusões e até mesmo contornos de grão.

Diante do exposto, é visível o potencial desta técnica de análise para as mais diversas áreas da pesquisa, além de seu uso para o diagnóstico médico. Através dela, é possível visualizar a estrutura interna de materiais rochosos, analisar estruturas sedimentares em pesquisas de solo, e até mesmo analisar estruturas ósseas para pesquisas de paleontologia (NASCIMENTO-DIAS, 2017). Na Figura 7, está exemplificada a imagem da estrutura 3D adquirida por microtomografia de raios X, que foi apresentada por MAIRE et al. (2001) em seu trabalho.

Figura 7 – Representação 3D de uma espuma metálica.

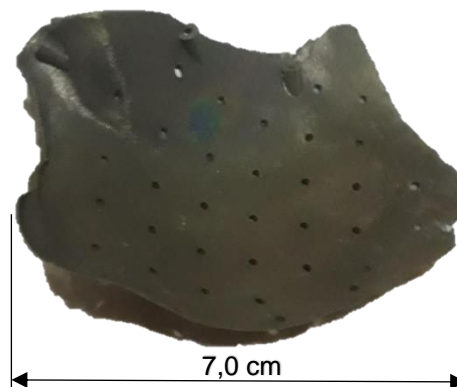


Fonte: MAIRE et al., 2001.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

Para o desenvolvimento experimental, foi utilizada uma amostra (Figura 8) de prótese de crânio da liga Ti-6Al-4V produzida por sinterização direta de metais a laser (DMLS), gentilmente cedida pela BIOFABRIS – Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia.

Figura 8 – Amostra liga Ti-6Al-4V produzida por DMLS.



Fonte: Autoria própria, 2018.

Para a caracterização da amostra, foram utilizadas as seguintes técnicas experimentais: difração de raios X, ensaio de microdureza, ensaio de tração e microtomografia de raios X.

5.1 Difração de raios X (DRX)

Essa análise, que se baseia no ângulo de difração do feixe de raios X incidente na amostra, é uma das poucas capazes de identificar tanto qualitativa como quantitativamente uma amostra sólida. Cada substância possui um padrão único de difração, por isso sua aplicação para análise qualitativa, como a confirmação de uma amostra desconhecida ao encontrar um padrão existente numa amostra conhecida. Também pode ser aplicado na determinação do percentual de cada composto existente na amostra, no caso de misturas sólidas (HOOLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

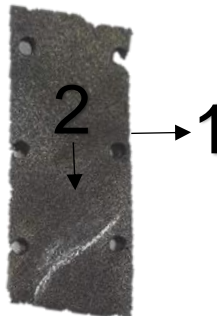
Esta análise foi utilizada neste trabalho com o objetivo de identificar as fases presentes na amostra, sendo possível, inclusive, o cálculo do percentual presente em cada fase. Para tanto, foi utilizado o difratômetro D2 Phase da Bruker localizado no

laboratório multiusuário da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Londrina (UTFPR-LD).

5.2 Ensaio de Microdureza

O ensaio de microdureza Vickers foi realizado no laboratório B006, do departamento de Engenharia de Materiais da UTFPR – Londrina. Utilizou-se o equipamento da marca Insize modelo ISH-RSR150 para análise tanto no sentido longitudinal quanto transversal da amostra, conforme esquema apresentado na Figura X. Foram feitas pelo menos três identações em cada região, para maior confiabilidade dos resultados. A carga utilizada foi de 300 gf, a qual foi mantida por cinco segundos. As diagonais da identação foram medidas diretamente pelo software do equipamento e o cálculo da medida da dureza foi automático.

Figura 9 – Amostra de dureza com as regiões em que foi realizada a medida.



Fonte: Autoria própria, 2019.

5.3 Ensaio de tração

Este ensaio foi efetuado na máquina de ensaio universal WDW-100E, também localizada no laboratório B006. Foi conduzido a uma velocidade de 0,5 mm/min. Como a amostra possuía geometria irregular, não foi possível retirar um corpo de prova de tamanho padronizado para realização do ensaio. Dessa forma, a análise objetivou investigar o comportamento do material sob tração e a aparência da superfície de fratura.

5.4 Microtomografia de raios X

Para exemplificar a potencialidade dessa forma de caracterização interna do material, foi utilizado o sistema Skyscan 1173. Na Figura 10, é mostrada a parte interna do equipamento, detalhando a amostra. A tensão do tubo de raios X aplicada foi de 50 kV, enquanto a corrente foi de 120 μ A. Por se tratar de um protótipo investigativo, não foi utilizado nenhum tipo de filtro de raios X nesta análise. Geralmente, utilizam-se filtros para absorver alguma faixa de energia indesejada.

Figura 10 – Detalhamento da seção interna do sistema Skyscan com a amostra.



Fonte: Autoria própria, 2019.

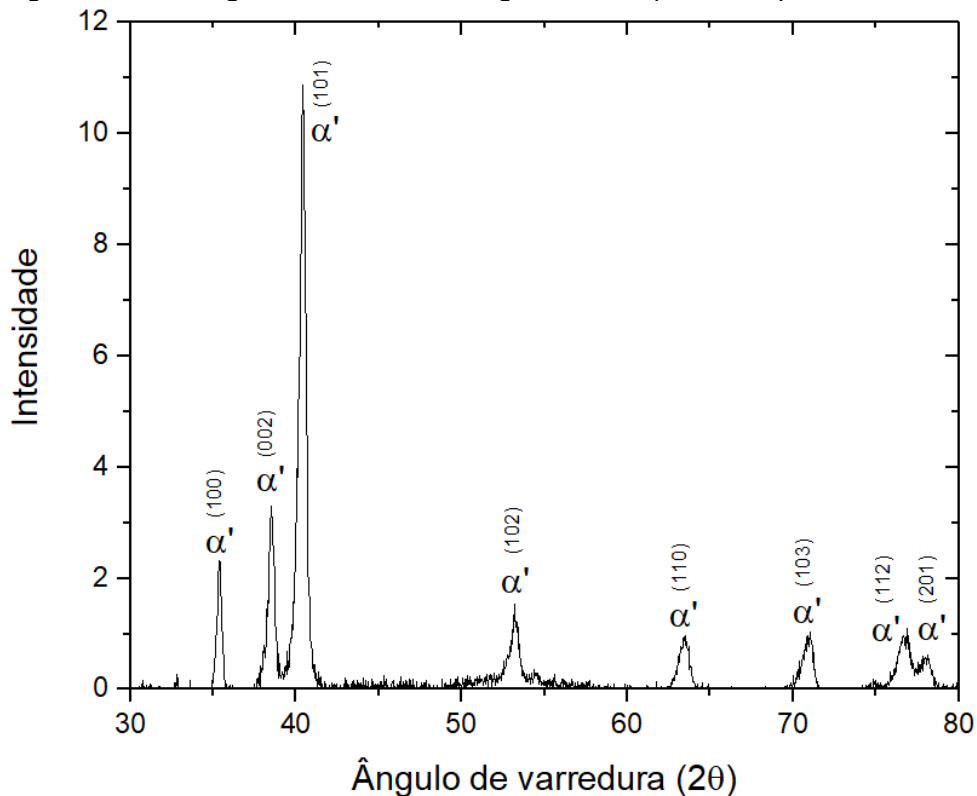
A técnica foi selecionada pela riqueza de informações que podem ser obtidas a partir da análise das imagens, como valores de porosidade total e distribuição de tamanho de poro e a possibilidade de construção do modelo tridimensional da amostra. Para obtenção da seção interna das amostras foi utilizado o Laboratório de Análises por Técnicas de Raios X - LARX do departamento de Física da Universidade Estadual de Londrina - UEL.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Difração de raios X (DRX)

O difratograma resultante desta análise é apresentado na Figura 11. A identificação das fases presentes na amostra foi feita de acordo com as fichas JCPDS 44-1294 e 44-1288 (LONGHITANO, 2015); ambas do Ti comercialmente puro, representando o padrão das fases α e β , respectivamente. Isso por ainda não haver fichas para amostras produzidas por prototipagem rápida.

Figura 11 – Difratograma da amostra da liga Ti-6Al-4V produzida por DMLS.



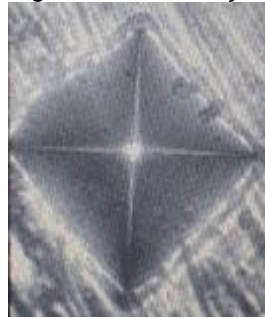
Fonte: Autoria própria, 2019.

Observa-se a presença de uma única fase, α' (martensita hexagonal). Isso é resultado das altas taxas de resfriamento do processo de fabricação, suficientes para que ocorra a transformação martensítica. Apesar dessa transformação ser atribuída à fase β , estudos comprovaram tratar-se da supersaturação da fase α' em vez de uma mistura das fases α' e α . A presença única da fase martensítica não é observada em amostras produzidas por feixe de elétrons nem nas que passaram por tratamentos posteriores (LONGHITANO, 2015; WYSOCKI et al., 2017).

6.2 Ensaio de Microdureza

Foram feitas sete identificações na amostra, sendo quatro na região “1” e três na região “2”, conforme esquematizado na Figura 9. Já na Figura 12, apresenta-se a imagem da indentação resultante, capturada do visor do equipamento. A dureza resultante de cada indentação, bem como a média geral entre os valores e o desvio padrão são apresentados na Tabela 2.

Figura 12 – Identação resultante.



Fonte: Autoria própria, 2019.

Tabela 2 – Resultados da análise de microdureza Vickers.

| Região | Microdureza (HV) | Microdureza Média (HV) | Desvio padrão |
|--------|------------------|------------------------|---------------|
| 1 | 390,9 | 379,98 | 8,92 |
| | 374,3 | | |
| | 371,3 | | |
| | 383,4 | | |
| 2 | 424,1 | 417,27 | 17,86 |
| | 397,0 | | |
| | 430,7 | | |

Fonte: Autoria própria.

Os valores de dureza apresentados, maiores do que os tipicamente encontrados para ligas de titânio, são reflexo da transformação de fase ocorrida devido ao processo de fabricação. Geralmente, materiais produzidos por PBF possuem estrutura martensítica (α') com aparência acicular. Em comparação, quando utilizados processos DED (*direct energy deposition*), o material apresenta uma estrutura mais grosseira, constituída de α lamelar e pequenas quantidades de β (ZUBACK; DEBROY, 2018).

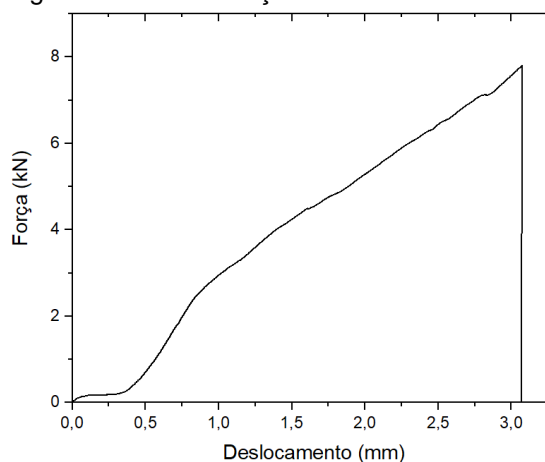
Dessa forma, dependendo da taxa de resfriamento através da temperatura de transição de fases, a fase α pode apresentar diferentes morfologias. Como apresentado por Zuback e DebRoy (2018), há um decréscimo no valor de dureza do

material com o aumento do tamanho de grão; para ambos processos de fabricação por manufatura aditiva citados.

6.3 Ensaio de tração

Para este ensaio, foi retirado um corpo de prova com dimensões o mais próximo possível dos padrões utilizados; porém, houve certa dificuldade visto que a amostra foi extraída de um produto acabado, que já estava em sua forma curva final. Em função da irregularidade da amostra, não foi possível calcular valores de tensão e deformação pela forma usual, de forma que os resultados do ensaio estão representados pela curva carga x deslocamento (Figura 13).

Figura 13 – Curva força x deslocamento resultante do ensaio de tração.

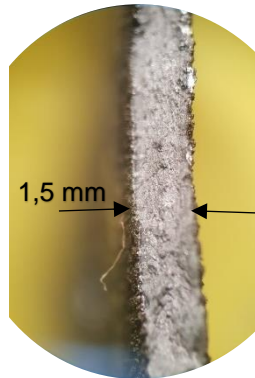


Fonte: Autoria própria, 2019.

No ponto inicial da curva, nota-se uma leve deformação devida à acomodação do corpo de prova na garra do equipamento. Por maior que fosse o esforço em se retirar um corpo de prova plano da região central da amostra, este ainda possuía uma leve curvatura, a qual foi suprimida com o carregamento inicial imposto pelo equipamento.

O que chamou a atenção neste ensaio foi o comportamento na fratura, tipicamente frágil, a qual não deveria ocorrer num biomaterial. Tendo isso em vista, foi analisada a superfície de fratura da amostra, de modo a investigar o que poderia ter ocorrido. Na Figura 14, está a imagem da fratura feita no estereoscópio.

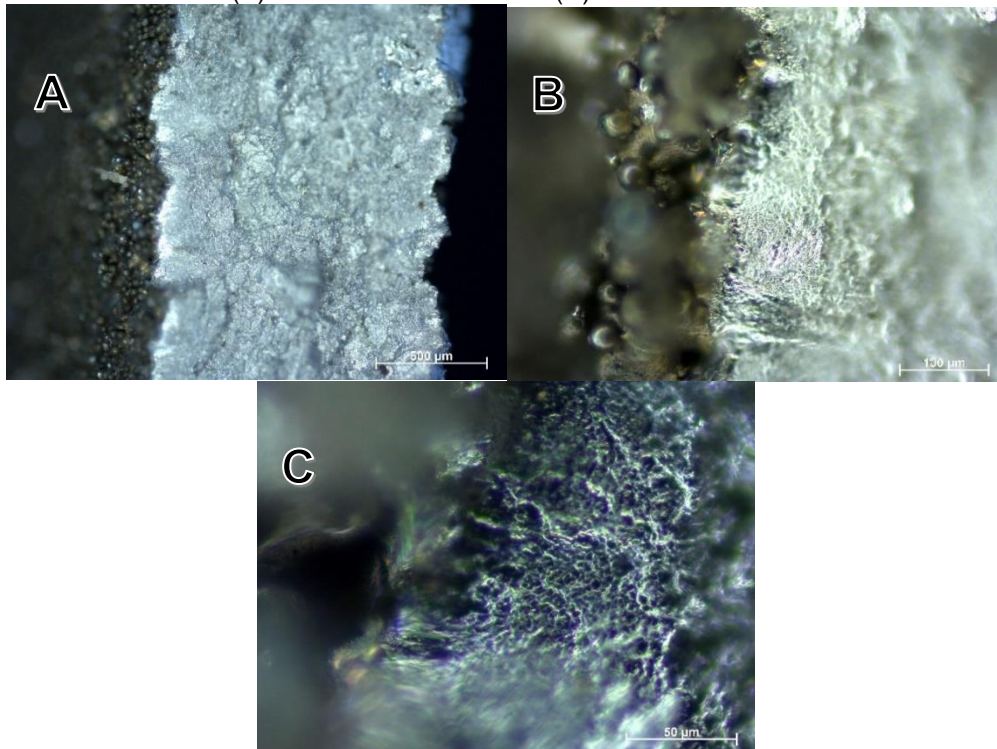
Figura 14 – Imagem da superfície de fratura feita pelo estereoscópio.



Fonte: Autoria própria, 2019.

Como é possível observar, a fratura apresenta diversos níveis de altura, o que torna bastante difícil fazer uma imagem com o foco desejado. A mesma amostra, também foi analisada no microscópio óptico, em diferentes níveis de aumento, na busca de evidências de comportamento dúctil ou frágil. Os resultados desta análise são apresentados na Figura 15.

Figura 15 – Micrografias feitas em microscópio óptico (campo escuro). (A) Aumento de 50 vezes. (B) Aumento de 100 vezes (C) Aumento de 500 vezes.



Fonte: Autoria própria, 2019.

Na imagem feita com maior magnificação, nota-se a estrutura típica de fratura dúctil, com a presença de pequenas cavidades características - *dimples*. Isso

demonstra a existência de comportamento dúctil no material, apesar do comportamento frágil global da amostra em resposta ao ensaio de tração.

Ao atingir o máximo de deformação plástica que o material pode suportar, são nucleados *microvoids* (vazios semelhantes a poros). Estes, geralmente têm seu início em discontinuidades como poros, partículas de segunda fase e inclusões. À medida que coalescem, os vazios vão se expandindo, devido ao efeito da concentração de tensões. Podem vir a formar uma superfície contínua de fratura. O formato dos *dimples* depende de como se formam, crescem e coalescem os *microvoids* (DUDROVÁ; KABÁTOVÁ, 2008; MEYERS; CHAWLA, 2008).

Diversos estudos foram feitos ao longo dos anos no sentido de explicar os diferentes comportamentos das ligas de titânio em relação as fases presentes e à microestrutura. A tenacidade à fratura é governada pelas características de iniciação e propagação da trinca. Dessa forma, diferenças na propagação de trincas e na ruptura das diversas ligas de titânio estão relacionadas tanto ao comportamento da propagação de micro trincas, como a diferenças na resistência à iniciação de trincas (HORIYA; KISHI, 1994).

Metais com estrutura cristalina HC, podem apresentar escorregamento nos planos basal ou prismático, mas no titânio- α o escorregamento no plano prismático é mais difícil. Isso ocorre porque a tensão de cisalhamento resolvida crítica neste plano (Lei de Schmid) é três a cinco vezes maior que no plano basal (NERVO et al, 2016). Os planos basais e prismáticos possuem três sistemas de escorregamento cada. Entretanto, somente dois são independentes, de forma que somente quatro sistemas de escorregamento independentes estão disponíveis na estrutura.

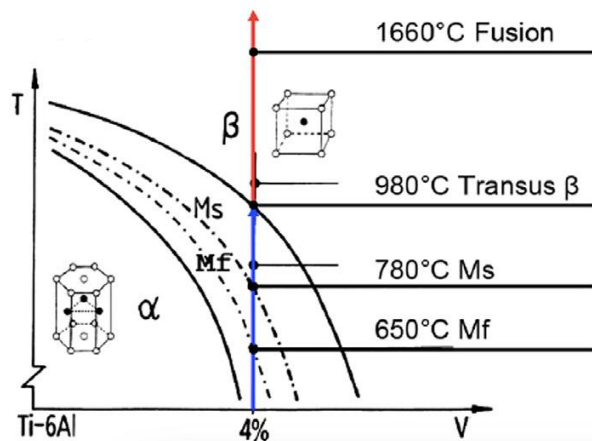
O escorregamento nos planos piramidais não melhora a situação porque este escorregamento não pode ser considerado como independente (possui componentes no prisma e na base). Por outro lado, de acordo com o critério de von-Mises, pelo menos cinco sistemas de escorregamento independentes precisam ser ativados para que ocorra a deformação plástica homogênea nos metais policristalinos (compatibilidade da deformação plástica entre grãos vizinhos). Assim, o titânio- α policristalino não é fácil de deformar. A ductilidade limitada que se observa é resultado de deformação adicional em sistemas de escorregamento secundários, assim como de eventual maclação mecânica (LEYENS; PETERS, 2003).

A tenacidade à fratura das ligas de titânio é fortemente dependente da microestrutura e das condições de envelhecimento. Comparada com a fase β , a fase

α tem maior resistência à deformação plástica e reduzida ductilidade. Abaixo da temperatura β -transus (indicada na Figura 16), os processos de difusão, dependentes tanto do tempo como da temperatura, são lentos. Dessa forma, um rápido resfriamento tende a proporcionar uma fina estrutura lamelar, enquanto que taxas de resfriamento menores produzem uma estrutura mais grosseira (LEYENS; PETERS, 2003).

Uma grande variedade de temperaturas já foi reportada como sendo da transição martensítica, indo de 575 °C a 800°C, entretanto não há um consenso em relação à temperatura exata da linha β -transus. Embora haja a certeza de que taxas de resfriamento acima de 410 °C/s irão produzir um material formado exclusivamente de martensita (LIU; SHIN, 2019).

Figura 16 – Diagrama de fase da liga Ti-6Al-4V, em que Ms representa o início da transformação martensítica e o final, Mf.



Fonte: DUCATO et al, 2013 *apud* LIU; SHIN, 2019

Em altas taxas de resfriamento a fase β (cúbica de corpo centrado) se transforma completamente na fase α' (hexagonal compacta) por um processo de transformação sem difusão, deixando uma estrutura martensítica metaestável com forma de placas finas ou aciculares. A transformação martensítica não leva, por si só, a uma fragilização do material, mas a resistência é ligeiramente aumentada em relação ao titânio α (LEYENS; PETERS, 2003).

A estrutura α' , resultante das altas taxas de resfriamento existentes nos processos de manufatura aditiva que utilizam laser, é conhecida por sua alta resistência e baixa ductilidade. Em estudo publicado por Wysocki et al (2017) observou-se que a ductilidade da amostra ficou entre 2% e 3%, valor este considerado

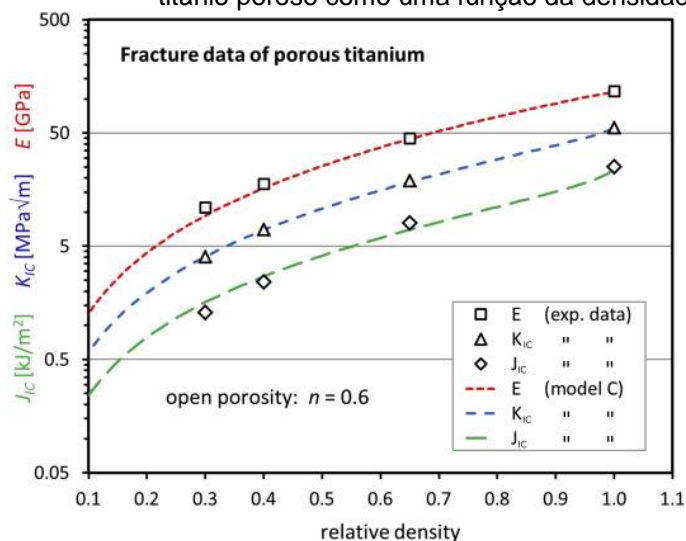
abaixo do mínimo necessário para a aplicação como biomaterial. Além disso, notou-se significativa variação de propriedades de acordo com a orientação do corpo de prova, o que evidencia a anisotropia advinda deste processo de fabricação e o torna preocupante sua aplicação como biomaterial sem passar por tratamento térmico posterior.

As imagens obtidas no microscópio ótico não sugerem uma fratura por clivagem do material. Desta forma, o material pode ter fraturado por um mecanismo dúctil de fratura transgranular, podendo ser pela coalescência de vazios como explicado ou mesmo por instabilidade mecânica.

Como discutido, as diferenças na tenacidade à fratura sofrem influência do processo de fabricação: microestrutura, textura e defeitos intrínsecos da técnica contribuem na variação. Técnicas de pós-processamento, como tratamentos térmicos e prensagem isostática a quente, podem produzir uma microestrutura mais desejável, porém afetam diretamente no custo do material (LEWANDOWSKI; SEIFI, 2016).

Um dos desafios no estudo da mecânica dos materiais porosos é a análise quantitativa do efeito de distribuição dos poros sobre o desempenho mecânico macroscópico do material. Tipicamente, as propriedades mecânicas dos materiais porosos sofrem significativa redução à medida que a porosidade aumenta. Diversos modelos têm sido apresentados (FIRSTOV; PODREZOV, 2001). A Figura 17 ilustra os efeitos da porosidade sobre as propriedades mecânicas do titânio, com destaque para a redução na tenacidade à fratura com o aumento da porosidade.

Figura 17 – Módulo de Young, tenacidade à fratura e iniciação da fratura do titânio poroso como uma função da densidade relativa.

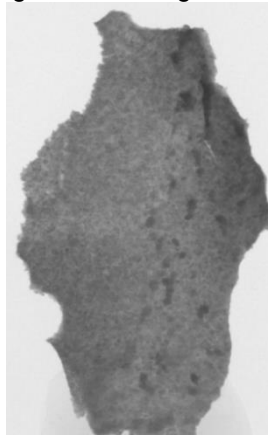


Fonte: JELITTO; SCHNEIDER, 2019.

6.4 Microtomografia de Raios X

Para a determinação da porosidade são utilizadas as imagens binarizadas obtidas. Na Figura 18 pode-se observar a seção 2D do material em escala de cinza, gerada pelo sistema Skyscan. Foram geradas mais de 800 imagens, de cada fatia da amostra; estas passam pelo processo de binarização para posterior construção da estrutura tridimensional.

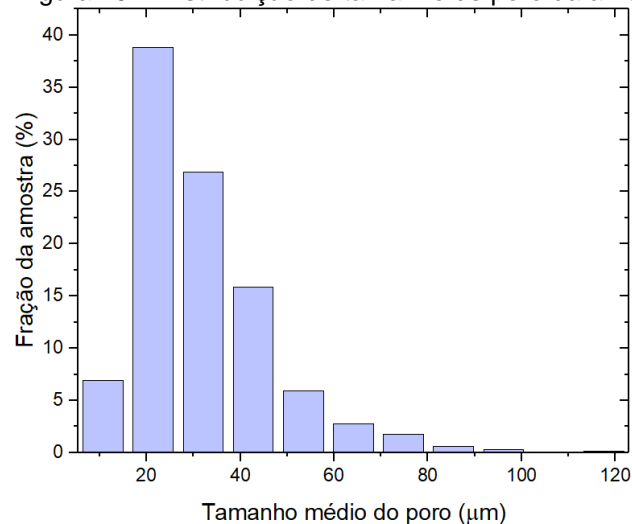
Figura 18 – Imagem em tom de cinza da fatia da amostra de Ti.



Fonte: Autoria própria, 2019.

A porosidade total média existente na amostra foi 26,70%, da qual apenas 0,08% é constituída de poros fechados. Na Figura 19 está a distribuição do tamanho médio de poros na relação entre fração da amostra (%) *versus* tamanho médio do raio do poro (μm).

Figura 19 – Distribuição de tamanho de poro da amostra.



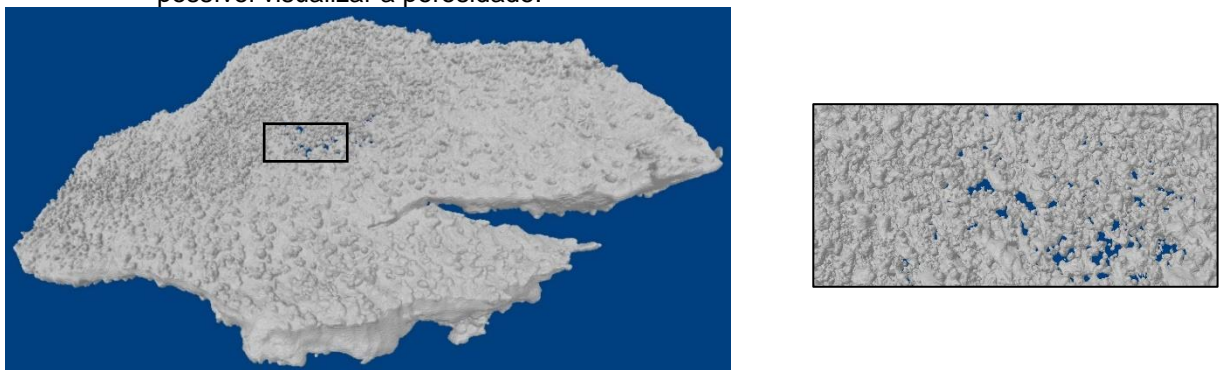
Fonte: Autoria própria, 2019.

Observa-se a predominância de poros que possuem entre 20 μm e 40 μm , com uma média de tamanho de poro de 31,66 μm . Essa faixa de tamanhos representa mais de 80% dos poros existentes na amostra; enquanto poros maiores que 80 μm representam menos de 1%. Este resultado mostra homogeneidade em relação aos poros gerados por esse processamento. Apesar do tamanho médio do poro ainda estar longe da faixa ideal observada em procedimentos clínicos, já garante o mínimo necessário para o crescimento do osteon (25 μm).

Para ilustrar mais uma possibilidade de análise a partir da microtomografia de raios X, foi feita a reconstrução 3D da amostra (Figura 20). Através da imagem, tem-se a visão da estrutura interna da amostra; esta pode ser adotada para simulações computacionais, como também para análise dos resultados e da eficiência do processamento na produção de poros homogêneos e interconectados.

Na figura é evidenciada uma das regiões porosas que foram possíveis de observar. Durante a reconstrução das imagens, foram observados muitos artefatos presentes, inclusive devido ao efeito *beam hardening*. Este faz com que as bordas do material se apresentem com uma densidade que pode não ser a real do material. Isso se dá pelo fato de a amostra analisada possuir geometria irregular, tendo uma espessura muito pequena em relação a seu comprimento.

Figura 20 – Modelo 3D da amostra da liga Ti-6Al-4V, com detalhamento da seção em que foi possível visualizar a porosidade.



Fonte: Autoria própria, 2019.

Com uma amostra irregular, o feixe de raios X ora atravessa uma região extensa, ora passa rapidamente pela região de baixa espessura, o que gera diferentes coeficientes de atenuação, como se não pertencessem ao mesmo material. Por isso, a análise dos poros pode ser imprecisa. O ideal para esta análise são amostra cúbicas ou cilíndricas, para evitar a ocorrência de artefatos na amostra.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O balanço entre as propriedades mecânicas e a microarquitetura do biomaterial deve ser feito para garantir uma implantação bem-sucedida em termos de longos períodos. Inclusive diferentes tipos de tecidos ósseos levam a exigências diferentes, assim como variam de pessoa para pessoa.

Em estudo publicado por Torres-Sanchez et al. (2017), foram aplicadas regressões lineares em seus resultados a fim de se obter uma lei geral para ajustar porosidade às exigências de cada caso protético. E ainda, foi visto que as amostras com menor tamanho de poro (46-106 μm) apresentaram o maior número de células ósseas nos primeiros dias de ensaio, representando a melhor estrutura para os estágios iniciais de implantação.

Entretanto, a proliferação das células foi menor em comparação com as amostras de maior tamanho de poro. Desta forma, amostras com poros maiores que 300 μm foram as que exibiram as condições mais favoráveis para a proliferação de células. Sendo assim, as mais indicadas para fixação em longos períodos (TORRES-SANCHEZ et al., 2017).

Apesar de não ser o escopo deste trabalho, é interessante colocar sobre as reações adversas que a presença de um corpo estranho no organismo pode causar e a liberação de íons que pode ocorrer em próteses metálicas. As reações devido ao acúmulo de metais nos tecidos orgânicos podem variar desde uma leve descoloração tecidual até a necrose estéril. Embora o titânio seja um material resistente à corrosão devido a formação de seu óxido, a concentração de seus elementos de liga (Al e V) é suficiente para causar patologias. Enquanto o vanádio pode provocar reações locais e inibir a proliferação celular, o alumínio pode estar associado à neurotoxicidade (MORAIS; GUIMARÃES; ELIAS, 2007).

8 CONCLUSÃO

- Embora não tenha sido possível medir o módulo de Young do material, a bibliografia disponível sustenta que a inserção de poros na estrutura é eficiente na diminuição do módulo elástico da liga de titânio afim de se evitar a perda da prótese. O grande desafio é atingir o ponto ótimo em que o módulo elástico se aproxime do natural do osso e o material possua resistência mecânica suficiente para suportar cargas cíclicas.

- A microtomografia de raios X é uma ótima aliada para este tipo de aplicação, por ser uma técnica de análise não destrutiva que permite a avaliação da estrutura interna do material. Além de ser possível a análise dos aspectos da porosidade, esta também pode ser utilizada na investigação do comportamento mecânico e na predição de estruturas melhores.

- Os resultados sugerem que a porosidade, combinada com a menor ductilidade advinda da transformação martensítica ocorrida no processamento, pode levar à fragilização do material. Assim, é necessária a compatibilidade entre os resultados de resistência mecânica e porosidade, para promover a osseointegração e obter um material seguro para a aplicação no corpo humano.

9 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Testes *in vitro* da amostra produzida por prototipagem rápida para verificação experimental da osseointegração e avaliação da citotoxicidade do material.
- Análise da influência na resistência mecânica das fases de titânio presentes.
- Análise da influência do percentual e distribuição de porosidade na amostra sobre o comportamento deformacional e de fratura do material.
- Desenvolvimento de um projeto de pesquisa que otimize o compromisso entre as propriedades de ductilidade, tenacidade à fratura, resistência mecânica e porosidade, com o auxílio da microtomografia de raios X.

REFERÊNCIAS

- AHRENS, C.; VOLPATO, N. **Prototipagem rápida: tecnologias e aplicações**. São Paulo: E. Blücher, 2007. xxi, 266 p.
- ANOVITZ, L. M.; COLE, D. R. Characterization and Analysis of Porosity and Pore Structures. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, v. 80, n. 1, p. 61–164, 1 jan. 2015.
- DE VASCONCELLOS, L. M. R. et al. **Porous Titanium by Powder Metallurgy for Biomedical Application: Characterization, Cell Cytotoxicity and in vivo Tests of Osseointegration**. In: DE VASCONCELLOS, L.; HUDAK, R. (Eds.). *Biomedical Engineering - Technical Applications in Medicine*. Rijeka: InTech, 2012.
- DESTEFANI, J. D. Introduction to Titanium and Titanium Alloys. In: *ASM METALS HANDBOOK. Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials*. v. 2, ASM Handbook, ASM International, 1992.
- DUDROVÁ, E.; KABÁTOVÁ, M. Fractography of sintered steels. **Powder Metallurgy Progress**, v. 8, n. 2, p. 59-75, 2008.
- EYLON, D.; FROES, F. H.; ABKOWITZ, S. Titanium Powder Metallurgy Alloys and Composites. In: *ASM METALS HANDBOOK. Powder Metal Technologies and Applications*. v. 7, ASM Handbook, ASM International, 1998.
- FERNANDES, J. S. **Caracterização microestrutural do espaço poroso de rochas reservatório da Bacia do Rio Tibagi por microtomografia de raios x**. 2009. 210f. Tese (Doutorado em Física) - Curso de Pós-graduação em Física, Universidade Estadual de Londrina, 2009. Disponível em: <<http://www.bibliotecadigital.uel.br/document/?code=vtls000153728>>. Acesso em: 26 jun. 2019.
- FIRSTOV, S.; PODREZOV, Y. Optimization of Mechanical Properties of Porous Materials. **Powder Metallurgy Progress**, v. 1, n. 1, p. 5–18, 2001.
- GEETHA, M. et al. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review. **Progress in Materials Science**, v. 54, n. 3, p. 397–425, 1 maio 2009.
- GROOVER, M. P. **Fundamentals of modern manufacturing: materials, processes, and systems**. 5th ed. New York: J. Wiley, c2012, 1101 p.
- HOLLER, F. James; SKOOG, Douglas A.; CROUCH, Stanley R. **Princípios de análise instrumental**. 6. ed. Porto Alegre, RS: Bookman, 2009. vii, 1055 p.
- HORIYA, T.; KISHI, T. Fracture toughness of titanium alloys. **Nippon Steel Technical Report**, v. 62, p. 85–91, 1994.
- ITO, M.; ONODERA, T.; FUNAKOSHI, T. Metallic Biomaterials in Orthopedic Surgery. In: **Advances in Metallic Biomaterials: Processing and Applications**. [s.l.] Springer, Berlin, Heidelberg, 2015. p. 213–231.

JELITTO, H.; SCHNEIDER, G. A. Fracture toughness of porous materials – Experimental methods and data. **Data in Brief**, v. 23, p. 103709, 1 abr. 2019.

LEE, B. et al. Space-holder effect on designing pore structure and determining mechanical properties in porous titanium. **Materials & Design**, v. 57, p. 712–718, 1 maio 2014.

LEWANDOWSKI, J. J.; SEIFI, M. Metal Additive Manufacturing: A Review of Mechanical Properties. **Annual Review of Materials Research**, v. 46, n. 1, p. 151–186, 1 jul. 2016.

LEYENS, C.; PETERS, M. (Editors). Titanium and Titanium Alloys: fundamental and applications. Weinheim: Wiley-VCH Verlag Gmb-H & Co. KGaA, 2003.

LIU, S.; SHIN, Y. C. Additive manufacturing of Ti6Al4V alloy: A review. **Materials & Design**, v. 164, p. 107552, 15 fev. 2019.

LONGHITANO, G. A. Estudo de tratamentos térmicos e acabamentos de superfície na liga Ti-6Al-4V produzida via DMLS para aplicação em implantes. 2015. 107f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Programa de Pós Graduação em Materiais e Processos de Fabricação, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2015. Disponível em: <<http://repositorio.unicamp.br/jspui/handle/REPOSIP/265833>>. Acesso em: 04 jun. 2019.

MACHADO, A. C. P. **BIOCOMPATIBILIDADE in vivo DE IMPLANTES DE TITÂNIO SUBMETIDOS AO PROCESSO BIOMIMÉTICO**. 2008. 138f. Tese (Doutorado em Biopatologia Bucal) - Programa de Pós Graduação em Biopatologia Bucal, Faculdade de Odontologia de São José dos Campos, Universidade Estadual Paulista, 2008. Disponível em: <http://200.145.6.238/bitstream/handle/11449/100706/machado_acp_dr_sjc.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 07 mai. 2018.

MAIRE, E. et al. On the Application of X-ray Microtomography in the Field of Materials Science. **Advanced Engineering Materials**, v. 3, n. 8, p. 539–546, 1 ago. 2001.

MEYERS, M. A.; CHAWLA, K. K. **Mechanical Behavior of Materials**. 2. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2008.

MORAIS, L. S. DE; GUIMARÃES, G. S.; ELIAS, C. N. Liberação de íons por biomateriais metálicos. **Revista Dental Press de Ortodontia e Ortopedia Facial**, v. 12, n. 6, p. 48–53, dez. 2007.

MOREIRA, A. C. **Caracterização da Microestrutura de Materiais Porosos por Microtomografia de Raios X e Transmissão de Raios Gama**. 2006. 111f. Dissertação (Mestrado em Física) - Curso de Pós-graduação em Física, Universidade Estadual de Londrina, 2006. Disponível em: <<http://www.bibliotecadigital.uel.br/document/?code=vtls000115449>>. Acesso em: 27 abr. 2018.

NASCIMENTO-DIAS, B. L. DO. Aplicações multidisciplinares da microtomografia de raios x e sua utilização na caracterização e análises não destrutivas. **Revista Brasileira de Física Tecnológica Aplicada**, v. 4, p. 26–41, 2017.

NAVARRO, M. et al. Biomaterials in orthopaedics. **Journal of the Royal Society, Interface**, v. 5, n. 27, p. 1137–1158, out. 2008.

NEGI, S.; DHIMAN, S.; SHARMA, R. (2014). Basics and applications of rapid prototyping medical models. **Rapid Prototyping Journal**, v. 20, n. 3, Apr. 2014.

NERVO, L.; KING, A.; FITZNER, A.; LUDWIG, W.; PREUSS, M. A study of deformation twinning in a titanium alloy by X-ray diffraction contrast tomography. **Acta Materialia**, 105, pp. 417-428, 2016.

NIINOMI, M.; NARUSHIMA, T.; NAKAI, M. (EDS.). **Advances in Metallic Biomaterials**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2015. v. 4

NIU, W. et al. Processing and properties of porous titanium using space holder technique. **Materials Science and Engineering: A**, v. 506, n. 1–2, p. 148–151, 25 abr. 2009.

PAKOS, E. E.; XENAKIS, T. Titanium Porous-Coated Implant-Bone Interface in Total Joint Arthroplasty. In: **Bone-Implant Interface in Orthopedic Surgery**. London: Springer London, 2014. p. 67–81.

PARK, J. B.; BRONZINO, J. D. **Biomaterials: Principles and Applications**. Boca Raton: CRC Press, 2002.

PIRES, A. L. R.; BIERHALZ, A. C. K.; MORAES, A. M.. BIOMATERIAIS: TIPOS, APLICAÇÕES E MERCADO. *Quím. Nova, São Paulo*, v. 38, n. 7, p. 957-971, ago. 2015.

POPESCU, I. N.; VIDU, R.; BRATU, V. Porous Metallic Biomaterials Processing (Review) Part 1: Compaction, Sintering Behavior, Properties and Medical Applications. **Scientific Bulletin of Valahia University - Materials and Mechanics**, v. 15, n. 13, p. 28-40, 2017.

RATNER, B. D.; BUDDY D. **Biomaterials science : an introduction to materials in medicine**. Academic Press, 2013.

ROUQUEROL, J. et al. Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report) . **Pure and Applied Chemistry**, v. 66, n. 8, p. 1739–1758, 1994. Disponível em: < <https://doi.org/10.1351/pac199466081739>>. Acesso em: 26 abr. 2018.

TEOH, S. H. **Engineering Materials for Biomedical Applications**. World Scientific Pub., 2004.

TORRES-SANCHEZ, C. et al. The effect of pore size and porosity on mechanical properties and biological response of porous titanium scaffolds. **Materials Science and Engineering: C**, v. 77, p. 219–228, 1 ago. 2017.

WANG, D. et al. A novel approach to fabrication of three-dimensional porous titanium with controllable structure. **Materials Science and Engineering: C**, v. 71, p. 1046–1051, 1 fev. 2017.

WYSOCKI, B. et al. Laser and Electron Beam Additive Manufacturing Methods of Fabricating Titanium Bone Implants. **Applied Sciences**, v. 7, n. 7, p. 657, 2017.

YU, C.-J. et al. Metal foaming by a powder metallurgy method: Production, properties and applications. **Materials Research Innovations**, v. 2, n. 3, p. 181–188, 13 nov. 1998.

ZUBACK, J. S.; DEBROY, T. The Hardness of Additively Manufactured Alloys. **Materials**, Materials, v. 11, n. 11, p. 2070, 2018.